

**BUREAU DE RECHERCHES
GÉOLOGIQUES ET MINIÈRES
B.R.G.M.
B.P. 6009
45060 ORLÉANS**

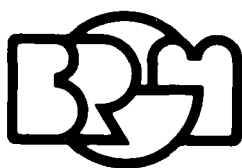
**AGENCE FRANÇAISE
POUR LA MAÎTRISE DE L'ÉNERGIE
A.F.M.E.
27, Rue Louis Vicat
75737 PARIS**

ÉTUDE GÉOCHIMIQUE ET GÉOTHERMIQUE DES EAUX SULFURÉES SODIQUES DE LUCHON, PYRÉNÉES

par

Annie CRIAUD et François D. VUATAZ

Avec la collaboration de Daniel GARCIA



INSTITUT MIXTE DE RECHERCHES GÉOTHERMIQUES

SERVICE GÉOLOGIQUE NATIONAL

B.P. 6009 - 45060 ORLÉANS CEDEX - TÉL.: (38) 64.34.34

Rapport du B.R.G.M.

84 SGN 384 IRG

Décembre 1984

SOMMAIRE

	Pages
RESUME	
1 - INTRODUCTION ET BUTS DE L'ETUDE	2
2 - TRAVAUX ANTERIEURS	3
3 - METHODOLOGIE	4
3.1. - Echantillonnage	4
3.2. - Mesures et analyses à l'émergence	5
3.3. - Analyses en laboratoire	6
4 - INTERPRETATION DES RESULTATS	7
4.1. - Situation hydrogéologique	7
4.2. - Caractéristiques géochimiques de l'eau thermique	9
4.3. - Variations saisonnières et phénomènes de mélange	15
4.4. - Isotopie et origine des eaux	24
4.5. - Le système du soufre	31
4.6. - Thermodynamique des espèces en solution	41
4.7. - Evaluation de la température en profondeur	47
5 - SYNTHESE DES RESULTATS ET CONCLUSIONS	54
5.1. - Caractéristiques du fluide en profondeur	54
5.2. - Utilisations de l'eau thermique à des fins géothermiques	55
5.3. - Recommandations pour des études ultérieures	55
REMERCIEMENTS	57
BIBLIOGRAPHIE	57

LISTE DES FIGURES

1. Localisation des prélèvements effectués à la station thermale de Luchon
2. Comportement de certains paramètres caractéristiques en fonction du sodium
3. Evolution du pH en fonction de la température
4. Variations du tritium au cours du temps
5. Corrélations entre le tritium et le sodium
6. Deutérium et oxygène-18 dans les eaux thermales en relation avec les eaux superficielles
7. Influence du mélange sur la concentration en deutérium
8. Relations entre l'isotope ^{34}S dans les sulfures et dans les sulfates et la teneur de ces anions
9. Relation Eh - ES^{2-} . Les numéros correspondent à l'ordre dans lequel les variations de pH ont été imposées
10. Diagramme Eh - pH dans un système $\text{H}_2\text{S} - \text{S}_8 - \text{H}_2\text{O}$
11. Etude cinétique d'oxydation (Bordeu 16) - Evolution des concentrations en sulfures, thiols, sulfites et thiosulfates
12. Evolution du rapport sulfures / sulfates au cours du mélange
13. Apport des eaux superficielles en sulfates
14. Sulfures totaux ($\text{HS}^- + \text{RS}^-$) : évolution au cours du mélange
15. Sulfures organiques produits par l'oxydation au cours du mélange
16. Index de saturation $\log \Omega$ des eaux de Luchon par rapport à FeS amorphe
17. Comportement du cobalt au cours du mélange
18. Comportement du germanium dans les groupes Nord et Sud
19. Corrélation silice - température et estimation de la température en profondeur
20. Evolution des rapports Na/Li et Na/K en fonction du mélange

RESUME

On donne ici une interprétation géochimique et géothermique du système thermominéral de Luchon à partir d'analyses physico-chimiques et isotopiques très complètes. Les sources et forages se répartissent en deux groupes, qui subissent l'un et l'autre deux types de refroidissement, par mélange et par conduction. L'ensemble des eaux de Luchon est de type sulfuré sodique et résulte d'un mélange à deux composantes, l'une chaude, minéralisée et d'origine profonde dont Forage 1 constitue un bon témoin, l'autre superficielle, froide et diluée. L'influence de la nappe aquifère, dans laquelle des venues d'eau thermique sont détectées, est plus marquée sur le groupe Nord, alors que le groupe Sud est sensible au refroidissement par conduction.

Les teneurs élevées en sulfures, alcalins, silice, bore, ammoniacque et fluor, sont caractéristiques du fluide d'origine profonde et décroissent au cours du mélange. Calcium, magnésium et sulfates voient au contraire leur concentration relative augmenter avec la dilution. Les variations saisonnières de la chimie des eaux de Luchon sont faibles, et ne sont pas toujours significatives pour les éléments en faibles concentrations (calcium et magnésium par exemple). De même les teneurs en oxygène-18 et deutérium ne montrent pas de variations importantes d'une période à une autre. Par la méthode du gradient $D/^{18}\text{O}$ en fonction de l'altitude, on a estimé à 2100 m l'altitude moyenne à laquelle s'infiltrèrent les eaux qui sont à l'origine du système thermal de Luchon. La température maximum qui peut avoir été atteinte en profondeur a été évaluée à 128°C à l'aide de différents géothermomètres chimiques qui sont en bon accord entre eux. Le géothermomètre isotopique basé sur l'oxygène-18 des sulfates ne semble pas applicable ici.

L'étude électrochimique montre que Luchon est équivalent à un système $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$. L'oxydation des sulfures par l'oxygène atmosphérique conduit à la formation de thiols et de sulfites, et révèle des phénomènes bactériens complexes. Des calculs thermodynamiques prenant en compte l'ensemble de la chimie, majeurs et trace, permettent de préciser quelle association minérale fixe la composition des eaux de Luchon, dans le réservoir et au cours de la remontée. Le rôle des complexes sulfurés est essentiel pour le transport de certains métaux en traces. En conclusion à cette étude, on évoque la possibilité de l'utilisation de la ressource thermique de Luchon à des fins géothermiques. Des compléments d'étude sont également suggérés.

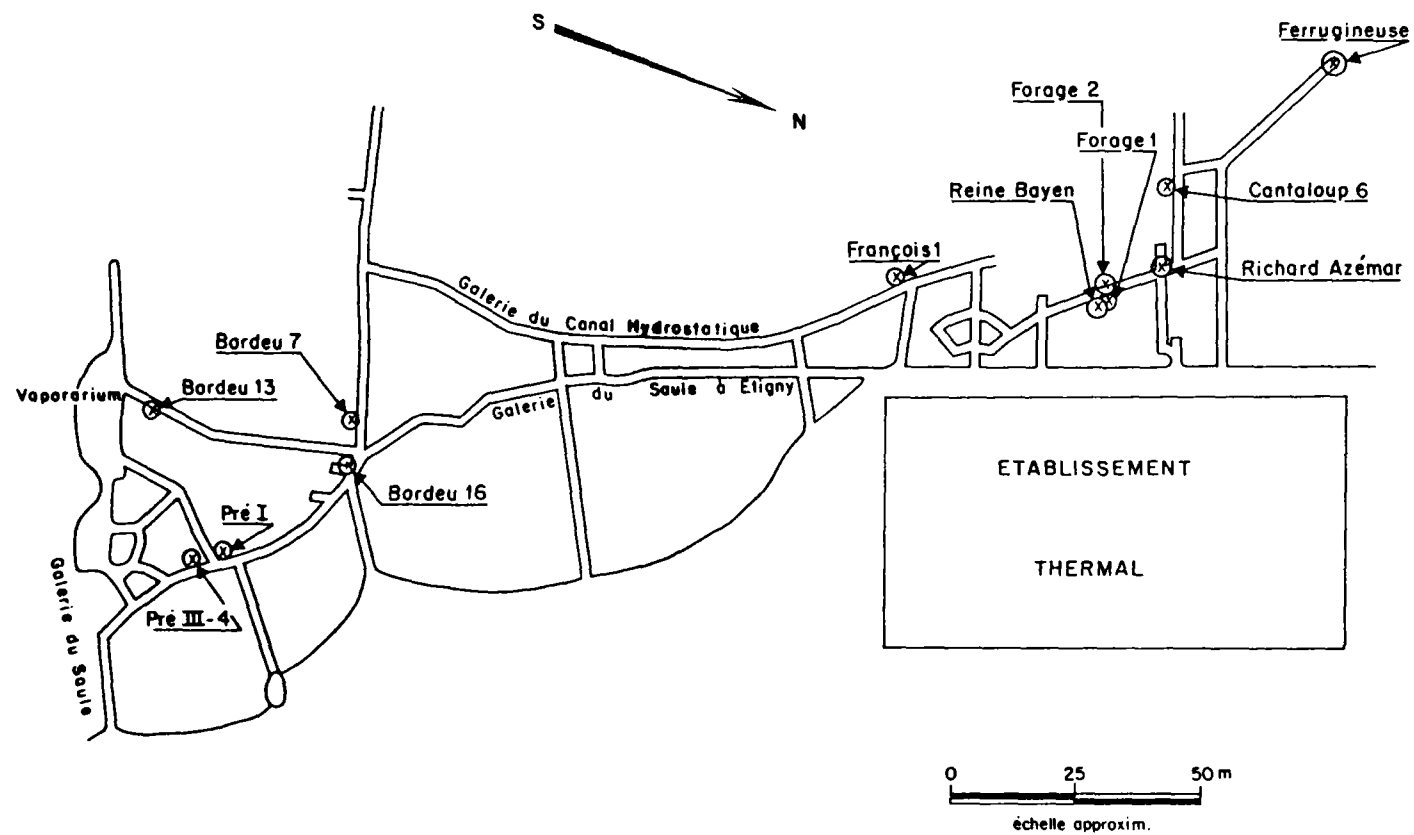


Figure 1 - Localisation des prélèvements effectués à la station thermale de Luchon

1 - INTRODUCTION ET BUTS DE L'ETUDE

Les eaux sulfurées sodiques des Pyrénées forment un ensemble homogène dont Luchon fait partie. Indépendamment des travaux effectués par le BRGM pour les thermes de Luchon, destinés à améliorer et contrôler la ressource en eau thermique, cette étude géochimique détaillée se concentre sur la compréhension des systèmes sulfurés sodiques en tant que cibles géothermiques (Vuataz et Criaud, 1984). Les sources thermales de Luchon, situées dans les Pyrénées Centrales, sont très semblables aux eaux thermales des Pyrénées Orientales, telles que Amélie, Ax ou Les Aigues par exemple. Depuis plusieurs années, des études géochimiques diverses sur quelques 20 zones thermales ont mis en évidence des caractères communs à toutes ces eaux (Boulègue et al., 1977 ; Michard et Fouillac, 1980 ; Ouzounian et al. 1980) :

- une minéralisation totale très faible,
- un pH alcalin, autour de 9, généralement plus élevé pour les basses températures que les hautes,
- un caractère chimique sulfuré sodique,
- le sodium représente souvent plus de 90% de la somme des cations, alors qu'il n'y a pas vraiment d'anion dominant,
- le magnésium se trouve en concentration très faible, voire à l'état de trace,
- en profondeur, les eaux thermales circulent dans un environnement géologique composé de roches de type essentiellement granitique,
- à l'émergence, les eaux les plus chaudes sont peu ou pas mélangées par des eaux superficielles froides, contrairement à ce qui est couramment observé dans le Massif Central (Fouillac, 1983) et les Alpes (Vuataz, 1983).

Un échantillonnage complet a été effectué sur tous les types d'eau du système de Luchon, chaudes, tièdes et froides, minéralisées et diluées (Fig. 1). Grâce à des mesures et analyses in situ et un conditionnement spécifique de chaque échantillon en fonction des analyses de laboratoire, il a été possible d'étudier les points suivants :

- mélange entre l'eau thermique et des eaux superficielles froides et diluées,
- refroidissement par conduction,
- équilibre chimique vis-à-vis de certaines espèces minérales,
- modification de la composition chimique au cours de la remontée de l'eau thermique par dissolution ou précipitation,

- oxydation progressive des sulfures lors du mélange et du refroidissement,
- origine de l'eau thermique et zone de recharge,
- évaluation de la température atteinte en profondeur,
- discussion du potentiel géothermique local.

2 - TRAVAUX ANTERIEURS

Depuis 1979 déjà, le Service Géologique Régional Midi-Pyrénées du BRGM étudie l'hydrogéologie du système thermal, à la demande des Thermes de Luchon, dans le but de protéger et d'optimiser la ressource en eau thermique. Au cours de la première étude, un réseau de 8 piézomètres a été implanté et des mesures d'ordre hydrogéologique et géochimique ont été effectuées (Bosch et al. 1981). Ensuite, un complément d'étude géochimique a porté sur les phénomènes bactériens et de mélanges entre les eaux chaudes d'origine profonde et les eaux froides superficielles (Bosch et Soulé, 1981). Finalement, une campagne de forage pour recapter les différents griffons s'est déroulée entre la fin de 1981 et le début de 1984. Trois puits forés avec succès, ont permis d'augmenter de 50% le débit total en eau thermique de la station, qui passe ainsi de 17 à 24 m³/h, uniquement en jaillissement naturel. Cette valeur de débit liée à une température d'émergence moyenne de 43°C représente un potentiel thermique non négligeable (Soulé, 1982, 1983 et 1984).

Dans les cinq rapports mentionnés ci-dessus se trouvent de nombreuses mesures et analyses physiques, chimiques et isotopiques : ces données sont partiellement utilisées dans la présente étude, notamment les données isotopiques qui s'échelonnent entre 1980 et 1983 et qui permettent une interprétation plus détaillée des données 1984.

En raison de l'instabilité des eaux du type Luchon (voir § 3, Méthodologie), des précautions nécessaires ont été prises pour l'échantillonnage et l'analyse. Il en résulte que les missions de l'IMRG d'octobre 1983 et de janvier 1984 ne sont pas intégralement comparables à celles des années antérieures. Par exemple, en raison des très faibles teneurs en Mg qui doivent être détectées, mais qui sont significativement différentes entre les échantillons, une attention spéciale doit être accordée à l'analyse. De même, un échantillon d'eau sulfurée sans conditionnement voit sa teneur en SO₄ augmenter très rapidement en raison de l'oxydation des sulfures qui débute au premier contact avec l'atmosphère.

3 - METHODOLOGIE

3.1 - ECHANTILLONNAGE

Les eaux thermominérales à composition chimique instable telles que Luchon, subissent des modifications irréversibles au cours de leur remontée vers l'émergence, en fonction des phénomènes suivants :

- refroidissement par conduction,
- refroidissement par dilution,
- oxydation au contact de l'air ou d'une eau oxygénée.

Par conséquent, un certain nombre de précautions sont indispensables si l'on veut obtenir une analyse représentative du fluide arrivant dans la zone d'émergence :

- filtration des eaux à $0,45\mu\text{m}$ sous pression d'azote, afin de retenir les particules en suspension, d'empêcher l'oxydation des formes réduites et de freiner le développement bactérien en attendant l'analyse,
- stockage dans des flacons de polyéthylène spécialement lavés pour éviter toute contamination,
- dosage des éléments traces : le stockage est effectué dans des flacons en téflon, ce qui permet de limiter les possibilités de contamination pour certains éléments comme Al, Fe, Mn,
- acidification ou dilution des échantillons pour prévenir toute précipitation,
- blocage par précipitation des sulfures pour empêcher leur oxydation et analyse du sulfate initial,
- oxydation des sulfures en sulfates et analyse du soufre total.

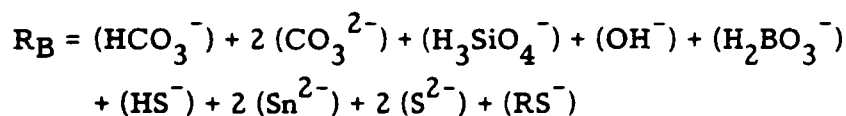
CONDITIONNEMENT DES EAUX

Paramètres	Volume (ml)	Conditionnement
Li, Na, K, Ca, Mg, Sr, B	250	HNO ₃ à pH 1
S total	500	H ₂ O ₂ en milieu basique (NaOH)
SiO ₂	125	dilué 2X
NH ₄	125	HCl à pH 4
SO ₄	125	acétate de Zn en milieu basique (NaOH)
F, Cl	125	-
Al, Fe, Mn, Co, As, Ge	30	HNO ₃ à pH 1
D/ ¹⁸ O	500	-
¹⁸ O (SO ₄), ³⁴ S (S - SO ₄)	2500 - 10000	acétate de Cd en milieu acide (CH ₃ COOH)

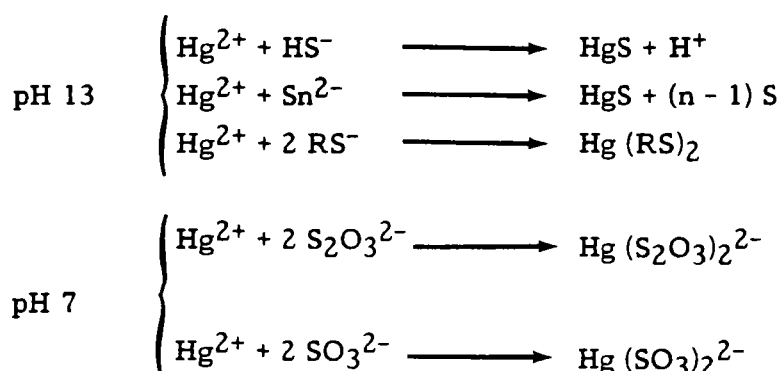
3.2 - MESURES ET ANALYSES A L'EMERGENCE

Pour les raisons mentionnées ci-dessus, les paramètres suivants ont été déterminés sur le site même de l'émergence. Les mesures de pH et Eh ont été effectuées à la température de la source et sans contact du fluide avec l'atmosphère.

- Température (°C).
- Conductivité électrique à 20°C (μS/cm).
- pH.
- Potentiel d'oxydo-réduction : Eh (mV), obtenu avec une électrode de platine.
- Oxygène dissous : O₂ (mg / l).
- Débit (l / mn).
- Alcalinité totale (ou réserve alcaline) : R_B, analysée à la température d'émergence par titration à l'HCl :



Pour le dosage sur le site des espèces du soufre, à l'exception des sulfates qui sont déterminés au laboratoire, on utilise une méthode potentiométrique développée par Boulègue (1981). L'échantillon est filtré à 0,45µm, amené au pH adéquat par addition de soude ou d'acide acétique, et est titré avec une solution de chlorure mercurique. Les variables de potentiel enregistrées par une électrode spécifique Ag/Ag₂S permettent de déterminer les points équivalents correspondant aux réactions suivantes :



Les titrations sont réalisées à la température de l'émergence dans une cellule thermostatée et sous circulation d'azote afin de prévenir toute oxydation en cours de dosage. Une chaîne de titration comportant un enregistreur couplé à une microburette a été utilisée ; un tel système permet d'augmenter notablement la qualité des analyses. La précision obtenue est de l'ordre de 2 à 3% pour les sulfures totaux.

3.3 - ANALYSES EN LABORATOIRE

Paramètres	Méthode
Na, K, Mg, Ca	Spectroscopie d'absorption atomique en flamme
Li, Mn, Fe, Al, As, Co, Ge	Spectroscopie d'absorption atomique en four graphite
Na, K, Mg, Ca, Sr, B, SiO ₂	Torche à plasma inductif
SiO ₂	Colorimétrie
F, NH ₄	Electrode spécifique
SO ₄	Néphélométrie
Cl ⁻	Volumétrie
¹⁸ O (H ₂ O), ² H (H ₂ O)	Spectrométrie de masse
¹⁸ O (SO ₄), ³⁴ S (SO ₄ - S)	

4 - INTERPRETATION DES RESULTATS

4.1 - SITUATION HYDROGEOLOGIQUE

Les travaux précédents (Bosch et al., 1981 ; Soulé, 1982, 1983 et 1984), permettent de résumer le contexte hydrogéologique dans lequel se trouvent les sources thermales. Quatre types d'eau sont présents dans la zone de Luchon : les sources thermales de la station, des sources froides (source du funiculaire), la nappe aquifère et les eaux de surface (rivières La Pique et l'One). Les sources chaudes sont captées par un réseau de galeries creusées dans les micaschistes et les pegmatites. Près de 120 griffons ont été répertoriés, aménagés et canalisés en direction des collecteurs amenant l'eau dans les bâtiments de la station. Les débits des sources, chacune regroupant plusieurs griffons, sont très faibles pour la majorité d'entre elles avec quelques exceptions comme Reine-Bayen (60 l/mn) et Richard-Azémar (35 l/mn). Les autres sont de l'ordre de 1 à 10 l/mn, voire moins.

Les deux groupes de sources, groupes Nord et Sud montrent deux différences essentielles :

- groupe Nord (sources et forages 1 et 2)
débit total moyen : $16 \text{ m}^3/\text{h}$
température maximum : 65°C pour les sources et 70°C pour le forage 1.
- groupe Sud (sources et forage 3)
débit total moyen : $7,5 \text{ m}^3/\text{h}$
température maximum : 56°C pour les sources et 65°C pour le forage 3.

D'autre part, les forages ont révélé que les eaux du groupe Nord sortent essentiellement de fissures dans les schistes à mica noir, alors que celles du groupe Sud circulent dans les fissures des pegmatites.

CARACTERISTIQUES DES TROIS FORAGES

Forage	Profondeur (m)	Diamètre zone productrice (cm)	Température en tête (°C)	Débit en essai de pompage (m ³ /h)	Débit artésien (m ³)	Zone productrice
F1	114	5,9	70	11	1,7	Cornéenne
F2	160	16,5-10,5	65*	2	2,1	Schiste, cornéenne et pegmatite
F3	149	9,6	65	3,2**	2,3	Pegmatite

* une température maximum de 68°C a été mesurée vers 70 m.

** un débit maximum possible en aspiration a été calculé à 4,3 m³/h.

Si l'on étudie les logs thermiques des 3 forages, on n'observe pas d'augmentation constante de la température avec la profondeur, mais un rapide accroissement de la température suivi d'un gradient négatif, correspondant à des venues d'eaux plus froides. Les zones productrices les plus chaudes se situent généralement entre 50 à 90 m de profondeur.

Les forages 1 et 2 communiquent rapidement avec les sources du groupe Nord : c'est-à-dire que le débit de ces dernières diminue lorsque les forages sont en jaillissement artésien. A plus forte raison, en cas de pompage, il est possible d'assécher ces mêmes sources. En cas de fermeture des forages 1 et 2, il est impossible de maintenir une colonne d'eau en tête de puits, car la liaison s'effectue immédiatement avec les sources, qui voient leur débit s'accroître notablement. Au contraire, le forage 3 n'influence aucunement les sources du groupe Sud : une colonne d'eau de 4,5 m peut être maintenue au-dessus de la tête de puits, sans modification du débit des sources avoisinantes ; de même, un pompage à 3,2 m³/h n'a pas changé le comportement des sources thermales.

Au cours des saisons thermales des années 1964 à 1967 et 1978 à 1980, le débit et la température des principales sources ont été mesurés. Les variations de débit sont faibles si on les étudie griffon par griffon. Par contre, en considérant les valeurs de débit total, il est possible de les comparer à la pluviométrie locale. De manière générale, le débit est proportionnel aux précipitations, avec un maximum au

printemps et un minimum en automne. Toutefois, de fortes pluies en octobre font rapidement remonter le débit. La température a un comportement moins régulier : souvent elle est inversement proportionnelle au débit, parfois c'est le contraire, comme par exemple la source Reine-Bayen en 1967. Cela dénote la présence de deux types de refroidissement :

- par mélange : température en phase avec le débit,
- par conduction : température en opposition de phase avec le débit.

Ces phénomènes seront discutés conjointement avec les paramètres chimiques et isotopiques (4.3.1).

Finalement les variations de débit et de température sont très probablement liées à celles de la nappe aquifère superficielle. Cette dernière, présente uniquement autour des sources du groupe Nord, pourrait les influencer soit par mélange (dilution et refroidissement), soit par effet de pression hydrostatique (augmentation du débit et éventuellement de la température).

4.2 - CARACTERISTIQUES GEOCHIMIQUES DE L'EAU THERMALE

L'ensemble des données récoltées pour cette étude se trouvent dans les Tableaux 1 à 4. Dans le Tableau 4 sont réunies toutes les données isotopiques existantes sur Luchon. Comme cela a été mentionné au début, les eaux thermales de Luchon, ainsi que celles de nombreux autres sites pyrénéens, sont de type sulfuré sodique. Leur composition est notamment très semblable à celle d'Amélie, dans les Pyrénées Orientales.

Les ions et les espèces plus ou moins dissociées qui forment l'essentiel de la minéralisation sont en concentration molaire et par ordre décroissant les suivants : le sodium, représentant 95% des cations, le chlorure, la silice, le soufre et les bicarbonates.

Les autres constituants se trouvent en concentrations mineures (potassium, calcium, ammoniacque, lithium, fluor, bore) ou en traces (strontium, magnésium et les métaux). La minéralisation totale (somme des espèces dissoutes analysées) est très faible et ne dépasse guère 10^{-2} mole/l (440 mg/l) pour les eaux les plus concentrées.

TABLEAU 1
MESURES DE TERRAIN EFFECTUEES SUR LES EAUX DE LUCHON

Echantillons	Date	Température (°C)	Conductivité (μ S/cm)	pH	Eh (mV)	O ₂ (mg/l)	Débit (l/mn)
Forage 1	10-83	70,1	-	8,78	- 217	-	-
Reine-Bayen	"	64,5	-	8,69	- 223	-	-
Bordeu	"	46,8	-	8,81	- 178	-	-
Ravi	"	15,3	-	10,07	- 90	-	-
Forage 1	01-84	70,1	511	8,60	- 183	0,21	25
Forage 2	"	65,1	480	8,60	- 173	0,11	60
Richard-Azémar	"	54,8	450	8,60	- 166	0,08	-
Reine-Bayen	"	64,7	493	8,75	- 152	0,20	60
Ferrugineuse	"	27,7	321	7,53	+ 564	6,46	< 0,5
Cantaloup 6	"	38,8	390	8,43	+ 111	0,38	< 1
François 1	"	19,8	275	6,97	+ 435	5,96	-
Pré I	"	56,0	524	8,77	- 137	0,08	1,2
Bordeu 13	"	48,9	486	8,68	- 77	0,04	< 0,5
Pré III - 4	"	42,9	505	8,65	+ 88	0,27	-
Bordeu 7	"	38,2	417	8,75	- 69	0,10	< 0,5
Ravi	"	12,4	160	9,44	- 27	0,67	6,7

TABLEAU 2
COMPOSITION CHIMIQUE (mole/l) DES EAUX DE LUCHON

Echantillons	Na 10 ⁻³	K 10 ⁻³	Ca 10 ⁻³	Li 10 ⁻⁶	Mg 10 ⁻⁶	Sr 10 ⁻⁶	Al 10 ⁻⁶	Fe 10 ⁻⁹	Mn 10 ⁻⁹	Ge 10 ⁻⁹	Co 10 ⁻⁹	As 10 ⁻⁹	Sb 10 ⁻⁹
Forage 1	4,37	0,112	0,077	36	1,6	-	0,371	104	-	175	-	< 7	< 4
Reine-Bayen	4,13	0,112	0,112	32,1	6,2	-	0,741	648	-	146	-	< 7	< 4
Bordeu	3,36	0,097	0,347	26	61,7	-	0,337	587	-	169	-	< 7	< 4
Ravi	1,52	0,013	0,077	6	0,8	-	0,256	64	-	38	-	< 7	< 4
Forage 1	4,33	0,118	0,090	33,1	1,6	0,91	1,12	71	< 4	209	21,2	< 7	-
Forage 2	4,06	0,112	0,107	33,1	2,5	1,83	0,93	141	< 4	176	5,9	< 7	-
Richard-Azémar	3,55	0,107	0,219	28,8	49,4	0,91	1,19	109	180	169	19,7	< 7	-
Reine-Bayen	4,00	0,115	0,132	30,2	10,3	1,37	2,43	373	173	153	18,7	< 7	-
Ferrugineuse	0,33	0,066	1,128	5,8	304,5	1,83	0,80	514	75	37	2	8	-
Cantaloup 6	2,30	0,082	0,544	20,2	152,3	1,71	2,09	241	568	85	9,3	< 7	-
François 1	1,70	0,079	0,429	14,4	156,4	1,71	2,45	164	431	52	5,1	< 7	-
Pré I	4,25	0,123	0,135	34,6	12,3	1,37	2,35	230	111	183	17,8	< 7	-
Bordeu 13	4,15	0,120	0,130	33,1	8,2	1,37	3,36	411	40	157	17,0	11	-
Pré III-4	4,24	0,123	0,167	33,1	12,3	1,71	3,19	212	100	138	15,3	< 7	-
Bordeu 7	3,40	0,112	0,264	23,0	49,4	0,91	0,93	116	684	120	12,7	< 7	-
Ravi	1,25	0,010	0,107	2,9	1,6	1,83	0,59	120	< 4	52	16,4	< 7	-

TABLEAU 3

COMPOSITION CHIMIQUE (mole/l) DES EAUX DE LUCHON (suite)⁽¹⁾

Echantillons	R _B ⁽²⁾ 10 ⁻³	Cl 10 ⁻³	F 10 ⁻³	H ₂ S ⁽³⁾ 10 ⁻³	RS ⁽⁴⁾ 10 ⁻³	SO ₄ 10 ⁻³	NH ₄ 10 ⁻⁶	B 10 ⁻⁶	SiO ₂ ⁽⁵⁾ 10 ⁻³	TSD ⁽⁶⁾ (mg/l)
Forage 1	2,58	1,52	0,458	0,878	-	0,042	95	103	1,16	-
Reine-Bayen	2,26	1,40	0,405	0,712	-	0,208	85	95	1,10	-
Bordeu	1,92	1,22	0,337	0,458	-	0,417	65	78	1,01	-
Ravi	0,90	0,40	0,105	0,115	-	0,125	8	7	0,50	-
Forage 1	2,25	1,69	0,431	0,891	n.d.	0,08	67	115	1,42	439
Forage 2	2,29	1,49	0,379	0,831	0,022	0,17	-	96,2	1,21	422
Richard-Azémar	2,04	1,49	0,342	0,718	0,008	0,29	50	88,1	1,14	403
Reine-Bayen	2,22	1,40	0,368	0,725	0,040	0,29	63	93,7	1,32	430
Ferrugineuse	0,586	0,056	0,021	n.d.	n.d.	1,21	2	1,2	0,42	243
Cantaloup 6	1,46	1,04	0,216	0,350	0,040	0,67	44	52,2	0,81	340
François 1	0,425	0,62	0,126	n.d.	n.d.	0,875	11	33,5	0,76	244
Pré I	2,34	1,58	0,416	0,810	0,016	0,21	85	105,2	1,50	456
Bordeu 13	2,09	1,59	0,421	0,705	n.d.	0,33	90	99,1	1,45	443
Pré III-4	2,15	1,80	0,410	0,685	n.d.	0,375	85	102,5	1,49	464
Bordeu 7	1,98	1,41	0,321	0,644	0,058	0,33	53	79,6	1,14	397
Ravi	0,925	0,37	0,095	0,071	0,060	0,17	8	6,6	0,64	165

(1) n.d. : non détecté.

(2) R_B ou réserve alcaline, désigne l'alcalinité totale : $R_B = (HCO_3^-) + 2(CO_3^{2-}) + (H_3SiO_4^-) + (OH^-) + (H_2BO_3^-) + (HS^-) + 2(S_n^{2-}) + 2(S^{2-}) + (RS^-)$ (3) ΣH_2S désigne les sulfures totaux : $\Sigma H_2S = (H_2S) + (S_n^{2-}) + (HS^-) + (S^{2-})$

(4) RS désigne les sulfures organiques.

(5) SiO₂ désigne la silice totale : $H_4SiO_4 + H_3SiO_4^-$

(6) TSD représente le Total des Solides Dissous, c'est-à-dire la somme des espèces analysées dans les tableaux 2 et 3, exprimé en mg/l.

TABLEAU 4
COMPOSITION ISOTOPIQUE DES EAUX DE LUCHON

Echantillon	Date ⁽¹⁾	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	$\delta\text{D}(\text{‰})$	$^3\text{H}(\text{UT})$	$\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$		$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$
		(+ 0,1)	(+ 0,5)		(+ 0,2)		(+ 0,3)
					SO ₄	S	SO ₄
Forage 1	03-82	-	-	-	+ 12,1	- 2,4	-
	03-83	-	-	< 1	+ 12,2	- 0,2	-
	10-83	- 11,2	- 75,9	-	-	-	-
	01-84	- 11,4	- 77,6	-	+ 17,3	- 0,3	8,0
Forage 2	03-83	-	-	< 1	+ 7,0	- 0,7	-
	01-84	- 11,6	- 76,6	-	-	-	-
Reine-Bayen	10-80	- 11,0	- 75,6	< 1	- 0,5	- 3,2	-
	03-81	-	-	46 ± 5	-	-	-
	03-82	-	-	-	+ 4,2	- 3,6	-
	03-83	-	-	18	+ 2,3	- 0,6	-
	10-83	- 11,2	- 75,7	-	-	-	-
Pré I Bordeu	01-84	-	-	-	+ 5,4	+ 0,1	3,6
	10-80	- 10,8	- 73,5	< 1	- 0,1	- 2,9	-
	03-81	-	-	33 ± 4	-	-	-
	03-83	-	-	31	-	-	-
	10-83	- 12,0	- 77,8	-	-	-	-
Bordeu 7	01-84	-	-	-	+ 2,6	- 2,7	9,1
Cantaloup 6	01-84	- 10,8	- 72,8	-	-	-	-
Le Pape	03-81	-	-	67 ± 6	-	-	-
Tiède	03-81	-	-	41 ± 4	-	-	-
Ferras 3	03-81	-	-	69 ± 6	-	-	-

TABLEAU 4 (suite)
COMPOSITION ISOTOPIQUE DES EAUX DE LUCHON

Echantillon	Date ⁽¹⁾	$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$	$\delta\text{D}(\text{‰})$	$^3\text{H}(\text{UT})$	$\delta^{34}\text{S}(\text{‰})$		$\delta^{18}\text{O}(\text{‰})$
		($\pm 0,1$)	($\pm 0,5$)		($\pm 0,2$)		($\pm 0,3$)
					SO_4	S	SO_4
Ravi	10-83	- 10,9	- 72,2	-	-	-	-
Canal François	10-80	- 10,0	- 66,2	30 ± 4	- 3,5	-	-
	03-81	-	-	69 ± 6	-	-	-
	03-83	-	-	59	-	-	-
Piézomètre S5	10-80	- 10,5	- 71,0	21 ± 3	+ 1,1	-	-
	03-81	-	-	42 ± 4	-	-	-
Source froide	01-84	- 9,9	- 66,2	-	-	-	-
Rivière la Pique	01-84	- 11,0	- 73,5	-	-	-	-
Dépôts dans fissures de roches	03-83	-	-	-	-	- 0,7	-

(1) Références :

10-1980 : Bosch et al., (1981)
03-1981 : Bosch et Soulé, (1981)
03-1982 : Soulé, (1982)
03-1983 : Soulé, (1984)
10-1983 et 01-1984 : cette étude.

De nombreux facteurs permettent de considérer l'eau captée par le forage 1 comme étant la plus représentative du fluide tel qu'il doit se trouver en profondeur, avant toute modification en cours de remontée :

- température maximum (70°C),
- concentration minimum en magnésium ($1,6 \times 10^{-6}$ mole/l) : élément apporté par des phénomènes superficiels,
- concentration maximum en sodium et en bore ($4,33 \times 10^{-3}$ et 115×10^{-6} mole/l respectivement) : éléments conservatifs d'origine profonde,
- concentration maximum en sulfures ($0,89 \times 10^{-3}$ mole/l) et minimum en sulfates ($0,04 \times 10^{-3}$ mole/l) : l'oxydation des sulfures est principalement provoquée par la présence d'oxygène superficiel.

4.3 - VARIATIONS SAISONNIERES ET PHENOMENES DE MELANGE

4.3.1 - Variations saisonnières de la source Reine-Bayen

On a vu précédemment que les sources montraient des variations de débit et de température d'une saison à l'autre et d'une année à l'autre. Ne disposant pas d'une série de données portant sur un cycle hydrologique complet, il est difficile de comprendre les causes de ces variations. La source Reine-Bayen est celle qui a été le plus échantillonnée : en tout, sept analyses entre 1980 et 1984. Malheureusement, elles ne sont réparties qu'entre octobre et avril, c'est-à-dire en dehors de la saison thermale. D'autre part, des méthodes de prélèvement et des laboratoires d'analyse différents rendent difficile une interprétation globale.

Dans le Tableau 5 ont été reportées les données permettant d'évaluer les phénomènes de variations saisonnières et de mélange entre les eaux thermales profondes et les eaux froides superficielles. Certaines espèces chimiques telles que Na, K, Li, Cl et SiO_2 ont une origine profonde et par conséquent leur concentration dans l'eau thermale est beaucoup plus forte que dans les eaux froides (souterraines ou superficielles). A l'opposé, Mg et Ca sont en très faible concentration dans l'eau thermale de Luchon, alors qu'il s'agit d'éléments majeurs dans les eaux froides. Quant au SO_4 , sa présence dans des eaux de type sulfuré comme Luchon, signifie oxydation, donc mélange avec une eau oxygénée superficielle ou contact avec la zone aérée proche de la surface.

TABLEAU 5

VARIATIONS SAISONNIERES DE LA SOURCE REINE-BAYEN (10^{-n} mole/l)⁽¹⁾

Date	10-80	04-81	12-81	03-82	02-83	10-83	01-84	Moyenne	Var % ⁽²⁾
Na 10^{-3}	3,67	3,44	3,42-	3,94	3,57	4,13+	4,00	3,74	17
K 10^{-3}	0,105	0,100-	0,105	0,107	0,102	0,112	0,115+	0,107	13
Ca 10^{-3}	0,185	0,215+	0,210	0,160	0,195	0,112-	0,132	0,173	48
Li 10^{-6}	30,3	28,8	27,4-	30,3	28,8	32,0+	30,2	29,7	14
Mg 10^{-6}	28,8	41,1+	41,1+	16,5	34,1	6,2-	10,3	25,4	85
HCO ₃ 10^{-3}	1,35	1,15	0,70-	1,20	1,26	2,26+	2,22	1,45	69
Cl 10^{-3}	1,24	0,68-	1,02	1,24	1,58+	1,40	1,40	1,22	57
SO ₄ 10^{-3}	0,65	0,81+	0,50	0,52	0,40	0,21-	0,29	0,48	73
SiO ₂ 10^{-3}	-	1,13	1,27	1,02-	1,25	1,10	1,32+	1,18	23
Na/K	35	34	33	37	35	37	35	35,1	11
Na/Ca	20	16	16	25	18	37	30	23,1	57
Na/Li	121	119	125	130	124	129	133	126	11
Na/Cl	3,0	5,1	3,4	3,2	2,3	3,0	2,9	3,27	55
Na/SiO ₂	-	3,0	2,7	3,9	2,9	3,8	3,0	3,22	31
Temp, (°C)	63	-	-	-	62	64,7	64,7	-	-
³ H (UT)	≤ 1	46±5	-	-	18	-	-	-	-

(1) Les concentrations suivies d'un + ou d'un - signifient respectivement les valeurs maximum et minimum.

(2) Var % = $100 - \left(\frac{\min}{\max} \times 100 \right)$

Afin de déterminer quantitativement l'amplitude de variation des paramètres chimiques, qu'elle soit due à un mélange ou non, il faut tout d'abord mettre en évidence un élément dit conservatif, appelé également non-réactif. Cet élément ne doit participer qu'à des phénomènes de dilution ou d'enrichissement par mélange, avoir une solubilité très importante et ne pas être limité dans les minéraux des roches réservoirs. D'autre part, sa teneur doit être très différente entre les composantes du mélange supposé et suffisamment élevée pour que les variations observées ne soient pas inférieures à la précision analytique. Pour toutes ces raisons, c'est Na qui a été sélectionné comme paramètre conservatif pour Luchon. Ce choix est également valable pour l'ensemble des eaux sulfurées sodiques des Pyrénées.

En considérant les sept analyses de la source Reine-Bayen, on observe des pourcentages de variation très différents d'une espèce à l'autre (Tableau 5). Les cations alcalins (Na, K, Li) d'origine profonde, varient le moins ($\leq 17\%$) alors que les alcalino-terreux (Ca, Mg) d'origine superficielle, varient énormément ($\geq 48\%$). Les anions varient aussi beaucoup (57 - 73%). Si la source subit un mélange variable en fonction des saisons, il ne pourra donc excéder les 17% de variation du Na, considéré comme l'élément conservatif. Les pourcentages élevés des autres espèces minérales dissoutes proviennent des phénomènes suivants :

- mauvaise précision des analyses de routine pour des faibles concentrations (Mg, Cl, Ca),
- différentes méthodes d'analyse utilisées (HS^- , SiO_2),
- différentes méthodes de prélèvement et de conditionnement des échantillons (SO_4 , HCO_3),
- concentration d'une espèce limitée par sa solubilité en fonction de la température (Mg, Ca).

Les variations des espèces chimiques normées par rapport au Na, signalent aussi que l'amplitude des variations saisonnières n'est pas uniquement due à un mélange. En effet, les rapports des éléments entre eaux ne devraient changer que faiblement pour une eau minéralisée (TSD = 440 mg/l) subissant un mélange $\leq 20\%$ avec une eau diluée (TSD = 100 - 150 mg/l). Or, on observe des variations très élevées pour tous les rapports sauf Na/K et Na/Li. Cela confirme la présence de phénomènes mentionnés ci-dessus.

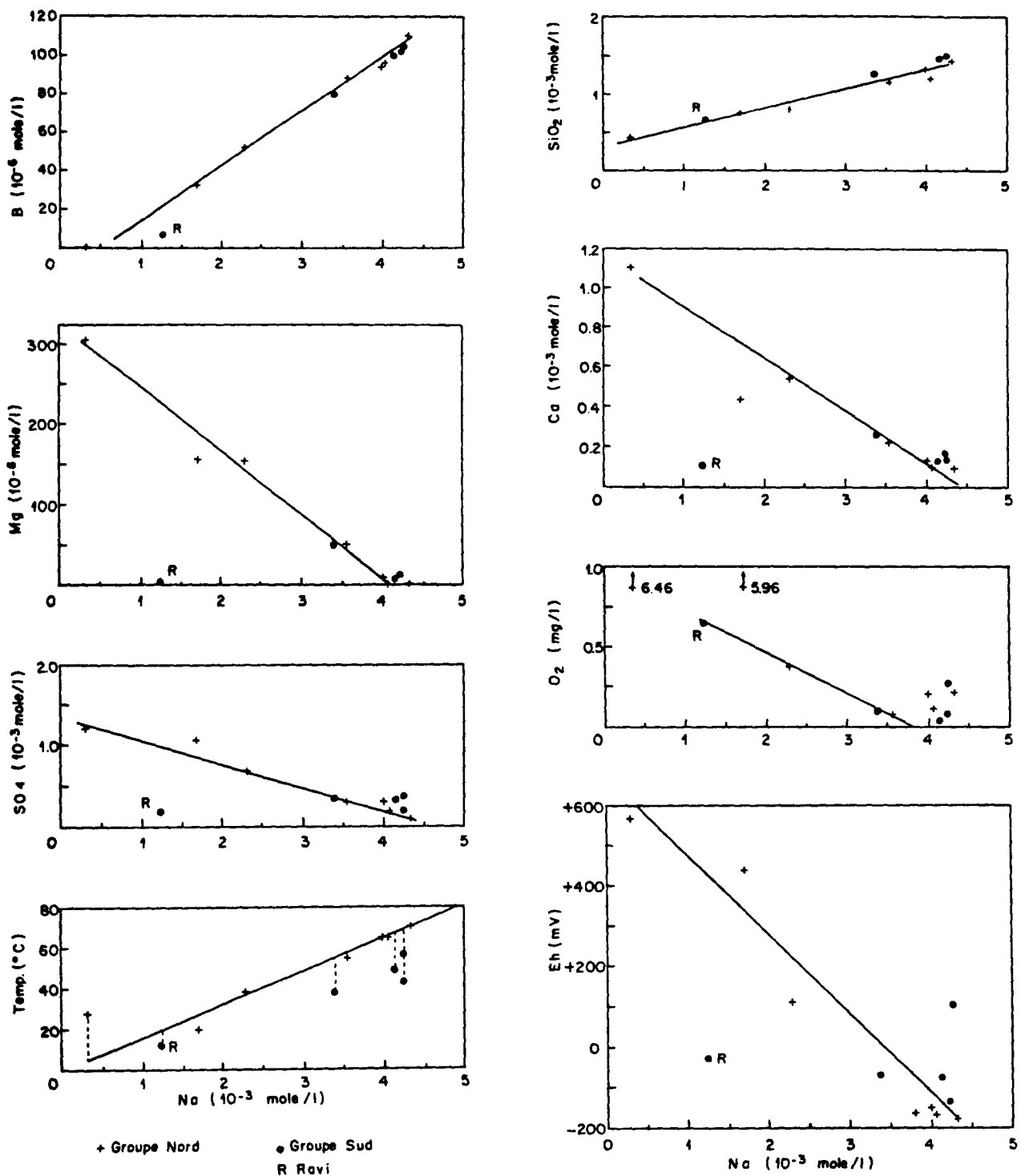


Figure 2 - Comportement de certains paramètres caractéristiques en fonction du sodium

En étudiant les concentrations maximales et minimales du tableau 5, on s'aperçoit que deux des sept analyses de la source Reine-Bayen ont des tendances bien marquées. En octobre 1983, les espèces propres au fluide profond sont en concentration maximum, ou presque (Na, K, Li, Cl) . Par opposition, les espèces dont la présence est due à un mélange ou à un refroidissement ont des teneurs minimales (Ca, Mg, SO_4). En avril 1981, c'est exactement le contraire qui se produit. Finalement, il semble probable que la source Reine-Bayen subisse un mélange de l'ordre de 10 à 20% avec une eau superficielle froide, variable en fonction de la saison et par conséquent de l'état d'étiage ou de recharge des aquifères superficiels.

4.3.2 - Mélange et dilution des eaux thermales

Afin d'évaluer les mélanges intervenant sur les sources thermales de Luchon, une série de paramètres caractéristiques du fluide profond ou des eaux superficielles a été reportée graphiquement en fonction du sodium, considéré comme l'espèce la plus conservatrice pour ce type d'eau (Fig. 2). On déduit facilement de ces corrélations linéaires entre le Na et les autres paramètres que le système thermal de Luchon subit un mélange en proportion variable à deux composantes, l'une chaude et minéralisée d'origine profonde, l'autre froide, diluée et superficielle. Les relations linéaires sont meilleures pour les espèces les plus conservatrices, positives si l'espèce considérée a une origine profonde (B, NH_4), négatives si son origine est superficielle (Mg) ou indirectement provoquée par le phénomène de mélange (SO_4). Une des sources échantillonnées, Ravi, se trouve presque systématiquement en dehors de la relation de mélange. Placée dans le groupe Sud, il s'agit en fait d'une source sulfurée sodique refroidie, totalement séparée géographiquement des sources thermales. Sa teneur extrêmement basse en Mg et Ca, bien que sa température soit faible, s'explique néanmoins par un pH fortement alcalin de 9,44, qui limite la solubilité des carbonates. Ce problème sera examiné ultérieurement, dans l'étude de l'équilibre des espèces en solution.

La dispersion des valeurs du potentiel d'oxydo-réduction (Eh) est due en partie à l'imprécision de la mesure (± 20 mV) et sa signification sera discutée plus loin. Quant à la température, on observe un double refroidissement, par mélange et par conduction, ce dernier étant plus marqué pour les sources du groupe Sud. Le cas inverse d'un réchauffement par conduction se produit pour la source thermique la plus diluée, Ferrugineuse, dont la température anormalement élevée est acquise en raison de son très faible débit, par contact avec les roches chaudes environnantes.

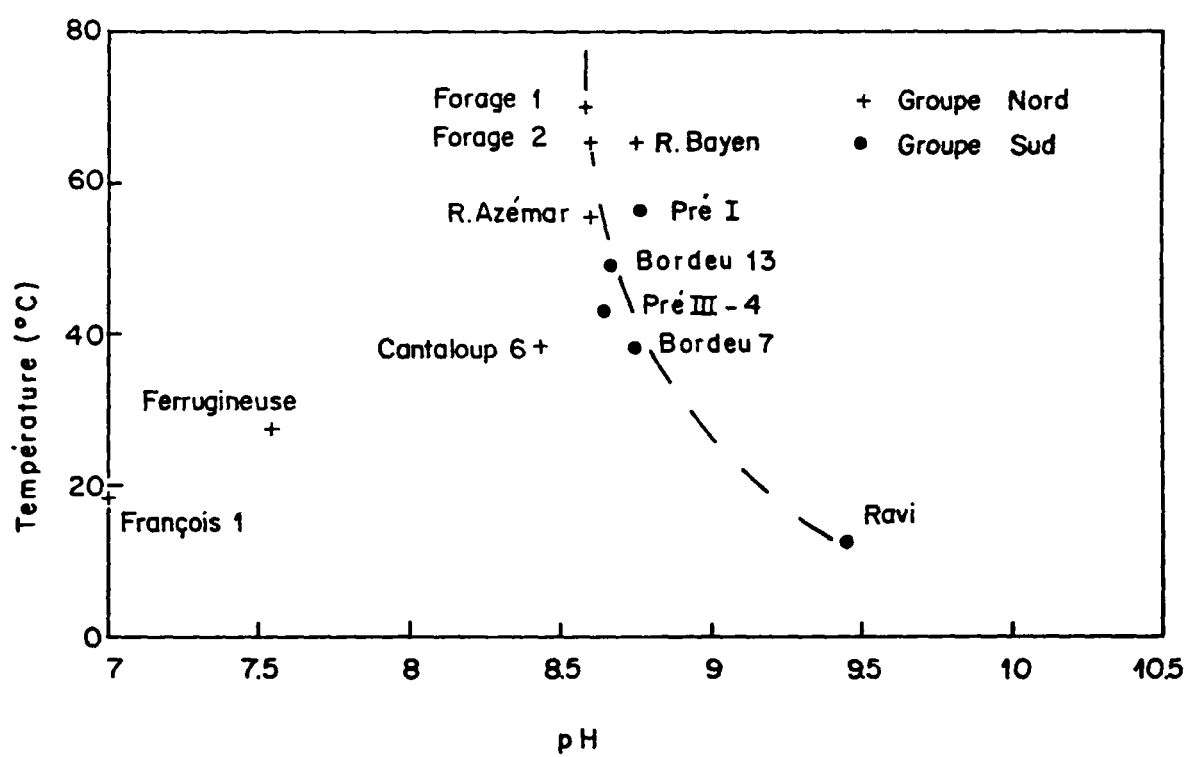


Figure 3 - Evolution du pH en fonction de la température

Le petit groupe des échantillons les plus minéralisés ne s'aligne pas bien sur la droite de mélange : il s'agit essentiellement de sources du groupe Sud (Pré et Bordeu), très peu mélangées, mais déjà refroidies par rapport à des sources du groupe Nord dont les caractéristiques sont très semblables (Fig. 2). Pour des teneurs en Na proches du maximum ($4,33 \times 10^{-3}$ mole/l), tous les paramètres d'origine superficielle ou induits par le refroidissement ont des valeurs significativement plus élevées (Mg, Ca, SO_4 , NH_4 , O_2). Même la silice, qui est d'origine profonde, est paradoxalement en concentration supérieure, alors que la température de ces sources est plus basse. Ce phénomène s'explique probablement par l'augmentation du pH de ces mêmes sources, qui provoque une ionisation plus importante de la silice ($\text{H}_4\text{SiO}_4 \longrightarrow \text{H}_3\text{SiO}_4^-$) et par conséquent un déplacement de l'équilibre et une solubilité accrue en cours de remontée vers la surface (voir 4.7.1, Géothermomètres à silice).

Michard (1977) et plus tard Michard et Fouillac (1980), ont démontré la raison de la variation du pH avec la température, pour l'ensemble des eaux sulfurées sodiques pyrénéennes. Si son débit est suffisamment important, l'eau thermique est supposée évoluer dans un système fermé lors de sa remontée vers la surface, sans mélange ni interaction eau - roche. L'abaissement de température qui s'ensuit entraîne une modification de la répartition des espèces chimiques et en particulier un nouvel équilibre des différents couples acido-basiques contenus dans l'eau. Pour une zone d'émergence donnée, mais également parmi plusieurs zones thermales, on peut constater une augmentation du pH lorsque la température diminue.

A Luchon, ce phénomène est quelque peu masqué par le fait que la plupart des sources ne se refroidissent pas dans un système vraiment fermé, mais sont mélangées et oxydées par des eaux froides, ce qui provoque une sensible baisse du pH (Cantaloup 6, Ferrugineuse et François 1). L'augmentation de pH qui devrait s'opérer de manière continue en fonction de la seule baisse progressive de température, ne semble vérifiée que par la source Ravi (Fig. 3).

Plusieurs observations effectuées grâce aux piézomètres implantés à proximité des sources, montrent la présence d'eau thermique dans la nappe aquifère (Bosch et al., 1981) : des températures de 20 à 34°C ont été enregistrées dans huit piézomètres et un puits, valeurs trop élevées pour représenter l'infiltration estivale. Des teneurs importantes en sodium, potassium et chlorure, qui sont des éléments d'origine profonde, ont été trouvées dans l'eau des piézomètres S2 et S8. Le sulfate qui est

aussi en concentration importante provient vraisemblablement de l'oxydation des sulfures de l'eau thermale qui s'écoulerait dans la nappe alluviale. L'hypothèse d'une fuite de canalisation à la sortie de l'établissement thermal ne joue probablement pas un grand rôle : en effet, les gradients de température mesurés dans deux piézomètres et un puits montrent une augmentation de plusieurs degrés par 10 m (Bosch et al., 1981). D'autre part, S2 atteint la base des alluvions et pénètre dans les schistes alors que S8 est entièrement creusé dans les pegmatites. Un débit d'eau thermale qui ne peut être évalué actuellement, s'écoule donc à la base de la nappe des alluvions et modifie aussi bien sa température que sa chimie.

Il est difficile d'estimer si la remontée des eaux s'effectue de manière dispersée sur plusieurs plans de faille ou groupée dans une zone broyée à l'intersection de deux failles. Seule une modélisation thermohydraulique pourraient quantifier les pertes de chaleur au fur et à mesure de la remontée des eaux. En attendant, un calcul tout simple permet d'estimer grossièrement la température maximum que pourrait avoir le fluide thermal à une profondeur de 1 km. Si l'on considère le gain de température de 5°C pour 100 m environ, obtenu entre la source la plus chaude (65°C) et le forage 1 (70°C), on peut extrapoler une température de 115°C à 1 km. Il s'agit probablement d'une valeur maximum, car il faudrait admettre que le gradient de température soit constant lors de l'approfondissement.

4.3.3 - Refroidissement des eaux thermales par conduction

Précédemment, on a mis en évidence la présence d'un refroidissement par conduction, qui semble être très variable d'une source à l'autre. En effet, pour une concentration en Na presque identique, la température peut varier entre 43°C pour une source à très faible débit (Bordeu 7), et 70°C pour un forage à débit beaucoup plus important (Forage 1). Truesdell et al. (1977) ont évalué les pertes de chaleur par conduction des sources, en faisant varier le débit et la profondeur maximum atteinte par l'eau thermale. Ils ont notamment calculé la profondeur nécessaire pour abaisser de moitié, de 130 à 65°C par exemple, la température d'un débit d'eau connu lors de sa remontée du réservoir à la surface :

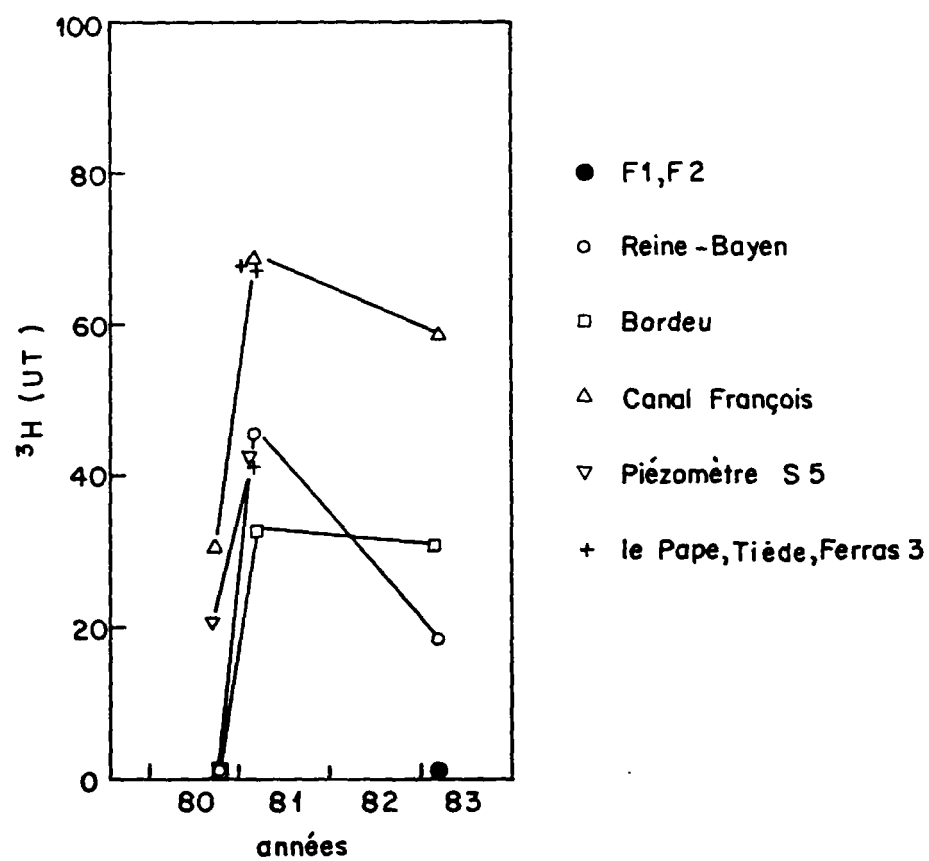


Figure 4 - Variations du tritium au cours du temps

Débit (m ³ /h)	Profondeur (m)
0,8	500
1,6	1000
2,4	1500

Ces valeurs sont à considérer comme des ordres de grandeur et elles sont surtout valables pour des émergences ponctuelles. Au cas où un nombre important de sources émergent sur une très petite surface, il faut tenir compte du débit total. D'autre part, une source unique dont le débit atteindrait 18 m³/h aurait un refroidissement par conduction négligeable. A Luchon, il s'agit d'une situation intermédiaire, avec deux groupes de sources dont les débits totaux atteignent 16 et 7,5 m³/h.

4.4 - ISOTOPIE ET ORIGINE DES EAUX

4.4.1 - Tritium

Trois séries d'analyses de tritium ont été effectuées pour des études précédentes en 1980, 1981 et 1983 (Tableau 4). En octobre 1980, deux sources thermales étaient en-dessous du seuil de détection (≤ 1 UT), alors que les eaux superficielles représentées par le canal François, un collecteur d'eau froide des galeries de captage, se situaient à 30 UT. En mars 1981, deux sources thermales passent à 33 UT (Bordeu) et 46 UT (Reine-Bayen) alors que les eaux superficielles voient leur teneur en tritium doubler pour atteindre 69 UT. Deux ans plus tard, en mars 1983, toutes ces eaux sont appauvries en tritium de 10 à 50%. Par contre, les nouveaux forages 1 et 2, analysés pour la première fois, sont en dessous du seuil de détection (Fig. 4).

Ces modifications importantes des teneurs en tritium des sources thermales entre 1980 et 1983 pourraient être expliquées par l'un des phénomènes suivants :

- mélange en proportion variable entre une eau profonde dépourvue de tritium et une eau superficielle à teneur en tritium élevée et variable,
- arrivée en 1981 dans le "réservoir" profond du pic de tritium des eaux superficielles, qui date des années 1960,
- arrivée en 1981 d'un pic de tritium dans un système d'écoulement souterrain de profondeur intermédiaire qui constituerait une troisième composante.

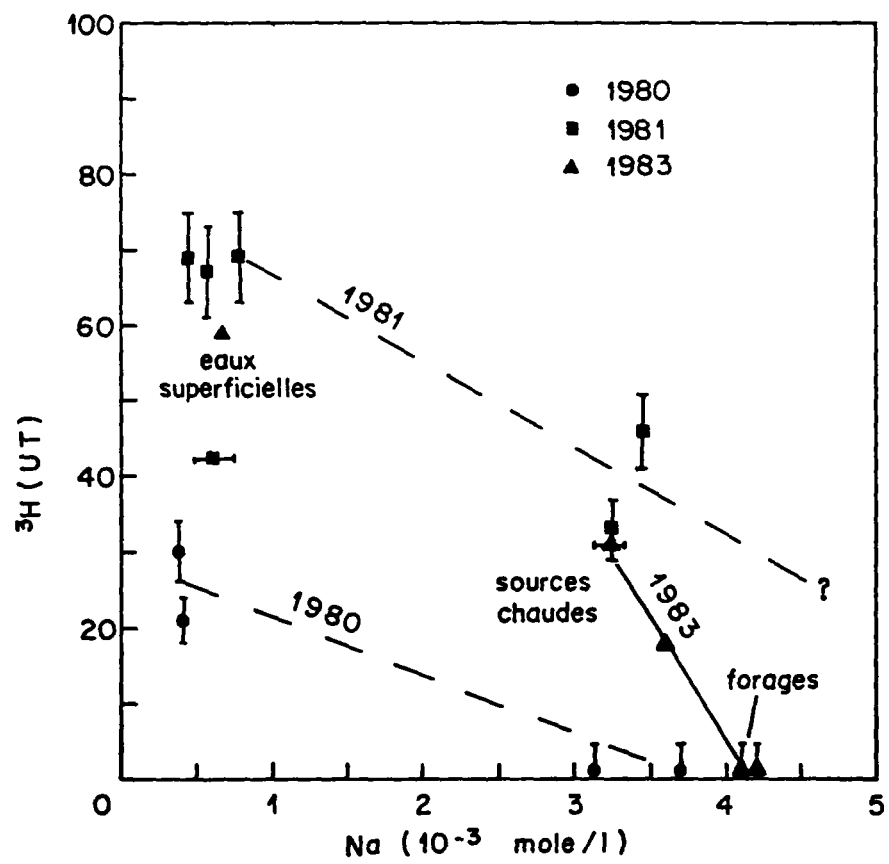


Figure 5 - Corrélations entre le tritium et le sodium

Aucune de ces trois suggestions n'est entièrement satisfaisante. En effet, en comparant le tritium et la minéralisation, notamment le Na, on obtient des droites de mélange très différentes d'une année à l'autre (Fig. 5). Seule la droite "1983" entre les forages 1 et 2 et les sources Reine-Bayen et Bordeu semble plausible : les forages 1 et 2 ne sont pas mélangés, alors que les deux sources le sont légèrement avec une eau superficielle contenant environ $0,5 \times 10^{-3}$ mole/l de Na et 120 UT. Bien que cette dernière valeur soit deux fois plus élevée que celle du canal François et des eaux de surface actuelle, on peut éventuellement admettre qu'il s'agit d'une eau à faible profondeur avec un temps de transit souterrain de quelques années. Malheureusement, cette hypothèse n'est plus valable pour 1981, car il faudrait admettre une composante superficielle à plus de 200 UT et l'extrapolation de la droite de mélange "1981" vers 0 UT (Fig. 5) indiquerait que les sources Bordeu et Reine-Bayen sont mélangées avec 50% d'eau superficielle, ce qui est manifestement impossible.

Quant à l'hypothèse d'une troisième composante pour expliquer ces teneurs en tritium, elle contredit le fait que les sources Reine-Bayen et Bordeu ont des caractéristiques proches des eaux des forages : Eh très négatif, SO_4 et O_2 en faible teneur et par contre $\Sigma \text{H}_2\text{S}$ élevé.

Finalement, les importantes variations de tritium observées sur Reine - Bayen et Bordeu, qui ne sont pas suivies de modification des paramètres spécifiques du fluide profond, impliquent d'énormes changements de la concentration en tritium des eaux superficielles entre 1980 et 1983. Afin d'élucider ce problème, il conviendrait d'échantillonner les trois forages, trois sources thermales à composition chimique différente et trois eaux dites superficielles (la nappe aquifère, une source froide et une rivière). Il est également fortement recommandé que les analyses ne se fassent pas par comptage direct mais par enrichissement, afin d'abaisser la limite de détection à $0,1 \pm 0,1$ UT au moins. En effet, les quatre résultats ≤ 1 UT, se situent en réalité entre 0 et 5 UT. On ignore par conséquent si le fluide profond est réellement dépourvu de tritium ou non.

4.4.2 - Oxygène-18 et Deutérium

Les résultats des analyses des isotopes stables de l'eau n'ont pas mis en évidence des variations significatives d'une période à l'autre (Tableau 4). Il est fort probable que les prélèvements, effectués en octobre et en janvier uniquement, correspondent à des périodes d'étiage et par conséquent à une relation de mélange similaire d'une année à l'autre, entre les eaux thermales et froides. Par contre, on constate d'une source à l'autre des valeurs isotopiques sensiblement différentes.

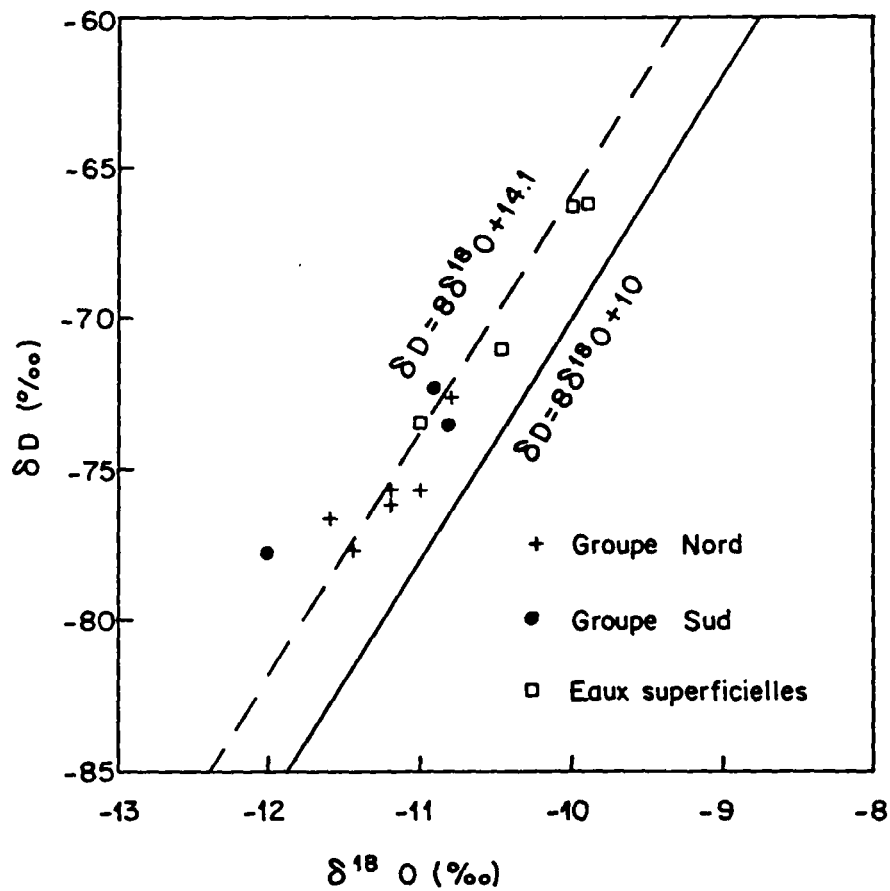


Figure 6 - Deutérium et oxygène -18 dans les eaux thermales en relation avec les eaux superficielles

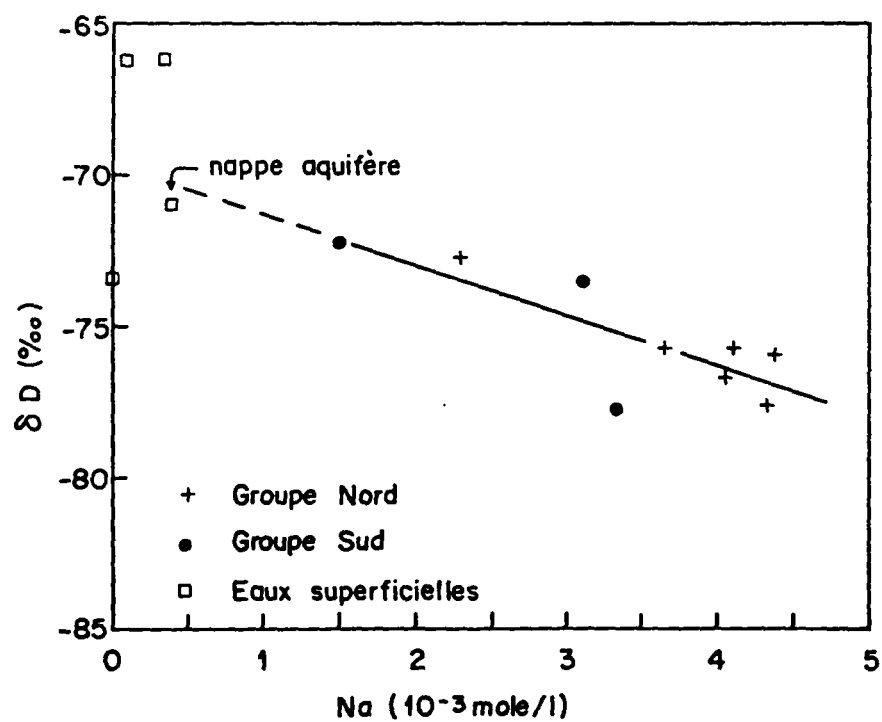


Figure 7 - Influence du mélange sur la concentration en deutérium

La relation $^{18}\text{O}/\text{D}$ met en évidence un phénomène déjà remarqué dans les Pyrénées Orientales (Fig. 6). En effet, par rapport à la droite mondiale des eaux météoriques (Craig, 1961), l'ensemble des eaux de Luchon, thermales et non thermales, s'alignent sur une droite de type $\delta \text{D} = 8\delta ^{18}\text{O} + (14,1 \pm 1,6)$. C. Fouillac (1984, données non publiées) avait déjà souligné cet écartement des valeurs isotopiques par rapport à la droite de Craig, avec un point d'interception de la droite variant entre + 11 et + 14 selon les régions. Une étude récente sur les eaux thermales des Escaldes à Andorre a confirmé ces valeurs (Rançon et al., 1984) qui sont dues à des précipitations d'origine continentales et/ou méditerranéennes.

Si l'on relie les isotopes stables de l'eau avec un paramètre chimique, notamment le Na, la corrélation est bien meilleure avec le deutérium ($r = - 0,81$) qu'avec l'oxygène-18 ($r = - 0,47$) (Fig. 7). Ce phénomène est largement observé car si le fractionnement isotopique de l'eau est modifié par évaporation à la surface, ou par échange eau - roche en profondeur, l'oxygène-18 sera davantage perturbé que le deutérium, par rapport à la composition originale des précipitations. L'extrapolation de la régression linéaire vers les eaux diluées, rejoint la composition en deutérium de la nappe aquifère (piézomètre S5), qui représente également la valeur moyenne des eaux superficielles ($\delta \text{D} = - 70 \pm 2 \text{ ‰}$).

La teneur en ^{18}O et D des eaux souterraines dépendant essentiellement de l'altitude à laquelle s'infiltrent les eaux de surface qui sont à leur origine, on peut estimer l'altitude moyenne de l'aire de recharge des eaux thermales de Luchon. N'ayant pas étudié le gradient ^{18}O ou D en fonction de l'altitude des eaux superficielles locales, on utilisera les calculs effectués par C. Fouillac sur les Pyrénées Orientales (1984, données non publiées).

$$h(\text{m}) = \frac{\delta \text{D}(\text{‰}) + 41,51}{- 1,66} \times 100,$$

$h(\text{m})$ étant l'altitude moyenne de la zone de recharge calculée avec la teneur en deutérium.

D'après les Figures 6 et 7, il apparaît que l'eau caractéristique du fluide profond (Forages 1 et 2) est appauvrie en isotopes lourds et provient par conséquent d'une zone de recharge plus élevée que les eaux froides de dilution. En utilisant la formule

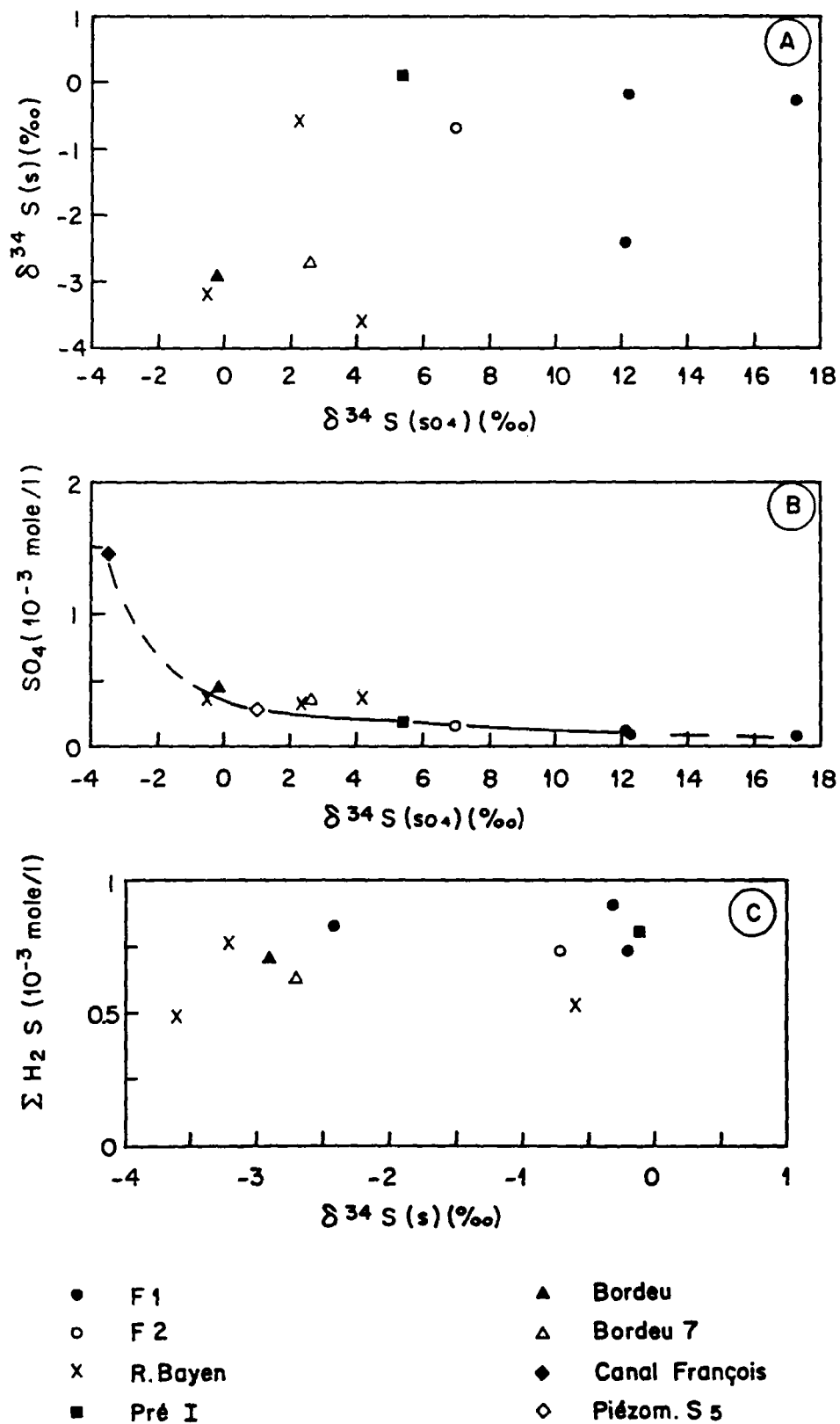


Figure 8 - Relation entre l'isotope ^{34}S dans les sulfures et dans les sulfates et la teneur de ces anions

ci-dessus et des valeurs en deutérium de $-76,7\text{ ‰}$ pour l'eau thermale, et de -70 ‰ pour l'eau superficielle, on obtient des altitudes moyennes de recharge de 2120 et 1720 m respectivement.

Trois analyses de l'oxygène-18 des sulfates ont été effectuées en 1984. Etant donné qu'elles servent essentiellement à un calcul de la température en profondeur, elles seront discutées ultérieurement (voir 4.7.3).

4.4.3 - Soufre-34

La connaissance des rapports isotopiques $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ dans les sulfures et sulfates dissous permettent de mettre en évidence l'origine du soufre. En effet, la complexité géologique d'une zone thermale donnée ne permet que rarement de lever l'incertitude quant à l'origine du soufre présent dans l'eau, qu'il soit sous forme réduite ou oxydée. Dans le cas de Luchon, il n'y a apparemment pas d'ambiguïté sur la nature des roches traversées par l'eau thermale. Ces roches sont essentiellement des granites, des pegmatites, des cornéennes et des schistes à mica noir, telles qu'elles ont été répertoriées en surface, dans les galeries et dans les forages 1, 2 et 3 (Bosch et al., 1981 ; Soulé 1982, 1983 et 1984).

Les teneurs en ^{34}S (SO_4) et en SO_4 , varient énormément d'une émergence à l'autre ainsi que pour une même émergence. D'autre part, les valeurs de ^{34}S (S) et $\Sigma \text{H}_2\text{S}$ se situent dans un intervalle beaucoup plus restreint (Tableau 4 et Fig. 8). On constate que les valeurs isotopiques du soufre ne sont pas corrélées entre elles (SO_4 - S), pas plus que le ^{34}S (S) et la concentration en sulfures totaux (Fig. 8 A et B). Par contre, on observe une nette décroissance des valeurs de ^{34}S (SO_4) avec l'augmentation des SO_4 (Fig. 8 C). Ce phénomène est probablement provoqué par l'oxydation des sulfures en sulfates. Les premiers ayant des valeurs de ^{34}S (S) = 0 à $-3,5\text{ ‰}$, alors que les seconds, en très faible concentration ($0,08 \times 10^{-3}$ mole/l), ont une teneur en ^{34}S (SO_4) de $17,3\text{ ‰}$ dans l'eau thermale la moins transformée (forage 1). Une autre possibilité s'expliquerait par des apports en SO_4 à basse valeur de ^{34}S (SO_4) lors du mélange avec des eaux superficielles.

Des expériences de laboratoire ont démontré que les réactions de fractionnement isotopique ^{34}S (SO_4 - S) sont lentes et que la vitesse d'atteinte de l'équilibre diminue lorsque la température s'abaisse (Pearson et Rightmire, 1980) (voir 4.7.3). La

dispersion des valeurs isotopiques ^{34}S ($\text{SO}_4 - \text{S}$) et l'absence de corrélation parmi les sources de Luchon semblent indiquer un état hors équilibre. Finalement, il faut signaler que des dépôts sulfurés dans des fissures de roche ont donné une teneur en $^{34}\text{S}(\text{S}) = -0,7 \text{ ‰}$: cette valeur est très proche de celles obtenues par les forages 1 et 2 et se trouve dans l'intervalle de composition des sulfures des roches granitoïdes (Soulé, 1984). Néanmoins, une étude détaillée du soufre-34 dans les différents types de roches rencontrés serait nécessaire pour être sûr des hypothèses avancées ci-dessus.

4.5 - LE SYSTEME DU SOUFRE

Dans les paragraphes précédents, on met en évidence que l'eau thermique subit des modifications physico-chimiques par mélange, interaction avec la roche encaissante et refroidissement au cours de son transfert vers la surface. Ces phénomènes induisent des variations de l'état d'oxydo-réduction du milieu, qui seront discutées ici. En raison du caractère sulfuré sodique des eaux de Luchon, ces problèmes sont intimement liés à la chimie du soufre. Dans les solutions naturelles, cet élément peut être rencontré avec divers degrés d'oxydation.

Forme chimique	Degré d'oxydation	
Sulfures, polysulfures	H_2S , S_n^{2-}	-2
Thiols	RS^-	-2
Soufre élémentaire	$\text{S}_{\text{colloïdal}}$, S_8	0
Thiosulfates	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	+2
Sulfites	SO_3^{2-}	+4
Sulfates	SO_4^{2-}	+6

Ces espèces étant extrêmement instables, les déterminations doivent être effectuées sur le lieu même de l'émergence. Lorsque l'analyse immédiate est impossible, on a recours à un blocage chimique de l'espèce à doser : c'est le cas des sulfates.

L'étude expérimentale du système soufre que nous avons effectuée à Luchon comporte deux volets, tout d'abord une approche électro-chimique et ensuite une étude d'oxydation. Nous verrons finalement quels sont les apports de ces travaux à l'interprétation du système thermal de Luchon.

4.5.1 - Etude électrochimique

Les paramètres que nous utilisons étant extrêmement sensibles aux variations de température d'une part, et à la présence d'oxygène (de l'air) d'autre part, l'ensemble des opérations décrites est effectué dans une cellule thermostatée, hermétiquement close et sous circulation permanente d'azote. On maintient une agitation modérée pendant les mesures. Eh désigne le potentiel que prend une électrode de platine lorsqu'elle est plongée dans la solution. Cette mesure est souvent donnée comme "potentiel redox" mais nous verrons que l'assimilation à ce paramètre n'est pas toujours justifiée. L'équilibre entre la solution et l'électrode de platine est d'autant plus long à se réaliser que la température est basse : à 70°C, il faut 15 mn au moins, à 20°C environ 45 mn. Passé ce délai, le potentiel se stabilise mais les oscillations enregistrées à Luchon imposent une incertitude de ± 20 mV. E_S^{2-} désigne le potentiel que prend une électrode spécifique Ag/Ag₂S, par rapport à une électrode de référence, dans les mêmes conditions. Eh et E_S^{2-} sont donnés dans les tableaux et les figures par rapport au potentiel normal de l'électrode à hydrogène.

Les relations entre pH, Eh, E_S^{2-} doivent permettre d'identifier quel est le système électroactif du milieu (Boulègue, 1978). Dans le système H₂S - S₈ - H₂O, la présence de couples redox rapides tels que HS⁻/S_n²⁻ peut contribuer à l'équilibre entre ces espèces au niveau de l'électrode de platine et fixer le Eh. Cela se traduit également par une relation linéaire entre Eh et E_S^{2-} . Par contre, dans le système H₂S - H₂O, les couples redox présents (HS⁻/S₂O₃²⁻, HS⁻/SO₄²⁻, HS⁻/SO₃²⁻) sont lents, et de ce fait inactifs lors de la mesure du Eh. Dans ce cas, le potentiel pris par l'électrode de platine correspond sans doute à une adsorption chimique de H₂S, qui dépend du pH. On doit observer une relation d'abord linéaire entre Eh et E_S^{2-} puis une déviation à des pH plus basiques.

Afin de caractériser le système électroactif présent à Luchon, H₂S - S₈ - H₂O ou H₂S - H₂O, nous avons construit point par point pour l'échantillon le plus représentatif (Forage 1), les diagrammes Eh - E_S^{2-} et pH - Eh (Fig. 9 et 10). Les variations de pH sont provoquées par l'addition de soude 10 N ou d'HCl concentré.

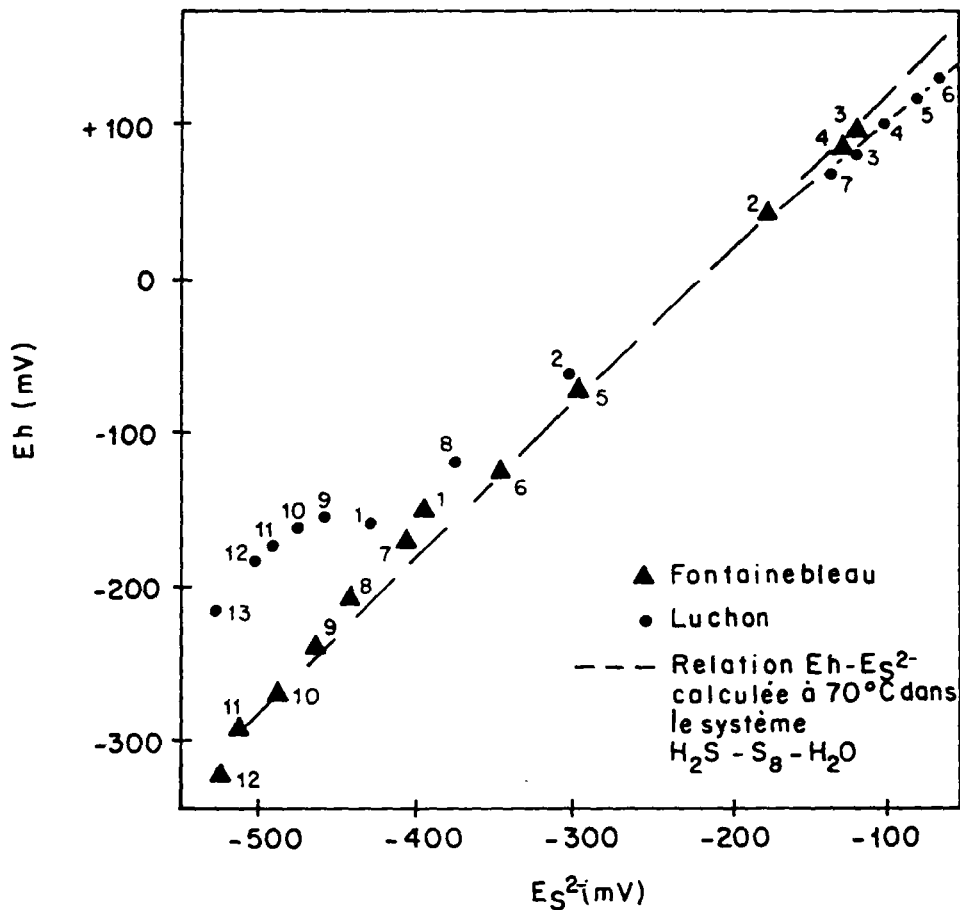


Figure 9 - Relation $E_h - E_{S^{2-}}$. Les numéros correspondent à l'ordre dans lequel les variations de pH ont été imposées

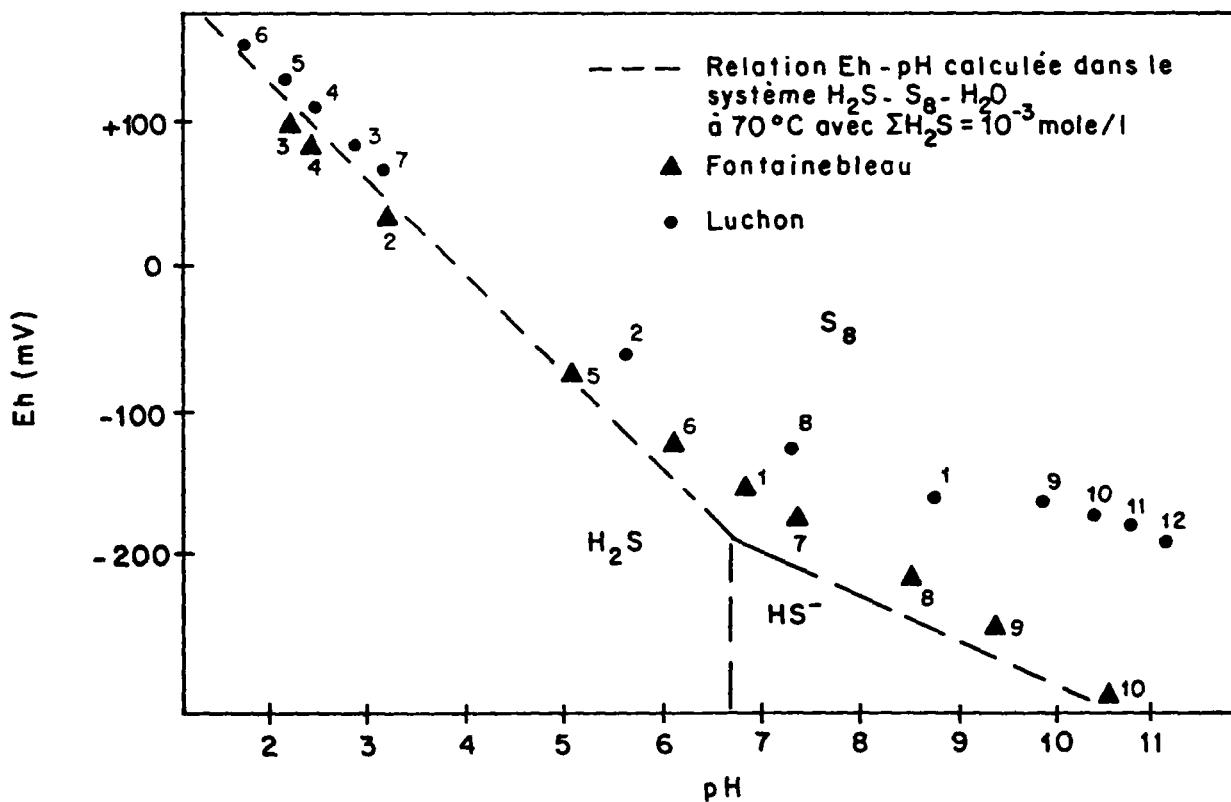


Figure 10 - Diagramme $E_h - pH$ dans un système $H_2S - S_8 - H_2O$

Sur ces mêmes figures, on a également reporté la droite théorique $E_h - E_{S^{2-}}$ à 70°C (Boulègue, 1977 et 1978) et pour comparaison, les points obtenus lorsque la même étude électrochimique a été réalisée sur l'eau d'un forage dans le Dogger du Bassin Parisien (Fontainebleau) dont la température et la concentration en sulfures sont voisines de celle du Forage 1 de Luchon.

On constate sur les Figures 9 et 10, un net écart entre les points de Luchon et les relations théoriques qui caractérisent un système $\text{H}_2\text{S} - \text{S}_8 - \text{H}_2\text{O}$. Ceci suggère que le système présent est équivalent à $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$, et que la concentration en polysulfures doit être très inférieure à $\Sigma \text{H}_2\text{S}$. En effet ils n'ont pas été détectés analytiquement. D'autre part, d'après Giggenbach (1974), les polysulfures ne se forment pas dans les conditions de température en profondeur qui sont celles des Pyrénées ($T \simeq 120^\circ$), ou alors ils sont décomposés pendant le refroidissement et la remontée des eaux. Dans d'autres stations pyrénéennes (Thuès, Ax-les-Thermes), le même comportement électrochimique dû au système $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$ des eaux sulfurées a été mis en évidence par Boulègue (1978). A Fontainebleau, au contraire, les points expérimentaux se placent au voisinage de la droite théorique $E_h - E_{S^{2-}}$, ce qui atteste de la présence de polysulfures qui prennent part à des réactions d'équilibre en surface de l'électrode de platine. De même, les diagrammes $E_h - \text{pH}$ (Fig. 10) présentent une nette différence, puisque les points correspondants à Luchon s'écartent de la relation théorique, tandis que ceux correspondants à Fontainebleau la suivent.

Bien que les caractéristiques sulfureuses (température, sulfures totaux, E_h et $E_{S^{2-}}$) de Luchon et Fontainebleau, soient comparables a priori, l'étude électrochimique révèle dans le premier cas un système $\text{H}_2\text{S} - \text{H}_2\text{O}$, et dans le second un système $\text{H}_2\text{S} - \text{S}_8 - \text{H}_2\text{O}$.

4.5.2 - Etude d'oxydation

Nous avons conclu au paragraphe 4.3.2 "Mélange et dilution des eaux thermales" que les eaux thermominérales du Luchon sont le résultat d'un mélange à deux composantes, l'une chaude, profonde minéralisée, et l'autre froide, superficielle et diluée. Ce mélange est toujours accompagné d'une augmentation relative des formes oxydées (sulfates) par rapport aux espèces réduites. Cette oxydation peut être induite par un ou plusieurs des phénomènes suivants :

- la présence d'oxygène atmosphérique dans la composante froide ou si le fluide en subsurface se trouve au contact de l'air,
- des interactions eau - roche au cours de la remontée, en particulier si les minéraux rencontrés contiennent du fer III.

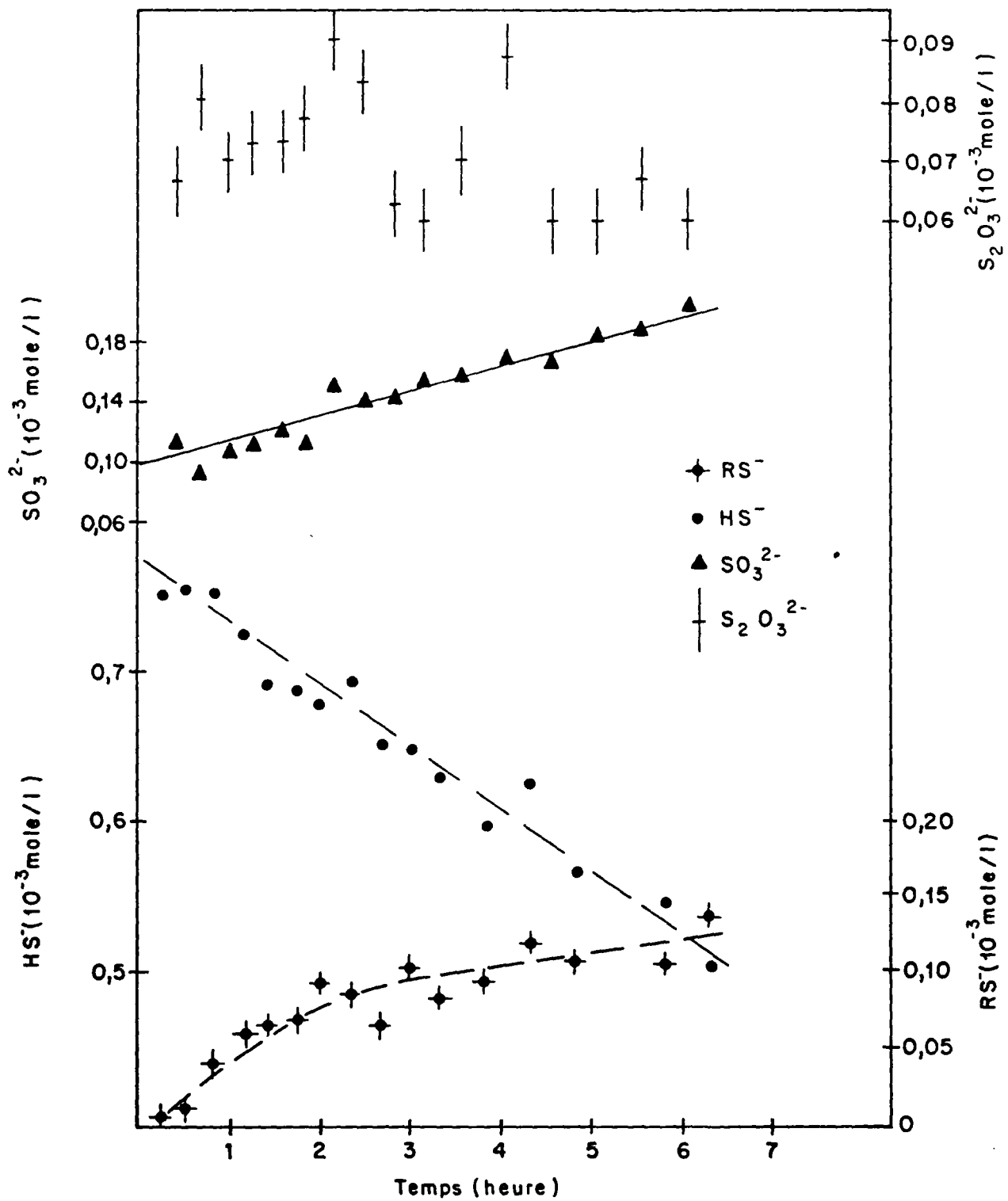


Figure 11 - Etude cinétique d'oxydation (Bordeu 16) - Evolution des concentrations en sulfures, thiols, sulfites et thiosulfates

Enfin, la présence de colonies bactériennes implique sans doute des réactions biochimiques complexes d'oxydo-réduction.

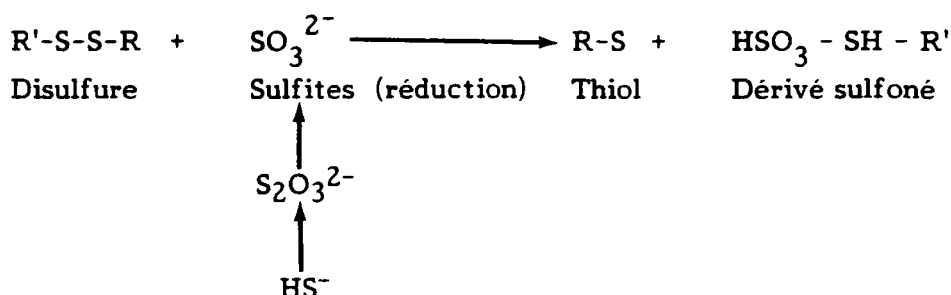
Afin de mieux cerner l'influence de ces différents agents d'oxydo-réduction sur la répartition des espèces soufrées, une étude cinétique expérimentale de l'oxydation par O_2 atmosphérique a été réalisée à Luchon. Une grande quantité d'eau sulfureuse (environ 30 l) a été prélevée et laissée au contact de l'air du lieu d'analyse. C'est la source Bordeu 16 qui a été choisie parce que la température d'émergence ($32^\circ C$) était très proche de celle du "laboratoire" ($29^\circ C$). Ceci garantit que les variations observées sont le reflet de l'oxydation seulement et non d'un refroidissement simultané. Les prélèvements pour analyses de HS^- , RS^- , SO_3^{2-} et $S_2O_3^{2-}$ ainsi que les mesures de pH et Eh ont eu lieu à intervalles de 15 mn pendant 7 heures. Les résultats sont illustrés par la Figure 11. Les pH et Eh n'ont pas été reportés, leurs variations sont faibles et irrégulières :

	pH	Eh
initial	9,02	- 385 $\pm$ 15 mV
final	9,27	- 340 $\pm$ 15 mV

On constate que les modifications en HS^- , RS^- ou SO_3^{2-} sont peu sensibles dans la première heure, qui semble être une période d'initiation des réactions. Ensuite, on observe une décroissance de la concentration en HS^- , parallèlement à une augmentation des sulfites et des sulfures organiques. La production de thiols, donc d'espèces réduites, au cours de l'oxydation est sans doute le résultat de phénomènes complexes auxquelles prennent part les bactéries. En effet, l'oxydation des thiols par l'oxygène de l'air devrait conduire à la formation de disulfures ($R-S-S-R'$, qui ne sont pas analysés par notre méthode). La réaction est réversible :



Avec ce schéma, la concentration en RS^- devrait diminuer au cours de l'oxydation alors que le phénomène inverse est observé. La réaction de réduction des disulfures en présence de sulfites ou thiosulfates (ici formés par l'oxydation de HS^-) fournit une explication qui va dans le sens des observations, puisqu'elle casse les liaisons $-S-S-$ des disulfures :



Les thiosulfates ne montrent pas de variations régulières et semblent jouer un rôle d'intermédiaire dans la séquence d'oxydation, ils sont probablement consommés sitôt formés, ce qui expliquerait leur concentration relativement constante au cours du temps.

En conclusion, le bilan de l'oxydation sur la répartition des espèces du soufre est le suivant :

BILAN DE L'OXYDATION : SOURCE BORDEU 16

Espèce	Concentration 10^4 mole/l		
	Initiale	Finale	Bilan
HS ⁻	7,53	5,03	- 2,50
RS ⁻	0,06	1,36	+ 1,30
SO ₃ ²⁻	1,08	1,93	+ 0,85
S ₂ O ₃ ²⁻	0,67	0,60	- 0,07
Soufre total	9,34	8,92	- 0,42

Le bilan net met en évidence une disparition de $0,42 \times 10^{-4}$ mole/l de soufre, qui peut correspondre à la production de :

- sulfates, qui malheureusement n'ont pas été contrôlés au cours de ce travail,
- soufre élémentaire, sans doute colloïdal, qui n'a pas été recherché ici mais dont la présence dans les mêmes circonstances a été signalée (Gourmelon et al., 1977),
- ions polysulfurés, organiques ou non, qui découleraient de la présence de soufre colloïdal, d'après ces mêmes auteurs.

Enfin, la présence de barégines et les processus complexes qui en résultent ont un effet déterminant sur la cinétique et les produits d'oxydation ; cependant leur influence est impossible à préciser dans la présente étude.

4.5.3 - Variations d'oxydo-réduction dans une séquence de mélange

Le modèle expérimental commenté ci-dessus d'une oxydation sans refroidissement ni mélange n'est bien sûr pas directement applicable au système global de Luchon puisqu'il faut introduire les facteurs de la température et de la dilution par des eaux peu chargées. Néanmoins, quelques conséquences des études précédentes peuvent aider à la compréhension du système. Tous les paramètres discutés ici sont reportés sur les diagrammes en fonction du sodium, pour les raisons déjà évoquées au paragraphe 4.3.1.

Le potentiel d'oxydo-réduction est de plus en plus positif, donc oxydant, au fur et à mesure de la dilution (Fig. 2). Nous avons vu que Luchon s'apparente à un système électrochimique de type H_2S-H_2O et que dans ces conditions, la mesure du Eh reflète un équilibre de chimisorption de H_2S à la surface de l'électrode de platine. Les sources Ravi et Pré III-4 s'écartent notablement de l'alignement global observé, et on ne peut pas exclure la possibilité d'interactions entre la solution et le platine, plus complexes que celle proposée ci-dessus, la valeur mesurée ne correspondant pas alors à un potentiel d'équilibre. Les sources François et Ferrugineuse, qui ne contiennent pas de sulfures, voient leur potentiel d'électrode résulter d'un ensemble de réactions électrochimiques auxquelles prend part le fer, mais le Eh ne peut pas non plus être assimilé à un potentiel d'équilibre. En conclusion, les Eh reportés dans le tableau 1, même s'ils n'ont pas toujours une réelle signification théorique, indiquent cependant qualitativement l'état d'oxydation du milieu. Le Forage 1, qui a le Eh le plus négatif, se trouve donc être l'eau la moins perturbée par oxydation du système de Luchon.

On constate sur la Figure 12 que le rapport sulfures/sulfates qui décroît brutalement est également démonstratif de l'oxydation qui accompagne le mélange. En outre, les Forages 1 et 2 présentent un rapport nettement plus élevé que les sources du groupe Sud de minéralisation comparable (Pré I, Bordeu 13 ou Pré III-4), preuve que ces eaux subissent au cours de leur remontée une oxydation initiée par un phénomène autre que la dilution (O_2 atmosphérique, minéraux ferriques ...).

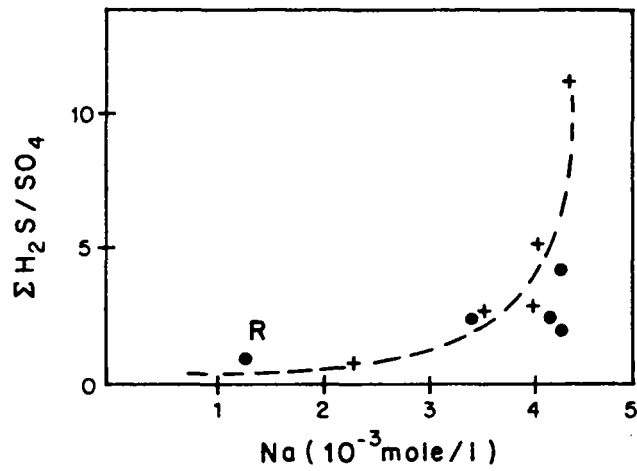


Figure 12 - Evolution du rapport sulfures/sulfates au cours du mélange

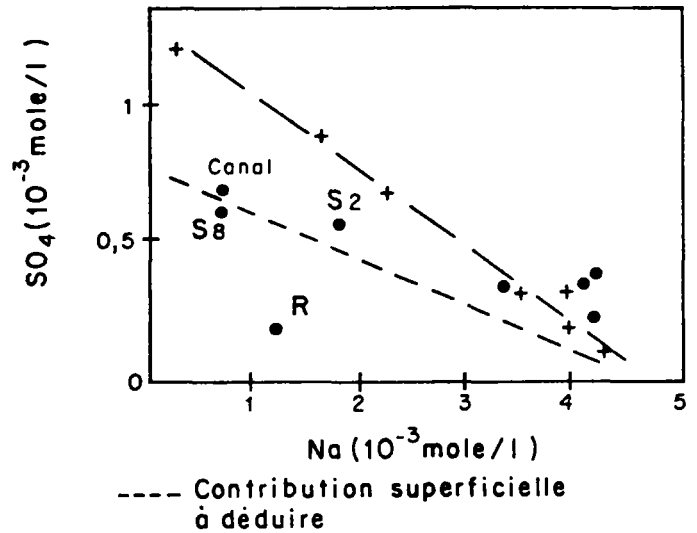


Figure 13 - Apport des eaux superficielles en sulfates

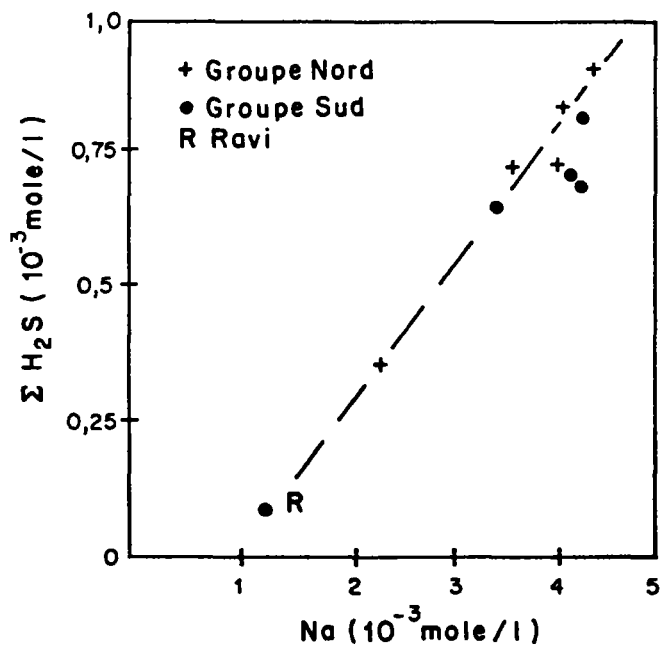


Figure 14 - Sulfures totaux ($\text{HS}^- + \text{RS}^-$) : évolution au cours du mélange

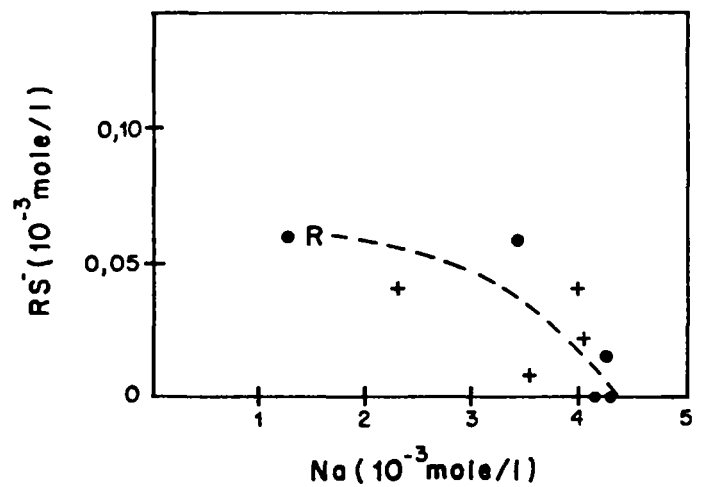


Figure 15 - Sulfures organiques produits par l'oxydation au cours du mélange

Il ressort de la Figure 13 que les sulfates ont une double origine : ils proviennent d'une part de l'oxydation des sulfures, et d'autre part des aquifères superficiels. En effet, le rapport soufre total (c'est-à-dire sulfures + sulfates)/sodium devrait être constant au cours du mélange si le soufre provenait uniquement du pôle chaud et profond. On peut estimer grossièrement la contribution en soufre de la composante superficielle à partir de données antérieures (Bosch et al., 1981) en sulfates et sodium pour deux piézomètres S2, et S8 et le canal hydrostatique (Fig. 13). Cette contribution étant non négligeable pour les eaux les plus diluées, après sa déduction faite, on obtient un rapport $\Sigma S/Na \simeq 2,5$ sensiblement constant pour l'ensemble des échantillons, compte tenu des incertitudes. On a vu précédemment (4.3.2) que le sulfate présent dans les piézomètres semble provenir essentiellement de l'oxydation des sulfures de l'eau thermale se répandant dans la nappe alluviale. Il faut remarquer que Ravi se distingue nettement du système propre de Luchon : le rapport $\Sigma S/Na$ est identique au groupe de Luchon, et cela sans qu'il soit nécessaire de corriger ΣS de l'apport en sulfates des eaux froides. En conséquence, trois hypothèses sont envisageables :

- Ravi a conservé ce rapport initial $\Sigma S/Na$ parce qu'elle n'a subi aucun mélange (peu de calcium et de magnésium) ; dans ce cas, Ravi appartient à un système différent car le comportement d'autres éléments tels que le bore et le lithium n'est pas comparable aux groupes Nord et Sud,
- le rapport $\Sigma S/Na$ est corrigé du facteur correspondant à la contribution des eaux superficielles, et dans ce cas on trouve un rapport $\Sigma S/Na$ très inférieur à celui du groupe de Luchon,
- Ravi est le résultat d'un mélange avec des eaux superficielles non sulfatées, ceci n'expliquant pas les très basses concentrations en calcium, magnésium.

La première hypothèse nous semble la plus vraisemblable et sera discutée à nouveau à propos d'équilibres thermodynamiques.

Nous avons déjà mentionné auparavant la présence de sulfures organiques RS^- (thiols) dans les eaux de Luchon. Bien que la somme totale des sulfures ($HS^- + RS^-$) soit corrélée positivement avec la minéralisation et le caractère réducteur (Eh), il faut noter au contraire l'absence de thiols dans les échantillons les plus représentatifs du fluide profond (Fig. 14 et 15). A l'opposé, la proportion de thiols atteint 10% pour

Cantaloup et 46% pour Ravi. Le suivi de l'oxydation d'une eau sulfureuse indique que les thiols RS^- sont le produit de l'oxydation des sulfures. Par conséquent, la teneur en RS^- constitue un test des variations subies par le fluide : la concentration en RS^- augmente avec la dilution (à cause de l'oxydation qui l'accompagne), mais aussi lors du refroidissement (développement bactérien plus important). L'eau du Forage 1 ne contient pas de sulfures organiques, ce qui prouve que le forage est complètement isolé des phénomènes superficiels.

Parmi les paramètres qui déterminent l'état d'oxydo-réduction d'un milieu, l'oxygène dissous présente également un intérêt. A Luchon, les concentrations sont extrêmement faibles ($\leq 0,25$ mg/l), ce qui était à la limite de la sensibilité de l'appareil de mesure utilisé. Néanmoins, les échantillons les plus mélangés contiennent significativement plus d'oxygène (Cantaloup, Ravi) ; on constate aussi en comparant avec les eaux non sulfureuses (François, Ferrugineuse) que l'oxydation des sulfures ne suffit pas à consommer tout l'oxygène apporté par les eaux superficielles, alors qu'il est totalement éliminé dans le groupe peu mélangé.

Finalement, il faut mentionner que les phénomènes d'oxydo-réduction ont des conséquences directes sur la géochimie de certains éléments tels que l'arsenic et le fer, qui sera discutée ultérieurement.

4.6 - THERMODYNAMIQUE DES ESPECES EN SOLUTION

Depuis une dizaine d'années, des programmes informatiques ont été mis au point, permettant de calculer la répartition des espèces chimiques dans la solution, ainsi que les degrés de saturation vis-à-vis de certains minéraux courants. Le programme WATEQ (Plummer et al., 1976) dont nous avons utilisé pour ce travail une version améliorée (Criaud, 1983), fournit à partir des données analytiques un état descriptif complet de l'eau thermominérale telle qu'elle se présente à l'émergence : état d'équilibre global, état d'oxydo-réduction, formes chimiques des éléments majeurs et traces, etc... Ces considérations thermodynamiques permettent de mieux cerner les modifications que subit le fluide original par refroidissement, dilution et oxydation.

4.6.1 - Comportement des éléments majeurs et de l'aluminium

Silice : les eaux de Luchon sont dans l'ensemble très proches de l'équilibre vis-à-vis de la calcédoine et légèrement sur-saturées vis-à-vis du quartz. Ces équilibres sont à considérer pour l'utilisation des géothermomètres à silice ; pour le groupe Sud ils sont probablement associés à des changements secondaires de pH avant l'émergence (voir 4.7.1).

Aluminium : il est classiquement observé dans ce type d'eaux alcalines sulfureuses (Pyrénées, Corse, Bulgarie) une corrélation positive entre l'aluminium, le pH et la température (Michard et al., 1979). Dans les Pyrénées Orientales, ces auteurs ont montré que le fluide thermal évolue lorsqu'il n'y a pas de mélange, à l'équilibre avec la kaolinite au cours du refroidissement. On s'attend donc à observer le même phénomène à Luchon, étant donné l'identité des systèmes. Or, cela ne se vérifie que pour la moitié des échantillons, dont l'index de saturation est proche de 0 : ce sont les plus mélangés, ainsi que Ravi. En revanche, les échantillons les plus représentatifs du fluide profond (les forages, Pré I, Reine-Bayen) sont nettement sous-saturés par rapport à la kaolinite. De même, l'ensemble des sources est loin de l'équilibre vis-à-vis d'autres minéraux de l'aluminium, la gibbsite par exemple ou la pyrophyllite : l'éventualité de résultats faussés par des problèmes d'analyse de l'aluminium n'est pas à rejeter, car il est singulier que Luchon fasse exception à ce qui est vérifié par l'ensemble des eaux sulfurées sodiques pyrénéennes. Des calculs effectués avec une sélection récente de données thermodynamiques plus homogènes (Michard, 1983) devront permettre de lever cette ambiguïté.

Sodium, Potassium : les échantillons les moins perturbés (Forages 1 et 2) sont sous-saturés par rapport à l'albite et l'adulaire (ce qui est également une situation nouvelle par rapport à l'ensemble des Pyrénées), alors que l'équilibre semble atteint pour les eaux refroidies et mélangées.

Calcium : les faibles teneurs en calcium dans le fluide profond s'expliquent ici en raison du contrôle exercé par la solubilité d'un minéral de type zéolite : en effet les Forages 1 et 2 sont pratiquement à l'équilibre avec la laumontite, ce qui a été récemment observé sur des eaux bulgares identiques (Michard et al., 1984). Au cours de l'évolution par refroidissement et mélange, l'eau se charge en calcium tout en restant en équilibre avec la calcite. Des dépôts de calcite ont d'ailleurs été rencontrés dans les fissures des carottes des forages.

Magnésium : dans le réservoir profond, c'est sans doute un minéral de type chrysotile qui fixe la concentration en magnésium, comme l'indiquent les index de saturation pour les Forages 1 et 2. L'évolution de la teneur en Mg se fait ensuite par refroidissement et dilution à l'équilibre avec un carbonate.

Autres éléments : les degrés de saturation vis-à-vis de la fluorine attestent d'une légère sous-saturation, ce qui s'explique peut-être par la faible concentration en calcium dans les eaux de Luchon. Le bore traduit principalement un effet de concentration dans la roche mère.

Il faut remarquer que la source Ravi, à la différence des eaux des groupes Nord et Sud, s'inscrit parfaitement dans le modèle théorique de refroidissement à l'équilibre avec la kaolinite, ce qui appuie la vraisemblance d'un système différent pour Ravi.

4.6.2 - Comportement des éléments en traces

Strontium : la teneur en strontium est limitée par un carbonate : il peut s'agir de strontianite pure, mais la légère sous-saturation observée peut être interprétée par l'existence d'un minéral non pur de strontium, en solution dans la calcite par exemple.

Fer : on remarque une nette différence dans la répartition des espèces aqueuses entre l'échantillon le plus représentatif du système profond (Forage 1) et une source refroidie telle que Ravi. Dans le tableau ci-dessous sont donnés les pourcentages correspondant aux formes prédominantes. Le rapport Fe II/Fe III est calculé ici avec le potentiel redox mesuré, ce point sera discuté dans le paragraphe consacré à l'influence des paramètres redox.

Pourcentage de répartition des espèces aqueuses du fer

	Espèce	Forage 1	Ravi
Fe II	Fe ²⁺	-	0,5
	FeOH ⁺	1	-
	Fe(HS) ₂	90	5,3
	Fe(HS) ₃ ⁻	9	-
Fe III	Fe(OH) ₄ ⁻	-	87
	Fe(OH) ₃	-	6,5
	Autres espèces	-	0,7
Fer total		100 %	100 %

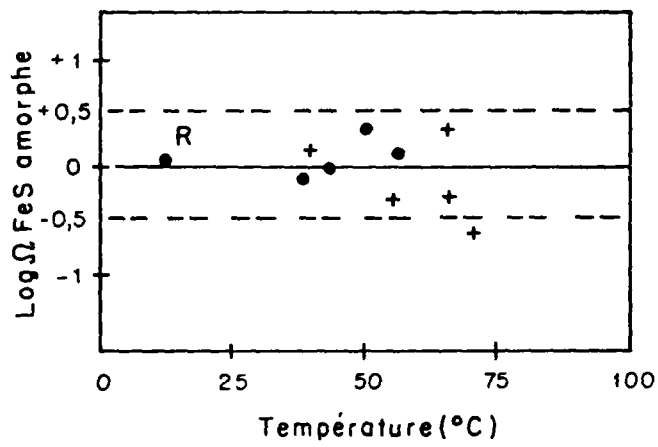


Figure 16 - Index de saturation $\log \Omega$ des eaux de Luchon par rapport à FeS amorphe

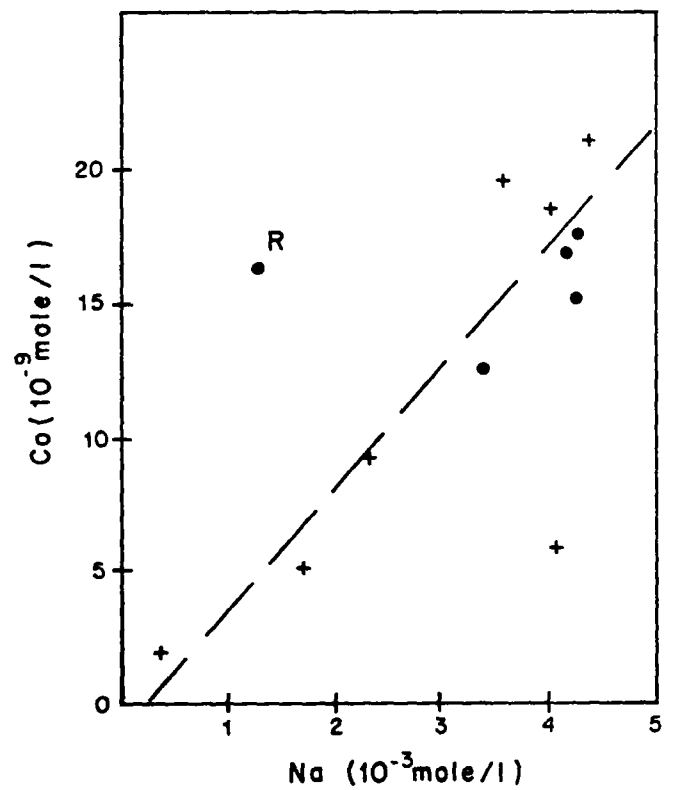


Figure 17 - Comportement du cobalt au cours du mélange

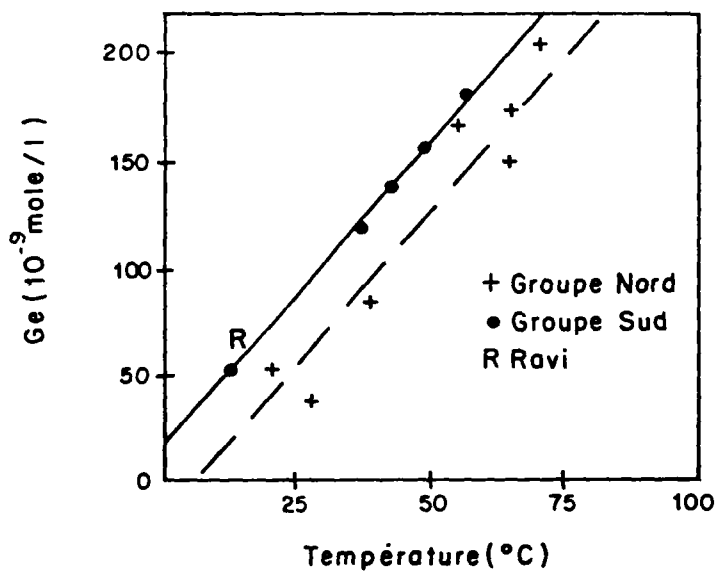


Figure 18 - Comportement du germanium dans les groupes Nord et Sud

Le rôle des complexes sulfurés est donc essentiel dans le transport du fer. Bien que les concentrations en fer total, comprises entre 64 et 650×10^{-9} mole/l, soient apparemment sans lien direct avec la minéralisation ou la température, les calculs montrent que tous les échantillons, sauf François et Ferrugineuse, qui ne contiennent pas de sulfures, sont à l'équilibre avec un sulfure de fer FeS amorphe (Fig.16). Il existe une sursaturation faible mais significative des eaux vis-à-vis de la mackinavite, et surtout vis-à-vis de la pyrite. La présence de soufre élémentaire est en effet indispensable pour la formation de la pyrite (ou greigite) à partir de FeS amorphe ou mackinavite, et cela explique cette sur-saturation.

Cobalt : cet élément est présent en quantité extrêmement faible, entre 0 et 21×10^{-9} mole/l pour tous les échantillons. Les teneurs sont corrélées positivement à la minéralisation comme cela apparaît sur la Figure 17. Ceci est probablement dû à l'existence de complexes aqueux $\text{Co}(\text{HS})_n$, identiques à ceux que forme le fer, pour lesquels malheureusement on ne possède pas de données thermodynamiques. Ravi se détache une fois de plus du reste de Luchon. Pour l'ensemble des échantillons et en ignorant les espèces aqueuses sulfurées, les formes prépondérantes sont Co^{2+} et CoCO_3^0 pour les plus dilués, alors que CoOH^+ et $\text{Co}(\text{OH})_2^0$ deviennent également importants pour les eaux les plus chaudes. Tous les minéraux envisagés, sulfures en particulier, sont fortement sous-saturés.

Manganèse : le manganèse a un comportement semblable à celui du calcium, c'est-à-dire que cet élément est acquis au cours du mélange avec des eaux froides superficielles, peut-être par redissolutions. Ravi est dépourvu de manganèse comme de Ca et Mg. Les espèces principales sont Mn^{2+} et MnCO_3^0 . La solubilité ne semble contrôlée par aucun minéral pur, tous les échantillons sont sous-saturés avec un index de saturation compris entre - 1 et - 2,5 vis-à-vis de la rhodochrosite (MnCO_3^0). On sait cependant que le manganèse forme facilement des solutions solides avec la calcite.

Germanium : la solubilité de cet élément, tout comme la silice dont il est très proche chimiquement, augmente avec la température. De plus, les eaux superficielles en sont toujours dépourvues, c'est pourquoi le germanium obéit ici au modèle de mélange. On peut cependant voir sur la Figure 18 qu'en fonction de la température des griffons, la distinction se fait clairement entre les groupes Nord et Sud,

exactement comme pour la silice (voir 4.7.1). La proportion de germanium ionisé est importante, entre 20 et 60%, et une augmentation de pH se traduit, comme pour la silice, par une plus grande ionisation. L'origine du germanium est sans doute la même que la silice : donc une dissolution de silice par suite d'élévation du pH implique un comportement parallèle du germanium. Cet élément n'est contrôlé par aucun minéral propre, oxyde ou sulfure, puisque les eaux sont fortement sous-saturées.

Arsenic : il n'y a pas d'arsenic en quantité analysable à Luchon. Pourtant, les concentrations varient dans les autres eaux des Pyrénées entre 25×10^{-9} et 140×10^{-9} mole/l. Il est probable que l'arsenic est limité à des teneurs extrêmement faibles par des minéraux de type AsS , As_2S_3 ou FeAsS .

4.6.3 - Influence des paramètres d'oxydo-réduction

Les deux éléments les plus affectés par les phénomènes redox sont le fer et l'arsenic.

Fer : dans certaines eaux comme celles du Massif Central et sans doute les carbogazeuses en général (Criaud et Fouillac, 1984), c'est la géochimie du fer qui conditionne l'état d'oxydo-réduction du milieu. Un équilibre minéral fixe dans ce cas le potentiel d'oxydo-réduction (Eh). Cette théorie ne s'applique pas aux eaux sulfureuses pour deux raisons :

- la présence de sulfures dont nous avons vu qu'elle est déterminante ici,
- la très faible teneur en fer, 1000 fois moins que dans le Massif Central.

Nous devons donc prendre en considération le potentiel d'oxydo-réduction imposé par le système soufre et voir quelles sont ses conséquences pour le fer.

On constate qu'en prenant le Eh mesuré, la proportion de Fe(III) , c'est-à-dire la forme oxydée, devient non négligeable au fur et à mesure du refroidissement et de la dilution, à cause de l'alcalinité croissante. Gunnlaugsson and Arnórsson (1982) ont également conclu à la prédominance de Fe(OH)_4^- dans des systèmes géothermiques d'Islande, à partir du Eh obtenu avec le rapport $\text{HS}^-/\text{SO}_4^{2-}$.

Dans les eaux carbogazeuses, où paradoxalement les Eh sont plus oxydants, on ne trouve au contraire que du Fe(II) , car les pH sont plus acides et les complexes bicarbonates favorisent la présence du Fe(II) .

Arsenic : on a effectué les calculs de répartition arsenic III et arsenic V avec une concentration arbitrairement choisie comme 10 fois inférieure à la limite de détection, soit 0,05 microgramme/l ($0,67 \times 10^{-9}$ mole/l), puisque la méthode utilisée s'est avérée d'une sensibilité insuffisante pour les eaux de Luchon. Avec le Eh mesuré, on obtient uniquement l'espèce V, la plus oxydée, ce qui semble incohérent pour la raison suivante : on sait que l'oxydation des sulfures produit, entre autres, des thiosulfates et des sulfites ; ces espèces sont présentes dans les eaux sulfureuses de Luchon. Or, on utilise couramment le mélange $S_2O_3-SO_3$ pour réduire, en laboratoire et instantanément, de l'arsenic V. Dans toutes les eaux de type pyrénéen, on devrait donc avoir de l'arsenic en solution uniquement sous forme III. Le dosage spécifique des espèces III et V de l'arsenic sur des eaux provenant d'Andorre (A. Criaud, 1984, données non publiées), a en effet révélé uniquement de l'arsenic III.

Lorsqu'on prend en compte le rapport HS^-/SO_4^{2-} pour calculer le Eh et la spéciation III/V, cela conduit pour l'échantillon le plus représentatif à une répartition plus compatible avec la présence de sulfures. Pour une concentration en As total égal à 10^{-9} mole/l environ, on calcule un degré de saturation voisin de 0 vis-à-vis de l'orpiment (As_2S_3) pour les températures les plus élevées de Luchon. En conclusion, il semble bien que l'absence d'arsenic dans le système de Luchon soit dû à une limitation dans le réservoir par un sulfure très insoluble. Cependant la répartition $As(III)/As(V)$ ne reflète pas l'équilibre redox profond, puisqu'elle est modifiée de façon indirecte lors de la remontée par l'oxydation des sulfures.

4.7 - EVALUATION DE LA TEMPÉRATURE EN PROFONDEUR

4.7.1 - Géothermomètres à silice

Des études antérieures ont mis en évidence une grande homogénéité des températures calculées avec le géothermomètre du quartz sur nombre de zones thermales des Pyrénées Orientales et Centrales (Boulègue et al., 1977 ; Rançon et al., 1984) : sur 16 zones différentes, 12 ont une température calculée de $110 \pm 20^\circ C$.

Le pH alcalin de ces eaux pose le problème de l'ionisation de la silice ($H_4SiO_4 \rightleftharpoons H_3SiO_4^-$). Au cours du refroidissement par conduction de l'eau thermale dû à la remontée vers la surface, le pH augmente et la silice est partiellement ionisée. Afin de connaître la fraction de silice non ionisée dans le réservoir, il est

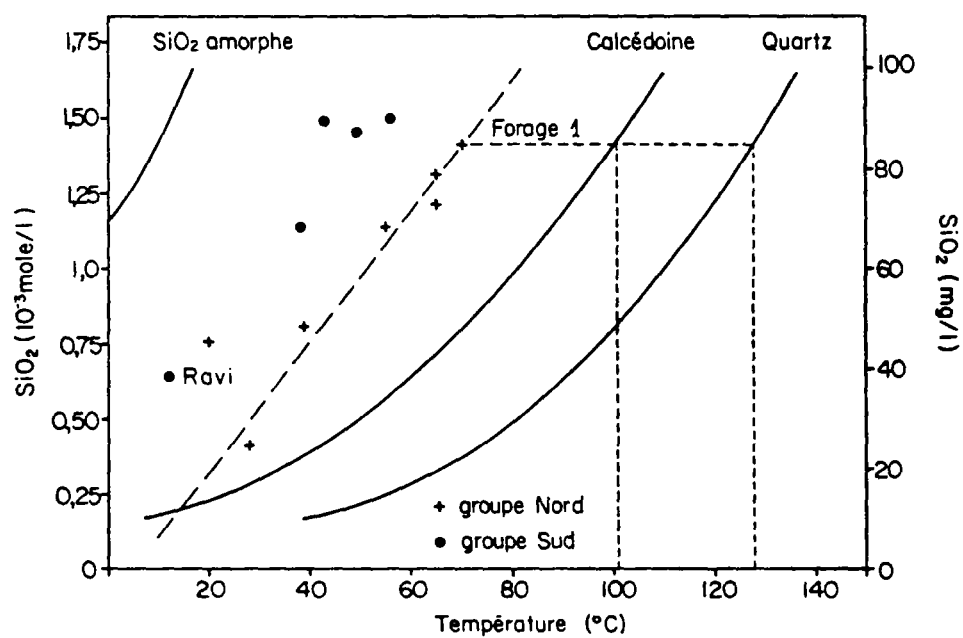


Figure 19 - Corrélation silice - température et estimation de la température en profondeur

nécessaire de recalculer le pH profond. Il s'agit d'un procédé de calcul long et complexe qui ne sera pas effectué ici (Michard, 1977). Théoriquement, seule la silice non ionisée participe à l'équilibre avec l'espèce minérale et doit être prise en compte pour calculer la température par géothermométrie. De toute façon, le pH est moins alcalin dans le réservoir qu'à l'émergence et la proportion de silice ionisée sera nettement moins importante en profondeur, que celle obtenue avec le pH mesuré en surface ($\leq 27\%$).

Un autre phénomène abaisse quelque peu la concentration de SiO_2 entre le réservoir et l'émergence. Michard et al. (1980) ont prouvé que pour l'ensemble des Pyrénées, l'eau thermique est à saturation vis-à-vis de la kaolinite, pour n'importe quelle température de réservoir. Il y a donc précipitation de ce minéral au cours de la remontée et par conséquent consommation de SiO_2 . Fournier (1981) pense qu'il ne faut pas systématiquement appliquer une correction de la teneur en SiO_2 observée : en particulier dans le cas où un fluide a acquis sa forte concentration en SiO_2 en raison d'une température élevée et devient ensuite alcalin après refroidissement et pertes de CO_2 .

A Luchon, les eaux les plus chaudes ont des concentrations en SiO_2 entre 1,2 et $1,5 \times 10^{-3}$ mole/l. En mettant en relation la température d'émergence et la teneur en SiO_2 (Fig. 19), on distingue deux séries de sources avec des comportements différents. La première série est constituée des émergences du groupe Nord, bien corrélées selon une droite de mélange dont l'extrapolation vers les eaux superficielles donne des valeurs cohérentes (10°C pour $0,1 \times 10^{-3}$ mole/l de SiO_2). Dans ce premier groupe, la concentration maximum en SiO_2 est obtenue par l'eau du Forage 1, qui est la plus représentative du fluide profond, et donne une température de 101°C pour l'équilibre avec la calcédoine et 128°C avec le quartz. En général, l'expérience a montré qu'en-dessous de 110°C les fluides sont en équilibre avec la calcédoine ; entre 110 et 180°C le quartz ou la calcédoine peuvent être présents, au-dessus il s'agit du quartz uniquement (Arnórsson, 1975 ; Michard et Fouillac, 1980). L'examen des autres géothermomètres permettra de trancher (Tableau 6).

La deuxième série de sources (groupe Sud), montre des températures d'émergence inférieures à celles du groupe Nord, mais des concentrations en SiO_2 égales voire supérieures (Fig. 19). Les points sont alignés sur une droite parallèle à la droite de mélange du groupe Nord, mais il ne peut s'agir d'un autre type de mélange. En

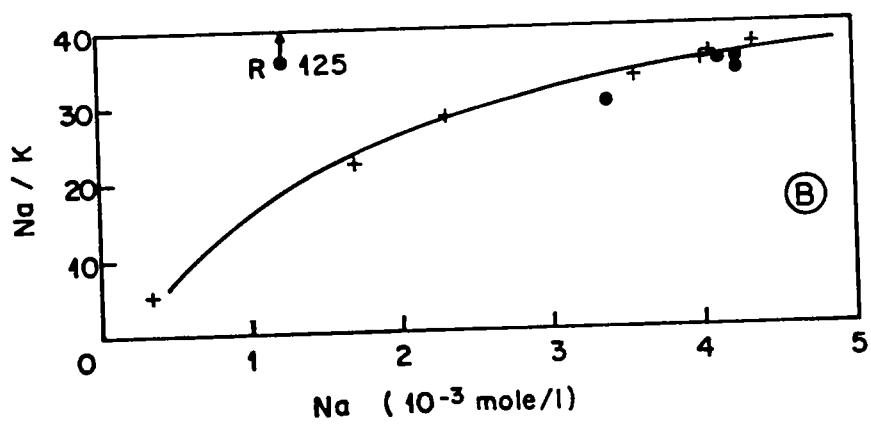
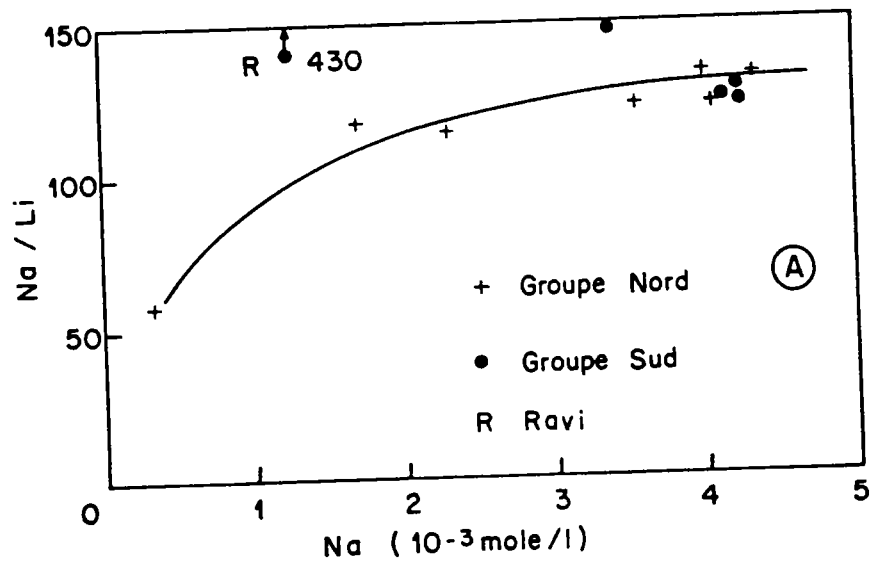


Figure 20 - Evolution des rapports Na/Li et Na/K en fonction du mélange

effet, la "composante froide" (Ravi) est déjà fortement siliceuse ($0,64 \times 10^{-3}$ mole/l), alors que la "composante chaude" (Pré I) a plus de SiO_2 que le Forage 1, et ce dernier possède davantage de caractéristiques propres au fluide profond. Ce phénomène s'explique probablement par un abaissement localisé de la température, qui provoque une hausse du pH, celui-ci augmentant le pourcentage de SiO_2 ionisée. Par conséquent, le fluide devient sous-saturé vis-à-vis de l'espèce minérale et redissout davantage de minéraux silicatés avant l'émergence.

4.7.2 - Géothermomètres à cations

Contrairement à de nombreux types d'eau thermique pour lesquels les géothermomètres T Na/Li et T Na/K donnent des résultats fortement surestimés à basse et moyenne température, les eaux sulfurées sodiques des Pyrénées montrent un excellent accord entre les géothermomètres T SiO_2 , T Na/Li et T Na/K. Des études précédentes ont mis en évidence que les rapports des cations Na/Li et Na/K peuvent être directement utilisés pour les calculs géothermométriques (Boulègue et al., 1977 ; Michard et Fouillac, 1980 ; Ouzounian et al., 1980).

Dans le cas de Luchon, les rapports Na/Li et Na/K évoluent en fonction du pourcentage de mélange. Ils sont au maximum pour les eaux les plus représentatives du fluide profond et tendent vers une asymptote lorsqu'ils sont reportés en fonction du Na (Fig. 20 A et B). Seule la source de Ravi semble faire partie d'un système différent de celui de Luchon proprement dit. Elle est fortement appauvrie en plusieurs espèces chimiques, notamment le lithium et le potassium. Les rapports de ses cations alcalins très élevés (Na/Li = 430 et Na/K = 125) sembleraient indiquer un équilibre à basse température. Si l'on prend en considération le Forage 1 et quelques eaux du groupe Nord considérées comme très semblables, on constate un accord parfait entre les géothermomètres T Na/Li et T Na/K autour de $128 \pm 2^\circ\text{C}$.

En raison de la très faible concentration en Ca des eaux sulfurées sodiques des Pyrénées, de l'équilibre atteint par la calcite et par des minéraux alumino-silicatés calciques, et finalement l'absence de CO_2 gazeux, il n'est pas possible d'utiliser le géothermomètre T NaKCa. Ce dernier a néanmoins été calculé pour les eaux de Luchon à titre indicatif, mais l'accord relatif obtenu avec les autres géothermomètres est fortuit.

TABLEAU 6

TEMPERATURES EN PROFONDEUR CALCULEES PAR LES GEOTHERMOMETRES (°C)

Echantillons ⁽¹⁾	Température	T SiO ₂ ⁽²⁾	T SiO ₂ ⁽³⁾	T Na/Li ⁽⁴⁾	T Na/K ⁽⁵⁾	T NaKCa ⁽⁶⁾		T _{18O} ⁽⁷⁾
Janvier 1984	émergence	Calcédoine	Quartz			B = 4/3	B = 1/3	(SO ₄ - H ₂ O)
Forage 1	70	101	128	127	128	114	<u>147</u>	86 + 5
Pré I	56	104	131	132	132	105	<u>147</u>	124 + 6
Pré III-4	43	104	131	129	133	99	<u>145</u>	-
Bordeu 13	49	102	130	130	132	104	<u>147</u>	-
Forage 2	65	92	120	132	129	106	<u>146</u>	-
Reine-Bayen	65	97	125	127	132	102	<u>146</u>	-
Richard-Azémar	55	88	117	132	135	86	<u>142</u>	-
Bordeu 7	38	88	117	119	142	83	144	78 + 5
Cantaloup 6	39	70	100	137	149	<u>54</u>	136	-
François 1	20	67	98	135	172	<u>55</u>	145	-
Ravi	12	59	90	58	53	<u>23</u>	82	-
Ferrugineuse	28	41	72	194	365	<u>20</u>	183	-

(1) Les échantillons sont classés par teneur en Na décroissante.

(2) Fournier (1973).

(3) Fournier and Rowe (1966).

(4) Fouillac and Michard (1981).

(5) Arnórsson et al. (1983).

(6) Fournier and Truesdell (1973) ; théoriquement, B = 1/3 doit être considéré si T NaKCa > 100°C, et B = 4/3 si T NaKCa < 100°C.

(7) Mc Kenzie and Truesdell (1977) ; les valeurs données représentent la moyenne entre les formules de Lloyd et Mizutani.

4.7.3 - Géothermomètre isotopique

Depuis quelques années, on constate un emploi croissant du géothermomètre basé sur la température d'équilibre isotopique de l'oxygène entre l'eau et le sulfate dissous (Mc Kenzie and Truesdell, 1977). Celui-ci étant totalement indépendant des géothermomètres chimiques, il est utilisé en comparaison avec les autres pour lever certaines ambiguïtés dans des zones thermales à moyenne et haute température. En France, on commence à étudier de près l'application de ce géothermomètre pour des systèmes à basse et moyenne température, ainsi que pour des eaux de types géochimiques variés (A.M. Fouillac, C. Fouillac, D. Garcia, F. Iundt, 1984, données non publiées).

Pour les eaux thermales des Pyrénées, une seule donnée existe, à Andorre, les Escaldes (Rançon et al., 1984). En raison du coût élevé des analyses, seuls trois échantillons ont été prélevés à Luchon (tableaux 4 et 6). Une température de $86 \pm 5^\circ\text{C}$ a été obtenue sur le fluide le plus caractéristique des conditions rencontrées dans le "réservoir profond" (Forage 1). Par contre, la source Pré I, considérée comme sensiblement modifiée par refroidissement lors de la remontée, atteint une température $T^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$ de $124 \pm 6^\circ\text{C}$. Cette dernière peut être considérée comme non significative en raison de l'oxydation de HS^- , mais surtout de l'augmentation de SO_4 de 0,08 à $0,21 \times 10^{-3}$ mole/l qui peut être due au mélange avec des eaux sulfatées. Une troisième source, Bordeu 7 n'atteint que $78 \pm 5^\circ\text{C}$ avec une teneur en SO_4 de $0,33 \times 10^{-3}$ mole/l.

Ces résultats ne montrent ni enrichissement ni appauvrissement en $^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$ par rapport au mélange ou à la forte augmentation du rapport SO_4/HS^- (0,09 à 0,52). Par conséquent, avant d'avoir obtenu un nombre suffisant de résultats, il semble difficile d'appliquer directement ce géothermomètre aux eaux sulfurées sodiques des Pyrénées. Néanmoins, une température identique de $85 \pm 5^\circ\text{C}$ a été trouvée à Andorre (Rançon et al., 1984). Il s'avère que l'échange isotopique de ^{18}O entre SO_4 et H_2O est un processus très lent, d'autant plus lent que la température du milieu est basse et que le pH est élevé.

Le temps nécessaire pour que l'équilibre soit atteint peut être calculé en fixant la température et le pH en profondeur (Mc Kenzie and Truesdell, 1977) :

Exemple	Conditions dans le réservoir		Temps d'équilibre
	Temp.(°C)	pH	t 99,9 % (ans)
Luchon	90	8,5	9000
	130	8	720
Champ géothermique typique de haute énergie	200	7	18

On constate donc, que la période nécessaire à l'équilibre complet de l'échange isotopique est extrêmement variable et longue, et il n'est pas possible d'affirmer actuellement que les eaux de Luchon ont atteint cet équilibre $^{18}\text{O}(\text{SO}_4) - ^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$.

Seule une datation au carbone-14 permettrait d'estimer la durée de transit souterrain de l'eau thermique. En effet, 10000 ans représentent un âge tout à fait réaliste pour les eaux souterraines profondes d'un grand bassin sédimentaire, type Dogger du Bassin Parisien. Par contre, pour des circulations en milieu fissuré avec des différences d'altitude importantes entre les zones de recharge et d'émergence, les temps de transit souterrain peuvent être beaucoup plus courts (Vuataz, 1982).

5 - SYNTHÈSE DES RESULTATS ET CONCLUSIONS

5.1 - CARACTERISTIQUES DU FLUIDE EN PROFONDEUR

Les conclusions de l'étude géochimique et géothermique du système thermominéral de Luchon permettent de donner une bonne description du fluide en profondeur. Les éléments caractéristiques sont Na, K, Li, HS, Cl, SiO_2 , B, F, NH_4 . La composition chimique globale est fixée par un équilibre entre l'eau et certains minéraux dont l'association est classique dans ces milieux : quartz, albite, adulaire, kaolinite. Ca et Mg sont maintenus à de très bas niveaux par la solubilité de minéraux de type zéolite (Ca) ou chrysotile (Mg). Seule la forme réduite du soufre est présente (HS^-). L'existence de minéraux sulfurés impose de très basses teneurs en Fe et As. La minéralisation totale est faible et le pH est alcalin. Quant à la température maximum atteinte en profondeur, elle est estimée à 128°C.

5.2 - UTILISATION DE L'EAU THERMALE A DES FINS GEOTHERMIQUES

Luchon possède incontestablement une ressource en eau chaude intéressante sur le plan de la température et du débit, pour l'utilisation d'un système intégré de balnéothérapie et de chauffage des locaux. Les forages récents ont montré que la température s'accroît sensiblement avec la profondeur. D'autre part, les 3 forages ont participé à une augmentation de 50% du débit total des sources, et cela sans pompage. Finalement, les mesures dans les piézomètres de la nappe aquifère ont révélé des décharges provenant d'émergences cachées se diffusant à la base des alluvions, phénomène fréquemment observé (Vuataz et al., 1983 et 1984). Le débit actuel connu se situe autour de $24 \text{ m}^3/\text{h}$, mais il n'est pas déraisonnable de penser que la ressource naturelle totale arrivant vers la surface sous forme d'émergences et d'écoulements dans la nappe alluviale soit beaucoup plus importante.

Précédemment, on a pu mettre en évidence que la température maximum devait approcher 130°C pour une profondeur encore inconnue, mais des valeurs de 80 à 90°C pourraient être rencontrées par un forage de quelques centaines de mètres.

De plus en plus couramment, des stations thermales utilisent leur ressource en eau chaude de manière combinée, comme par exemple Lavey-les-Bains, en Suisse. L'eau thermique est captée par un forage unique de 200 m de profondeur dans des gneiss fissurés. La température atteint 62°C en tête de puits et le débit pompé est de $25 \text{ m}^3/\text{h}$ (Zahner et al., 1974). Une partie de l'eau chaude arrive à la centrale de chauffage de la station thermique, passe dans un premier échangeur de chaleur et ressort avec une température de 35°C , la chaleur ainsi extraite servant au chauffage de plusieurs bâtiments. Ensuite l'eau thermique est utilisée dans les piscines intérieures et extérieures puis passe par un deuxième échangeur de chaleur, qui est utilisé cette fois pour le préchauffage de l'eau chaude sanitaire. Ainsi, 40% des besoins en énergie calorifique de l'établissement de cure sont fournis par cette ressource en eau thermique (Jaffé et al., 1981). Au moyen d'une pompe à chaleur, ce pourcentage pourrait être sensiblement augmenté.

5.3 - RECOMMANDATIONS POUR DES ETUDES ULTERIEURES

Un prolongement de l'étude géochimique des eaux thermales de Luchon s'avérerait utile, afin de poursuivre le recaptage des sources par le forage de nouveaux puits, ainsi que pour améliorer la compréhension des systèmes sulfurés sodiques des Pyrénées. Il est suggéré de procéder aux démarches suivantes :

1. Essai de datation de l'eau thermique avant mélange, au moyen du carbone-14, carbone-13 et du tritium. Pour analyser ce dernier paramètre, une méthode par enrichissement sera indispensable, afin d'abaisser le seuil de détection à $0,1 \pm 0,1$ UT au moins. Jusqu'à présent, on ignore totalement le temps de transit souterrain de l'eau thermique, qui peut atteindre 10^2 , 10^3 ou 10^4 ans, voire davantage. Cette donnée sera très utile pour l'avancement des études d'équilibre isotopique et de modélisation thermohydraulique.

2. Continuation de l'étude des équilibres isotopiques ^{18}O ($\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$) et ^{34}S ($\text{SO}_4 - \text{HS}$) dans les eaux et les roches, afin de tester la validité du géothermomètre $^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$.

3. Mise au point d'un modèle thermohydraulique permettant d'évaluer la profondeur du système thermal et les pertes de chaleur par conduction occasionnées lors de la remontée. Cette modélisation devrait inclure en option deux schémas de fonctionnement possibles : le premier étant une circulation "continue" en milieu fissuré, le deuxième supposant un "réservoir" en profondeur lié à une perméabilité secondaire.

4. Suivi des paramètres principaux d'un certain nombre d'émergences pendant un ou plusieurs cycles hydrologiques complets, pour mieux quantifier et différencier le mélange par dilution et les interactions eau - roche dues au refroidissement. Les paramètres à mesurer sont au moins la température, le débit, la conductivité, le sodium, le magnésium, le chlorure et le sulfate. Quant aux émergences, elles devront être au nombre minimum de trois, après une sélection judicieuse.

REMERCIEMENTS

Cette étude a été rendue possible grâce à l'active collaboration des Thermes de Luchon. Les auteurs ont le plaisir de remercier R. RIGAILL, Directeur Général des Thermes pour l'accueil qu'il leur a réservé ainsi que R. PIGASSOU, Chef des Services Techniques, pour l'efficacité de son aide. J.C. SOULE, Ingénieur BRGM à Toulouse, est également remercié d'avoir introduit les auteurs à Luchon.

BIBLIOGRAPHIE

ARNORSSON S. (1975) - Application of the silica geothermometer in low temperature hydrothermal areas in Iceland. Am. J. Sci., 275 : 763-784.

ARNORSSON S., GUNNLAUGSSON E. and SVAVARSSON H. (1983) - The chemistry of geothermal waters in Iceland. III. Chemical geothermometry in geothermal investigations. Geochim. Cosmochim. Acta, 47 : 567-577.

BOSCH B., RISLER J.J., SOULE J.C. et TERNET Y. (1981) - Etude hydrogéologique des sources minérales des thermes de Luchon. Rapport BRGM 81 SGN 006 MPY, 47 p.

BOSCH B. et SOULE J.C. (1981) - Thermes de Luchon. Etudes physico-chimiques, isotopiques et bactériologiques des eaux. Rapport BRGM 81 SGN 529 MPY, 8 p.

BOULEGUE J. (1977) - Equilibria in a sulfide rich water from Enghien les Bains, France. Geochim. Cosmochim. Acta, 41 : 1751-1758.

BOULEGUE J. (1978) - Electrochemistry of reduced sulfur species in natural waters I. The H_2S-H_2O system. Geochim. Cosmochim. Acta, 42 : 1439-1445.

BOULEGUE J. (1981) - Simultaneous determination of sulfide, polysulfides and thiosulfate as an aid to ore exploration. J. Geochem. Explor., 15 : 21-36.

BOULEGUE J., FOUILLAC C., MICHARD G. et OUZOUNIAN G. (1977) - Applications géothermiques de l'étude géochimique des eaux thermales des Pyrénées Orientales. Seminar on Geothermal Energy, Bruxelles, EUR 5920, Vol. 2 : 455-468.

CRAIG H. (1961) - Isotopic variations in meteoric waters. Science, 133 : 3465 : 1702-1703.

CRIAUD A. (1983) - Phénomènes d'oxydo-réduction et métaux en traces dans les eaux minérales carbogazeuses du Massif Central. Thèse 3e cycle, Univ. Paris VII, 181 p.

CRIAUD A. et FOUILLAC C. (1984) - Etude des eaux minérales carbogazeuses du Massif Central Français. I. Potentiel d'oxydo-réduction et comportement du fer. Soumis à *Geochim. Cosmochim. Acta*.

FOUILLAC C. (1983) - Chemical geothermometry in CO₂ - rich thermal waters. Example of the French Massif Central. *Geothermics*, 12, 2/3 : 149-160.

FOUILLAC C. and MICHARD G. (1981) - Sodium/Lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs. *Geothermics*, 10, 1 : 55-70.

FOURNIER R.O. (1973) - Silica in thermal waters : laboratory and field investigation. *Proceed. Intern. Symp. Hydrogeochemistry and Biogeochemistry, Japan, 1970, Vol. 1, Washington DC, J.W. Clark* : 122-139.

FOURNIER R.O. (1981) - Application of water geochemistry to geothermal exploration and reservoir engineering. In : L. Rybach and L.J.P. Muffler (eds), *Geothermal systems : principles and case histories*. Wiley, New-York, pp. 109-143.

FOURNIER R.O. and ROWE J.J. (1966) - Estimation of underground temperatures from the silica content of water from hot springs and wet-steam wells. *Am. J. Sci.*, 264 : 685-697.

FOURNIER R.O. and TRUESDELL A.H. (1973) - An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37 : 1255-1275.

GIGGENBACH W.F. (1974) - Equilibria involving polysulfide ions in aqueous sulfide solutions up to 240°. *Inorg. Chem.*, 13 : 1724-1730.

GOURMELON C., BOULEGUE J. et MICHARD G. (1977) - Oxydation partielle de l'hydrogène sulfuré en phase aqueuse. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 284, série C : 269-272.

GUNNLAUGSONN E. and ARNORSSON S. (1982) - The chemistry of iron in geothermal systems in Iceland. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 14 : 281-299.

JAFFE F.C., RYBACH L. and VUATAZ F.D. (1981) - Exploration for low enthalpy geothermal energy in Switzerland. UNITAR Conference on long-term energy resources, Montreal, Canada, 1979. Pitman, Boston, 3 : 1575-1589.

Mc KENZIE W.F. and TRUESDELL A.H. (1977) - Geothermal reservoir temperatures estimated from the oxygen isotope compositions of dissolved sulfate and water from hot springs and shallow drill holes. *Geothermics*, 5 : 51-61.

MICHARD G. (1977) - Modification de la répartition des espèces chimiques lors du refroidissement d'une eau thermale. *C.R. Acad. Sc. Paris*, 284, série C : 949-952.

MICHARD G. (1983) - Recueil des données thermodynamiques concernant les équilibres eaux-minéraux dans les réservoirs hydrothermaux. *Comm. Commun. Européennes, Energie*, EUR 8590 FR, 155 p.

MICHARD G. et FOUILLAC C. (1980) - Contrôle de la composition chimique des eaux thermales sulfurées sodiques du Sud de la France. In : Y. Tardy (éd.), *Géochimie des interactions entre les eaux, les minéraux et les roches*. S.A.R.L. Eléments, Tarbes : 147-166.

MICHARD G., OUZOUNIAN G., FOUILLAC C. et SARAZIN G. (1979) - Contrôle des concentrations d'aluminium dissous dans les eaux thermales. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43 : 147-156.

MICHARD G., FOUILLAC C., OUZOUNIAN G., BOULEGUE J. and DEMUYNCK M. (1980) - Geothermal applications of the geochemical study of hot springs in Eastern Pyrénées. *Advances in European Geothermal Research. Proc. 2nd Int. Sem. on Results of European Community. Geotherm. Ener. Res.*, Strasbourg : 387-395.

MICHARD G., FOUILLAC C., CRIAUD A., et PENTCHEVA E. (1984) - Geochemical study of hot alkaline water from southwest Bulgaria. Part I. Equilibria controlling major elements concentrations. In prep.

OUZOUNIAN G., MICHARD G., FOUILLAC C. et BEUCAIRE C. (1980) - Relations entre les concentrations des ions alcalins dans les eaux thermales sulfurées sodiques du Midi de la France. *Chem. Geol.*, 30 : 317-339.

PEARSON F.J. and RIGHTMIRE C.T. (1980) - Sulphur and oxygen isotopes in aqueous sulphur compounds. In : P. Fritz and J. Ch. Fontes (eds), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Vol. 1, A, Elsevier, Amsterdam, pp. 227-258.

PLUMMER L.N., TRUESDELL A.H. and JONES B.F. (1976) - WATEQ F, a Fortran IV version of WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibrium of natural waters. U.S. Geol. Surv. report, WRI 76-13, 61 p.

RANÇON J.P., PUVILLAND P. et VUATAZ F.D. (1984) - Projet géothermique des Escaldes (Andorre). Etude sous-sol. Rapport BRGM 84 SGN 116 GTH, 59 p.

ROBERTS J.D. et CASERIO M.C. (1977) - Chimie Organique Moderne. Inter Editions, Paris.

SOULE J.C. (1982) - Thermes de Luchon. Travaux de recherches hydrogéologiques. Forage de reconnaissance F1. Rapport BRGM 82 SGN 459 MPY, 16 p.

SOULE J.C. (1983) - Thermes de Luchon. Travaux de recherches hydrogéologiques. Forage de reconnaissance F2. Rapport BRGM 83 SGN 322 MPY, 17 p.

SOULE J.C. (1984) - Thermes de Luchon. Travaux de recherches hydrogéologiques. Forage de reconnaissance F3. Rapport BRGM 84 AGI 221 MPY, 14 p.

TRUESDELL A.H., NATHENSON M. and RYE R.O. (1977) - The effects of subsurface boiling and dilution on the isotopic compositions of Yellowstone thermal waters. J. Geophys. Res., 82, 26 : 3694-3704.

VUATAZ F.D. (1982) - Hydrogéologie, géochimie et géothermie des eaux thermales de Suisse et des régions alpines limitrophes. Matér. Géol. Suisse, Sér. Hydrol. 29, Kümmerly & Frey, Berne, 174 p.

VUATAZ F.D. (1983) - Hydrology, geochemistry and geothermal aspects of the thermal waters from Switzerland and adjacent alpine regions. J. Volcanol. Geotherm. Res., 19 : 73-97.

VUATAZ F.D., SCHNEIDER J.F., JAFFE F.C. and MAZOR E. (1983) - Hydrogeochemistry and extrapolation of end-members in a mixed thermal water system, Vals, Switzerland. Eclogae Geol. Helv., 76/2 : 431-450.

VUATAZ F.D., STIX J., GOFF F. and PEARSON C. (1984) - Low temperature geothermal potential of the Ojo Caliente warm springs area, northern New Mexico. Los Alamos Nat. Lab. Report, LA-10105-OBES, 56 p.

VUATAZ F.D. et CRIAUD A. (1984) - Quelques aspects de la géochimie des eaux thermales de Luchon. Comptes rendus de la réunion du BRGM Eaux Minérales et Thermales, Aix-les-Bains, Octobre 1984, 9 p.

ZAHNER P. , MAUTNER J. et BADOUX H. (1974) - Etude hydrogéologique des sources thermominérales de Lavey, d'Yverdon et de Saxon. Mem. Soc. Vaud. Sci. nat.,