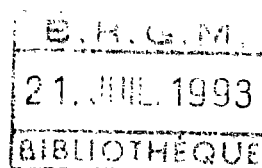




**interprétation des résultats des analyses  
isotopiques. Etude de la salinité verticale de  
l'Eocène moyen dans la zone bordelaise  
(Gironde)**

---



**Juillet 1993  
R37732**

**BRGM**  
Service Géologique National  
Département Géochimie  
B.P. 6009 - 45060 ORLEANS CEDEX 2 - France - Tél. : (33) 38 64 34 34



**interprétation des résultats des analyses  
isotopiques. Etude de la salinité verticale de  
l'Eocène moyen dans la zone bordelaise  
(Gironde)**

---

L. Chéry

Juillet 1993  
R37732

**BRGM**  
Service Géologique National  
Département Géochimie  
B.P. 6009 - 45060 ORLEANS CEDEX 2 - France - Tél. : (33) 38 64 34 34

## RESUME

A la demande de l'agence régionale Aquitaine, une étude géochimique et isotopique a été réalisée afin de tenter de définir l'origine de la minéralisation des eaux de certains des forages de la zone bordelaise, domaine minéralisé qui s'étend de Bordeaux à Langon avec une orientation SE-NW.

Cette interprétation concerne les résultats d'analyses chimiques et isotopiques de 4 campagnes de prélèvements, la première réalisée en juin 1991, la seconde en septembre 1991, la troisième en décembre 1991 et la quatrième en août 1992 ; ces campagnes intéressent 24 forages.

En l'état actuel du dossier analytique, il apparaît en première hypothèse que l'origine de l'augmentation en  $\text{SO}_4$ , Br, F, I serait associée à la dilution par des eaux météoriques d'une saumure primaire, d'origine triasique, post halite mais anté epsomite.

Les eaux de l'aquifère Eocène, eaux ayant séjourné un temps très long au sein de la matrice sablo-argileuse et/ou carbonatée, temps de résidence supérieur à 20 000 ans, auraient lessivé des saumures. L'origine de ces saumures reste à confirmer :

- soit un apport latéral par les couches salifères du Trias par l'intermédiaire du môle de Montauban,
- soit minéraux présents dans l'aquifère lui-même, au sein de la zone confinée.

## SOMMAIRE

<b>1. OUTILS UTILISES.....</b>	<b>6</b>
1.1. Résumé des modalités de traçage par les isotopes du soufre.....	6
1.2. Résumé des modalités de traçage par le carbone 14.....	8
1.2.1. Production du radiocarbone.....	8
1.2.2. Principes de la méthode.....	8
1.2.3. Unités utilisées.....	10
<b>2. MODALITES DE PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS SUR LE TERRAIN ...</b>	<b>12</b>
2.1. Modalités pour l'analyse des isotopes du soufre.....	12
2.2. Modalités pour l'analyse du carbone 14.....	12
2.2.1. Remarques préliminaires.....	12
2.2.2. Manipulation sur le terrain.....	12
<b>3. RESULTATS.....</b>	<b>13</b>
<b>4. INTERPRETATION DES RESULTATS.....</b>	<b>16</b>
4.1. Isotopes des sulfates dissous.....	16
4.2. Isotopes du carbone.....	19
4.2.1. Utilisation de modèles correctifs.....	19
4.2.2. Application numérique.....	21
4.3. Corrélations analyses isotopiques - analyses chimiques.....	26
4.3.1. Différents arguments.....	26
4.3.2. Analyses chimiques.....	27
<b>5. CONCLUSIONS.....</b>	<b>36</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>	<b>37</b>
<b>ANNEXE 1 : Calcul des équilibres carboniques.....</b>	<b>39</b>

## LISTE DES FIGURES

- Figure 1** : Evolution des teneurs isotopiques des sulfates dissous (d'après Fontes et Michelot, 1983)
- Figure 2** : Excès de radiocarbone apporté par les essais nucléaires (d'après Nydal et al, 1971)
- Figure 3** : Diagramme  $\text{SO}_4$  versus  $^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$  dans les forages étudiés
- Figure 4** : Courbe d'évolution des teneurs en  $^{34}\text{S}$  et  $^{18}\text{O}$  des évaporites marines au cours des temps géologiques (d'après Claypool et al., 1980)
- Figure 5** : Diagramme âge Carbone 14 versus conductivité dans les forages étudiés
- Figure 6** : Diagramme  $\text{HCO}_3$  versus  $^{13}\text{C}(\text{CITD})$  - Diagramme  $\text{HCO}_3$  versus âge  $^{14}\text{C}$  corrigé
- Figure 7** : Diagramme Br versus Cl
- Figure 8** : Diagramme Cl versus Br/Cl
- Figure 9** : Diagramme  $\text{HCO}_3$  versus  $\text{SO}_4$  - Diagramme  $^{13}\text{C}(\text{CITD})$  versus  $^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$

## **LISTE DES TABLEAUX**

**Tableau 1** : Résultats des analyses isotopiques

**Tableau 2** : Résultats des analyses chimiques

**Tableau 3** : Paragenèses théoriques des sels au cours de l'évaporation de l'eau de mer actuelle - In Matray (1988)

**Tableau 4** : Evaporation statique de l'eau de mer - Données Chimiques - In Matray (1988)

**Tableau 5** : Rapports des molalités dans les eaux des forages étudiés

Cette interprétation concerne les résultats d'analyses isotopiques de 4 campagnes de prélèvements, la première réalisée en juin 1991, la seconde en septembre 1991, la troisième en décembre 1991 et la quatrième en août 1992. Ces campagnes intéressent 24 forages situés dans la zone bordelaise en bordure de la Garonne.

## **1. OUTILS UTILISES**

### **1.1. RESUME DES MODALITES DE TRACAGE PAR LES ISOTOPES DU SOUFRE**

Les isotopes stables font l'objet de mesures différentielles car leurs variations relatives sont suffisamment indicatives.

On utilise la notation  $\delta$ , exprimée en parts pour mille pour avoir des chiffres plus simples :

$$\delta = [(R_{\text{échantillon}}/R_{\text{étalon}}) - 1] \times 1000$$

où R est le rapport isotopique.

Les rapports isotopiques utilisés sont  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  et  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  dans les sulfates dissous. Pour le soufre, l'étalon est le CDT (sulfure de fer, Troïlite de Canion Diablo, USA) ; pour l'oxygène, l'étalon est le SMOW (Standard Mean Ocean Water).

Le soufre est présent dans tous les milieux naturels. L'activité bactérienne est la cause première des ségrégations isotopiques entre les espèces stables les plus fréquentes du soufre. En règle générale, la biosynthèse fait appel préférentiellement aux isotopes légers des éléments. La fraction restante non métabolisée se trouve donc enrichie en isotopes lourds.

L'étude isotopique du sulfate dissous (état oxydé du soufre) ou du sulfure dissous peut rendre possible la mise en évidence des différents processus :

- oxydation de sulfures,
- réduction bactérienne,
- précipitation de minéraux sulfatés,
- dissolution d'évaporites (gypse ou anhydrite),
- précipitation de fumées ou aérosols industriels.

La figure 1 résume les processus affectant la composition isotopique des sulfates. Ces processus affectent la composition du soufre par rapport au principal réservoir, l'océan, où les teneurs isotopiques sont constantes à l'échelle d'une période géologique (état stationnaire du réservoir marin) (Longinelli, 1989) :

$$\begin{aligned}\delta^{34}\text{S} (\text{SO}_4^{2-}) &= +20 \text{ ‰} (+/- 0.5) \text{ vs CDT} \\ \delta^{18}\text{O} (\text{SO}_4^{2-}) &= +9.45 \text{ ‰} (+/- 0.15) \text{ vs SMOW}\end{aligned}$$

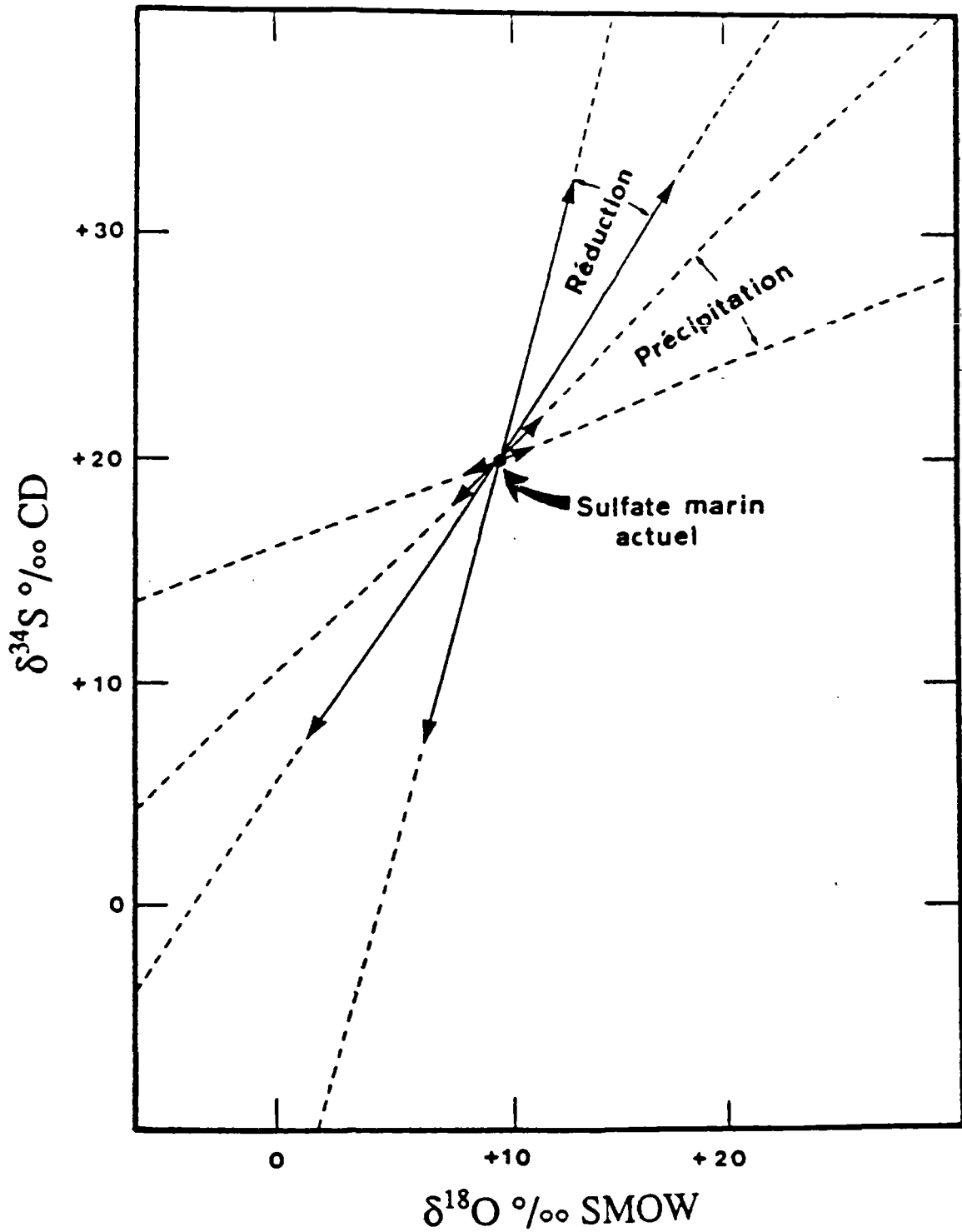


Figure 1 : Evolution des teneurs isotopiques des sulfates dissous (d'après Fontes et Michelot, 1983)



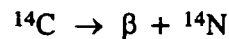
Les sulfates des aérosols marins, et donc des précipitations atmosphériques non polluées par les rejets soufrés industriels, présentent en principe les mêmes teneurs isotopiques que les sulfates océaniques. Cependant, de nombreuses pollutions perturbent ce schéma (présence de composés sulfurés volatils dans l'atmosphère). Le domaine des précipitations atmosphériques est ainsi défini :

$$\begin{aligned}\delta^{34}\text{S} (\text{SO}_4^{2-}) &= -1.4 \text{ à } +19.4 \text{ ‰ vs CDT (Rightmire et al., 1974),} \\ \delta^{18}\text{O} (\text{SO}_4^{2-}) &= +8 \text{ à } +14 \text{ ‰ vs SMOW (Mizutani et Rafter, 1969).}\end{aligned}$$

## 1.2. RESUME DES MODALITES DE TRAÇAGE PAR LE CARBONE 14

### 1.2.1. Production du radiocarbone

Le radiocarbone,  $^{14}\text{C}$ , se forme dans la haute atmosphère à partir des noyaux d'azote 14. Après oxydation, il est distribué dans le cycle du carbone sous forme de  $\text{CO}_2$ , mélangé au  $\text{CO}_2$  atmosphérique. Il se désintègre en émettant des rayons  $\beta$  :



Le  $^{14}\text{C}$  a également été produit lors des essais nucléaires et thermonucléaires. L'évolution des teneurs atmosphériques en  $^{14}\text{C}$  est comparable à celle du tritium dans les précipitations (fig. 2).

### 1.2.2. Principes de la méthode

L'utilisation du  $^{14}\text{C}$  comme radiochronomètre est fondée sur l'estimation de la décroissance radioactive par unité de temps.

Loi de décroissance radioactive :

exprimée en activité spécifique (désintégration par unité de temps et unité de masse)

$$A = A_0 e^{-\lambda t} \quad \text{où}$$

$A_0$  , activité à la fermeture du système, activité initiale,

$A$  , activité au bout du temps  $t$  ,

$t$  , temps écoulé depuis la fermeture du système (en années),

$\lambda$  , constante de désintégration radioactive

Soit encore si l'on utilise la période radioactive :

$\lambda = \text{Ln}2 / T$  ,  $T$  période radioactive ou temps de 1/2 vie de l'isotope

il vient pour le calcul de l'âge :

$$t = T / \text{Ln}2 (\text{Ln}(A_0/A))$$

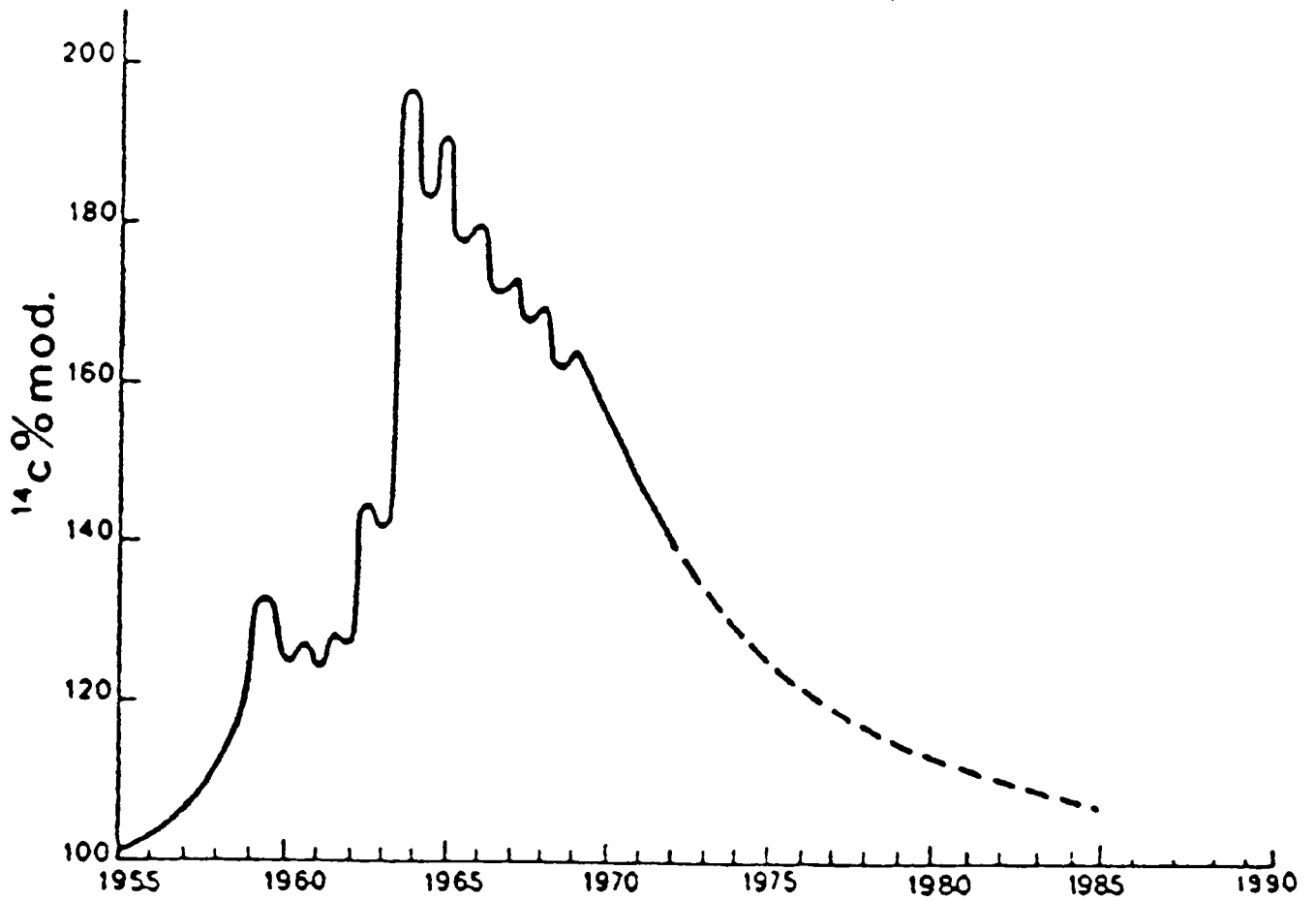


Figure 2 : Excès de radiocarbone apporté par les essais nucléaires  
(d'après Nydal et al., 1971)

La période du radiocarbone est de 5 730 ans. Ce chronomètre permet donc l'estimation de l'âge des eaux depuis l'actuel jusqu'à 40 000 ans (par opposition au tritium dont l'usage est limité à quelques dizaines d'années).

En règle générale, grâce à cette loi de décroissance radioactive, on détermine  $A_0$  avec la teneur en noyaux fils produits dans la réaction de décroissance.

Ici ce calcul est impossible ; l'azote 14 radiogénique produit est dilué à l'infini par l'azote atmosphérique et donc de ce fait inaccessible à la mesure.

Pour déterminer l'âge par la mesure de l'activité spécifique, il faudra estimer  $A_0$ , l'activité initiale du carbone dissous, dès la fermeture du système vis-à-vis de toute variation des teneurs en  $^{14}\text{C}$  autre que la décroissance radioactive (et qui pourrait conduire à une mauvaise estimation de la teneur initiale).

La pénétration du carbone dans les cycles hydrologiques se fait selon 2 voies :

- à la surface des eaux libres ( $\text{CO}_2$  dissous),
- assimilation par les plantes.

L'histoire de ce carbone se poursuit dans le sol et plus en profondeur dans la roche.

Pour calculer l'âge de ce carbone dissous, il faut estimer son activité initiale, c'est-à-dire caractériser les processus géochimiques qui l'ont affecté. Des modèles d'estimation de  $A_0$  ont été élaborés en introduisant des termes correctifs qui tiennent compte des dilutions chimiques et des échanges isotopiques, liés à d'autres sources de carbone que celle du  $\text{CO}_2$  atmosphérique. Ces modèles impliquent notamment la connaissance de la teneur en  $^{13}\text{C}$  du carbone dissous mais également une bonne connaissance de la chimie.

La teneur en  $^{13}\text{C}$  du CITD (Carbone Inorganique Total Dissous, c'est à dire ensemble des espèces carbonées en solution) est utilisée comme indice des échanges isotopiques existant entre les différents réservoirs. Les variations de teneur isotopique sont en effet la conséquence du fractionnement entre les différentes phases et les différents composés échangeant du carbone.

### **1.2.3. Unités utilisées**

#### ***Carbone 13***

Comme pour les isotopes stables du soufre, on utilise la notation  $\delta$ .

L'étalon de référence international est le P.D.B. qui est une calcite biogénique, rostre de bélemnitoïde de la *Pee Dee formation* du Crétacé supérieur de Caroline du Nord, USA (Craig, 1957).

### ***Carbone 14***

Les résultats sont exprimés en pour cent de "Carbone Moderne". Le "Carbone Moderne" est censé posséder l'activité spécifique du CO<sub>2</sub> atmosphérique avant qu'elle ne se trouve diluée par suite de l'utilisation massive de combustibles fossiles dans la deuxième moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle. L'activité du "Carbone Moderne" est égale à 0.95% l'activité au cours de l'année 1950 du standard utilisé (acide oxalique du NBS, *National Bureau of Standards*).

Ce facteur est également utilisé dans le calcul de l'âge radiométrique, âge BP (*Before Present*).

La période conventionnelle utilisée est 5568 ans, alors que la période réelle est plus proche de 5730 ans.

## **2. MODALITES DE PRELEVEMENT DES ECHANTILLONS SUR LE TERRAIN**

### **2.1. MODALITES POUR L'ANALYSE DES ISOTOPES DU SOUFRE**

Les forages ont été échantillonnés lors des quatre campagnes successives. 2 litres d'eau ont été prélevés dans des flacons en polyéthylène soigneusement bouchés.

### **2.2. MODALITES POUR L'ANALYSE DU CARBONE 14**

#### **2.2.1. Remarques préliminaires**

L'équilibre thermodynamique entre les différents composés du carbone (CO<sub>2</sub> gaz, CO<sub>2</sub> dissous, bicarbonate, carbonate) est souvent perturbé lors de l'émergence de sources minérales gazeuses.

Les conditions de prélèvement peuvent être également la cause de perturbations du système. Il faut donc veiller à faire l'analyse sur le carbone total dissous afin d'éviter d'analyser des compositions isotopiques d'une ou plusieurs formes carbonées données qui correspondraient à des compositions isotopiques acquises à la suite d'un fractionnement cinétique. L'interprétation se révélerait alors hasardeuse.

#### **2.2.2. Manipulation sur le terrain**

Le CITD est précipité par du chlorure de baryum (BaCl<sub>2</sub>) en milieu basique sous forme de carbonates.

La quantité d'eau à prélever est fonction de la teneur en ions carbonés de l'eau à échantillonner (teneur mesurée au préalable). Afin d'obtenir la quantité de précipité nécessaire à la mesure, le volume peut atteindre 100 litres, pour des eaux à faible alcalinité. Ce volume important peut être la cause de pollution importante.

Pour limiter le contact et le piégeage de CO<sub>2</sub> atmosphérique (d'activité voisine de 100%), le prélèvement s'effectue dans une cuve en PVC, sous atmosphère d'azote. Le précipité est récupéré dans un flacon soigneusement bouché.

### **3. RESULTATS**

Les analyses isotopiques ont été réalisées au BRGM, département Géochimie.

Le sulfate dissous est précipité sous forme de  $\text{BaSO}_4$  au laboratoire, après filtrations successives.

Pour l'analyse du soufre 34 des sulfates dissous, le soufre sous forme de  $\text{BaSO}_4$  subit une sulfuration. Le sulfure de Cadmium obtenu est brûlé en présence d'oxygène à  $1200^\circ\text{C}$ . Le  $\text{SO}_2$  formé est purifié par cryogénie, puis le gaz est analysé au spectromètre de masse. La précision des mesures est de  $\pm 0.3 \text{ ‰}$  pour le soufre des sulfates dissous.

Le carbone est condensé en phase liquide sous forme de benzène ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) dans une ligne de préparation. L'activité  $\beta$  du  $^{14}\text{C}$  est détectée dans un compteur à scintillation liquide. La quantité minimale de carbone nécessaire à la mesure est de 3 grammes.

Les résultats sont présentés dans le tableau 1.

Les résultats des analyses chimiques sont reportés dans le tableau 2.

Les eaux présentent un faciès bicarbonaté sulfaté sodique pour les plus minéralisées, et bicarbonaté calcique pour les moins minéralisées.

Seules sont à notre disposition pour cette étude les teneurs anioniques. Pour certains forages, la mesure du pH n'est pas connue.

Etude de la salinité verticale de l'Eocène dans le Bordelais

Nom	N°BSS	date prélèvement	$\delta^{34}\text{S}$ ‰ vs CDT $\pm 0.3$	activité $^{14}\text{C}$ %	âge conventionnel (ans)	$\delta^{13}\text{C}$ ‰ vs PDB $\pm 0.1$
Amelin	803-7X-40	campagne 2	14.4	< 0.5	> 40000	-5.6
Ayguemorte	827-7X-215	campagne 3	9.1	$0.9 \pm 0.2$	$37950 \pm 2000$	-7.3
Barbusse	803-6X-15	campagne 2	14.4	< 0.7	> 39850	-7.3
Baurech	827-8X-186	campagne 3	13.3	$2.3 \pm 0.2$	$30300 \pm 2500$	-9.6
Beauregard	779-7X-1	campagne 1	-4.9	$36.9 \pm 0.3$	$8010 \pm 125$	-16.6
Bègles 1	827-2X-5	campagne 1	14.1	$1.6 \pm 0.1$	$33220 \pm 2500$	-8.1
Bègles 3	827-2X-7	campagne 1	11.1	$0.7 \pm 0.1$	$39850 \pm 3000$	-11.2
Bellefond	827-7X-3	campagne 1	7.9	< 0.5	> 40000	-13.3
Bourbon	803-6X-18	campagne 1	13.7	$4 \pm 0.1$	$25860 \pm 2000$	-6.7
Caudrot	852-3X-92	campagne 1	13.9	< 0.5	> 40000	-5.9
Créon	828-1X-7	campagne 4	13.7	$0.8 \pm 0.2$	$38700 \pm 2400$	-9.0
Haux	852-1X-239	juin 1989	n.d.	$7.5 \pm 0.7$	$20800 \pm 800$	-7.0
Lagrange	803-6X-682	campagne 2	14.5	< 0.5	> 40000	-5.6
Landot	803-2X-222	campagne 1	12.6	< 0.5	> 40000	-7.7
Langon	852-2X-116	campagne 1	9.4	< 0.5	> 40000	-13.5
La Réole	852-4X-109	campagne 1	15.2	< 0.5	> 40000	-5.9
Le PianMedoc	803-1X-199	campagne 3	13.9	< 0.5	> 40000	-2.8
Le Tremblay	803-2X-221	campagne 2	15.1	< 0.5	> 40000	-6.1
Ludon Medoc	803-2X-1	campagne 4	14.8	$1.1 \pm 0.1$	$36100 \pm 2000$	-6.1
Macau	803-2X-256	campagne 3	13	< 0.5	> 40000	-5.5
Marègue	803-7X-425	campagne 2	14.7	< 0.4	> 40000	-5.4
Moulin Noir	803-5X-425	campagne 2	14.7	< 0.5	> 40000	-6.0
Pasteur	803-7X-402	campagne 2	13	< 0.5	> 40000	-8.9
St-Macaire	852-2X-24	campagne 1	13.5	< 1	> 37000	-9.6
Targon	828-2X-29	campagne 4	14.7	$0.8 \pm 0.3$	$39000 \pm 2730$	-7.5

Tableau 1 : Résultats des analyses isotopiques

Nom du forage	N° BSS	conductivité en $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH	T en $^{\circ}\text{C}$	Br/Cl en $10^{-3}\text{mole}$	Cl en $10^{-3}\text{mole}/\text{l}$	SO4 en $10^{-3}\text{mole}/\text{l}$	HCO3 en $10^{-3}\text{mole}/\text{l}$	F en $10^{-3}\text{mole}/\text{l}$	Br en $10^{-3}\text{mole}/\text{l}$	I en $10^{-3}\text{mole}/\text{l}$
Amelin	803-7X-40	1251		23.4	2.27	4.20E+00	4.00E+00	3.45E+00	1.32E-01	9.51E-03	5.52E-04
Ayguemorte	827-7X-215	338		26.4	2.50	3.00E-01	3.65E-01	3.05E+00	2.11E-02	7.51E-04	1.58E-04
Barbusse	803-6X-15	493		24.1	2.11	8.89E-01	7.95E-01	3.35E+00	8.42E-02	1.88E-03	3.15E-04
Baurech	827-8X-186	500	7.7	20	5.15	9.72E-01	1.08E+00	3.10E+00	4.21E-02	5.01E-03	3.94E-04
Beauregard	779-7X-1	241	6.9	22.3	2.73	5.51E-01	5.52E-02	1.95E+00	5.26E-03	1.50E-03	7.88E-05
Bègles 1	827-2X-5	990	7.6	24.3	2.13	3.05E+00	2.75E+00	3.30E+00	8.95E-02	6.51E-03	6.30E-04
Bègles 3	827-2X-7	372	7.7	24.5	2.50	4.01E-01	4.27E-01	3.00E+00	4.21E-02	1.00E-03	3.94E-04
Bellefond	827-7X-3	348		22.6	3.21	3.51E-01	3.33E-01	3.00E+00	2.11E-02	1.13E-03	2.36E-04
Bourbon	803-6X-18	1044	7.7	22.2	1.65	3.34E+00	2.70E+00	4.00E+00	1.05E-01	5.51E-03	7.09E-04
Caudrot	852-3X-92	1495	7.3	18.9	2.68	5.41E+00	4.64E+00	3.75E+00	1.32E-01	1.45E-02	6.30E-04
Créon	828-1X-7	1237		24.6	2.47	3.91E+00	3.33E+00	4.10E+00	1.16E-01	9.64E-03	5.52E-04
Haux	852-1X-239	1251	7.7	23.2	2.32	4.31E+00	3.64E+00	3.45E+00	1.16E-01	1.00E-02	6.30E-04
Lagrange	803-6X-682	941		21.9	2.81	2.76E+00	2.89E+00	3.95E+00	1.16E-01	7.76E-03	3.94E-04
Landot	803-2X-222	852		21.5	3.00	2.25E+00	2.00E+00	3.49E+00	1.00E-01	6.76E-03	5.52E-04
Langon	852-2X-116	329	7.9	19.6	4.28	3.51E-01	3.52E-01	2.95E+00	2.11E-02	1.50E-03	2.36E-04
La réole	852-4X-109	493	7.4	21.4	2.11	6.51E-01	4.22E-01	4.50E+00	5.79E-02	1.38E-03	1.58E-04
Le Fontet	852-4X-110	535	7.3	21.7		8.51E-01	5.73E-01	4.59E+00	6.84E-02		
Le Pian Medoc	803-1X-199	923	7.4	20.6	2.46	2.80E+00	2.85E+00	3.75E+00	1.00E-01	6.88E-03	3.15E-04
Le Pian Medoc	803-2X-331	1310		21.6	1.49	4.11E+00	3.59E+00	3.70E+00	1.16E-01	6.13E-03	6.30E-04
Le Tremblay	803-2X-221	997		21.1	2.80	2.95E+00	3.03E+00	3.75E+00	9.47E-02	8.26E-03	7.88E-05
Ludon medoc	803-2X-1	403		20.4	2.50	7.01E-01	3.66E-01	3.60E+00	5.26E-02	1.75E-03	7.88E-05
Macau	803-2X-256	417	7.6	20.7	4.89	6.40E-01	3.91E-01	3.75E+00	5.26E-02	3.13E-03	7.88E-05
Maregue	803-7X-425	1100		23.4	1.88	3.46E+00	4.00E+00	4.00E+00	1.21E-01	6.51E-03	6.30E-04
Moulin noir	803-5X-425	1104		21.4	1.88	3.46E+00	3.33E+00	3.75E+00	1.26E-01	6.51E-03	6.30E-04
Pasteur	803-7X-402	694		24	2.33	1.83E+00	1.72E+00	3.20E+00	8.95E-02	4.26E-03	3.94E-04
St-Macaire	852-2X-24	1034	7.6	17.5	4.55	3.35E+00	2.87E+00	3.30E+00	8.42E-02	1.53E-02	7.09E-04
Targon	828-2X-29	704	7.5	21.2	4.17	1.68E+00	1.56E+00	4.55E+00	8.42E-02	7.01E-03	7.09E-04
eau de mer					1.54	5.59E+02	2.89E+01	2.38E+00	7.50E-02	8.60E-01	5.00E-04

Tableau 2 : Résultats des analyses chimiques



## **4. INTERPRETATION DES RESULTATS**

Les résultats des analyses isotopiques sont corrélés avec les résultats des analyses chimiques, afin de caractériser l'origine des eaux, et de leur salinité, au sein des forages étudiés.

### **4.1. ISOTOPES DES SULFATES DISSOUS**

Nous avons placé les points représentatifs des échantillons dans un diagramme  $SO_4$  versus  $\delta^{34}S(SO_4)$  (fig.3). Nous avons également figuré le point représentatif de l'eau de mer.

L'ensemble des points échantillonnés possède un rapport isotopique de son sulfate dissous inférieur à celui de l'eau de mer actuelle. On observe également une ébauche de droite entre deux pôles :

- l'un représenté par l'eau de mer actuelle (+20‰ vs CDT),
- le second par les eaux du forage Beauregard, qui possède le rapport isotopique le plus appauvri de - 4.9‰ vs CDT, et également la teneur en sulfates la plus faible.

Une majorité des points forme un nuage à proximité de la valeur +13 - + 15‰ vs CDT, et regroupe les teneurs en sulfates les plus élevées, entre 1.5 et 4.6  $10^{-3}$  mole/l. Un second nuage se situe à proximité de la valeur +8 - +9‰ vs CDT avec des teneurs en sulfates relativement faibles par rapport au premier ensemble, de l'ordre de 0.4  $10^{-3}$  mole/l.

Les teneurs en isotopes lourds des sulfates évaporitiques marins montrent que des régimes permanents, différents de celui établi actuellement, ont existé dans les océans au cours des temps géologiques. De nombreuses études mettent en évidence :

- d'une part, une relative concordance entre les teneurs isotopiques de sulfates évaporitiques déposés à la même période en différents lieux,
- d'autre part des différences significatives de teneurs isotopiques liées à l'âge des dépôts.

Si l'on regarde le diagramme de l'évolution des teneurs en isotopes lourds du sulfate marin au cours des temps géologiques (Claypool et al., 1980) (fig.4), la composition isotopique mesurée dans le sulfate dissous de l'eau des forages les plus minéralisés peut être obtenue par le lessivage de dépôts d'âge Triasique (Remarque : la précision n'est pas excellente pour ce niveau géologique, peu de points existent sur la courbe d'évolution établie à l'échelle séculaire).

Si l'on souhaite confirmer de façon certaine l'origine de la minéralisation sulfatée, il serait nécessaire de mesurer la composition isotopique des dépôts eux-mêmes, pour affirmer la concordance des teneurs.

Les corrélations avec les analyses chimiques nous permettront de confirmer ou d'infirmier cette hypothèse.

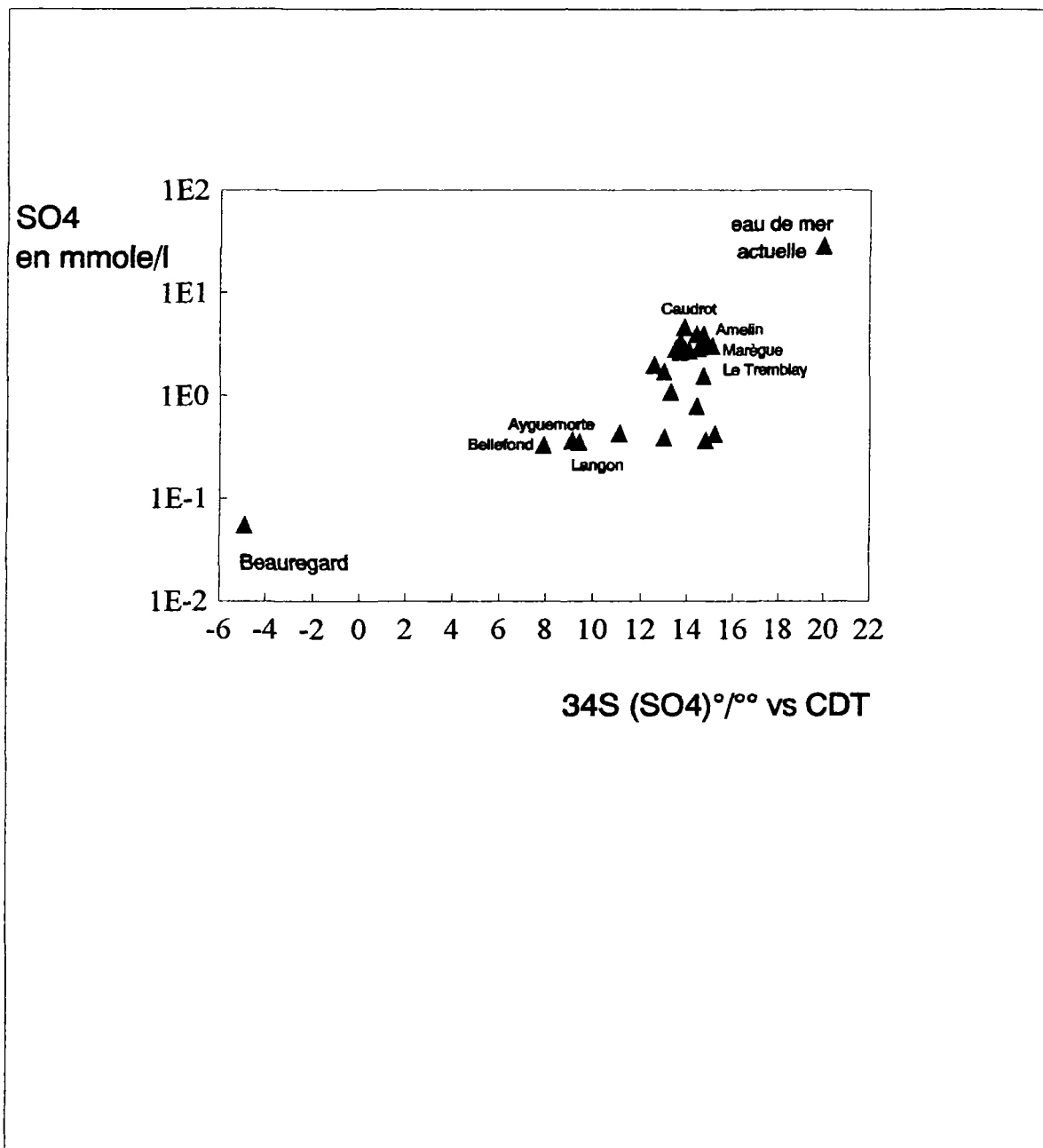


Figure 3 : Diagramme  $\text{SO}_4$  versus  $^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$  dans les forages étudiés

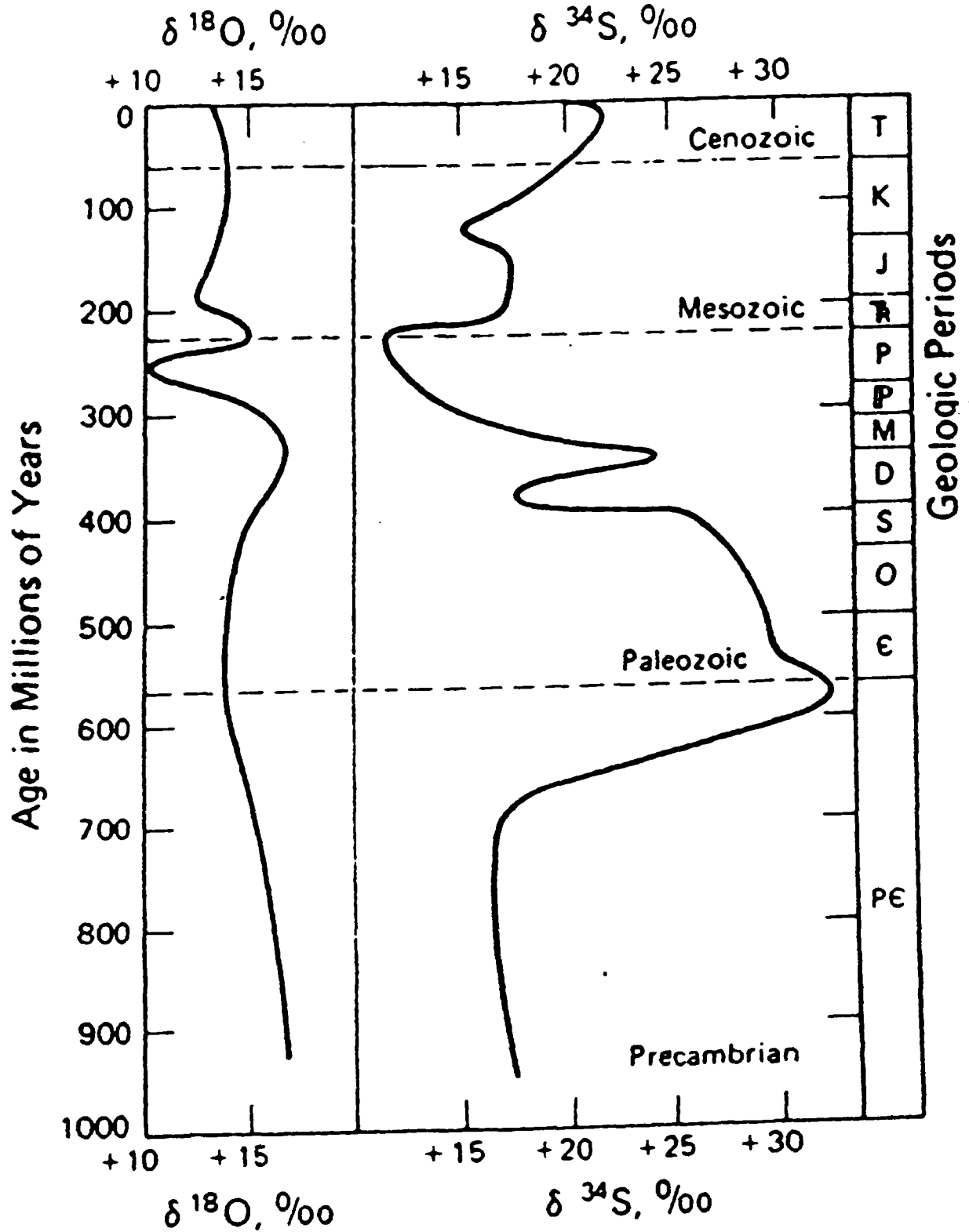


Figure 4 : Courbe d'évolution des teneurs en  $^{34}\text{S}$  et  $^{18}\text{O}$  des évaporites marines au cours des temps géologiques (d'après Claypool et al., 1980)

## 4.2. ISOTOPES DU CARBONE

Dans le cas d'eaux souterraines, la transcription d'une activité  $^{14}\text{C}$  du CITD est complexe. La notion d'âge est en fait un abus de langage. Il faut plutôt parler de distribution des temps de séjour. L'échantillon prélevé représente le mélange de multiples filets liquides élémentaires (Fontes, 1976).

La distribution des temps de séjour sera représentative du temps de transit réel, lorsque l'écoulement est décrit par un modèle de type piston-flow, c'est à dire chaque épisode de recharge se trouve stratifié au-dessus du précédent, aucun mélange n'intervenant entre les différentes contributions successives. Ce modèle n'est pas souvent applicable.

### 4.2.1. Utilisation de modèles correctifs

Les eaux des forages de l'Eocène moyen dans cette région sont minéralisées, pour la plus grande majorité, conductivités entre 400 et 1500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . La présence d'ions bicarbonates indique une interaction avec la matrice carbonatée (calcaires et sables) de l'aquifère Eocène. Elles acquièrent leur minéralisation en circulant dans ces formations de l'Eocène, mais une partie de leur minéralisation a probablement une autre origine (fortes concentrations en sulfate, brome, fluor, iode).

L'interaction des eaux avec une matrice carbonatée nécessite de prendre des précautions pour l'estimation des temps de résidence par la méthode carbone 14.

Le principe de la correction consiste à évaluer l'activité initiale à l'issue des phénomènes de dissolution de carbonate solide et des réactions d'échanges isotopiques intervenant entre le carbone inorganique total dissous (CITD) et les deux composants extrêmes du système: le carbonate solide présent dans la matrice rocheuse, d'activité nulle en carbone 14 et le  $\text{CO}_2$  du sol d'activité carbone 14 proche de celle de l'atmosphère. Ces modèles impliquent des corrections chimiques et/ou isotopiques.

De nombreux modèles existent, nous en retiendrons six pour cette présente étude :

#### **\* Modèle chimique de Tamers (Tamers, 1967)**

Le principe est basé sur le fait que la mise en solution du carbonate solide par le  $\text{CO}_2$  du sol conduit à un carbone dont l'activité en carbone 14 est la moyenne pondérée de celles des deux composants. L'activité  $^{14}\text{C}$  du CITD s'écrit après dissolution et avant tout effet de décroissance :

$$A_o = [(a + 0.5b)A_g + 0.5bA_c] / (a + b)$$

avec a et b : respectivement concentrations en  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $\text{CO}_2$  dissous) et en  $\text{HCO}_3^-$  en mole.l<sup>-1</sup>,

A<sub>g</sub> : activité  $^{14}\text{C}$  du gaz carbonique du sol,

A<sub>c</sub> : activité  $^{14}\text{C}$  du carbonate solide.

**\* Modèle isotopique de Pearson (Ingerson et Pearson, 1964)**

Le principe de la correction est fondé sur une simple équation de mélange entre du carbone gazeux actif ( $\text{CO}_2$  du sol) et du carbone minéral mort (carbone de la matrice rocheuse), en tenant compte des teneurs isotopiques.

Le bilan s'écrit sous sa forme complète :

$$A_o = [(A_g - A_c)(\delta_t - \delta_c) / (\delta_g - \delta_c)] + A_c$$

avec  $A_g$  : activité  $^{14}\text{C}$  du gaz carbonique du sol,  
 $A_c$  : activité  $^{14}\text{C}$  du carbonate solide,  
 $\delta_t$  : teneur en  $^{13}\text{C}$  du CITD,  
 $\delta_c$  : teneur en  $^{13}\text{C}$  du carbonate solide,  
 $\delta_g$  : teneur en  $^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  du sol.

*Ces deux précédents modèles correctifs prennent en compte des mélanges simples entre le carbone du sol et le carbone ancien ; ils produisent cependant des valeurs de  $A_o$  raisonnables et proches de celles obtenues à partir de modèles plus complexes.*

**\* Modèle empirique de Vogel (Vogel et Ehhalt, 1963)**

Un inventaire réalisé sur des eaux récentes du sud de l'Allemagne conduit Vogel et Ehhalt à proposer une valeur moyenne empirique de  $85 \pm 5$  % pour la distribution de l'activité initiale  $A_o$  du CITD.

**\* Modèle de Fontes et Garnier (Fontes et Garnier, 1976, 1979; Garnier et Fontes, 1980)**

Ce modèle corrige l'activité initiale dans le cas de processus de mélanges et d'échanges isotopiques incomplets. Il traite d'un mélange entre 2 sources de carbone ( $\text{CO}_2$  du sol et carbonate solide) partiellement échangées.

Il combine un bilan isotopique et un bilan chimique. L'équation mathématique s'écrit sous la forme:

$$A_o = A_o (\text{Tamers}) + K$$

$$\text{où } K = [(A_g - A_c)(\delta_t(a + b) - (a + 0.5b)\delta_g - 0.5b\delta_c)] / (\delta_g - \epsilon - \delta_c)(a + b)$$

avec  $\epsilon$ , facteur d'enrichissement isotopique, ajustable en fonction du processus isotopique dominant à prendre en considération (échange avec le gaz ou avec le solide).

Généralement, on adopte celui de l'échange entre  $\text{H}_2\text{CO}_3$  et  $\text{HCO}_3^-$ .

Si K est positif, l'échange a eu lieu effectivement avec la phase gazeuse; A<sub>o</sub> ainsi calculée est une valeur correcte.

En revanche, si K est négatif, l'échange est dominé par la phase solide et il faut recommencer le calcul avec ε entre CaCO<sub>3</sub> (carbonate solide) et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Les autres variables utilisées sont identiques à celles utilisées pour les équations précédentes.

Ce modèle existe en 2 versions, l'une traite un mélange simple entre 2 sources de carbone (le CO<sub>2</sub> biogénique et le carbonate solide) partiellement échangés (Fontes et Garnier, 1979) ; l'autre version considère que tout le carbone qui dérive du gaz du sol est totalement échangé avec lui. La première version conduit à des valeurs plus faibles que la seconde et plus représentatives du cas d'un échange avec la matrice carbonatée.

#### \* *Modèle d'Evans (Evans et al, 1979)*

L'échange isotopique intervient par dissolution/reprécipitation à saturation vis-à-vis de la calcite, en présence d'un réservoir infini de carbonate, dans lequel se dilue la teneur initiale en <sup>14</sup>C qui provient du sol. L'équation est la suivante :

$$A_o = A_g / \{[(\delta_c - \epsilon_{cb} - \delta_g) / (\delta_c - \epsilon_{cb} - \delta_t)](1 + \epsilon_{cb}/1000)\}$$

Ce modèle est relativement bien conçu pour traiter les effets d'échange avec la matrice.

#### 4.2.2. Application numérique

Les molalités en H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ont été estimées à partir de la mesure des ions bicarbonates au laboratoire (remarque : le pH des eaux étant inférieur à 9, la molalité de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> est considérée comme négligeable devant la somme H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>). En annexe 1, figurent les calculs d'équilibres des carbonates (pour certains forages, la mesure du pH n'a pas été réalisée pour certains d'entre eux ; elle a été prise arbitrairement égale à 7.7, valeur moyenne rencontrée).

- δ<sub>t</sub>, teneur en <sup>13</sup>C du CITD donnée par l'analyse,
- δ<sub>g</sub>, teneur en <sup>13</sup>C du gaz du sol prise à -21 ‰ vs PDB, valeur correspondant à un couvert végétal de type plantes à cycle Calvin-Benson (C3), classique en France,
- δ<sub>c</sub>, teneur en <sup>13</sup>C du carbonate solide prise à 0 ‰, valeur moyenne d'un carbonate marin (remarque : les résultats pourraient être affinés si l'on avait accès à cette valeur pour l'aquifère concerné dans cette étude),
- A<sub>g</sub>, activité <sup>14</sup>C du CO<sub>2</sub> du sol prise à 100 %,
- A<sub>c</sub>, activité <sup>14</sup>C du carbonate solide prise égale à 0 %.

On obtient ainsi avec ces 6 modèles de correction les résultats suivants qui permettent d'établir une "fourchette" d'âge pour chacun des forages avec un âge maximal, âge non corrigé, et un âge minimal qui correspondrait à l'âge corrigé par les différents modèles utilisés :

*Etude de la salinité verticale de l'Eocène dans le Bordelais*

Nom du forage	Activité mesurée	Ao Vogel	Ao Tamers	Ao Pearson	Ao F et G (a)	Ao F et G (b)	Ao Evans
Amelin	<0.5	85	52	27	34.6	25.6	29.45
Ayguemorte	0.9±0.2	85	52	35	40	34	38
Barbusse	<0.7	85	52	34.8	40	34	37.3
Baurech	2.3±0.2	85	52	45.7	47.7	45.5	47.4
Beauregard	36.9±0.3	85	60.4	79	73	79.8	79.8
Bègles 1	1.6±0.1	85	52.4	38.6	42.9	37.9	41
Bègles 3	0.7 ±0.1	85	52	53	53	68	55.2
Bellefond	<0.5	85	52	63	59.8	63.8	64.7
Bourbon	4 ±0.1	85	52	31.9	38.2	31.1	34.3
Caudrot	<0.5	85	55	28.1	36.7	27.3	30.1
Créon	0.8 ±0.2	85	52	42.9	45.7	42.4	45.2
Haux	7.5 ±0.7	85	52	33.3	39.2	32.5	35.8
Lagrange	<0.5	85	52	26.7	34.6	25.7	29.2
Landot	<0.5	85	52	36.7	41.5	36.1	38.8
Langon	<0.5	85	51.3	64.3	60.2	64.7	65.35
La réole	<0.5	85	53.9	28.1	36.2	27.1	30.5
Le Pian Médoc	<0.5	85	53.9	13.3	262	11.9	16.1
Le Tremblay	<0.5	85	52	29	36.3	28.2	31.4
Ludon-Médoc	1.1 ±0.1	85	52	29.1	36.3	28.2	31.3
Macau	<0.5	85	52.5	26.2	34.5	25.2	28.6
Marègue	<0.4	85	52	25.7	33.9	24.6	28.5
Moulin noir	<0.5	85	52	28.6	36	27.7	31
Pasteur	<0.5	85	52	42.4	45.4	42	44.6
St-Macaire	<1	85	52.7	45.7	48	45.5	47.1
Targon	0.8 ±0.3	85	53.1	35.7	41.2	35.1	37.9

Ce qui se traduit en terme d'âge (en années) :

	Age non corrigé	Modèle Vogel	Modèle Tamers	Modèle Pearson	Modèle F et G (a)	Modèle F et G (b)	Modèle Evans
Amelin	> 40000	> 41255	> 37300	> 31945	> 34000	> 31600	> 32740
Ayguemorte	37950	36530	32570	29350	30490	29150	30000
Barbusse	> 39850	> 38550	> 34600	> 31370	> 32520	> 31190	> 31940
Baurech	30300	29000	25060	24000	24360	24000	24300
Beauregard	8010	6700	3960	6120	5500	6200	6200
Bègles 1	33220	31910	28000	25500	26400	25400	26000
Bègles 3	39850	38550	34600	34800	34700	36800	35000
Bellefond	> 40000	> 41255	> 37300	> 38900	> 38400	> 38950	> 39000
Bourbon	25860	24550	20600	16700	18000	16500	17300
Caudrot	> 40000	> 41255	> 37750	> 32400	> 34500	> 32100	> 32900
Créon	38700	37480	33500	32000	32500	31900	32400
Haux	20800	19500	15500	12000	13300	11800	12500
Lagrange	> 40000	> 41255	> 37300	> 31900	> 34000	> 31600	> 32700
Landot	> 40000	> 41255	> 37300	> 34500	> 35500	> 34400	> 35000
Langon	> 40000	> 41255	> 37200	> 39000	> 38500	> 39000	> 39100
La réole	> 40000	> 41255	> 37600	> 32400	> 34400	> 32000	> 33000
Le Pian Médoc	> 40000	> 41255	> 37600	> 26400	> 31800	> 25450	> 27900
Le Tremblay	> 40000	> 41255	> 37300	> 32600	> 34400	> 32400	> 33200
Ludon-Médoc	36100	34900	31000	26300	28100	26000	26900
Macau	> 40000	> 41255	> 37400	> 31800	> 34000	> 31500	> 32500
Marègue	> 40000	> 43050	> 39100	> 33450	> 35700	> 33000	> 34300
Moulin noir	> 40000	> 41255	> 37300	> 32500	> 34350	> 32200	> 33150
Pasteur	> 40000	> 41255	> 37300	> 35700	> 36200	> 35600	> 36000
St-Macaire	> 40000	> 35700	> 31800	> 30700	> 31000	> 30700	30900
Targon	38785	37500	33700	30500	31700	30400	31000

Les activités mesurées approchent du bruit de fond pour la plupart des forages échantillonnés et principalement pour ceux qui présentent la plus forte minéralisation.

Les teneurs en carbone 13 montrent un enrichissement qui témoigne d'une interaction avec la matrice carbonatée de l'aquifère. On peut remarquer que cet enrichissement intervient également pour les forages qui ne captent que l'Eocène sableux. Il n'existe aucune relation entre l'âge des eaux, l'enrichissement en carbone 13, et la profondeur du forage, l'épaisseur crépinée, le faciès géologique (Eocène calcaro-sableux, Eocène à majorité calcaire, Eocène à majorité sableuse).

Le diagramme conductivité en fonction de l'âge des eaux ne montre pas de relation directe entre ces deux paramètres (fig.5).

Cependant, dans un diagramme teneur en  $\text{HCO}_3$  versus âge carbone 14, et teneur en  $\text{HCO}_3$  versus  $\delta^{13}\text{C}$  (CITD) (fig.6), on peut voir que ce sont les eaux "les plus vieilles" qui ont les teneurs en  $\text{HCO}_3$  les plus élevées et les teneurs en carbone 13 les plus enrichies, qui témoignent d'une interaction avec la matrice carbonatée de l'aquifère.



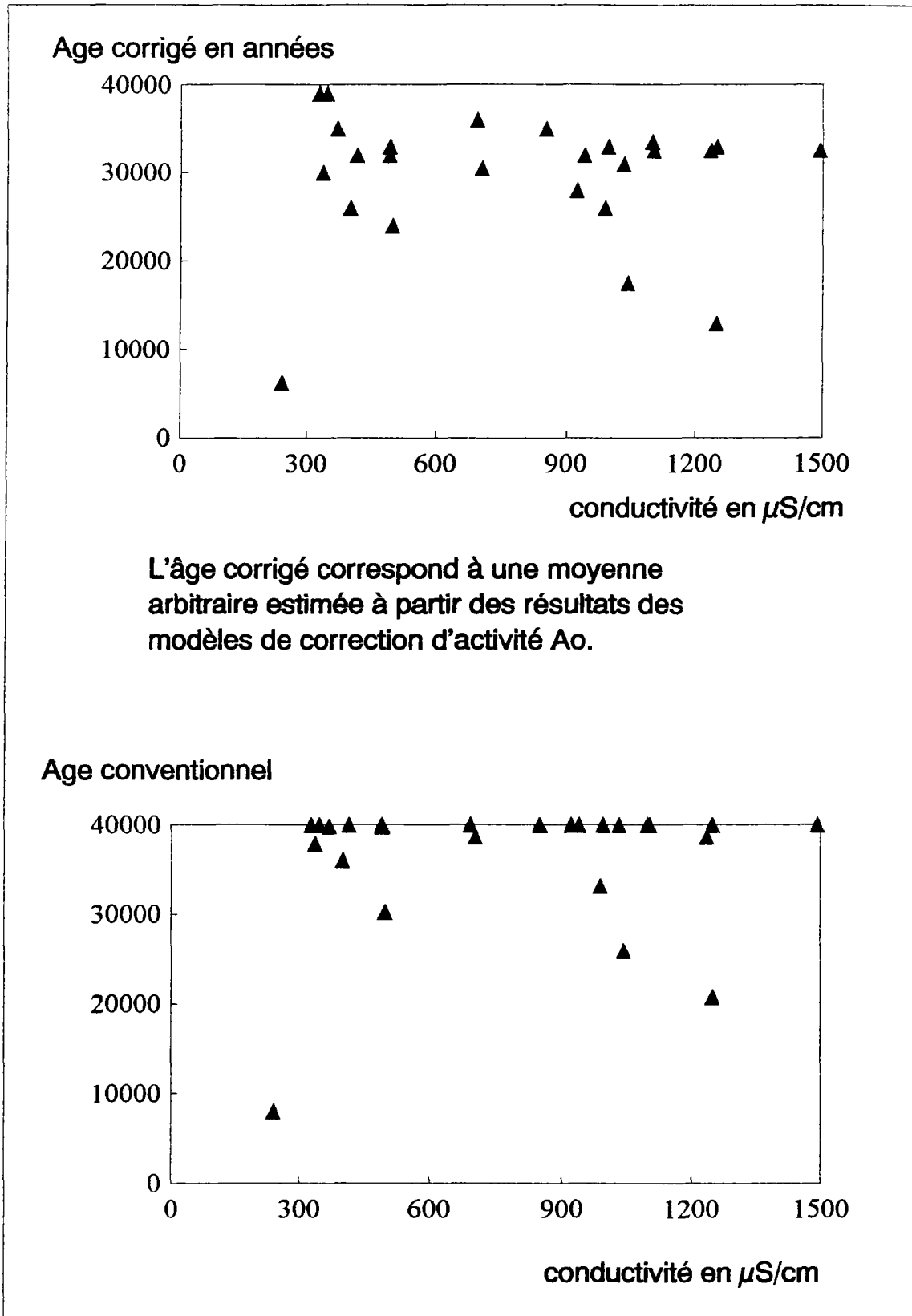


Figure 5 : Diagramme âge Carbone 14 versus conductivité dans les forages étudiés

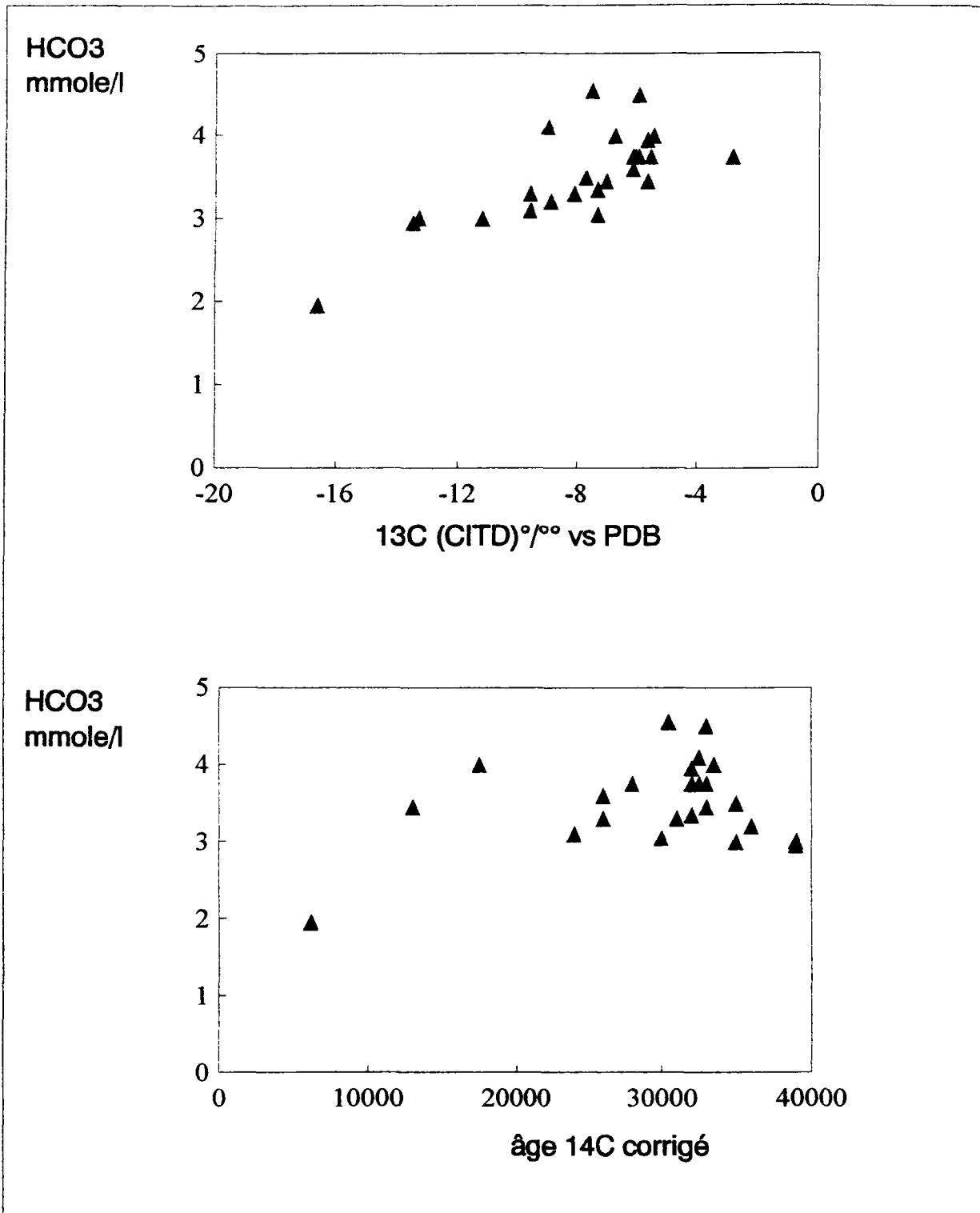


Figure 6 : Diagramme HCO<sub>3</sub> versus <sup>13</sup>C(CITD)  
Diagramme HCO<sub>3</sub> versus âge <sup>14</sup>C corrigé

Les modèles d'Evans, de Pearson et de Fontes et Garnier simplifié montrent une relativement bonne concordance pour corriger l'effet provoqué par les interactions avec la matrice carbonatée.

Les eaux des forages qui captent l'Eocène moyen dans cette zone bordelaise semblent avoir un temps de transit > 25000.

L'eau du forage de Beauregard possède un temps de résidence au sein de l'aquifère beaucoup plus court, de l'ordre de 4000 à 6000 ans. Ceci est confirmé par sa plus faible minéralisation, et par sa teneur en carbone 13 très proche de celle du CO<sub>2</sub> biogénique.

La nappe de l'Eocène est une nappe captive au niveau de la zone bordelaise. L'ensemble des eaux prélevées semble avoir un temps de transit très long dans l'aquifère, à l'exception de l'eau du forage Beauregard qui est plus récente et qui est également la moins minéralisée.

**Les modèles utilisés pour estimer l'"âge" des eaux (rappelons que l'on s'intéresse plus à l'"âge" du carbone dissous dans l'eau) sont des approximations qui donnent une évaluation des phénomènes complexes intervenant dans l'aquifère considéré. La précaution est à nouveau rappelée, puisque dans ce cas d'étude, nous avons uniquement accès à des échantillons ponctuels. Cette "datation" n'intéresse l'aquifère qu'au point analysé dans cette présente étude. De plus, cette tentative de datation a été réalisée en considérant que ces eaux ne résultaient d'aucun mélange, ce qui, on l'a vu précédemment, ne correspond pas à la réalité.**

#### **4.3. CORRELATIONS ANALYSES ISOTOPIQUES - ANALYSES CHIMIQUES**

L'intérêt de ces corrélations est de tenter de définir l'origine de la minéralisation des eaux de certains des forages de la zone étudiée. Le domaine minéralisé s'étend de Bordeaux à Langon avec une orientation SE-NW. Ce domaine stagne entre les deux axes de drainage de la Dordogne et de la Garonne. Plusieurs hypothèses sur cette zone minéralisée ont été avancées :

- 1- invasion marine actuelle ou ancienne,
- 2- zone de confinement (ancienne ligne de rivage, eaux résiduaire marines),
- 3- transfert par drainance de niveaux plus minéralisés,
- 4- apport de flux de matières minérales dissoutes,
- 5- stratification verticale au sein de l'Eocène moyen de la qualité des eaux.

##### **4.3.1. Différents arguments**

La nappe du Crétacé sup., soubassement de l'Eocène, est une nappe d'eau douce (20 à 35 mg/l de chlorure), peu minéralisée, qui est en communication hydraulique avec l'Eocène inférieur.

Il existe une zone argilosableuse à calcarogréseuse, au sein de l'Eocène, favorable à des confinements, et qui correspond à une zone qui sépare le domaine continental du domaine marin. Dans ce domaine lagunaire, certains auteurs ont signalé la présence de matière organique (lignite), de sulfures (sédimentation lagunaire de confinement entre des apports continentaux à l'Est et marins de plateforme à l'Ouest). D'autres parlent de zones de haut fond (mangroves, évaporites).

Il n'existe pas de relation entre la minéralisation des eaux et le faciès capté par les différents forages (Eocène sableux ou calcaire). De même, il n'existe aucune relation entre le débit de pompage et la minéralisation des eaux. La salinité affecte verticalement et horizontalement la quasi-totalité de l'aquifère. Les concentrations en sulfates de ces eaux augmentent 5 fois plus vite que la minéralisation totale.

Il existe au SE de cette zone minéralisée, une structure qui met au contact les couches salifères du Trias et du Lias avec les terrains du Secondaire et de l'Eocène (môle de Montauban) (présence de sulfates dissous liés à la présence d'un faciès à gypse et anhydrite dans les roches fissurées du Trias moyen et supérieur).

#### **4.3.2. Analyses chimiques**

##### ***Remarque préliminaire :***

Les ions chlorure et bromure occupent une place très importante dans l'étude de la chimie des eaux car ce sont des espèces peu réactives lors des interactions eau-roche, et qu'ils ont le plus souvent un comportement proche dans le cycle géochimique (on parle d'ions conservatifs). La seule situation de fractionnement entre le chlore et le brome intervient lors de la cristallisation de minéraux évaporitiques. Dans un milieu favorable d'un point de vue hydrologique (confinement, faible vitesse de circulation), une solution aqueuse se concentre par évaporation et va précipiter des sels dissous.

La composition ionique de l'eau de mer semble être restée constante au cours du Phanérozoïque ; cette constatation provient de la grande similitude des séquences évaporitiques anciennes, et de l'absence de minéraux non évaporitiques qui limitent la possibilité de variation de la composition chimique de l'eau, au cours du Phanérozoïque. La composition moyenne actuelle de l'eau de mer est connue, ainsi que celle au cours de son évaporation, et notamment au début des différents stades de précipitation des principaux sels.

Ainsi, les variations de Br et Cl peuvent être utilisées pour déduire l'origine des eaux.

Le rapport des molalités Br/Cl de l'eau de mer actuelle est relativement constant, du fait du temps de séjour très long de ces ions dans les masses d'eau océaniques. Au cours de l'évaporation, le rapport Br/Cl reste fixe jusqu'à ce que la halite (NaCl) précipite. A ce stade, le brome reste préférentiellement en solution et ainsi le rapport Br/Cl augmente. Ce comportement est également suivi par Li, I, B qui se concentrent jusqu'au point ultime de l'évaporation. Le tableau 3 présente les paragenèses des sels au cours de l'évaporation de l'eau de mer. Le tableau 4 présente les données chimiques lors de cette évaporation.

Paragenèses théoriques des sels au cours de l'évaporation de l'eau de mer actuelle à 25°C dans le système  $\text{Na}^+ - \text{K}^+ - \text{Ca}^{2+} - \text{Mg}^{2+} - \text{Cl}^- - \text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$  (d'après HARVIE et al., 1980), comparées aux observations naturelles du ZEICHSTEIN II (d'après PIERRE, 1982).

	CRISTALLISATION COMPLETE	CRISTALLISATION FRACTIONNEE	PARAGENESES OBSERVEES SUR ZEICHSTEIN II
Zone $\text{CaSO}_4$	Ca G  H + A Gl + H + A	Ca G A H + A Gl + H	A H + A Gl + H + A
Zone $\text{MgSO}_4$	P + H + A E + P + H + A Hx + P + H + A Ks + P + H + A	P + H B + P + H E + P + H K + E + P + H K + P + H K + H Ks + K + P + H	P + H + A   Ks + P + H + A
Zone KCl	C + Ks + P + H + A C + Ks + H + A	C + Ks + H	C + Ks + P + H + A C + K + H + A
Zone $\text{MgCl}_2$	B + C + Ks + H + A	B + C + Ks + H + A	

Ca : Calcite	$\text{CaCO}_3$
G : Gypse	$4[\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}]$
A : Anhydrite	$4[\text{CaSO}_4]$
H : Halite	$4[\text{NaCl}]$
Gl : Glauberite	$4[\text{Na}_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_4, 2\text{H}_2\text{O}]$
P : Polyhalite	$4[\text{K}_2\text{MgCa}_2(\text{SO}_4)_4, 2\text{H}_2\text{O}]$
B : Bloedite	$2[\text{Na}_2 \text{Mg}(\text{SO}_4)_2, 4\text{H}_2\text{O}]$
E : Espomite	$4[\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}]$
K : Kainite	$4[\text{K}_4\text{Mg}_4\text{Cl}_4(\text{SO}_4)_4, 11\text{H}_2\text{O}]$
Hx : Hexahydrate	$8[\text{MgSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}]$
Ks : Kieserite	$4[\text{MgSO}_4, \text{H}_2\text{O}]$
C : Carnallite	$12[\text{KMgCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}]$
B : Bischofite	$2[\text{MgCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}]$

Tableau 3 : Paragenèses théoriques des sels au cours de l'évaporation de l'eau de mer actuelle. In Matray (1988)

Evaporation statique de l'eau de mer actuelle

Données Chimiques exprimées en  $\text{mg.l}^{-1}$  de solution  
Données isotopiques exprimées en ‰ vs SMOW d'après PIERRE (1982)

- 0 eau de mer
- 1 début de précipitation de la calcite
- 2 début de précipitation du gypse
- 3 début de précipitation de la halite
- 4 début de précipitation de l'epsomite
- 5 début de précipitation de la sylvite
- 6 début de la précipitation de la carnallite
- 7 début de précipitation de la bischofite

0 à 3 : d'après ZHEREBTSOVA et VOLKOVA (1966) ; HERRMANN *et al.* (1973).

3 à 7 : d'après VALYASHKO (1956) ; ZHEREBTSOVA et VOLKOVA (1966) ; COLLINS (1969) ;  
IVANOV et VORONOVA (1972) ; NADLER et MARGARITZ (1980) et PIERRE (1982).

	masse volumique	$\text{Cl}^-$	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$
0.0	1,026	19477	0,18	10835	389	0,121	1303	410	8,04
0.1	1,049	38920	0,23	21300	785	0,131	2620	785	15,09
0.2	1,061	47430	0,50	25900	1006	0,181	3311	1006	20,13
0.3	1,082	64920	0,66	35900	1330	0,223	4330	1320	20,27
1.0	1,106	84940	0,90	46100	1690	0,286	6190	1450	29,61
2.0	1,131	107837	1,19	59727	2217	0,600	7590	1040	35,51
2.1	1,204	175660	1,41	95100	3610	0,866	13360	450	35,71
3.0	1,225	184740	1,75	98172	3730	1,654	16127	303	42,21
3.1	1,235	186610	2,50	80500	5930	1,918	27540	210	36,55
3.2	1,247	185180	3,45	65600	7730	2,091	35540	178	31,37
4.0	1,270	209334	8,45	25857	17716	5,528	68910	45	10,92
5.0	1,290	223944	16,64	22060	25930	9,410	72910	0	0,00
6.0	1,305	257607	20,48	15007	17030	7,000	85738	0	0,00
7.0	1,325	304617	24,51	8148	861	6,000	108782	0	0,00

	$\text{B(OH)}_3$	$\text{SO}_4^-$	$\text{Br}^-$	I(total)	$\delta^{18}\text{O}$	$\delta^2\text{H}$
0.0	28	2726	67	0,063	.0	.0
0.1	46	5140	121		1.2	5.0
0.2	69	6470	153		2.4	10.0
0.3	81	9090	188		3.6	15.0
1.0	105	11280	255	0,816	4.8	20.0
2.0	141	13325	396		6.2	27.0
2.1	186	19140	479	1,083		
3.0	266	25000	800	2,454		
3.1	487	36930	840			
3.2	718	36410	1064	3,133		
4.0	1328	60388	3594	3,642	5.0	- 6.0
5.0	1962	56053	4773	5,290		
6.0	2096	35391	5298	4,470	2.6	-27.0
7.0	3045	27070	7380	5.035		

Tableau 4 : Evaporation statique de l'eau de mer - Données chimiques  
In Matray (1988)

### Diagramme Br versus Cl

La figure 7 présente les teneurs en Br en fonction des teneurs en Cl dans les eaux des forages étudiés. Nous avons reporté sur cette figure le point représentatif de l'eau de mer, et les points représentatifs des stades de précipitation de la Halite et de l'Epsomite. On observe nettement une tendance linéaire pouvant être assimilée à un mélange de type binaire, entre :

- 1 pôle d'eau peu minéralisée, représenté par le forage de Beauregard,
- 1 pôle marin, eau de mer et sels cristallisés .

Les points s'alignent le long de cette droite, plus ou moins correctement si l'on regarde le schéma supérieur. La dilution par de l'eau d'origine météorique d'une eau d'origine marine peut être assimilée à une droite de pente 1.

Le tableau 5 présente les rapports des molalités de Br, I, F, SO<sub>4</sub> avec Cl.

Les rapports molaires Br/Cl dans les eaux des forages étudiés sont tous supérieurs à celui de l'eau de mer (égal à  $1.55 \cdot 10^{-3}$ ), indiquant un excès de Brome. Les plus élevés atteignent la valeur de 4 à  $5 \cdot 10^{-3}$  (forages de Langon, Macau, St-Macaire, Targon, Baurech). Ces valeurs s'insèrent entre le rapport obtenu au premier stade de précipitation de la halite (rapport de  $1.9 \cdot 10^{-3}$ ) et le premier stade de précipitation de l'epsomite (rapport de  $7.6 \cdot 10^{-3}$ ).

Le premier terme du mélange peut être attribué à une eau météorique infiltrée à travers les terrains de la zone considérée (alluvions quaternaires, Eocène) et au contact desquels s'effectue la concentration ionique observée par exemple dans le forage de Beauregard.

Le pôle concentré peut être expliqué par une dilution d'une saumure mère de halite n'ayant pas encore déposé l'epsomite. Dans un diagramme Cl versus Br/Cl (fig.8), les points s'alignent verticalement plus près de la position de la halite que de celle de l'epsomite. La situation des points en bas du diagramme représente la dilution par rapport à l'eau initiale.

Cette dilution serait d'un facteur 1000 par rapport à la saumure originelle.

Si l'on essaie de faire un bilan à partir des chlorures :

saumure primaire saturée vis-à-vis de la halite, Cl s = 185 g/l  
eau météorique, Cl m = 10 mg/l

Le bilan des chlorures s'écrit :

$$\text{Cl eau du forage étudié} = x \text{ Cl m} + (1-x) \text{ Cl s}$$

Exemple : pour le forage le plus minéralisé : Caudrot (cond =  $1495 \mu\text{S/cm}$ )  
x = le calcul de x donne 99 % d'eau météorique et 1 % de solution concentrée

En vérifiant avec le brome, on aboutit bien à une valeur de brome compatible avec une solution d'origine marine ayant commencé à déposer de la halite, pour le pôle concentré.

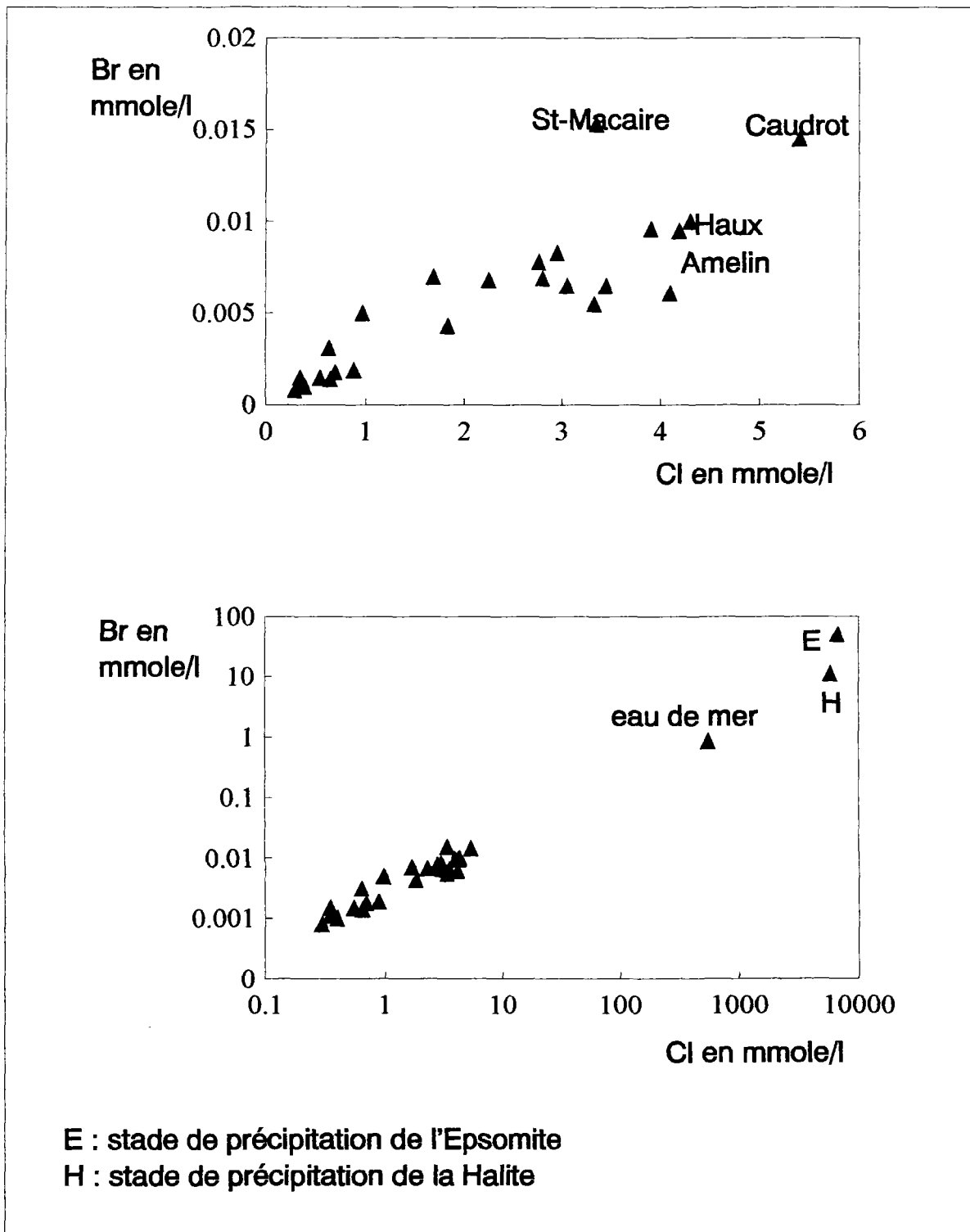


Figure 7 : Diagramme Br versus Cl



Nom du forage	Br/Cl 10 <sup>-3</sup> mole	SO <sub>4</sub> /Cl 10 <sup>-3</sup> mole	I/Cl 10 <sup>-3</sup> mole	HCO <sub>3</sub> /Cl 10 <sup>-3</sup> mole	F/Cl 10 <sup>-3</sup> mole
Amelin	2.27E+00	9.52E-01	1.31E-04	8.22E-01	3.14E-02
Ayguemorte	2.50E+00	1.22E+00	5.25E-04	1.02E+01	7.01E-02
Barbusse	2.11E+00	8.95E-01	3.55E-04	3.77E+00	9.48E-02
Baurech	5.15E+00	1.11E+00	4.05E-04	3.19E+00	4.33E-02
Beauregard	2.73E+00	1.00E-01	1.43E-04	3.54E+00	9.56E-03
Bègles 1	2.13E+00	9.00E-01	2.06E-04	1.08E+00	2.93E-02
Bègles 3	2.50E+00	1.07E+00	9.84E-04	7.49E+00	1.05E-01
Bellefond	3.21E+00	9.50E-01	6.74E-04	8.56E+00	6.01E-02
Bourbon	1.65E+00	8.08E-01	2.13E-04	1.20E+00	3.15E-02
Caudrot	2.68E+00	8.59E-01	1.17E-04	6.93E-01	2.43E-02
Créon	2.47E+00	8.53E-01	1.41E-04	1.05E+00	2.96E-02
Haux	2.32E+00	8.46E-01	1.46E-04	8.01E-01	2.69E-02
Lagrange	2.81E+00	1.05E+00	1.43E-04	1.43E+00	4.19E-02
Landot	3.00E+00	8.87E-01	2.45E-04	1.55E+00	4.44E-02
Langon	4.28E+00	1.00E+00	6.74E-04	8.41E+00	6.01E-02
La réole	2.11E+00	6.48E-01	2.42E-04	6.91E+00	8.89E-02
Le Fontet	nd	6.73E-01	nd	5.39E+00	8.04E-02
Le Pian Medoc	2.46E+00	1.02E+00	1.12E-04	1.34E+00	3.57E-02
Le Pian Medoc	1.49E+00	8.74E-01	1.53E-04	9.01E-01	2.82E-02
Le Tremblay	2.80E+00	1.03E+00	2.67E-05	1.27E+00	3.21E-02
Ludon medoc	2.50E+00	5.23E-01	1.12E-04	5.13E+00	7.51E-02
Macau	4.89E+00	6.11E-01	1.23E-04	5.86E+00	8.22E-02
Maregue	1.88E+00	1.16E+00	1.82E-04	1.16E+00	3.50E-02
Moulin noir	1.88E+00	9.64E-01	1.82E-04	1.09E+00	3.66E-02
Pasteur	2.33E+00	9.40E-01	2.16E-04	1.75E+00	4.90E-02
St-Macaire	4.55E+00	8.57E-01	2.11E-04	9.84E-01	2.51E-02
Targon	4.17E+00	9.28E-01	4.22E-04	2.70E+00	5.01E-02
Eau de mer	1.53E+00	5.20E-02	9.00E-04	2.60E-03	nd

Tableau 5 : Rapports des molalités dans les eaux des forages étudiés

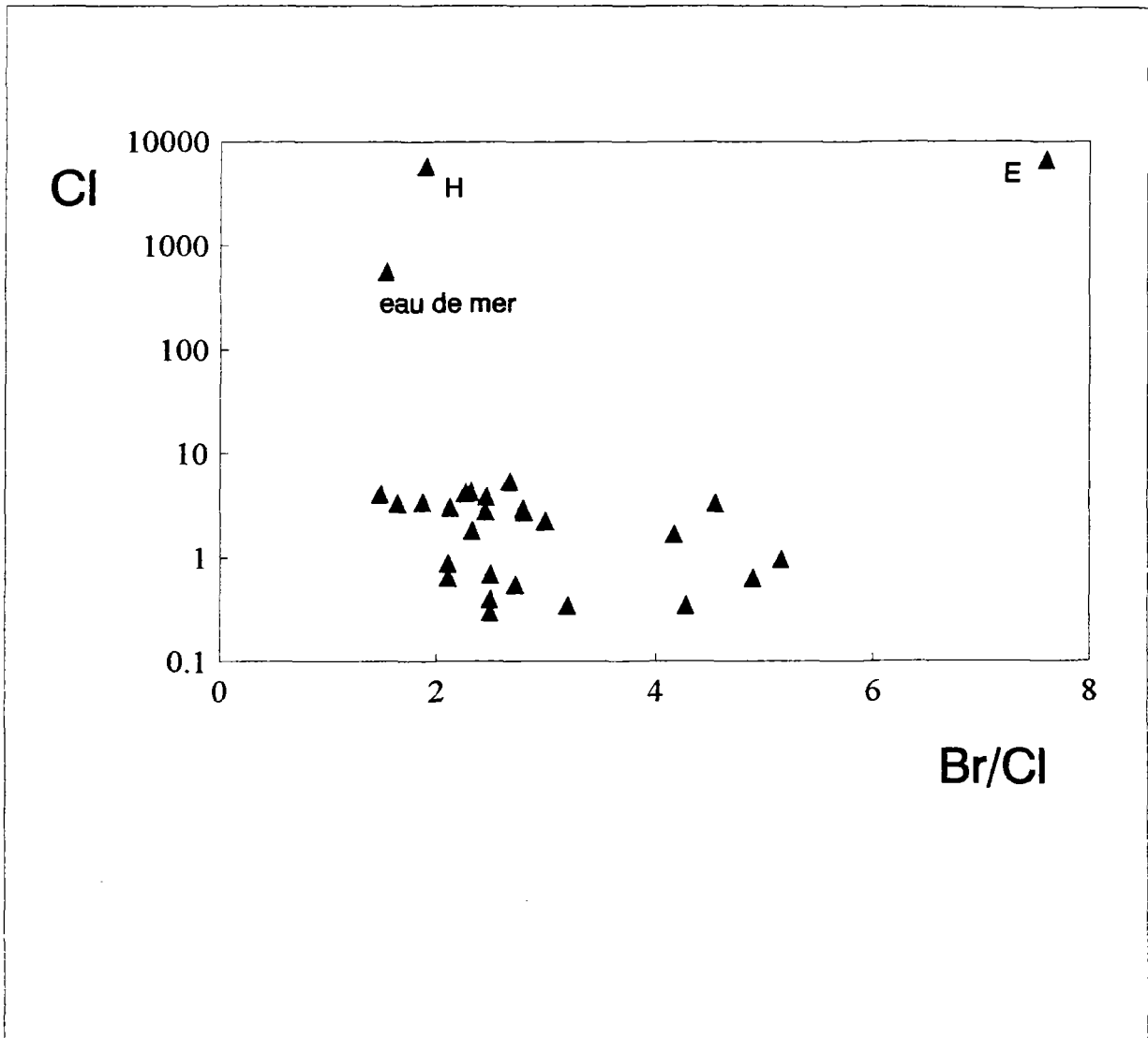


Figure 8 : Diagramme Cl versus Br/Cl

Les données chimiques ne permettent pas d'aller plus loin, il faudrait des analyses complètes pour tenter de vérifier cette hypothèse en terme de bilan de l'ensemble des ions majeurs.

Il reste à vérifier la présence réelle de halite, soit au niveau de l'Eocène, soit au niveau du Trias présent au niveau du môle de Montauban.

Les analyses des rapports isotopiques réalisées sur les sulfates dissous indiquaient (cf 4.1 ) plutôt une origine triasique, qui est confirmée par un rapport Br/Cl très proche de ceux obtenus dans le trias du bassin de Paris (Matray, 1988).

En résumé, en première approche, la minéralisation obtenue dans les eaux des forages étudiés dans la zone bordelaise peut être expliquée par une dilution par des eaux météoriques au niveau des aires de recharge d'une saumure primaire évoluée d'origine triasique (post halite mais anté epsomite).

#### ***Diagramme $\text{HCO}_3\text{-SO}_4$ .***

La figure 9 présente les teneurs en  $\text{HCO}_3$  en fonction des teneurs en  $\text{SO}_4$  dans les eaux des forages étudiés. On observe très nettement que pour une gamme de teneurs en  $\text{HCO}_3$  très voisines entre 3 et 5  $10^{-3}$  mole/l, les concentrations en sulfates évoluent fortement, de 0.5 à 5  $10^{-3}$  mole/l. Ceci renforce l'hypothèse d'un apport différent pour la minéralisation en ions sulfates. Dans le schéma du bas, sont reportées les teneurs en  $\delta^{13}\text{C}$  du CITD par rapport au  $\delta^{34}\text{S}$  des sulfates dissous.

L'évolution décrite dans les paragraphes précédents est à nouveau présente :

- un pôle d'eau peu minéralisée avec une teneur en  $\delta^{13}\text{C}$  proche de celle du  $\text{CO}_2$  biogénique et un  $\delta^{34}\text{S}$  du sulfate dissous négatif qui correspond à une eau très différente des autres eaux prélevées,
- un pôle d'eaux très minéralisées avec une teneur en  $\delta^{13}\text{C}$  enrichie et des teneurs en  $\delta^{34}\text{S}$  des sulfates dissous proches de celles de sulfates sédimentaires.

L'origine du sulfate de l'eau du forage de Beauregard peut être attribuée à l'oxydation de sulfures (sulfures d'origine biologique ou issus de minéraux sulfurés). Le sulfate des eaux plus minéralisées peut être attribuée à la dilution par des eaux météoriques d'une saumure primaire, d'âge triasique, en première approximation.

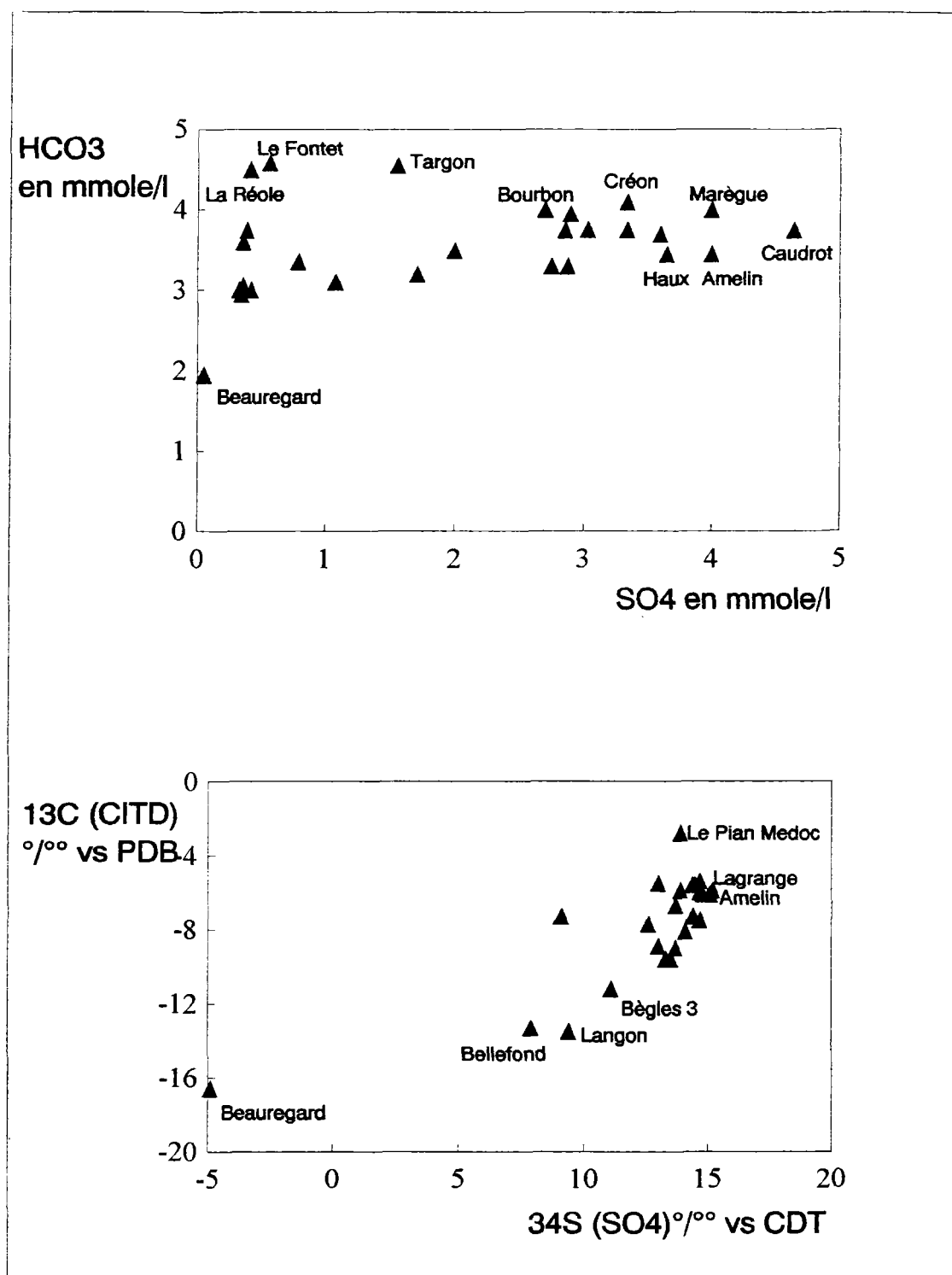


Figure 9 : Diagramme HCO<sub>3</sub> versus SO<sub>4</sub> - Diagramme <sup>13</sup>C (CITD) versus <sup>34</sup>S (SO<sub>4</sub>)

## **5. CONCLUSIONS**

En l'état actuel du dossier analytique, il apparaît en première hypothèse que l'origine de l'augmentation en  $\text{SO}_4$ , Br, F, I serait associée à la dilution par des eaux météoriques d'une saumure primaire, d'origine triasique, post halite mais anté epsomite.

Les eaux de l'aquifère Eocène, eaux ayant séjourné un temps très long au sein de la matrice sablo-argileuse et/ou carbonatée, temps de résidence supérieur à 20 000 ans, auraient lessivé des saumures. L'origine de ces saumures reste à confirmer :

- soit un apport latéral par les couches salifères du Trias par l'intermédiaire du môle de Montauban,
- soit minéraux présents dans l'aquifère lui-même, au sein de la zone confinée.

La présence de halite resterait donc à vérifier. Une analyse chimique et isotopique, réalisée sur ce dépôt de halite, confirmerait la provenance et les hypothèses avancées.

Toutefois, il serait intéressant de posséder une chimie complète (anions, cations et traces) pour mieux préciser l'origine de la minéralisation, et identifier l'ensemble des mécanismes à l'origine de cette minéralisation. Il est en effet impossible de réaliser un bilan ou des calculs de spéciation aqueuse, sans la connaissance des cations majeurs, d'éléments traces particuliers, et d'une bonne connaissance des paramètres physico-chimiques mesurés in-situ.

## **BIBLIOGRAPHIE**

**CLAYPOOL, HOLSER, KAPLAN, SAKAI and ZAK, 1980** - The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulphate and their mutual interpretations. *Chem. Geol.*, 28, 199-260.

**CRAIG H., 1957** - Isotopic standard for carbon and oxygen, and correction factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 12, 133-149.

**EVANS G.V., OTLET R.L., DOWNING A., MONKHOUSE R.A. and RAE G., 1979** - Some problems in the interpretation of isotope measurements in United Kingdom aquifers. In *Isotope hydrology*, 78, vol.II, Vienna, IAEA, 679-708.

**FONTES J.Ch., 1976** - Isotopes du milieu et cycles des eaux naturelles : quelques aspects. Thèse doct.es Sciences, Univ. Paris VI, 208 p.

**FONTES J.Ch. et GARNIER J.M., 1976** - Correction des activités apparentes en  $^{14}\text{C}$  du carbone dissous : estimation de la vitesse des eaux des nappes captives. In *Reunion annuelle des Sciences de la terre*. Paris, SGF, 77, 4 p.

**FONTES J.Ch. and GARNIER J.M., 1979** - Determination of the initial  $^{14}\text{C}$  activity of the total dissolved carbon : a review of the existing models and a new approach. *Water Resources Research*, 15,2, 399-413.

**FONTES et MICHELOT, 1983** - Stable isotope geochemistry in groundwater systems from Stripa. In *Geochemical and Isotope Characterization of The Stripa Groundwater*. Progressreport. Stripa Project, I.R. 83-01, SKBF/KBS, Stockholm, 74-14.

**GARNIER J.M. et FONTES J.Ch., 1980** - Hydrochimie, géochimie des isotopes du milieu et conditions de circulation dans la nappe captive des sables astiens (Hérault). *Revue BRGM*, 2è série, 3, 199-214.

**INGERSON E. and PEARSON F., 1964** - Estimation of age and rate of motion of groundwater by the  $^{14}\text{C}$  method. In Miyake Y. and KOYAMA T. eds. *Recent researches in the field of hydrosphere, atmosphere and nuclear geochemistry*. Tokyo, Maruzen : 263-283.

**LONGINELLI A., 1989** - Oxygen 18 and sulphur 34 in dissolved oceanic sulphate and phosphate. In *Handbook of environmental isotope geochemistry (vol.3) The marine environment (A)*. Fritz and Fontes eds., Elsevier, 219-249.

**MATRAY J.M., 1988** - Hydrochimie et géochimie isotopique des eaux de réservoir pétrolier du Trias et du Dogger dans le bassin de Paris. Thèse 3é cycle, Univ. Paris XI, Orsay, 120 p.

**MIZUTANI Y. and RAFTER T.A., 1969** - Oxygen isotopic composition of sulfates, 5. Isotopic composition of sulfate in rain water, Gracefield, New Zealand. N.Z.J. Sci., 12, 69-80.

**RIGHTMIRE C.T., PEARSON F.J., BACK W., RYE R.O., and HANSHAW B.B., 1974** - Distribution of sulphur isotopes of sulphates in groundwaters from the principal artesian aquifer of Florida and the Edwards aquifer of Texas, USA, In Isotopes techniques in groundwater hydrology; IAEA, Vienna, 191-207.

**TAMERS M.A., 1967** - Radiocarbon ages of groundwater in an arid zone unconfined aquifer. In Isotope Techniques in the hydrological cycle, American Geophysical Union Monograph, 11, 143-152.

**VOGEL J.C. and EHHALT D., 1963** - The use of carbon isotopes in groundwater studies. In Radioisotopes in hydrology, Vienna, IAEA, 383-395.

**A N N E X E 1**

**CALCUL DES EQUILIBRES CARBONIQUES**



CALCULS EQUILIBRES DES CARBONATES

pour un coef. d'activitè H2CO3 moyen = 0,9

Site		T°C	pH	mHCO3 èq/l	mCO32- èq/l	mH2CO3 èq/l	log pCO2 (pCO2 atm.)	mCITD
le trembla	1	21.1	7.7	3.75E-03	0.00E+00	1.59E-04	-2.4	3.91E-03
macau	2	20.7	7.6	3.75E-03	0.00E+00	2.01E-04	-2.3	3.95E-03
maregue	3	23.4	7.7	4.00E-03	0.00E+00	1.64E-04	-2.3	4.16E-03
moulin noi	4	21.4	7.7	3.75E-03	0.00E+00	1.58E-04	-2.4	3.91E-03
pasteur	5	24	7.7	3.20E-03	0.00E+00	1.30E-04	-2.4	3.33E-03
st-macaire	6	17.5	7.6	4.55E-03	2.60E-04	2.57E-04	-2.2	5.07E-03
barbusse	1	24.1	7.7	3.35E-03	0.00E+00	1.36E-04	-2.4	3.49E-03
bellefond	2	22.6	7.7	3.00E-03	0.00E+00	1.24E-04	-2.5	3.13E-03
caudrot	3	18.9	7.3	3.75E-03	0.00E+00	4.13E-04	-2.0	4.16E-03
lagrange	4	21.9	7.7	3.95E-03	0.00E+00	1.65E-04	-2.4	4.12E-03
landot	5	21.5	7.7	3.49E-03	0.00E+00	1.47E-04	-2.4	3.64E-03
langon	6	19.6	7.9	2.95E-03	2.60E-04	8.07E-05	-2.7	3.29E-03
la réole	7	21.4	7.4	4.50E-03	0.00E+00	3.79E-04	-2.0	4.88E-03
le fontet	8	21.7	7.3	4.59E-03	0.00E+00	4.84E-04	-1.9	5.07E-03
le pian me.	9	20.6	7.4	3.75E-03	0.00E+00	3.19E-04	-2.1	4.07E-03

Site		T°C	pH	mHCO3 eq/l	mCO32- eq/l	mH2CO3 eq/l	log pCO2 (pCO2 atm.)	mCITD
AMELIN	1	23.4	7.7	3.45E-03	0.00E+00	1.41E-04	-2.4	3.59E-03
AYGUEMORTE	2	26.4	7.7	3.05E-03	0.00E+00	1.20E-04	-2.4	3.17E-03
BAURECH	3	20	7.7	3.10E-03	0.00E+00	1.34E-04	-2.5	3.23E-03
BEAUREGARD	4	22.3	6.9	1.95E-03	0.00E+00	5.12E-04	-1.9	2.46E-03
BEGLES 1	5	24.3	7.6	3.30E-03	0.00E+00	1.68E-04	-2.3	3.47E-03
BEGLES 3	6	24.5	7.7	3.00E-03	0.00E+00	1.21E-04	-2.5	3.12E-03
BOURBON	7	22.2	7.7	3.99E-03	0.00E+00	1.66E-04	-2.3	4.16E-03
CREON	8	24.6	7.7	4.10E-03	0.00E+00	1.65E-04	-2.3	4.26E-03
HAUX	9	23.2	7.7	3.45E-03	0.00E+00	1.42E-04	-2.4	3.59E-03
LUDON MEDOC	10	20.4	7.7	3.60E-03	0.00E+00	1.54E-04	-2.4	3.75E-03
TARGON	11	21.2	7.5	4.55E-03	0.00E+00	3.05E-04	-2.1	4.85E-03