

## Apport du traçage isotopique naturel à l'étude des circulations d'eaux en milieu cristallin

**MOHAMED KRIMISSA, JEAN-LUC MICHELOT**

*Université de Paris-Sud, CNRS-URA 723 Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie  
Isotopique, Orsay, France*

**LAURENCE CHERY, CHRISTIAN FOUILLAC**

*BRGM, Bureau de Recherches Géologiques et Minières, Direction de la Recherche,  
Orléans, France*

**JEAN FRANÇOIS ARANYOSSY**

*ANDRA, Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs, Fontenay-aux-Roses,  
France*

**Résumé** Les systèmes géothermaux en milieux granitiques peuvent constituer par certains aspects des analogues naturels pour les études liées à l'isolation géologique des déchets toxiques. Le présent travail vise à comprendre le fonctionnement hydrogéochimique des circulations d'eaux dans ce type de milieu. Plusieurs traceurs géochimiques et isotopiques naturels ont été testés dans ce but sur 34 sources et forages appartenant à treize systèmes hydrothermaux de la zone axiale cristalline des Pyrénées: chimie des éléments majeurs et certains éléments en traces, traceurs d'origine de l'eau ( $^2\text{H}$  et  $^{18}\text{O}$ ), traceurs d'origine de la minéralisation ( $^{13}\text{C}$  du carbone inorganique total dissous,  $^{34}\text{S}$  dans les sulfures et les sulfates dissous,  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ), et traceurs de temps ( $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$  et  $^{36}\text{Cl}$ ). L'apport de ces différents traceurs dans l'étude de ce type de milieu est discuté.

### INTRODUCTION

De longue date, des études géochimiques et isotopiques ont été menées pour comprendre les cycles hydrogéochimiques et les circulations d'eaux en milieux granitiques. Ces études, d'un intérêt fondamental évident, ont été aussi largement justifiées par les intérêts appliqués au cours des deux dernières décennies. En effet, les granitoïdes sont des milieux envisagés pour le dépôt de produits toxiques, notamment les déchets de haute activité de l'industrie nucléaire. L'eau est le principal vecteur susceptible de libérer les radioéléments contenus dans les colis de stockage et de les transférer vers la biosphère. La connaissance de ses interactions avec l'encaissant granitique et de ses temps de transit revêt donc un intérêt particulier. Plusieurs traceurs géochimiques et isotopiques naturels ont été utilisés dans ce but, sur une sélection de systèmes géothermaux pyrénéens:

*Traceurs de temps de résidence:*

- Tritium (période: 12.43 ans, Unterweger *et al.*, 1980), marqueur des temps de résidence de 0 à 40 ans.
- Carbone-14 (période:  $5730 \pm 30$  ans, Godwin, 1962) marqueur des temps de résidence jusqu'à environ 40 000 ans.

- Chlore-36 (période:  $3.01 \pm 0.04 \times 10^5$  ans, Endt & Van der Leun, 1973), marqueur potentiel des temps de résidence jusqu'à 1 Ma.

#### *Traceurs d'origine des eaux et des sels dissous:*

- Par l'interprétation des teneurs ioniques, et en particulier des teneurs en ions réputés "conservés" (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>).
- Par l'interprétation des mesures des isotopes stables de la molécule d'eau, oxygène-18 et deutérium, afin de préciser certaines données sur le régime de ces eaux thermales, en particulier leur origine, leur mode d'alimentation, et leur altitude de recharge.
- Par l'interprétation des mesures de l'isotope radioactif de la molécule d'eau, le tritium, en terme d'indicateur de mélange avec des eaux superficielles récentes.
- Par l'étude de la composition isotopique des sulfates et des sulfures dissous, qui complétera la compréhension de l'acquisition du chimisme des eaux.

## RESULTATS

Trente-quatre échantillons (sources et forages) ont été prélevés sur treize stations thermales, le long de la chaîne axiale des Pyrénées. Leur sélection a été réalisée à partir des données antérieures par une analyse statistique multidimensionnelle de ces données (Krimissa, 1995). Les critères utilisés ont été l'absence de tritium, les teneurs faibles en magnésium (contribution d'eau superficielle froide inférieure à 1%), des teneurs élevées en sodium, et dans une moindre mesure les teneurs élevées en sulfures, et faibles en sulfates.

### Origine de l'eau

L'étude des isotopes stables de la molécule d'eau (Krimissa *et al.*, 1993, 1994) montre que les eaux étudiées sont d'origine météorique (précipitations d'influence océanique et/ou méditerranéenne selon la localisation géographique du système thermal), sans aucun effet paléoclimatique (Fig. 1). Les eaux sont probablement rechargées sous des conditions climatiques similaires à celles qui règnent actuellement. Aucun enrichissement en isotopes lourds correspondant à une évaporation ou à un échange géothermique entre l'eau et les roches encaissantes n'a été mis en évidence.

### Origine de la minéralisation

Les résultats de la présente étude, comme et les travaux antérieurs (Boulègue *et al.*, 1977; Ouzounian, 1978; Michard *et al.*, 1979; Fouillac, 1980; Michard, 1980; Ouzounian *et al.*, 1980; Michard et Roekens, 1983; Michard, 1990; Alaux-Négré, 1991), témoignent de la remarquable homogénéité de certains paramètres physico-chimiques pour l'ensemble des eaux étudiées: faible minéralisation, pH basiques, potentiels d'oxydoréduction négatifs, composition cationique dominée par le sodium et très faibles concentrations en magnésium.

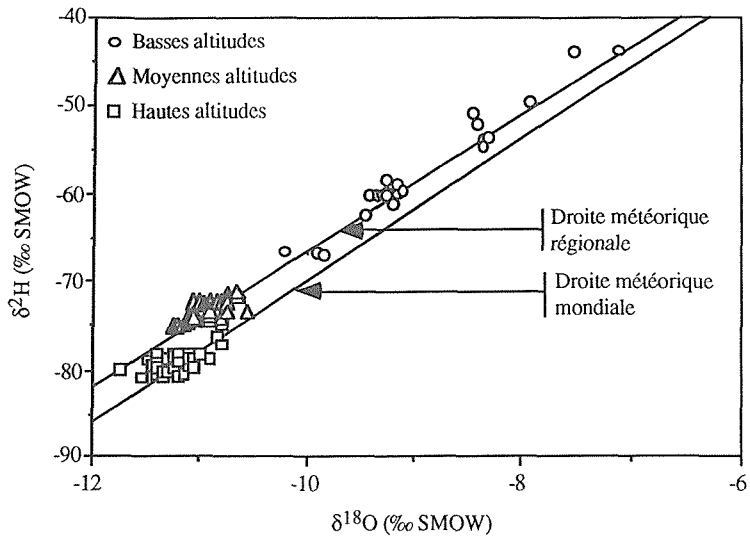


Fig. 1 Relation deutérium/oxygène-18.

Le faciès chimique des eaux, acquis principalement par interaction avec la roche cristalline est dans la plupart des cas de type Na-HCO<sub>3</sub>-CO<sub>3</sub>. Ce faciès devient pour les eaux relativement plus minéralisées Na-Cl ou encore Na-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub> pour les eaux affectées par des mélanges. Le faciès chimique de type Na-Cl est associé à l'intensité d'interaction eau-roche, conséquence des températures d'interaction élevées (Krimissa, 1995).

Les rapports Br/Cl (Fig. 2) et les teneurs en chlore-36 (Krimissa *et al.*, 1995) s'accordent sur l'origine autochtone des chlorures. Les teneurs en chlore-36 mesurées dans les eaux correspondent aux rapports d'équilibre séculaire calculés pour les différentes roches rencontrées dans la zone axiale (Fig. 3, Krimissa, 1995).

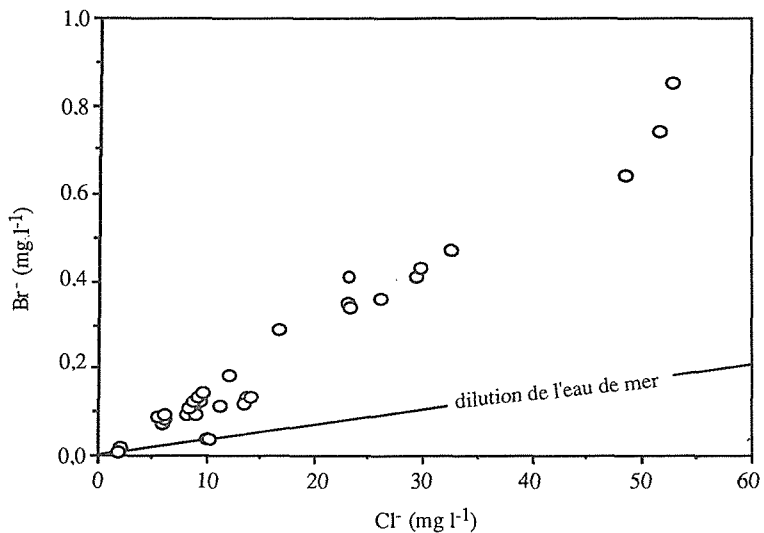


Fig. 2 Relation Br/Cl.

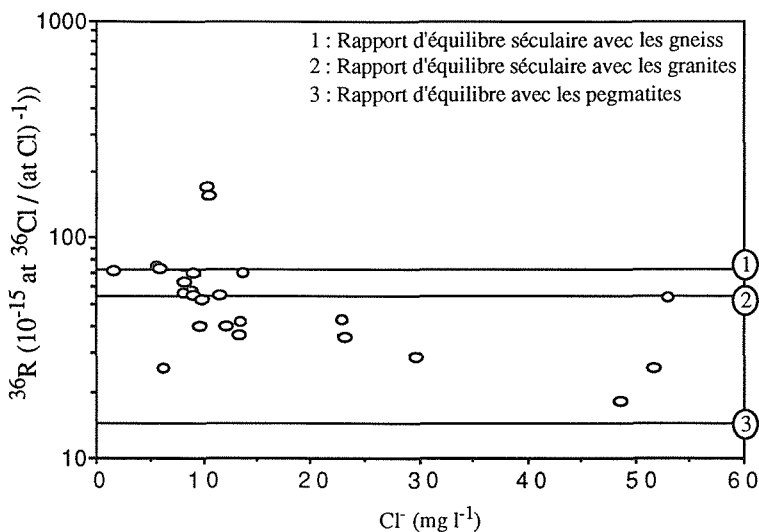


Fig. 3 Relation  $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}_{\text{total}}-\text{Cl}^-$ .

Le chlorure en solution provient d'un mélange entre un chlorure d'origine météoritique et un chlorure autochtone dérivant de la roche.

L'étude isotopique des composés du soufre (Fig. 4) montre que ceux-ci sont acquis d'une part à partir des sulfates d'origine météoritique (au moment de l'infiltration) et d'autre part, par oxydation de la pyrite, principalement par l'oxygène moléculaire dissous, au cours de l'infiltration du fluide. Dans le réservoir et/ou au cours de la remontée des eaux vers les émergences, en milieu anoxique, le sulfate ainsi produit est en partie réduit sous forme de sulfure. Cette réduction s'effectue selon un processus comparable à une distillation de Rayleigh, en système géochimique fermé pour le soufre, c'est-à-dire sans apport majeur en sulfates, ni perte importante en sulfures. Les traces du phénomène de réduction sont conservées dans les circuits acheminant les eaux en surface, ce qui témoigne de circulations des eaux relativement rapides lors de la remontée (ceci étant confirmé par des températures qui restent élevées à l'émergence). Les sulfures peuvent cependant être partiellement ré-oxydés lorsque les eaux subissent des mélanges avec des eaux superficielles oxygénées.

### Temps de résidence, "âge" des eaux

L'étude des isotopes stables a montré l'absence d'effet paléoclimatique et d'effet géothermique, ce qui est en faveur de temps de résidence relativement courts.

L'absence de tritium a été observée pour l'ensemble des eaux minérales, n'ayant pas subi de mélange avec des eaux superficielles. Ces eaux sont donc rechargées avant la période des essais thermonucléaires aériens.

L'étude des teneurs en chlore-36 ne permet pas une interprétation en terme d'âge des eaux, puisque le chlorure est d'origine autochtone. Les seules indications de temps concernent deux forages où une composante récente de mélange a été datée à environ une vingtaine d'années grâce à la présence dans ces eaux de chlore-36

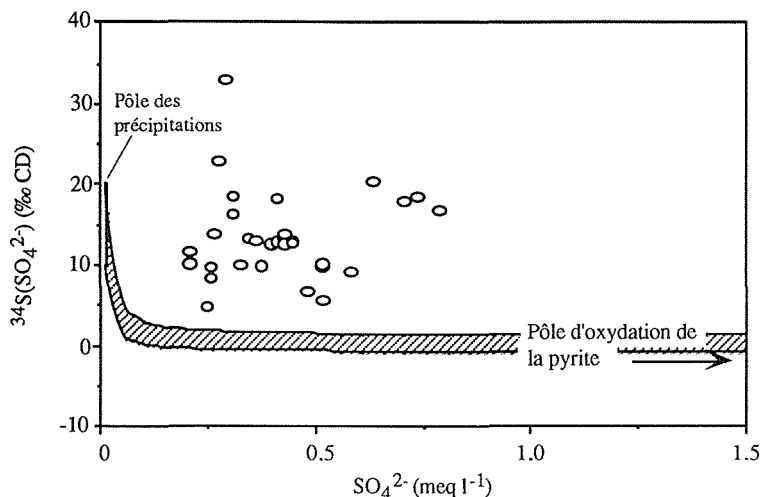


Fig. 4 Relation  $^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})/\text{SO}_4^{2-}$ .

d'origine nucléaire. Ce mélange était indétectable par la mesure du tritium, qui se révèle un traceur moins sensible dans cette gamme de valeurs.

Les teneurs en isotopes du carbone reflètent souvent la mise en solution de carbonates secondaires dont on ignore les activités en carbone-14 et les teneurs en carbone-13. La connaissance de ces teneurs aiderait à la compréhension du comportement de ces isotopes et à une estimation précise des temps de résidence. Dans tous les cas, il est très probable que les eaux ont des temps de résidence inférieurs à la gamme de temps accessible par le radio chronomètre carbone-14.

L'hypothèse d'une équilibration entre l'eau et les sulfates dissous, bien que perturbée par les phénomènes de réduction, et d'oxydation ultérieure éventuelle par mélange avec des eaux superficielles, n'est pas improbable. L'équilibre entre l'oxygène-18 de l'eau et des sulfates dissous dépend de la température et du pH. Le temps de demi-réaction de cet équilibre peut être calculé (Lloyd, 1968; Pearson & Rightmire, 1980), et ainsi permettre une estimation de l'âge des eaux, ou du moins du temps de résidence du sulfate en solution. Pour les eaux des Pyrénées, les âges obtenus avec cet "outil" sont souvent du même ordre de grandeur que ceux estimés par le radio-chronomètre carbone-14. Il faut cependant nuancer par le fait que la réaction peut être accélérée lorsque des réactions de type rédox se produisent au sein du système. De plus, une très lourde incertitude pèse sur l'estimation des temps de demi-équilibration (voir Chiba & Sakai, 1985).

## CONCLUSION

### Le tritium

Traceur intime de la molécule d'eau, cet outil apporte une information sur la présence de fluides récents au sein du système, évidemment capitale dans le cadre d'un stockage de produits toxiques.

Nous avons vu cependant que la sensibilité de ce traceur dans les très faibles teneurs est discutable. Il apporte cependant une information au moins qualitative, préalable nécessaire à l'application des autres traceurs.

### **Les isotopes stables de l'eau**

Ce sont les meilleurs traceurs d'origine de l'eau, puisque constitutifs de la molécule d'eau. Les indications qu'ils apportent peuvent parfois être interprétées en terme de paléohydrologie et paléoclimatologie et donc d'âge. Cependant, ces effets paléoclimatiques peuvent être masqués par d'autres effets thermiques associés à des différences d'altitudes de recharge, ou éventuellement à des recharges préférentielles saisonnières.

### **Le carbone-14**

L'utilisation de ce radio-chronomètre nécessite une connaissance parfaite de l'origine du carbone en solution, puisqu'il donne des indications sur le temps de résidence du carbone dans le système, et non pas directement sur le temps de résidence de l'eau. Ceci est important à signaler, notamment, lorsque l'on met en évidence les importantes interactions existant entre l'eau et la roche, dans ce type de système. Les teneurs en isotopes du carbone peuvent être "perturbées" dans un système granitique par la mise en solution de carbonates, au niveau des fractures, ou par d'autres processus ( $\text{CO}_2$  issu de l'oxydation de matière organique, présence de calcites hydrothermales, émanations de  $\text{CO}_2$  profond). Ceci implique la mesure des activités carbone-14 et des teneurs en carbone-13 de toutes les sources possibles. Dans le cas des systèmes pyrénéens, les eaux ont vraisemblablement des temps de résidence inférieurs à la gamme accessible par le radio-chronomètre carbone-14, et il reste possible en poursuivant l'acquisition de paramètres complémentaires d'estimer plus précisément des "âges". Cela est évidemment impossible pour des systèmes où les activités carbone-14 deviennent nulles.

### **Le chlore-36**

L'utilisation de ce traceur nécessite la détermination de la (ou des) source(s) d'une part du chlorure, et du chlore-36 en solution, par l'emploi des teneurs ioniques, de rapports caractéristiques (tel le rapport  $\text{Br/Cl}$ ), de la mesure des isotopes stables d'espèces pouvant avoir la même origine que les chlorures (comme par exemple les sulfates aqueux), et éventuellement de la mesure des isotopes stables du chlorure ( $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ ) qui peuvent compléter la connaissance de l'origine de la salinité. Ces données doivent être complétées par la caractérisation (mesure ou estimation) des teneurs en chlore-36 des différentes sources possibles de chlorure (notamment la détermination de la composition chimique des différentes roches du système, pour l'estimation de la production profonde de chlore-36). Le système pyrénéen a montré l'étendue de variation à l'échelle régionale des rapports d'équilibre séculaire estimés.

Lorsque le chlorure est d'origine autochtone, la phase de datation est impossible. Les teneurs en chlore-36 restent des traceurs d'origine de salinité. En revanche, si le chlorure en solution est d'origine extérieure à la formation granitique (chlorure d'origine sédimentaire, marine, ou marine modifiée), la datation est envisageable mais implique une très bonne précision analytique sur plusieurs mesures.

Les teneurs en chlore-36 peuvent également fournir des résultats comparables à ceux obtenus avec le tritium. En effet, le chlore-36 d'origine anthropique a été produit lors des essais nucléaires réalisés entre 1952 et 1958. Il est, à la différence du tritium, actuellement absent dans l'atmosphère en raison de la courte durée du cycle du chlorure dans ce dernier. Il présente une meilleure sensibilité pour identifier une faible composante d'eau contemporaine dans une eau souterraine (exemple des eaux thermales de la station de Molitg-les-Bains dans le système pyrénéen). Malgré le coût et la relative difficulté de préparation des échantillons, la méthode est à développer pour lever les incertitudes éventuelles obtenues par la méthode tritium, et donc vérifier l'absence de circulations récentes au sein du système.

### **Les isotopes stables des sulfates aqueux et le temps de réaction d'un échange isotopique sulfate dissous-eau**

L'examen des teneurs en isotopes lourds des sulfates (et éventuellement des sulfures) fournit des informations précieuses sur l'origine de ces espèces en solution et sur la compréhension des processus géochimiques au sein du système étudié.

Dans le cas d'une équilibration entre les sulfates aqueux et l'eau, des expériences en laboratoire ont montré que la vitesse d'échange isotopique de l'oxygène est fonction de la température et du pH. L'équation qui en découle peut permettre d'utiliser l'échange isotopique sulfate-eau comme un chronomètre qui peut mesurer, non pas l'âge de l'eau mais le temps de résidence du sulfate en solution. L'utilisation de ce chronomètre est délicate et nécessite quelques précautions d'utilisation. En effet, les expériences ont été réalisées à basse température et avec des pH bas, sur des durées de quelques mois au plus. La transposition au milieu naturel, avec des échelles de temps de quelques milliers d'années, voire plus, est délicate. De plus, l'estimation des vitesses d'équilibration à basse température est affectée d'une très large incertitude. Enfin, comme on l'a vu pour le système des granites pyrénéens, la réaction peut être accélérée lorsque des réactions de type rédox se produisent au sein du système. Ces processus ne sont pas aisément quantifiables. Toutefois, pour les systèmes pyrénéens, dans de nombreux cas les indications d'âge obtenues concordent (fortuitement ?) avec les estimations obtenues par le radio-chronomètre carbone-14.

### **REFERENCES**

- Alaux-Négrel, G. (1991) Etude de l'évolution des eaux profondes en milieux granitiques et assimilés. Comportement des éléments traces. Thèse Univ. Paris VII.
- Boulègue, J., Fouillac, C., Michard, G. & Ouzounian, G. (1977) Applications géothermiques de l'étude géochimique des eaux thermales des Pyrénées Orientales. In: *Sem. Geother. Energy. EUR 5920* (Bruxelles, CEE), tome 2, 455-466.
- Chiba, H. & Sakai, H. (1985) Oxygen isotope exchange rate between dissolved sulphate and water at hydrothermal temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta* **49**, 998-1000.
- Endt, P. M. & Van der Leun, C. (1973) Energy levels of A=21-44 nuclei, V. *Nucl. Phys.* **A214**, 1-625.

- Fouillac, C. (1980) Géochimie des sources thermales. Implications géothermiques pour quelques systèmes hydrothermaux français. Thèse Paris VII.
- Godwin, H. (1962) Half life of radiocarbon. *Nature*, 195-984.
- Krimissa, M. (1995) Application des méthodes isotopiques à l'étude des eaux thermales en milieu granitique (Pyrénées, France). Thèse Univ. Paris XI.
- Krimissa, M., Chery, L. & Fouillac, C. (1993) Isotopic study of thermo-mineral springs in the eastern Pyrenees: correlation with the origin of the air masses and the altitude of recharge. In: *Isotope Techniques in the study of Past and Current Environmental Changes in the Hydrosphere and the Atmosphere*, 583-586. IAEA, Vienna.
- Krimissa, M., Chery, L., Fouillac, C. & Michelot, J. L. (1994) Origin and recharge altitude of the thermomineral waters of the Eastern Pyrenees. *Isotopenpraxis* **30**, 317-331.
- Krimissa, M., Michelot, J. L., Chery, L., Fouillac, C., Fifield, L. K., Allan, G. L., Gresswell, R. G. & Aranyossy, J. F. (1995) Chlorine-36 contents and origin of dissolved chloride in thermomineral waters from the French Pyrenees. In: *International Symp. on Isotopes in Water Resources Management*. IAEA, 1995.
- Lloyd, R. M. (1968) Oxygen isotope behaviour in the sulphate-water system. *J. Geophys. Res.* **73**, 6099-6110.
- Michard, G. (1980) Contrôle des concentrations d'éléments dissous dans les eaux thermales et géothermales. *J. Fr. Hydr.* **11**, 7-16.
- Michard, G. (1990) Behaviour of major elements and some trace elements (Li, Rb, Cs, Sr, Fe, Mn, W, F) in deep hot waters from granitic areas. *Chem. Geol.* **89**, 117-134.
- Michard, G. & Roekens, E. (1983) Modelling of the chemical composition of alkaline hot waters. *Geothermics* **12**, 161-169.
- Michard, G., Ouzounian, G., Fouillac, C. & Sarazin, G. (1979) Contrôle des concentrations d'aluminium dissous dans les eaux thermales. *Geochim. Cosmochim. Acta* **43**, 147-155.
- Ouzounian, G. (1978) Etude des éléments en traces dans les eaux thermominérales du sud de la France. Thèse Univ. Paris VII.
- Ouzounian, G., Michard, G., Fouillac, C. & Beaucaire, 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. Jr. & Rightmire, C. T. (1980) Sulphur and oxygen isotopes in aqueous sulphur compounds. In: *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, The Terrestrial Environment* (ed. par Fritz & Fontes), vol. 1, 227-258. Elsevier, Amsterdam.
- Unterweger, M. P., Coursey, B. M., Shima, F. J. & Mann, W. B. (1980) Preparation and calibration of the 1978 National Bureau of Standards tritiated water standards. *Int. J. Appl. Rad. and Isot.* **31**, 611-614.