

IAEA

Agence internationale de l'énergie atomique

Isotopes de l'environnement dans le cycle hydrologique

Pour tout renseignement complémentaire s'adresser à la:

Section de L'hydrologie Isotopique
Agence internationale de l'énergie atomique
Wagramer Strasse 5
BP 100
1400 Vienne (Autriche)

ISOTOPES DE L'ENVIRONNEMENT DANS LE CYCLE HYDROLOGIQUE
AIEA, VIENNE, 2008
IAEA-TCS-32/F
ISSN 1018–5518

© AIEA, 2008

Imprimé par l'AIEA en Autriche
Septembre 2008

Isotopes de l'environnement dans le cycle hydrologique

NOTE DE L'ÉDITEUR

L'emploi d'appellations particulières pour désigner des pays ou des territoires n'implique de la part de l'éditeur — l'AIEA — aucune prise de position quant au statut juridique de ces pays ou territoires, ou de leurs autorités et institutions, ni quant au tracé de leurs frontières.

La mention de noms de sociétés ou de produits particuliers (qu'ils soient ou non signalés comme marques déposées) n'implique aucune intention d'empiéter sur des droits de propriété, et ne doit pas être considérée non plus comme valant approbation ou recommandation de la part de l'AIEA.

NOTE

Le présent ouvrage a été publié par l'AIEA et l'UNESCO en anglais (en six volumes) en 2001, dans le cadre du Programme PHI-V de l'UNESCO (documents techniques en hydrologie, n°39). Il paraît maintenant, avec une nouvelle présentation, en français (en un volume) dans la collection Cours de formation de l'AIEA.

PRÉFACE

La disponibilité de l'eau douce est un des grands problèmes auquel l'humanité doit faire face aujourd'hui — en un sens le plus important — parce que les problèmes qui y sont associés affectent la vie de plusieurs millions de personnes. Cela a donc attiré l'attention à l'échelle internationale des organismes des Nations Unies et des organisations internationales et régionales gouvernementales et non-gouvernementales concernées. L'accroissement rapide de la population couplé à l'augmentation régulière de la demande en eau pour le développement agricole et industriel ont imposé un stress sévère sur les ressources en eau douce disponibles à la fois en terme de quantité et de qualité, nécessitant une évaluation et une gestion constante et attentive desdites ressources pour un développement durable.

De l'eau de meilleure qualité et en plus grande quantité ne peut être obtenue sans la poursuite et l'extension des recherches en hydrologie. Dans cette optique, le développement et la mise en pratique des méthodes isotopiques pour la définition et la gestion des ressources en eau font partie des priorités des programmes de l'AIEA dans le cadre des applications nucléaires depuis les quatre dernières décennies. Les études isotopiques appliquées à un large éventail de problèmes hydrologiques liés aussi bien aux eaux de surface et aux eaux souterraines qu'aux études environnementales dans des systèmes hydro-écologiques, correspondent aujourd'hui à une discipline scientifique établie, souvent présentée sous le terme hydrologie isotopique. L'AIEA a contribué à ce développement au travers de supports à la recherche et à la formation, et à la vérification des méthodes isotopiques au travers de projets de terrain conduits dans les Etats Membres.

Le programme de la Décennie mondiale de l'hydrologie (1965–1974) suivi par le Programme hydrologique international à long terme de l'UNESCO ont constitué un support essentiel aux réseaux internationaux reconnus pour la recherche scientifique, l'éducation et la formation dans le domaine de l'hydrologie. L'Agence internationale de l'énergie atomique et l'UNESCO ont établi une coopération étroite au travers à la fois

de l'ancien réseau IHD et de l'actuel réseau IHP pour des aspects spécifiques de développements scientifiques et méthodologiques liés aux ressources en eau et d'un intérêt mutuel dans le cadre des programmes des deux organisations.

La première publication marquante en hydrologie isotopique, intitulée Manuel des techniques nucléaires en hydrologie a été réalisée en 1983 à la suite des activités du groupe de travail conjoint AIEA/UNESCO sur les techniques nucléaires, dans le cadre de l'IHP, et a été largement utilisée en tant que guide pratique dans ce domaine spécifique.

Du fait que les objectifs de l'IHP incluent une approche multidisciplinaire pour la recherche et la gestion rationnelle des ressources en eau qui prend en compte les avancées réalisées dans le domaine de l'hydrologie isotopique, l'AIEA et l'UNESCO ont initié une activité conjointe de préparation d'une série de six volumes, couvrant l'ensemble des domaines de l'application des isotopes naturels en hydrologie (isotopes de l'environnement) jusqu'au domaine des ressources en eau et études environnementales associées.

Le principal objectif de cette série est de donner une vision étendue des concepts et principes de base théorique des méthodes de l'hydrologie isotopique et de leurs applications pratiques avec quelques exemples choisis. Les volumes sont structurés de façon à être des matériaux autosuffisants pour les scientifiques et les ingénieurs impliqués dans les recherches ou les applications pratiques de l'hydrologie isotopique en tant que partie intégrante des investigations sur la quantification, le développement et la gestion des ressources en eau. De plus, il est aussi attendu qu'ils servent de matériel d'enseignement ou livres de base à utiliser dans les universités et institutions d'enseignement afin d'incorporer l'étude des « isotopes de l'eau » en général dans le cursus des sciences de la terre. Additionnellement, le contenu peut remplir les besoins de connaissance de base dans d'autres disciplines des sciences de la terre traitant de l'eau en général.

Ces six volumes ont été préparés avec la contribution de nombreux auteurs impliqués dans ce domaine spécifique (cités dans chaque volume), sous l'égide et la coordination de l'éditeur, auteur/coordonnateur désigné pour chacun des volumes: W.G. Mook (Pays-Bas), J. Gat (Israël), K. Rozanski (Pologne), W. Stichler (Allemagne), M. Geyh (Allemagne), K.P. Seiler (Allemagne) et Y. Yurtsever (AIEA, Vienne) ont participé en tant qu'éditeurs principaux auteurs/coordonnateurs à la préparation de ces six volumes. Le travail final d'édition de tous les volumes dans le but d'homogénéiser le contenu et de vérifier la continuité de toute la série a été effectué par W.G. Mook (Pays-Bas).

M. Y. Yurtsever, membre permanent de la Section de l'hydrologie isotopique de l'AIEA, et Mme A. Aureli, responsable de programme à la Division

des sciences de l'eau de l'UNESCO, ont été les responsables scientifiques en charge de la coordination et du secrétariat scientifique lors des diverses réunions et activités qui ont été organisées tout au long de la préparation de ces publications.

L'AIEA et l'UNESCO remercient tous ceux qui ont contribué à la préparation de ces volumes et sont très reconnaissants des efforts et contributions des principaux auteurs et éditeurs coordonnateurs.

Nous espérons que ces six volumes contribueront à de plus amples applications des méthodologies isotopiques pour la connaissance et la gestion des ressources en eau, faciliteront l'incorporation de l'hydrologie isotopique dans le cursus d'enseignement et d'éducation des sciences de l'eau, et conduiront à des développements futurs dans ce domaine spécifique.

PRÉFACE VERSION FRANÇAISE

Les six volumes sur l'hydrologie isotopique réalisés par un groupe de travail conjoint AIEA/UNESCO constituent un outil de base pour les scientifiques et les ingénieurs impliqués dans le développement et la gestion quantitative et/ou qualitative des ressources en eau. Cette série, coordonnée par W.G. Mook, a été conçue aussi bien pour les praticiens de l'étude et de la gestion des hydro-systèmes que pour les enseignants chargés de la formation des étudiants et du recyclage des cadres techniques.

L'utilisation de la langue anglaise est maintenant plus ou moins universellement adoptée dans le monde scientifique et industriel; ceci est en particulier le cas en Europe et on peut se poser la question de l'utilité d'une version française. Plus de dix années d'expérience relative aux projets de développement, ou à la formation de stagiaires au laboratoire d'hydrogéologie d'Avignon, dans le cadre des programmes de coopération technique de l'AIEA, m'ont convaincu que l'absence de document en français était un frein au développement des techniques isotopiques dans les pays du sud francophones. Par ailleurs, le français est une des langues officielles de l'AIEA. C'est pourquoi, avec les encouragements et l'aide de C.B. Gaye, à la Section de l'hydrologie isotopique, l'accord bienveillant de P.K. Aggarwal, chef de cette même section, et le soutien du Département de la coopération technique de l'AIEA, nous avons entrepris ce travail de traduction.

Ce fut une tâche longue et fastidieuse, les termes techniques n'ayant pas toujours leur équivalent d'une langue à l'autre, ou parfois des sens très légèrement différents. Pour éviter toute erreur d'in-

terprétation nous avons essayé d'être aussi fidèle que possible au texte original, peut être parfois, un peu, au détriment du style. Nous nous sommes gardés de modifier les hypothèses ou les interprétations du texte original, même si elles n'avaient pas toujours notre assentiment. Elles restent donc, bien évidemment, de la responsabilité des auteurs de la version originale.

Je dois remercier toutes les personnes, étudiants ou collègues, qui m'ont apporté leur aide par des traductions préliminaires de chapitres ou de paragraphes, et des corrections dans les domaines techniques qui m'étaient peu familiers. Je remercie en particulier E. Gibert et Tamrat Endale pour leur aide conséquente et efficace.

Enfin, au terme de ce travail, j'ai le sentiment que, par souci d'efficacité, cet imposant ouvrage de six volumes devrait faire l'objet d'un résumé synthétique, s'appuyant sur des exemples concrets; ce manuel, à l'usage des hydrologues et hydrogéologues praticiens, souvent peu informés des conditions d'utilisation des méthodes isotopiques, devrait leur permettre d'appréhender, clairement, dans quels cas et avec quels objectifs ils peuvent faire appel à ces techniques pour résoudre leurs problèmes avec l'aide d'un spécialiste.

La mise en page du document a été réalisée par Mr. Ewaryst Izewski, tandis qu'une relecture et des corrections ont été effectuées par Ms. Ravina Brizmohun.

Avignon, août 2005

Yves Travi

TABLE DES MATIÈRES

VOLUME I

1. LE CYCLE GLOBAL DE L'EAU	1
2. SYSTEMATIQUE ATOMIQUE ET STRUCTURE NUCLEAIRE.....	21
3. ABONDANCE ET FRACTIONNEMENT DES ISOTOPES STABLES	25
4. VARIATIONS DES ABONDANCES PAR LES PROCESSUS NATURELS	37
5. ECROISSANCE ET PRODUCTION DES RADIONUCLEIDES	47
6. EQUATIONS DE DÉSINTÉGRATION ET CROISSANCE RADIOACTIVE	53
7. ABONDANCES NATURELLES DES ISOTOPES STABLES DE C, O ET H	59
8. BONDANCES NATURELLES DES ISOTOPES RADIOACTIFS DE C ET H.....	81
9. CHIMIE DE L'ACIDE CARBONIQUE DANS L'EAU.....	93
10. ECHANTILLONNAGE DE L'EAU ET TRAITEMENT AU LABORATOIRE	107
11. TECHNIQUES DE MESURES	115
12. ISOTOPES NATURELS DES ÉLÉMENTS AUTRES QUE H, C, O	137
13. ERREURS, MOYENNES ET AJUSTEMENTS	155
REFERENCES.....	163

VOLUME II

1. L' ATMOSPHERE	175
2. LA MÉTHODE ISOTOPIQUE	179
3. PROCESSUS CONCERNANT LES ISOTOPES STABLES DANS LE CYCLE DE L'EAU	185
4. EFFETS ISOTOPIQUES OBSERVÉS DANS LES PRECIPITATIONS	203
5. TRITIUM DANS L'ATMOSPHERE.....	215
6. ISOTOPES DE CO ₂ ET O ₂ ATMOSPHERIQUES.....	223
REFERENCES.....	233

VOLUME III

1. CONCEPTS DE BASE ET MODELES.....	247
2. LES RIVIÈRES	255
3. LES ESTUAIRES ET LA MER	279
4. LACS ET RÉSERVOIRS	285
5. REPONSE DES SYSTEMES HYDROLOGIQUES AUX CHANGEMENTS CLIMATIQUES	307

REFERENCES.....	311
-----------------	-----

VOLUME IV

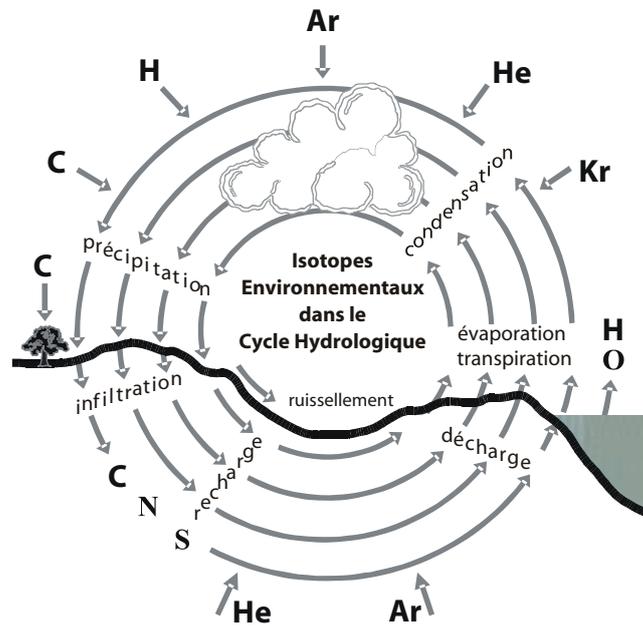
1. HYDROGEOLOGIE ET CARACTÉRISTIQUES DES AQUIFÈRES.....	325
2. TRACEURS ET TRANSPORT	335
3. ASPECTS HYDRODYNAMIQUES	341
4. INTERACTIONS EAU-ROCHE	351
5. APPLICATIONS AUX SYSTÈMES BASSE-TEMPÉRATURE	357
6. APPLICATIONS AUX SYSTÈMES HAUTE TEMPÉRATURE	399
7. CONCEPTION ET INTERPRETATION DES ETUDES ISOTOPIQUES MULTIPLES	421
REFERENCES.....	425

VOLUME V

1. VULNERABILITÉ DES AQUIFÈRES ET EVALUATION DE LA POLLUTION	443
2. EXPLOITATION ET SUREXPLOITATION DES EAUX SOUTERRAINES	455
3. L'IRRIGATION ET SON IMPACT SUR LA QUALITÉ DE L'EAU SOUTERRAINE ...	467
4. IMPACT DE L'URBANISATION SUR LES EAUX SOUTERRAINES	475
5. IMPACT DE L'OCCUPATION DES SOLS SUR LA QUALITE DE L'EAU SOUTERRAINE.....	481
6. ECHANTILLONNAGE DE L'EAU-QUANTITÉS, MÉTHODES, PRÉCAUTIONS.....	489
7. PERSPECTIVES POUR DE FUTURES APPLICATIONS	495
REFERENCES.....	497

VOLUME VI

1. INTRODUCTION À LA MODÉLISATION	507
2. LES MODELES EMPIRIQUES	509
REFERENCES	527
3. SIMULATION DES ECOULEMENTS SOUTERRAINES A PARTIR DE MODELES A COMPARTIMENTS	531
REFERENCES	553
4. UTILISATION DE MODÈLES NUMÉRIQUES POUR SIMULER LES PROCESSUS D'ÉCOULEMENT ET DE TRANSPORT DANS LES EAUX SOUTERRAINES.....	557
REFERENCES	585



VOLUME I

INTRODUCTION THÉORIE, MÉTHODES, REVUE

WILLEM G. MOOK
Centre for Isotope Research,
Groningen

Contribution de
J.J.de Vries, Free University, Amsterdam

Titre original en Anglais:
Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle: Principles and Applications
IHP-V Technical Documents in Hydrology, N° 39. UNESCO – IAEA 2001

PREFACE AU VOLUME I

Le premier volume de cette série de manuels sur les isotopes environnementaux dans le cycle hydrologique est issu d'une révision et pour partie d'une extension des notes que j'ai utilisées pendant les années où j'enseignais aux étudiants de l'Université Libre d'Amsterdam, un cours annuel sur l'hydrologie isotopique. Pendant ces années, mon collègue et ami, Joe Pearson, et moi-même avons décidé de publier nous-même les notes de cours, mais nous n'avons pas trouvé le temps d'accomplir cette tâche. Aujourd'hui, je réalise tout ce qu'il m'a appris et je lui en suis très reconnaissant.

La nécessité d'un accord international sur les définitions et l'utilisation des symboles ne sera jamais assez soulignée. Dans ce volume d'introduction, j'ai insisté sur la cohérence et la précision mathématique et physique. Toutefois, il n'a pas été possible, pour des raisons historiques, de maintenir cette cohérence dans les volumes suivants.

Le second point important de ce volume a été de ne présenter aucune équation traitant des isotopes sans l'associer aux dérivées correctes et compréhensibles.

Après un chapitre introductif sur le cycle hydrologique, ce volume présente les principes de la radioactivité et des réactions isotopiques pour les isotopes stables. Les éléments hydrogène, carbone et oxygène sont traités en détail, puisqu'ils forment le «cœur» des applications isotopiques dans le cycle de l'eau. La contribution des autres isotopes est discutée plus superficiellement. Des applications concrètes en hydrologie, ici présen-

tées seulement de manière illustrative, sont développées beaucoup plus en détail par mes collègues dans les volumes suivants.

Nous avons estimé qu'il était préférable que des sujets d'intérêt plus général pour les autres volumes, tels que la chimie aqueuse du carbone inorganique, le traitement des échantillons d'eau sur le terrain ou en laboratoire, les techniques d'analyses isotopiques, ou encore le traitement statistique des données, soient abordés dans le premier volume.

Les 6 volumes de cette série sont conçus comme des manuels. Ceci conduit à des obligations différentes de celles des livres habituels. En particulier, dans ce volume d'introduction, je n'ai donné qu'un nombre limité de références bibliographiques, pour une lecture plus facile du texte.

Je dois une profonde reconnaissance aux plus anciens collaborateurs de «mon laboratoire» pour leur assistance dans la lecture du manuscrit, qui a permis de faire de multiples corrections, et de pointer les sujets qui faisaient défaut ainsi que les explications qui n'auraient pas été bien comprises.

A mes collègues co-auteurs de cette série, je veux exprimer ma gratitude pour notre co-opération plaisante et hautement stimulante.

Groningen, 29 février 2000

Willem G Mook

TABLE DES MATIÈRES DU VOLUME I

1.	LE CYCLE GLOBAL DE L'EAU	1
1.1.	Introduction	1
1.2.	L'hydrosphère	1
1.2.1.	Origine de l'eau sur la terre	1
1.2.2.	Le cycle hydro-tectonique.....	2
1.2.3.	Repartition de l'eau dans les différents réservoirs	3
1.3.	Le bilan d'eau global	5
1.4.	Les composants du cycle hydrologique	6
1.4.1.	L'évaporation	6
1.4.2.	Precipitations et circulation atmosphérique.....	7
1.4.3.	Ecoulement depuis les continents	9
1.4.4.	Les eaux souterraines	11
1.4.5.	Surplus d'eau continentale et utilisation	13
1.5.	L'hydrosphère et le changement global	13
1.5.1.	Changement de climat.....	13
1.5.2.	Le facteur humain	16
1.5.2.1.	Irrigation.....	17
1.5.2.2.	Drainage des zones humides.....	17
1.5.2.3.	Destruction de la surface du sol	17
1.5.2.4.	Déforestation.....	17
1.5.2.5.	Mise en communication de bassins	17
1.5.2.6.	Gestion des fleuves	18
1.5.2.7.	Modification de l'occupation des sols	18
1.6.	Isotopes dans le cycle hydrologique.....	18
2.	SYSTEMATIQUE ATOMIQUE ET STRUCTURE NUCLEAIRE	21
2.1.	Structure atomique et tableau périodique des éléments	21
2.2.	Structure du noyau atomique.....	21
2.3.	Isotopes stables et radioactifs.....	22
2.4.	Masse et énergie.....	23
3.	ABONDANCE ET FRACTIONNEMENT DES ISOTOPES STABLES	25
3.1.	Rapports et concentrations isotopiques	25
3.2.	Fractionnement isotopique	25
3.3.	Fractionnements isotopiques cinétique et à l'équilibre	27
3.4.	Theorie du fractionnement isotopique	30
3.5.	Fractionnement par diffusion	32
3.6.	Relation entre rapports isotopiques atomiques et moléculaires	33
3.7.	Relation entre les fractionnements pour trois molécules isotopiques	34

4.	VARIATIONS DES ABONDANCES PAR LES PROCESSUS NATURELS	37
4.1.	Utilisation des valeurs δ et des références isotopiques	37
4.2.	Concentration et taux de traceur.....	38
4.3.	Melange de reservoirs de compositions isotopiques differentes	39
4.3.1.	Melange de reservoirs de meme composition isotopique.....	39
	4.3.1.1. Analyses de dilution isotopique.....	40
4.3.2.	Melange de reservoirs avec differents composes.....	41
4.4.	Changements isotopiques dans le processus de Rayleigh	42
4.4.1.	Reservoir avec une fuite.....	42
4.4.2.	Reservoir avec deux fuites	43
4.4.3.	Reservoir avec une source et une fuite, fonction du temps.....	43
4.4.4.	Reservoir avec une source et un fuite, fonction de la masse	45
4.4.5.	Reservoir avec deux sources et deux fuites, avecet sans fractionnement.....	45
5.	ECROISSANCE ET PRODUCTION DES RADIONUCLEIDES	47
5.1.	Instabilite nucleaire	47
5.2.	Decroissance et radiation nucleaire.....	47
5.2.1.	Decroissance du negatron (β^-)	47
5.2.2.	Decroissance du positron (β^+)	48
5.2.3.	Capture d'electron (CE).....	48
5.2.4.	Désintégration alpha (α)	49
5.2.5.	Fission spontanée et induite, emission neutronique.....	49
5.3.	Recul par désintégration radioactive	49
5.4.	Reactions nucleaires	50
5.4.1.	Production naturelle	50
5.4.2.	Relargage anthropique de radionucleides	51
6.	EQUATIONS DE DÉSINTÉGRATION ET CROISSANCE RADIOACTIVE	53
6.1.	Loi de décroissance radioactive	53
6.2.	Demi-vie et vie moyenne	54
6.3.	Activité, activité spécifique et concentration en radionucleides	54
6.4.	Melange de radioactivites independantes.....	55
6.5.	Decroissance multidirectionelle	55
6.6.	Séries de décroissance radioactive	55
6.6.1.	Equilibre seculaire	56
6.6.2.	Equilibre transitoire	56
6.6.3.	Non-equilibre	57
6.7.	Accumulation de produits-fils stables	57
6.8.	Croissance radioactive.....	58
7.	ABONDANCES NATURELLES DES ISOTOPES STABLES DE C, O ET H.....	59
7.1.	Les isotopes stables du carbone	60
7.1.1.	L'abondance naturelle.....	60
7.1.2.	Les fractionnements des isotopes du carbone.....	61
7.1.3.	Variations en ^{13}C et standard ^{13}C	64

7.1.4.	Revue des variations naturelles en ^{13}C	64
7.1.4.1.	CO_2 atmosphérique.....	64
7.1.4.2.	Eau de mer et carbonates marins.....	64
7.1.4.3.	CO_2 de la végétation et CO_2 du sol.....	65
7.1.4.4.	Fuel fossile.....	65
7.1.4.5.	Cycle global du carbone.....	65
7.1.4.6.	Eaux souterraines et eaux de rivières.....	66
7.2.	Les isotopes stables de l'oxygène.....	67
7.2.1.	L'abondance naturelle.....	67
7.2.2.	Fractionnements isotopiques de l'oxygène.....	67
7.2.3.	Variations ^{18}O et standards ^{18}O	70
7.2.4.	Revue des variations naturelles en ^{18}O	72
7.2.4.1.	Eau de mer.....	72
7.2.4.2.	Precipitation.....	72
7.2.4.3.	Eau de surface.....	73
7.2.5.	Variations climatiques.....	74
7.3.	Relation entre les variations de ^{13}C et ^{18}O dans H_2O , HCO_3^- , et CO_3^{2-}	74
7.4.	Les isotopes stables de l'hydrogène.....	76
7.4.1.	L'abondance naturelle.....	76
7.4.2.	Fractionnements isotopiques de l'hydrogène.....	76
7.4.3.	Variations ^2H et standard ^2H	76
7.4.4.	Variations naturelles de ^2H	78
7.5.	Relation entre les variations de ^2H et ^{18}O dans les eaux.....	79
8.	ABONDANCES NATURELLES DES ISOTOPES RADIOACTIFS DE C ET H.....	81
8.1.	L'isotope radioactif du carbone.....	81
8.1.1.	Origine du ^{14}C , décroissance et demi-vie.....	81
8.1.2.	Variations ^{14}C et standard ^{14}C	82
8.1.3.	Revue des variations naturelles en ^{14}C	84
8.1.3.1.	CO_2 atmosphérique.....	84
8.1.3.2.	Végétation et sols.....	84
8.1.3.3.	Eau de mer et carbonates marins.....	85
8.1.3.4.	Les eaux souterraines.....	85
8.1.4.	Détermination de l'âge ^{14}C	85
8.1.5.	Datation des eaux souterraines.....	86
8.1.5.1.	Datation des eaux souterraines avec le DIC.....	87
8.1.5.1.1.	L'origine du ^{14}C dans le DIC.....	87
8.1.5.1.2.	Les balances de masse chimique/isotopique.....	87
8.1.5.1.3.	Echange isotopique en système ouvert.....	88
8.1.5.2.	Datations des eaux souterraines avec le DOC.....	88
8.2.	Relations entre les variations ^{13}C et ^{14}C	88
8.3.	L'isotope radioactif de l'hydrogène.....	89
8.3.1.	Origine du ^3H , décroissance et demi-vie.....	89
8.3.2.	Les activités et le standard ^3H	89
8.3.3.	Variations naturelles en ^3H	90

8.4.	Comparaison des variations en ^3H et ^{14}C	91
8.4.1.	Relation entre ^3H et ^{14}C dans l'atmosphère.....	91
8.4.2.	Relation entre ^3H ^{14}C dans les eaux souterraines	91
9.	CHIMIE DE L'ACIDE CARBONIQUE DANS L'EAU.....	93
9.1.	Introduction	93
9.2.	Les équilibres de l'acide carbonique	94
9.3.	Les constantes d'équilibre.....	94
9.3.1.	Solutions idéales	95
9.3.2.	L'eau de mer	96
9.3.3.	Eaux saumâtres	96
9.4.	Concentrations en acide carbonique.....	96
9.5.	Exemples sur systèmes ouverts et fermés	100
9.5.1.	Comparaison entre eau douce et eau salée exposées à l'atmosphère.....	100
9.5.1.1.	Pour les eaux douces.....	101
9.5.1.2.	Pour l'eau de mer.....	101
9.5.2.	Système ouvert pour libération de CO_2 et formation de CaCO_3	102
9.5.2.1.	Conditions de départ.....	102
9.5.2.2.	Libération de CO_2	103
9.5.2.3.	Précipitation de CaCO_3	103
9.5.3.	Système en contact avec CO_2 en présence de CaCO_3	103
9.5.4.	Système fermé, mélange entre eau douce et eau de mer	104
10.	DE L'EAU ET TRAITEMENT AU LABORATOIRE	107
10.1.	Échantillonnage et stockage de l'eau	107
10.1.1.	Flacons pour l'échantillonnage	107
10.1.2.	Pratiques générales de terrain	107
10.1.3.	Précipitation	108
10.1.4.	Eau de Surface	108
10.1.5.	Eau de la zone non saturée	109
10.1.6.	Eau souterraine	109
10.1.7.	Eau géothermale	109
10.2.	Traitement au laboratoire des échantillons d'eau	109
10.2.1.	L'analyse du rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de l'eau.....	109
10.2.1.1.	Équilibration avec CO_2 pour la mesure au spectromètre de masse ...	109
10.2.1.2.	Autres méthodes	111
10.2.2.	L'analyse de $^2\text{H}/^1\text{H}$ de l'eau	111
10.2.2.1.	Réduction de l'eau en H_2 pour l'analyse au spectromètre de masse..	111
10.2.2.2.	Autres méthodes	111
10.2.3.	L'analyse du ^3H de l'eau.....	111
10.2.3.1.	Purification de l'eau.....	112
10.2.3.2.	Enrichissement en ^3H	112
10.2.3.3.	Préparation du gaz pour CPG de ^3H	113
10.2.4.	L'analyse du ^{14}C sur le carbone organique dissous.....	113
10.2.4.1.	Sur le terrain	113

10.2.4.2.	Au laboratoire.....	113
10.2.5.	L'analyse $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ du carbone inorganique dissous	114
11.	TECHNIQUES DE MESURES	115
11.1.	Spectrometrie de masse pour les isotopes stables	115
11.1.1.	Principe physique.....	115
11.2.	Determination des rapports d'abondance des isotopes stables	116
11.2.1.	Mesure de $^2\text{H}/^1\text{H}$ dans H_2	116
11.2.2.	Mesure de $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ dans N_2	117
11.2.3.	Mesures de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ du CO_2	117
11.2.3.1.	Comparaison avec une machine de reference.....	117
11.2.3.2.	Calibration	118
11.2.3.3.	Corrections isotopiques	118
11.2.3.4.	Correction ^{18}O pour l'équilibre eau – CO_2	121
11.2.3.5.	Normalisation	121
11.2.4.	Mesure de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ de O_2	121
11.3.	Radiometrie pour les isotopes radioactifs	122
11.3.1.	Compteurs à gaz.....	122
11.3.1.1.	La chambre d'ionisation	122
11.3.1.2.	Compteur proportionnel	123
11.3.1.3.	Compteur Geiger Müller	123
11.3.1.4.	Le comptage	123
11.3.2.	Spectromètre à scintillation liquide	124
11.3.2.1.	Principe physique	124
11.3.2.2.	Opération de comptage.....	125
11.4.	Spectrometrie de masse pour les isotopes à faible abondance	126
11.4.1.	Principe et application du SMA.....	126
11.5.	Activités ^{14}C et concentrations	128
11.5.1.	Le choix des variables.....	128
11.5.2.	La standardisation	129
11.5.2.1.	La question du fractionnement isotopique.....	129
11.5.2.2.	Le problème de la décroissance radioactive	129
11.5.2.3.	Définition de l'activité ^{14}C standard	129
11.5.3.	Dernières definitions.....	130
11.5.4.	Cas particuliers	131
11.5.4.1.	Hydrologie.....	131
11.5.4.2.	Recherche en océanographie et sur l'atmosphère.....	131
11.5.4.2.1.	Exemple: CID océanique et CO_2 atmosphérique	132
11.5.4.3.	Geochimie.....	132
11.5.4.4.	Radioactivité ^{14}C élevée.....	133
11.5.4.5.	Ages ^{14}C	135
11.5.5.	Résumé	136
12.	ISOTOPES NATURELS DES ÉLÉMENTS AUTRES QUE H, C, O	137
12.1.	L'hélium	138

12.1.1.	Origine et caracteristiques.....	138
12.1.2.	Aspects experimental et technique	138
12.1.3.	Les sources de ^3He	138
12.1.4.	Abondance naturelle	139
12.1.5.	Applications	139
12.1.5.1.	Principe de la datation $^3\text{H}/^3\text{He}$	139
12.1.5.2.	Mesure spectrométrique de masse du ^3H grâce à ^3He	139
12.2.	Le lithium	140
12.2.1.	Abondance naturelle	140
12.2.2.	Aspects experimental et technique.....	140
12.2.3.	Applications	140
12.3.	Le beryllium	140
12.3.1.	Origine et caracteristiques.....	140
12.3.2.	Aspects experimental et technique.....	140
12.3.3.	Abondance naturelle	140
12.3.4.	Applications	141
12.4.	Le bore.....	141
12.4.1.	Abondance naturelle	141
12.4.2.	Aspects experimental et technique.....	141
12.4.3.	Applications	141
12.5.	L'azote.....	141
12.5.1.	Aspects experimental et technique.....	141
12.5.2.	Abondance naturelle et fractionnement isotopique.....	141
12.5.3.	Applications	142
12.5.4.	Le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ des nitrates	142
12.6.	L'aluminium.....	142
12.6.1	Origine et caracteristiques.....	142
12.6.2.	Aspects experimental et technique.....	142
12.6.3.	Abondance naturelle	142
12.6.4.	Applications	143
12.7.	Le silicium.....	143
12.7.1.	Origine et caracteristiques.....	143
12.7.2.	Abondance naturelle	143
12.7.3.	Aspects experimental et technique.....	143
12.7.4.	Applications	144
12.8.	Soufre	144
12.8.1.	Aspects experimental et technique.....	144
12.8.2.	Abondance naturelle	144
12.8.3.	Applications	145
12.9.	Chlore.....	145
12.9.1.	^{36}Cl radioactif	145
12.9.1.1.	Origine et caracteristiques	145
12.9.1.2.	Aspects experimental et technique	145
12.9.1.3.	Abondance naturelle	145
12.9.1.4.	Applications.....	146

	12.9.1.4.1. Datation de l'eau ancienne	146
	12.9.1.4.2. Infiltration d'eau jeune	146
12.9.2.	³⁵ Cl et ³⁷ Cl Stables	146
	12.9.2.1. Abondance naturelle et applications	146
	12.9.2.2. Aspects experimental et technique	147
12.10.	Argon	147
	12.10.1. Origine et caracteristiques	147
	12.10.2. Aspects experimental et technique	147
	12.10.3. Abondance naturelle	147
	12.10.4. Applications	147
12.11.	Krypton	148
	12.11.1. Origine et caracteristiques	148
	12.11.2. Aspects experimental et technique	148
	12.11.3. Abondance naturelle	148
	12.11.4. Applications	148
12.12.	Iode	149
	12.12.1. Origine et caracteristiques	149
	12.12.2. Aspects experimental et technique	149
	12.12.3. Abondance naturelle	150
	12.12.4. Applications	150
12.13.	Series de décroissance	150
12.14.	Les séries de l'uranium	150
	12.14.1. ²³⁸ U/ ²³⁴ U	151
	12.14.2. Datation ²³⁰ Th → ²³⁴ U	152
	12.14.3. ²²⁶ Ra et ²²² Rn	152
	12.14.4. ²¹⁰ Pb	152
	12.14.5. Aspects experimental et technique	152
12.15.	La série de l'actinium	153
12.16.	Les séries du thorium	153
13.	ERREURS, MOYENNES ET AJUSTEMENTS	155
13.1.	Erreurs	155
13.2.	Precision et exactitude	155
	13.2.1. Definitions	155
	13.2.1. Nombres et chiffres significatifs	156
	13.2.2. Incertitudes	156
13.3.	Incertitudes Instrumentales	157
	13.3.1. Valeurs moyennes	157
	13.3.2. Distribution des données	157
	13.3.3. Déviation standard	158
	13.3.3.1. Précision des données	158
	13.3.3.2. Précision sur la moyenne	159
13.4.	Incertitudes statistiques	159
13.5.	Propagation de l'erreur	160
	13.5.1. Déviation standard	160

13.5.2. Moyenne pondérée	160
13.6. Ajustement par les moindres carrés	160
13.6.1. Ajustement linéaire	161
13.6.2. Ajustement non linéaire	161
13.7. Test du chi-carré	161
REFERENCES.....	163

1. LE CYCLE GLOBAL DE L'EAU

1.1. INTRODUCTION

Le cycle hydrologique global et sa source d'énergie (force motrice), la radiation solaire, sont le moteur de la production biologique primaire. Il fournit l'eau nécessaire à l'assimilation du carbone et joue un rôle important dans l'apport et le transport des substances nutritives. Par ailleurs, le cycle hydrologique par son lien avec le cycle atmosphérique global contribue à maintenir des conditions de température modérées et bénéfiques à la surface de la terre.

L'hydrosphère constitue le lien entre la biosphère, l'atmosphère et la lithosphère, en particulier, parce qu'elle intègre les flux d'eau et d'énergie, et les composés géochimiques.

L'eau peut jouer ce rôle car elle possède un grand nombre de propriétés exceptionnelles:

- (1) **Un pouvoir de dissolution** élevé et universel, essentiel pour la distribution des éléments géochimiques et le transport des substances nutritives ainsi que pour éliminer les déchets provenant des organismes vivants.
- (2) **Une tension superficielle** élevée, induisant de puissantes forces capillaires; associées aux pressions osmotiques, elles rendent possible le transport de l'eau et des solutés à travers les organismes, maintenant ainsi une forte tension cellulaire.
- (3) **De fortes capacité thermique et chaleur de vaporisation**, propres à son rôle de transporteur d'énergie.
- (4) **Une densité** maximum à 4°C, au dessus du point de congélation; cette anomalie induit une congélation progressive depuis la surface, en ralentissant à la fois la déperdition de chaleur et le processus de congélation, et protège ainsi les êtres vivants.
- (5) **Des températures de congélation et d'ébullition** élevées par rapport à son poids moléculaire, si on la compare à des composés de structure similaire, tels que H₂S et H₂Se; si

on se réfère à ces composés, ces températures pourraient être comprises entre -50 et -100°C.

Toutes ces propriétés sont liées à la forte cohésion et la structure pseudo-cristalline de l'eau. Cette structure est due à l'excentricité du noyau positif d'hydrogène par rapport aux électrons et au noyau d'oxygène, qui confère à la molécule H₂O une polarité électrique ou un caractère dipôle.

Dans ce chapitre, nous discuterons de la composition de l'hydrosphère, des concepts de base relatifs au cycle hydrologique et de ses interactions avec la circulation atmosphérique. Par la suite, nous considérerons les différents éléments du cycle hydrologique, et leurs interactions réciproques. Enfin, notre attention se portera sur l'impact des changements climatiques et de l'influence anthropique sur le cycle hydrologique.

1.2. L'HYDROSPHERE

1.2.1. ORIGINE DE L'EAU SUR LA TERRE

L'eau existe dans notre système solaire, très probablement, depuis le début, et a pour origine le processus de fusion thermonucléaire qui a produit les éléments du système périodique et leurs composés. La quantité totale d'eau sur le globe est estimée à environ 0,4% de son volume, assez pour former une sphère de glace d'un diamètre de presque 2500 km et d'un volume de 8.2×10^9 km³. La plus grande partie de cette eau est chimiquement ou physiquement liée aux roches et minéraux de la croûte et du manteau. La quantité d'eau libre, constituant l'hydrosphère, est estimée à 1.4×10^9 km³ — i.e. 17% de la totalité de l'eau sur la terre — dont 96% se trouvent dans les océans sous forme d'eau salée.

On admet généralement que la majeure partie de l'eau formant l'hydrosphère provient d'un dégazage du manteau par l'intermédiaire des éruptions volcaniques et des laves qui se sont épanchées à la surface (basaltes) au cours des 5 milliards d'an-

1 Version originale de J.J.de Vries, professeur d'hydrologie, Université libre, Amsterdam

INTRODUCTION

nées d'existence de la terre. La production issue de ce processus est estimée à environ $1 \text{ km}^3/\text{an}$. Cependant, on sait que la terre est également exposée aux collisions avec du matériel cosmique dont des comètes de glace. Ainsi, une origine extraterrestre d'au moins une partie de l'eau terrestre est probable. D'autres satellites de planètes et beaucoup de comètes sont composés presque exclusivement de glace. L'exemple de la comète de Halley est bien connu. La quantité d'eau totale de notre système solaire a été grossièrement estimée à 100 000 fois la masse de l'eau dans nos océans [1].

1.2.2. LE CYCLE HYDRO-TECTONIQUE

Comme expliqué précédemment, l'hydrosphère terrestre reçoit son eau à la fois du manteau et peut être de l'espace, un apport de l'ordre de $1 \text{ km}^3/\text{an}$. D'autre part, une plus petite quantité s'échappe dans l'espace, et une partie non quantifiée retourne vers le manteau suivant les processus de la tectonique des plaques. Ce phénomène est commandé par les courants de convection thermique qui déplacent la lithosphère rigide,

couche cohérente, sur l'asthénosphère plus plastique (Fig. 1.1). Le magma monte dans les fractures (centres de diffusion) du plancher océanique, où il forme une nouvelle croûte. Ceci entraîne la lithosphère vers l'extérieur du centre de diffusion. Sur l'autre branche de la cellule de convection, la lithosphère s'enfonce dans la zone de subduction. Quand l'ancienne lithosphère est engloutie dans le manteau, de l'eau océanique est entraînée avec la croûte vers des profondeurs de centaines de kilomètres et se trouve re-mélangée aux sédiments dans le nouveau magma. Une partie de cette eau est de nouveau ramenée à la surface par l'activité magmatique et volcanique associée. L'ensemble de ce processus constitue le *cycle hydro-tectonique*. Il se produit à l'échelle géologique de millions d'années et apparaît quantitativement négligeable comparé à la quantité et la répartition de l'eau liée aux circulations hydrologiques actuelles à la surface de la terre et dans la basse atmosphère. La dynamique différente des cycles hydrologique et hydro-tectonique apparaît également si on considère les flux d'énergie mis en jeu.

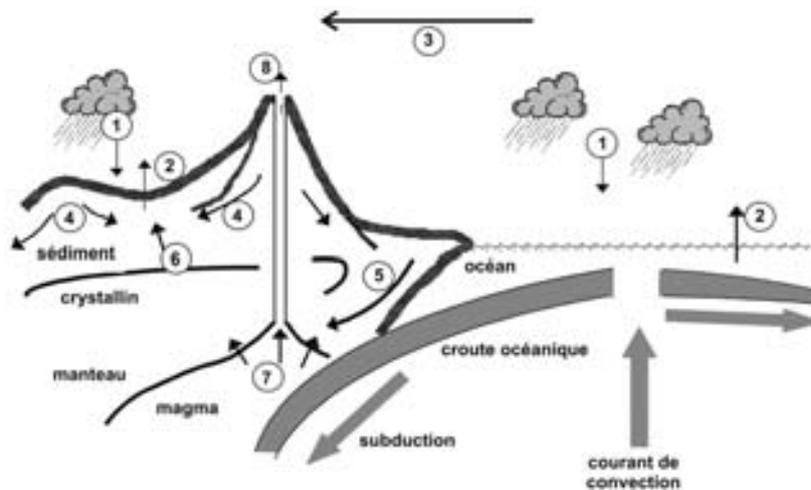


Fig.1.1. Représentation schématique du cycle hydro-tectonique, montrant une coupe à la limite océan-continent. Le mouvement ascendant du matériel mantellique conduit la croûte océanique à glisser (subduction) sous la croûte continentale.

1. Précipitation
2. Evapo(transpi)ration
3. Transport de vapeur liée au métamorphisme (eau juvénile)
4. Ecoulement et ruissellement (eau météorique)
5. Eau de mer piégée dans les sédiments liés au cours de la subduction (eau connectée)
6. Fluide libéré par la déformation
7. Fluide provenant du magma et des réactions
8. Émissions volcaniques

La force motrice du cycle hydrologique, la radiation solaire, produit un flux de $5,2 \times 10^9$ J/m²/an à la surface de la terre, tandis que celle provenant des processus tectoniques, la production de chaleur interne, fournit environ $2,0 \times 10^6$ J/m²/an. Les émanations volcaniques et magmatiques ont, cependant, un effet qualitatif sur l'hydrosphère car elles produisent des éléments chimiques et de la chaleur. Les poussières volcaniques et les gaz peuvent influencer sur le bilan thermique de la Terre et ainsi sur le climat et le cycle hydrologique sur des périodes de plusieurs années.

La tectonique des plaques et la dérive des continents modifient la forme de la terre à l'échelle de millions d'années en modifiant les contours océans-continentes, en soulevant la croûte terrestre et en formant les chaînes de montagnes. Au cours de l'évolution de la Terre ces changements mor-

phologiques font évoluer les conditions climatiques à l'échelle du globe et dans l'hydrosphère. D'autres influences à long terme sont provoquées par le changement systématique de l'orbite terrestre et de l'exposition au soleil, et donc de la radiation solaire, à une échelle de 10^4 à 10^5 ans.

1.2.3. REPARTITION DE L'EAU DANS LES DIFFÉRENTS RÉSERVOIRS

L'hydrosphère peut se définir comme un système de différents réservoirs à partir desquels l'eau, les solutés et l'énergie s'échangent dans le cycle hydrologique. Sur une grande échelle, cette circulation est commandée par l'énergie thermique de la radiation solaire et l'énergie de potentiel et de pression produite par la gravité. A petite échelle, les forces osmotiques et capillaires jouent un rôle dans le transport de l'eau dans les plantes et le

TABLEAU 1.1. VOLUMES, FLUX D'EAU ET TEMPS DE RENOUVELLEMENT DANS LES DIFFÉRENTS COMPARTIMENTS DE L'HYDROSPHÈRE.

Principalement d'après [2], avec quelques ajouts.

	Volume (10 ³ km ³)	% du total de l'eau douce	flux (10 ³ km ³ /an)	renouvellement année
Eau salée				
Océans	1 350 000		425	3000 ^a
Eau douce				
Glace	27 800	69,3	2,4	12 000 ^b
Eau souterraine	8 000*	29,9	15	500 ^c
Lacs	220**	0,55		
Eau du sol	70	0,18	90	0,8 ^d
Atmosphère	15,5	0,038	496	0,03 ^e
Réservoirs	5	0,013		
Rivières	2	0,005	40	0,05 ^f
Biomasse	2	0,005		
Total	40 114	100		

* < 5000 m de profondeur, sur la base d'une porosité de 1%, au lieu d'une porosité de 1,5%, donnant un volume de 12×10^6 km³ (voir Volume V)

** 50% environ correspond à des eaux salées ou saumâtres; cf. volume de 177×10^3 km³ (Vol III)

^a Le flux correspond à l'évaporation océanique

^b Le flux est estimé à partir du débit de fonte

^c Le flux est estimé à 37% du débit continental total (écoulement de base)

^d Le flux est estimé à 80% de la pluie continentale

^e Le flux correspond à la pluie totale = l'évaporation totale

^f Le flux correspond au débit total issu des continents

INTRODUCTION

sol, tandis que l'énergie géothermique produit des courants de convection thermominéraux dans les aquifères profonds.

Comme indiqué plus haut, la quantité totale d'eau dans l'hydrosphère est estimée à $1,4 \times 10^9$ km³, dont 96% se trouvent dans les océans. Les 4% restant correspondent aux eaux douces qui existent et se déplacent seulement grâce au processus de distillation qui transforme l'eau salée en eau douce lors de l'évaporation suivie de la condensation. La plus grande partie de ces eaux douces est plus ou moins bloquée dans les calottes glaciaires, les icebergs et les glaciers, en particulier en Antarctique et au Groenland. S'ils fondaient, la quantité d'eau serait suffisante pour que les rivières du monde coulent de manière ininterrompue pendant plus de 500 ans.

Une estimation de la distribution de l'eau douce dans les différents grands réservoirs ainsi que les temps de renouvellement sont indiqués dans le tableau 1.1.

Certaines de ces estimations présentent une incertitude considérable, en particulier pour les eaux souterraines de grande profondeur. De même, les estimations du volume des glaces varient considérablement, de 22 000 km³ à 43 000 km³. La plus grosse partie de la réserve en eaux douces qui participe de manière active au cycle hydrologique se trouve dans les premiers kilomètres supérieurs.

La situation de l'eau plus profonde n'est pas bien connue, mais dans sa majorité elle se trouve plus ou moins isolée du cycle hydrologique par des couches imperméables et y participe seulement à l'échelle des temps géologiques. Par ailleurs, une grande partie de cette eau est salée, probablement principalement sous forme d'eau connée, i.e. de l'eau (principalement de l'eau de mer) qui a été emprisonnée lors du dépôt des sédiments. Une partie de cette eau correspond à de l'eau météorique altérée par la diagenèse (i.e. d'origine atmosphérique) ou de l'eau juvénile issue du magma. Des saumures chaudes, à une température de 200°C sont encore rencontrées dans le forage très profond de la péninsule de Kola (nord de la Russie) à une profondeur de 12 km. De telles eaux minéralisées atteignent normalement la surface au niveau des sources thermo-minérales associées à un volcanisme ancien ou des fractures enracinées profondément (Fig.1.1).

Une autre partie des réserves en eau souterraine (Volume V, Chapitre 1), à des profondeurs plus faibles, peut être considérée comme fossile, si cette eau s'est infiltrée sous des conditions différentes des conditions actuelles et si elle est isolée à l'heure actuelle de la circulation active, soit du fait de niveaux moins perméables ou de l'absence de recharge comme dans les régions arides. Un important réservoir d'eau souterraine (plus de 100 000 km³) se trouve sous le Sahara et la péninsule arabique dans des grès ou des calcaires atteignant localement une épaisseur de 3000 m. L'âge de cette eau a été estimée à 10 000–40 000 ans BP et elle s'est infiltrée au cours des périodes pluviales du dernier âge glaciaire. Elle s'écoule encore sous l'effet de la pression artésienne et constitue le réservoir des oasis. Bien que cette eau ne soit pas impliquée de manière active dans le cycle hydrologique, son écoulement apporte de l'eau à la partie active, alimentant ainsi le réservoir océanique. L'appauvrissement de toutes les réserves fossiles sur la terre, soit par écoulement naturel soit par exploitation artificielle, pourrait relever le niveau moyen de la mer de quelques décimètres.

Une autre partie relativement faible du cycle est constituée par les calottes glaciaires polaires qui, au moins à l'échelle des temps géologiques, peuvent être considérées comme un phénomène temporaire. Elles se sont formées graduellement lorsque la température à la surface de la terre a commencé à baisser au début du tertiaire, il y a environ 50 millions d'années, depuis environ 20°C jusqu'à 15°C à l'époque actuelle. Ceci a conduit en fin de compte il y a 2 millions d'années au Quaternaire actuel avec ses cycles glaciaires de l'ordre de 100 000 ans et des intervalles de température de moins de 10°C. Pendant plus de 90% de l'histoire de la terre il n'y a pas eu de calottes glaciaires. L'origine de ce refroidissement n'est pas complètement comprise, mais, une augmentation de la masse continentale antarctique, l'isolation de ce continent par un courant océanique péri-antarctique au cours du tertiaire et le soulèvement subséquent de ce continent ont sûrement été les éléments moteurs de la mise en place de cette forte calotte glaciaire continentale.

Le développement des glaciers de l'Antarctique a probablement débuté au Miocène moyen, il y a environ 12 millions d'années, mais les premiers glaciers sont probablement apparus, sur les som-

LE CYCLE GLOBAL DE L'EAU

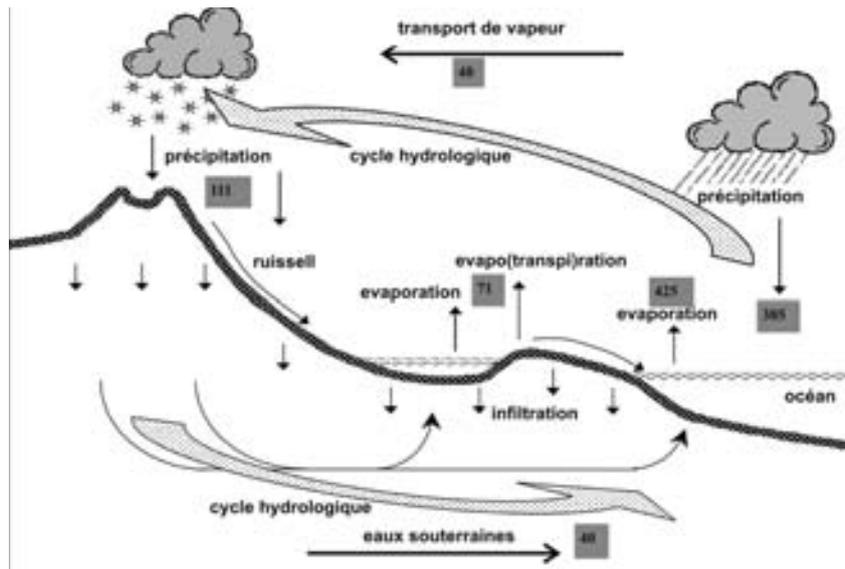


Fig.1.2. Représentation schématique du cycle hydrologique global. Sur l'ensemble de la figure les flux d'eau sont indiqués en $10^3 \text{ km}^3 \text{ par an}$ (d'après le tableau 1.2).

mets, au début de l'Oligocène, il y a environ 30 millions d'années.

1.3. LE BILAN D'EAU GLOBAL

Une synthèse schématique du cycle global et du bilan hydrologique est présentée sur la Fig.1.2. Le cycle hydrologique débute avec l'évaporation sur les océans, estimée à $425\,000 \text{ km}^3$ (1176 mm) par an. La pluie sur les océans est estimée à $385\,000 \text{ km}^3$ (1066 mm), ce qui laisse un excès de

$40\,000 \text{ km}^3$ (équivalent à 110 mm) pour la vapeur, qui est transportée par la circulation atmosphérique vers les continents. Le flux principal de vapeur se déplace des régions chaudes équatoriales vers les hautes latitudes froides.

La convergence de la vapeur vers les hautes latitudes apparaît clairement lorsqu'on considère la répartition géographique de la vapeur atmosphérique: la moyenne annuelle décroît de 50 mm équivalent eau dans les régions équatoriales à moins de 5 mm sur les régions polaires. La condensa-

TABLEAU 1.2. BILAN ANNUEL SUR DIFFÉRENTS OCÉANS ET CONTINENTS D'APRÈS [2].

	Continents 149		Océans 361		La Terre 510	
	(10^3 km^3)	(mm)	(10^3 km^3)	(mm)	(10^3 km^3)	(mm)
D'après [2]						
Précipitation	111	746	385	1 066	496	973
Evapo(transpi)ration	71	480	425	1 176	496	973
Écoulement	40	266	40	110	—	—
D'après [3]						
Précipitation	119	800	458	1 270	577	1 131
Evapo(transpi)ration	72	487	505	1 400	577	1 131
Écoulement	47	313	47	130	—	—

Remarque: [3] obtient des valeurs significativement plus fortes pour les océans.

tion des 40 000 km³ de vapeur en provenance des océans fournit la pluie sur les continents. Cette pluie est recyclée plusieurs fois par ré-évaporation. L'évapotranspiration annuelle cumulée sur les continents est estimée à 71 000 km³ (480 mm) de telle manière que finalement une quantité totale de 40 000 + 71 000 = 111 000 km³ (746 mm) de précipitation est produite, laissant un excès de 40 000 km³ (266 mm) qui retourne vers les océans par les rivières, la fonte des glaces et les eaux souterraines. Le tableau 1.2 indique les flux.

1.4. LES COMPOSANTS DU CYCLE HYDROLOGIQUE

1.4.1. L'ÉVAPORATION

L'évaporation est possible seulement lorsqu'un gradient de pression de vapeur existe entre la surface évaporante et l'atmosphère. Au delà de ce mécanisme, l'évaporation a aussi besoin d'énergie pour transformer l'eau en vapeur (2.44×10^3 J/g à 15°C). Cette «énergie» est fournie par l'eau qui s'évapore, et indirectement par les radiations solaires et la chaleur fournie par l'atmosphère. En fait, deux facteurs contrôlent le mécanisme d'évaporation. En premier lieu la différence entre la pression de vapeur de l'air (e_A) et la pression de vapeur saturante (e_s) à la température de la surface évaporante. Cette différence ($e_s - e_A$) est appelée déficit de saturation. Deuxièmement, le taux d'évaporation est déterminé par le transport de vapeur. Le mouvement vers le haut dans une couche limite fine se fait par diffusion moléculaire, mais au dessus de ce niveau, la vapeur se déplace et est emportée par le mouvement turbulent de l'air, en relation avec la vitesse du vent. L'évaporation est fortement dépendante de la température qui détermine la pression de vapeur saturante, et de la turbulence de l'air en relation avec la vitesse du vent et l'irrégularité du sol.

Les méthodes pour déterminer l'évaporation à partir des données climatiques reposent habituellement sur la combinaison de la balance énergétique d'une surface spécifique et des conditions aérodynamiques. La méthode bilan d'énergie/aérodynamique la plus connue est celle développée par [4]. Plus tard [5] a adapté la formule de Penman de manière à la rendre également utilisable pour les surfaces couvertes de végétation, en introduisant des facteurs de résistance biologique et aéro-

dynamique qui prennent en compte la structure et la physiologie de la couverture végétale.

Bien que l'évaporation soit commandée par l'énergie solaire, sa distribution sur les océans ne reflète pas le schéma latitudinal spatio temporel de la radiation. Ceci parce que la chaleur latente est pour une grande part extraite de la chaleur stockée dans l'eau elle même, et donc influencée par les courants océaniques chauds et froids. Ceci se produit en particulier lorsque de l'air froid et sec souffle sur un courant océanique chaud.

Le fort gradient de pression de vapeur entre la surface d'eau chaude et l'air sec favorise le transport de vapeur vers le haut et l'énergie est extraite principalement de l'eau. C'est pourquoi, l'évaporation maximum se produit à l'ouest du Pacifique et de l'Atlantique où cette situation particulière prévaut (Fig.1.3). Des valeurs relativement basses se rencontrent dans les zones équatoriales du fait d'une faible vitesse du vent et d'une pression de vapeur forte. L'advection des masses d'air chaud et les variations saisonnières de la vitesse du vent, ainsi que les échanges turbulents sont d'autres facteurs qui influencent la distribution, dans l'espace et dans le temps, de l'évaporation sur les océans.

L'évaporation sur une surface végétalisée est normalement une combinaison entre l'évaporation directe depuis une surface humide, et l'eau consommée ou transpirée par la végétation. Cet effet combiné s'appelle évapotranspiration. L'évaporation depuis une surface d'eau étendue, comme un lac ou l'océan, dépend seulement de l'énergie disponible et des conditions atmosphériques. L'évaporation sur le continent est souvent limité par la disponibilité de l'eau. Pour une couverture végétale bien arrosée ou un sol humide, l'évaporation est habituellement proche de celle d'une surface d'eau libre et correspond à l'évapotranspiration potentielle.

La quantité et la distribution dans le temps de la pluie sont des facteurs importants. L'énergie disponible, par exemple, peut devenir le facteur limitant si la pluie survient en hiver, tandis que d'autre part, l'évaporation par interception peut augmenter pour une pluie distribuée plus régulièrement avec de fréquentes averses. Des quantités d'eau limitées, à des endroits et des moments spécifiques, sont la principale raison d'une évaporation totale inférieure de moitié pour les continents

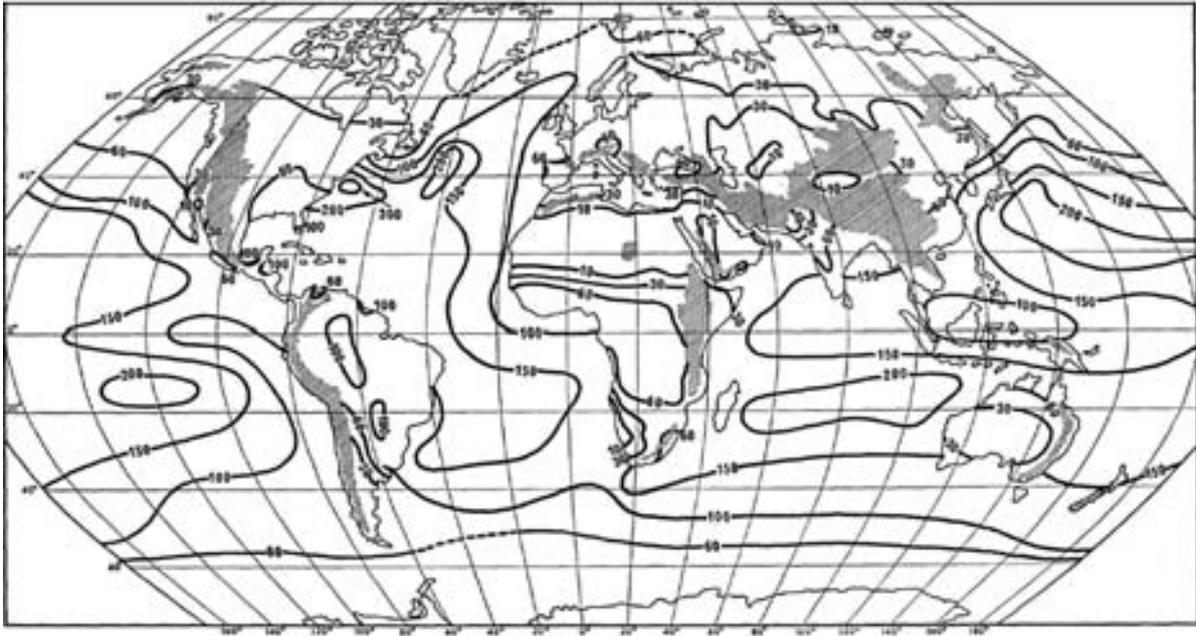


Fig.1.3. Schéma global de l'évaporation annuelle en cm [6]; d'après [7].

par rapport aux océans. Il faut y ajouter la radiation solaire nette plus faible reçue par la surface du sol. Cette dernière est liée à la différence d'albédo (pourcentage de radiation solaire incidente réfléchi dans l'atmosphère par la surface de la terre), qui est de 6–10% pour l'eau libre et varie de 7% pour la forêt tropicale à 35% pour le sable blanc sec (voir aussi partie 1.4.3).

1.4.2. PRECIPITATIONS ET CIRCULATION ATMOSPHÉRIQUE

En principe, la pluie a pour origine la condensation et la formation de nuages dans l'atmosphère lorsque l'air est refroidi jusqu'à son point de rosée. Le refroidissement est normalement dû à l'expansion adiabatique de l'air qui se soulève, sous l'effet de la diminution de la pression atmosphérique avec l'altitude. La chaleur libérée par la condensation peut parallèlement fournir une énergie supplémentaire responsable d'une ascension complémentaire de la masse d'air, ce qui peut conduire à des orages convectifs. La majeure partie de la vapeur produisant les pluies a été soumise à un transport advectif par la circulation atmosphérique.

La circulation atmosphérique globale est maintenue par le gradient de radiation solaire incidente,

avec un excès dans la ceinture tropicale où l'apport de chaleur est supérieur aux pertes vers l'atmosphère, et une déperdition permanente de chaleur dans les régions polaires. La consommation et la restitution de chaleur, sous l'effet respectif de l'évaporation et de la condensation, sont des facteurs secondaires de sa distribution globale. Le mouvement de l'air est commandé par le gradient de pression, qui naît des différences spatiales de chaleur, mais ce mouvement est dévié du fait de la rotation de la terre (force de Coriolis). D'autres déviations dues aux différences de chaleur (y compris l'effet saisonnier) associées à la distribution des terres et des mers se surimposent à la circulation générale Nord-Sud. Les champs de vents sont ensuite influencés par les chaînes de montagnes.

Aux basses latitudes la colonne d'air s'élève et se déplace vers le pôle des deux côtés de l'équateur. Aux hautes latitudes le refroidissement de l'air provoque une descente de la colonne d'air. Ceci permet le développement de grandes cellules convectives de vent, que l'on appelle cellules de Hadley, avec des basses pressions le long de l'équateur et des hautes pressions autour de 30° de latitude.

La rotation de la terre provoque la division de la ceinture de hautes pressions en cellules anticyclo-

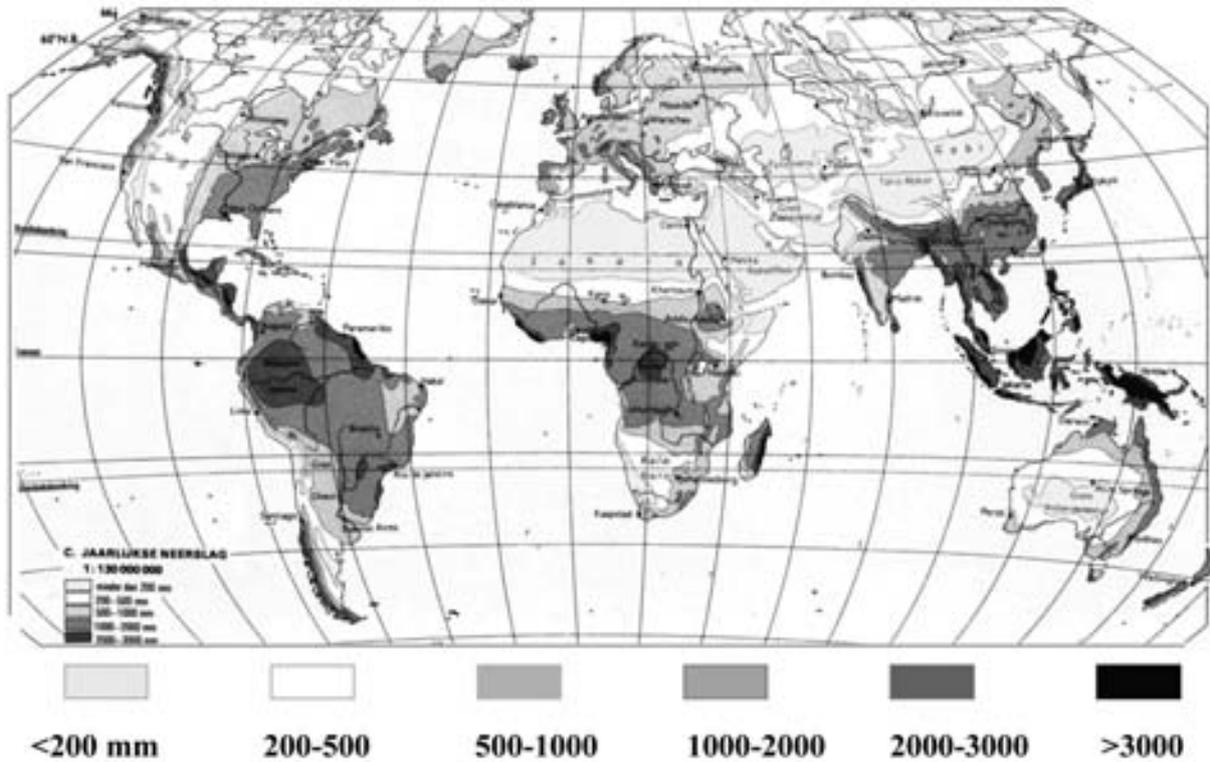


Fig.1.4. Schéma global de la précipitation annuelle [8].

niques en forme de spirales divergentes. Le courant d'air compensateur forme les alizés de Nord-Est et de Sud-Est qui convergent vers la zone équatoriale, et c'est pourquoi elle est aussi connue sous le nom de Zone intertropicale de convergence (ZITC). L'air qui se soulève le long de la zone équatoriale de convergence est à l'origine des fortes précipitations des zones de forêt tropicale humides, tandis que la ceinture de hautes pressions où l'air se réchauffe par compression, est responsable de la zone faiblement pluvieuse de la steppe tropicale et des régions désertiques. Ces zones arides s'étendent vers le nord loin à l'intérieur de l'hémisphère nord du fait de leur éloignement de l'air humide océanique (Fig.1.4).

Une partie de l'air chaud de la ceinture de haute pression subtropicale se déplace vers les hautes latitudes et forme les vents d'ouest qui prévalent dans l'hémisphère nord. Aux pôles, les cuvettes d'air froid, se propagent suivant une trajectoire est et affrontent les vents d'ouest aux moyennes latitudes. A ce niveau, l'air chaud subtropical surmonte l'air polaire et forme ce que l'on appelle les front polaires le long des différentes masses d'air. Le soulèvement forcé de l'air chaud et humide,

associé aux pulsations de faible pression dans les «Jetstreams» sinueux, au niveau de la partie supérieure des vents d'ouest provoque le développement de cellules de basse pression (cellules anticycloniques). Leur mouvement vers l'intérieur et convergent en spirale pousse l'air humide vers le haut et produit les pluies de front des moyennes latitudes. Dans ces zones, les pluies convectives se forment principalement en été du fait de cellules convectives libres dans l'air surchauffé.

Le développement des ouragans ou des typhons dévastateurs correspond à des cas extrêmes de pluies convectives. Ceux-ci se développent dans les zones subtropicales quand des cellules convectives de basse pression se forment au dessus d'une surface océanique de température supérieure à 26°C. Leur énergie provient de la chaleur libérée par la condensation de l'air en expansion qui s'élève. Ce processus s'entretient lui-même car l'air humide et chaud est continuellement aspiré depuis l'océan. Des pluies extrêmes de l'ordre de 500 mm/jour sont assez fréquentes lors du passage de ouragans.

Les moussons saisonnières sont associées à un autre type de vent produisant de fortes pluies. Elles correspondent à des systèmes de vent qui inversent leur direction à la suite du passage saisonnier des hautes aux basses pressions sur de larges surfaces continentales. La mousson indienne est particulièrement puissante. Au cours de l'été le continent indien devient très chaud et une puissante cellule de basse pression se développe. L'air humide issu de l'océan se déplace vers le continent et apporte de fortes pluies. Un effet similaire est produit par le déplacement vers le sud de la ZITC au cours de l'été dans l'hémisphère sud, apportant une pluie saisonnière dans la zone subtropicale d'Afrique australe. Des modifications régionales du schéma global sont également dues aux effets orographiques. Les fortes pluies se rencontrent sur le versant où l'air est soulevé, et inversement de faibles pluies s'observent sur le versant opposé.

1.4.3. ECOULEMENT DEPUIS LES CONTINENTS

Une partie de la pluie qui atteint le sol est reprise par évaporation, soit directement depuis la surface humide du sol, soit par interception sur la végétation. L'eau qui reste peut en partie ruisseler et en partie s'infiltrer rechargeant ainsi l'humidité du sol (Volume V, Chapitre 1). L'eau du sol va percoler ensuite vers le bas en direction de la zone saturée (ou zone des eaux souterraines) après que le sol a atteint son taux d'humidité spécifique. La partie restante est soustraite à la gravité sous l'effet d'autres forces dont les forces capillaires. Une partie de l'humidité du sol et de l'eau souterraine peu profonde est en même temps ré-évaporée, principalement via la transpiration de la végétation.

L'eau souterraine à une profondeur supérieure à 1 à 2 m sous la zone racinaire ne participe guère au processus d'évaporation, car le transport vers le haut par capillarité depuis la surface de la nappe est alors négligeable. Il est important de réaliser que les deux tiers des pluies continentales proviennent de cette ré-évaporation depuis la surface des continents.

L'excès en eau de surface et en eau souterraine s'écoule en fin de compte dans les rivières et dans une moindre mesure par écoulement direct dans

la mer. Les caractéristiques des rivières ou leur régime, suivent principalement l'évolution saisonnière de la pluie et de l'évapotranspiration de manière atténuée et avec un effet retard du fait des processus de stockage. Les rivières répondent rapidement dans les secteurs aux sols peu épais sur les fortes pentes et à faible capacité d'infiltration. Au contraire, les zones à forte capacité d'infiltration, fort stockage en subsurface et forte perméabilité, se caractérisent par des rivières peu réactives et à écoulement de base élevé. Le débit global total est fourni pour partie par l'écoulement de base et pour partie par les crues. L'écoulement de crue n'est pas généré seulement par le ruissellement. Ce dernier intervient en fait seulement au cours de précipitations exceptionnelles et sur des sols en pente à surface imperméable. L'eau de crue est habituellement issue d'une succession de processus, comprenant l'écoulement rapide à travers les macropores des couches supérieures du sol et l'excès d'infiltration ou écoulement sur une surface saturée. Ces processus de (proche) surface entraînent normalement la participation des petits ruisseaux et ravins au processus de drainage au cours des périodes de pluies intenses ou de longue durée; le drainage se développe en formant un réseau éphémère et mal défini de branches et de dépressions associées.

L'humidité du sol joue un rôle important pour les échanges d'eau et d'énergie avec l'atmosphère. Les sols humides absorbent et stockent l'énergie, et contribuent au retour de l'humidité vers l'atmosphère par évapotranspiration. Une partie de cette vapeur est éventuellement recyclée sous forme de pluie dans le même secteur, ou se transforme en pluie advective sur les zones voisines. L'eau disparaît souvent rapidement des sols secs et stériles par «écoulement lenticulaire». De telles surfaces reçoivent moins d'énergie du fait de leur taux de réflexion plus élevé; ce dernier croît de 5–15% pour les sols humides et les surfaces végétales sombres, à 25–45% pour les sables secs et clairs. En général, la disparition de la végétation peut de la même manière entraîner des conditions défavorables; en particulier dans les régions semi-arides ceci peut empêcher la formation de pluie convective. Sous des conditions particulières de forte capacité d'infiltration, une réduction de la végétation et de sa forte consommation en eau peut conduire à une augmentation de la recharge

INTRODUCTION

en eau souterraine. Toutefois, un renforcement de la recharge n'est pas toujours souhaitable, comme le montre l'exemple des zones semi-arides d'Australie. La disparition de la végétation sur une partie de cette région a provoqué une remontée rapide du niveau de la nappe jusque vers la surface. L'évaporation de cette eau a conduit à une sévère, et sous les conditions climatiques actuelles, irréversible salinisation (voir partie.1.4.4).

Nous pouvons considérer maintenant le bilan pluie-ruissellement à l'échelle continentale (Fig.1.5). La pluie annuelle moyenne sur les continents (estimée à 746 mm) correspond à 50% de plus que la moyenne annuelle de l'évapotranspiration (480 mm), même si en moyenne l'évaporation potentielle annuelle est plus forte que la pluie. Ceci s'explique du fait que dans beaucoup d'endroits la pluie dépasse le maximum d'évaporation au cours d'une saison, tandis que le maximum d'évaporation n'est pas atteint du fait d'un manque d'eau pendant les autres saisons.

Les modifications du stockage de l'eau dans le sol et le sous-sol jouent un rôle important sur le lissage de ces effets saisonniers, et sont ainsi fondamentales en ce qui concerne la transformation des précipitations en ruissellement. Ceci s'explique

par (i) leur effet tampon sur le débit lui-même, et (ii) l'extension de l'évaporation aux périodes plus sèches postérieures ce qui augmente ainsi l'évapotranspiration totale.

Les trois composantes du cycle hydrologique sur les continents et les océans sont décrites dans le tableau 1.2. On observe un effet saisonnier global sur l'écoulement superficiel, principalement dû au stockage de la neige sur les continents de l'hémisphère nord. Les masses continentales nord-américaines et eurasiennes sont couvertes de neige sur 60–70% de leur surface, avec un maximum en mars-avril. La diminution maximum de cette couverture se produit à la fin de l'été, avec pour conséquence un maximum de stockage dans l'océan aux environs d'octobre. Par ailleurs, la répartition des précipitations, de l'évaporation et des apports depuis les continents induit, en fin de compte, un surplus pour les océans Atlantique et Indien et un net déficit pour les océans Pacifique et Arctique. En conséquence, on observe un écoulement continu depuis les océans Atlantique et Indien dans les océans Pacifique et Arctique. Le tableau 1.3 indique le bilan entre les précipitations, l'évaporation et le débit sur les différents continents et océans.

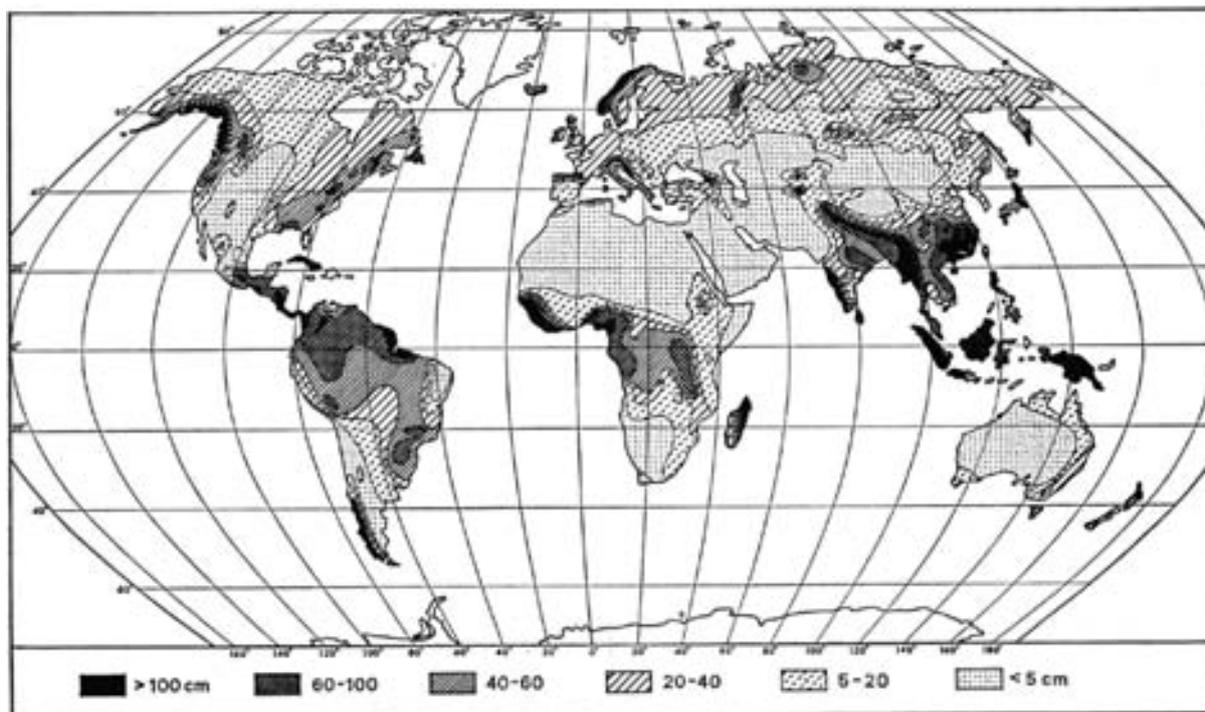


Fig.1.5. Représentation du ruissellement annuel global en cm [9]; d'après [10].

1.4.4. LES EAUX SOUTERRAINES

Près de la surface on distingue une zone supérieure avec l'eau du sol et une partie inférieure saturée par les eaux souterraines; ces zones sont séparées par le niveau piézométrique. La profondeur de la nappe dépend de la topographie, de la structure et du climat. Le stock d'eau dans une couche est déterminé par sa porosité, mais la facilité avec laquelle l'eau souterraine peut s'écouler dépend à la fois de la connexion et de la taille des pores. Cette propriété est représentée par le paramètre perméabilité. Une forte porosité et une forte perméabilité se rencontrent en particulier dans les dépôts alluviaux sableux et dans une moindre mesure dans les grès. Les argiles, au contraire, montrent une porosité équivalente à celle des sables (30–50 vol %), mais les pores sont petits, ce qui entraîne une résistance à l'écoulement considérable, rendant souvent négligeable l'écoulement en milieu saturé. Les calcaires karstifiés peuvent présenter une très forte perméabilité du fait du phénomène de dissolution, et peuvent même développer des rivières souterraines. Les couches de subsurface relativement poreuses et perméables sont considérées comme des couches renfermant de l'eau

et appelées aquifères. Généralement les roches argileuses ou cristallines montrent des caractéristiques aquifères médiocres, mais l'altération, la fracturation et les joints peuvent localement constituer des structures perméables.

La recharge en eau souterraine se produit normalement par infiltration diffuse suivant le processus décrit dans la partie 1.4.3. Une recharge concentrée existe à partir de l'eau qui s'accumule dans les dépressions ou les fleuves lorsque leur lit se trouve au dessus du niveau piézométrique. Cette dernière situation se retrouve en particulier dans les zones arides où des niveaux piézométriques profonds sont fréquents. La recharge se fait alors à partir des inondations épisodiques au niveau des « wadi's » ou de l'écoulement des rivières issues des zones voisines plus humides. Quelquefois des fleuves entiers disparaissent sous le sol dans les calcaires karstifiés de forte perméabilité.

Les eaux souterraines se vidangent habituellement vers les fleuves par drainage subsuperficiel. Le temps de renouvellement moyen est déterminé par le flux total, ou recharge, et la capacité de stockage du bassin. La densité de l'écoulement

TABLEAU 1.3. BILAN D'EAU ANNUEL DES CONTINENTS ET DES OCÉANS [2].
P = précipitation, E = évaporation, D = débit

	Surface (10 ³ km ²)	P (10 ³ km ³)	(mm)	E (10 ³ km ³)	(mm)	D (10 ³ km ³)	(mm)	D/P (%)
Europe	10	6,6	657	3,8	375	2,8	282	43
Asie	44,1	30,7	696	18,5	420	12,2	276	40
Afrique	29,8	20,7	696	17,3	582	3,4	114	16
Australie	8,9	7,1	803	4,7	534	2,4	296	33
îles id. w.o.	7,6	3,4	447	3,2	420	0,2	27	6
Amérique N.	24,1	15,6	645	9,7	403	5,9	242	38
Amérique S.	17,9	28,0	1564	16,9	946	11,1	618	40
Antarctique	14,1	2,4	170	0,4	28	2,0	142	83
Tous continents	148,9	111	746	71,3	480	39,7	266	36
Océan Arctique	8,5	0,8	97	0,4	53	0,4	44	45
Océan Atlantique	98,0	74,6	761	111,1	1133	-36,5	-372	-49
Océan Indien	77,7	81	1043	11,5	1294	-19,5	-251	-24
Océan Pacifique	176,9	228,5	1292	212,6	1202	15,9	90	7
Tous océans	361,1	385	1066	224,7	1176	-39,7	-110	-10

décroît, cependant, habituellement vers le bas, de telle manière que l'âge de l'eau augmente fortement, de manière logarithmique, avec la profondeur (voir Volume 4).

L'eau est emmagasinée pendant les périodes de forte recharge: ceci entraîne une élévation du niveau de la nappe et un accroissement du gradient hydraulique, avec pour conséquence une augmentation du débit. De plus, un relèvement du niveau de la nappe signifie souvent que les bras des cours d'eau de second ordre et moins profondément encaissés, sont réactivés et prennent part au processus de drainage, ce qui peut augmenter ce dernier d'un ordre de grandeur. L'écoulement en surface de l'excès de saturation dans les petits ruisseaux et ravins constitue une situation extrême qui survient lorsque le niveau piézométrique atteint la surface (partie.1.4.3).

Une période sèche inverse le processus: l'eau souterraine est alors vidangée car l'écoulement est supérieur à la recharge. En conséquence, le niveau de la nappe descend, le débit diminue et cesse quand la surface de la nappe, à la ligne de partage des eaux, atteint le niveau du chenal le plus profond et que le gradient hydraulique est devenu nul. Dans les zones arides où la recharge est faible et les niveaux des nappes profonds, l'écoulement souterrain est plus stable et les fluctuations répondent davantage, sur un plus long terme, à des cycles de périodes climatiques sèches et humides.

Les temps de résidence de l'eau souterraine vont de quelques mois pour les systèmes superficiels à des milliers d'années pour les systèmes plus profonds, et en particulier dans les zones arides où la recharge est faible et les temps de renouvellement sont longs. Dans les grands bassins aquifères des zones désertiques on rencontre des cas exceptionnels d'écoulements résiduels ou fossiles. Leur temps de relaxation est grand du fait de l'important volume d'eau emmagasiné et d'une forte résistance à l'écoulement liée aux grandes distances entre les zones de (paléo) recharge et de vidange. On peut citer l'exemple du Sahara où d'énormes réserves en eau souterraine fossile issues de la dernière période glaciaire (10 000–40 000 ans BP) s'écoulent encore et alimentent des sources, commandées par un gradient hydraulique résiduel. Le gradient hydraulique diminue lentement suite à l'épuisement des réserves, mais ce processus peut

encore durer des milliers d'années, à moins que, comme au Moyen-Orient, l'exploitation n'accélère cet épuisement.

Les systèmes d'eau souterraine dont nous venons de parler sont principalement commandés par la topographie ou l'énergie potentielle, et leur eau est d'origine météorique. Les eaux souterraine à plus grande profondeur sous des couches imperméables sont plus ou moins isolées de la partie active du cycle de l'eau et sont en partie connées; i.e. elles ont été piégées au cours de la sédimentation et sont souvent d'origine marine. Ces eaux représentent ainsi le lien entre le cycle géologique de l'érosion, la sédimentation, la diagenèse, la tectonique et le métamorphisme, et leur dynamique est associée à ces processus. Leur écoulement est commandé par des processus à l'échelle régionale et du temps géologique, comprenant la compaction liée à l'accumulation des sédiments, le changement de pression lié aux déformations tectoniques, la convection thermique et géochimique, la diffusion moléculaire et les phénomènes osmotiques. Le mouvement du fluide sous ces conditions comporte souvent des composants résiduels du fait de longs temps de relaxation du gradient de pression. L'interaction de ces systèmes profonds avec la partie active ou météorique du cycle hydrologique se produit par une lente drainance ascendante et au niveau des sources thermales et minérales dans les zones tectoniquement actives.

Dans les régions humides les eaux de surface et souterraines se retrouvent finalement dans les rivières qui ramènent l'eau du surplus continental vers les océans. Dans ce sens, les systèmes fluviaux forment un réseau très efficace de bras hiérarchisés et emboîtés, chacun ayant son propre sous-bassin. Ce réseau constitue un système dynamique de drainage et d'évacuation qui s'étend aux plus petits ravins en période de hautes eaux, et se limite aux plus importants en période de sécheresse.

Beaucoup de bassins arides ne produisent pas de surplus d'eau et maintiennent un drainage interne des eaux de surface et souterraines. En fin de compte, toute l'eau de pluie s'évapore et les sels dissous présents dans l'eau se déposent. La salinisation de larges surfaces en Australie, par exemple, est due à l'évaporation d'eaux souterraines ascendantes, chargées par l'accumulation

des sels. La plupart de ces zones ont connu des conditions pluvieuses et humides au cours du dernier âge glaciaire, mais ont commencé à accumuler des sels il y a environ 10 000 ans, au début de l'Holocène plus sec.

1.4.5. SURPLUS D'EAU CONTINENTALE ET UTILISATION

L'utilisation et le détournement d'une partie du surplus d'eau par l'homme constitue un élément particulier du bilan d'eau continental. Le ruissellement sur les continents, estimé à 40 000 km³ (266 mm) (tableau 1.2), représente l'excès d'eau qui reste des 111 000 km³ (746 mm) de pluie, après que l'évaporation et la transpiration par la végétation naturelle ainsi que l'agriculture utilisant la pluie, aient pris leur part. En principe, cet excès est disponible pour l'usage domestique et industriel et pour l'agriculture irriguée. Environ 5000 km³ de cette eau sont actuellement détournés à cet usage. L'agriculture irriguée en constitue la majeure partie avec 65%. Elle produit plus de 50% de l'alimentation mondiale sur 20% de la terre arable. Le fort besoin en eau pour la production alimentaire peut être illustré par le fait que la production de 10³ kg de maïs, suffisant pour nourrir six personnes pendant un an, nécessite 300 × 10³ kg d'eau sous des conditions climatiques moyennes. Le rapport entre l'utilisation de l'eau et l'accroissement de la masse sèche diffère suivant les céréales et dépend bien sûr des conditions climatiques, en particulier de l'évaporation potentielle. Les observations sur différents types de végétation donnent des valeurs entre 100 et 1000 kg d'eau par kg de masse sèche produite.

La distribution inégale des ressources en eau dans le temps et dans l'espace, et la répartition irrégulière de la population mondiale, réduisent les possibilités d'utilisation accrue de cet excès en eau. La plus grosse quantité d'eau est disponible dans la zone inter tropicale (l'Amazonie par exemple produit 20% de l'écoulement superficiel mondial), alors que deux tiers de l'espèce humaine vivent en dehors de cette zone. La variabilité dans le temps de l'alimentation en eau est aussi un facteur négatif. Seulement un tiers du ruissellement fournit une alimentation plus ou moins stable, le reste correspondant aux crues. La distribution irrégulière de l'eau dans l'espace et dans le temps a conduit depuis les premières civilisations à entre-

prendre des travaux d'hydraulique, en particulier des ouvrages de dispersion, transport et stockage, dont font partie les réseaux de drainage et d'irrigation à grande échelle. Ces modifications du bilan en eau régional ont certainement provoqué des changements dans les circulations atmosphériques et hydrologiques régionales et le climat qui leur est associé (partie.1.5.2).

L'évaluation des ressources en eau ainsi que le développement et la gestion d'une ressource durable nécessitent une bonne connaissance des processus hydrologiques. Le Volume V de cette série est tout particulièrement consacré à ces aspects. De nombreux outils et modèles développés pour analyser la situation hydrologique sont étudiés dans le Volume VI.

1.5. L'HYDROSPHÈRE ET LE CHANGEMENT GLOBAL

1.5.1. CHANGEMENT DE CLIMAT

La terre constitue un système dynamique, avec des processus internes commandés par la production de chaleur, et des processus externes commandés par l'énergie solaire. Ces deux types de processus interagissent par le biais de cycles de matière et de flux d'énergie, chacun d'eux à ses propres échelles spatio-temporelles. Un déplacement d'un des composants peut conduire à un réajustement ailleurs dans le système, qui à son tour peut provoquer des changements dans les systèmes associés. Les cycles hydrologiques régionaux sont étroitement liés aux conditions climatiques et aux couvertures végétales associées, et on peut s'attendre à les voir réagir en accord avec les modifications des contraintes météorologiques ou les transformations à grande échelle de la couverture de surface.

Comme nous l'avons expliqué plus haut, le climat actuel est sensiblement différent du climat moyen de l'ensemble de l'histoire de la terre, et se caractérise par des températures relativement plus basses et la présence de calottes glaciaires aux pôles. L'âge de glace actuel est le sixième sur le dernier milliard d'années, et a été précédé par la glaciation permienne il y a 250 millions d'années. Si l'on excepte ces ères froides, la terre a subi des variations allant de la prédominance des marécages chauds et humides, comme pendant

INTRODUCTION

le Carbonifère, à des conditions principalement désertiques chaudes et sèches, comme pendant le Trias. Ces modifications majeures sont principalement dues au déplacement de la position géographique des continents du fait de la tectonique des plaques, ainsi qu'à leur changement d'altitude du fait de leur soulèvement et de la formation des montagnes.

La concentration en dioxyde de carbone de l'atmosphère est un autre facteur majeur du système climatique global. Le CO₂ fait partie du cycle géochimique global du carbone qui comprend les flux principaux suivants: (i) le CO₂ extrait de l'atmosphère par la photosynthèse qui produit la matière organique, et par altération des roches ou précipitations de minéraux carbonatés; (ii) le CO₂ libéré dans l'atmosphère par la décomposition de la matière organique et la respiration des plantes et des sols; (iii) le CO₂ périodiquement échangé par les océans; (iv) le CO₂ recyclé à l'intérieur de la terre, au niveau du manteau via les zones de subduction, et relargué sous forme de gaz lors des éruptions volcaniques ou de l'extrusion de magma au niveau des rides océaniques (Fig.1.1). Les océans constituent un grand réservoir de CO₂ qui joue un rôle régulateur du fait de ses échanges physico-chimiques diffusifs avec l'atmosphère. Les algues jouent un rôle important dans ce processus.

L'évolution des conditions lors du passage du Crétacé à l'ère quaternaire est une illustration de la possible influence de la position géographique des continents et des océans, et de l'ouverture ou de la fermeture des bassins océaniques, ainsi que de l'influence du taux de CO₂ atmosphérique. L'altitude des continents a été inférieure à l'actuelle, et le rapport océan-continent plus élevé, en particulier au cours de la seconde moitié du Crétacé. L'océan Antarctique n'était pas encore séparé des courants océaniques chauds, tandis que la masse continentale arctique était isolée et située loin des sources neigeuses océaniques. De plus, les modélisations du bilan géochimique suggèrent que la concentration atmosphérique en CO₂ au cours des derniers 500 millions d'années était plusieurs fois plus forte qu'actuellement, avec un maximum de 18 fois au Crétacé moyen, il y a environ 100 millions d'années. A cette époque la température de l'eau océanique profonde était de 15°C plus forte qu'actuellement et les coraux se trouvaient 1500 km plus près des pôles.

Au début du tertiaire, il y a environ 60 millions d'années, la température a progressivement diminué, probablement du fait de l'isolation thermique des régions polaires. La séparation de l'Antarctique du continent australien et le déplacement de cette masse continentale vers le pôle sud a permis le développement d'un courant océanique circum Antarctique qui interdit l'échange avec l'eau océanique chaude et permet l'accumulation de neige. L'Arctique s'ouvre et passe sous l'influence de l'eau des précipitations océaniques, mais en même temps reste dans une certaine mesure bloqué par les continents environnants. Concurrément, la masse continentale antarctique s'est soulevée, ce qui a contribué au refroidissement. Des glaciers se sont probablement déjà formés sur les montagnes les plus hautes au cours de l'Oligocène. Les calottes glaciaires commencent à se développer vers le milieu du Miocène, il y a environ 10 millions d'années. Ceci a produit un effet rétroactif positif, premièrement du fait de l'augmentation de l'albédo, provoquant une diminution de la radiation nette, et deuxièmement du fait d'une élévation de la surface du sol suite à l'accumulation de plus de 1000 m de glace. Ce dernier effet est encore visible en Arctique où le Groenland avec une altitude de plus de 2000 m est encore sous les glaces, alors que l'Arctique canadien à la même latitude montre seulement une couverture de neige d'hiver. L'effet de l'altitude sur la température correspond à une diminution de 6°C/km sous les conditions actuelles.

Le soulèvement continental associé aux autres montagnes alpines au cours du Tertiaire a pu aussi avoir un effet, en particulier les zones hautes de l'Himalaya et du Plateau Tibétain auxquelles sont associés un refroidissement et le blocage de la circulation atmosphérique. Cette orogénèse a également provoqué une augmentation de l'altération et de l'érosion accompagnée de la consommation de CO₂ atmosphérique qu'elles provoquent.

La période glaciaire quaternaire, qui débute il y a environ 2,5 millions d'années avec une chute prononcée des températures, se caractérise par 15 à 20 cycles inter-glaciaires. Au cours des glaciations maximales, la température de l'air dans la zone tempérée a chuté de 6°C par rapport à la température actuelle. Il est maintenant généralement admis que ces fluctuations cycliques ont été essentiellement initiées par des variations mineu-

res de la radiation solaire atteignant le sommet de l'atmosphère. Ces variations trouvent leur origine dans les oscillations régulières (i) de l'orbite de la terre (périodicité d'environ 100 000 ans), (ii) de l'inclinaison de l'axe de la terre (41 000 ans), et (iii) d'un mouvement circulaire (vacillant) de la rotation de l'axe de la terre (23 000 ans). On les appelle les oscillations de Milankovitch du nom de l'ingénieur et astronome serbe Milutin Milankovitch qui a travaillé sur ces facteurs astronomiques et leur possible impact climatique, au début du XX^e siècle.

Superposées aux oscillations climatiques commandées par l'astronomie sur 20 000–100 000 ans, on observe de fortes fluctuations de température à l'échelle de centaines d'années au cours des glaciations. Des fluctuations, à une échelle de temps similaire mais de plus faible amplitude ont également été observées au cours des derniers 10 000 ans, i.e. sous le climat actuel (Holocène). Dans ce tintamarre climatique les principaux changements sur des périodes de centaines à milliers d'années ont été reconnus à partir des observations sur l'Holocène. Pour les moyennes latitudes de l'Hémisphère Nord ces fluctuations climatiques semblent associées à (i) des périodes de forts flux zonal des vents d'Ouest avec une forte influence océanique, et (ii) des périodes avec une plus forte influence polaire et continentale, et une trajectoire plus au sud des vents d'est. Ce système alterné est commandé par le système des cellules de haute et de basse pression, qui est probablement influencé par les variations des courants océaniques. L'impact de la distribution des changements de pression semble atteindre des zones aussi au Sud que le Sahel.

La synthèse la plus complète sur les fluctuations climatiques en Europe de l'Ouest et au Moyen-Orient a été fournie par [11]. Son approche repose sur les données des marqueurs climatiques (comme les pollens, les isotopes et l'analyse des cernes des arbres), les reconstitutions des circulations globales et les informations historiques et archéologiques. Une synthèse schématique des fluctuations du climat de l'Holocène, principalement tirée de [11] et [12], est présentée ci-après.

14000–8000 BC: fin de la glaciation; fluctuations de la température fortes et soudaines dues à

l'instabilité des glaciers et la production de forte quantité d'eau de fonte.

8000–6000 BC: réchauffement rapide et fonte des glaciers de montagne; environnement humide au Moyen orient et conditions de savane au Sahara.

5000–3500 BC: «Optimum Climatique Post-Glaciaire»: températures d'été, au NO de l'Europe, de 2–3°C supérieures aux températures actuelles; les pluies de mousson atteignent le Sahara, agriculture irriguée extensive en Mésopotamie.

3500–1000 BC: Assèchement du Sahara (3500–1000); désertification et salinisation en Mésopotamie, réduction du débit du Nil; rapide diminution de la température vers 1500 BC avec une forte avancée ou apparition de nouveaux glaciers (on a suggéré que ce dernier refroidissement pouvait avoir un lien avec la grosse éruption du volcan Santorin dans la mer Egée vers 1450 BC).

900–300 BC: Epoque de l'âge du fer: froide et humide dans les contrées nord; forte extension des marécages après une période très sèche.

400–800 AD: Forte avancée de la mer du Nord; extension des glaciers alpins.

800–1200 AD: Optimum Climatique Secondaire (Début du Médiéval): température d'été au moins 1°C au dessus de l'actuelle; sécheresse au NO de l'Europe; colonisation du Groenland par les Vikings.

1430–1850 AD: Petit Age glaciaire (climat continental polaire): froid en Europe de l'Ouest et en Méditerranée; températures 1–3°C plus basses qu'actuellement; nouvelle progression des glaciers de montagne; hivers sévères.

1850 AD – présent: climat maritime Atlantique; la température globale s'élève de 0,5°C; surface de la mer N. Atlantique plus chaude; augmentation de la pluie au NW de l'Europe.

Nos connaissances sur les causes de ces fluctuations qui ne sont probablement pas les mêmes aux différentes périodes, sont encore imparfaites. Le dépassement des valeurs limites au sein de l'instabilité interne du système atmosphère-océan, qui provoque un enchaînement d'effets rétroactifs,

représente une claire possibilité. D'autres hypothèses se focalisent sur les facteurs externes dont les variations de la radiation solaire (en particulier l'activité des taches solaires) et l'activité volcanique. L'augmentation de la température au cours du dernier siècle peut être attribuée au CO₂ produit par la combustion du carbone fossile, et aussi peut être aux périodicités de l'activité solaire mises en évidence par le nombre des taches solaires. Cette dernière hypothèse s'accorde avec leur faible activité au cours du Petit Age glaciaire, mais le mécanisme responsable de cette corrélation n'est pas clair et toujours sujet à débat.

1.5.2. LE FACTEUR HUMAIN

Notre connaissance de l'influence humaine sur le cycle hydrologique global est faible et limitée aux conséquences directes de la gestion de l'eau en terme de bilan et de régime d'écoulement à l'échelle des bassins de taille petite ou moyenne. L'impact sur le long terme de l'intervention à grande échelle sur les bassins des rivières et des modifications de l'occupation des sols est difficile à évaluer en l'absence de données hydrologiques sur de longues périodes. Les données concernant l'influence de la modification de l'occupation des sols sur l'évapotranspiration sont beaucoup mieux connues; mais l'absence de modèles adaptés qui pourraient coupler les échanges d'eau et d'énergie à la surface avec les modèles de circulation atmosphérique rend difficile l'utilisation de cette information en termes d'évolution du schéma des précipitations. Il est encore plus difficile de reconstituer les effets des pratiques agricoles à grande échelle au cours des derniers 10 000 ans, i.e. depuis que l'agriculture existe.

La mise en place de l'irrigation et du drainage représente l'influence la plus évidente de l'espèce humaine sur le cycle hydrologique, au début des civilisations. En fait, il semble que la transition entre la cueillette des grains sauvages et la culture des céréales se soit effectuée en même temps que le début de la dérivation et du contrôle de l'eau. Les traces les plus anciennes d'une agriculture irriguée ont été trouvées avec les restes de la première civilisation urbaine de Jericho, où déjà avant 7000 BC l'eau d'une grosse source était utilisée pour l'irrigation. Différents points de vue ont été énoncés sur l'impact de ces pratiques sur l'environnement et sur la question de savoir si des

changements du climat ou une utilisation destructrice du sol et/ou la guerre sont responsables de la désertification, de la salinisation, et de la disparition de cette civilisation. Des recherches paléoclimatiques et archéologiques récentes rendent plausible l'idée que les épisodes climatiques humides et secs ont souvent été la cause des désastres, mais que l'homme a participé à l'aggravation de la situation.

La disparition, à grande échelle des forêts des zones tempérées, et plus récemment la destruction des forêts tropicales doivent avoir un effet moins direct, mais probablement une influence plus régionale et même globale. Ce processus a commencé il y a plus de 2000 ans en méditerranée et en Chine, 1000 ans en Europe et 100 ans en Amérique du Nord, et se poursuit avec la destruction actuelle de la forêt équatoriale du fait de la coupe du bois et la pratique de l'agriculture de clairière et de brûlis. De plus, les travaux de drainage à grande échelle ont détruit les zones humides. Tous ces changements, associés à l'urbanisation, peuvent être tenus pour responsables, au moins en partie, de la diminution de l'évaporation, de l'accélération des écoulements et de l'augmentation des inondations.

La principale question est de savoir si, et comment ces modifications de l'humidité du sol, de l'évapotranspiration et des régimes d'écoulement sur les bassins ont provoqué des anomalies dans l'équilibre dynamique régional de la circulation générale, et comment celles-ci ont à leur tour affecté les précipitations. Ce que l'on sait, c'est que la combustion du carbone fossile, l'irrigation et la disparition des forêts ont entraîné une augmentation des concentrations globales dans l'atmosphère des gaz à effet de serre CO₂ et CH₄. Le taux d'accroissement du méthane est deux fois celui du dioxyde de carbone, alors que l'effet de serre produit par le méthane est 20 fois celui du CO₂. Au cours du dernier siècle, la concentration en CO₂ est passée de 290 ppm à 350 ppm, et la concentration en CH₄ de 0,95 à 1,65 ppm. L'augmentation globale de la température de 0,3°C au cours du dernier siècle se corrèle bien avec l'accroissement de ces émissions.

En même temps, une élévation de la température provoque probablement aussi une couverture nuageuse plus forte. Ceci pourrait contrebalancer

l'effet de serre par une augmentation de l'albédo atmosphérique. La même chose peut se produire sous l'influence des particules de poussière issues du défrichement des terres et des activités industrielles. Cependant, la physique des nuages et des aérosols, et leur interaction avec la radiation n'est pas encore suffisamment bien comprise pour estimer quantitativement ces effets. En l'absence de données concrètes, nous résumerons brièvement et qualitativement les effets possibles des changements environnementaux dus à l'homme sur les conditions hydroclimatiques. (voir Volume V pour une discussion plus détaillée).

1.5.2.1. Irrigation

Environ 3500 km³ du surplus d'eau sont actuellement utilisés pour l'irrigation. La majeure partie de ces eaux s'évapore et l'humidité atmosphérique se trouve augmentée. Les sols humides diminuent l'albédo et augmentent ainsi la radiation nette. L'ensemble de ces effets favorise les pluies convectives, en particulier dans les zones semi-arides. Une humidité atmosphérique plus forte pourrait d'autre part gêner l'apport d'humidité depuis les régions voisines.

1.5.2.2. Drainage des zones humides

Le drainage à grande échelle des zones humides diminue l'évapotranspiration. C'est la même chose pour la déforestation à grande échelle, car les arbres consomment habituellement plus d'eau que les prairies ou les zones agricoles, en partie à cause d'une forte évaporation par interception. Ceci implique que le ruissellement total dans les régions concernées doit avoir augmenté, tandis que les fleuves peuvent avoir développé un caractère plus saisonnier du fait de la perte de capacité de rétention. La diminution de l'humidité atmosphérique associée à une évaporation réduite, et une plus forte réflexion, peuvent aussi conduire à des pluies plus faibles. [13], citant des sources russes, suggère que 10% des précipitations en zone tempérée humide proviennent probablement de l'évaporation locale. Des valeurs beaucoup plus fortes ont été récemment suggérées pour les Grandes Plaines aux États-Unis.

1.5.2.3. Destruction de la surface du sol

Les zones semi-arides sont particulièrement exposées à la dégradation de la couverture des sols. Le sol peut se dessécher et s'éroder, la pluie génère alors du ruissellement plutôt que de l'infiltration, l'évaporation est réduite, la réflexion depuis la surface et les particules de poussière peuvent augmenter et les pluies convectives pourraient ainsi diminuer. On peut s'attendre alors à ce que les modifications des régimes thermiques et d'humidité provoquent une situation atmosphérique anormale qui se propagera par advection vers les secteurs voisins. Ceci peut finalement influencer la circulation atmosphérique sur une grande échelle et conduire à la dessiccation et la désertification sur de large régions. Ces processus, ci-dessus mentionnés, pourraient se mettre en place si les projets de drainage des vastes marécages du Nil Blanc au Soudan se matérialisent. La surface de ces marécages est d'environ 34 000 km² et peut produire 25 km³ d'eau, ce qui pourrait doubler le débit du Nil Blanc. Les conséquences sur la pluie régionale ne sont pas encore connues, mais les premiers essais de modélisation suggèrent que 19% de l'évaporation actuelle de janvier se transformeraient en précipitation sur le Sud [13].

1.5.2.4. Déforestation

La destruction de la forêt tropicale provoque aussi une réduction importante de l'évapotranspiration, et en fin de compte de la pluie. Alors que les premières simulations de la transformation à grande échelle, par exemple, de la forêt amazonienne en pâturages prévoyaient une réduction majeure des précipitations régionales, (jusqu'à 30%), des simulations plus récentes reposant sur des modèles améliorés suggèrent un effet plus limité. On connaît les effets particulièrement désastreux de l'éclaircissement sur les fortes pentes de la forêt tropicale. Les crues et les inondations de la saison humide sont souvent suivies d'un manque d'eau en saison sèche, à cause de la perte de capacité de stockage des sols dégradés par une érosion accélérée [14].

1.5.2.5. Mise en communication de bassins

Les schémas de mise en communication à grande échelle de plusieurs bassins proposés par la Fédération de Russie et les États-Unis devraient

conduire à des interférences à grande échelle pour la circulation de l'eau. Les deux envisagent de transférer les eaux des bassins arctiques vers les bassins des zones semi-arides plus au sud. Ces projets sont actuellement ajournés pour des raisons variées, principalement politiques. La crainte qu'une réduction substantielle de l'apport d'eau douce dans l'océan Arctique pourrait réduire la couverture de glace pendant l'hiver et ainsi diminuer l'albédo, constitue la principale objection scientifique aux plans des Russes. Ceci aurait un impact majeur sur le bilan thermique mondial. En Chine, de gros projets de gestion de l'eau sont en préparation, ou partiellement en cours, pour transférer l'eau de la rivière Yangtze (et peut-être de la Brahmaputra) vers le bassin de Hwang Ho dans les plaines arides du Nord autour de Pékin.

1.5.2.6. Gestion des fleuves

La majeure partie des interventions humaines pour combattre l'irrégularité de l'alimentation en eau concerne la gestion des fleuves. Le contrôle sur l'atmosphère en provoquant la pluie par insémination des nuages, constitue une alternative. Beaucoup d'expérimentations ont été réalisées, mais leur efficacité est difficile à prouver et les résultats scientifiques sont l'objet de beaucoup de controverses, en ne parlant pas des aspects légal et social. Une meilleure prévision des orages convectifs locaux à l'aide du radar et des satellites pourrait améliorer les performances de cette technique dans le futur.

1.5.2.7. Modification de l'occupation des sols

De manière évidente, l'impact des schémas de gestion des eaux à grande échelle et de la modification de l'occupation des sols peut provoquer des anomalies et des modifications dans les bilans régionaux thermiques et d'humidité, qui — par le biais de la circulation générale — peuvent être propagées vers des régions plus lointaines. Ce type de «teleconnexion» est évident, en particulier, au niveau de l'interaction océan-continent. L'influence de la température anormale de surface dans le Pacifique tropical et l'occurrence de la circulation El Nino en est un bon exemple. Comprendre ces phénomènes avec leur variabilité saisonnière et régionale ainsi que leur cycles de retour, prédire leurs effets, demandent une

amélioration des modèles de circulation générale (MCG). L'observation de la terre par télé-détection peut efficacement aider à gérer les variables d'entrée, tandis que le traçage isotopique est un outil utile pour analyser le parcours de la vapeur et identifier l'humidité recyclée. En particulier, la question de la vapeur recyclée est un challenge, parce que jusqu'à présent les modèles climatiques suggèrent une contribution limitée de l'évaporation locale dans la pluie (voir par ex. partie 1.5.2.4), alors que deux tiers des précipitations à l'échelle continentale proviennent de pluie ré-évaporée (partie 1.4.3).

1.6. ISOTOPES DANS LE CYCLE HYDROLOGIQUE

Les premières études sur les isotopes de l'eau concernent l'eau de mer et les précipitations. Ce fut tout d'abord l'examen des variations des rapports de concentration $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, rapidement suivi par l'étude des rapports $^2\text{H}/^1\text{H}$ dans les eaux naturelles [15]. [16] a examiné de manière très détaillée les variations $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dans les précipitations globales, en discutant en même temps des tendances météorologiques. Son travail a initié la mise en place du Réseau mondial de mesure des isotopes dans les précipitations des organisations internationales OMM et AIEA. Plus récemment, les observations ont été appuyées par les modèles théoriques et numériques.

La première étude sur le ^{14}C dans les eaux souterraines, très vite combinée au rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, a été initiée par le groupe d'Heidelberg à la fin des années 1950 [17, 18]. Les années suivantes cette méthodologie est devenue un outil important pour l'étude de l'écoulement des eaux souterraines.

Le développement révolutionnaire apporté par l'apparition des accélérateurs nucléaires comme les spectromètres de masse a fortement stimulé l'application hydrologique des isotopes à très faible abondance dans la nature. Même la recherche sur le ^{14}C a fortement bénéficié de cette nouvelle approche technologique.

On a présenté dans les premières parties de ce chapitre un large schéma du cycle global de l'eau, comportant les origines de l'eau, les limites des réservoirs globaux et les flux entre eux. Cependant, dans notre vie de tous les jours, où nous nous oc-

cupons de la gestion des cours d'eau, de l'alimentation en eau potable, des effets de la pollution de surface sous le sol, et cetera, nous ne sommes pas moins confrontés aux réservoirs d'eau régionaux, aux fleuves, aux lacs, aux aquifères, à leurs limites et leurs flux. On montrera que l'application des isotopes dans la mesure où ils sont présents dans la nature est d'une aide inestimable pour étudier le comportement de l'eau et trouver des solutions aux problèmes qu'elle pose. Le reste de ce volume et les autres sont consacrés à cela.

La nature des applications isotopiques est bien sûr dictée par le caractère spécifique des isotopes, radioactifs ou non. Nous pouvons distinguer trois différents types d'applications.

- (1) Les isotopes stables et radioactifs peuvent être utilisés comme traceurs, marquant un corps ou une certaine quantité d'eau; L'appauvrissement en isotopes stables lourds (deutérium ou ^{18}O) de l'eau de pluie au cours d'un violent orage en est un bon exemple. Ceci permet de suivre l'eau de pluie dans le ruissellement de surface, et même de faire une analyse quantitative de l'hydrogramme.
- (2) Au cours du passage de composés tels que l'eau ou le dioxyde de carbone d'une phase à l'autre, le rapport des concentrations en isotopes d'un élément change souvent, subissant ce que l'on appelle le fractionnement isotopique. A l'inverse, observer les différences, en particulier le rapport des concentrations en isotopes, nous informe sur certains processus géochimiques ou hydrologiques qui sont intervenus. Par exemple, à la suite d'une série de processus, la composition isotopique du carbone ou de l'oxygène du carbonate de calcium est différente suivant qu'il provient de l'eau de mer ou de l'eau douce. Par ailleurs, la composition isotopique de l'oxygène ou de l'hydrogène de l'eau de pluie varie avec

la latitude, l'altitude, le climat et l'époque de l'année.

- (3) La décroissance radioactive fournit la possibilité de déterminer un âge, dans la mesure où certaines conditions sont remplies. Dans ce domaine on peut citer l'application fréquente qui consiste à dater les eaux souterraines — i.e. déterminer le temps qui s'est écoulé depuis l'infiltration de l'eau — en comparant les activités ^{14}C ou ^3H (tritium) dans un échantillon d'eau souterraine à celles des eaux de recharge. De plus, les différences de concentration en isotopes radioactifs peuvent aussi être utilisées comme traceur.

Les chapitres suivants ont pour objet de présenter et d'expliquer les données de base sur l'abondance et le comportement des isotopes dans la nature, ainsi que quelques informations pratiques concernant l'échantillonnage et les analyses. La présentation des exemples sera brève, les autres volumes de cette série se rapportant aux divers compartiments du cycle de l'eau, et traitant en détail le rôle des applications isotopiques.

Outre la présence d'isotopes dans notre environnement, l'homme est capable de fabriquer des isotopes radioactifs. Ces derniers peuvent aussi être utilisés comme traceurs, pour suivre le mouvement de l'eau ou la fuite d'un réservoir. Les méthodes utilisant ces traceurs artificiels s'appliquent parallèlement à l'utilisation des traceurs chimiques souvent identifiés par leur caractère fluorescent. Cette méthodologie ne sera pas le sujet principal traité dans ces volumes. Nous nous limiterons aux isotopes présents naturellement dans notre environnement. En quelques occasions seulement nous ne pourrions pas éviter de mentionner les isotopes artificiels.

2. SYSTEMATIQUE ATOMIQUE ET STRUCTURE NUCLEAIRE

Dans ce chapitre, les principes et la systématique de la physique nucléaire et atomique sont brièvement résumés, afin d'introduire l'existence et les caractéristiques des isotopes.

2.1. STRUCTURE ATOMIQUE ET TABLEAU PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

Les atomes consistent en un noyau entouré d'électrons. Comparé au diamètre d'un atome, qui est de l'ordre de 10^{-8} cm, la taille d'un noyau est extrêmement petite ($\sim 10^{-12}$ cm). La concentration de matière dans le noyau correspond principalement à deux types de particules, neutrons et protons, qui ont la même masse. Le neutron ne porte aucune charge électrique, alors que le proton est chargé positivement. Le nombre de protons (Z), le nombre atomique, est égal au nombre d'électrons entourant le noyau. Les électrons ont une masse qui est d'environ $1/1800$ de celle de la masse du proton et une charge équivalente mais négative, ce qui fait que l'atome est neutre. Les atomes auxquels ils manquent un ou plusieurs électrons sont identifiés comme des ions positifs, les atomes dont le nombre d'électrons excède le nombre atomique étant appelés ions négatifs.

Les protons et neutrons, pierres de base de la construction du noyau, sont nommés nucléons. La somme des nombres de protons et neutrons (N) dans un noyau est le nombre de masse nucléaire:

$$A = Z + N \quad (2.1)$$

La notation décrivant un noyau spécifique (= nucléide) d'un élément X est:



Parce que les propriétés chimiques d'un élément (X) sont, à la base, déterminées par le nombre d'électrons dans l'atome, le nombre atomique Z caractérise cet élément. Ainsi, écrire ${}^A X$ seul définit le noyau. Le nuage d'électrons circulant autour du noyau est bien structuré et correspond à des enveloppes, chacune contenant un nombre maximal d'électrons. Les propriétés chimiques

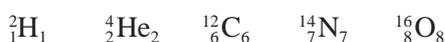
${}_1\text{H}$							${}_2\text{He}$
${}_3\text{Li}$	${}_4\text{Be}$	${}_5\text{B}$	${}_6\text{C}$	${}_7\text{N}$	${}_8\text{O}$	${}_9\text{F}$	${}_{10}\text{Ne}$
${}_{11}\text{Na}$	${}_{12}\text{Mg}$	${}_{13}\text{Al}$	${}_{14}\text{Si}$	${}_{15}\text{P}$	${}_{16}\text{S}$	${}_{17}\text{Cl}$	${}_{18}\text{Ar}$

Fig. 2.1. Partie du tableau périodique des éléments, contenant les éléments légers. Sont aussi représentées les configurations électroniques de ces atomes.

d'un atome sont ainsi déterminées par le nombre d'électrons sur la couche électronique la plus externe et incomplètement remplie. A cause de cette systématique, tous les atomes peuvent être rangés dans un tableau périodique des éléments (présenté en partie sur la Fig. 2.1).

2.2. STRUCTURE DU NOYAU ATOMIQUE

Les noyaux atomiques sont agglomérés par les forces extrêmement importantes qui existent entre les nucléons (protons et neutrons) avec une très faible variation. Puisque des forces électriques répulsives (Coulomb) existent entre les protons, la présence de neutrons est nécessaire pour stabiliser le noyau. Dans les nucléides les plus abondants des éléments légers, le nombre de protons et de neutrons sont égaux. Les noyaux tels que



sont stables, comme celui ayant un seul proton (${}^1\text{H}$ = hydrogène). Pour les éléments lourds, le nombre de neutrons excède largement le nombre de protons: ${}^{238}\text{U}$ contient seulement 92 protons, tandis que le plus grand nucléide, l'isotope du plomb ${}^{208}\text{Pb}$, a un nombre atomique de 82.

Les instabilités sont causées par un excès de protons ou de neutrons. Des exemples de tels noyaux instables ou radioactifs sont



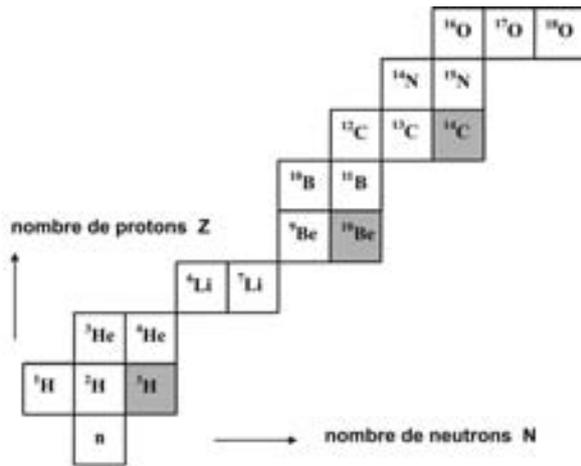
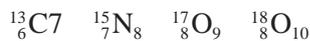


Fig. 2.2. Partie de la classification des nucléides, contenant les éléments légers. Les isotopes d'un élément (même Z) sont trouvés dans les lignes horizontales, les isobares (même A) le long de ligne diagonales, les isotones (même N) dans les colonnes verticales. Les isotopes radioactifs naturels de H, Be, et C sont sur-imprimés en gris.

Pour les éléments légers, un faible excès de neutrons ne va pas nécessairement produire une instabilité du noyau :



Pour ces noyaux « asymétriques » ($Z \neq N$), toutefois, la probabilité de formation pendant la « création » de ces éléments, -nucléosynthèse-, est faible, avec pour conséquence une plus faible concentration de ces nucléides.

Les isotopes stable et radioactif des éléments légers présents naturellement sont indiqués dans la partie de la Charte des Nucléides (Fig. 2.2). Une autre partie, montrant quelques nucléides lourds, est donnée en Fig.11.2. Notons que dans la zone des A élevés, les gammes de N et Z sont loin d'être égales (${}^{238}\text{U}$ avec $Z = 92$ et $N = 146$).

2.3. ISOTOPES STABLES ET RADIOACTIFS

Les noyaux atomiques d'un élément contenant des nombres différents de neutrons sont appelés isotopes (ισο τοπος = à la même place dans la tableau périodique des éléments). De nombreux éléments ont deux ou plus d'isotopes stables présents naturellement. En général, les noyaux avec des nombres identiques de protons et/ou neutrons

sont plus stables. Les noyaux pour lesquels le nombre de protons et/ou neutrons correspond à un nombre spécifique, appartenant à la série de ce que l'on appelle les *nombre magiques* 2, 8, 20, 28, 50, 82, et 126, ont une stabilité relativement grande et, en conséquence, sont largement représentés dans la nature.

Ces nombres magiques peuvent être expliqués par un modèle nucléaire de « carapace » avec des *boucliers de nucléons fermés* dans le noyau, semblables aux boucliers d'électrons fermés dans les atomes, qui sont la base de la périodicité dans le tableau périodique des éléments. Un exemple de l'importance de ces nombres magiques est la présence importante des isotopes du plomb : le plus gros des nucléides, ${}^{208}\text{Pb}$ (avec $Z = 82$ et $N = 126$) est doublement magique. Plus particulièrement, les noyaux inégaux sont instables et ont une faible chance d'existence naturelle. La plupart des éléments à Z irrégulier ont seulement un ou au mieux deux isotopes stables.

Le premier postulat qui indique que les propriétés chimiques des éléments dépendent seulement du nombre atomique, impliquant que les propriétés chimiques des isotopes sont équivalentes, nécessite des révisions si on regarde dans le détail. Le fait est que des concentration relatives variables en isotopes sont observées dans la nature.

Il y a deux causes pour expliquer ce phénomène :

- (1) les caractéristiques chimiques et physiques des isotopes d'un élément ne sont pas exactement égales, induisant des propriétés chimiques et physiques légèrement différentes (et en conséquence des concentrations différentes) -- pour les molécules isotopiques, i.e. les molécules qui contiennent les différents isotopes de cet élément;
- (2) si les isotopes concernés sont radioactifs, le processus de décroissance radioactive provoque la diminution de la concentration des molécules isotopiques avec le temps; ceci peut induire des différences de concentration qui sont beaucoup plus importantes que celles causées par les processus isotopiques mentionnés ci-dessus —1).

Ces phénomènes seront discutés séparément dans les chapitres suivant.

3. ABONDANCE ET FRACTIONNEMENT DES ISOTOPES STABLES

En chimie classique, les isotopes d'un élément sont considérés comme ayant les mêmes propriétés chimiques. En réalité, les variations dans les abondances isotopiques se produisent bien au-delà de la précision des mesures. Ce phénomène est le sujet de cette partie.

3.1. RAPPORTS ET CONCENTRATIONS ISOTOPIQUES

Avant de pouvoir donner une description plus quantitative des effets isotopiques, il faut définir plus précisément les abondances isotopiques. Les *rappports (abondances) isotopiques* sont définis par l'expression:

$$R = \frac{\text{teneur de l'isotope rare}}{\text{teneur de l'isotope abondant}} \quad (3.1)$$

Le rapport porte une notation en exposant avant le symbole R qui se réfère à l'isotope considéré. Par exemple:

$$\begin{aligned} {}^{13}R(\text{CO}_2) &= \frac{[{}^{13}\text{CO}_2]}{[{}^{12}\text{CO}_2]} & {}^{18}R(\text{CO}_2) &= \frac{[\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}]}{[\text{C}^{16}\text{O}_2]} \\ {}^2R(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{[{}^2\text{H}^1\text{HO}]}{[{}^1\text{H}_2\text{O}]} & {}^{18}R(\text{H}_2\text{O}) &= \frac{[\text{H}_2^{18}\text{O}]}{[\text{H}_2^{16}\text{O}]} \end{aligned} \quad (3.2)$$

Nous devons clairement faire la distinction entre le rapport isotopique et la concentration isotopique. Pour le CO_2 par exemple, cette dernière est définie ainsi:

$$\frac{[{}^{13}\text{CO}_2]}{[{}^{13}\text{CO}_2] + [{}^{12}\text{CO}_2]} = \frac{[{}^{13}\text{CO}_2]}{[\text{CO}_2]} = \frac{{}^{13}R}{1 + {}^{13}R} \quad (3.3a)$$

En particulier, si la composition de l'isotope rare est importante, comme c'est le cas pour les composés marqués, la concentration en isotope rare est souvent donnée en *atomes %*. Ceci est à relier au rapport isotopique par la relation:

$$R = (\text{atome \%}/100) / [1 - (\text{atome \%}/100)] \quad (3.3b)$$

3.2. FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE

Selon la chimie classique, les caractéristiques chimiques des isotopes, ou plutôt des molécules qui contiennent les différents isotopes d'un même élément (tels que ${}^{13}\text{CO}_2$ et ${}^{12}\text{CO}_2$) sont équivalentes. Dans une large mesure, ceci est vrai. Toutefois, si une mesure est suffisamment précise — et c'est le cas avec les spectromètres de masse modernes (Chapitre 11 — nous observons des différences infimes dans le comportement chimique aussi bien que physique de ces *molécules isotopiques ou composés isotopiques*). Le phénomène à l'origine de l'existence de ces différences isotopiques est appelé *fractionnement isotopique* (certains auteurs nomment ce phénomène *discrimination isotopique*; toutefois, nous ne voyons aucune raison de déformer l'expression originelle). Ce phénomène peut survenir en tant que changement de la composition isotopique lors de la transition d'un composé d'un état en un autre (eau liquide à vapeur), ou en un autre composé (dioxyde de carbone en carbone organique végétal), ou il peut se manifester par une différence de composition isotopique entre deux composés en équilibre chimique (bicarbonate dissous et dioxyde de carbone) ou en équilibre physique (eau liquide et vapeur d'eau). Tout au long de ce volume, des exemples de tous ces phénomènes seront discutés.

Les différences de propriétés physiques et chimiques des composés isotopiques (i.e. composés chimiques consistant en des molécules contenant les différents isotopes d'un même élément) sont régis par les différences de masse des noyaux atomiques. Les conséquences de ces différences de masse sont de deux ordres:

- (1) Les molécules isotopiques les plus lourdes ont une mobilité réduite. L'énergie cinétique d'une molécule est uniquement déterminée par la température: $kT = \frac{1}{2}mv^2$ (k = constante de Boltzmann, T = température absolue, m = masse moléculaire, v = vitesse moléculaire moyenne). Ainsi, les molécules ont la même $\frac{1}{2}mv^2$, quelle que soit leur teneur isotopique. Ceci veut dire que les molécules avec

un m important ont nécessairement une plus petite vitesse. Avec quelques conséquences pratiques comme:

- (a) les molécules les plus lourdes ont une plus faible vitesse de diffusion;
 - (b) la fréquence de collision avec les autres molécules — condition essentielle pour une réaction chimique — est plus faible pour les molécules les plus lourdes; ceci est l'une des raisons pour lesquelles, en règle générale, les molécules légères réagissent plus vite;
- (2) Les molécules les plus lourdes ont généralement des énergies de liaison plus fortes. Les ponts chimiques entre deux molécules (dans un liquide ou dans un cristal par exemple, ou entre deux atomes d'une même molécule) peuvent être représentés par le modèle simple suivant. Deux particules exhibent des forces antagonistes entre elles. La force un est répulsive et s'accroît rapidement avec une augmentation de la distance ($\sim 1/r^{13}$). L'autre force est attractive et augmente moins vite avec la diminution de la distance (dans les cristaux ioniques $\sim 1/r^2$, entre des particules non chargées $\sim 1/r^7$). En résultante à ces deux forces, les deux particules seront localisées à une certaine distance l'une de l'autre. Sur la Fig. 3.1, les énergies potentielles correspondant à chacune des forces et à la force nette résultante sont représentées schématiquement. Si une particule est localisée à l'origine du système de coordonnées, l'autre sera dans *le creux énergétique*. S'échapper du creux est possible seulement si la particule a suffisamment d'énergie cinétique pour dépasser la force attractive nette. Cette énergie est appelée énergie de liaison de la particule. Un exemple est fourni par la chaleur dégagée lors de l'évaporation.

Bien que la particule soit située dans le creux, elle ne se trouve pas au fond, même si l'on considère le point zéro de l'échelle de température absolue ($-273,15^\circ\text{C}$). Toutes les particules ont trois modes de déplacement: translation, i.e. déplacement de la molécule dans son ensemble, vibrations des atomes entre eux dans la molécule, et rotations

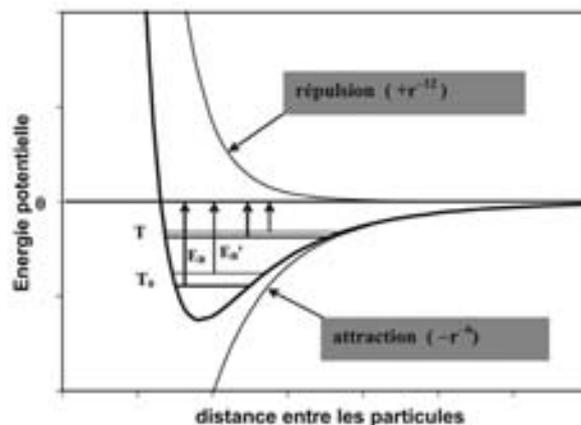


Fig. 3.1. Représentation schématique de la distribution d'énergie potentielle causée par les forces d'attraction et de répulsion entre deux particules, dans ce cas entre des ions de charges opposées. Le potentiel résultant est bien défini (ligne solide). La particule un est située à l'origine ($r = 0$). La seconde particule est située dans le creux. Les petites lignes horizontales dans le creux sont les niveaux du système, les lignes fines et épaisses se référant aux particules légères et lourdes respectivement. Les flèches indiquent les énergies de liaisons respectives à une température de zéro T_0 et à plus haute température T respectivement. A hautes températures, la différence entre les énergies de liaison pour les particules isotopiques est plus petite, provoquant un effet isotopique plus faible.

des molécules autour d'axes moléculaires donnés. Dans la représentation du creux d'énergie, la particule n'est pas au fond, mais à un certain niveau (d'énergie) au-dessus de l'énergie zéro. Sur la Fig. 3.1, un niveau d'énergie est indiqué par une ligne horizontale. Plus la température de la substance est élevée, plus le niveau d'énergie occupé par la particule sera élevé.

L'énergie nécessaire pour quitter le creux — i.e. pour se séparer d'une autre particule — est présentée comme l'énergie de liaison E_B , tandis que E_B' est l'énergie de liaison de la particule rare (lourde). L'énergie d'une particule donnée à une température donnée dépend de sa masse. Une particule isotopique lourde est située plus profondément dans le creux d'énergie qu'une particule légère (ligne épaisse sur la Fig. 3.1) et, ainsi, s'échappe moins facilement: la particule isotopique lourde (atome ou molécule) a généralement une énergie de liaison supérieure: $E_B' > E_B$ (Fig. 3.2: cas normal).

On peut citer quelques exemples de ce phénomène:

- (1) $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ et $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ ont des pressions de vapeur plus faibles que $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$; ils s'évaporent donc moins facilement, et
- (2) dans la plupart des réactions chimiques, les espèces à isotopes légers réagissent plus vite que celles à isotopes lourds. Par exemple, $\text{Ca}^{12}\text{CO}_3$ se dissout plus vite dans une solution acide que ne le fait $\text{Ca}^{13}\text{CO}_3$.

Lors de l'équilibre isotopique entre deux composés chimiques, l'isotope lourd est généralement concentré dans le composé qui a le poids moléculaire le plus élevé.

La profondeur du puits d'énergie peut aussi dépendre de la masse des particules d'une façon beaucoup plus complexe. Sous certaines conditions, si l'on considère les molécules poly-atomiques, le creux d'énergie potentielle est plus profond pour les molécules légères que pour les molécules lourdes. Et simplement en raison de ce phénomène, l'énergie de liaison des molécules lourdes peut être plus faible. Parce que les effets isotopiques discutés plus haut produisent généralement des pressions de vapeur plus faibles pour les espèces isotopiquement lourdes (*effet isotopique normal*), cet effet est à rapprocher de l'*effet isotopique inverse* (Fig. 3.2). Des exemples pratiques de l'effet isotopique inverse sont la pression

de vapeur élevée de $^{13}\text{CO}_2$ dans la phase liquide ainsi que la plus faible solubilité de $^{13}\text{CO}_2$ par rapport à $^{12}\text{CO}_2$, les deux processus se produisant à température ambiante [19].

Aux températures élevées, la différence entre les énergies de liaison des molécules isotopiques se réduit, provoquant des effets isotopiques moindres, et disparaissant en phase ultime (Fig. 3.1).

3.3. FRACTIONNEMENTS ISOTOPIQUES CINÉTIQUE ET À L'ÉQUILIBRE

Le processus de fractionnement isotopique est mathématiquement décrit en comparaison des rapports isotopiques de deux composés en équilibre chimique ($A \leftrightarrow B$) ou de deux composés avant et après un processus de transition physique ou chimique ($A \rightarrow B$). Le *facteur de fractionnement isotopique* est alors défini comme le rapport de deux rapports isotopiques

$$\alpha_A(B) = \alpha_{B/A} = \frac{R(B)}{R(A)} = \frac{R_B}{R_A} \quad (3.4)$$

qui exprime le rapport isotopique de la phase ou le composé B par rapport à celui de la phase ou du composé A.

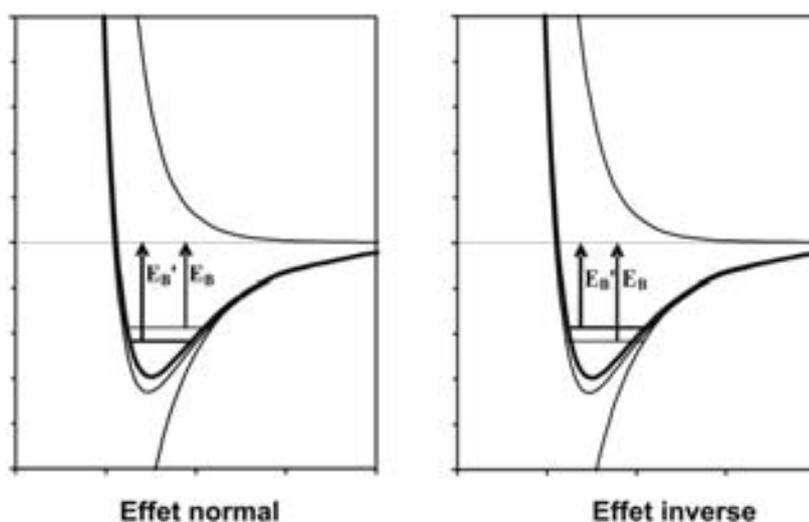


Fig. 3.2. Représentation schématique de l'effet isotopique normal (à gauche) et inverse (à droite). Pour quelques interactions, le creux d'énergie potentielle pour les particules lourdes (ligne épaisse) est moins profond que celui pour les particules légères (ligne fine). Dépendant d'interactions spécifiques, l'énergie de liaison pour une particule isotopiquement lourde peut être plus importante (côté gauche: effet normal) ou plus faible (côté droit: effet inverse) que pour une particule légère.

Si nous considérons les changements de composition isotopique, par exemple C oxydé en CO₂, le fractionnement isotopique du carbone rapporte la « nouvelle » valeur ¹³R(CO₂) à la valeur « ancienne » ¹³R(C), ou, en d'autres termes: $^{13}\alpha = ^{13}R(\text{CO}_2)/^{13}R(\text{C})$.

En général, les effets isotopiques sont faibles: $\alpha \approx 1$. Ainsi, une déviation d' α par rapport à 1 est couramment utilisée plutôt que le *facteur de fractionnement*. Cette quantité, que nous nommons *fractionnement*, est définie par:

$$\varepsilon_{\text{B/A}} = \alpha_{\text{B/A}} - 1 = \frac{R_{\text{B}}}{R_{\text{A}}} - 1 \quad (\times 10^3 \text{‰}) \quad (3.5)$$

ε représente l'*enrichissement* ($\varepsilon > 0$) ou l'*appauvrissement* ($\varepsilon < 0$) de l'isotope rare B par rapport à A. Les symboles $\alpha_{\text{B/A}}$ et $\varepsilon_{\text{B/A}}$ sont équivalents à $\alpha_{\text{A}}(\text{B})$ et $\varepsilon_{\text{A}}(\text{B})$. Dans un processus irréversible ($\text{A} \rightarrow \text{B}$), ε est le changement de composition isotopique; en d'autres termes: la nouvelle composition isotopique comparée à l'ancienne.

Parce que ε est un nombre petit, il est généralement donné en ‰ (pour mille, équivalent à 10^{-3}). Notons que nous ne définissons pas ε en ‰, comme de nombreux auteurs le proclament. (En fait, ils ne le font pas réellement puisqu'ils ajoutent toujours le symbole ‰). Une valeur de ε de, par exemple, 5‰ est égale à 0,005. La conséquence est que, dans les équations mathématiques, il est incorrect d'utiliser $\varepsilon/10^3$ à la place du simple ε . L'étudiant doit se souvenir que ε est un petit nombre; dans les équations, il doit être numériquement écrit « -25‰ » à la place de « -25/10³ ».

Le fractionnement de B par rapport à A est toujours noté $\varepsilon_{\text{B/A}}$ ou $\varepsilon_{\text{A}}(\text{B})$. De cette définition de ε , nous déduisons simplement:

$$\varepsilon_{\text{B/A}} = \frac{-\varepsilon_{\text{A/B}}}{1 + \varepsilon_{\text{A/B}}} \approx -\varepsilon_{\text{A/B}} \quad (3.6)$$

en dernière étape, puisque dans les processus naturels, les valeurs de ε sont faibles.

Il est important de distinguer entre deux sortes de fractionnement isotopique: le fractionnement ci-

nétique et le fractionnement à l'équilibre. Le *fractionnement cinétique* provient de processus chimique et physique irréversibles, i.e. *en sens unique*. C'est, par exemple, l'évaporation de l'eau avec un éloignement immédiat de la vapeur, l'absorption et la diffusion des gaz, ainsi que d'autres réactions chimiques irréversibles telles que la décomposition bactérienne des plantes ou la précipitation rapide de calcite. Ces effets de fractionnement sont premièrement déterminés par les énergies de liaison des composés originaux (partie 3.2) dans lesquels, lors des processus physiques, des molécules isotopiquement légères ont des vitesses plus importantes et de plus faibles énergies de liaison; pendant les processus chimiques, les molécules légères réagissent plus rapidement que les molécules lourdes. Dans quelques cas toutefois, c'est l'inverse. Cet *effet isotopique cinétique inverse* se produit plus communément dans les réactions impliquant des atomes d'hydrogène [20].

Le second type de fractionnement est le fractionnement à l'équilibre (ou *thermodynamique*). C'est essentiellement cet effet qui est impliqué dans les réactions à l'équilibre (ou réactions thermodynamiques). Comme exemple formel, nous avons choisi les réactions d'échanges isotopiques:



dans lesquelles l'astérisque indique la présence de l'isotope rare. Le facteur de fractionnement pour cet équilibre entre phases ou composés A et B est la constante d'équilibre pour l'équation d'échange 3.7:

$$K = \frac{[A][*B]}{[*A][B]} = \frac{[*B]/[B]}{[*A]/[A]} = \frac{R_{\text{B}}}{R_{\text{A}}} = \alpha_{\text{B/A}} \quad (3.8)$$

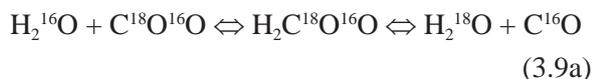
Si des informations suffisantes sur les énergies de liaison des atomes et molécules sont disponibles, les fractionnements peuvent être calculés, aussi bien pour l'effet cinétique [21] que pour l'effet à l'équilibre [22]. En pratique toutefois, ces données ne sont pas souvent connues avec suffisamment de détails. Avec les effets isotopiques cinétiques, nous sommes confrontés à une difficulté supplémentaire qui provient du fait que les processus naturels ne sont jamais purement cinétiques ou irréversibles. De plus, le fractionnement cinétique est difficile à mesurer en laboratoire, parce que (i) la complète irréversibilité ne peut pas être garan-

tie (une partie de la vapeur d'eau va retourner vers la phase liquide), pas plus que ne peut être quantifié le degré de cette irréversibilité; (ii) la phase ou le composé qui disparaît aura une composition isotopique non homogène et souvent non mesurable parce que l'effet isotopique se produit à la surface de ce composé. Par exemple, la pellicule de surface d'une masse d'eau qui s'évapore peut s'enrichir en ^{18}O et ^2H si le mélange interne de la masse d'eau n'est pas assez rapide pour conserver sa composition isotopique homogène durant tout le processus.

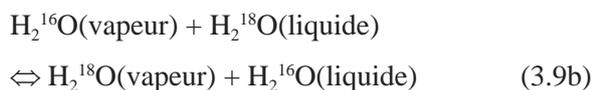
Les processus de fractionnement isotopique dans la nature, qui ne sont pas purement cinétiques (i.e. processus univoque) appartiendront à la catégorie des fractionnements hors équilibre). C'est, par exemple, le cas de l'évaporation au-dessus d'océans ou d'étendues d'eau douce continentales: l'évaporation n'est pas un processus irréversible (de la vapeur d'eau peut certainement se condenser), mais n'est pas non plus un processus à l'équilibre puisqu'il existe une évaporation nette.

D'un autre côté, le fractionnement à l'équilibre peut être déterminé par des expériences de laboratoire et, dans de nombreux cas, un accord raisonnable a été trouvé entre les données expérimentales et les calculs thermodynamiques.

La condition générale pour l'établissement de l'équilibre isotopique entre deux composés est l'existence d'un mécanisme d'échange isotopique. Ceci peut être un équilibre chimique réversible tel que:



ou également un processus physique réversible comme l'évaporation/condensation:

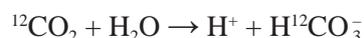


Les taux de réaction des processus d'échange, et par conséquent, les périodes de temps nécessaires pour atteindre l'équilibre isotopique, varient fortement. Par exemple, l'échange $\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{CO}_2$ se produit à une échelle de quelques minutes à plusieurs heures, à température ambiante, tandis que la réaction $\text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{SO}^{2-}$ demande des millénaires.

Le fractionnement résultant d'effets isotopiques cinétiques excède généralement celui des processus à l'équilibre. De plus, dans un processus cinétique, le composé formé peut être appauvri par rapport à l'isotope rare, tandis qu'il peut être enrichi dans le processus équivalent à l'équilibre. Ceci peut se comprendre en comparant le facteur de fractionnement d'un équilibre réversible et les facteurs de fractionnement cinétiques impliqués dans les deux réactions simples opposées. Comme exemple nous avons choisi l'équilibre de l'acide carbonique, Eq. 3.9a:



Pour les réactions simples, i.e.



et



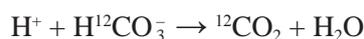
les taux de réaction sont respectivement:

$$^{12}r = ^{12}k[^{12}\text{CO}_2] \quad \text{et} \quad ^{13}r = ^{13}k[^{13}\text{CO}_2] \quad (3.10)$$

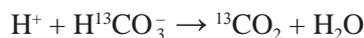
ou ^{12}k et ^{13}k sont les constantes de réaction. Le rapport isotopique du bicarbonate formé (ΔHCO_3^-) est:

$$^{13}R(\Delta\text{HCO}_3^-) = \frac{^{13}r}{^{12}r} = \frac{^{13}k[^{13}\text{CO}_2]}{^{12}k[^{12}\text{CO}_2]} = \alpha_k^{13}R(\text{CO}_2) \quad (3.11)$$

ou α_k est le facteur de fractionnement cinétique pour cette réaction. A l'inverse, pour:



et



les taux de réaction sont

$$^{12}r' = ^{12}k'[\text{H}^{12}\text{CO}_3^-] \quad \text{et} \quad ^{13}r' = ^{13}k'[\text{H}^{13}\text{CO}_3^-] \quad (3.12)$$

Le gaz carbonique formé (ΔCO_2) a un rapport isotopique:

$$^{13}R(\Delta\text{CO}_2) = \frac{^{13}r'}{^{12}r'} = \frac{^{13}k'[\text{H}^{13}\text{CO}_3^-]}{^{12}k'[\text{H}^{12}\text{CO}_3^-]} = \alpha_k'^{13}R(\text{HCO}_3^-) \quad (3.13)$$

A l'équilibre isotopique, le bilan des effets isotopiques, en d'autres termes:

$${}^{13}R(\Delta\text{CO}_3^-) = {}^{13}R(\Delta\text{CO}_2) \quad (3.14)$$

de telle manière qu'en combinant les résultats des Eqs. 3.11 et 3.13:

$$\frac{\alpha_k'}{\alpha_k} = \frac{{}^{13}R(\text{CO}_2)}{{}^{13}R(\text{HCO}_3^-)} = \frac{[{}^{13}\text{CO}_2][\text{H}^{12}\text{CO}_3^-]}{[{}^{12}\text{CO}_2][\text{H}^{13}\text{CO}_3^-]} = \alpha_e \quad (3.15)$$

ce qui montre que le fractionnement isotopique à l'équilibre α_e est équivalent à la constante d'équilibre de la réaction d'échange isotopique:



La plupart des valeurs de α_k et α_k' sont inférieures à 1 de plus de un pour cent. Les différences entre leurs rapports sont moindres — de l'ordre de quelques pour mille. Plus loin, nous verrons que l'évaporation de l'eau peut provoquer un appauvrissement en ${}^{18}\text{O}$ de la vapeur d'eau de plus de deux fois supérieur à celui de la vapeur en équilibre avec l'eau. Ceci est dû au fait que la molécule $\text{H}_2{}^{16}\text{O}$ est également favorisée dans le processus de condensation.

En considérant l'Eq. 3.15, il est évident que, alors que α_k d'une phase de transition donnée est plus petit que 1, α_e peut être supérieur à 1. On a un exemple dans le système CO_2 dissous/gazeux: la teneur en ${}^{13}\text{C}$ du CO_2 retiré rapidement d'une solution à CO_2 aqueux est inférieur à celui du CO_2 dissous (i.e. le ${}^{12}\text{C}$ se déplace plus vite: $\alpha_k < 1$), tandis que, en conditions d'équilibre, le CO_2 gazeux contient relativement plus de ${}^{13}\text{C}$ ($\alpha_e > 1$; effet isotopique inverse, partie 3.2).

3.4. THEORIE DU FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE

Dans cette section, nous allons présenter une discussion sur l'origine des effets isotopiques, et en particulier le fractionnement isotopique dépendant de la masse, basée sur quelques principes de mécanismes thermodynamiques et statistiques. Le traitement ici ne sera pas exhaustif, et donc, pour plus de détails, le lecteur se référera aux références relevant de ces sujets. Une discussion de base a été donnée par [23, 24].

Un principe de base de la physique quantique stipule que l'énergie des particules ne peut prendre seulement que certaines valeurs discrètes. Ceci

est vrai pour n'importe quel déplacement. Ces énergies discrètes ont déjà été mentionnées dans la partie 3.2, où nous avons discuté de la position d'une particule à un instant donné et à un certain niveau dans le creux d'énergie (Figs 3.1 et 3.2).

Un principe de base des états de la mécanique statistique est que la «chance» qu'une particule se trouve à un niveau d'énergie donné ε_r est:

$$p_r = \frac{e^{-\varepsilon_r/kT}}{q}$$

ou k est la constante de Boltzmann et T la température absolue du composé. La valeur de q , la *fonction de partition*, est déterminée par l'obligation que la somme de toutes les chances soit égale à l'unité:

$$\sum_{r=0}^{\infty} p_r = 1$$

donc que:

$$q = \sum_{r=0}^{\infty} e^{-\varepsilon_r/kT} \quad (3.17)$$

La fonction de partition est donc la sommation de la population de tous les niveaux d'énergies pour un système donné, et détermine ainsi *l'état d'énergie* dudit système. C'est une donnée importante, parce que les considérations thermodynamiques montrent que les conditions d'équilibre peuvent être exprimées en tant que rapport des fonctions de partition.

Considérons encore la réaction d'échange isotopique de l'Eq. 3.7:



ou A et B représentent deux composés différents (par exemple, CO_2 et HCO_3^-) ou deux phases du même composé (par exemple, H_2O liquide et vapeur d'eau), et l'astérisque se rapporte à la présence de l'isotope rare dans la molécule (${}^{13}\text{C}$, ${}^{18}\text{O}$, ${}^2\text{H}$, etc.). Dans la définition du facteur de fractionnement — i.e. la constante d'équilibre les concentrations, ou plutôt les activités, sont donc représentées par des fonctions de partition:

$$\alpha_A(B) = K = \frac{q_A^* q_B}{q_A q_B^*} = \frac{q_B^* / q_B}{q_A^* / q_A} \quad (3.18)$$

Nous devons maintenant évaluer les différentes fonctions de répartition.

Dans la partie 3.2, les trois modes de déplacement sont nommés *translation*, *rotation* et *vibration*. La fonction de partition totale d'un système à un composé ou une phase est en relation avec les fonctions de partition des différents déplacements par:

$$q = q_{\text{trans}} q_{\text{rot}} q_{\text{vibr}} \quad (3.19)$$

Chaque fonction de partition résulte de mouvements intramoléculaire (interne), tels les vibrations des atomes les uns par rapport aux autres, les rotations de la molécule autour de l'axe moléculaire, et les mouvements intermoléculaires (externes) telles les rotations et les vibrations des molécules les unes par rapport aux autres, dans un treillis cristallin, par exemple; La plupart des systèmes sont trop compliqués pour permettre un calcul exact des fonctions de partition. Les gaz idéaux, mono ou diatomiques, représentent les seuls systèmes simples. Les translations ne sont pas gênées par les atomes ou les molécules voisins et les vibrations et les rotations intermoléculaires n'existent pas, de telle manière que seul les composants internes doivent être calculés.

Afin de montrer la dépendance des facteurs de fractionnement et pour illustrer l'influence de la température sur le fractionnement, nous allons brièvement mentionner les diverses fonctions de partition.

La translation d'une molécule dans son ensemble a la fonction de partition suivante:

$$q_{\text{trans}} = \left[\frac{2\pi mkT}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}} V \quad (3.20)$$

(V = volume dans lequel les molécules sont libres de se mouvoir, m est la masse de la molécule, h la constante de Planck). Dans un gaz, la contribution du mouvement au rapport de la fonction de partition est alors (M = poids moléculaire):

$$\left(\frac{*q}{q} \right)_{\text{trans}} = \left(\frac{*m}{m} \right)^{\frac{3}{2}} = \left(\frac{*M}{M} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.21)$$

qui est dépendante de la température.

La fonction de partition pour le mouvement de rotation interne d'une molécule diatomique est:

$$q_{\text{rot}} = \frac{8\pi^2 \mu r_0^2 kT}{sh^2} \quad (3.22)$$

ou r_0 est la distance d'équilibre entre deux atomes et μ la masse réduite de la molécule = $m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$; l'énergie de rotation est égale à celle d'un système dans lequel μ tourne autour du centre de la masse à la place de m_1 et m_2 autour de chacun d'eux. Nous devons de plus rappeler que μr_0^2 est le moment d'inertie d'une masse en rotation, et que $s = 1$, sauf si la molécule consiste en deux atomes égaux, cas pour lequel s est égal à 2. Dans un gaz, la contribution de la rotation à la fonction de partition est donc:

$$\left(\frac{*q}{q} \right)_{\text{rot}} = \frac{* \mu}{\mu} = \frac{* m_1}{m_1} \frac{M}{* M} \frac{s}{* s} \quad (3.23)$$

avec $*m_1$, isotope rare de l'atome m_1 . Ce rapport est également dépendant de la température.

La fonction de partition de la vibration est:

$$q_{\text{vibr}} = \frac{e^{-hv/2kT}}{1 - e^{-hv/kT}} \quad (3.24)$$

où ν est la fréquence de vibration de deux atomes l'un par rapport à l'autre. La fréquence est généralement connue par données spectroscopiques expérimentales. Il peut être montré que la dépendance vis-à-vis de la température de l'effet de fractionnement est due, en première hypothèse, à la dépendance thermique de la vibration.

La dépendance de masse de la fréquence de vibration de l'oscillateur harmonique est donnée par:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{k'}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.25)$$

ou de nouveau μ est la masse réduite de la molécule et k' est la constante de force. Dans une approximation de premier ordre, k' n'est pas altéré par la substitution d'un isotope dans la molécule, et donc:

$$\frac{* \nu}{\nu} = \left(\frac{\mu}{* \mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.26)$$

Aux températures normales ($T < hv/k$), la fonction exponentielle du dénominateur dans l'Eq. 3.24 peut être

négligée. Le rapport de la fonction de partition est alors:

$$\left(\frac{*q}{q}\right)_{vibr} = e^{h(\nu-*\nu)/2kT} \quad (3.27)$$

ou, en insérant l'Eq. 3.26:

$$\left(\frac{*q}{q}\right)_{vibr} = \exp\left[\frac{h\nu}{2kT}\left(1 - \sqrt{\frac{\mu}{*\mu}}\right)\right] \quad (3.28)$$

avec $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$.

Le rapport de la fonction de partition d'un gaz diatomique aux températures normales est alors obtenu en combinant les équations 3.19, 3.21, 3.23 et 3.28:

$$\frac{*q}{q} = \left(\frac{*M}{M}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{*m}{m} \frac{s}{*s} \exp\left[\frac{h\nu}{2kT}\left(1 - \sqrt{\frac{\mu}{*\mu}}\right)\right] \quad (3.29)$$

où m et $*m$ se réfèrent aux isotopes échangés. Le facteur de fractionnement à l'équilibre entre deux gaz diatomiques A et B est donné par l'Eq. 3.18. Il faut noter que, si A ou B consistent en deux atomes équivalents (tels que O_2 ou CO_2), la véritable relation entre α et K contient un facteur 2, tel que ce facteur 2 provenant de $s/*s$ s'annule lorsque l'on calcule α . Un exemple numérique simple est donné dans la partie 3.7.

Une expression générale approximative du facteur de fractionnement en tant que fonction de la température est obtenue à partir des équations 3.18 et 3.29:

$$\alpha = Ae^{B/T} \quad (3.30)$$

où les coefficients A et B ne dépendent pas de la température mais contiennent toutes les quantités thermiquement indépendantes (masse, fréquence de vibration). Le logarithme naturel du facteur de fractionnement est approché par les séries de puissance:

$$\ln \alpha = C_1 + \frac{C_2}{T} + \frac{C_3}{T^2} \quad (3.31a)$$

avec l'approximation souvent utilisée pour le fractionnement:

$$\varepsilon \approx \ln(1+\varepsilon) = C_1 + C_2/T \quad (3.31b)$$

On peut de plus montrer qu'à très hautes températures, la contribution de la vibration au fractionnement contrebalance le produit des facteurs translation et rotation, ce qui finalement équivaut à $\alpha = 1$, et donc les effets isotopiques disparaissent quand les températures sont suffisamment élevées.

A partir de ce qui précède, nous pouvons déduire les conclusions suivantes:

- (1) Dans un processus cinétique (irréversible), la phase ou le composé formé est appauvri en isotopes lourds par rapport à la phase ou au composé original ($\alpha_k < 1$); les prédictions théoriques sur le degré de fractionnement ne peuvent être que qualitatives (un corps d'eau en évaporation rapide sera appauvri en ^{18}O relativement à l'eau elle-même);
- (2) Dans un processus d'équilibre isotopique (réversible), on ne peut pas prédire avec certitude si une phase (ou un composé) sera enrichie ou appauvrie en isotopes lourds. Toutefois, la phase dense (liquide plutôt que vapeur) ou le composé ayant la masse moléculaire la plus importante ($CaCO_3$ vs CO_2) contient normalement l'abondance la plus importante d'isotopes lourds;
- (3) En conditions d'équilibre et en supposant que des données spectroscopiques suffisantes sur les énergies de liaison sont disponibles, α_e peut être calculée; les mesures de α_e de divers isotopes sont reportées dans le chapitre 6;
- (4) En règle générale, le fractionnement décroît avec l'augmentation des températures; ceci est montré, par exemple, dans le Chapitre 6, pour les échanges à l'équilibre $CO_2 \leftrightarrow H_2O$ et $H_2O_{liquide} \leftrightarrow H_2O_{vapeur}$. A très hautes températures, les différences isotopiques entre les composés disparaissent.

3.5. FRACTIONNEMENT PAR DIFFUSION

Comme cela a été mentionné en partie 3.2, le fractionnement isotopique peut survenir en raison des mobilités différentes des molécules isotopiques. Dans la nature, la diffusion de CO_2 ou H_2O à travers l'air en est un exemple.

Selon la loi de Fick, le flux net de gaz, F , à travers une unité de surface, est:

$$F = -D \frac{dC}{dx} \quad (3.32)$$

ou dC/dx est le gradient de concentration dans la direction de diffusion et D la constante de diffusion. Cette dernière est proportionnelle à la température et à $m^{-1/2}$, avec m , la masse moléculaire. Cette proportionnalité résulte du fait que toutes les molécules dans un gaz (mélange) ont la même température et donc un $1/2mv^2$ moyen équivalent.

La vitesse moyenne des molécules, et donc, leur mobilité sont inversement proportionnelles à $m^{1/2}$.

Si le processus de diffusion implique le mouvement du gaz A au travers du gaz B, m doit toutefois être remplacée par la masse réduite:

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (3.33)$$

(voir le document sur la théorie cinétique des gaz).

Les équations ci-dessus sont valables pour les isotopes abondants aussi bien que pour les isotopes rares. Le fractionnement résultant est alors donné par le rapport des coefficients de diffusion pour les deux espèces isotopiques. De plus, les masses moléculaires peuvent être remplacées par les poids moléculaires M en numérateur et dénominateur:

$$\alpha = \frac{*D}{D} = \sqrt{\frac{*M_A + M_B}{M_A M_B} \frac{M_A \times M_B}{M_A M_B}} \quad (3.34)$$

Dans l'exemple de la diffusion de vapeur d'eau dans l'air, le facteur de fractionnement résultant pour l'oxygène est (M_B de l'air est considéré comme égal à 29, $M_A = 18$, $*M_A = 20$):

$$^{18}\alpha = \left[\frac{20 + 29}{20 \times 29} \frac{18 \times 29}{18 + 29} \right]^{1/2} = 0.969 \quad (3.35)$$

Par diffusion dans l'air, la vapeur d'eau s'appauvrit donc en ^{18}O (en accord avec les lois données à la fin de la partie 3.4) de 31‰: $^{18}\epsilon = -31\%$.

Le facteur de fractionnement en ^{13}C pour la diffusion du CO_2 dans l'air est:

$$^{13}\alpha = \left[\frac{45 + 29}{45 \times 29} \frac{44 \times 29}{44 + 29} \right]^{1/2} = 0.9956 \quad (3.36)$$

en d'autres termes $^{13}\epsilon = -4,4\%$, correspondant à un appauvrissement de 4,4‰.

3.6. RELATION ENTRE RAPPORTS ISOTOPIQUES ATOMIQUES ET MOLÉCULAIRES

Nous devons considérer plus attentivement la signification du rapport isotopique dans le contexte de l'abondance des isotopes rares d'un élément

dans les molécules poly-atomiques contenant au moins deux atomes de cet élément. Le rapport isotopique correspond à la «chance» que l'isotope abondant soit remplacé par un isotope rare. Pour être plus précis, nous définissons le *rapport isotopique atomique* (R_{atom}) comme l'abondance de tous les atomes isotopiquement rares du composé divisée par l'abondance de tous les isotopes abondants. Pour être plus explicite, nous avons sélectionné un exemple simple, les isotopes de l'hydrogène dans la molécule d'eau:

$$^2R_{\text{atom}} = \frac{[{}^2\text{H}^{16}\text{O}^1\text{H}] + [{}^2\text{H}^{17}\text{O}^1\text{H}] + [{}^2\text{H}^{18}\text{O}^1\text{H}] + 2[{}^2\text{H}^{16}\text{O}^2\text{H}] + \dots}{2[{}^1\text{H}^{16}\text{O}^1\text{H}] + 2[{}^1\text{H}^{17}\text{O}^1\text{H}] + 2[{}^1\text{H}^{18}\text{O}^1\text{H}] + [{}^1\text{H}^{16}\text{O}^1\text{H}] + \dots} \quad (3.37)$$

Les abondances de «second ordre», telles que par exemple ${}^2\text{H}_2^{18}\text{O}$ en numérateur et ${}^1\text{H}^2\text{H}^{18}\text{O}$ en dénominateur, ont été négligées. Dans ce contexte, le *rapport isotopique moléculaire* (R_{mol}) est défini comme l'abondance de l'isotope rare d'un élément spécifique dans un type spécifique de molécule divisée par l'abondance de l'isotope abondant. Dans notre exemple du deutérium dans la molécule d'eau:

$$^2R_{\text{mol}} = \frac{[{}^2\text{H}^{16}\text{O}^1\text{H}]}{2[{}^1\text{H}^{16}\text{O}^1\text{H}]} \quad (3.38)$$

La valeur réaliste de cette définition se réfère, par exemple, à la mesure des rapports isotopiques par spectrométrie laser (voir Sect.10.2.1.2), ou l'absorption lumineuse permet la comparaison de deux molécules, différant seulement d'un isotope, contrairement à la spectrométrie de **masse** [25] (comm. pers.).

L'équation 3.37 peut être ré-écrite telle que:

$$^2R_{\text{atom}} = \frac{[{}^2\text{H}^{16}\text{O}^1\text{H}]}{2[{}^1\text{H}^{16}\text{O}^1\text{H}]} \frac{1 + \frac{[{}^2\text{H}^{17}\text{O}^1\text{H}]}{[{}^2\text{H}^{16}\text{O}^1\text{H}]} + \frac{[{}^2\text{H}^{18}\text{O}^1\text{H}]}{[{}^2\text{H}^{16}\text{O}^1\text{H}]} + \frac{2[{}^2\text{H}^{16}\text{O}^2\text{H}]}{[{}^2\text{H}^{16}\text{O}^1\text{H}]} + \dots}{1 + \frac{[{}^1\text{H}^{17}\text{O}^1\text{H}]}{[{}^1\text{H}^{16}\text{O}^1\text{H}]} + \frac{[{}^1\text{H}^{18}\text{O}^1\text{H}]}{[{}^1\text{H}^{16}\text{O}^1\text{H}]} + \frac{[{}^1\text{H}^{16}\text{O}^2\text{H}]}{2[{}^1\text{H}^{16}\text{O}^1\text{H}]} + \dots} \quad (3.39)$$

Le premier facteur à droite dans l'équation Eq. 3.39 est le rapport isotopique moléculaire. En bonne approximation, les rapports isotopiques moléculaires dans le second facteur peuvent être remplacés par les rapports isotopiques atomiques:

$$^2R_{\text{atom}} \approx ^2R_{\text{mol}} \frac{1 + {}^{17}R + {}^{18}R + {}^2R + \dots}{1 + {}^{17}R + {}^{18}R + {}^2R + \dots} = ^2R_{\text{mol}} \quad (3.40)$$

Ce résultat signifie que, dans une approximation de premier ordre, le rapport isotopique atomique est égal au rapport isotopique moléculaire. Montré pour une molécule spécifique, le raisonnement est également valable pour les autres molécules dans l'Eq. 3.39.

Les approximations utilisées sont considérées comme de «premier ordre». Cependant, en utilisant les valeurs δ l'approximation est encore meilleure, car elles deviennent presque identiques pour R au numérateur et au dénominateur de l'Eq. 3.40 (cf. partie 4.3.1).

3.7. RELATION ENTRE LES FRACTIONNEMENTS POUR TROIS MOLÉCULES ISOTOPIQUES

Pour quelques études isotopiques, il est intéressant de connaître la relation entre les facteurs de fractionnement pour plus de deux molécules isotopiques. Par exemple, l'eau contient trois molécules différentes lorsque l'on considère l'oxygène: $H_2^{16}O$, $H_2^{17}O$ et $H_2^{18}O$; pour le dioxyde de carbone on aura $^{12}CO_2$, $^{13}CO_2$ et $^{14}CO_2$. La question maintenant est de savoir si il existe une relation théorique entre les fractionnement en ^{17}O et ^{18}O par rapport à l' ^{16}O (par exemple, pendant l'évaporation) et entre les fractionnements en ^{13}C et ^{14}C par rapport au ^{12}C (par exemple, pendant le prélèvement du CO_2 par les plantes).

Généralement, le fractionnement pour les isotopes les plus lourds est pris comme deux fois plus important que celui considéré pour les isotopes les moins lourds:

$$^{14}\alpha = (^{13}\alpha)^2 \quad \text{et} \quad ^{18}\alpha = (^{17}\alpha)^2 \quad (3.41)$$

tandis que

$$^{14}\alpha = 1 + ^{14}\epsilon = (1 + ^{13}\epsilon)^2 = 1 + 2 \ ^{13}\epsilon + (^{13}\epsilon)^2 \\ \approx 1 + 2 \ ^{13}\epsilon$$

donc, nous avons pour le prélèvement du CO_2 par les plantes ainsi que pour l'échange isotopique entre le CO_2 et l'eau, respectivement:

$$^{14}\epsilon \approx 2 \ ^{13}\epsilon \quad \text{et} \quad ^{18}\epsilon \approx 2 \ ^{17}\epsilon \quad (3.42)$$

L'approximation qui postule que ces fractionnements diffèrent d'un facteur 2 tire son origine de la relation entre les masses moléculaires comme

présentée dans les équations 3.21 et 3.23. Pour les isotopes les plus lourds, $^{m+2}\alpha$ est une fonction de type $(M+2)/M$, tandis que $^{m+1}\alpha$ est une fonction similaire de type $(M + 1)/M$.

Ayant discuté les bases théoriques des effets isotopiques dans les paragraphes précédents, nous pouvons faire une approximation de l'exposant θ dans la relation générale:

$$\frac{^{m+2}R_A}{^{m+2}R_B} = \left(\frac{^{m+1}R_A}{^{m+1}R_B} \right)^\theta \quad \text{ou} \quad \frac{\ln \ ^{m+2}\alpha_{A/B}}{\ln \ ^{m+1}\alpha_{A/B}} = \theta \quad (3.43)$$

ou $m = 12$ pour le carbone, ou 16 pour l'oxygène. Les fractionnements par diffusion sont facilement calculables. Pour la *diffusion de vapeur d'eau dans l'air*, les équations 3.35 et 3.43 impliquent

$$\ln \ ^{18}\alpha / \ln \ ^{17}\alpha = 1,93$$

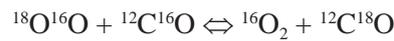
tandis que, selon les équations 3.36 et 3.43 pour la *diffusion du CO_2 dans l'air*:

$$\ln \ ^{14}\alpha / \ln \ ^{13}\alpha = 1,96$$

En terme de fractionnement, cela devient:

$$^{18}\epsilon \approx 1,93 \ ^{17}\epsilon \quad \text{et} \quad ^{14}\epsilon \approx 1,96 \ ^{13}\epsilon$$

Le calcul de l'exposant θ pour les effets de fractionnement en général est assez élaboré. Le cas relativement simple de l'équilibre isotopique $CO \Leftrightarrow O_2$ peut servir d'exemple [23]. Les réactions d'échanges isotopiques sont:



et



En insérant les nombres de masse correspondant et les fréquences de vibration: $\nu(^{12}C^{16}O) = 6,50 \times 10^{13}/s$ et $\nu(^{16}O^{16}O) = 4,74 \times 10^{13}/s$ dans les équations 3.18 et 3.29, les valeurs de α à $20^\circ C$ sont:

$$^{18}\alpha_{CO/O_2} = \frac{^{18}O/^{16}O \text{ in } CO}{^{18}O/^{16}O \text{ in } O_2} = 1,023363$$

et

$$^{17}\alpha_{CO/O_2} = \frac{^{17}O/^{16}O \text{ in } CO}{^{17}O/^{16}O \text{ in } O_2} = 1,012245$$

ainsi donc:

$$\frac{\ln^{18} \alpha_{\text{CO/O}_2}}{\ln^{17} \alpha_{\text{CO/O}_2}} = 1,90$$

$$(h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ Js}; k = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}).$$

Appliquer ces équations à des molécules polyatomiques ne donner que des valeurs de θ approximatives. Toutefois, les calculs des échanges à l'équilibre tels que pour $\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2$ et $\text{CO}_2 \leftrightarrow \text{CH}_4$ donnent:

$$\frac{\ln^{m+2} \alpha}{\ln^{m+1} \alpha} \approx 1,90 \quad (3.44)$$

plutôt que $\theta = 2$ [26].

Dans le premier cas, une détermination expérimentale de la relation entre ^{17}O et ^{18}O a été possible. Une série d'échantillons d'eau naturelle a été électrolytiquement convertie en oxygène qui a alors été analysé par spectrométrie de masse. La relation résultante entre les valeurs de $^{17}\delta$ et $^{18}\delta$ a été reportée [27] selon:

$$1 + ^{18}\delta = (1 + ^{17}\delta)^{(1,8935 \pm 0,005)} \quad (3.45)$$

Malgré cela, dans de nombreux cas de routine pour lesquels la précision obtenue est limitée ou

irréaliste, nous pouvons quand même utiliser la relation suivante:

$$\frac{\ln^{m+2} \alpha}{\ln^{m+1} \alpha} = 2 \quad \text{et} \quad ^{m+2}\alpha = (^{m+1}\alpha)^2 \quad (3.46)$$

ou:

$$^{m+2}\epsilon = 2 \ ^{m+1}\epsilon \quad (3.47)$$

avec, au minimum, une précision de 10%. Dans cette optique, nous continuerons d'appliquer le facteur 2 dans les relations entre les rapports isotopiques $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ et $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ pour les processus naturels:

$$^{14}\epsilon = 2 \ ^{13}\epsilon$$

comme originellement utilisée par [28]. La précision de l'analyse du ^{14}C n'est pas suffisante pour permettre une vérification expérimentale de la relation de l'équation 3.42 entre les fractionnements pour les molécules contenant le ^{13}C et le ^{14}C .

D'un autre côté, l'équation 3.44 doit être appliquée si les fractionnements impliqués sont importants et les mesures suffisamment précises.

4. VARIATIONS DES ABONDANCES PAR LES PROCESSUS NATURELS

Dans le chapitre précédent, nous avons défini les rapports (abondances) isotopiques dans des composés chimiques très variés. Nous avons ensuite présenté un traitement théorique du phénomène physique de fractionnement isotopique. Dans ce chapitre, nous allons discuter les bases des nombreux processus qui se produisent dans la nature, pouvant induire des variations dans les rapports isotopiques.

Les équations qui en sont dérivées peuvent être exprimées pratiquement, et sans aucune approximation, en rapports isotopiques (valeurs R) aussi bien que, sous une forme plus approximative, en notation δ .

4.1. UTILISATION DES VALEURS δ ET DES RÉFÉRENCES ISOTOPIQUES

Les rapports isotopiques tels que

$${}^2R = \frac{{}^2\text{H}}{{}^1\text{H}} \quad {}^{13}R = \frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{12}\text{C}} \quad {}^{18}R = \frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} \quad (4.1)$$

ne sont généralement pas considérés comme des nombres absolus. Les principales raisons en sont les suivantes:

- (1) les spectromètres de masse, utilisables pour mesurer les abondances isotopiques avec une sensibilité suffisamment importante pour pouvoir détecter des variations naturelles très faibles, ne permettent absolument pas d'obtenir des rapports isotopiques fiables (voir partie 11.2);
- (2) la nécessité de comparaisons internationales implique l'utilisation de références auxquelles les échantillons doivent être rapportés;
- (3) l'utilisation des rapports isotopiques conduirait à reporter des résultats avec un grand nombre de chiffres après la virgule (5 ou 6);
- (4) les rapports absolus sont, en principe, moins utiles (et moins utilisés) que les variations de ces mêmes rapports pendant les transitions entre phases ou entre molécules.

Ainsi, une abondance isotopique est généralement reportée comme une déviation du rapport isotopi-

que d'un échantillon. Une définition *relative* par rapport à un échantillon de référence ou standard, r :

$$\delta_{A/r} = \frac{R_A}{R_r} - 1 \quad (\times 10^3 \text{‰}) \quad (4.2a)$$

Pour les isotopes spécifiques mentionnés dans l'équation 4.1, les valeurs respectives de δ sont indiquées par les symboles:

$${}^2\delta = \frac{({}^2\text{H}/{}^1\text{H})_A}{({}^2\text{H}/{}^1\text{H})_r} - 1 \quad {}^{13}\delta = \frac{({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_A}{({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_r} - 1$$

$${}^{18}\delta = \frac{({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_A}{({}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O})_r} - 1 \quad (4.2b)$$

sachant que les symboles les plus souvent utilisés sont $\delta^2\text{H}$ ou δD , $\delta^{13}\text{C}$, et $\delta^{18}\text{O}$, respectivement.

Toutefois, dans ce volume, nous écrirons les nombres de masse représentant l'isotope rare concerné par un exposant avant le δ , comme pour le symbole R et le symbole isotopique lui-même, faisant ainsi une simplification de ces symboles et libérant de l'espace pour d'autres exposants ou indices.

Comme les valeurs de δ dans la nature sont petites, elles sont généralement données³ – bien que non définies — en ‰ (pour mille \equiv parties par millier $\equiv 10^{-3}$). Nous devons insister sur le fait que ‰ est équivalent à un facteur 10^{-3} et que ce n'est pas une unité, même si c'est ce qui est le plus souvent suggéré. *Une valeur δ est simplement un nombre petit et sans dimension.* De façon similaire à ϵ défini dans la partie 3.3, il est incorrect d'utiliser $\delta/10^3$ à la place de δ dans les équations mathématiques. De façon à éviter d'oublier que δ est un petit nombre, il est possible de choisir d'écrire dans les équations mathématiques: δ (en ‰) 10^{-3} à la place d'un simple δ , peu pratique tel qu'il est. Les valeurs de δ négatives indiquent des abondances plus faibles en isotope rare dans les échantillons que dans le matériel de référence, et des valeurs de δ positives des teneurs plus importantes.

INTRODUCTION

En comparant les définitions de ε (Eq. 3.5) et δ , la seule différence est que, tandis que ε a été défini comme le rapport isotopique d'un composé (ici B) relativement à un autre composé (A), δ est défini en tant que rapport isotopique d'un composé (maintenant A) relativement à un matériel de référence standard (r).

Bien que dans les équations tirées de ce chapitre, le format δ , puisse être appliqué à pratiquement tous les processus naturels avec une précision accessible par l'instrumentation analytique moderne, la capacité de calcul des petits calculateurs de poche utilisés sur le terrain a généralement rendue superflue les approximations. Les valeurs de δ déterminées par les laboratoires isotopiques peuvent alors être transformées en valeurs R en appliquant (réécriture de l'équation 4.2):

$$R = R_r(1 + \delta) \quad (4.3)$$

ou les valeurs R_r sont les rapports isotopiques des matériaux de référence internationaux qui seront définis plus loin dans le Chapitre 7. En se référant à la relation entre le rapport isotopique et la concentration isotopique (partie 3.1), cette concentration isotopique, C , peut maintenant être transformée en δ par insertion de l'équation 3.3b:

$$\delta = \frac{R}{R_r} - 1 = \frac{1}{R_r} \frac{C}{1 - C} - 1 \quad (4.4)$$

Exemples: le carbone naturel contient environ 1% d'atomes de ^{13}C ; le carbone, en prenant une concentration élevée, et bien sûr absurde, en ^{13}C de 99% atomes a donc une valeur δ (vs PDB- CO_2 ; $R_r = 0,0112372$, Sect. 7.1.3) de $8809 \times 10^3\text{‰}$.

Si les valeurs δ doivent être données par rapport à une référence secondaire, r' , plutôt que par rapport à la référence primaire r , une équation de conversion est alors nécessaire.

A partir des rapports isotopiques:

$$\frac{R_A}{R_r} = \frac{R_A/R_r}{R_r'/R_r} \quad (4.5)$$

ou

$$1 + \delta_{A/r'} = \frac{1 + \delta_{A/r}}{1 + \delta_{r'/r}}$$

Et donc,

$$\delta_{A/r'} = \frac{\delta_{A/r} - \delta_{r'/r}}{1 + \delta_{r'/r}} \quad (4.6)$$

Cette équation est également utile pour faire la conversion entre deux phases ou entre deux composés A et B:

$$\delta_{A/B} = \frac{-\delta_{B/A}}{1 + \delta_{B/A}} \approx -\delta_{B/A} \quad (4.7)$$

de façon similaire à l'équation 3.6 pour ε . Les valeurs de R et α sont multiplicatives, tandis que les valeurs de δ et ε peuvent seulement et approximativement s'additionner. En d'autres termes, le fractionnement ε , tel que défini par l'équation 3.5, est presque équivalent à la différence de composition isotopique entre deux phases:

$$\begin{aligned} \varepsilon_{B/A} = \alpha_{B/A} - 1 &= \frac{R_B}{R_A} - 1 = \frac{R_B/R_r}{R_A/R_r} - 1 \\ &= \frac{1 + \delta_{B/r}}{1 + \delta_{A/r}} - 1 \approx \delta_{B/r} - \delta_{A/r} \end{aligned} \quad (4.8)$$

Pour la réaction $A \rightarrow B$, $\varepsilon_{B/A}$ correspond au changement de composition isotopique (égal au «nouveau» δ moins l'«ancien» δ ; cf. partie 3.3).

Du fait que des conventions strictes gouvernent l'utilisation des références, nous allons généralement supprimer l'indice r et désigner l'échantillon par un indice δ_A ou $\delta(A)$ à la place de $\delta_{A/r}$ et $\delta_r(A)$.

La possibilité d'additionner les valeurs de δ et ε est couramment approchée par:

$$\delta_B \approx \delta_A + \varepsilon_{B/A} \quad (4.9)$$

Ceci signifie que, si un CO_2 de l'air avec une valeur en $^{13}\delta$ de -8‰ est assimilé par les plantes avec un fractionnement isotopique en carbone de -17‰ , la valeur de $^{13}\delta$ du carbone organique sera de -25‰ .

4.2. CONCENTRATION ET TAUX DE TRACEUR

Les isotopes naturels peuvent être utilisés comme *traceurs* pour suivre les éléments constitutifs de l'eau au cours de leur trajet naturel. Par exemple, l'abondance de ^2H et ^{18}O dans les précipitations peut être appliquée pour séparer les différents

composants de l'hydrogramme de crue. Cette application permet alors de calculer la quantité de traceur dans les différents compartiments du bilan en eau, aussi bien local que régional.

Dans la partie.3.1, nous avons défini, par exemple, la concentration isotopique de l' ^{18}O dans l'eau tel que:

$$[\text{H}_2^{18}\text{O}] = \frac{\text{quantité de H}_2^{18}\text{O}}{\text{quantité d'eau}} = \frac{\text{H}_2^{18}\text{O}}{\text{H}_2^{16}\text{O} + \text{H}_2^{18}\text{O}} = \frac{{}^{18}R(\text{H}_2\text{O})}{1 + {}^{18}R(\text{H}_2\text{O})} \approx {}^{18}R(\text{H}_2\text{O}) \quad (4.10)$$

et dans la notation δ :

$$[\text{H}_2^{18}\text{O}] = {}^{18}R_r \{ {}^{18}R(\text{H}_2\text{O}) / {}^{18}R_r \} = {}^{18}R_r \{ 1 + {}^{18}\delta \} \quad (4.11)$$

Maintenant, l'isotope rare en tant que tel ne peut, seul, servir de traceur. Ceci apparaît clairement si nous analysons le cas d'un hydrogramme de crue. Si, pendant un épisode pluvieux, les précipitations se produisent avec une valeur ${}^{18}\delta$ égale à celle du flux de base (= eaux souterraines), il n'y a aucun changement dans le ruissellement, et donc nous ne sommes pas en mesure de reconnaître la part apportée par les précipitations dans le ruissellement total. Les pluies ne peuvent être « tracées » que si il est possible de les distinguer isotopiquement du flux de base. Ainsi, la *concentration en traceur* doit être définie comme la déviation de la concentration en isotope rare à partir d'un niveau de base donné, qui est, dans notre cas, la teneur en ${}^{18}\delta$ du flux de base (= moyenne des eaux souterraines). La concentration du traceur est alors définie comme:

$$[\text{H}_2^{18}\text{O}] - [\text{H}_2^{18}\text{O}_{\text{base}}] = {}^{18}R_r \{ {}^{18}\delta - {}^{18}\delta_{\text{base}} \} \quad (4.12)$$

Ici nous avons inséré ${}^{18}R_r$ en tant que valeur ${}^{18}R$ de la référence internationale (i.e. notion de standard, qui sera introduite dans le chapitre 7).

Si la comparaison entre le taux de ruissellement et la hauteur de précipitations, comme dans le cas présent, est nécessaire, nous devons introduire le *taux de traceur*, défini tel que:

$${}^{18}R_r \{ {}^{18}\delta - {}^{18}\delta_{\text{base}} \} W = {}^{18}R_r \Delta^{18}\delta W \quad (4.13)$$

ou W correspond à la quantité d'eau. En comparant spécifiquement la quantité de ruissellement

Q et la hauteur de précipitations, P permet alors de calculer le rapport:

$$\frac{\sum_i (\Delta^{18}\delta_Q \times Q)_i}{\sum_j (\Delta^{18}\delta_P \times P)_j} \quad (4.14)$$

Pour un nombre de périodes de temps i et j donné respectivement (i peut égaliser j , en fonction de la question).

4.3. MELANGE DE RESERVOIRS DE COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DIFFERENTES

4.3.1. MELANGE DE RESERVOIRS DE MEME COMPOSITION ISOTOPIQUE

Si deux (ou plus) quantités d'un composé donné avec des valeurs de δ différentes sont mélangées (par exemple le CO_2 dans une masse d'air de deux origines différentes telle que marine et biosphérique), la valeur δ du mélange peut être calculée à partir d'une équation de bilan de masse (Fig. 4.1A).

N_1 molécules d'un composé donné avec un rapport isotopique R_1 contiennent $N_1/(1 + R_1)$ molécules de l'isotope abondant, et $R_1 N_1/(1 + R_1)$ molécules de l'espèce isotopique rare (cf. Eq. 3.3). Si cette quantité est mélangée avec une autre quantité N_2 du même composé (avec une composition isotopique R_2), un simple bilan de masse donne alors le rapport isotopique du mélange tel que:

$$\frac{RN}{1 + R} = \frac{R_1 N_1}{1 + R_1} + \frac{R_2 N_2}{1 + R_2} \quad \text{or} \quad RN \approx R_1 N_1 + R_2 N_2 \quad (4.15)$$

avec $N = N_1 + N_2$. L'approximation est valable pour $R \approx R_1 \approx R_2$ (notons que les valeurs de R ont été négligées par comparaison avec l'unité).

En remplaçant les valeurs de R par $R_r(1 + \delta)$ et en indiquant les contributions fractionnées au mélange par $f_1 (= N_1/N)$ et $f_2 (= N_2/N)$, ou $f_1 + f_2 = 1$, la valeur de δ du mélange est:

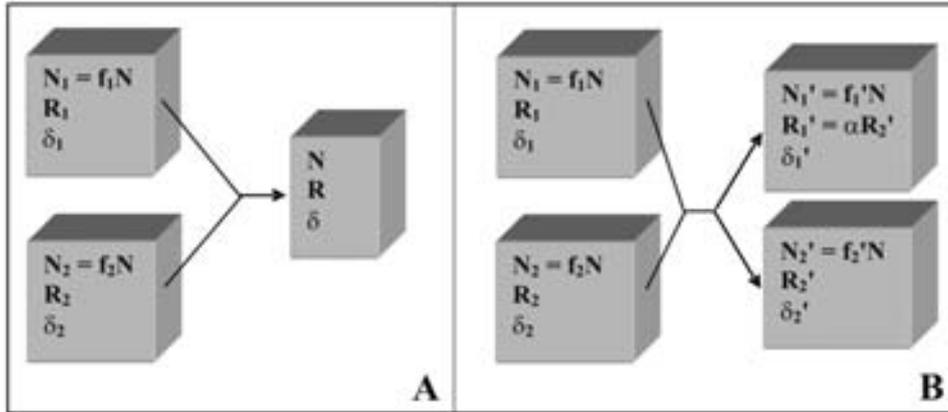


Fig. 4.1. Représentation schématique de (A): le mélange de deux quantités d'un même composé avec deux compositions isotopiques différentes, et (B): le mélange et la réaction de deux composés différents ou deux phases du même composé avec des compositions isotopiques différentes qui seront sujet à des échanges isotopiques et deviendront en dernier ressort un facteur de fractionnement (α).

$$\delta = \frac{f_1 \delta_1 [1 + R_r (1 + \delta_2)] + f_2 \delta_2 [1 + R_r (1 + \delta_1)]}{1 + R_r [f_1 (1 + \delta_2) + f_2 (1 + \delta_1)]} \quad (4.16)$$

Pour les abondances isotopiques naturelles dans une gamme δ de 100‰, cette équation peut être approchée ($\pm 0,03\%$) par:

$$\delta = f_1 \delta_1 + f_2 \delta_2 \quad (4.17)$$

ce qui signifie qu'on peut additionner les valeurs δ avec une très bonne approximation. La Fig. 4.2 montre l'exemple d'un mélange entre eau de mer et eau douce dans un estuaire. Le fait d'additionner est valable aussi bien pour les teneurs en chlorures de l'eau (traceur conservatif) que pour $^{18}\delta$.

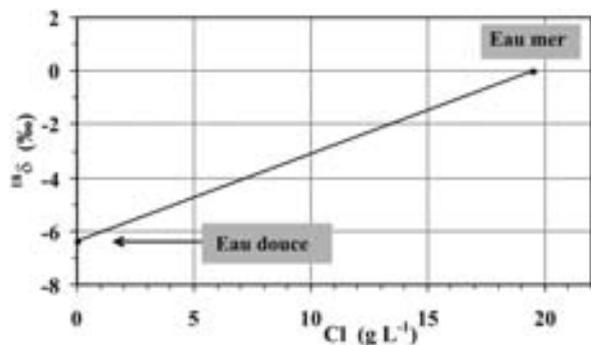


Fig. 4.2. Relation linéaire entre concentration en Cl et $^{18}\delta$ de l'eau dans l'estuaire de la « Western Scheldt », quand l'eau de la rivière belge Scheldt ($Cl = 0\%$ (= g/kg); $^{18}\delta = -6,5\%$) se mélange avec les eaux de la Mer du Nord ($Cl = 19,36\%$; $^{18}\delta = 0\%$).

La relation entre les deux est en conséquence une ligne droite.

4.3.1.1. Analyses de dilution isotopique

Une application pratique de la partie précédente est, ce qu'on appelle, l'Analyse de Dilution Isotopique, une méthode utilisée en radiochimie. Par cette méthode, une quantité de matériel radioactif peut être déterminée sans que les procédures de séparation chimique soient complètes. Par exemple, si des traces de radioactivité doivent être quantifiées, une quantité connue d'un produit identique mais inactif est ajouté et la procédure de séparation chimique est réalisée (pas nécessairement de façon quantitative). A partir de l'activité spécifique finale du composé, la quantité initiale du composé radioactif peut alors être calculée.

En général, la conservation de masse pendant l'ajout du matériel nécessite (cf. Eq. 4.15):

$$A_{or} + A_{ad} = A_{mix} \quad \text{or} \\ N_{or} a_{or} + N_{ad} a_{ad} = (N_{or} + N_{ad}) a_{mix} \quad (4.18a)$$

et

$$N_{or} C_{or} + N_{ad} C_{ad} = (N_{or} + N_{ad}) C_{mix} \quad (4.18b)$$

où les indices, or, ad et mix se réfèrent respectivement au matériel d'origine, au matériel ajouté et au mélange. N est la quantité respective, C la concentration, A le taux de radioactivité et a , l'ac-

tivité spécifique. Nous allons mentionner ici quelques exemples.

Exemple 1. Détermination de la quantité d'un produit inactif en quantité et concentration inconnues par ajout d'une quantité connue du même composé avec une activité spécifique connue.

$$a_{or} = 0$$

N_{ad} et a_{ad} sont connues

L'activité spécifique a_{mix} doit être mesurée

N_{or} est inconnue et recherchée (Eq. 4.16a):

$$N_{or} = \left(\frac{a_{ad}}{a_{mix}} - 1 \right) \times N_{ad} \quad (4.19)$$

Si la solution radioactive ajoutée est sans support, i.e. $N_{ad} = 0$, et que donc son activité spécifique a_{ad} tend vers ∞ , nous devons écrire:

$$A_{ad} = A_{mix} = N_{mix} \times a_{mix} = N_{or} \times a_{mix}$$

ainsi:

$$N_{or} = A_{ad} / a_{mix}$$

Exemple 2. Détermination d'une quantité inconnue de fluide corporel (humain ou animal) par ajout d'eau enrichie en deutérium

C_{or} est connue, mais doit être calculée à partir de 2R ou $^2\delta$ de l'eau du fluide corporel original (sang), parce qu'utiliser $^2\delta$ en tant que concentration (cf. Eq. 4.17) n'est pas assez précis

N_{ad} est connue mais peut être négligée

C_{ad} est connue

C_{mix} doit être mesurée

N_{or} est inconnue et recherchée (à partir de l'équation 4.18b):

$$N_{or} = \left(\frac{C_{ad}}{C_{mix}} - 1 \right) \times N_{ad} \quad (4.20)$$

Exemple 3. Détermination d'une radioactivité sans support inconnue (A_{or}) par ajout d'une quantité connue du produit inactif (N_{ad})

Ici l'activité totale, avant et après l'ajout, est la même ($A_{mix} = A_{or}$), tandis que la quantité fi-

nale du mélange (N_{mix}) est égale à la quantité ajoutée (N_{ad}):

$$A_{or} = N_{ad} \times a_{mix} \quad (4.21)$$

Cette méthode est connue comme l'*Analyse Réversible de Dilution Isotopique*.

4.3.2. MELANGE DE RESERVOIRS AVEC DIFFERENTS COMPOSES

Si le processus de mélange implique des composés réactifs mais chimiquement différents en quantité N_1 et N_2 et avec des compositions isotopiques différentes R_1 et R_2 , le stade final est caractérisé par un fractionnement entre ces composés. Durant cette opération, un déplacement chimique entre les deux composés interviendra souvent. Les quantités évoluent vers N_1' et N_2' avec des compositions isotopiques R_1' et R_2' , ces dernières valeurs étant définies au facteur de fractionnement α près. Une idée de ce mélange est l'échange entre un CO_2 gaz et une solution bicarbonatée, comme, par exemple, l'eau d'un lac et le CO_2 atmosphérique, ou le mélange d'une eau douce et d'une eau de mer à différents pH.

Un bilan de masse identique pour l'isotope rare peut être écrit (Fig. 4.1B):

$$\frac{R_1' N_1'}{1 + R_1'} + \frac{R_2' N_2'}{1 + R_2'} = \frac{R_1 N_1}{1 + R_1} + \frac{R_2 N_2}{1 + R_2} \quad \text{ou}$$

$$R_1' N_1' + R_2' N_2' \approx R_1 N_1 + R_2 N_2 \quad (4.22)$$

avec $N_1' + N_2' = N_1 + N_2$, et les mêmes approximations que celles appliquées dans l'équation 4.15 pour la gamme des valeurs de δ de tous les échantillons naturels.

Ceci conduit à:

$$R_2' = \frac{R_1 N_1 + R_2 N_2}{\alpha N_1' + N_2'} \quad \text{et} \quad R_1' = \alpha R_2' \quad (4.23)$$

ou

$$\delta_2' \approx \frac{f_1 \delta_1 + f_2 \delta_2 - f_1' \epsilon}{1 + f_1' \epsilon} \quad \text{et} \quad \delta_1' \approx \delta_2' + \epsilon \quad (4.24)$$

avec $f_1 = N_1 / (N_1 + N_2)$, et cetera.

Ces équations sont appliquées à la détermination indirecte de $^{18}\delta$ d'un échantillon d'eau, via

la mesure du $^{18}\delta$ du CO_2 équilibrant avec l'eau plutôt que via l'eau elle-même (Sect. 10.2.1.1 et 11.2.3.4).

4.4. CHANGEMENTS ISOTOPIQUES DANS LE PROCESSUS DE RAYLEIGH

Il est courant dans les études isotopiques d'être confronté à des changements de composition isotopique dans un réservoir en raison de la perte d'une partie croissante de son contenu, perte accompagnée par un fractionnement isotopique. Nous allons discuter de ce processus sous deux conditions, (i) la perte d'un composé (= fuite) depuis un réservoir sans apport additionnel (évaporation depuis un bassin confiné par exemple); (ii) la perte accompagnée d'un apport constant (= source) (tel que l'évaporation depuis un lac alimenté par une rivière).

4.4.1. RESERVOIR AVEC UNE FUITE

Un modèle à une boîte noire décrivant un réservoir avec une seule fuite est présenté en Figure 4.3. Ici N est le nombre total de molécules, et R est le rapport de l'isotope rare par rapport à l'isotope abondant, tel que

$N/(1+R)$ est le nombre de molécules avec l'isotope abondant et

$RN/(1+R)$ est le nombre de molécules avec l'isotope rare

Lors de la perte de dN molécules avec un facteur de fractionnement associé α , le bilan de masse pour l'isotope rare donne:

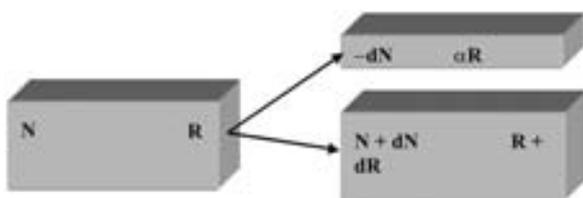


Fig. 4.3. Représentation schématique du processus de Rayleigh. N est le nombre de molécules avec l'isotope abondant (\approx nombre total de molécules), R est le rapport isotopique, α est le facteur de fractionnement impliqué (à l'équilibre ou cinétique).

$$\frac{R}{1+R}N = \frac{R+dR}{1+R+dR}(N+dN) - \frac{\alpha R}{1+\alpha R}dN$$

Pour une bonne approximation, nous considérons, pour la suite du paragraphe, que le nombre total de molécules est égal au nombre de molécules de l'isotope abondant: en fait, pour cette approximation, tous les dénominateurs seront égaux à $1+R$ (ce qui ne revient pas au même que de négliger complètement R !). Le bilan de masse pour l'isotope rare devient maintenant:

$$RN = (R+dR)(N+dN) - \alpha R dN$$

et, en négligeant les produits de l'équation différentielle:

$$dR/R = (\alpha - 1)dN/N$$

L'intégration et l'application des conditions aux limites: $R = R_0$ at $N = N_0$ (rien n'a été négligé jusqu'à présent) donnent:

$$\frac{R}{R_0} = \left(\frac{N}{N_0} \right)^{\alpha-1} \quad (4.25a)$$

ou, avec les valeurs δ par rapport aux références standardisées:

$$\delta = (1 + \delta_0)(N/N_0)^\varepsilon - 1 \quad (4.25b)$$

où N/N_0 représente la fraction restante du réservoir originel; R_0 et δ_0 se réfèrent à la composition isotopique originelle. Une fois de plus, nous devons rappeler au lecteur que ε ($= \alpha - 1$) est un petit nombre, par exemple $-0,004$ si le fractionnement est de -4% .

L'augmentation, par évaporation, du rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ d'un corps d'eau confiné avec $\alpha < 1$ (Fig. 4.4: courbe du haut) peut servir d'exemple à ce processus simple de Rayleigh. Un autre cas est celui de l'accroissement du rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ du bicarbonate de l'eau d'un lac en raison du développement du phytoplancton.

Nous allons maintenant focaliser notre attention sur les changements isotopiques du réservoir. Il est donc également utile de calculer la composition isotopique du composé qui se construit graduellement par les incréments infinitésimaux dN . Ceci n'est pas un simple processus d'addition, parce que la composition isotopique du réservoir change tout au long du processus et donc, celle des incréments dN également. Un exemple peut

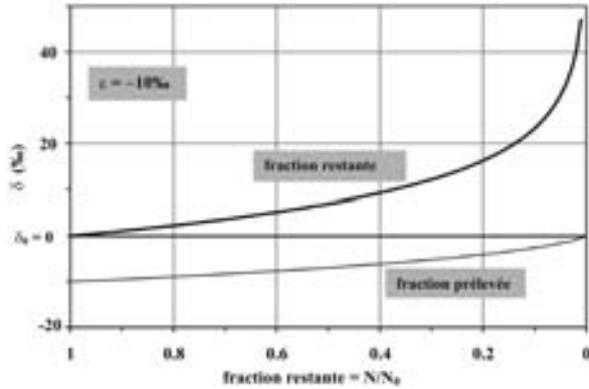


Fig. 4.4. Enrichissement en isotopes rares(lourds) dans un réservoir par un processus de Rayleigh en fonction de la fraction prélevée. Le prélèvement préférentiel des espèces isotopiques légères est accompagné d'un fractionnement $\alpha < 1$. La courbe inférieure présente la composition isotopique cumulée moyenne du composé formé par ce processus, δ_Σ (Eq. 4.26).

être donné par la formation d'un dépôt carbonaté à partir d'une masse d'eaux souterraines qui perd du CO_2 par contact avec l'atmosphère.

La composition isotopique moyenne du composé formé (= somme (Σ) des incréments) à un temps donné est:

$$R_\Sigma = \frac{1}{N_0 - N} \int_N^{N_0} \alpha R dN = \frac{1}{N_0 - N} \frac{\alpha R_0}{N^{\alpha-1}} \int_N^{N_0} N^{\alpha-1} dN$$

ou R est donné par l'équation 3.25a. L'intégration de cette équation donne:

$$R_\Sigma = \frac{N_0}{N_0 - N} R_0 \left(\frac{N}{N_0} \right)^\alpha \Big|_N^{N_0} = R_0 \frac{1 - (N/N_0)^\alpha}{1 - N/N_0} \quad (4.26)$$

ou

$$\delta_\Sigma = (1 + \delta_0) \frac{1 - (N/N_0)^\alpha}{1 - N/N_0} - 1 \quad (4.27)$$

Le changement résultant de δ_e (pour $\delta_0 = 0$) est montré sur la Fig. 4.4 par la courbe inférieure.

4.4.2. RESERVOIR AVEC DEUX FUITES

Un phénomène légèrement plus compliqué, quoique tout à fait réaliste, se produit si deux processus retirent simultanément deux composés différents au réservoir considéré (Fig. 4.5). Ce processus intervient quand, lors de la croissance des algues à

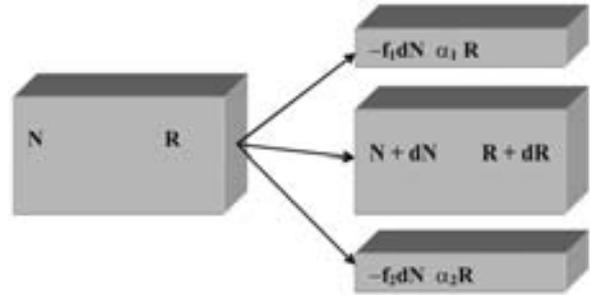


Fig. 4.5. Représentation schématique du processus de Rayleigh dans lequel deux composés sont prélevés du réservoir avec différents fractionnements (α_1 et α_2); f_1 et f_2 se réfèrent aux contributions fractionnées par rapport au prélèvement total ($f_1 + f_2 = 1$).

la surface de l'eau, le pH de ladite eau augmente, provoquant la formation de carbonate de calcium. Les deux processus impliquent par ailleurs des facteurs de fractionnement du carbone caractéristiques (spécifiques).

Le bilan de masse pour l'isotopie rare donne donc:

$$RN = (R + dR)(N + dN) - \alpha_1 R f_1 dN - \alpha_2 R f_2 dN$$

Ici $f_1 + f_2 = 1$: une quantité totale dN de l'élément considéré est prélevée du réservoir. Comme dans les cas précédents, nous avons:

$$\frac{dR}{R} = (\alpha_1 f_1 + \alpha_2 f_2 - 1) \frac{dN}{N}$$

ce qui, après intégration, donne:

$$R = R_0 \left(\frac{N}{N_0} \right)^{\alpha_1 f_1 + \alpha_2 f_2 - 1} \quad (4.28a)$$

ou

$$\delta = (1 + \delta_0) (N/N_0)^{\epsilon_1 f_1 + \epsilon_2 f_2} \quad (4.28b)$$

Cette solution réduit le problème à un cas simple de prélèvement unique (Eqs. 4.25a et 4.25b) dans le cas où $f_2 = 0$, tandis que la fonction en exposant se réduit à $\epsilon_1 f_1$ si le prélèvement du second composé se fait sans fractionnement.

4.4.3. RESERVOIR AVEC UNE SOURCE ET UNE FUITE, FONCTION DU TEMPS

Bien que les paragraphes précédents présentent des exemples pratiques du processus de Rayleigh,

le cas général inclus l'existence d'une seule source et d'un seule fuite. Ils sont représentés par un taux d'apport i (en quantité par unité de temps) et par un taux de perte u (Fig. 4.6A), alors que le fractionnement à l'apport, α_i , n'est pas nécessairement égal à l'unité.

Le bilan de masse de l'isotope rare est:

$$RN + \alpha_i R_i i dt = (R + dR)[N + (i - u)dt] + \alpha R u dt$$

à partir duquel nous avons, par séparation des variables (avec $\alpha - 1 = \varepsilon$):

$$\frac{dR}{(i + \varepsilon)R - \alpha_i R_i i} = \frac{dt}{N_0 + (i - u)(t - t_0)}$$

ou N au temps t a été remplacé par le dénominateur à droite ($N = N_0$ à $t = t_0$).

L'intégration et l'application des conditions aux limites telles que $R = R_0$ à $t = t_0$ conduisent à:

$$R = \frac{\alpha_i R_i}{1 + (u/i)\varepsilon} + \left[R_0 - \frac{\alpha_i R_i}{1 + (u/i)\varepsilon} \right] \times \left[1 + \frac{i - u}{N_0}(t - t_0) \right]^{\frac{i + u\varepsilon}{i - u}} \quad (4.29)$$

dans le cas où $i \neq u$.

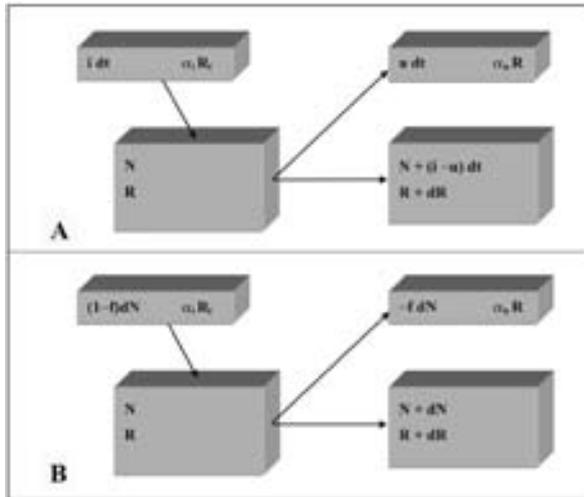


Fig. 4.6. Représentation schématique du processus de Rayleigh avec une source et une fuite (A) fonction du temps, avec n et m caractérisant respectivement les taux d'apports et de pertes, et (B) comme une fonction des quantités de flux entrant et sortant, déterminant les relations entre les taux d'apports et de pertes.

Si $i = u$, le bilan de masse est:

$$RN_0 + \alpha_i R_i i dt = (R + dR)N_0 + \alpha R u dt$$

A partir de ce bilan, nous pouvons tirer de façon identique:

$$R = \frac{\alpha_i R_i}{\alpha} + \left[R_0 - \frac{\alpha_i R_i}{\alpha} \right] e^{-\alpha(i/N_0)(t-t_0)} \quad (4.30)$$

Comme $t \rightarrow \infty$, une situation d'équilibre est atteinte avec:

$$R = \frac{\alpha_i R_i}{\alpha} \quad \text{ou} \quad \delta = \frac{(1 + \varepsilon_i)(1 + \delta_i)}{1 + \varepsilon} \quad (4.31)$$

ce qui peut être approché par:

$$\delta = \delta_i + (\varepsilon_i - \varepsilon) \quad (4.32)$$

Une telle situation se produit quand l'évaporation du lac est contrebalancée par l'apport en eau depuis une rivière (Mer Morte, Lac Titicaca, Lac Tchad). Dans ce cas, $\alpha_i = 1$ parce que l'apport intervient sans fractionnement. La signification et la valeur de α doivent être considérées séparément. Ce processus décrit également le phénomène de dissolution incongruente qui se produit dans certains systèmes d'eaux souterraines. Le résultat est compris simplement en notant qu'un régime permanent nécessite des apports isotopiquement équivalents aux pertes ($R_i = \alpha R$).

Un autre exemple important est fourni par l'évapotranspiration (eau du sol prélevée par une plante au travers de l'action capillaire des ses vaisseaux, et subséquentment évaporée au niveau de la surface des feuilles) qui provoque le transport de l'eau par la plante depuis le sol jusque dans l'air sans fractionnement isotopique net. Ce processus est démontré en Fig. 4.7.

Le faible diamètre des capillaires implique un flux relativement élevé. Ceci est essentiel, parce qu'il empêche l'eau isotopiquement lourde des feuilles de diffuser vers le bas.

Si il n'y a pas de source, $i = 0$, l'Eq. 4.29 se réduit à l'Eq. 4.25a, cas simple avec une seule fuite.

Si la fuite est absente, la composition isotopique s'approche, pour $t \rightarrow \infty$, de $R = \alpha_i R_i$.

Dans le cas général où $i \neq u$, (par exemple, une augmentation ou une décroissance lente de la sur-

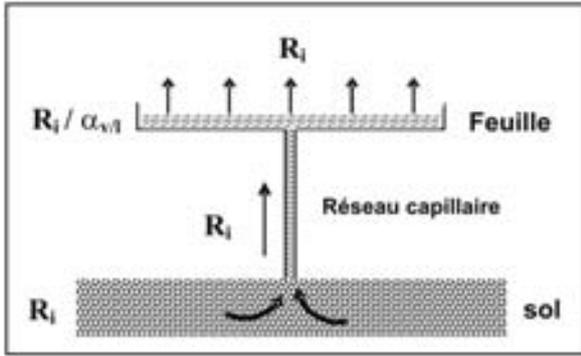


Fig. 4.7. Représentation schématique du processus d'évapotranspiration. Le flux capillaire de l'eau du sol, de rapport isotopique R_i (for ^{18}O or ^2H), se produit sans fractionnement. A la surface de la feuille, l'évaporation est accompagnée d'un fractionnement $A_{v,i}$ (tableau 7.3 ou 7.4). En état stationnaire, la vapeur d'eau qui s'échappe devrait avoir la même valeur R que l'eau transpirée. Le résultat est que l'eau de la feuille (supposée bien mélangée) est enrichie en ^{18}O et ^2H par $\alpha_{v,i}$.

face d'un plan d'eau, avec dans ce cas, $\alpha_i = 1$), la composition isotopique résultante du réservoir dépend de la compétition entre la source et le fuite. Si $u < i$ et pour $t \rightarrow \infty$, R s'approche de $\alpha_i R_i [1 + (u/i)\varepsilon]$, tandis que dans le cas opposé ($u > i$), $R \rightarrow \infty$, à l'instar du processus simple de Rayleigh discuté en partie 4.4.1.

4.4.4. RESERVOIR AVEC UNE SOURCE ET UN FUITE, FONCTION DE LA MASSE

Si le processus de Rayleigh met en jeu une source et une fuite, on a une approche mathématique alternative dans laquelle la composition isotopique est considérée comme une fonction du changement de quantité N plus que comme une fonction du temps (Fig. 4.6B). Le bilan de masse isotopique donne donc:

$$RN + \alpha_i R_i (1-f)dN = (R + dR)(N + dN) - \alpha_i R_i f dN$$

Ceci conduit à une équation différentielle:

$$\frac{dR}{(\alpha_i f - 1)R + (1-f)\alpha_i R_i} = \frac{dN}{N}$$

L'intégration et l'application des conditions aux limites avec $R = R_0$ quand $N = N_0$ conduit à:

$$R = \frac{(1-f)\alpha_i}{1-\alpha_i f} R_i + \left[R_0 - \frac{(1-f)\alpha_i}{1-f} R_i \right] \left(\frac{N}{N_0} \right)^{\alpha_i f - 1} \quad (4.33)$$

ou N/N_0 indique la fraction restante du réservoir originel. Un exemple courant de ce processus dans la nature est représenté par l'évaporation à partir d'un réservoir d'eau isolé. Avec une taille décroissante de ce réservoir, R approche:

$$R_\infty = \frac{(1-f)\alpha_i}{1-\alpha_i f} \quad (4.34)$$

4.4.5. RESERVOIR AVEC DEUX SOURCES ET DEUX FUITES, AVEC ET SANS FRACTIONNEMENT

Enfin, nous allons traiter des conditions en état stationnaire, i.e. situation dans laquelle les flux entrant et sortant d'un réservoir bien mélangé sont équilibrés de telle façon que la composition isotopique du réservoir reste constante dans le temps (Fig. 4.8). Un exemple pratique de ce modèle est représenté par une rivière en région tropicale, où l'évaporation est significative et produit une augmentation continue des teneurs en ^2H et ^{18}O le long de son cours; α représente l'évaporation et l'échange avec la vapeur atmosphérique; I_0 est le flux d'eau originelle à la source de la rivière.

L'état stationnaire nécessite que les fuites et les apports soient équilibrés, aussi bien pour les isotopes rares que pour les isotopes abondants. Cette condition est mathématiquement représentée par:

$$I + dI + \frac{f}{1-f} dI = \frac{1}{1-f} dI + I$$

et

$$(R + dR)(I + dI) + \alpha_i R_i \frac{f}{1-f} dI = \alpha_u R \frac{1}{1-f} dI + RI$$

ou

$$\left(\frac{\varepsilon_u + f}{1-f} R - \frac{\alpha_i f}{1-f} R_i \right) dI = I dR$$

L'intégration et l'application des conditions aux limites, i.e. $R = R_0$ avec $I = I_0$, conduit à:

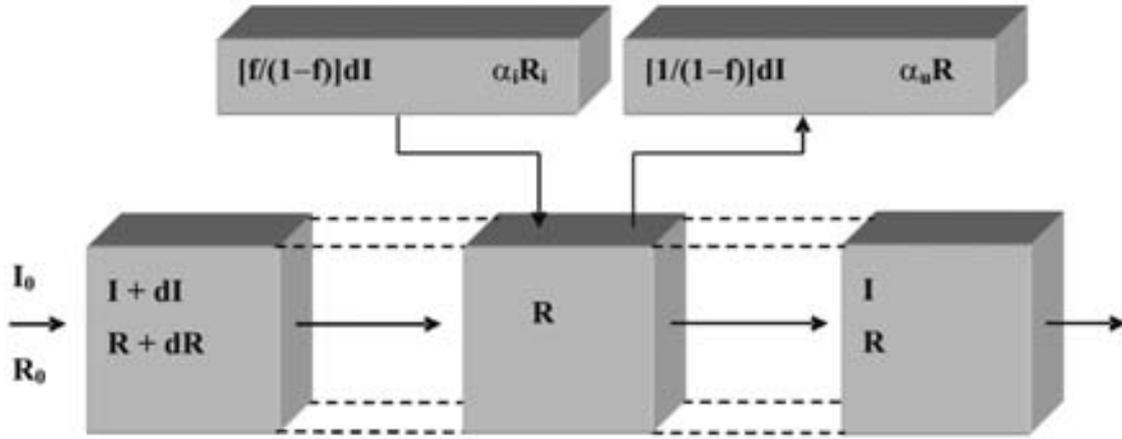


Fig. 4.8. Modèle représentant un réservoir bien mélangé avec un flux entrant et sortant simple, ainsi qu'avec une source et une fuite affectant la composition isotopique du réservoir. Par exemple, pendant une période de temps infinitésimale, dI s'échappe de l'eau (de la rivière) vers l'air via l'évaporation et l'échange avec la vapeur ambiante.

$$\ln \frac{\left[\frac{\varepsilon_u + f}{1-f} R - \frac{\alpha_i f}{1-f} R_i \right]}{\left[\frac{\varepsilon_u + f}{1-f} R_0 - \frac{\alpha_i f}{1-f} R_i \right]} = \frac{\varepsilon_u + f}{1-f} \ln \frac{I}{I_0}$$

Finalement, après quelques réarrangements:

$$R = \frac{\alpha_i f}{\varepsilon_u + f} R_i + \left[R_0 - \frac{\alpha_i f}{\varepsilon_u + f} R_i \right] \left(\frac{I}{I_0} \right)^{\frac{\varepsilon_u + f}{1-f}} \quad (4.35)$$

ou

$$\delta = \frac{\alpha_i f}{\varepsilon_u + f} (1 + \delta_i) + \left[1 + \delta_0 - \frac{\alpha_i f}{\varepsilon_u + f} (1 + \delta_i) \right] \times \left(\frac{I}{I_0} \right)^{\frac{\varepsilon_u + f}{1-f}} - 1 \quad (4.36)$$

Le résultat du dernier modèle est indiqué sur la Fig. 4.9 pour des valeurs de δ et ε telles qu'indiquées dans le graphe. Dans le cas d'une rivière pouvant être soumise à l'évaporation, la valeur de f dépend de l'humidité relative. Pour le calcul de la Fig. 4.9, f a été arbitrairement fixée à 0,5.

La différence avec l'évaporation simple, unidirectionnelle de la Fig. 4.4 est évidente: tandis que, dans

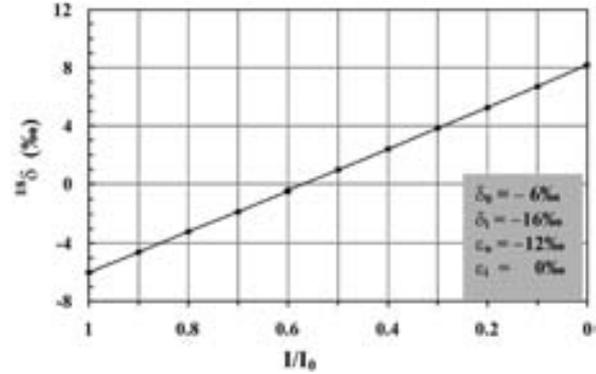


Fig. 4.9. Résultat du modèle de la Fig. 4.8, représentant, par exemple, une rivière qui s'évapore continuellement tout au long de son cours (Eq. 4.36). La valeur de f a été fixée à 0,5. Les valeurs de δ et ε semblent réalistes. La forme de la courbe est presque une ligne droite, contrairement au modèle d'évaporation simple présenté en Fig. 4.4. Une courbe similaire peut être calculée pour $^{18}\delta$. Le rapport entre ces deux courbes sera discuté en partie.7.5.

le cas précédent, la valeur de δ de l'eau restante tend vers l'infini, ici la valeur de δ augmente très régulièrement. Le résultat le plus important de comparaison des tendances pour $^{18}\delta$ et $^{2}\delta$ avec l'augmentation du rapport I/I_0 sera discuté en Sect. 7.5.

5. ECROISSANCE ET PRODUCTION DES RADIONUCLEIDES

Cette section contient une brève revue des faits intéressants sur la radioactivité, i.e. le phénomène de décroissance nucléaire, et sur les réactions nucléaires, la production de nucléides. Pour plus de détails, le lecteur se reportera aux livres spécialisés de physique nucléaire et de radiochimie, et sur les applications de la radioactivité dans les Sciences de la Terre (cf. liste bibliographique).

5.1. INSTABILITE NUCLEAIRE

Si un noyau contient un excès trop important de neutrons ou de protons, il se désintègrera tôt ou tard pour former un noyau stable. Les différents modes de décroissance radioactive seront discutés brièvement. Les changements variés qui peuvent prendre place dans un noyau sont montrés sur la Fig. 5.1. Pendant la transformation en un noyau plus stable, le noyau instable perd une partie de son énergie potentielle et de son énergie de liaison. Cette dernière énergie Q est émise sous forme d'énergie cinétique et est partagée entre les particules formées suivant les lois de conservation de l'énergie et de l'impulsion (voir Sect.5.3).

L'énergie libérée pendant la décroissance nucléaire peut être calculée à partir du bilan de masse de la réaction de décroissance, en utilisant les équivalences de masse et d'énergie, discutées en partie 2.4. Les déterminations de la masse atomique ont été faites très précisément et de façon très fiable par des mesures en spectrométrie de masse:

$$E = [M_{\text{parent}} - M_{\text{daughter}}] mc^2 \quad (5.1)$$

avec

$$1 \text{ uma} \equiv 931,5 \text{ MeV} \quad (5.2)$$

La désintégration du noyau parent produit un noyau fils qui est généralement dans un état excité. Après un temps extrêmement court, le noyau fils perd son énergie d'excitation au travers de l'émission de un ou plusieurs *rayons γ (gamma)*, radiation électromagnétique de très petite longueur d'onde, équivalente à l'émission de lumière (radiation également électromagnétique, mais de plus grande longueur d'onde), par des atomes

qui ont été amené dans un état d'excitation. Dans quelques cas, toutefois, la décroissance β est directement liée à l'état de base du noyau fils, sans émission de radiation γ . La Fig. 5.2 montre les divers schémas de décroissance de quelques nucléides familiers.

5.2. DECROISSANCE ET RADIATION NUCLEAIRE

Dans les sections qui suivent maintenant, les différents types de désintégration nucléaire spontanée seront discutés.

5.2.1. DECROISSANCE DU NEGATRON (β^-)

La décroissance la plus commune est la décroissance β^- , qui implique l'émission d'un électron négatif, un *négatron ou particule β^- (bêta)* en raison de la transformation à l'intérieur du noyau d'un neutron en proton:



Ceci produit un noyau fils avec un A équivalent et le passage d'un nombre atomique Z à $Z+1$, avec l'émission d'un électron et d'un anti-neutrino. L'(anti)neutrino est une particule ayant principalement une masse relativiste, i.e. une masse due à son mouvement (Les neutrinos et les négatrons ont leur spin anti-parallèle à leur direction de déplacement et les anti-neutrinos et positrons parallèle à cette direction).

L'énergie totale de réaction Q est partagée entre la particule β et l'(anti)neutrino. La conséquence en est que, bien que Q soit à un niveau spécifique d'énergie, le spectre d'énergie des particules β^- est continu, de zéro à une énergie maximale donnée $E_{\beta\text{max}} = Q$. La distribution d'énergie est telle que le maximum de cette distribution est situé à un tiers de l'énergie maximale.

Comme mentionné plus haut, dans quelques cas, le noyau fils résultant n'est pas dans un état excité, et donc aucune radiation γ n'est émise. Ceci se produit avec deux isotopes très utilisés en hydrologie isotopique, i.e. ^3H et ^{14}C .

5.2.2. DECROISSANCE DU POSITRON (β^+)

Ce type de transformation nucléaire implique l'émission d'un *positron* ou *particule β^+* (*bêta plus*) en tant que résultat d'une transformation à l'intérieur du noyau, d'un proton en un neutron:

$$p^+ \rightarrow n + e^+ + \nu + Q \quad (5.4)$$

et, après son ralentissement, le positron réagit vite avec les électrons présents partout:

$$e^+ + e^- \rightarrow 2\gamma \quad (5.5)$$

Ici, deux masses d'électron sont transformées en énergie. Le processus est appelé *annihilation*, et l'énergie libérée *énergie d'annihilation*. Avec la masse de l'électron,

$$m_e = 5,4858026 \times 10^{-4} \quad (5.6)$$

l'énergie résultante est de 1,022 MeV, ce qui est représenté par deux particules γ de direction opposée et de 511 keV chacune. Ce type de décroissance est connu, par exemple, lors de la formation naturelle de ^{40}K (Fig. 5.2).

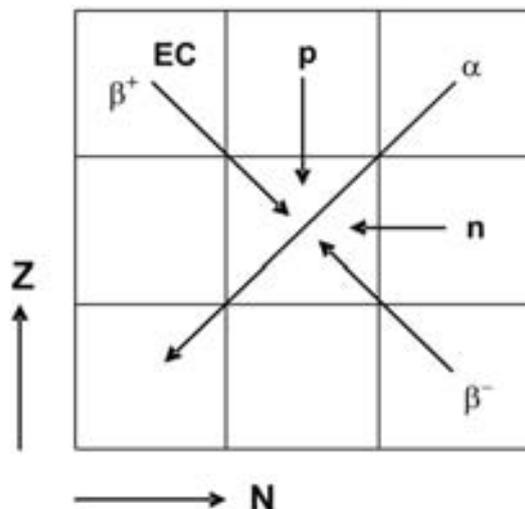


Fig. 5.1. Différents modes de décroissance radioactive représentés sur un secteur du tableau des nucléides (cf. Fig. 1.2). N est le nombre de neutrons, Z le nombre de protons.

5.2.3. CAPTURE D'ELECTRON (ce)

Le noyau peut capturer un électron à partir du cortège électronique l'entourant en boucliers consécutifs. Dans ce cas, la réaction suivante a lieu:

$$p^+ + e^- \rightarrow n + \nu + Q \quad (5.7)$$

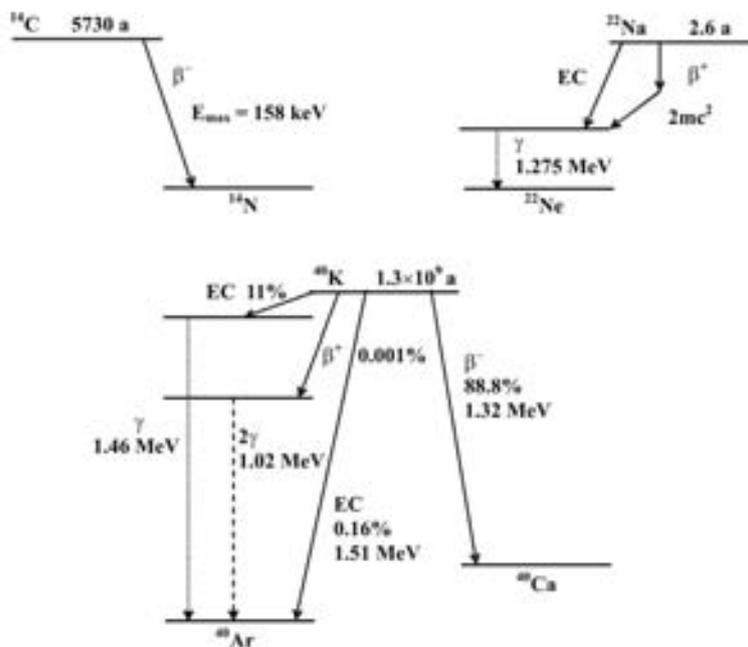


Fig. 5.2. Schémas de désintégration de quelques nucléides obéissant à des décroissances β^- , β^+ ou CE, le dernier exemple de ^{40}K en rameaux de décroissance, et la radiation γ consécutive émise par le noyau fils excité, ainsi que la formation de 2 γ par annihilation de la particule β^+ émise.

Suivant le bouclier atomique d'origine de l'électron capturé par le noyau, la capture de l'électron est appelé Capture K, Capture L, et ainsi de suite. La décroissance β^+ et la CE laissent le nombre de masse A du noyau inchangé tandis que Z devient $Z-1$ (Fig. 5.1). L'atome est laissé dans un état excité et retourne à son état initial en émettant une radiation électromagnétique de courte longue d'onde, i.e. rayons γ de basse énergie ou rayons X. Comme pour les modes de désintégration précédents, l'état excité du noyau cause l'émission d'un ou plusieurs rayons γ .

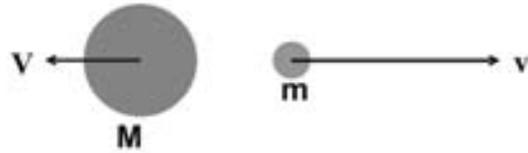


Fig. 5.3. Après la désintégration radioactive, le noyau fils M et la plus petite particule émise m (par exemple, une particule α) se déplacent en directions opposées, portant ensemble l'énergie de désintégration en tant qu'énergie cinétique.

5.2.4. DÉSINTÉGRATION ALPHA (α)

La désintégration α (alpha) implique l'émission d'une particule α (= un noyau d' ^4He):



Ce type de désintégration se produit en premier lieu à l'intérieur d'éléments lourds tels que ceux de la série de l'uranium et du thorium. L'émission d'une particule α lourde coïncide pratiquement avec l'émission de rayons γ de relativement haute énergie.

Parce que, comme dans tous les cas, l'énergie de réaction Q est partagée entre les atomes Y et He selon les deux lois de conservation, le cas de l'émission α est spécial. Comme avec un pistolet de tir, pour lequel le tireur sent une très forte énergie d'impulsion contre son épaule, le noyau fils reçoit ce que l'on appelle un recul relativement fort. Ceci est particulièrement important quand l'énergie de recul est assez grande pour arracher le noyau fils de son lien chimique. Ce phénomène est la base des études de l'abondance naturelle des désintégrations des noyaux de la série de l'uranium et du thorium. En partie 5.3, nous présenterons quantitativement cette énergie de recul.

5.2.5. FISSION SPONTANÉE ET INDUITE, EMISSION NEUTRONIQUE

Les nucléides des éléments lourds ont la possibilité de se casser en deux noyaux fils relativement importants, en même temps que d'émettre un nombre de neutrons. Cette désintégration peut se produire spontanément mais aussi par le bombardement du noyau père par un neutron extérieur produit, par exemple, par un noyau voisin. Ceci

correspond au processus dominant dans les réacteurs nucléaires (partie 5.4.2; Chapitre 12).

5.3. REcul PAR DÉSINTÉGRATION RADIOACTIVE

Dans le chapitre précédent, nous avons mentionné le phénomène d'impulsion et d'énergie de recul qui ne met en pratique aucune désintégration du noyau. Toutefois, dans le cas d'une particule lourde telle que la particule α quittant le noyau, l'effet n'est pas négligeable. Nous allons maintenant calculer l'énergie de recul en considérant les mécanismes classiques de ce processus (Fig. 5.3).

Le principe de conservation de l'impulsion nécessite:

$$MV + mv = 0 \quad \text{ou} \quad M^2V^2 = m^2v^2 \quad (5.9)$$

tandis que le principe de conservation de l'énergie nécessite que l'énergie de désintégration soit égale à la somme des deux énergies cinétiques:

$$E_{\text{désintégration}} = \frac{1}{2}MV^2 + \frac{1}{2}mv^2 = E_M + E_m \quad (5.10)$$

A partir de l'Eq. 5.9, nous avons:

$$E_M = \frac{1}{2}MV^2 = \frac{1}{2M}M^2V^2 = \frac{1}{2M}m^2v^2 = \frac{m}{M}E_m \quad (5.11)$$

Avec l'Eq. 5.10:

$$E_{\text{désintégration}} = \left(1 + \frac{m}{M}\right)E_m$$

ainsi, les énergies des deux particules sont, respectivement:

$$E_m = \frac{M}{M+m} E_{\text{désintégration}} \quad \text{et}$$

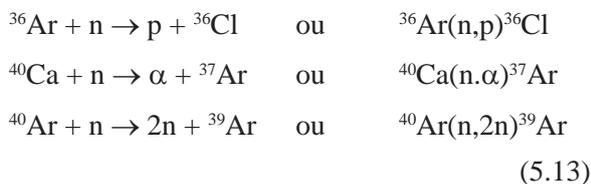
$$E_M = \frac{m}{M+m} E_{\text{désintégration}} \quad (5.12)$$

Dans le cas de la désintégration α de ^{238}U avec une énergie de désintégration d'environ 4,2 MeV, le noyau fils, ^{234}Th , reçoit une énergie de recul de $[4/(234+4)] \times 4,2 \text{ MeV} = 71 \text{ keV}$, plus que suffisante pour casser le lien chimique entre l'atome de Th et les atomes environnants dans le minéral (voir partie 12.14 et Volume 4 sur les Eaux Souterraines pour une discussion des conséquences).

5.4. REACTIONS NUCLEAIRES

Le principe global de la *réaction nucléaire* est que le noyau est bombardé par une particule qui est, tout d'abord, absorbée par le noyau pour former un *composé nucléaire*. Ceci ne produit pas une particule stable. Dans un laps de temps très court, le composé nucléaire perdra son excès d'énergie par relargage d'une ou plusieurs particules, formant un nouveau noyau au stade ultime. Les particules « bombardantes » peuvent être soit créées par « l'Homme », soit provenir d'un accélérateur de particules nucléaires (particules chargées électriquement) ou d'un réacteur nucléaire (neutrons de haute ou de basse énergie), ou encore être d'origine naturelle.

Quelques exemples peuvent être utilisés pour montrer la convention d'écriture des réactions nucléaires:



5.4.1. PRODUCTION NATURELLE

La nature est, constamment et intensivement, à l'origine de réactions nucléaires. Les particules « bombardantes » peuvent avoir deux origines:

- (1) Les **radiations cosmiques**, une avalanche de fragments de noyaux atmosphériques, et un large éventail de particules, depuis les photons et les électrons jusqu'aux neutrons et

mésons. Ils sont primitivement produits en tant que particules secondaires et tertiaires dans la haute atmosphère, dans un processus appelé *spallation*, par des protons cosmiques de très haute énergie et par un petit pourcentage de noyau d'hélium provenant du soleil, de beaucoup plus loin dans notre galaxie et probablement depuis l'espace extragalactique. Les mésons qui atteignent la surface de la Terre ont une puissance de pénétration très importante et peuvent être observés à de grandes profondeurs sous la surface du sol ou de l'eau.

Les variations des radiations cosmiques trouvent leur origine dans des événements tels que les explosions de taches solaires et de supernovas. Indirectement, le soleil influence également le flux des rayons cosmiques dans l'atmosphère. Le fait est qu'une partie des particules primaires entrantes sont déviées loin de la Terre par le champ magnétique terrestre, qui n'a pas été constant à travers les temps géologiques. Le champ magnétique variable du soleil s'ajoute aussi au champ magnétique terrestre et donc dans la capacité de bouclier (= protection) de la Terre contre les particules cosmiques.

Les radiations cosmiques produisent des noyaux radioactifs dans l'atmosphère principalement au travers de deux types différents de réactions:

- (i) les réactions de haute énergie par des particules secondaires telles que protons, neutrons et noyaux d'He bombardant les noyaux atmosphériques (N, O, Ar); ces réactions sont à l'origine de l'abondance dans l'atmosphère de noyaux tels que ^3H , ^7Be , ^{26}Al , ^{32}Si , ^{39}Ar et ^{85}Kr ;
- (ii) les réactions de basse énergie provoquées par des neutrons thermiques, et dont la production de ^{14}C dans l'air est l'exemple le plus connu.

Ces réactions seront discutées plus loin, en même temps que le traitement spécifique de différents isotopes (Chapitres 8 et 12).

- (2) à partir de **particules issues de désintégration nucléaire**, principalement les neutrons

issus de la désintégration spontanée des noyaux de la série de l'uranium, de l'actinium et du thorium. Ces processus se produisent sous la surface et dépendent de la teneur en uranium et en thorium des minéraux du sol (Chapitre 12).

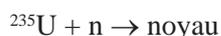
5.4.2. RELARGAGE ANTHROPIQUE DE RADIONUCLEIDES

L'Homme est également devenu capable de produire des nucléides et même des éléments, non présents originellement dans la nature, à petite échelle dans un laboratoire mais aussi à grande échelle dans l'environnement naturel, par les explosions des armes nucléaires.

Les relargages anthropiques de radioactivité sont liés aussi bien aux essais nucléaires qu'aux pertes régulières ou accidentelles depuis les industries (centrales) nucléaires.

Le relargage de radioactivité en liaison avec les essais des armes nucléaires a eu deux principales causes, i.e.:

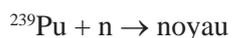
- (1) **Les bombes à fission**, basées sur les réactions de fission de l'uranium et du plutonium, induites par des neutrons:



avec $A \approx 85-100$ + noyaux

avec $A \approx 130-145$ + neutrons

et



avec $A \approx 95-105$ + noyau

avec $A \approx 132-142$ + neutrons

Des exemples bien connus de nucléides radioactifs en tant que produits de la distribution asymétrique de masse de produits de fission à longue période de demi-vie sont ^{93}Zr et ^{99}Tc d'une part, et ^{129}I et ^{137}Cs d'autre part. Les activités industrielles concernant la production d'énergie nucléaire et retraitement du combustible peuvent apporter, à petite échelle, des matériaux de déchets nucléaires dans l'environnement, identiques à ceux produits par les explosions des bombes.

Un cas spécial de relargage de déchets nucléaires est l'apparition d'incidents dans les réacteurs nucléaires. Dans quelques cas (ex. Tchernobyl en 1986), suffisamment de radioactivité fut injectée dans l'environnement pour pouvoir détecter certains isotopes dans la nature, comme par exemple dans les sédiments et les carottes de glace.

- (2) Plus spécialement lors des explosions nucléaires, la densité des neutrons dans l'air ambiant était suffisamment élevée pour provoquer l'apparition de nucléides radioactifs qui sont également produits par la nature elle-même:



et



^3H (tritium) et ^{14}C (radiocarbone), et d'autres isotopes produits de façon cosmogénique aussi bien qu'anthropique seront discutés en détails dans les chapitres 8 et 12.

6. EQUATIONS DE DÉSINTÉGRATION ET CROISSANCE RADIOACTIVE

Les expressions mathématiques présentées dans ce chapitre sont généralement applicables à tous les processus dans lesquels la transition du *noyau père* au *noyau fils*, i.e. le processus de décroissance radioactive, est gouverné par des chances statistiques. Cette chance de désintégration est équivalente au degré d'instabilité du noyau père. Chaque nucléide radioactif a son degré spécifique d'instabilité qui, comme nous allons le voir, est exprimé par la demi-vie associée à ce nucléide.

La radioactivité d'un échantillon est plus compliquée si il comporte deux ou plusieurs composants, coe: (i) dans le cas d'un mélange d'activités indépendantes, (ii) si un type spécifique de nucléide montre deux modes de décroissance, appelés décroissance multidirectionnelle, et (iii) si nous nous intéressons à une série de désintégration radioactive dans laquelle les noyaux fils sont radioactifs. Tous ces phénomènes seront discutés séparément.

6.1. LOI DE DÉCROISSANCE RADIOACTIVE

La loi fondamentale de décroissance radioactive est basée sur le fait que la décroissance, i.e. la transition d'un noyau père à un noyau fils est un processus purement statistique. La probabilité de désintégration (décroissance) est une propriété fondamentale du noyau atomique et reste équivalente dans le temps. Mathématiquement, cette loi s'exprime ainsi:

$$dN = -\lambda N dt \quad (6.1)$$

et

$$\lambda = \frac{(-dN/dt)}{N} \quad (6.2)$$

ou N est le nombre de noyaux radioactifs, $-dN/dt$ la décroissance (négative) de ce nombre par unité de temps, et λ est donc la probabilité de désintégration par noyau et par unité de temps. Cette *constante de désintégration* λ est spécifique pour chaque mode de désintégration de chaque nucléide.

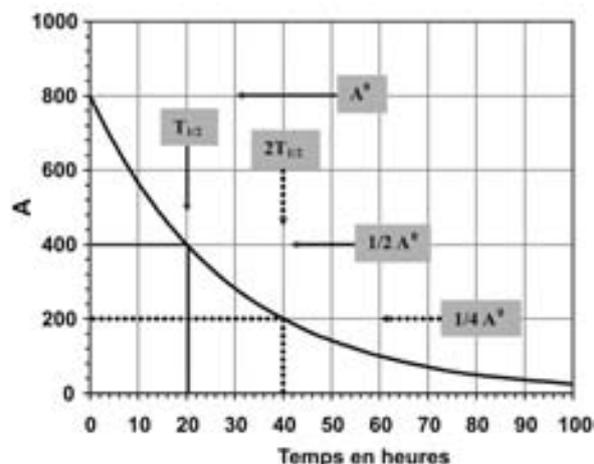


Fig. 6.1. Taux de décroissance radioactive. Après chaque période de demi-vie de 20 heures, le nombre de noyaux radioactifs et la radioactivité originelle de 800 unités sont divisés en deux.

La *radioactivité* ou *taux de désintégration* est définie comme le *nombre de désintégration* par unité de temps:

$$A = -dN/dt = \lambda N \quad (6.3)$$

Par intégration de cette relation et application des conditions aux limites, qui sont au tout début, $t = 0$ et $N = N^0$, nous obtenons:

$$\ln(N/N_0) = -\lambda t \quad (6.4)$$

et subséquemment, l'équation de décroissance *exponentielle*:

$$N = N^0 e^{-\lambda t} \quad (6.5)$$

ou en utilisant l'équation Eq. 6.3:

$$A = A^0 e^{-\lambda t} \quad (6.6)$$

Le temps durant lequel A^0 décroît vers A (= l'âge du matériel) est:

$$T = (1/\lambda) \ln(A/A_0) \quad (6.7)$$

Les relations des Eqs. 6.5 et 6.6 indiquent le taux suivant lequel le nombre originel de noyaux radioactifs (N^0) et la radioactivité originelle (A^0) décroissent avec le temps (Fig. 6.1).

6.2 DEMI-VIE ET VIE MOYENNE

Il est de pratique courante d'utiliser la *demi-vie* ($T_{1/2}$) à la place de la constante de décroissance radioactive (λ) pour indiquer le degré d'instabilité ou taux de décroissance d'un nucléide radioactif. Celle-ci est définie comme la période de temps au bout duquel la moitié de la radioactivité a disparue (la moitié des nucléides se sont désintégrés, Fig. 6.1):

$$T_{1/2} = (-1/\lambda)\ln(1/2) \quad (6.8)$$

A partir de quoi:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} = \frac{0,693}{T_{1/2}} \quad (6.9)$$

La *vie moyenne* d'un nucléide est la somme des temps de demi-vie d'un nombre de noyaux donnés (avant qu'ils ne se soient tous désintégrés) divisée par le nombre desdits noyaux. Pendant l'intervalle de temps dt , un nombre dN de noyaux se désintègre. Ils ont « existé » pendant une période t , ce qui correspond à un temps de vie global, pour dN noyaux, de:

$$t dN = t \lambda N dt$$

L'intégration pour tous les noyaux (N) donne la période de demi-vie (temps):

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{1}{N^0} \int_0^\infty t \lambda N dt = \lambda \int_0^\infty t \cdot e^{-\lambda t} dt : \\ &= \lambda \left\{ -\frac{t}{\lambda} e^{-\lambda t} \Big|_0^\infty + \frac{1}{\lambda} \int_0^\infty e^{-\lambda t} dt \right\} \\ &= \lambda \left\{ 0 + \frac{1}{\lambda} \left(-\frac{1}{\lambda} e^{-\lambda t} \Big|_0^\infty \right) \right\} = \frac{1}{\lambda} \end{aligned} \quad (6.10)$$

A titre d'exemple, la vie moyenne d'un noyau de ^{14}C avec $T_{1/2} = 5730$ ans est de 8267 ans. Ainsi $\lambda = 1/8267$, ce qui signifie que l'activité d'un échantillon décroît de 1‰ en environ 8 ans; l'activité d'un échantillon de ^3H ($T_{1/2} = 12,43$ a), quant à elle, diminue de 5,6% par an.

6.3. ACTIVITÉ, ACTIVITÉ SPÉCIFIQUE ET CONCENTRATION EN RADIONUCLÉIDES

L'*activité* d'un échantillon donné est le nombre de désintégrations radioactives par seconde pour cet échantillon dans son ensemble. L'*activité spécifique*, d'un autre côté, est définie comme le nombre de désintégrations *par unité de poids ou de volume* d'échantillon (voir act. spéc. du ^{14}C et ^3H , Chapitre 8). L'unité de radioactivité est le *Becquerel* (Bq), qui est défini comme le taux de désintégration par seconde (dps) ou, aujourd'hui obsolète, le *Curie* (Ci) qui était défini comme le taux de désintégration de $3,7 \times 10^{10}$ dps.

A titre d'exemple de la relation entre l'activité spécifique d'un échantillon et la concentration d'un noyau radioactif, nous allons calculer l'activité spécifique en tritium (^3H) d'une eau contenant un atome de ^3H pour 10^{18} atomes d'hydrogène (équivalent à 1 UT = Unité Tritium — cf. Chapitre 8):

$$A_{\text{spec}} = \lambda N \text{ (par litre)}$$

ou:

$$\begin{aligned} \lambda &= (\ln 2)/T_{1/2} = (\ln 2)/12,43 \text{ a (1 year} = 3,16 \times 10^7 \text{ s)} \\ N &= 2 \times 10^{-18} \times (G/M) \times A \text{ (} G/M = \text{nombre de moles)} \\ A &= \text{nombre d'Avogadro} = 6,02 \times 10^{23}/\text{mol} \\ M &= \text{poids moléculaire} = 18,0 \\ \text{pCi} &= \text{pico-Curie} = 10^{-12} \text{ Curie} = 3,7 \times 10^{-2} \text{ dps} \\ &= 0,037 \text{ Bq} \end{aligned}$$

Le résultat numérique pour une eau avec 1 UT de tritium est:

$$A_{\text{spec}} = 0,118 \text{ Bq/L} = 3,19 \text{ pCi/L} \quad (6.11)$$

Comme autre exemple, nous pouvons calculer la concentration en ^{14}C d'un carbone, ayant une activité spécifique de 13,56 dpm par gramme de carbone (en AD 1950) (voir activité ^{14}C standard, Chapitre 8):

$$\frac{^{14}\text{C}}{\text{C}} = \frac{13,56 \times 5730 \times (3,16 \times 10^7) \times 12}{60 \times \ln 2 \times (6,02 \times 10^{23})} = 1,2 \times 10^{-12} \quad (6.12)$$

6.4. MELANGE DE RADIOACTIVITES INDÉPENDANTES

La Fig. 6.2 montre une courbe de décroissance semi-logarithmique d'un mélange de deux activités absolument indépendantes, i.e. une *courbe de décroissance composite*. Si les périodes de demi-vies sont suffisamment différentes, il semble possible de distinguer séparément les deux courbes de décroissance, en commençant par le côté droit de la courbe, ou l'activité du 1^{er} composé a déjà disparue. La soustraction de la courbe semi-logarithmique continue de la courbe composite donne la ligne directe pour le noyau de courte demi-vie.

6.5. DECROISSANCE MULTIDIRECTIONNELLE

Dans la nature, des noyaux radioactifs montrent deux modes de décroissance radioactive. On peut citer l'exemple de ⁴⁰K qui peut se désintégrer avec émission d'une particule β⁻ ou une particule β⁺ (Fig. 5.1).

Chaque mode de décroissance a une constante spécifique de décroissance ou demi-vie. La décroissance totale est simplement la somme de chaque chance unique et est donc donné par:

$$\lambda_{total} = \lambda_1 + \lambda_2 \tag{6.13}$$

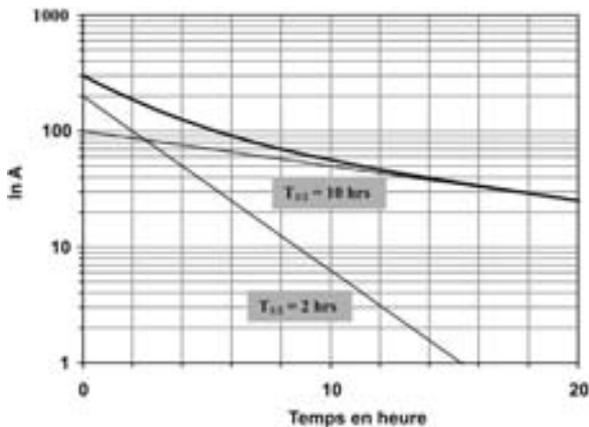


Fig. 6.2. Diagramme semi-logarithmique d'une courbe de décroissance composite pour un mélange de deux composés radioactifs indépendants avec des temps de demi-vie de 2 et 10 heures. L'activité de l'élément à longue demi-vie peut être soustraite de la courbe globale (ligne épaisse) pour produire une courbe directe de décroissance semi-logarithmique pour le nucléide à courte demi-vie.

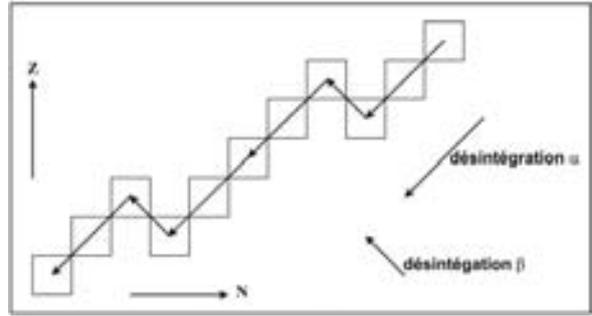


Fig. 6.3. Représentation schématique d'une hypothétique courbe de décroissance multiple, analogue à celle des séries de U et Th (partie 12.14-12.16).

et, en conséquence, le temps de demi-vie total par:

$$(1/T_{1/2})_{total} = (1/T_{1/2})_1 + (1/T_{1/2})_2 \tag{6.14}$$

6.6. SÉRIES DE DECROISSANCE RADIOACTIVE

Si un nucléide radioactif est situé, dans la Charte des Nucléides, loin de la ligne de stabilité (c'est-à-dire loin des éléments légers pour lesquels Z = N), le noyau fils, après décroissance radioactive, pourra être également radioactif. Dans la nature, ceci se produit avec les nucléides lourds des séries de l'Uranium et du Thorium (Chapitre 12). Ici la décroissance originelle de ²³⁸U ou ²³²Th est suivie par une série de produits à décroissance radioactive. La Fig. 6.3 montrent schématiquement comment les éléments de telles séries décroissantes sont liés.

Dans ce contexte, nous pouvons nous limiter à un seul élément de cette chaîne de décroissance multiple: la relation entre une activité père et fils. Les relations d'un deuxième et plus haut niveau on été traitées par ailleurs (voir les livres de Friedlander et al. et de Faure).

Le noyau père décroît en accord avec les équations de la décroissance radioactive traitées dans cette partie:

$$A_1 = -\frac{dN_1}{dt} = \lambda_1 N_1 \tag{6.15}$$

et

$$N_1 = N_1^0 e^{-\lambda_1 t} \quad \text{and} \quad A_1 = A_1^0 e^{-\lambda_1 t} \tag{6.16}$$

INTRODUCTION

La quantité de noyaux fils est fonction de deux processus: (i) la décroissance radioactive et (ii) la croissance radioactive par décroissance des noyaux pères, respectivement:

$$\frac{dN_2}{dt} = -\lambda_2 N_2 + \lambda_1 N_1 \quad (6.17)$$

La solution de cette équation différentielle est:

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + N_2^0 e^{-\lambda_2 t} \quad (6.18)$$

tandis qu'à activité et temps zéro ($N_2^0 = 0$):

$$A_2 = \lambda_2 N_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} A_1^0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \quad (6.19)$$

Le dernier terme représente la décroissance des quantités de noyaux fils présents au temps $t = 0$. Il est évident que le rapport entre λ_1 et λ_2 est le facteur principal qui détermine l'évolution de l'activité fille dans le temps. Nous allons maintenant brièvement rappeler les trois différents cas relatifs à ce rapport.

6.6.1. EQUILIBRE SECULAIRE

Ce type de relation entre activité père et fils intervient quand la demi vie du noyau père est infiniment plus grande que celle du noyau fils. On peut citer les exemples des relations entre les isotopes, à vie longue, de l'uranium et du thorium, ^{238}U , ^{235}U et ^{232}Th , et leurs produits de décroissance (voir Chapitre 12):

$$\lambda_1 \ll \lambda_2$$

L'Eq. 6.16 décrit correctement l'activité père au cours du temps, vu que l'Eq. 6.19 se transforme en

$$A_2 = A_1^0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) \quad (6.20)$$

ou pour $\lambda_1 = 0$,

$$A_2 = A_1^0 (1 - e^{-\lambda_2 t}) \quad (6.21)$$

décrivant la croissance de l'activité fille au cours du temps si nous prenons au départ $A_2 = 0$. La Fig. 6.4 montre l'évolution des deux activités. Enfin, (pour $t \rightarrow \infty$ avec $\lambda_2 t \rightarrow \infty$ dans l'Eq. 6.20) l'activité fille atteint une valeur de:

$$A_2 = A_1^0 e^{-\lambda_1 t} = A_1 \quad (6.22)$$

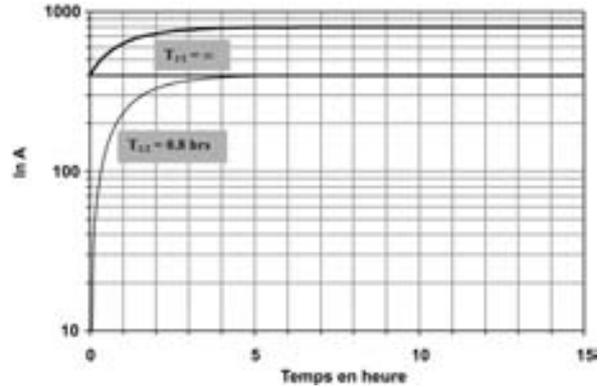


Fig. 6.4. Relation entre les radioactivités d'un noyau père (ligne droite) et fils quand le noyau père décroît infiniment doucement comparé au noyau fils (demi vies de ∞ et 0,8 heures, respectivement), i.e. le cas de l'équilibre séculaire. La ligne supérieure représente la somme des activités père et fils.

en d'autres termes, les activités mère et fille, deviennent équivalentes.

Le fait qu'une activité fille de vie courte puisse augmenter dans un échantillon contenant un noyau de vie longue a été utilisé, par exemple dans les cas où la mesure de la radioactivité du noyau fils est plus facile que celle du noyau père. Ce cas correspond à la détermination de l'activité de ^{32}Si d'une demi vie de 140 ans, qui décroît par l'intermédiaire d'une décroissance β^- basse — énergie vers ^{32}P d'une demi vie de 14,3 jours et une décroissance β^- haute — énergie. L'Eq. 6.21 montre que après avoir séparé chimiquement un ^{32}Si pur, l'activité ^{32}P augmente dans l'échantillon à un taux tel que après une demi vie fille, l'activité fille s'est élevée à 50% de sa valeur maximum A_1 :

$$A_2 = 1/2 A_1 \text{ après un } T_{1/2}$$

$$A_2 = 3/4 A_1 \text{ après deux } T_{1/2}$$

$$A_2 = 7/8 A_1 \text{ après trois } T_{1/2}, \text{ et ainsi de suite.}$$

Ces considérations permettent d'estimer le temps nécessaire pour obtenir une activité fille suffisante pour une mesure significative après séparation chimique des noyaux pères et fils.

6.6.2. EQUILIBRE TRANSITOIRE

Dans ce cas, la demi vie du nucléide père est encore plus grande que celle du nucléide fils mais pas infiniment:

$$\lambda_1 < \lambda_2$$

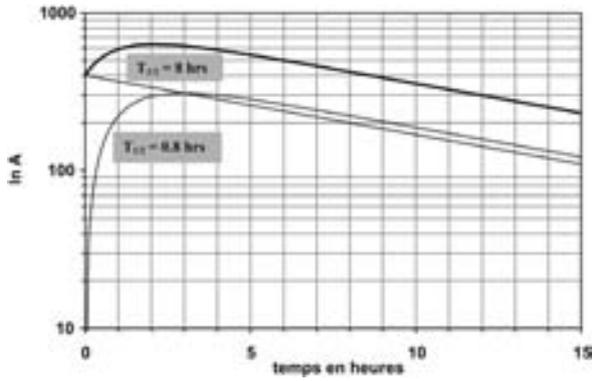


Fig. 6.5. Relation entre les radioactivités d'un nucléide parent et d'un nucléide fils, quand la demi-vie du parent est plus grande (mais pas infinie) que celle de l'élément-fils (demi-vie de 8 et 0,8 heures, respectivement) : cas de l'équilibre transitoire. La ligne épaisse montre la somme des activités parents/fils.

La croissance de l'élément-fils après une activité nulle au temps zéro se produit maintenant suivant l'équation 6.19. Un état stationnaire est atteint après un temps suffisant pendant lequel l'activité de l'élément-fils est plus importante que celle de l'élément père, comme on peut s'y attendre. La figure 6.5 montre l'évolution de chacune des deux activités.

$$A_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} A_1^0 e^{-\lambda_1 t} = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} A_1 \quad (6.23)$$

6.6.3. NON-EQUILIBRE

Ici, le temps de demi-vie de l'élément-fils est supérieur à celui de l'élément-père:

$$\lambda_1 > \lambda_2$$

L'activité de l'élément-fils croît dans l'échantillon suivant l'équation 6.19 (Fig. 6.6).

Finalement, après un temps suffisamment long, seule l'activité de l'élément-fils restera, puisque l'activité de l'élément-père disparaît à un taux plus élevé:

$$A_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} A_1^0 e^{-\lambda_2 t} \quad (6.24)$$

Après un période de t_{\max} l'activité de l'élément-fils atteindra une valeur maximale pour:

$$\frac{dA_2}{dt} = 0 = \frac{-\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} A_1^0 e^{-\lambda_1 t_{\max}} + \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} A_1^0 e^{-\lambda_2 t_{\max}}$$

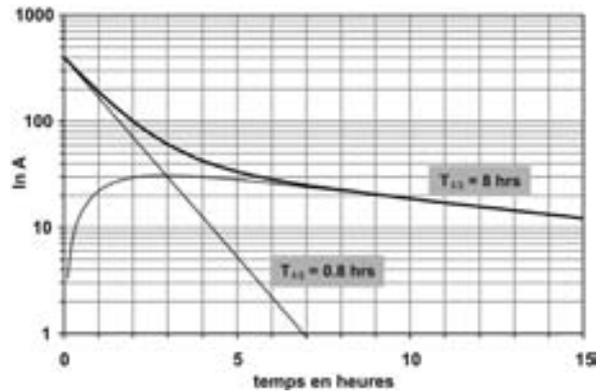


Fig. 6.6. Relation entre les radioactivités d'un nucléide père et d'un nucléide fils, quand la demi-vie du fils est plus grande que celle de l'élément-père (demi-vie de 8 et 0,8 heures, respectivement) cas du non-équilibre. La ligne droite est la fonction semi-logarithmique de l'activité de l'élément-père. La courbe supérieure correspond à l'activité totale du mélange.

ou

$$\lambda_1 e^{-\lambda_1 t_{\max}} = \lambda_2 e^{-\lambda_2 t_{\max}} \quad (6.25)$$

La valeur maximale pour l'activité de l'élément-fils est alors atteinte à:

$$t_{\max} = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \ln \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \quad (6.26)$$

L'insertion de l'équation 6.25 dans l'équation 6.19 montre qu'au moment où ce maximum est atteint, les éléments père et fils sont équivalents (Fig. 6.6).

6.7. ACCUMULATION DE PRODUITS-FILS STABLES

Un cas spécial de « non-équilibre », comme discuté dans le paragraphe précédent, se produit si l'élément-fils n'est pas radioactif; en d'autres termes:

$$\lambda_2 = 0$$

Ceci peut être illustré par deux exemples, (i) l'accumulation de ⁴⁰Ar lors de la décroissance de ⁴⁰K dans les roches (Fig. 6.2) et (ii) l'accumulation de ³He dans l'eau pendant la décroissance de ³H. Nous prendrons ce dernier processus comme exemple pour calculer l'âge de l'échantillon à partir de l'activité résiduelle de l'élément-père et le taux d'accumulation du produit-fils.

En partant de la relation générale de l'équation 6.18 ou 6.19, nous pouvons simplement corriger pour $\lambda_2 = 0$ et l'absence d'une quantité originelle de l'élément-fils (une condition difficile pour une application avec succès des méthodes de datation mentionnées):

$$N_2 = N_1^0 (1 - e^{-\lambda t}) \quad (6.27)$$

où la quantité de gaz accumulée (V en litres STP) est reliée au nombre d'atomes N_2 par:

$$V = \frac{N_2}{6 \times 10^{23}} 22,4 \text{ L}$$

Puisque, à la place de l'activité originelle de ^3H , l'activité après une période de temps inconnue est connue (doit être mesurée), N_1^0 dans l'Eq. 6.27 doit être remplacé par N_1 , et subséquemment, N_1 par l'activité ($A_1 = \lambda N_1$), de telle sorte que:

$$\begin{aligned} \frac{6 \times 10^{23}}{22,4} V &= N_1 e^{\lambda t} (1 - e^{-\lambda t}) = \frac{A_1}{\lambda} e^{+\lambda t} (1 - e^{-\lambda t}) \\ &= \frac{A_1}{\lambda} (e^{\lambda t} - 1) \end{aligned}$$

La période de temps écoulée depuis le temps zéro ($t \ll \text{âge} \gg T$) est:

$$T = \frac{1}{\lambda} \ln \left(2,7 \times 10^{22} \frac{\lambda}{A_1} V + 1 \right) \quad (6.28)$$

Cette méthode de datation — spécialement appliquée en océanographie, mais plus récemment en hydrologie [29] — fait très fortement appel aux techniques expérimentales (spectrométrie de masse), puisque la quantité de ^3He produite est extrêmement faible. Ceci est montré ici par l'exemple d'un litre d'eau avec une activité ^3H actuelle de 100 TU et qui, sur une période de 20 ans, a accumulé une quantité de $5,1 \times 10^{-10}$ mL STP (0°C et 1033 hPa) de ^3He .

6.8. CROISSANCE RADIOACTIVE

Pour compléter cette étude, nous mentionnerons ici la production de radionucléides par réactions nucléaires, parce que ce phénomène est, d'un point de vue mathématique, très similaire au cas de d'équilibre séculaire tel que discuté en partie 6.6.1, si le taux de production (P) est constant. Les réactions peuvent prendre place dans un ac-

célérateur de particules nucléaires ou dans un réacteur nucléaire. Le taux de production du radionucléide est:

$$\frac{dN}{dt} = P - \lambda N \quad (6.29)$$

ou N est le nombre de noyaux radioactifs, et λ la constante de désintégration. De façon similaire à l'Eq. 6.21, la solution pour l'activité produite est:

$$\lambda N = A = P(1 - e^{-\lambda t}) \quad (6.30)$$

Quand le temps approche de l'infini, un état stationnaire est atteint dans lequel la production et la décroissance du radionucléide sont équivalentes. Ainsi, à $t = \infty$:

$$A_{\text{max}} = P \quad (6.31)$$

Ceci est montré en Fig. 6.7, qui représente l'évolution de la radioactivité dans le temps, de la même façon qu'en Fig. 6.4.

Le temps nécessaire pour produire certaines fractions de l'activité maximale atteignable est maintenant:

$$\begin{aligned} A &= 1/2 P = 1/2 A_{\text{max}} \text{ après une demi-vie} \\ A &= 3/4 P \text{ après une période de temps} = 2T_{1/2} \\ A &= 7/8 P \text{ après } 3T_{1/2}, \text{ et ainsi de suite.} \end{aligned}$$

Ceci signifie qu'après 3 périodes de demi-vie, l'activité maximale est pratiquement atteinte.

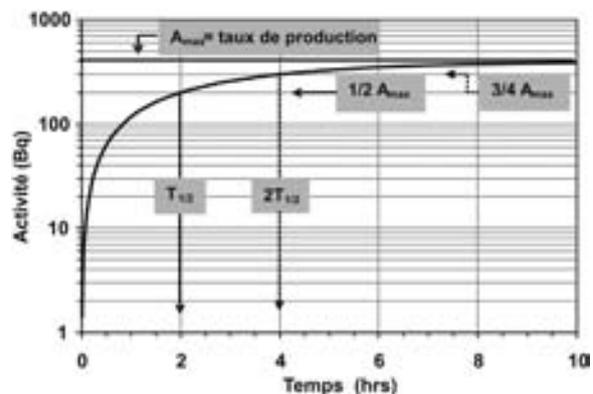


Fig. 6.7. Croissance de la radioactivité pour un taux de production constant P de 400 nucléides/sec, conduisant à une activité maximale de 400 Bq. La demi-vie du nucléide produit est de 2 heures.

7. ABONDANCES NATURELLES DES ISOTOPES STABLES DE C, O ET H

Ce chapitre concerne les concentrations naturelles des isotopes stables de l'hydrogène, du carbone et de l'oxygène, avec une attention particulière pour les composés présents dans le cycle hydrologique. Pour chaque isotope séparément, nous discuterons des effets du fractionnement naturel, en accord avec les définitions internationalement admises, les standards, les matériels de référence, et les variations d'abondances naturelles.

Afin d'aider le lecteur à apprécier les valeurs d'abondance naturelle telles qu'elles se produisent dans la nature, la Fig. 7.1 montre quelques rapports isotopiques et fractionnements modernes pour un choix de systèmes à l'équilibre. Un récapitulatif de quelques données pratiques pour tous les isotopes concernés est donné dans les sections respectives.

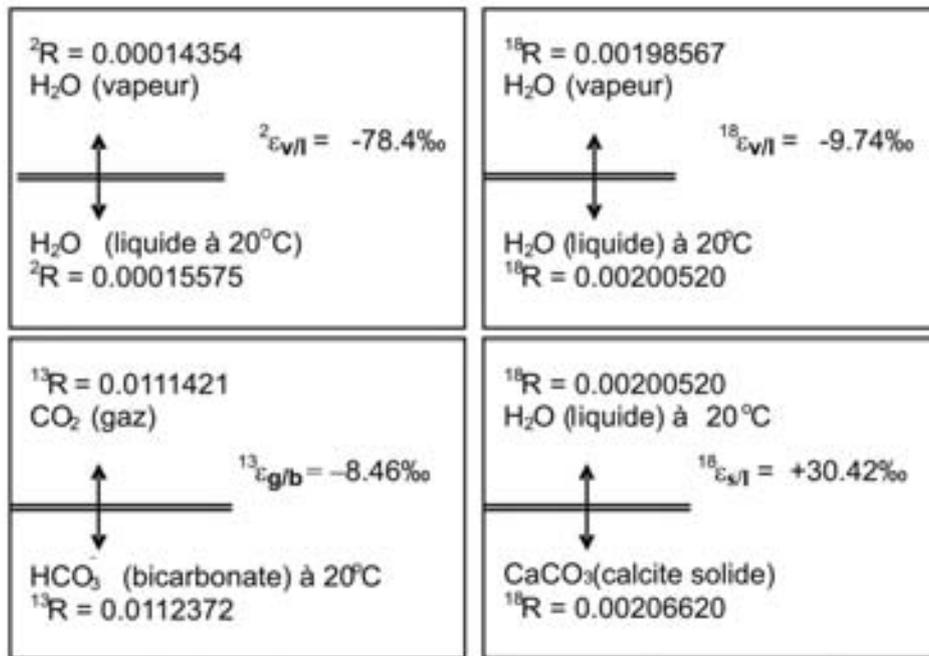


Fig. 7.1. Exemples de rapports isotopiques de composés en équilibre isotopique et leurs facteurs de fractionnement respectifs, comme définis dans la partie 3.3. L'exemple suivant peut servir pour le calcul de $^{13}\epsilon_{g/b}$ as $^{13}\alpha_{g/b} - 1$ avec $^{13}\alpha_{g/b} = 0,0111421/0,0112372 = 0,99154$.

7.1. LES ISOTOPES STABLES DU CARBONE

TABLEAU 7.1. LES ISOTOPES STABLES ET RADIOACTIFS DU CARBONE: DONNÉES PRATIQUES DES ABONDANCES NATURELLES, PROPRIÉTÉS, TECHNIQUES ANALYTIQUES ET STANDARDS.

Plus de détails sont donnés dans les parties 7.1 et 8.1, et dans les chapitres 10 et 11.

	¹² C	¹³ C	¹⁴ C
stabilité	stable	stable	radioactif
abondance naturelle	0,989	0,011	< 10 ⁻¹²
Activité spécifique naturelle			< 0,25 Bq/gC
mode de décroissance / fils			β ⁻ / ¹⁴ N
Demi-vie ou période (T _{1/2})			5730 a
Constante de décroissance (λ)			1,21 × 10 ⁻⁴ /a = 1/8267 a ⁻¹
Energie β max.			156 keV
Gamme d'abondance dans le cycle hydrologique		30‰	0 to 10 ⁻¹²
Reporté en tant que		¹³ δ or δ ¹³ C	¹⁴ A, ¹⁴ a, ¹⁴ δ, or ¹⁴ Δ
en		‰	dpm/gC, Bq/gC, %, or ‰
instrument		SM	CPG, SSL, SMA
Milieu analytique		CO ₂	CO ₂ , C ₂ H ₂ , CH ₄ , C ₆ H ₆ , graphite
Déviatoin standard usuelle		0,03‰	1‰ to 1% au niveau naturel
Standard international		VPDB	Acide oxalique: Ox1, Ox2
Avec valeur absolue		0,0112372	13,56 dpm/gC

Remarque: SM = spectromètre de masse, CPG = comptage proportionnel de gaz, SSL = spectrométrie en scintillation liquide, SMA = spectrométrie de masse par accélérateur

7.1.1. L'ABONDANCE NATURELLE

L'élément chimique du carbone comporte deux isotopes stables, ¹²C et ¹³C. Leurs abondances sont d'environ 98,9% et 1,1%, ce qui donne un rapport de 0,011 pour ¹³C/¹²C [30]. Comme résultat de divers processus de fractionnement, cinétiques aussi bien qu'à l'équilibre, le rapport isotopique montre une variation naturelle de presque 100‰.

La Fig. 7.2 présente une revue globale des abondances naturelles de composés variés, depuis les très faibles teneurs en ¹³C du méthane bactérien

(gaz de marécage) jusqu'à la limite la plus élevée des bicarbonates des eaux souterraines sous conditions spécifiques. Dans le système de l'acide carbonique, des variations pouvant atteindre 30‰ sont normalement observées. De plus amples variations se produisent dans des systèmes dans lesquels des réactions d'oxydation ou de réduction prennent place, telles que dans les systèmes CO₂ (carbonate) – CH₄ (méthane) ou CO₂ – (CH₂O)_x (carbohydate).

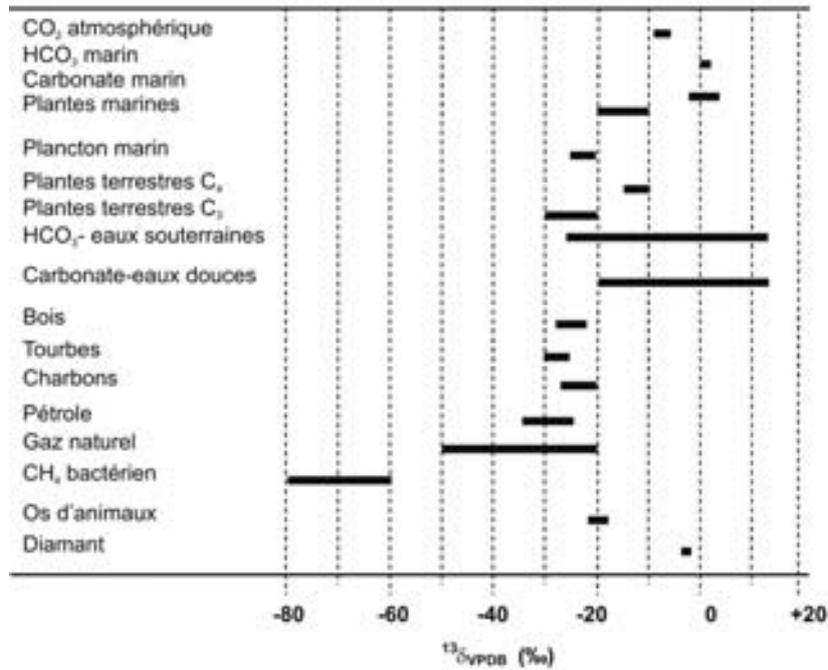


Fig. 7.2. Vue générale des variations de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ dans les composés naturels. Les gammes correspondent aux matériaux considérés.

7.1.2. LES FRACTIONNEMENTS DES ISOTOPES DU CARBONE

Il sera montré plus loin que la présence de *carbone inorganique dissous* (CID) dans les eaux marines, souterraines ou de surface donne la possibilité d'étudier les processus d'échange eau-gaz et de mesurer les flux d'eaux dans les océans et le sol. En connexion avec l'étude de ces phénomènes, les teneurs en isotopes stables et radioactifs et leurs interactions apportent une contribution importante, souvent en association avec la chimie des eaux.

Dans la nature, les effets à l'équilibre des isotopes du carbone se produisent spécifiquement entre les phases $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{CO}_3 - \text{CaCO}_3$. Les valeurs de fractionnement mises en jeu dépendent seulement de la température et sont obtenues par expérience en laboratoire. Une revue en est présentée sur la Fig. 7.3 et le tableau 7.2.

Le fractionnement cinétique d'intérêt spécifique est celui qui se produit lors de l'assimilation du dioxyde de carbone, i.e. le prélèvement de CO_2 par les plantes. Ce fractionnement relativement important (jusqu'à environ -18‰) est comparable à l'effet observé pendant l'absorption de CO_2 par une solution alcaline. Une estimation quantitative

montre que l'effet isotopique en tant que résultat de la seule diffusion de CO_2 dans l'air ne peut expliquer ce fractionnement (part. 3.5). La valeur résultante de $^{13}\alpha$ est 0,9956, et donc seulement $-4,4\text{‰}$ du fractionnement lors de l'assimilation totale en faveur du ^{12}C peut être expliquée par la diffusion. Les $-13,6\text{‰}$ restant, donc, doivent être

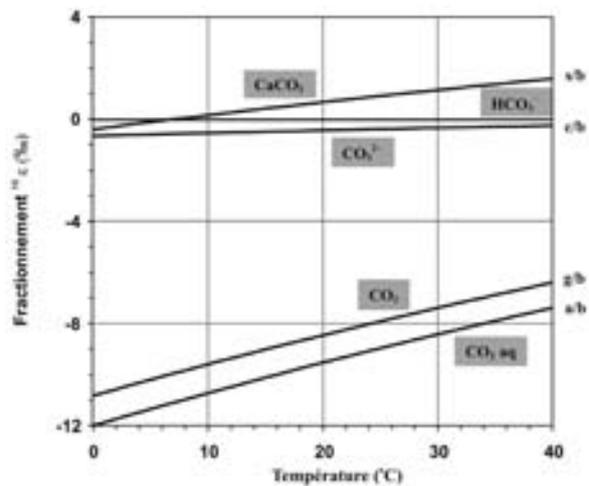


Fig.7.3. Fractionnement isotopique thermo-dépendant à l'équilibre pour les isotopes du carbone du CO_2 gaz (g), du CO_2 dissous (a), des ions carbonatés dissous (c), et du carbonate solide (s) par rapport au HCO_3^- dissous (b). Les données modernes et les équations sont données dans le tableau 7.2.

INTRODUCTION

TABLEAU 7.2. FRACTIONNEMENTS ISOTOPIQUES DU CARBONE DANS LE SYSTÈME À L'ÉQUILIBRE CO₂-HCO₃⁻-CO₃²⁻-CaCO₃.

t (°C)	¹³ ε _{g/b} ^a (‰)	¹³ ε _{a/g} ^b (‰)	¹³ ε _{a/b} ^c (‰)	¹³ ε _{c/b} ^d (‰)	¹³ ε _{s/b} ^e (‰)	¹³ ε _{s/g} ^f (‰)
0	-10,83	-1,18	-12,00	-0,65	-0,39	+10,55
5	-10,20	-1,16	-11,35	-0,60	-0,11	+10,19
10	-9,60	-1,13	-10,72	-0,54	+0,15	+9,85
15	-9,02	-1,11	-10,12	0,49	+0,41	+9,52
20	-8,46	-1,09	-9,54	-0,44	+0,66	+9,20
25	-7,92	-1,06	-8,97	-0,39	+0,91	+8,86
30	-7,39	-1,04	-8,42	-0,34	+1,14	+8,60
35	-6,88	-1,02	-7,90	-0,29	+1,37	+8,31
40	-6,39	-1,00	-7,39	-0,25	+1,59	+8,03

Remarque: ¹³ε_{y/x} représente le fractionnement du composé y relativement au composé x. Les valeurs pour des températures intermédiaires peuvent être calculées par interpolation linéaire (voir aussi Fig. 7.3). T = t (°C) + 273,15 K

g = CO₂ gaz, a = CO₂ dissous, b = HCO₃⁻ dissous, c = CO₃²⁻ dissous, s = calcite solide.

$$^a [31]: \quad ^{13}\epsilon_{g/b} = -9483/T + 23,89\text{‰} \quad (7.1)$$

$$^b [19]: \quad ^{13}\epsilon_{a/g} = -373/T + 0,19\text{‰} \quad (7.2)$$

$$^c \text{ De } ^a \text{ et } ^b: \quad ^{13}\epsilon_{a/b} = -9866/T + 24,12\text{‰} \quad (7.3)$$

$$^d [32]: \quad ^{13}\epsilon_{c/b} = -867/T + 2,52\text{‰} \quad (7.4)$$

$$^e \text{ Notre évaluation des données originales de [33, 34]:} \quad ^{13}\epsilon_{s/b} = -4232/T + 15,10\text{‰} \quad (7.5)$$

$$^f \text{ D'après } ^a \text{ et } ^e: \quad ^{13}\epsilon_{s/g} = +5380/T - 9,15\text{‰} \quad (7.6)$$

cherchés à la surface de la phase liquide et dans les processus biogéochimiques subséquents.

Un autre processus cinétique se produisant dans les sols est la décomposition bactérienne de la matière organique pour former du méthane (CH₄). Ici le fractionnement le plus important atteint environ -55‰. Dans ce processus, CO₂ est simultanément produit avec un fractionnement de +25‰, qui conduit à une valeur de ¹³δ d'environ 0‰.

Un problème spécial est le fractionnement cinétique pendant le prélèvement et le re-largage de CO₂ par l'eau de mer. Ce fractionnement est inclus dans les calculs de la modélisation générale du ¹³C.

Premièrement, nous devons préciser que la différence de composition chimique entre, par exemple, le CO₂ gaz et le carbone inorganique dissous de l'eau ne peut pas être expliquée par le facteur de fractionnement entre le CO₂ et le CID.

Le fractionnement isotopique est le phénomène qui, par un processus d'échange isotopique, produit une différence de composition isotopique entre deux composés, ainsi l'eau de mer est composée de 3 fractions, i.e. CO₂ dissous (H₂CO₃ est très peu présent), HCO₃⁻ dissous, et CO₃²⁻ dissous. Toutes ces fractions sont isotopiquement fractionnées les unes par rapport aux autres. La valeur ¹³R du CID est :

$$^{13}R_{DIC} = \frac{[\text{CO}_2 aq]^{13}R_{\text{CO}_2 aq} + [\text{HCO}_3^-]^{13}R_{\text{HCO}_3^-} + [\text{CO}_3^{2-}]^{13}R_{\text{CO}_3^{2-}}}{[\text{CO}_2 aq] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]}$$

ou, en terme de fractionnements respectifs:

$$^{13}R_{DIC} = \frac{a \times ^{13}\alpha_{a/b} + b + c \times ^{13}\alpha_{c/b}}{C_T} \quad ^{13}R_b \quad (7.7)$$

ou en terme de valeurs δ:

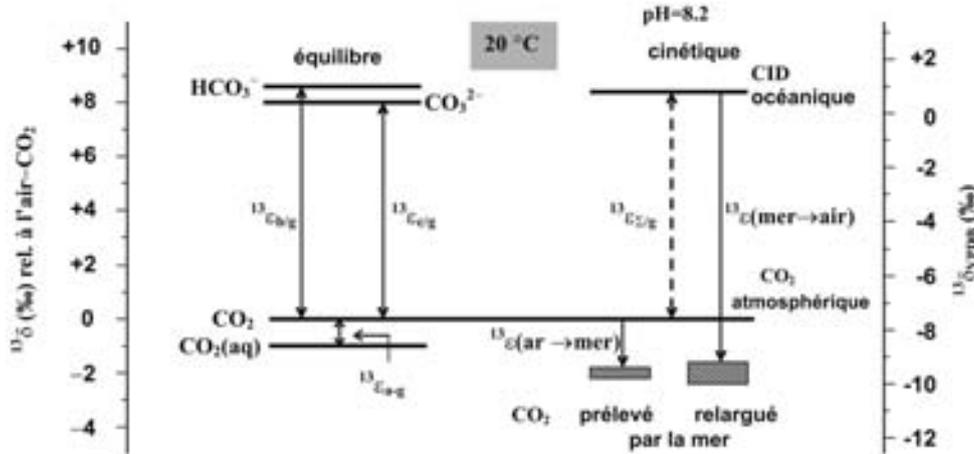


Fig. 7.4. Fractionnement pour les équilibres isotopiques entre $\text{CO}_2(\text{gaz})$ – CO_2 dissous (aq)– bicarbonate dissous (HCO_3^-)–carbonate dissous (CO_3^{2-}) [35]. L'échelle de droite indique les valeurs approximatives naturelles de $^{13}\delta$ par rapport au VPDB. La partie de droite montre les fractionnements cinétiques pendant le prélèvement et le re-largage de CO_2 atmosphérique et océanique, respectivement. Le CID correspond à la teneur en carbone inorganique total dissous (C_T).

$$^{13}\delta_{\text{DIC}} = \frac{a \times ^{13}\alpha_{a/b} + b + c \times ^{13}\alpha_{c/b}}{C_T} \quad ^{13}\delta_b + \frac{a \times ^{13}\epsilon_{a/b} + c \times ^{13}\epsilon_{c/b}}{C_T} \quad (7.8)$$

équations dans lesquelles les parenthèses indiquent les concentrations respectives, qui sont aussi identifiées par un a (acide), b (bicarbonate), et c (ions carbonate), ainsi tels que $a + b + c = C_T$. Les valeurs α sont données dans le tableau 7.2. Les fractions chimiques sont quantitativement traitées dans le Chapitre 9.

Originellement, les valeurs de $^{13}\epsilon_k$ lors du prélèvement de CO_2 par l'eau de mer sont estimées à environ -15‰ , sur la base des résultats expérimentaux d'absorption du CO_2 par une solution alcaline [36]. Toutefois, [37] ont démontré que cet effet ne s'applique pas à l'action dissolvante de l'eau de mer. Les calculs effectués par ces auteurs, ainsi que par [38, 39] ont montré que le fractionnement cinétique pendant le prélèvement de CO_2 est

$$^{13}\epsilon_k(\text{air} \Rightarrow \text{mer}) = ^{13}\epsilon_k(\text{CO}_2 \text{ atm. et CO}_2 \text{ prélevé}) = -2,0 \pm 0,2\text{‰}$$

Cette valeur a été confirmée par des expériences menées par le dernier auteur ($-2,4 \pm 0,8\text{‰}$) (nous devons rappeler au lecteur que les valeurs de $^{13}\epsilon_k$ ainsi que celles présentées ci-dessous correspon-

dent à des fractionnements isotopiques et ne se réfèrent pas au tableau 7.2).

Le facteur de fractionnement pendant le re-largage de CO_2 par l'océan reporté par [37] nécessite une correction [35]. Par application des fractionnements à l'équilibre les plus récents du tableau 7.2, le fractionnement à l'équilibre ($^{13}\alpha_{\text{a/DIC}}$) pour le CO_2 dissous par rapport au carbone total dissous à 20°C est 0,99055. Ce facteur de fractionnement est également déterminé par la composition chimique de l'eau de mer, ce qui ajoute à la thermo-dépendance globale.

A 20°C, les concentrations relatives de l'eau de mer à pH = 8,20 sont respectivement: $\text{CO}_2(\text{aq})/C_T = 0,006$, $\text{HCO}_3^-/C_T = 0,893$ et $\text{CO}_3^{2-}/C_T = 0,102$ ou C_T est la concentration en carbone inorganique total dissous. Par incorporation de la réaction $\text{CO}_2 + \text{OH}^-$ (0,9995), la valeur $^{13}\delta$ résultante est comprise entre $-10,1$ et $-10,6\text{‰}$, dépendant de la prise en compte ou non de l'hydratation de CO_2 en H_2O .

Selon [38], la valeur est d'environ -10‰ , ce qui permet de pouvoir conclure à un fractionnement du CO_2 relâché, par rapport au CID, de:

$$^{13}\epsilon_k(\text{mer} \Rightarrow \text{air}) = ^{13}\epsilon_k(\text{DIC rel. au CO}_2 \text{ relâché}) = -10,3 \pm 0,3\text{‰}$$

La Figure 7.4 représente une revue des fractionnements cinétiques et à l'équilibre par rapport au

CO₂ gaz (échelle de gauche) et les valeurs modernes de ¹³δ basées sur ¹³δ (atm. CO₂) = -7,0‰ (échelle de droite). Il est évident que les compositions isotopiques du CO₂ relâché et repris par l'océan sont équivalentes, comme cela est requis par les conditions d'état stationnaire des équilibres isotopiques entre l'océan et l'atmosphère.

7.1.3. VARIATIONS EN ¹³C ET STANDARD ¹³C

Comme décrit en partie 4.1, les compositions isotopiques exprimées en valeurs de ¹³δ sont reliées à celles de matériaux de référence spécifiques. Par agrément international, PDB a été utilisé comme le matériau de *référence originel pour le carbone (standard)*. PDB (Pee Dee Belemnite) était le carbonate d'une bélemnite marine donnée, trouvée dans la formation crétacé de Pee Dee en Amérique du Nord. Ce matériau a été l'échantillon standard original utilisé dans les premiers temps à Chicago et au CalTech, mais a depuis longtemps été épuisé. Le Bureau National des Standards US a alors distribué un autre calcaire (marin) pour lequel le ¹³δ a été très précisément établi par rapport au PDB. Ce premier standard disponible pour la communauté, le calcaire de Solenhofen NBS20, a été analysé par [40] et par conséquent défini tel que :

$$^{13}\delta_{\text{NBS20/PDB}} = -1,06\text{‰}$$

De cette façon, l'échelle du PDB a été indirectement établie. Pendant ce temps, le NBS20 fut considéré comme non fiable, probablement à cause d'un stockage impropre, et a été remplacé par un autre calcaire, le NBS19, dont la valeur de ¹³δ a été comparée, par un grand nombre de laboratoires, avec le standard précédent.

Se basant sur cette comparaison, un groupe de l'AIEA a adopté en 1983 [41] ce nouveau standard pour définir la nouvelle *échelle VPDB (Vienna PDB)* telle que :

$$^{13}\delta_{\text{NBS19/VPDB}} = +1,95\text{‰} \quad (7.9)$$

Le rapport absolu ¹³C/¹²C du PDB a été originellement reporté comme 0,0112372 [40], tandis qu'une valeur légèrement différente de 0,011183 (± 0,1‰) a été mesurée par [42]. La distinction entre PDB et VPDB a été faite pour des raisons formelles, mais la différence entre les deux valeurs est négligeable (< 0,01‰).

Ainsi, toutes les valeurs de ¹³δ doivent être reportées relativement au VPDB, si aucune autre référence n'est précisée.

Plus de détails sur les mesures et les procédures de calculs sont données au Chapitre 11. Une revue des autres échantillons de référence est donnée dans le tableau 11.2.

7.1.4. REVUE DES VARIATIONS NATURELLES EN ¹³C

Dans les autres volumes, certains aspects des variations naturelles en ¹³δ seront discutés plus en détails. Ici nous allons nous restreindre à une revue générale, en particulier en ce qui concerne le cycle hydrologique (Fig. 7.5).

7.1.4.1. CO₂ atmosphérique

Le CO₂ atmosphérique le plus appauvri en carbone-13 a une valeur de ¹³δ de l'ordre de -7‰. Depuis le XIX^e siècle, cette valeur a subi de grandes modifications. En général, des valeurs plus élevées sont observées dans l'air océanique loin des influences continentales et correspondent également à des concentrations minimales en CO₂. Des valeurs de ¹³δ plus négatives sont trouvées dans l'air continental et sont dues à un mélange de CO₂ d'origines biosphérique et anthropique (¹³δ ≈ -25‰), pour partie depuis la décroissance de matériel organique, et pour partie de la combustion des produits fossiles [43, 44].

7.1.4.2. Eau de mer et carbonates marins

Le CO₂ atmosphérique apparaît comme étant pratiquement en équilibre avec le bicarbonate dissous océanique. Les valeurs de ¹³δ(HCO₃⁻) dans l'océan sont environ de +1 à +1,5‰, en accord avec le fractionnement à l'équilibre ε_{g/b} pour des températures entre 15 et 20°C (tableau 7.2). Selon le fractionnement ε_{s/b} nous pouvons attendre d'une calcite précipitant lentement en équilibre avec le bicarbonate océanique une valeur ¹³δ de +2,0 à +2,5‰. Ceci est en effet la gamme normale trouvée pour les carbonates marins actuels. [45] ont observé cet équilibre isotopique entre des coquilles de milieux marins à sursalés et les bicarbonates dissous dans l'eau.

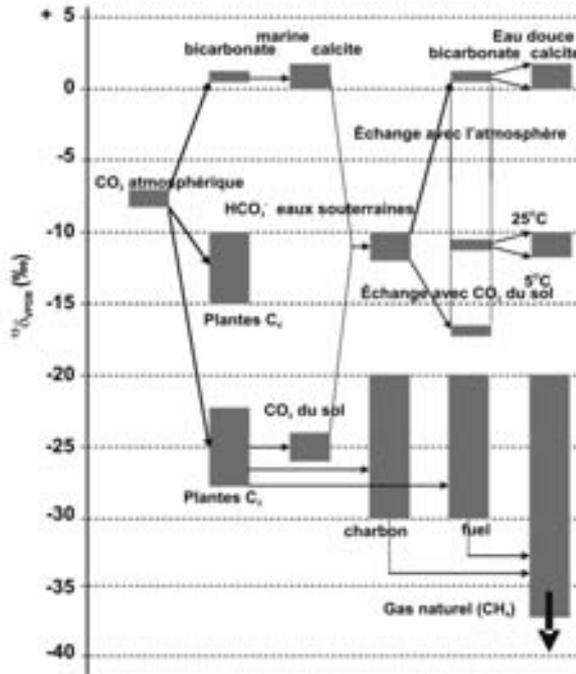


Fig. 7.5. Représentation schématique des variations de $^{13}\delta$ dans la nature, spécialement pour les composés importants du cycle hydrologique.

7.1.4.3. CO₂ de la végétation et CO₂ du sol

Le carbone des plantes a une teneur en ^{13}C plus faible que celle du CO₂ atmosphérique à partir duquel elle s'est formée. Le fractionnement qui se produit pendant le prélèvement de CO₂ et la photosynthèse dépend du type de plante et des conditions écologiques et climatiques. Les modes dominant de photosynthèse donnent naissance à des degrés de fractionnement extrêmement variés [46, 47]. Le cycle photosynthétique Hatch-Slack (C₄) produit des teneurs en $^{13}\delta$ de -10 à -15‰ et est principalement représenté par certaines graines et plantes des déserts (canne à sucre, maïs). Sous les climats tempérés, la plupart des plantes utilise le mécanisme de Calvin (C₃), produisant des valeurs en $^{13}\delta$ de l'ordre de -26 ± 3‰. Un troisième groupe de métabolisme, les «Crassulacean Acid Metabolism» (CAM) produit une large gamme de teneurs en ^{13}C centré autour de -17‰ [48].

La teneur en CO₂ de l'atmosphère du sol peut être de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle de l'atmosphère libre. Le CO₂ additionnel est formé dans le sol par la dégradation des restes de plantes et par la respiration racinaire, et en consé-

quence, a des valeurs de $^{13}\delta$ centrées autour -25‰ sous climats tempérés pour lequel le cycle Calvin domine.

7.1.4.4. Fuel fossile

Comme des processus géochimiques complexes sont impliqués dans la dégradation des plantes marines et terrestres jusqu'aux charbon, huiles et gaz naturel, la gamme des teneurs en $^{13}\delta$ de ces produits fossiles est large, s'étendant à des valeurs très négatives, spécialement pour le méthane biogénique (Fig. 7.5). La teneur moyenne du CO₂ formé à partir de la combustion de ces produits fossiles est de l'ordre de -27‰.

7.1.4.5. Cycle global du carbone

Le carbone biosphérique a une influence directe sur le $^{13}\delta$ du CO₂ atmosphérique. Le fort prélèvement de CO₂ par la biosphère globale pendant l'été et le re-largage équivalent de CO₂ pendant l'hiver produit une variation saisonnière aussi bien sûr la concentration en CO₂ que sur le $^{13}\delta$. Le simple mélange de CO₂ à partir de ces deux composantes, le CO₂ atmosphérique (atm) et le CO₂ biogénique (bio) est représenté par l'équation (cf. Eqs. 4.13 et 4.15):

$$(^{13}\delta_{\text{atm}} + \Delta^{13}\delta)(C_{\text{atm}} + \Delta C_{\text{bio}}) = ^{13}\delta_{\text{atm}} C_{\text{atm}} + ^{13}\delta_{\text{bio}} \Delta C_{\text{bio}} \tag{7.10}$$

ou C correspond à la concentration en CO₂, ΔC à l'ajout depuis la biosphère, et $\Delta^{13}\delta$ à la variation de la valeur de δ .

Numériquement cela revient à une variation périodique (saisonnière) de

$$\frac{\Delta^{13}\delta}{\Delta C_{\text{bio}}} = \frac{^{13}\delta_{\text{bio}} - ^{13}\delta_{\text{atm}}}{C_{\text{atm}} + \Delta C_{\text{bio}}} = \frac{-25 + 7,85}{353} \approx -0,05\text{‰} \tag{7.11}$$

par ppm de CO₂

A ce phénomène, se superpose l'augmentation graduelle de la concentration et la décroissance qui l'accompagne par l'émission de CO₂ à partir des fuels fossiles. Les tendances sont montrées sur la Fig. 7.6 et peuvent être approximées par:

$$\Delta^{13}\delta / \Delta \text{CO}_2 = -0,015 \text{‰} / \text{ppm} \text{ ou } \Delta^{13}\delta = -0,025\text{‰} / \text{an} \tag{7.12}$$

INTRODUCTION

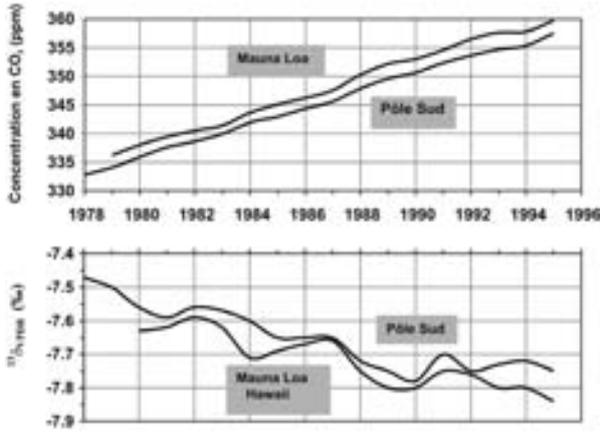


Fig. 7.6. Tendence dans la concentration et le $^{13}\delta$ du CO_2 atmosphérique des échantillons d'air prélevés par C.D. Keeling au sommet du volcan Mauna Loa sur l'île d'Hawaii et au Pôle Sud. Les variations saisonnières ont été déduites des données originelles [49]. Les dates font référence au 1er janvier de chaque année.

pour une concentration en CO_2 de 353 ppm et $^{13}\delta = -7,85\text{‰}$ au-dessus de l'Hémisphère Nord, valable au 01/01/1990.

La plus petite valeur $\text{‰}/\text{ppm}$ de l'Eq. 7.12 comparée à l'Eq. 7.11 montre que la tendance à long terme n'est pas uniquement due à une simple addition et mélange de CO_2 additionnel dans l'atmosphère. L'immense réservoir marin de CID compense les effets de pur mélange atmosphérique au travers des échanges isotopiques.

7.1.4.6. Eaux souterraines et eaux de rivières

Le CO_2 du sol est important dans l'établissement de la teneur en carbone des eaux souterraines. Après dissolution de ce CO_2 , l'eau des pluies qui s'infiltrent est capable de dissoudre les calcaires du sol:

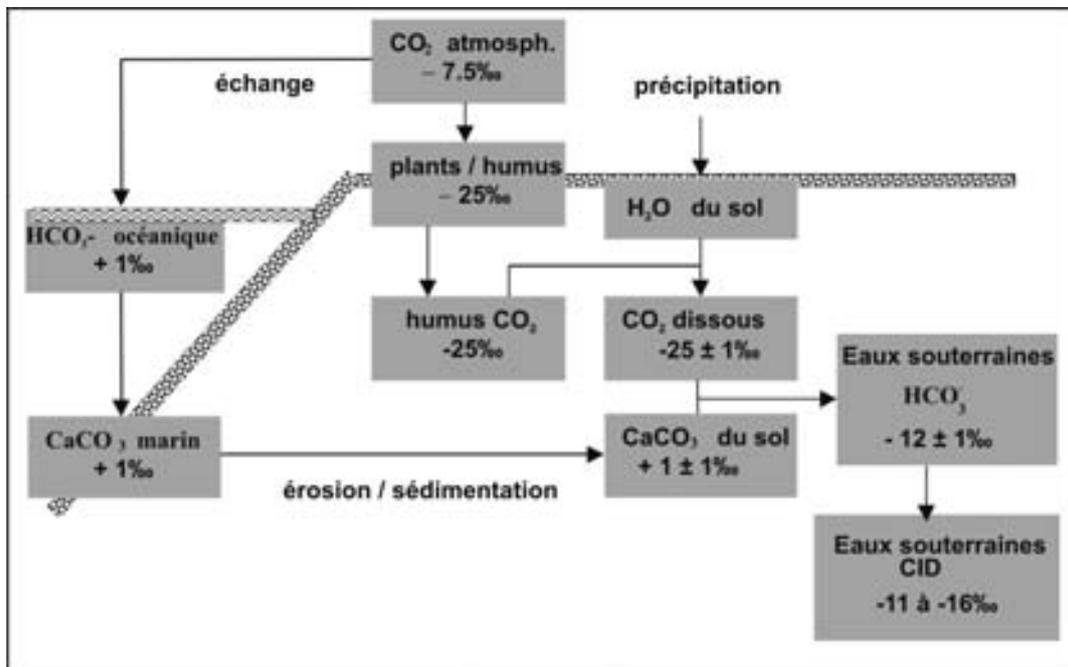


Fig. 7.7. Représentation schématique de la formation du carbone inorganique dans les eaux souterraines à partir des carbonates du sol et du CO_2 du sol. Ceci est le principal processus responsable de la teneur en carbonate des eaux souterraines et des composantes successives du cycle de l'eau. Généralement le bicarbonate dissous est de loin la composante la plus importante. La valeur en ‰ se référant aux $^{13}\delta$ respectifs a été gardée de façon simple pour une question de clarté. Le DIC est la teneur en carbone inorganique dissous de l'eau, i.e. HCO_3^- , $\text{CO}_2(\text{aq})$ et CO_3^{2-} .

(Fig. 7.7). Parce que les roches carbonatées sont généralement d'origine marine ($^{13}\delta \approx +1\text{‰}$), ce processus produit des valeurs de $^{13}\delta$ du bicarbonate dissous de l'ordre de -11 à -12‰ (sous climats tempérés).

Dans les sols, le HCO_3^- initialement formé échange avec l'excès de CO_2 gaz très souvent présent, résultant **en dernier stade** à $^{13}\delta(\text{HCO}_3^-) = ^{13}\delta(\text{soil CO}_2) + ^{13}\epsilon_{\text{b/g}} \approx -25\text{‰} + 9\text{‰} = -16\text{‰}$ (Fig. 7.5). Par conséquent, des valeurs de $^{13}\delta(\text{HCO}_3^-)$ significativement en dehors de la gamme de -11 à -12‰ sont observées dans les eaux du sol aussi bien que dans les eaux douces de surface telles que dans les rivières et les lacs. Dans les eaux de surface lacustres, l'enrichissement en ^{13}C du carbone inorganique dissous peut être dû à l'échange isotopique avec le CO_2 atmosphérique ($^{13}\delta \approx -7,5\text{‰}$), résultant **en dernier stade** en des valeurs de $^{13}\delta + ^{13}\epsilon_{\text{b/g}} = -7,5\text{‰} + 9\text{‰} = +1,5\text{‰}$, identiques aux valeurs océaniques. En conséquence, les minéraux carbonatés d'eaux douces peuvent avoir une valeur de $^{13}\delta$ « marine ». Dans ces cas, le caractère marin du carbonate doit être déterminé par $^{18}\delta$ (partie 7.3).

Ajouté au HCO_3^- les eaux naturelles contiennent des concentrations variables de CO_2 ce qui donne une valeur de $^{13}\delta$ du DIC plus faible que celle de la fraction bicarbonatée seule: dans les eaux souterraines [18], et dans les cours d'eau et les rivières alimentées par les eaux souterraines (Fig. 7.8), les valeurs de $^{13}\delta(\text{DIC})$ se situent généralement dans une gamme de -12 à -15‰ .

7.2. LES ISOTOPES STABLES DE L'OXYGÈNE

7.2.1. L'ABONDANCE NATURELLE

L'élément chimique oxygène a trois isotopes stables, ^{16}O , ^{17}O et ^{18}O , avec abondances de 99,76, 0,035 et 0,2%, respectivement [30]. L'observation des concentrations en ^{17}O donne peu d'information sur le cycle hydrologique au sens strict, à partir duquel elles peuvent augmenter par rapport à l'isotope le plus abondant et, par conséquent, par rapport aux variations de ^{18}O plus précisément mesurable (partie 3.7). Nous allons donc nous concentrer ici sur le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ($\approx 0,0020$).

Les valeurs de $^{18}\delta$ montrent des variations naturelles dans une gamme de presque 100‰ (Fig. 7.9).

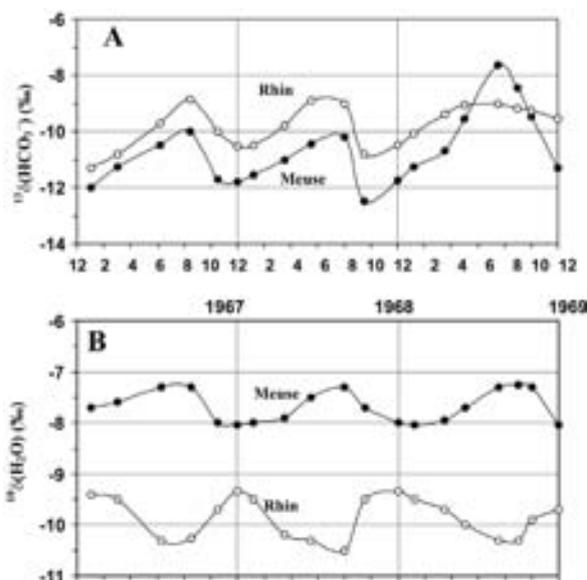


Fig.7.8. Observation sur trois ans de la composition isotopique des eaux de deux rivières du Nord-Ouest de l'Europe, le Rhin et la Meuse [50]:

A. valeurs de $^{13}\delta$ de la fraction carbonatée dissoute, montrant des valeurs normales pendant l'hiver et relativement élevées en été, probablement dues à l'échange isotopique entre le bicarbonate des eaux de surface et le CO_2 atmosphérique.

B. valeurs de $^{18}\delta$, pour lesquelles la rivière Meuse indique la valeur moyenne et les variations saisonnières en $^{18}\delta$ des précipitations: des teneurs élevées en été, basses pendant l'hiver; au tout début du printemps et en été, le Rhin reçoit des eaux de fonte des Alpes suisses avec des $^{18}\delta$ relativement faibles en raison des précipitations en altitude.

^{18}O est souvent enrichi dans les lacs (salés) susceptibles de subir un haut degré d'évaporation, tandis que les précipitations en haute altitude et climat froid, spécialement dans l'Antarctique, sont appauvries en ^{18}O . Généralement, dans le cycle hydrologique sous climat tempéré, nous sommes confrontés à des gammes de $^{18}\delta$ n'excédant pas 30‰.

7.2.2. FRACTIONNEMENTS ISOTOPIQUES DE L'OXYGÈNE

Les effets isotopiques à discuter appartiennent au système H_2O (vapeur) – H_2O (liquide) – CaCO_3 . Les valeurs de fractionnement à l'équilibre ont été déterminées par des expériences de laboratoire. La Fig. 7.1 montre quelques rapports isotopiques usuels. La Fig. 7.10 et le tableau 7.4 présentent

INTRODUCTION

TABLEAU 7.3. LES ISOTOPES STABLES DE L'OXYGÈNE: DONNÉES USUELLES POUR L'ABONDANCE NATURELLE, LES PROPRIÉTÉS, LES TECHNIQUES ANALYTIQUES ET LES STANDARDS.

	¹⁶ O	¹⁷ O	¹⁸ O
stabilité	stable	stable	stable
Abondance naturelle	0,9976	0,00038	0,00205
Gamme d'abondance dans le cycle hydrologique		15‰	30‰
Exprimée en		¹⁷ δ ou δ ¹⁷ O	¹⁸ δ ou δ ¹⁸ O
unité		‰	‰
instrument		MS	MS
Milieu analytique		O ₂	CO ₂ ou O ₂
déviat ion standard usuelle			0,05‰
standard international			VSMOW pour l'eau VPDB pour les carbonates etc
Avec valeur absolue			VSMOW: 0,0020052 VPDB: 0,0020672

Remarque: MS = spectrométrie de masse.

De plus amples détails sont donnés en part. 7.2, et dans les chapitres 10 et 11.

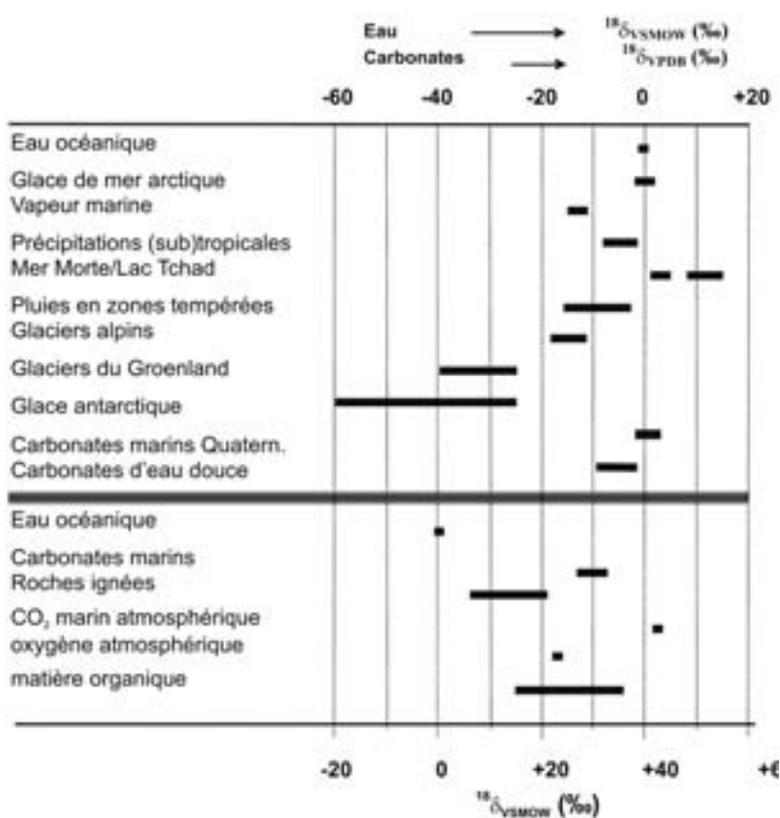


Fig. 7.9. Aperçu général des variations de ¹⁸O/¹⁶O dans les composés naturels. Les gammes sont indicatives pour la majorité des matériaux décrits. La relation entre les échelles VPDB et VSMOW est donnée dans la partie 7.2.3 et la Fig. 7.11.

TABLEAU 7.4. FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE DE L'OXYGÈNE DANS LE SYSTÈME À L'ÉQUILIBRE CO₂-H₂O-CACO₃.

t (°C)	¹⁸ ε _{v/l} ^a (‰)	¹⁸ ε _{s/l} ^b (‰)	¹⁸ ε _{g/l} ^c (‰)	¹⁸ ε _{g/lg} ^d (‰)	¹⁸ ε _{sg/lg} ^e (‰)
0	-11,55	+34,68	+46,56	+5,19	+3,98
5	-11,07	+33,39	+45,40	+4,08	+2,72
10	-10,60	+32,14	+44,28	+3,01	+1,51
15	-10,15	+30,94	+43,20	+1,97	+0,34
20	-9,71	+29,77	+42,16	+0,97	-0,79
25	-9,29	+28,65	+41,15	0	-1,88
30	-8,89	+27,56	+40,18	-0,93	-2,93
35	-8,49	+26,51	+39,24	-1,84	-3,96
40	-8,11	+25,49	+38,33	-2,71	-4,94

Remarque: ¹⁸ε_{y/x} représente le fractionnement du composé y relativement au composé x, et est approximativement égal à δ_y - δ_x. Les valeurs pour des températures intermédiaires peuvent être calculées par interpolation linéaire (Fig. 7.9). T = t(°C) + 273,15 K

l = H₂O liquide, v = H₂O vapeur, i = glace, g = CO₂ gaz, s = CaCO₃ solide, lg = CO₂(g) équilibre isotopique avec H₂O (l) à 25°C, sg = CO₂(g) de CaCO₃(s) par 95% H₃PO₄ à 25°C.

^a [51]: $\ln^{18}\alpha_{v/l} = -1137/T^2 + 0,4156/T + 0,0020667$ (7.14a)

Ajustement 1/T: $^{18}\epsilon_{v/l} = -7\,356/T + 15,38‰$ (7.14b)

Les valeurs pour des températures plus importantes peuvent être obtenues à partir de [52].

Le fractionnement entre vapeur d'eau et eau liquide est dépendant de la concentration en NaCl de la solution, contrairement aux autres sels [53].

^b Avec ^c et ^e et [53]: $^{18}\epsilon_{s/l} = 19\,668/T - 37,32‰$ (7.15)

^c [54]: $^{18}\epsilon_{g/l} = 17\,604/T - 17,89‰$ (7.16)

^d A partir de ^c, ou lg est obtenu de l en appliquant la valeur ¹⁸ε_{g/l} à 25°C (conclusion d'un groupe d'expert de l'AIEA à la valeur de +41,2‰):

$^{18}\epsilon_{g/lg} = 16\,909/T - 56,71‰$ (7.17)

Ce fractionnement est dépendant de la concentration en sels de la solution

^e [55, 56]: $t(°C) = 16,5 - 4,3(^{18}\delta_s - ^{18}\delta_w) + 0,14(^{18}\delta_s - ^{18}\delta_w)^2$ (7.18)

ou ¹⁸δ se réfère au CO₂ préparé à partir de carbonate solide avec 95% H₃PO₄ à 25°C et ¹⁸δ_w au CO₂ en équilibre isotopique avec l'eau à 25°C, les deux par rapport au VPDB-CO₂

sg est obtenu à partir de en appliquant le fractionnement pour du CO₂ produit à 25°C:

$^{18}\epsilon_{sg/s} = + 10,25‰$

$^{18}\epsilon_{sg/lg} = 19\,082/T - 65,88‰$ (7.19)

[51]: $^{18}\epsilon_{i/l} = + 3,5‰$ (0°C); $^{18}\epsilon_{i/v} = + 15,2‰$ (0°C);

$^{18}\epsilon_{i/v} = + 16,6‰$ (-10°C)

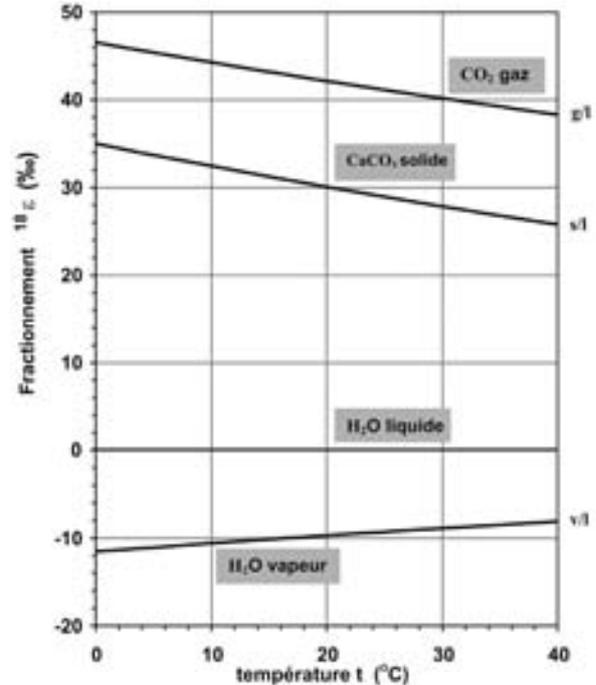


Fig. 7.10. Fractionnement à l'équilibre thermodynamique pour les isotopes de l'oxygène de la vapeur d'eau (v), CO₂ gaz (g), et calcite solide (s) par rapport à l'eau liquide (l).

une revue des effets isotopiques thermodynamiques à l'équilibre.

Les fractionnements à l'équilibre déterminés en laboratoire sont également observés dans la nature. L'observation la plus saisissante est que les coquilles carbonatées de nombreux mollusques semblent se former en équilibre isotopique avec l'eau de mer. L'échelle de paléotempérature donnée par l'Eq. 7.18 a été présentée par [55] (cf. [53]). Cette relation est déduite des mesures ¹⁸O des carbonates fournis par les animaux marins à coquilles pour des températures et des compositions isotopiques de l'eau connues. Ces données perdent leur relation originelle de dépendance de α_{s/l} avec la température car l'effet océanique majeur est le changement de ¹⁸δ de l'eau de mer — et par conséquent des carbonates formés dans ces eaux à la suite de la fonte d'énormes calottes

de glace aux pôles pendant ou après les âges glaciaires.

Les effets cinétiques sont observés pendant l'évaporation de l'eau océanique, de telle façon que la vapeur d'eau océanique est isotopiquement plus légère de ce qui pourrait résulter du seul fractionnement à l'équilibre. L'effet isotopique naturel pour l'oxygène ($\approx -12\%$) est inférieur à ce qu'il serait avec le seul fractionnement par diffusion. Les mesures de laboratoire ont produit $^{18}\epsilon_d = -27,3 \pm 0,7\%$ [57] et $^{18}\epsilon_d = -27,2 \pm 0,5\%$ (non pub.). Ces valeurs expérimentales sont de nouveau plus faibles que les résultats de l'équation (3,35) ($-31,3\%$), ce qui peut être expliqué par les molécules d'eau qui forment des agglomérats de masse plus importante dans la phase vapeur. Enfin, l'évaporation des eaux océaniques comprend le « spray », qui permet aux petites gouttes d'eau de mer de s'évaporer complètement sans fractionnement isotopique, ce qui réduit l'effet isotopique naturel.

7.2.3. VARIATIONS ^{18}O ET STANDARDS ^{18}O

Originellement, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ d'un échantillon d'eau arbitraire était (indirectement, via un échantillon du laboratoire local de référence) comparé à celui d'une eau de mer moyenne. Ce *Standard Mean Ocean Water* n'a en réalité jamais existé. Les mesures sur des échantillons d'eau de tous les océans effectuées par [55] ont été moyennées et se réfèrent à un échantillon réellement existant, le NBS1, qui est disponible aujourd'hui au Bureau National des Standards aux Etats-Unis (NBS). De ce fait, le standard isotopique de l'eau, SMOW, est indirectement devenu, défini par [58]:

$$^{18}\delta_{\text{NBS1}/\text{SMOW}} = -7,94\%$$

L'Agence internationale de l'énergie atomique (AIEA), Section Hydrologie Isotopique, à Vienne, Autriche et l'Institut National des Standards et Technologies des Etats-Unis (NIST, précédemment NBS) ont maintenant disponibles pour la distribution des lots de standards préservés de composition océanique moyenne pour l'utilisation en tant que standard aussi bien pour ^{18}O que pour ^2H . Ce matériel standard, VSMOW, préparé par H.Craig de façon à égaler le précédent SMOW aussi proche que possible à la fois pour

$^{18}\delta$ et $^2\delta$, a été désigné par un groupe de l'IAEA en 1976 pour remplacer le SMOW original en fixant le point zéro de l'échelle $^{18}\delta$. Tous les échantillons d'eau doivent se référer à ce standard.

A partir d'une intercomparaison massive de laboratoires, il est devenu clair que la différence entre le premier SMOW et le VSMOW actuel est très faible [59], probablement:

$$^{18}\delta_{\text{SMOW}/\text{VSMOW}} = +0,05\% \quad (7.20)$$

Aujourd'hui, deux matériaux standard sont disponibles pour noter les valeurs de $^{18}\delta$, le premier pour les échantillons d'eau, le second pour les carbonates. Cette situation est établie du fait principal que ni les mesures isotopiques sur les eaux, ni celles sur les carbonates ne sont faites sur le matériel originel mais sur le CO_2 gaz réagissant avec ou obtenu à partir de l'échantillon.

Les analyses de laboratoire du rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de l'eau sont obtenues par équilibration de l'échantillon d'eau avec un CO_2 de composition isotopique connue à 25°C (partie.10.2.1), suivie de l'analyse au spectromètre de masse de ce CO_2 équilibré (partie 11.1). Cette équilibration est généralement conduite sur des lots d'échantillons, consistant en des échantillons inconnus (x) et un standard ou plus, ou des échantillons de référence. Après correction, comme discuté dans la partie 11.2.3.4, cette opération est inutile si les échantillons d'eau sont reliés entre eux ou les échantillons de CO_2 obtenus après équilibration, sous réserve que les échantillons et les standards aient été traités dans les mêmes conditions:

$$^{18}\delta_{x/\text{VSMOW}} = ^{18}\delta_{xg/\text{VSMOW}g} \quad (7.21)$$

où g se réfère au CO_2 équilibré et analysé.

Le rapport absolu $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ du VSMOW est donné comme $(2005,2 \pm 0,45) \times 10^{-6}$ [60]. Les références et les échantillons d'intercomparaison sont disponibles auprès de l'AIEA et du NIST. Une revue des données est présentée sur le tableau 11.2. Afin de s'affranchir des petites erreurs analytiques, quelques laboratoires préfèrent remplacer leur échelle SMOW par deux points extrêmes (partie 11.2.3.5). En utilisant cette procédure, l'échantillon $^{18}\delta$ est placé sur une échelle δ linéaire entre le VSMOW (0‰) et le SLAP (*Standard*

Light Antarctic Precipitation) avec une valeur définie de

$$^{18}\delta_{\text{SLAP/VSMOW}} = -55,5\text{‰} \quad (7.22)$$

Les valeurs de $^{18}\delta$ des carbonates sont données en référence à la même calcite PDB utilisée pour le ^{13}C (partie 7.1.3). Le point zéro de cette échelle PDB a été fixé au moyen de l'échantillon de référence NBS20 (calcaire de Solenhofen) qui a été originellement défini comme [40]:

$$^{18}\delta_{\text{NBS20/PDB}} = -4,14\text{‰}$$

Le rapport absolu $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ du PDB- CO_2 a été originellement défini à 0,0020790 [40].

Cette valeur, toutefois, n'est pas en accord avec le rapport de Baertschi pour le VSMOW et la différence mesurée très précisément entre les deux standards (Fig. 7.10). Aujourd'hui, la valeur de 0,0020672 est considérée comme plus réaliste (tableau 11.1).

Récemment, les échantillons de NBS20 ne montrent pas toujours les valeurs mentionnées ci-dessus. Sans doute à cause des échanges avec la vapeur atmosphérique dus à un stockage impropre,

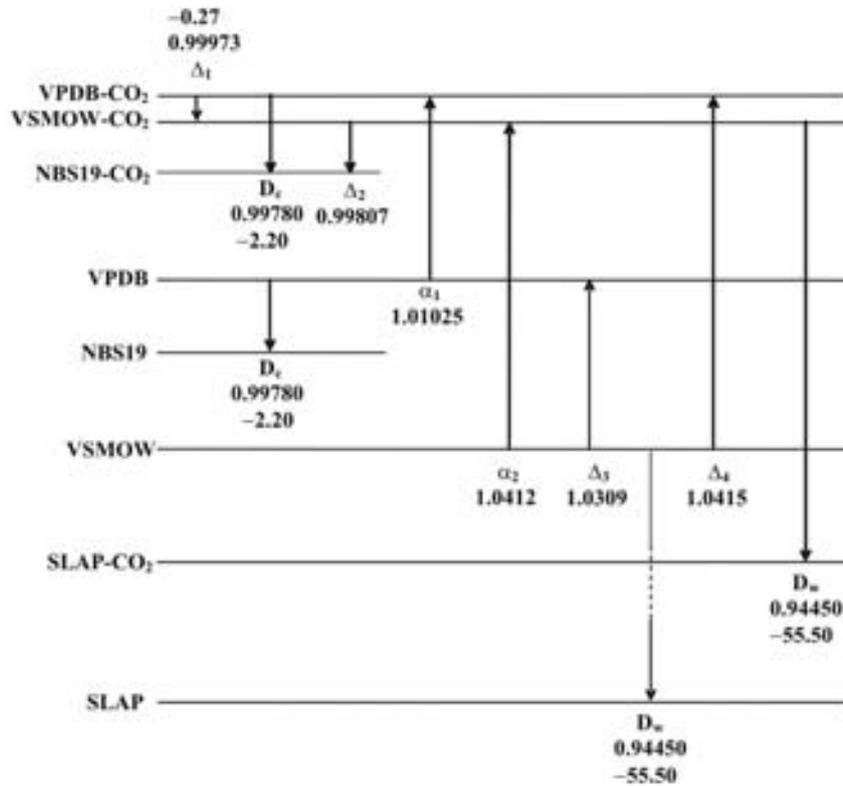


Fig. 7.11. Relations entre les échantillons de référence et d'intercomparaison en ^{18}O par rapport au VPDB et au VSMOW [61]. Le VPDB- CO_2 se réfère au CO_2 préparé à partir d'un hypothétique VPDB par traitement avec H_3PO_4 (95%) à 25°C , le VSMOW- CO_2 au CO_2 équilibré avec le VSMOW à 25°C . L'échelle verticale est indicative et pas totalement proportionnelle aux nombres réels.

Δ_1 : Différence entre VPDB- CO_2 et SMOW- CO_2 (-0,22‰) [62, 45]) plus la différence entre SMOW(CO_2) et VSMOW(CO_2) (-0,05‰) (Eq. 7.20)

D_c : valeur définie du NBS19 relativement au VPDB (Eq. 7.24)

$$\Delta_2 = D_c - \Delta_1$$

α_i : selon Friedman et [53]

α_2 : moyenne de 3 méthodes indépendantes appliquées par 4 laboratoires différents

Δ_3 : à partir de α_2 , α_1 , et Δ_1 ; 1,03086 est l'exacte figure dénombrée par [53], en accord avec $\alpha_2 = 1,04115$ [54]

Δ_4 : à partir de Δ_3 et α_1

les valeurs de $^{18}\delta$ ont pu se déplacer vers $-4,4\text{‰}$. Ainsi, un nouveau lot de carbonates de référence a été introduit par l'AIEA dans lequel le NBS19 remplace le NBS20. L'échelle VPDB (Vienna PDB) est maintenant définie en utilisant le NBS19:

$$^{18}\delta_{\text{NBS19/VPDB}} = -2,20\text{‰} \quad (7.23)$$

Le carbonate lui-même n'est pas analysé pour déterminer $^{18}\delta$ mais plutôt le CO_2 préparé selon une procédure standard qui implique un traitement sous vide avec de l'acide orthophosphorique à 95% (ou 100%) à 25°C . Si les échantillons et les références sont traités de façon identique,

$$^{18}\delta_{x/\text{VPDB}} = ^{18}\delta_{xg/\text{VPDBg}} \quad (7.24)$$

où g se réfère au CO_2 , préparé et analysé, de telle manière que ni le fractionnement entre le carbonate et le CO_2 préparé à partir de lui (tableau 7.4) ni la température de réaction ne nécessitent d'être connus.

Les relations entre les échelles VPDB, VPDB- CO_2 (VPDBg), VSMOW et VSMOW- CO_2 (VSMOWg) dérivent des équations données dans le tableau 7.4, selon l'Eq. 7.24:

$$^{18}\delta_{x/\text{VSMOW}} = 1,03086 ^{18}\delta_{x/\text{VPDB}} + 30,86\text{‰} \quad (7.25)$$

$$^{18}\delta_{x/\text{VSMOW}} = 1,04143 ^{18}\delta_{x/\text{VPDBg}} + 41,43\text{‰} \quad (7.26)$$

$$^{18}\delta_{x/\text{VSMOWg}} = 1,00027 ^{18}\delta_{x/\text{VPDBg}} + 0,27\text{‰} \quad (7.27)$$

Les relations sont visualisées en Fig. 7.11. Elles ont un intérêt dans l'étude isotopique des silicates, oxydes, carbonates, matière organique, et leur corrélation avec l'eau.

Les équations de conversion sont en général:

$$^{18}\delta_{\text{lower}} = \alpha_i ^{18}\delta_{\text{upper}} + \varepsilon_i \quad (7.28)$$

avec $\alpha_i = \Delta$, D , ou α , et "inférieur" et "supérieur" se réfèrent aux niveaux du schéma.

Désormais, toutes les valeurs en $^{18}\delta$ des carbonates sont reportées relativement au VPDB, l' $^{18}\delta$ du CO_2 gaz (atmosphérique) relativement au VPDB- CO_2 , et toutes les valeurs $^{18}\delta$ des eaux relativement au VSMOW, sauf si différemment spécifié.

De plus amples détails sur les mesures et les procédures de calcul seront donnés dans le Chapitre 11.

7.2.4. REVUE DES VARIATIONS NATURELLES EN ^{18}O

Les variations en $^{18}\delta$ tout au long du cycle hydrologique seront discutées en détail dans les autres volumes. Ici nous ne présenterons qu'un simple aperçu (Fig. 7.12).

7.2.4.1. Eau de mer

Les océans forment le plus grand réservoir mondial d'eau. La teneur en ^{18}O de la couche de surface est relativement uniforme, variant entre $+0,5$ et $-0,5\text{‰}$ [55]. Seulement dans les régions tropicales et polaires, de plus amples variations sont observées. Dans les régions tropicales, les valeurs plus positives sont dues à la forte évaporation: l' $^{18}\delta$ de l'eau en Mer Méditerranée atteint jusqu'à 2‰ ($^2\delta = +10\text{‰}$). Dans les régions polaires, des valeurs plus négatives tirent leur origine d'eau de fonte de glace et de neige isotopiquement plus légères.

Si les eaux de l'océan s'évaporaient en conditions d'équilibre, la vapeur qui en résulterait serait appauvrie de 8 à 10‰ en ^{18}O , en fonction de la température. Toutefois, la vapeur océanique semble avoir une valeur moyenne de $^{18}\delta$ de -12 à -13‰ , ce qui peut être partiellement dû au fractionnement cinétique. L'humidité relative de l'air et la température d'évaporation influencent le taux de fractionnement hors équilibre qui se produit (voir Volume 2 sur les Précipitations).

7.2.4.2. Précipitation

La transformation de la vapeur d'eau atmosphérique en précipitations dépend de tant de facteurs climatologiques et de facteurs locaux que les variations de $^{18}\delta$ des précipitations autour du globe sont très larges. Selon une loi générale, le $^{18}\delta$ devient de plus en plus négatif lorsque la pluie est retirée de la source principale de formation de vapeur dans les régions équatoriales.

Dans l'Arctique et l'Antarctique, les $^{18}\delta$ de la glace peuvent être aussi faibles que -50‰ . Ce modèle d'appauvrissement graduel en ^{18}O est schématiquement montré sur la Fig. 7.13.

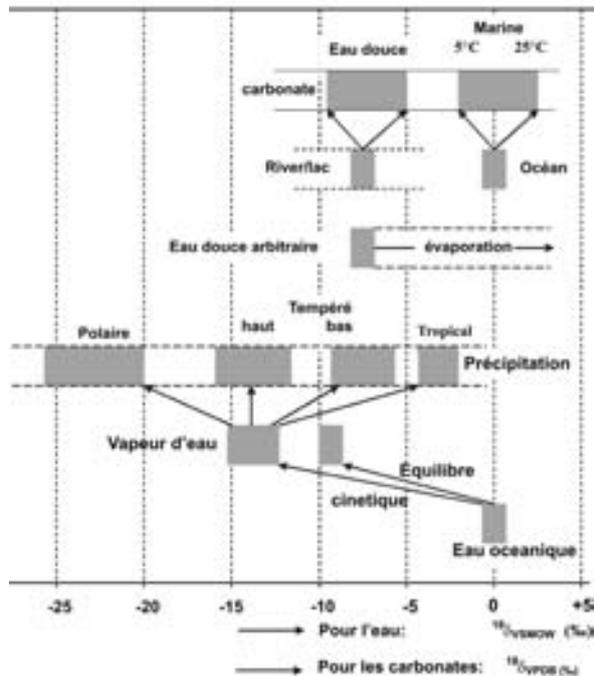


Fig. 7.12. Revue schématique des variations naturelles de $^{18}\delta$ dans la nature, spécialement intéressantes dans le cycle hydrologique. La vapeur marine devient graduellement appauvrie en ^{18}O pendant son transport vers les hautes latitudes (Fig. 7.13). L'évaporation des eaux de surface peut provoquer un enrichissement de l'eau en ^{18}O . Enfin, la formation de carbonates solides produit un déplacement du $^{18}\delta$ dépendant de la température (cf. Fig. 7.5).

Dans le Volume 2, les divers effets, provoquant les variations régionales et temporelles de l' $^{18}\delta$ des précipitations, seront discutés en détail.

Nous pouvons distinguer:

- (1) **effet de latitude** avec des valeurs de $^{18}\delta$ plus faibles vers des latitudes élevées;
- (2) **effet continental** avec des valeurs de $^{18}\delta$ plus négatives pour des précipitations en direction de l'intérieur des terres;
- (3) **effet d'altitude** avec des $^{18}\delta$ décroissants dans les précipitations à plus hautes altitudes;
- (4) **effet saisonnier** (dans des régions sous climat tempéré) avec des valeurs $^{18}\delta$ plus négatives pendant l'hiver;
- (5) **effet de masse** avec des valeurs $^{18}\delta$ plus négatives dans les pluies pendant de gros orages.

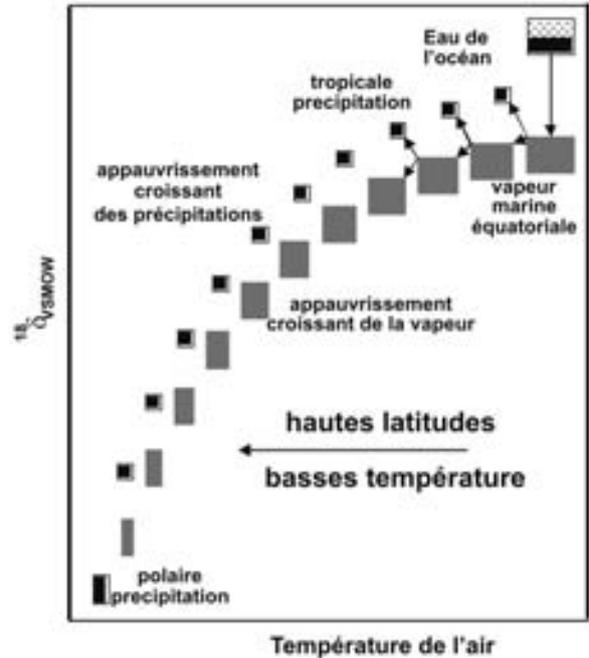


Fig. 7.13. Représentation schématique de l'appauvrissement graduel en ^{18}O de la vapeur d'eau atmosphérique et des précipitations qui s'y condensent, appauvrissement de plus en plus important quand la vapeur, par le processus de précipitation, est retirée de sa principale source: la ceinture marine tropicale. A de plus basses températures, le fractionnement isotopique entre la vapeur d'eau et l'eau liquide est plus élevé, atténuant le phénomène mais poursuivant le processus d'appauvrissement de Rayleigh (cf. Fig. 7.7 et 7.12).

7.2.4.3. Eau de surface

Dans la Fig. 7.8, quelques données montrent des variations en $^{18}\delta$ dans les eaux de rivière. La variation saisonnière avec des valeurs relativement élevées en été est caractéristique des précipitations en régions tempérées. La base des deux courbes représente les valeurs de $^{18}\delta$ moyennes des précipitations et des eaux souterraines dans la zone de recharge, i.e. le Nord-Ouest de l'Europe (Meuse) et la Suisse/Sud de l'Allemagne (Rhin), ce dernier montrant un transport important d'eaux de fonte isotopiquement relativement appauvries au printemps.

L'évaporation, spécialement dans les régions tropicales et semi-arides, produit un enrichissement en ^{18}O des eaux de surface. Ceci résulte, par exemple, en des valeurs $^{18}\delta$ de +3 to +4‰ pour le Nil, et pour certains lacs, jusqu'à +20‰ (parties 4.4.5 et 7.5).

7.2.5. VARIATIONS CLIMATIQUES

La lente précipitation de carbonate de calcium est un processus pendant lequel le carbonate et l'eau sont en équilibre isotopique, comme cela a été montré précédemment. La teneur en ^{18}O du carbonate est donc initialement déterminée par celle de l'eau. Le second facteur déterminant est la température, comme indiqué sur la Fig. 7.10. En conséquence, nous pouvons en principe déduire la température de l'eau du $^{18}\delta$ de l'échantillon de carbonate dans les carottes de sédiments marins, sous réserve de connaître l' $^{18}\delta$ de l'eau ($\approx 0\text{‰}$). Ceci a été originellement envisagé sur la base de la paléothermométrie des coquilles fossiles marines [63].

L'opinion actuelle tient compte d'une composition $^{18}\delta$ variable de la surface de l'eau océanique pendant les transitions glaciaire/interglaciaire [64, 65], due aux quantités variables de glace accumulée sous forme de calottes de glace polaire avec de faibles teneurs en $^{18}\delta$. Pour un ordre de grandeur réaliste, une quantité estimée de $5 \times 10^5 \text{ km}^3$ de glace (= V_{ice}) reposant principalement sur la calotte de glace polaire nord pendant la dernière période glaciaire, avec une valeur de $^{18}\delta$ moyenne de -20‰ , a fait varier les valeurs de $^{18}\delta$ (de nos jours = 0‰) des 10^7 km^3 d'eau océanique (= $V_{\text{océan}}$) de $+1\text{‰}$; cela a été déduit du simple bilan de masse:

$$V_{\text{océan actuel}} \times ^{18}\delta_{\text{eau de mer actuelle}} = V_{\text{océan glaciaire}} \times ^{18}\delta_{\text{eau de mer glaciaire}} + V_{\text{calottes de glace}} \times ^{18}\delta_{\text{glace}} \quad (7.29)$$

Une autre application spectaculaire des variations des isotopes dans la nature est la déduction des changements climatiques du passé à partir des rapports $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ou $^2\text{H}/^1\text{H}$ dans les carottes de glaces polaires. Si le processus d'appauvrissement isotopique progressif des précipitations est étudié en détail comme une fonction de la latitude et donc de la température de l'air, une relation peut être déduite (Volume 2) à partir de la dépendance à la température [16, 66]:

$$d^{18}\delta / dt \approx +0,7\text{‰} / ^\circ\text{C} \quad (7.30)$$

Par cette relation, il est possible de transposer les variations isotopiques en variations climatiques au cours des temps géologiques. Les enregistrements ont été obtenus dans les carottes de glace du Groenland et de l'Antarctique, montrant

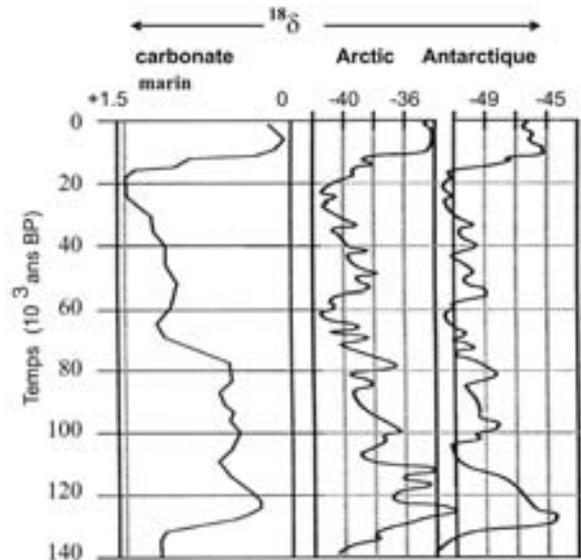


Fig. 7.14. Enregistrements des paléotempératures représentés par les variations de $^{18}\delta$ dans le temps dans la fraction CaCO_3 des coquilles de foraminifères dans les sédiments carottés sur les grands fonds marins (gauche), dans la glace d'un glacier du Nord Groenland (Summit), et dans la glace d'une carotte de glace de l'Antarctique (Vostok), respectivement de gauche à droite (figure modifiée d'après [67]). Pour chaque enregistrement, le côté droit indique les températures les plus basses, par exemple, à 20 000 ans BP, chaque courbe montre le plus récent maximum glaciaire. Les 10 000 ans supérieurs contiennent l'interglaciaire chaud actuel, l'Holocène.

une alternance de périodes de faibles- $^{18}\delta$ (ou faibles- $^{2}\delta$) et forts- $^{18}\delta$ (ou forts- $^{2}\delta$), correspondant, respectivement, aux périodes froides et chaudes (Eq. 7.30).

7.3. RELATION ENTRE LES VARIATIONS DE ^{13}C ET ^{18}O DANS H_2O , HCO_3^- , ET CO_3^{2-}

Les différences et les relations entre les systèmes naturels eau-carbonates variés peuvent être décrites précisément en considérant à la fois les $^{18}\delta$ de l'eau et les $^{13}\delta$ des bicarbonates dissous. La Fig. 7.15 est une représentation schématique de trois eaux de compositions isotopiques réalistes, chacune donnée avec la gamme des calcites précipitées en fonction de la température et en conditions d'équilibre. Cette figure est essentiellement un graphique combiné des Figs. 7.5 et 7.12.

D'un point de vue isotopique, les 4 types communs d'eau sont:

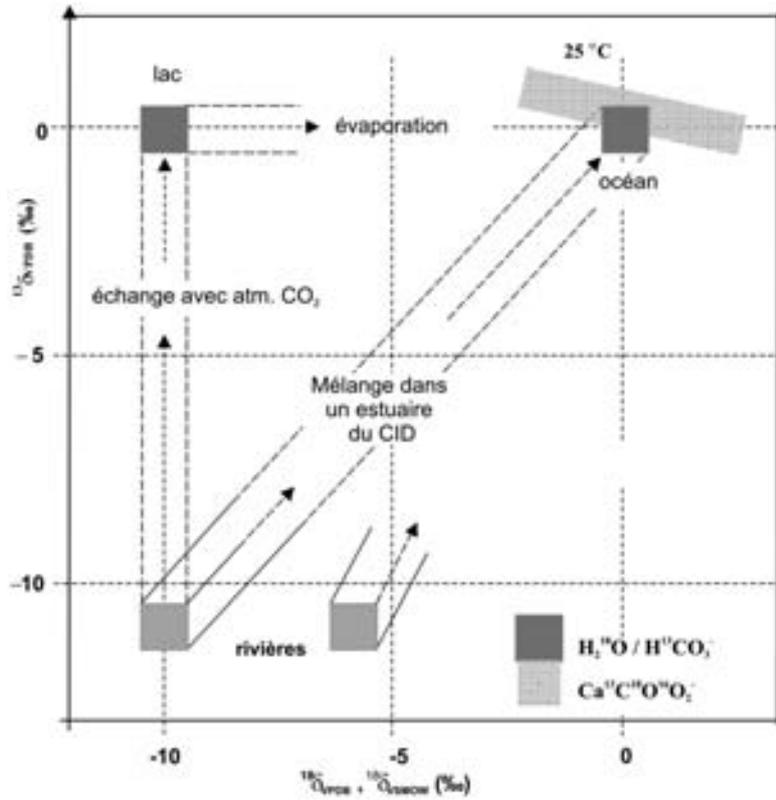


Fig. 7.15. Relation entre les variations naturelles de $^{13}\delta(\text{HCO}_3^- \text{ et } \text{CaCO}_3)$ et $^{18}\delta(\text{H}_2\text{O} \text{ et } \text{CaCO}_3)$. Le graphique est essentiellement une combinaison des Figs. 7.5 et 7.12. Le mélange estuarien ne peut donner qu'une ligne droite entre les valeurs en $^{13}\delta_{\text{DIC}}$ de la rivière et de la mer, si les C_T des composés sont égaux. Comme c'est rarement le cas, la relation entre les deux membres est décrite comme une ligne légèrement courbe. De plus, $^{13}\delta(\text{HCO}_3^-)$ dans les estuaires n'est pas sujet à un mélange conservatif parce que le processus de mélange réarrange les fractions carbonatées (partie 9.5.4). En fonction des temps de résidence des eaux en surface, l'évaporation et l'échange isotopique fait évoluer la composition isotopique vers des valeurs de δ plus élevées.

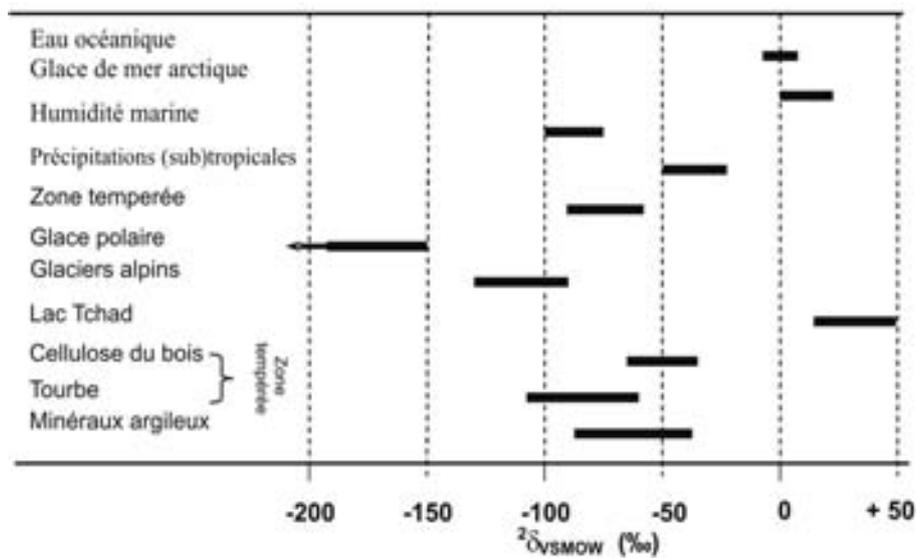


Fig. 7.16. Aperçu général des variations de $^2\text{H}/^1\text{H}$ dans les composés naturels. Les gammes sont indicatives pour la majorité des matériaux présentés.

- (1) *L'eau de mer*, avec des valeurs de $^{18}\delta$ autour de 0‰ (par définition) aujourd'hui; la gamme des carbonates est celle des carbonates marins récents. Du fait du changement de périodes glaciaire/interglaciaire, les $^{18}\delta$ des eaux océaniques ont varié dans le passé. De même, les valeurs $^{18}\delta$ des calcaires marins ont augmenté au cours des temps géologiques, tandis que les valeurs de $^{13}\delta$ sont essentiellement restées identiques [68]
- (2) *Les eaux souterraines et de rivières*, avec une valeur de $^{18}\delta$ choisie arbitrairement. Dans les bicarbonates d'eaux douces, le $^{13}\delta$ se situe généralement autour de -11 et -12‰. Les compositions isotopiques des carbonates d'eau douce dérivés de cette eau peuvent résulter des fractionnements à l'équilibre connus (tableaux 6.2 et 6.4), de la même façon que celles indiquées pour les carbonates marins;
- (3) *Les eaux de lac ou les eaux stagnantes* peuvent être soumises à des processus altérant la composition isotopique. En supposant que l'eau a un temps de résidence suffisant dans le bassin, l'échange isotopique conduira la teneur en ^{13}C vers l'équilibre isotopique avec le CO_2 atmosphérique. Alors le $^{13}\delta$ égale celui des océans. Les valeurs de $^{13}\delta$ et $^{18}\delta$ des carbonates sont liés à, respectivement, HCO_3^- et H_2O , comme indiqué pour les valeurs marines. La teneur en ^{18}O de l'eau, spécialement sous climat chaud, évoluera vers des valeurs moins négatives et parfois même des valeurs positives dues à l'évaporation;
- (4) *Les eaux des estuaires* ont des valeurs de $^{13}\delta(\text{HCO}_3^-)$ ou $^{13}\delta(\text{DIC})$ et $^{18}\delta(\text{H}_2\text{O})$ intermédiaires, en fonction du degré de mélange entre les eaux de la rivière et l'eau de mer. Cette dernière se comporte de façon conservative, i.e. est donc seulement déterminée par le taux de mélange; $^{13}\delta(\text{DIC})$ dépend également des valeurs du DIC des composantes du mélange. Ainsi, la droite de mélange n'est généralement pas directe. La relation avec le $^{13}\delta$ de la fraction bicarbonatée est souvent plus compliquée, comme le changement des équilibres de dissociation en fonction du pH (même le pH ne se comporte pas du tout de façon conservative) (partie 9.5.4).

7.4. LES ISOTOPES STABLES DE L'HYDROGENE

7.4.1 L'ABONDANCE NATURELLE

L'élément chimique hydrogène consiste en deux isotopes stables, ^1H et ^2H (D ou Deutérium), avec une abondance d'environ 99,985 et 0,015% et un rapport isotopique $^2\text{H}/^1\text{H} \approx 0,00015$ [69]. Ce rapport isotopique a une variation naturelle d'environ 250‰, supérieure aux variations de $^{13}\delta$ et $^{18}\delta$, du fait de la différence de masse relativement importante entre les deux isotopes (Fig. 7.16).

Comme pour l' ^{18}O , les concentrations élevées de ^2H sont observées dans les eaux de surface fortement évaporées, tandis que de faibles teneurs en ^2H sont trouvées dans les glaces polaires. Des variations d'environ 250‰ sont reconnues dans certaines parties du cycle hydrologique et sont discutées ici.

7.4.2. FRACTIONNEMENTS ISOTOPIQUES DE L'HYDROGENE

Le facteur de fractionnement le plus important pour l'hydrogène est celui qui existe entre les phases liquide et vapeur de l'eau. En conditions d'équilibre, la vapeur d'eau est isotopiquement plus légère (contient moins de ^2H) que l'eau liquide; ces quantités sont données dans le tableau 7.6. La Fig. 7.3 montre quelques rapports isotopiques actuels de systèmes à l'équilibre et les valeurs de $^2\delta$ associées. Le fractionnement par diffusion de H_2O dans l'air ($^2\delta_a$) varie entre $-22,9 \pm 1,7\%$ [57] et $-20,4 \pm 1,4\%$. (non pub.), légèrement plus que la valeur calculée à partir de l'Eq. 3.34 ($-16,3\%$) (cf. partie 7.3.2).

7.4.3. VARIATIONS ^2H ET STANDARD ^2H

VSMOW est le *standard* pour $^2\text{H}/^1\text{H}$ comme il l'est pour le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Les valeurs pour le rapport absolu $^2\text{H}/^1\text{H}$ du VSMOW et SLAP sont données comme étant $(155,76 \pm 0,07) \times 10^{-6}$ et $(89,02 \pm 0,05) \times 10^{-6}$, respectivement, par [70], $(155,75 \pm 0,08) \times 10^{-6}$ et $(89,12 \pm 0,07) \times 10^{-6}$ par [71], et $(155,60 \pm 0,12) \times 10^{-6}$ et $(88,88 \pm 0,18) \times 10^{-6}$ par [72].

La valeur moyenne $^2\delta$ du second standard SLAP sur l'échelle VSMOW (Sect. 7.2.3) est par consé-

TABLEAU 7.5. LES ISOTOPES STABLES ET RADIOACTIFS DE L'HYDROGÈNE.

	¹ H	² H	³ H
Abondance naturelle	0,99985	0,00015	< 10 ⁻¹⁷
stabilité	stable	stable	radioactif
Activité naturelle spécifique			< 1,2 Bq/L eau
Mode de décroissance/fils			β ⁻ / ³ He
Période (T _{1/2})			12,320 ± 0,022 a
Constante de désintégration (λ)			5,576 × 10 ⁻² /a = 1/18,33 a ⁻¹
énergie β max.			18 keV
Gamme d'abondance dans le cycle hydrologique		250‰	0 to 10 ⁻¹⁶
Noté		² δ or δ ² H or δD	³ A
en		‰	TU, Bq/L H ₂ O
instrument		MS	PGC, LSS
Milieu analytique		H ₂	H ₂ O, C ₂ H ₆ , C ₆ H ₆
déviat. standard usuelle		0,5‰	≥ 1% a haut niveau
standard international		VSMOW	NBS-SRM 4361
Avec valeur absolue		² H/ ¹ H = 0,00015575	³ H/ ¹ H = 6600 TU or = 0,780 Bq/g H ₂ O as of Jan.1, 1988

Remarque: Données pratiques pour les abondances naturelles, propriétés, techniques analytiques et standards. D'autres détails sont donnés en partie 7.4 et 8.3, et dans les Chapitres 10 et 11.

SM=spectrométrie de masse, CGP=comptage gaz proportionnel, SSL=spectrométrie par scintillation liquide, SMA=spectrométrie de masse par accélérateur

TABLEAU 7.6. FRACTIONNEMENT DE L'ISOTOPE DE L'HYDROGÈNE DANS LE SYSTÈME À L'ÉQUILIBRE EAU LIQUIDE (l), VAPEUR D'EAU (v), ET GLACE (i).

t (°C)	² ε _{v/l} ^a (‰)	¹⁸ ε _{v/l} (‰)	² ε _{v/l} / ¹⁸ ε _{v/l} ^b
0	-101,0	-11,55	8,7
5	-94,8	-11,07	8,5 ⁵
10	-89,0	-10,60	8,4
15	-83,5	-10,15	8,2 ⁵
20	-78,4	-9,71	8,1
25	-73,5	-9,29	7,9
30	-68,9	-8,89	7,7 ⁵
35	-64,6	-8,49	7,6
40	-60,6	-8,11	7,4

Remarque: ε_{y/x} représente le fractionnement du composé y par rapport au composé x et est approximativement égal à ²δ(y) - ²δ(x).

Les valeurs pour des températures intermédiaires peuvent être obtenues par interpolation linéaire; T = t (°C) + 273,15 K.

^a [51]: $\ln^2 \alpha = -24\,844/T^2 + 76,248/T - 0,052612$ (7.31a)

Ajustement 1/T: ${}^2\epsilon_{v/l} = -85\,626/T + 213,4\text{‰}$ (7.31b)

Les valeurs pour de plus hautes températures peuvent être obtenues dans [52].

^b Les rapports entre les fractionnements pour ¹⁸O et ²H à l'équilibre liquide-vapeur sont obtenus d'après [51]: ${}^2\epsilon_{i/l} = +19,3\text{‰}$ (at 0°C) (7.32)

quent $-428,2 \pm 0,1\%$. Basée sur ces données, la valeur de $^2\delta$ a été définie comme:

$$^2\delta_{\text{SLAP/VSMOW}} = -428,0\% \quad (7.33)$$

Aucune différence significative en $^2\delta$ n'a été détectée entre les standards originaux SMOW et VSMOW [59].

Les échantillons d'eau de référence et d'inter-comparaison sont disponibles auprès de l'AIEA (tableau 11.3). Les teneurs en ^2H d'échantillons contenant de l'hydrogène sont déterminées par leur complète conversion en hydrogène gaz. Ainsi, les problèmes fondamentaux de fractionnement isotopique pendant la préparation de l'échantillon, comme pour l' ^{18}O , ne peuvent se produire; toutefois, les analyses posent plus de problèmes (partie 10).

Désormais, toutes les valeurs de $^2\delta$ seront reportées relativement au VSMOW.

Plus de détails sur les procédures de mesures et de calcul ainsi que sur les échantillons isotopiques de référence sont donnés au Chapitre 10.

7.4.4. VARIATIONS NATURELLES DE ^2H

De ce qui précède, il est évident que certaines corrélations devraient exister entre les effets de fractionnement en ^2H et ^{18}O . Ainsi, dans les eaux naturelles, une relation entre les valeurs de $^2\delta$ et $^{18}\delta$ est attendue. En effet, les variations de $^2\delta$ et $^{18}\delta$ dans les précipitations, la glace, la plupart des eaux souterraines et les eaux de surface non-évaporées apparaissent comme intimement liées. Ainsi, la discussion qualitative de la partie 7.2.4 pour l' $^{18}\delta$ s'applique tout aussi bien à l' $^2\delta$. La partie suivante est dédiée à cette relation.

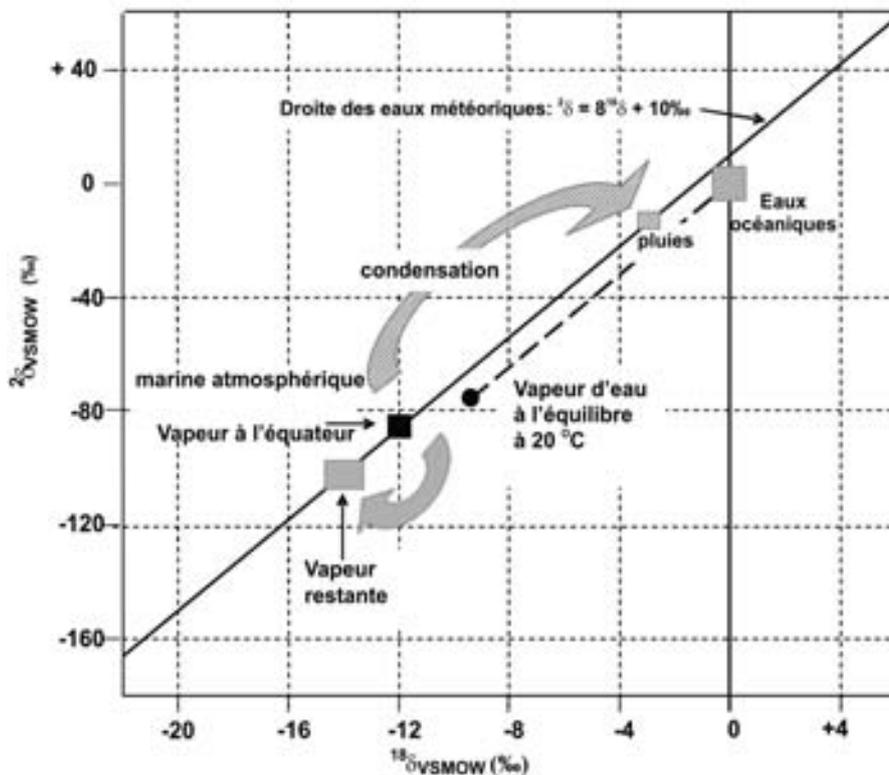


Fig. 7.17. Relation entre les variations naturelles en $^{18}\delta$ et $^2\delta$ des eaux océaniques, de la vapeur atmosphérique et des précipitations. Les ronds noirs représentent la valeur hypothétique de la vapeur d'eau en équilibre isotopique avec l'eau océanique, les carrés noirs la composition isotopique observée de la vapeur marine équatoriale en prenant en compte le fractionnement non-équilibre le plus réaliste. La vapeur marine se condense graduellement en précipitations (flèche hachurée) avec un fractionnement positif, laissant la vapeur progressivement appauvrie en ^{18}O et ^2H (flèche grise) (cf. Fig.7.13).

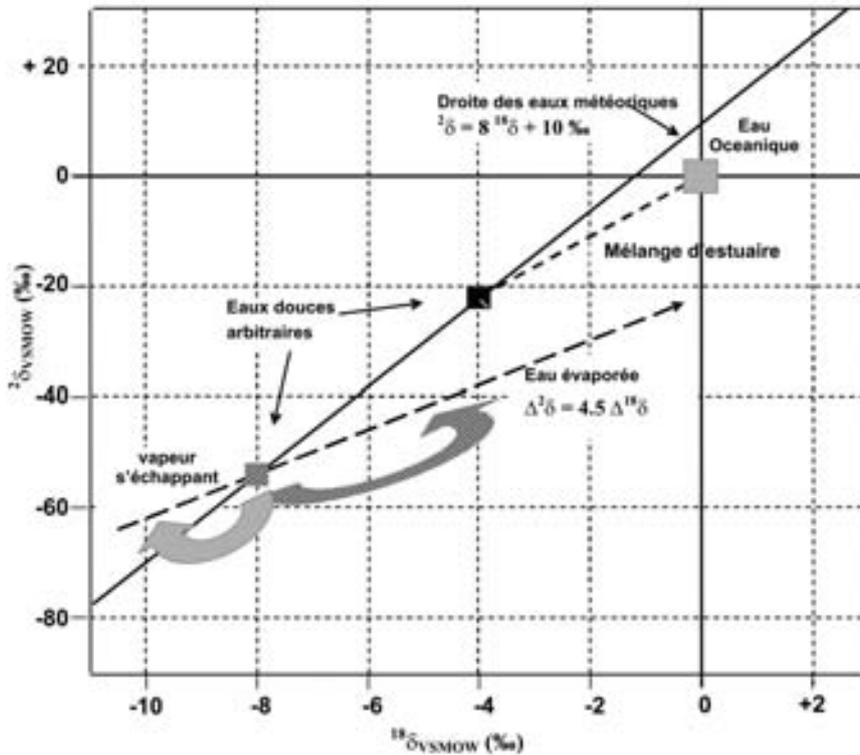


Fig. 7.18. Relation entre $^{18}\delta$ et $^2\delta$ pour un mélange estuarien et pour l'évaporation des eaux de surface. Parce que l'évaporation n'est pas un processus à l'équilibre, le fractionnement isotopique impliqué n'est pas nécessairement relié par un facteur 8, comme l'est le processus de condensation à l'équilibre, base de la définition de la droite des eaux météoriques (Fig. 7.17). Comme dans la figure précédente, les flèches indiquent la direction de changement de la composition isotopique de la vapeur d'eau qui s'échappe et de la fraction d'eau évaporée restante.

7.5. RELATION ENTRE LES VARIATIONS DE ^2H ET ^{18}O DANS LES EAUX

Si nous supposons simplement que l'évaporation et la condensation dans la nature se produisent à l'équilibre isotopique, la relation entre les valeurs de $^2\delta$ et $^{18}\delta$ des eaux naturelles est déterminée par les fractionnements à l'équilibre $^{2}\epsilon_{v/l}$ et $^{18}\epsilon_{v/l}$. Dans le tableau 7.6 le rapport de ces facteurs est présenté dans la gamme de température de 0–40°C.

[73, 16] ont déterminé une relation entre les valeurs de $^2\delta$ et $^{18}\delta$ des précipitations dans de nombreuses parties du monde:

$$^2\delta = 8 \cdot ^{18}\delta + 10\text{‰} \tag{7.34}$$

Cette relation, présentée sur la Fig. 7.17, est connue sous le nom de Droite des Eaux Météoriques Mondiale (DMM) et est caractérisée par une pente 8 et un interception avec l'axe des ^2H (= la valeur de $^2\delta$ pour $^{18}\delta = 0\text{‰}$). La relation générale pour la DMM est de:

$$^2\delta = s \times ^{18}\delta + d \tag{7.35}$$

où la pente $s = 8$, est expliquée par le rapport entre les fractionnements à l'équilibre de l'hydrogène et de l'oxygène pour le processus de condensation des précipitations (tableau 7.6); d se définit comme l'excès en deutérium (*exces-d*), interception avec l'axe $^2\delta$. Dans plusieurs régions du monde aussi bien que pendant certaines périodes de l'année et même certains orages, la valeur de $^2\delta$ est différente de 10‰, car elle dépend des conditions d'humidité et de température dans la région d'évaporation.

La composition isotopique de la vapeur d'eau au-dessus de l'océan avec $^2\delta = ^{18}\delta = 0\text{‰}$ vs VSMOW est quelque peu supérieure à celle qui aurait dû découler de l'équilibre isotopique avec l'eau:

L'évaporation est un processus hors-équilibre (partiellement cinétique). Toutefois, à partir de la composition observée de la vapeur originelle, la vapeur et les précipitations restent en équilibre

INTRODUCTION

isotopique parce que la formation des précipitations se produit généralement à partir de vapeur à saturation (i.e. vapeur en équilibre physique avec l'eau). En conséquence, les valeurs de $^{18}\delta$ et $^2\delta$ se déplacent le long de la ligne des eaux météoriques (Eq. 7.33).

Dans le Volume 3 (Eaux de Surface), certaines circonstances seront discutées car elles conduisent à des déviations par rapport à la DMM courante. Par exemple, des valeurs plus élevées de d seront occasionnellement observées.

A part cela, les déviations se produisent dans les eaux de surface qui s'évaporent, montrant alors

des pentes de 4 à 5, plutôt que de 8. Si $^2\delta_o$ et $^{18}\delta_o$ dénotent la composition originale d'un échantillon d'eau de surface pris arbitrairement, les valeurs de δ après évaporation sont reliées par:

$$^2\delta - ^2\delta_o \approx 4,5 (^{18}\delta - ^{18}\delta_o) \quad \text{or} \quad \Delta^2\delta \approx 4,5 \Delta^{18}\delta \quad (7.36)$$

(Fig. 7.18). Le re-largage de vapeur d'eau à relativement faible δ dans l'air résulte en une augmentation du δ de l'eau restante, comme illustrée par le modèle de la partie 4.4.5, ici aussi bien pour $^2\delta$ que pour $^{18}\delta$.

8. ABONDANCES NATURELLES DES ISOTOPES RADIOACTIFS DE C ET H

Dans ce chapitre, les deux nucléides, ^{14}C et ^3H , seront traités car ce sont les isotopes les plus importants dans le cycle hydrologique. Le chapitre 12 présente une revue comprenant ces isotopes mais avec des exemples et applications moins détaillés.

8.1. L'ISOTOPE RADIOACTIF DU CARBONE

8.1.1. ORIGINE DU ^{14}C , DÉCROISSANCE ET DEMI-VIE

La présence naturelle de l'isotope radioactif du carbone, ^{14}C ou radiocarbone, a été reconnue en tout premier lieu par [74]. Il se forme naturellement dans la région intermédiaire entre la stratosphère et la troposphère à environ 12 km au-dessus de la surface terrestre au travers de la réaction nucléaire suivante:



Les neutrons thermiques nécessaires sont produits par les réactions entre les protons des rayons cosmiques primaires de très haute énergie et les molécules de l'atmosphère. Le ^{14}C formé s'oxyde alors très rapidement en ^{14}CO , et enfin en $^{14}\text{CO}_2$ qui se mélange avec le CO_2 atmosphérique inactif (Fig. 8.1). Au travers des échanges avec le carbone dissous océanique (primairement du bicarbonate), la plupart des molécules de $^{14}\text{CO}_2$ rejoignent l'océan et entrent dans la composition des organismes marins vivants. Une partie est également assimilée par les plantes terrestres, de telle sorte que tous les autres organismes vivants, végétaux et animaux, contiennent du ^{14}C en concentrations à peu près équivalentes (partie 8.1.3) à celles du CO_2 atmosphérique.

Le ^{14}C décroît selon:

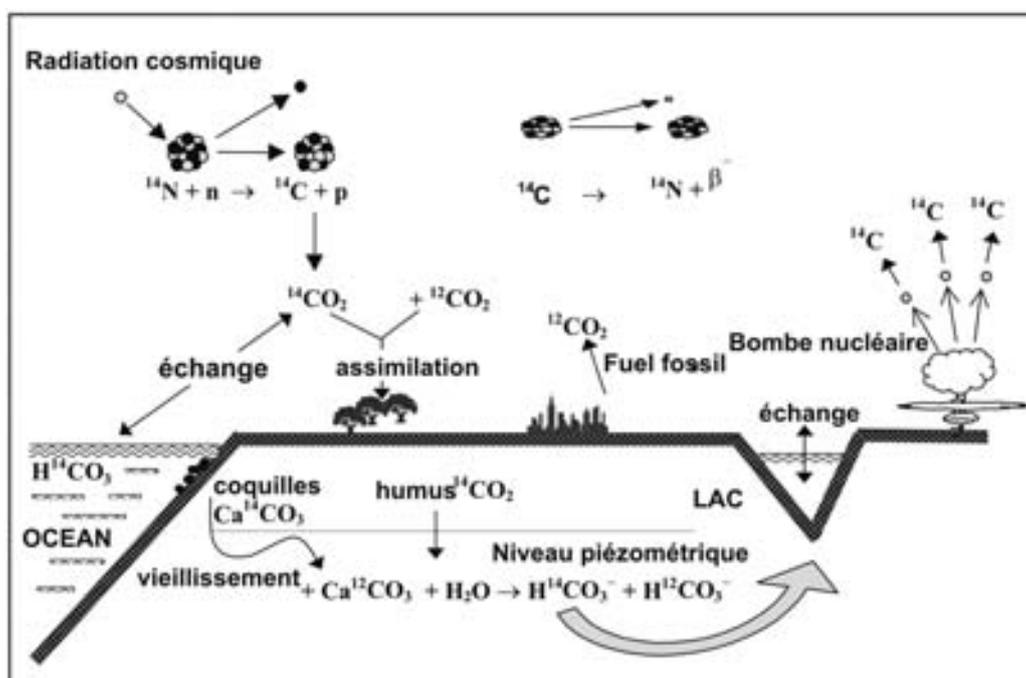


Fig. 8.1. Origine et distribution du ^{14}C dans la nature. La concentration naturelle ^{14}C par la production de neutrons à partir des radiations cosmiques a été influencée par — de façon chronologique — l'addition à l'air de CO_2 sans ^{14}C suite à la combustion de combustibles fossiles et par la production de ^{14}C par les neutrons re-largués lors des réactions de fission et de fusion des explosions nucléaires.

INTRODUCTION

avec une énergie maximale β^- de 156 keV et une période de 5730 ± 40 ans [75] (Fig. 8.2). Originellement la demi-vie était considérée comme étant de 5568 ans, de telle sorte que pendant une décennie ou deux, les déterminations d'âges ^{14}C ont été basées sur une « fausse » période. Plus tard, quand la période exacte a été connue, de nombreux âges ^{14}C avaient déjà été publiés. Ainsi, pour éviter toute confusion, il a été décidé que la période de demi-vie originelle devait être utilisée pour le report des âges ^{14}C . De plus, on s'est aperçu entre temps, que les âges seraient de toute façon erronés même en utilisant le temps de demi-vie correct, parce que des variations naturelles de la teneur en ^{14}C du CO_2 atmosphérique, sont intervenues durant les temps géologiques. Les erreurs dues à ces déviations ont été parfois très importantes.

La calibration ^{14}C , basée sur la teneur mesurée en ^{14}C des cernes d'arbres correspondant à un âge connu exactement, réduit les deux erreurs en une (Sect. 8.1.4).

La production et la distribution du ^{14}C dans la nature se produisent au travers de séries de processus chimiques et biologiques qui sont devenus stationnaires tout au long des temps géologiques. En conséquence, la concentration en ^{14}C dans l'atmosphère, les océans et la biosphère a atteint une

valeur d'état stationnaire qui est restée constante pendant une période géologique donnée, beaucoup plus longue que la durée de vie d'un noyau de ^{14}C . Cette concentration naturelle, $^{14}\text{C}/\text{C}$, est de l'ordre de 10^{-12} , ce qui est équivalent à une activité spécifique d'environ 0,25 Bq/gC (désintégrations par seconde et par gramme de carbone) (partie 5.3).

8.1.2. VARIATIONS ^{14}C ET STANDARD ^{14}C

Trois façons de reporter des activités ^{14}C sont actuellement utilisées, en partie par analogie avec les conventions internationalement reconnues (AIEA) pour les isotopes stables [76, 77].

L'activité *absolue (spécifique)* ^{14}C , qui correspond à la radioactivité ^{14}C (en Bq ou, conventionnellement, en désintégrations par minute (dpm) par gramme de carbone) est donnée par le symbole

$$^{14}\text{A} = \text{nombre de désintégrations par minute (dpm/gC)} \quad (8.3)$$

Il est extrêmement difficile de faire une mesure absolue d'une activité ^{14}C . De plus, la teneur absolue en ^{14}C d'un échantillon n'est généralement pas utile. Ainsi, les activités d'échantillons sont comparées à l'activité d'un standard. En réalité, le nombre d'enregistrements ^{14}C (enregistrements

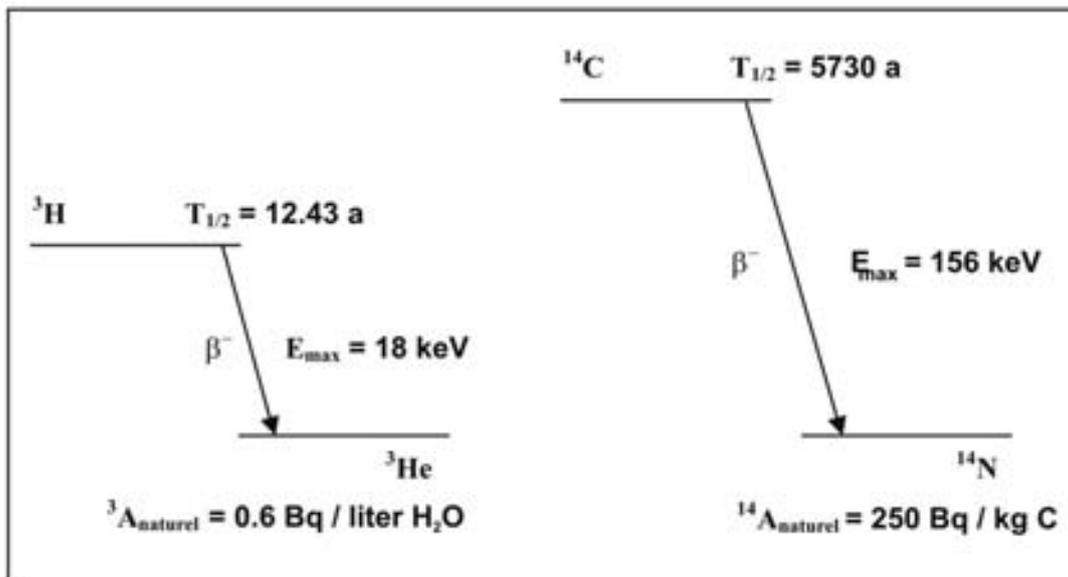


Fig. 8.2. Schémas de décroissance du tritium et du radiocarbone. Ces deux nucléides sont des purs émetteurs β^- . Les activités spécifiques actuelles sont reportées en tant que ^3A et ^{14}A .

β de la décroissance du ^{14}C dans des détecteurs radiométriques tels que les compteurs proportionnels et les compteurs à scintillation liquide, les concentrations radiométriques dans des systèmes SMA) est relié aux nombres de coups par rapport à un standard sous conditions équivalents.

Ceci conduit à un *rapport d'activité* ^{14}C ou un *rapport de concentration* ^{14}C :

$$\begin{aligned} {}^{14}a &= \frac{{}^{14}A_{\text{échantillon}}}{{}^{14}A_{\text{référence}}} = \frac{{}^{14}A}{{}^{14}A_R} = \\ &= \frac{{}^{14}\text{C taux de décroissance de l'échantillon}}{{}^{14}\text{C taux de décroissance de la référence}} \\ &= \frac{{}^{14}\text{C concentration dans l'échantillon}}{{}^{14}\text{C concentration dans la référence}} \end{aligned} \quad (8.4)$$

Parce que, dans le numérateur et le dénominateur des deux dernières fractions, l'efficacité de la détection est annulée car égale pour l'échantillon et le matériel de référence, l'utilisation du rapport ^{14}a est adéquate pour tout type de technique de mesure.

Ainsi donc, le symbole ^{14}A doit être utilisé pour la *teneur en* ^{14}C (radioactivité ou concentration) d'un échantillon, que la méthode analytique appliquée soit la radiométrie ou la spectrométrie de masse (SMA).

Sous conditions naturelles, les valeurs de ^{14}a sont comprises entre 0 et 1. Afin d'éviter d'utiliser des décimales, il est courant de reporter ces valeurs en %, ce qui est équivalent à un facteur 10^{-2} (voir aussi partie 11.5.1). Il est incorrect d'écrire $^{14}a/10^2$ au lieu de ^{14}a .

Dans de nombreux cas, les différences dans les teneurs en ^{14}C entre les échantillons d'une même étude sont faibles. Ainsi, l'usage a été instauré pour tous les champs disciplinaires des isotopes de définir les abondances relatives, telles que la *teneur relative en* ^{14}C (*activité ou concentration*), $^{14}\delta$, et de définir la différence de teneur en ^{14}C entre un échantillon et une référence, comme une fraction de la valeur de référence:

$${}^{14}\delta = \frac{{}^{14}A - {}^{14}A_R}{{}^{14}A_R} = \frac{{}^{14}A}{{}^{14}A_R} - 1 = {}^{14}a - 1 \quad (\times 10^2\%) \quad (8.5)$$

Les valeurs de δ sont des petits nombres et sont donc généralement exprimées en ‰, ce qui est équivalent à un facteur 10^{-3} (cf. partie 4.1).

Dans le Chapitre 7, nous avons vu que lors de n'importe quel processus dans la nature, le fractionnement se produit, non seulement pour les isotopes stables mais également pour les isotopes radioactifs tels que le ^{14}C . Négliger cet effet introduirait une erreur dans la détermination de l'âge, parce que la teneur originelle en ^{14}C du matériau serait différente de celle supposée. Le degré de fractionnement est indiqué par la valeur en $^{13}\delta$ du matériau. Un exemple est fourni par la différence d'âge apparent entre les plantes en C_3 comme les arbres ($^{13}\delta \approx -25\text{‰}$) et les plantes en C_4 comme la canne à sucre ($^{13}\delta \approx -10\text{‰}$), chacune assimilant le même CO_2 atmosphérique. Ainsi, en définissant les activités standard, mais aussi dans nos traitements des données ^{14}C , nous devons normaliser les résultats à la même valeur de $^{13}\delta$. Dans le chapitre 11 nous verrons cela plus en détail. Ici, nous nous baserons simplement sur le fait que, par un accord international, tous les résultats ^{14}C doivent être corrigés d'une déviation de la valeur de $^{13}\delta$ à -25‰ , avec l'exception du Ox1 qui lui, doit être corrigé à -19‰ .

L'*activité standard* ^{14}C ou *concentration* a été choisie pour représenter de façon aussi exacte que possible la teneur en ^{14}C du carbone de plantes croissant naturellement. L'activité standard ^{14}C ne doit pas être, et d'ailleurs n'est pas, égale à l'activité ^{14}C du standard. La définition de l'activité standard ^{14}C est basée sur 95% de l'activité spécifique de l'acide oxalique original NBS (Ox1) pour l'année AD1950 [78]; nous en discuterons davantage ailleurs.

L'*activité* ^{14}C *standard* se définit par :

$$\begin{aligned} {}^{14}A_{\text{standard}}^0 &= 0,95 {}^{14}A_{\text{Ox1}}^0 = 13,56 \pm 0,07 \text{ dpm/gC} \\ &= 0,226 \pm 0,001 \text{ Bq/gC} \end{aligned} \quad (8.6)$$

dpm/gC signifie désintégrations par minute et par gramme de carbone, tandis que l'exposant 0 se réfère au fait que la définition est seulement valide pour l'année 1950.

En raison de l'épuisement de l'acide oxalique original, une nouvelle quantité d'acide oxalique (Ox2)

est disponible pour la distribution par le NIST (i.e. Bureau National des Standards, Etats-Unis).

A partir de mesures précises réalisées par un grand nombre de laboratoires [79], l'activité ^{14}C a été rapprochée de celle du premier Ox1 par:

$$^{14}A_{\text{Ox}2}^0 = (1,2736 \pm 0,0004) ^{14}A_{\text{Ox}1}^0 \quad (8.7)$$

Ces deux activités se réfèrent à AD1950. En conséquence, l'activité standard est:

$$^{14}A_{\text{standard}}^0 = 0,7459 ^{14}A_{\text{Ox}2}^0 \quad (8.8)$$

où les valeurs $^{14}A^0$ pour Ox1 et Ox2 se rapportent à l'activité du matériel en 1950, quel que soit le moment de la mesure.

Des détails sur les procédures de mesure et de calcul sont donnés au Chapitre 11.

Une présentation des échantillons ^{14}C de référence disponibles pour différents composés et âges est donnée dans le tableau 11.5.

8.1.3. REVUE DES VARIATIONS NATURELLES EN ^{14}C

8.1.3.1. CO_2 atmosphérique

Certaines fluctuations se produisent par rapport à l'état stationnaire mentionné dans la partie 8.1.1. En raison des variations d'intensité des rayons cosmiques, et du climat affectant la taille des réservoirs de carbone, la teneur en ^{14}C du carbone atmosphérique n'a pas toujours été identique à celle observée aujourd'hui. Ce phénomène a été observé lors de la mesure de la teneur en ^{14}C des cernes d'arbres (voir Fig. 8.5).

Ces fluctuations n'excèdent pas quelques pourcents sur des périodes relativement courtes, et sont donc de peu d'intérêt pour les hydrologues qui sont généralement confrontés au carbone dissous issu de couvertures végétales variées sur des périodes de temps incertaines et plus longues.

L'augmentation importante du taux de ^{14}C dans l'atmosphère du fait des explosions nucléaires est de plus grande importance pour les hydrologues. Pendant les explosions, ^{14}C (et ^3H) sont produits par des réactions nucléaires identiques à celles responsables de la production naturelle. Dans l'hémisphère Nord, le pic de concentration s'est produit au printemps 1963, atteignant le double de la

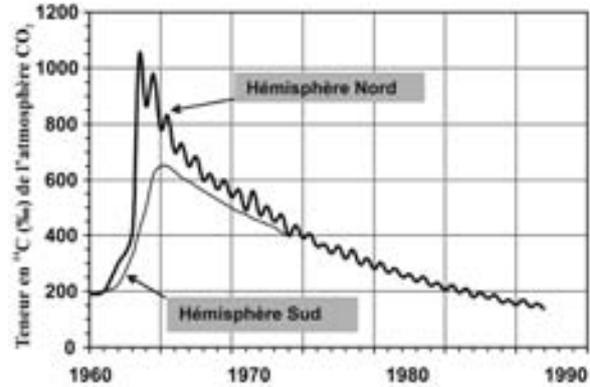


Fig. 8.3. Courbe représentant la teneur naturelle en ^{14}C du CO_2 atmosphérique (données issues du Nordkapp, Norvège, représentatives pour l'hémisphère Nord) (Nydal, com. pers.). Les explosions liées aux essais sur les armes nucléaires depuis les années 50, et particulièrement au début des années 60, ont temporairement augmenté la concentration d'un facteur 2. De par les échanges isotopiques avec les océans, le ^{14}C retrouve lentement sa teneur normale. L'influence dans l'hémisphère sud a été évidemment plus faible. Les variations saisonnières de quelques pourcents pendant la fin des années 60 ont été lissés et éliminés puisqu'elles ne sont pas utilisées en hydrologie, contrairement aux variations du ^3H qui seront discutées plus loin dans ce chapitre.

concentration naturelle (Fig. 8.3). Dans l'hémisphère sud, une augmentation plus graduelle a eu lieu. Ceci est dû au fait que les injections saisonnières de ^{14}C depuis la stratosphère vers la troposphère se produisent en premier dans l'hémisphère Nord, tandis que l'air n'est pas facilement transporté au-dessus de l'Equateur. L'augmentation en ^{14}C s'est donc échappée graduellement aux travers des régions équatoriales vers l'hémisphère Sud.

8.1.3.2. Végétation et sols

Les plus fortes teneurs en ^{14}C ont été progressivement intégrés à la végétation du sol, et sont devenus détectables dans le CO_2 gaz, présent dans le sol, qui joue un rôle majeur dans la formation du carbone inorganique total dissous des eaux souterraines. Par ce biais, « l'effet bombe » a probablement accru la teneur en ^{14}C des eaux souterraines récentes.

Le CO_2 généré dans les sols par la dégradation des restes organiques de plantes et par la respiration racinaire est relativement jeune et donc, contient

à peu près la concentration du ^{14}C atmosphérique ($^{14}a = 100\%$) (Fig. 8.3).

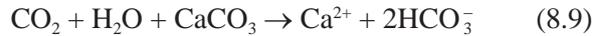
8.1.3.3. Eau de mer et carbonates marins

Parce que l'eau de mer est en échange constant avec l'atmosphère, on pourrait s'attendre à ce que, à l'instar des isotopes stables du carbone, un équilibre isotopique existe entre ces deux réservoirs. Ce n'est pas la cas, en raison du phénomène de remontée de masses d'eau d'âge élevé, depuis les grandes profondeurs. Ceci peut aller jusqu'à des âges de 1500 ans, équivalents à des concentrations en ^{14}C de l'ordre de 85%. En général, dans les eaux marines de surface, les teneurs en ^{14}C observées sont de l'ordre de 95%.

8.1.3.4. Les eaux souterraines

Via les processus d'érosion et de re-sédimentation, les carbonates fossiles composent généralement une partie des sols terrestres. Là, ils peuvent être dissous par l'action du CO_2 du sol qui est dissous par les eaux de pluie qui s'infiltrent. Dans ce processus, le carbone inorganique total dissous des eaux souterraines contient également du ^{14}C [17]. Comme le carbonate est vieux et donc dépourvu de ^{14}C ($^{14}a = 0\%$) — généralement mais pas toujours

(voir Volume 4 sur les Eaux Souterraines) — le bicarbonate produit par la réaction:



aura une teneur en ^{14}C égale à la moitié de celle du CO_2 ($^{14}a = 50\%$) (cf. ^{13}C , Fig. 7.7). L'échange isotopique avec le CO_2 du sol ou le CO_2 atmosphérique conduira à des concentrations plus élevées en ^{14}C de la fraction du carbone inorganique des eaux souterraines récentes, en combinaison avec des teneurs en $^{13}\delta$ plus faibles ou plus élevées respectivement (voir Sect. 7.2). Le niveau accru en ^{14}C du CO_2 atmosphérique depuis 1963 peut marquer les teneurs en ^{14}C de la matière organique des sols et le CO_2 du sol, qui peut parfois excéder la valeur naturelle de l'atmosphère.

8.1.4. DÉTERMINATION DE L'AGE ^{14}C

Connaître le taux de décroissance radioactive (λ ou $T_{1/2}$), l'âge ($T =$ temps passé depuis la mort) d'un échantillon carbonaté, organique ou inorganique, peut être calculé à partir de la mesure de l'activité, ^{14}A , si l'activité ^{14}C au moment de la mort, $^{14}A_{\text{initial}}$, est connue (Eq. 6.7):

$$T = - (T_{1/2}/\ln 2)(^{14}A/^{14}A_{\text{initial}})$$

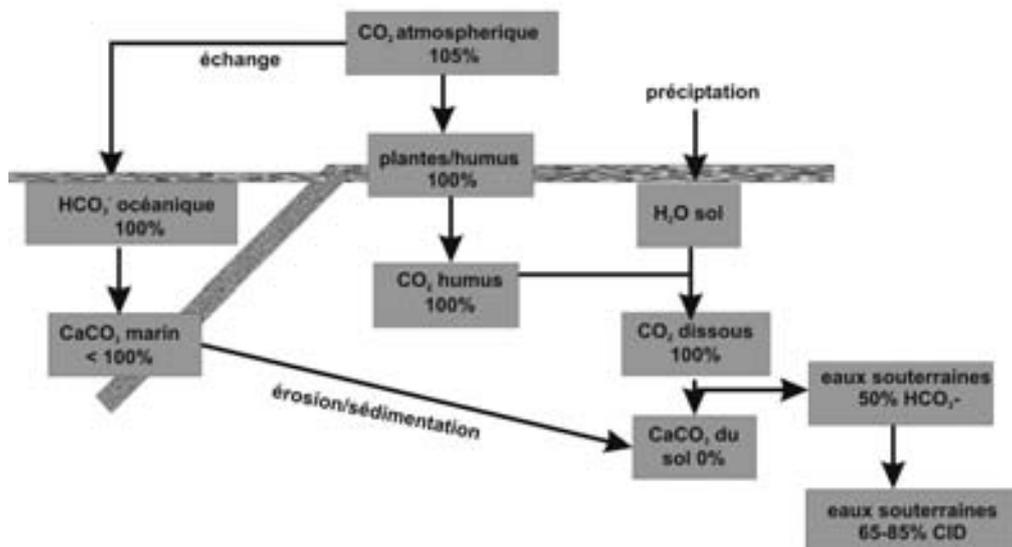


Fig. 8.4. Représentation schématique de la formation de carbone inorganique dissous dans les eaux souterraines. Les pourcentages sont des valeurs de ^{14}a indicatives pour la dissolution des carbonates, qui est le processus le plus fréquent dans la plupart des systèmes hydrogéologiques. La valeur de ^{14}a du HCO_3^- des eaux souterraines de 50% implique des valeurs plus élevées de ^{14}a pour le carbone total dissous, en raison de l'ajout de CO_2 et de l'échange isotopique avec le CO_2 du sol.

Considérant cette équation, 3 quantités doivent être très exactement établies: $T_{1/2}$, $^{14}A^i$ et la valeur propre ^{14}A de l'activité ^{14}C de l'échantillon. Comme expliqué auparavant, la condition que les activités de l'échantillon et de la référence soient déterminées en même temps et sous conditions similaires résulte dans une validation des valeurs ^{14}a pour l'année 1950, i.e. que l'âge obtenu démarre à partir de 1950.

Par convention internationale:

- (1) l'activité initiale égale l'activité standard en AD1950;
- (2) Les activités ^{14}C doivent être normalisées par rapport au fractionnement (échantillons au $^{13}\delta = -25\text{‰}$, Ox1 to -19‰ , Ox2 to -25‰) (voir Chapitre 10);
- (3) Le temps de demi-vie original (Libby) de 5568 doit être utilisé.

Ce résultat dans la relation:

$$T = -\frac{T_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{^{14}A_{\text{échantillon}}}{^{14}A_{\text{standard}}} = -\frac{5568}{0,693} \ln \frac{^{14}A_{\text{échantillon}}}{^{14}A_{\text{standard}}}$$

$$= -8033 \ln ^{14}a_{\text{échantillon}} \quad (8.10)$$

est appelé l'âge ^{14}C conventionnel, age BP de l'échantillon, qui est l'âge « Before Present » (par définition: avant AD1950).

Pour éviter les confusions, la période de demi-vie originelle (conventionnelle) de $T_{1/2} = 5568$ ans est toujours appliquée par des accords internationaux pour les datations en géologie et en archéologie. En hydrologie toutefois, nous appliquerons la vraie période de demi-vie de 5730 ans.

La pratique de l'utilisation des ces âges conventionnels n'est rien d'autre qu'une simplification. Au-delà de l'utilisation de la période de demi-vie « fausse », l'hypothèse d'une teneur constante en ^{14}C de la matière organique vivante est fautive. Toutefois, en appliquant la *courbe de calibration* ^{14}C , i.e. la relation empirique entre les âges conventionnels des cernes d'arbres (jusqu'à 10 000 ans BC) et leurs âges vrais, les deux problèmes sont résolus et les âges ^{14}C sont transformés en âges réels (Fig. 8.5). Les « virgules » de la



Fig. 8.5. Variations de la teneur en ^{14}C du CO_2 atmosphérique dans le passé (courbe supérieure), résultats obtenus à partir des mesures de ^{14}C des cernes d'arbre d'âges précisément connues par un nombre important de laboratoires, et à partir des anneaux de croissance annuelle des coraux [80]. Le paramètre indiquant les déviations par rapport au standard est défini par l'Eq. 11.47. Les données résultent en une courbe de calibration (courbe inférieure), utilisée pour transformer les âges ^{14}C conventionnels en âges vrais [81] (partie 11.5.4.3). La droite dans ce diagramme de calibration représente $y = x$.

courbe de calibration sont dues aux variations naturelles de la teneur en ^{14}C atmosphérique, mentionnées dans la partie 8.1.3. De plus amples détails sur les datations radiocarbones sont donnés par exemple par [82, 83].

8.1.5. DATATION DES EAUX SOUTERRAINES

Dater les eaux en tant que tel n'a aucun sens. Dater les eaux souterraines signifie déterminer l'âge de l'eau souterraine, i.e. le temps écoulé à partir du moment où l'eau devient souterraine, en d'autres termes, depuis son infiltration dans le sol à partir des précipitations ou depuis tout autre type d'eau de surface (rivières, lacs).

En principe, il existe plusieurs méthodes pour calculer ou estimer l'âge des eaux souterraines, basées, par exemple, sur des modèles hydrodynamiques.

miques. Ici, nous discuterons de l'application de la décroissance radioactive.

Le plus important est de connaître la fonction « entrée », i.e. le taux de traceur radioactif qui s'infiltré (dépendant du temps). La molécule d'eau elle-même a un isotope radioactif, le tritium ou ^3H . Ses désavantages sont qu'à la fois l'activité et la demi-vie sont très petites. Les applications possibles seront discutées dans la partie 8.3. Ainsi, nous revenons vers les composés radioactifs dissous, et non plus sur l'eau elle-même. Dans le Chapitre 12, nous discuterons sur l'utilisation possible de plusieurs isotopes radioactifs. Ici, nous nous focaliserons sur le ^{14}C , qui a une période très attractive pour résoudre les problèmes hydrologiques. Il est porté par le carbone inorganique dissous aussi bien que par les molécules organiques dissoutes (DOC).

8.1.5.1. Datation des eaux souterraines avec le DIC

Si les ^{14}a sont connues et si aucun carbone n'entre ou ne s'échappe de l'eau souterraine en fonction du temps, l'âge de l'eau (depuis son infiltration) serait de:

$$T = -8267 \ln \left[\left(\frac{{}^{14}\text{A}}{{}^{14}\text{A}^0_{\text{standard}}} \right) / \left(\frac{{}^{14}\text{A}^i}{{}^{14}\text{A}^0_{\text{standard}}} \right) \right] = -8267 \ln({}^{14}\text{a} / {}^{14}\text{a}^i) \quad (8.11)$$

Il est tentant d'appliquer cette méthode ^{14}C au DIC: l'échantillonnage et les techniques de mesures sont relativement simples et accessibles. Toutefois,

nous devons avertir le lecteur que, pour des raisons géochimiques, obtenir directement les âges des eaux souterraines par l'application de la technique de datation du DIC par le radiocarbone n'est ni simple ni directe.

Le volume 4 de cette série présentera ces divers problèmes. Nous nous limiterons ici à un bref rappel.

L'activité ^{14}C initiale $^{14}\text{A}^{\text{initiale}}$ ($= {}^{14}\text{A}^i$) dans la teneur en carbone inorganique total dissous (DIC) des eaux souterraines qui s'infiltrèrent ne peut pas être simplement prise comme égale à $^{14}\text{A}^0_{\text{standard}}$, comme dans la procédure de calcul des âges conventionnels (Eq. 8.9). L'estimation de la valeur originale réelle $^{14}\text{A}^i$ ou $^{14}\text{a}^i$ des eaux souterraines est plus compliquée.

8.1.5.1.1. L'origine du ^{14}C dans le DIC

En général, la formation du DIC dans les eaux souterraines consiste essentiellement en deux processus: (i) la dissolution de carbonates par H^+ du H_2CO_3 à partir du CO_2 atmosphérique (en régions arides) ou du CO_2 du sol, ou des acides organiques, et (ii) l'échange isotopique avec le CO_2 comme mentionné en Sect. 8.1.3. Les divers modèles sont basés sur le développement du DIC et ses valeurs associées $^{13}\delta$ et ^{14}a .

8.1.5.1.2. Les balances de masse chimique/isotopique

Le concept CO_2 - CaCO_3 proposé initialement par [17] est basé sur le bilan de masse du carbone inorganique (Fig. 8.4) dans un système clos vis-à-vis du CO_2 du sol, du CaCO_3 du sol et de l'eau. Le CaCO_3 est dissous par une part molaire équivalente de CO_2 biogénique ($0,5b$), tandis que un taux additionnel de CO_2 (a) est nécessaire pour stabiliser chimiquement la solution. Pour l'analyse du ^{14}C des eaux souterraines, tous les CO_2 sont extraits de la solution après acidification. La ré-écriture de l'Eq. 8.9 sous une forme plus complexe donne:



ou a et b sont les concentrations respectives de dioxyde de carbone dissous et de bicarbonate. Dans ce contexte simple, la composition chimique de l'eau c'est-à-dire les fractions d'acide carbonique, permettent de déterminer la valeur originelle ^{14}a du mélange entre CO_2 et HCO_3^- :

$$(a + b)^{14}\text{a} = 0,5b {}^{14}\text{a}_l + (a + 0,5b)^{14}\text{a}_g \quad (8.13)$$

où les indices l et g se réfèrent au carbonate solide et CO_2 gaz respectivement. Comme pour la plupart des eaux souterraines le pH est faible, les fractions d'acide carbonique correspondent seulement aux CO_2 (a) et HCO_3^- (b) dissous. Avec les valeurs ^{14}a données dans la Fig. 8.4, le bicarbonate dissous est supposé avoir une teneur en ^{14}C de 50%, tandis qu'une partie additionnelle du CO_2 (avec $^{14}\text{a} = 100\%$) déplace la teneur en ^{14}C du DIC ($= a + b$) vers une valeur quelque peu plus élevée. Cette méthode d'estimation de la teneur en ^{14}C originelle des eaux souterraines, et donc de correction de l'âge apparent de par le fait que $^{14}\text{a}^i \neq 100\%$, est appelée la *correction de dilution chimique* [84, 85].

Avec $^{14}a_i = 0\%$ la teneur originale en ^{14}C du DIC est:

$$^{14}a^i = \frac{a+0.5b}{a+b} \ ^{14}a_g = \frac{a+0.5b}{a+b} \times 100\% \quad (8.14)$$

Le facteur $^{14}a^i/^{14}a_g = ^{14}a^i/^{14}a_0$ est nommé *facteur de dilution* avec une valeur comprise entre 0,5 et 1.

Une approche alternative consiste à considérer la composition en carbone isotopiquement stable du DIC dans les eaux souterraines, à la place de sa composition chimique. Pour le ^{13}C , un bilan de masse similaire à celui du ^{14}C peut être écrit à partir de l'Eq. 8.13:

$$(a+b)^{13}\delta_{\text{DIC}} = 0,5b \ ^{13}\delta_i + (a+0,5b)^{13}\delta_g \quad (8.15)$$

où les indices sont les même que pour l' Eq.8.13. Les corrections *isotopique* et de *dilution chimique* sont alors reliées par [86]:

$$\frac{^{13}\delta_{\text{DIC}} - ^{13}\delta_i}{^{13}\delta_g - ^{13}\delta_i} = \frac{a+0,5b}{a+b} \quad (8.16)$$

avec les expressions respectives des valeurs de $^{14}a^i$ et $^{13}\delta$ en lieu et place de a et b (Eq. 8.14). Numériquement, avec l'utilisation des valeurs de $^{13}\delta$ et ^{14}a des Figs. 7.7. et 8.4, une fraction de 20% de CO_2 dissous dans les eaux souterraines conduit à des valeurs $^{13}\delta$ et $^{14}a^i$ de $-14,6\%$ et 60% , respectivement.

8.1.5.1.3. Echange isotopique en système ouvert

Dans un système ouvert, les valeurs de $^{13}\delta$ et ^{14}a peuvent évoluer dans le temps par échange isotopique du DIC ainsi formé et le CO_2 environnant qui peut être du CO_2 du sol ou atmosphérique dans la zone non saturée. En principe, les valeurs changent en parallèle vers une situation d'équilibre isotopique entre le DIC et le CO_2 , de telle façon que les valeurs de ^{14}a et $^{13}\delta$ soient couplées par:

$$\frac{^{14}a_{\text{ex}} - ^{14}a_0}{^{14}a_{\text{eq}} - ^{14}a_0} = \frac{^{13}\delta_{\text{ex}} - ^{13}\delta_0}{^{13}\delta_{\text{eq}} - ^{13}\delta_0} \quad (8.17)$$

où les indices ex, eq et 0 se réfèrent, respectivement, à la valeur actuelle après échange isotopique, à l'ultime valeur quand l'équilibre isotopique avec le CO_2 environnant est atteint, et à la valeur originale après dissolution en système

fermé. La combinaison de la correction de dilution isotopique et des corrections d'échange ont été utilisées par de nombreux auteurs [87–90]. Toutefois, les conditions chimiques et géochimiques en milieu souterrain sont si compliquées que les modèles ci-dessus constituent des approches raisonnables mais ne peuvent pas être considérés comme des méthodes de corrections précises.

Sous climat tempéré avec des sols à couverture végétale, les valeurs de $^{13}\delta_{\text{DIC}}$ et $^{14}a_{\text{DIC}}$ observées sont généralement dans la gamme de -11 à -14% et 65 à 85% , respectivement.

8.1.5.2. Datations des eaux souterraines avec le DOC

Des essais ont été effectués pour déterminer les âges des eaux souterraines, i.e. le temps écoulé depuis l'infiltration, par la voie de la datation de la fraction en *carbone organique dissous (COD)* des échantillons d'eau. Basée sur leur solubilité dans des solutions acides spécifiques, les composés organiques solubles et donc mobiles sont subdivisés en *acides fulviques* (solubles pour les pH bas) et *acides humiques*. Ces molécules organiques, provenant de la décomposition de la matière organique, sont relativement résistantes à des dégradations postérieures.

Nous sommes aussi confrontés ici au problème d'assigner une valeur $^{14}a^i$ aux eaux récemment infiltrées. [91] concluent que seule la fraction fulvique se forme avec certitude dans le sol et est donc susceptible de produire des âges ^{14}C fiables, en se basant sur une valeur de $^{14}a^i$ de l'ordre de $85 \pm 10\%$. Cette gamme de valeur dépend de l'âge moyen de la matière organique du sol dans la zone de recharge, qui peut être de plusieurs centaines d'années.

8.2. RELATIONS ENTRE LES VARIATIONS ^{13}C ET ^{14}C

Une présentation des valeurs utiles de ^{14}C (^{14}a en %) et teneurs en ^{13}C ($^{13}\delta$ en ‰) dans les réservoirs intéressants pour le cycle hydrologique est donnée sur la Fig. 8.6.

Les valeurs sont principalement indicatives et n'excluent pas des déviations. La figure est une synthèse des discussions ci-dessus, représentées schématiquement sur les Figs. 7.5, 7.7 et 8.4.

Une attention particulière, sur cette figure, doit être portée au carbonate marin. Accidentellement, les valeurs de ^{14}a observées pour la végétation et le carbonate marin sont presque égales. Ceci est dû au fait qu'il existe deux processus qui s'annulent l'un l'autre : (i) en commençant par la matière organique du sol avec un $^{13}\delta$ d'environ -25% et $^{14}a = 100\%$ (par définition, cf. partie 7.1.2), la différence en $^{13}\delta$ entre la couverture végétale et le carbonate marin (via le CO_2 atmosphérique) d'environ 25% nécessite que l'activité ^{14}a de cette dernière soit supérieure de 5% ($= 2 \times 25\%$); (ii) la remontée d'eaux profondes avec des âges jusqu'à 1500 ans produit généralement un appauvrissement de la surface des eaux océaniques (accidentellement) d'également environ 5% .

8.3. L'ISOTOPE RADIOACTIF DE L'HYDROGENE

8.3.1. ORIGINE DU ^3H , DÉCROISSANCE ET DEMI-VIE

L'isotope radioactif de l'hydrogène, ^3H (tritium ou T), se forme (tout comme le ^{14}C) à partir d'une

réaction nucléaire entre l'azote de l'atmosphère et des neutrons thermiques [74]:



Le ^3H ainsi formé entre dans le cycle hydrologique après oxydation en $^1\text{H}^3\text{HO}$ (Fig. 8.7). Il décroît finalement selon :



avec $E_{\beta\text{max}} = 18 \text{ keV}$ et une demi-vie de 12,430 ans [92] (Fig. 8.2).

Selon une ré-évaluation récente [93], une valeur nettement préférable est celle de 4500 ± 8 jours (équivalente au 12,32 ans; cette dernière valeur est utilisée dans ce texte).

8.3.2. LES ACTIVITÉS ET LE STANDARD ^3H

Parce que la réaction nucléaire (Eq. 8.18) a une plus faible probabilité de se produire que la réaction (Eq. 8.1) et parce que le temps de résidence du ^3H dans l'atmosphère est plus faible que celui

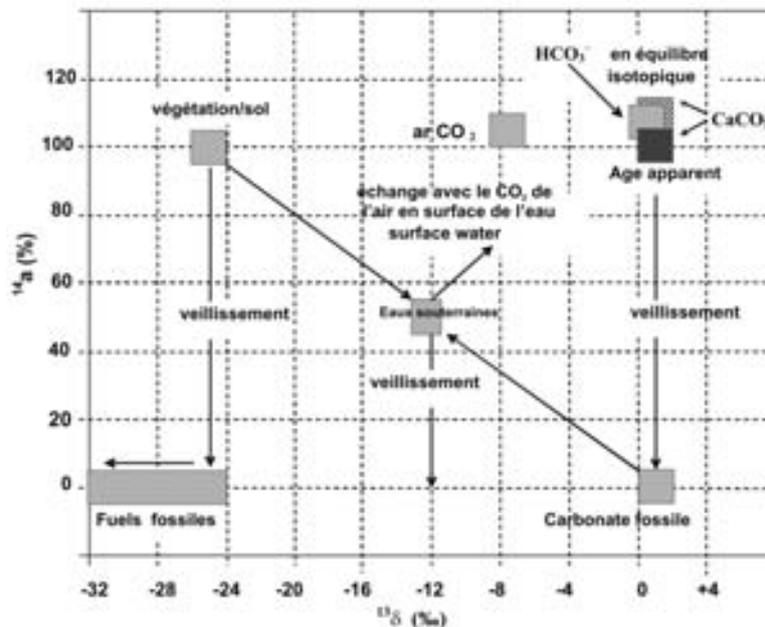


Fig. 8.6. Représentation schématique de la relation entre les variations en ^{13}C et ^{14}C dans la nature. Les valeurs des eaux souterraines sont expliquées dans les Figs. 7.7 et 8.5. Les valeurs des bicarbonates et carbonates solides (pointillés verticaux) marins dans le cas d'un équilibre isotopique avec le CO_2 atmosphérique ne sont pas observées dans les océans. Les remontées d'eaux profondes relativement anciennes (1500 ans) produisent un léger appauvrissement en ^{14}C des eaux de surface. L'âge apparent de cette eau – et par conséquent du carbonate marin formé dans cette eau (ligne pointillée horizontale) – est d'environ 400 ans (équivalent à $5\%^{14}\text{C}$).

du ^{14}C , la concentration en ^3H naturel dans l'air est beaucoup plus faible que celle du ^{14}C . Les abondances naturelles en ^3H sont soit présentées en tant qu'activités spécifiques (en Bq par litre d'eau) ou en Unités Tritium (UT), cette dernière étant par définition équivalente à une concentration de $^3\text{H}/^1\text{H} = 10^{-18}$ (1 UT = 3,19 pCi/L = 0,118 Bq/L) (partie 4.3).

Pour le ^3H , comme pour le ^{14}C , il est extrêmement difficile de déterminer les activités spécifiques absolues. Les activités Tritium sont donc reliées à un échantillon d'eau de référence qui est mesuré dans les mêmes conditions. Pour cela, l'AIEA et le NIST (antérieurement NBS) ont un standard tritium disponible NBS-SRM 4361 de 11 100 TU du 3 septembre, 1978 [92]. Après avoir été comparées à ce standard, les concentrations en ^3H sont reportées en valeurs absolues (^3A in TU), corrigées de la décroissance depuis le prélèvement de l'échantillon.

8.3.3. VARIATIONS NATURELLES EN ^3H

En conditions naturelles non perturbées, la concentration en ^3H dans les précipitations est d'environ 5 UT, ce qui est équivalent à une activité spécifique d'à peu près 0,6 Bq/L [94].

A la suite des essais sur les armes nucléaires au début des années 60, la teneur en ^3H des précipitations a temporairement augmenté d'un facteur 1000 dans l'hémisphère nord (Fig. 8.8). Depuis 1963, cette teneur extrême en ^3H a décliné généralement jusqu'à des valeurs naturelles en hiver et environ deux fois les teneurs naturelles en été.

Une grande partie du ^3H (et également du ^{14}C) produit par les explosions nucléaires a été injectée dans la stratosphère et retourne dans la troposphère chaque année au printemps et au tout début de l'été. Ceci cause les variations saisonnières à la fois en ^3H et ^{14}C , variations plus prononcées pour le premier, parce que le temps de résidence de H_2O auquel ^3H est couplée dans l'atmosphère est très faible (de l'ordre de quelques semaines).

La probabilité de contamination des eaux souterraines récentes par du ^3H d'origine thermonucléaire empêche la datation simple des eaux par la mesure du taux de décroissance du ^3H . Néanmoins, les données ^3H peuvent souvent être utilisées pour déterminer les dates ante quem ou post quem. Par exemple, une eau d' $^3\text{A} < 5$ UT doit avoir un temps de résidence de plus de 40 ans; les eaux ayant une $^3\text{A} > 20$ UT sont datées d'après 1961. L'utilisation du traceur ^3H sera discutée plus loin dans le Volume 4 de cette série.

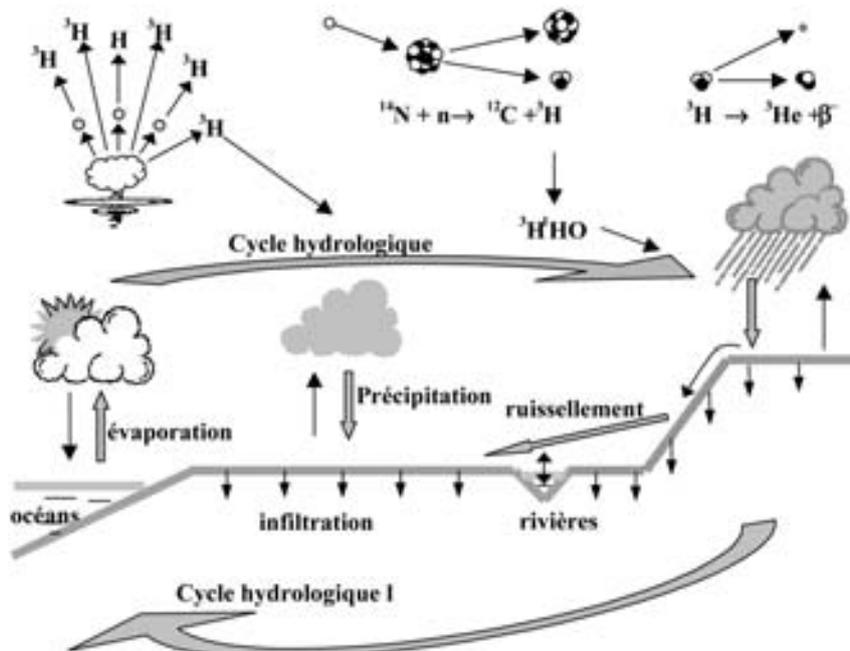


Fig. 8.7. Origine et distribution du ^3H dans la nature. Contrairement au ^{14}C , le renouvellement du ^3H est très rapide, sauf quand il est fixé dans les glaces ou dans les eaux souterraines.

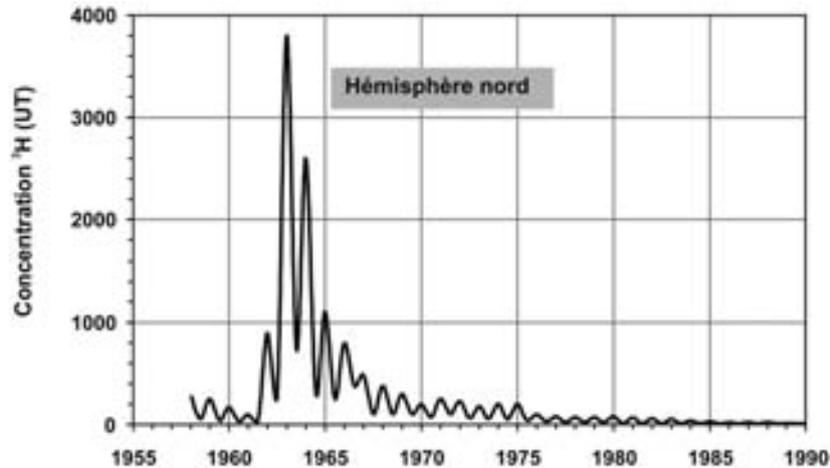


Fig. 8.8. Courbe lissée représentant la teneur moyenne en ^3H des précipitations au-dessus de la surface continentale de l'hémisphère Nord.

8.4. COMPARAISON DES VARIATIONS EN ^3H ET ^{14}C

8.4.1. RELATION ENTRE ^3H ET ^{14}C DANS L'ATMOSPHERE

En premier lieu, nous allons comparer les courbes montrant les variations en ^{14}C et ^3H du CO_2 et de l' H_2O atmosphériques, respectivement (Figs. 8.3 et 8.8), parce qu'ils donnent des informations essentielles sur le cycle global du carbone et sur le cycle de l'eau. Les principales différences sont les suivantes.

- (1) Les effets du ^{14}C et du ^3H thermonucléaires sont beaucoup plus prononcés pour les teneurs atmosphériques du ^3H parce que la concentration naturelle en ^3H est beaucoup plus faible;
- (2) Le retour aux conditions naturelles est plus rapide pour le ^3H que pour le ^{14}C , parce que le temps de renouvellement de l'eau dans l'atmosphère depuis l'évaporation des eaux océaniques jusqu'aux précipitations est très faible (de l'ordre de quelques semaines) alors que l'échange de CO_2 entre l'atmosphère et les eaux de l'océan est beaucoup plus lent (de l'ordre de quelques années);
- (3) Pour les mêmes raisons, le ^{14}C montre de beaucoup plus faibles amplitudes saisonnières que le ^3H ; la conséquence pour ce dernier est que, sous climat tempéré, pour lequel l'infiltration majeure des pluies se produit

pendant la saison hivernale, les eaux souterraines montrent rarement les teneurs élevées en ^3H observées dans les précipitations depuis les années 1960;

- (4) L'augmentation du ^{14}C depuis 1960 dans l'air au-dessus de l'hémisphère sud est moins prononcée que celle au-dessus de l'hémisphère Nord, du fait que la majorité des tests nucléaires ont eu lieu au Nord, et que de plus, l'air n'est pas aisément transporté au travers de l'équateur; pour le ^3H , les conséquences sont que la courbe équivalente pour l'hémisphère Sud est très différente: elle est moins régulière et montre un maximum de 30 TU autour des années 1963–65 avec des pics occasionnels jusqu'à 80 TU, et une lente décroissance vers le niveau naturel (5 TU) aujourd'hui;
- (5) Le ^{14}C est utilisé pour calibrer les modèles sur le cycle global du carbone, indiquant les temps d'échanges (et de transition) du CO_2 (additionnel) entre l'air et l'eau; le ^3H est utilisé en océanographie, pour mettre en évidence l'importance des mouvements verticaux et des flux latéraux des eaux.

8.4.2. RELATION ENTRE ^3H ^{14}C DANS LES EAUX SOUTERRAINES

Nous avons déjà souligné dans notre discussion que l'apparition du ^{14}C et du ^3H dans les eaux souterraines ne doit pas conduire à l'idée que, en utilisant ces isotopes, nous sommes capables de

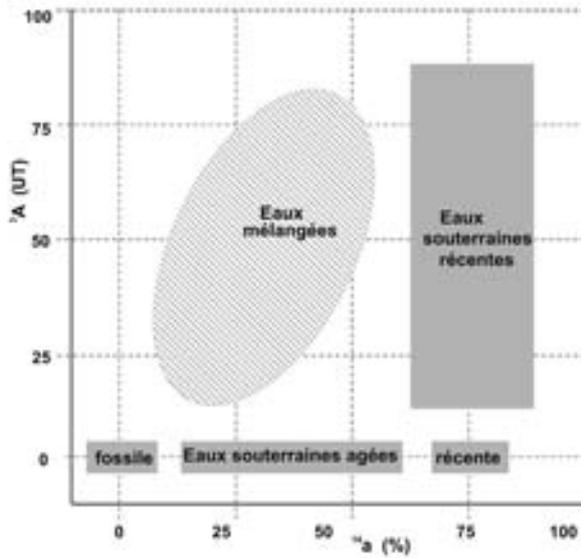


Fig. 8.9. Représentation schématique des relations entre les teneurs en ^{14}C et ^3H dans les eaux souterraines. Le schéma est juste indicatif et sert à donner une impression générale. La terminologie est discutée dans le texte.

mesurer simplement l'âge des *eaux souterraines*, i.e. la période de temps écoulée depuis l'infiltration de l'eau.

Le principal obstacle est la valeur isotopique inconnue au temps zéro, au moment de l'infiltration, pour le ^3H aussi bien que pour le ^{14}C . Toutefois, le ^{14}C et le ^3H ensemble offrent de façon sûre la possibilité de mettre des limites aux *âges absolus*, en particulier si on les combine avec des preuves hydrogéologiques et hydrochimiques.

Déterminer des *âges relatifs* (i.e. les différences d'âges entre des échantillons voisins) est moins compliqué, au moins si la chimie montre l'absence de processus souterrains –tels que la dissolution de carbonates, la décomposition de matière organique (ancienne), et de façon certaine de mé-

langes d'eaux différentes- qui pourraient influencer la composition isotopique du carbone. Dans ce cas, la différence d'âges entre des échantillons d'eaux prélevés à deux endroits géographiques k et $k+1$ s'exprime ainsi:

$$\Delta T = 8270 \ln \frac{{}^{14}a_{k+1}}{{}^{14}a_k} \quad (8.20)$$

où $8270 = (\ln 2)/T_{1/2}$ ans. D'un point de vue qualitatif, des conclusions quelque peu approximatives peuvent être rendues à partir des données isotopiques. Par exemple, si l'échantillon d'eau montre une activité ^3H mesurable (supérieure à 1 UT), l'eau est *sub-récente*, i.e. inférieure à 50 ans, ou correspond à un mélange d'eau récente et ancienne, ou enfin, contient un ajout d'un certain pourcentage d'eau récente. Avec des teneurs non mesurables en ^{14}C et ^3H , l'eau est certainement âgée de plusieurs dizaines de milliers d'années. Si l'eau est très récente, la teneur en ^{14}C doit être proche ou supérieure à 100%, parce que le CO_2 du sol contient probablement du ^{14}C thermonucléaire.

Le volume 4 de cette série est tout particulièrement dévolu à ces problèmes et (im)possibilités.

Une synthèse simplifiée et générale est donnée sur la Fig. 8.9. Avec les *eaux récentes*, nous nous référons aux eaux qui se sont infiltrées depuis quelques dizaines d'années. Les *eaux souterraines jeunes* peuvent avoir n'importe quel âge compté en centaines d'années, les *eaux souterraines anciennes* en plusieurs milliers d'années. Enfin, le terme *très ancien* se réfère également aux eaux souterraines fossiles qui ne contiennent plus de ^3H et ^{14}C et sont âgées de plusieurs dizaines de milliers d'années. Les eaux qui ont des teneurs relativement élevées en ^3H et plus faibles en ^{14}C que les eaux récentes sont probablement des mélanges d'eaux jeunes et anciennes.

9. CHIMIE DE L'ACIDE CARBONIQUE DANS L'EAU

9.1. INTRODUCTION

Dans l'étude de la composition isotopique du carbone de l'eau, que cela concerne les eaux douces ou salées, une complication intervient de par le fait que le carbone inorganique total dissous se rapporte toujours à plus d'un composé, avec de surcroît des interactions avec le CO₂ gaz et le carbonate de calcium solide. En fait, nous allons traiter des composés et équations suivants :

- CO₂ gaz (occasionnellement noté CO_{2g}) avec une pression partielle P_{CO₂}
- CO₂ dissous (noté CO_{2aq})
- acide carbonique dissous, H₂CO₃ avec $a = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_2\text{aq}]$
- bicarbonate dissous, HCO₃⁻ avec $b = [\text{HCO}_3^-]$
- carbonate dissous, CO₃²⁻ avec $c = [\text{CO}_3^{2-}]$
- carbone inorganique total dissous, DIC, avec $C_T = a + b + c$
- carbonate solide, CaCO₃ (occasionnellement noté *s*)

L'ambiguïté de l'utilisation des isotopes du carbone se réduit maintenant à deux observations:

- (1) D'une part, seule la composition isotopique d'un composé unique en relation avec un autre composé a une valeur géochimique ou hydrologique. Nous avons vu un exemple de cette affirmation lors de la discussion sur la composition isotopique en carbone des eaux souterraines, pour le ¹³C aussi bien que pour le ¹⁴C (Figs. 7.7 et 8.4). En d'autres termes: un facteur de fractionnement est une quantité physico-chimique fondamentale seulement si ce taux représente un rapport entre deux rapports isotopiques de composés simples. Par exemple:

$$^{13}\alpha_{a/b} = ^{13}R_a / ^{13}R_b \quad \text{et} \quad ^{13}\alpha_{c/b} = ^{13}R_c / ^{13}R_b \quad (2)$$

- (a) D'autre part, la composition isotopique en carbone d'un mélange de composés est nécessaire dans les bilans de masse. Par exemple, si le CO₂ ou le CaCO₃

sont extraits d'une solution de carbone dissous, ou pour les estuaires d'un mélange «eaux douces-eaux salées», le bilan de masse global en ¹³C doit être pris en compte. Dans ce chapitre, quelques exemples seront donnés.

- (b) Mesurer la composition isotopique en carbone d'une solution revient plutôt à extraire le CO₂ total de l'échantillon après acidification, que des divers composés de la solution.

Pour le passage essentiel du ¹³δ du carbone total dissous aux ¹³δ des composés uniques, et inversement, il est nécessaire d'avoir la chimie du carbone inorganique, i.e. du carbone inorganique total dissous.

Une fois les différentes concentrations des espèces en solution connues — et qui seront déduites dans les prochaines parties — le bilan de masse en ¹³C est:

$$\begin{aligned} & ([\text{CO}_2\text{aq}] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]) ^{13}R_{DIC} \\ &= [\text{CO}_2\text{aq}] ^{13}R_{\text{CO}_2\text{aq}} + [\text{H}_2\text{CO}_3] ^{13}R_{\text{H}_2\text{CO}_3} \\ &+ [\text{HCO}_3^-] ^{13}R_{\text{HCO}_3} + [\text{CO}_3^{2-}] ^{13}R_{\text{CO}_3} \end{aligned} \quad (9.1)$$

ou, en insérant les symboles des divers composés mentionnés précédemment et en combinant les concentrations en CO_{2aq} et en acide carbonique, H₂CO₃, ce dernier étant une fraction très petite et donc négligeable, la composition isotopique du carbone total dissous ($C_T = a + b + c$) est:

$$^{13}R_{C_T} = \frac{aR_a + bR_b + cR_c}{C_T} \quad (9.2)$$

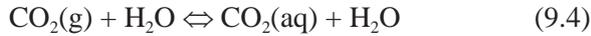
et inversement, en insérant les facteurs de fractionnement propres tels que mentionnés avant:

$$^{13}R_b = \frac{C_T ^{13}R_{C_T} - a\alpha_{a/b} - c\alpha_{c/b}}{b} \quad (9.3)$$

Les paragraphes suivants seront consacrés à l'analyse de la composition chimiques d'eaux carbonatées.

9.2. LES EQUILIBRES DE L'ACIDE CARBONIQUE

En présence de CO₂ gaz, le CO₂ dissous échange avec le CO₂ gaz:

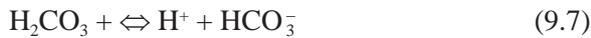


ou g et aq se réfèrent aux phases gaz et dissoutes respectivement. Bien que la concentration en CO₂(aq) soit largement supérieure à celle de H₂CO₃ dissous (d'un facteur de 10³), nous noterons la concentration de tous les CO₂ dissous par [H₂CO₃]. La condition d'équilibre entre les phases est quantifiée par la *solubilité molaire* K_o (Loi de Henry):

$$K_o = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{P_{\text{CO}_2}} \quad (9.6)$$

ou la pression partielle du CO₂ atmosphérique P_{CO₂}, est exprimée en atm, K_o est la solubilité molaire en mol L⁻¹ atm⁻¹, et [H₂CO₃] est la concentration en CO₂ dissous en mol/kg d'eau.

H₂CO₃ se dissocie en eau selon



et



ou les conditions d'équilibre sont quantifiées par les *constantes de dissociation ou d'acidité*:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (9.9)$$

et

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (9.10)$$

Enfin, la dissociation de l'eau obéit à la condition d'équilibre suivante

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (9.11)$$

Ici nous devons préciser que, bien que l'ion hydrogène, H⁺, soit communément hydraté pour former H₃O⁺, nous écrirons l'ion hydrogène en tant que H⁺ puisque la structure hydratée n'est pas prise en compte dans les modèles chimiques.

La concentration en [H⁺] est généralement donnée au travers de la valeur du pH, définie comme son logarithme inverse:

$$\text{pH} = -^{10}\log[\text{H}^+] \quad (9.12)$$

La concentration totale en carbone inorganique dissous (= carbone total, également notée par ΣCO₂ ou ΣC ou DIC) est définie comme:

$$C_T = [\text{CO}_2(\text{aq})] + [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] \\ = a + b + c \quad (9.13)$$

L'*alcalinité* est une quantité pratique, déduite de la conservation de l'électroneutralité des solutions ou les concentrations en ion-métal (Na, Ca, Mg) et le pH sont constants:

$$A_T = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] + [\text{autres anions ou acides faibles}] \quad (9.14)$$

Dans laquelle les concentrations en d'autres acides faibles peuvent être incluses pour obtenir une plus grande précision, tels que les acides humiques dans les eaux douces ou les borates, [B(OH)₄⁻] dans l'eau de mer.

En conditions naturelles, [H⁺] et [OH⁻] sont négligeables par comparaison aux concentrations des espèces carbonatées. La somme des concentrations en acides faibles et en ions alcalins, déterminée par une titration acide, référencée en tant qu'alcalinité totale, équivaut donc presque à l'*alcalinité des carbonates* définie par:

$$A_c = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = b + 2c \quad (9.15)$$

Si l'eau contient Ca²⁺ (ou Mg²⁺) et des carbonates ou si elle est en contact avec de la calcite, alors l'équilibre de dissociation de la calcite affecte la chimie du carbone:



où les concentrations sont limitées par le produit de solubilité:

$$K_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] \quad (9.17)$$

9.3. LES CONSTANTES D'EQUILIBRE

Fondamentalement, toutes les valeurs de solubilité et constantes de dissociation sont dépendantes de la température. Toutefois, les valeurs de K dé-

pendent aussi des concentrations en solutés, parce que la formation d'ions complexes entre les ions carboniques et les ions et molécules dans la solution empêche les molécules et les ions de prendre part aux réactions d'équilibre thermodynamique. Ainsi, dans l'équation thermodynamique, les concentrations doivent être remplacées par leurs *activités*, qui sont plus faibles. La *constante de solubilité thermodynamique* est:

$$K_0 = \frac{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{\gamma_a [\text{H}_2\text{CO}_3]}{P_{\text{CO}_2}} \quad (9.18a)$$

où en général, les *coefficients d'activité* $\gamma < 1$ ($\gamma = 1$ pour une *solution idéale*, i.e. avec des concentrations en solutés nulles ou une force ionique nulle).

Dans les solutions non idéales d'eaux marines ou de saumures, il est plus pratique de décrire les relations entre les concentrations réelles et les concentrations mesurables par la *constante de solubilité apparente* :

$$K'_0 = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{P_{\text{CO}_2}} = \frac{K_0}{\gamma_a} \quad (9.18b)$$

Les constantes *thermodynamique* et d'*acidité apparente (dissociation)* des première et seconde dissociations de l'acide carbonique (Eqs. 9.6, 9.9 et 9.10) sont maintenant reliées par:

$$K_1 = \frac{a_{\text{H}} a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{H}_2\text{CO}_3}} = \frac{\gamma_{\text{H}} [\text{H}^+] \gamma_b [\text{HCO}_3^-]}{\gamma_a [\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad (9.19a)$$

et

$$K'_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{\gamma_a}{\gamma_{\text{H}} \gamma_b} K_1 \quad (9.19b)$$

et, par rapport à la deuxième constante de dissociation:

$$K_2 = \frac{a_{\text{H}} a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}} = \frac{\gamma_{\text{H}} [\text{H}^+] \gamma_c [\text{CO}_3^{2-}]}{\gamma_b [\text{HCO}_3^-]} \quad (9.20a)$$

et

$$K'_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{\gamma_b}{\gamma_{\text{H}} \gamma_c} K_2 \quad (9.20b)$$

La définition tient aussi compte que dans la réalité, à la place de $[\text{H}^+]$, le pH est mesuré à l'aide d'une série de solutions tampons. Ainsi, dans ces équations, $[\text{H}^+]$ doit être remplacé par $10^{-\text{pH}}$.

Pour comparer les eaux douces et les eaux salées, les différences dans les première et deuxième constantes de dissociation de l'acide carbonique — K_1 et K_2 pour l'eau douce, et K'_1 et K'_2 pour l'eau de mer — et les conséquences qui s'en suivent — apparaîtront de manière spectaculaire.

Pour des raisons pratiques, les valeurs des constantes de dissociation sont généralement données par:

$$\text{p}K = -\log K \quad \text{ou} \quad K = 10^{-\text{p}K} \quad (9.21)$$

Les valeurs de K_0 , K_1 et K_2 pour les eaux douces (solution idéale) et les eaux salées en tant que fonction de la température et de la salinité des eaux, seront discutées dans le paragraphe suivant et décrites en Figs. 9.1–9.4.

9.3.1. SOLUTIONS IDEALES

La plupart des eaux douces peuvent être considérées comme des solutions idéales (extrapolation à une force ionique de zéro). Les valeurs pour une gamme de température de 0 à 40°C et une gamme de salinité de 0 à 40‰ sont indiquées sur les Figs. 9.1 à 9.4 et le tableau 9.1 (colonne ombrée de gauche). Les données classiques de Harned et al. sont pratiquement égales à celles rapportées par [95] pour les eaux douces (à S = 0‰):

$$\text{p}K_0 = -2622,38/T - 0,0178471T + 15,5873 \quad (9.22)$$

[96]

$$\text{p}K_1 = 3404,71/T + 0,032786T - 14,8435 \quad (9.23)$$

[96]

$$\text{p}K_2 = 2902,39/T + 0,02379T - 6,4980 \quad (9.24)$$

[97]

$$\ln K_w = 148,9802 - 13847,26/T - 23,6521 \ln T \quad (9.25)$$

[98]

avec la *température absolue* $T = t(^{\circ}\text{C}) + 273,15 \text{ K}$.

9.3.2. L'EAU DE MER

La concentration en sels de l'eau de mer est définie par la *salinité*, donnée en g/kg d'eau de mer, ou en ‰. Les meilleures données ont sans doute été rapportées par [95]; ces valeurs pour une gamme de température de 0 à 40°C et une gamme de salinité de 0 à 40‰ sont indiquées sur les Figs. 9.1 to 9.4 et le tableau 9.1 (colonne ombrée de droite). Les valeurs de l'eau de mer (à $S = 35‰$) sont pratiquement égales aux valeurs publiées par [99, 100], reportés par [101]:

$$\begin{aligned} \ln K_o' &= -60,2409 + 9345,17/T \\ &+ 23,3585 \ln(0,01T) + S [0,023517 \\ &- 0,023656 (0,01T) + 0,0047036 (0,01T)^2 \end{aligned} \quad (9.26)$$

$$\begin{aligned} pK_1' &= 3670,7/T - 62,008 + 9,7944 \ln T \\ &- 0,0118 S + 0,000116 S^2 \end{aligned} \quad (9.27)$$

$$pK_2' = 1394,7/T + 4,777 - 0,0184 S + 0,000118 S^2 \quad (9.28)$$

(K_o' : [99]), (K_1' , K_2' : [100], reporté par [101].

Les valeurs de *salinité* S sont reliées à la *chlorinité* originellement utilisée, i.e. la concentration en chlorures (+bromures et iodures, également données en g/kg ou ‰), par:

$$S = 1,80655 Cl \quad (9.29)$$

Le produit de solubilité du carbonate de calcium diffère pour les deux types cristallins, calcite et aragonite. Les Figs. 9.5 et 9.6 montrent ces valeurs pour des températures et des salinités spécifiques.

9.3.3. EAUX SAUMATRES

Les grandes différences entre K et K' , i.e. les effets importants des concentrations en sels sur les constantes d'acidité (Fig. 9.4), impliquent un caractère chimique entièrement différent des eaux douces et des eaux salées, comme cela va être illustré dans les prochains paragraphes. Les constantes d'acidité pour l'eau douce avec une salinité nulle et pour l'eau de mer ont été très étudiées expérimentalement. Le problème reste le traitement adéquat des eaux possédant de très faibles concentrations en sels. Afin d'obtenir les valeurs de K' réelles, les valeurs de K doi-

vent être corrigées avec l'aide de la théorie de Debye-Hückel applicable pour des eaux de faibles concentrations. Le traitement de solutions non idéales est illustré ici en considérant des eaux douces avec des concentrations en sels dissous inférieures à environ 400 mg/L [102].

La mesure de la concentration en sels correspond à la force ionique (I) de l'eau. Elle peut être approchée par:

$$I \cong 2,5 \times 10^{-5} S \quad (9.30)$$

Où S est la concentration en sels en mg/L. Les valeurs approchées des deux constantes d'acidité sont alors:

$$pK_1' = pK_1 - \frac{0,5\sqrt{I}}{1+1,4\sqrt{I}} \quad \text{et} \quad pK_2' = pK_2 - \frac{2\sqrt{I}}{1+1,4\sqrt{I}} \quad (9.31)$$

Les valeurs des constantes d'acidité publiées par [95] sont dérivées des considérations ci-dessus sur les solutions non-idéales, et prenant en compte une série de composés différents. Les jeux de données pour des températures et des salinités variées sont présentés plus loin sur le tableau 9.1.

Les valeurs du produit de solubilité de la calcite (CaCO_3) (Eq. 9.17) utilisées dans ce volume sont extraites de [103]:

$$\begin{aligned} pK_{\text{cal}} &= -^{10}\log K_{\text{cal}} = 171,9065 + 0,077993 T \\ &- 2839,319/T - 71,595 \log T + (0,77712 \\ &- 0,0028426 T - 178,34 / T)S^{1/2} + 0,07711 S \\ &- 0,0041249 S^{3/2} \end{aligned} \quad (9.32)$$

Les valeurs sont représentées sur la Fig. 9.5 en tant que fonction de la température de l'eau pour les eaux douces et salées et en tant que fonction de la salinité à 20°C.

9.4. CONCENTRATIONS EN ACIDE CARBONIQUE

Comme mentionné, les différences entre les constantes d'acidité pour les eaux douces et salées sont considérables. Ceci affecte grandement la distribution des fractions de l'acide carbonique dans les eaux naturelles. Des exemples seront montrés dans les parties suivantes.

CHIMIE DE L'ACIDE CARBONIQUE DANS L'EAU

TABLEAU 9.1. CONSTANTES DE SOLUBILITÉ ET D'ACIDITÉ (DISSOCIATION) APPARENTES DE L'ACIDE CARBONIQUE POUR DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES ET SALINITÉS [95].

$K_0 \times 10^2$		S (‰)							
t (°C)	0	5	10	15	20	25	30	35	40
0	7,691	7,499	7,295	7,112	6,934	6,761	6,592	6,412	6,252
5	6,383	6,223	6,067	5,916	5,754	5,610	5,470	5,321	5,188
10	5,370	5,236	5,105	4,977	4,842	4,721	4,603	4,477	4,365
15	4,571	4,457	4,345	4,236	4,121	4,018	3,917	3,811	3,715
20	3,936	3,837	3,741	3,648	3,556	3,459	3,373	3,289	3,199
25	3,428	3,342	3,258	3,177	3,090	3,013	2,938	2,858	2,786
30	3,013	2,938	2,864	2,793	2,723	2,655	2,582	2,518	2,449
35	2,679	2,612	2,547	2,483	2,415	2,355	2,296	2,234	2,178
40	2,404	2,344	2,286	2,223	2,168	2,113	2,061	2,004	1,954

$K_1 \times 10^7$									
t (°C)	0	5	10	15	20	25	30	35	40
0	2,667	4,667	5,433	5,984	6,412	6,761	7,047	7,278	7,464
5	3,069	5,420	6,353	7,015	7,534	7,962	8,299	8,610	8,851
10	3,467	6,194	7,295	8,072	8,690	9,204	9,638	10,00	10,30
15	3,846	6,966	8,241	9,162	9,908	10,52	11,04	11,48	11,86
20	4,188	7,727	9,183	10,26	11,12	11,83	12,45	13,00	13,46
25	4,498	8,433	10,09	11,32	12,33	13,18	13,90	14,52	15,07
30	4,753	9,099	10,96	12,36	13,52	14,49	15,35	16,11	16,75
35	4,966	9,705	11,80	13,37	14,69	15,81	16,79	17,66	18,41
40	5,105	10,26	12,56	14,32	15,81	17,06	18,20	19,19	20,09

$K_2 \times 10^{10}$									
t (°C)	0	5	10	15	20	25	30	35	40
0	0,240	1,291	1,879	2,355	2,773	3,155	3,508	3,837	4,150
5	0,284	1,600	2,339	2,951	3,491	3,981	4,436	4,864	5,272
10	0,331	1,950	2,877	3,639	4,325	4,943	5,534	6,095	6,607
15	0,380	2,350	3,491	4,436	5,284	6,081	6,823	7,516	8,185
20	0,430	2,793	4,188	5,346	6,397	7,379	8,299	9,183	10,05
25	0,479	3,289	4,966	6,383	7,656	8,872	10,02	11,12	12,19
30	0,527	3,828	5,834	7,534	9,099	10,57	11,99	13,34	14,66
35	0,573	4,426	6,792	8,831	10,72	12,50	14,22	15,89	17,50
40	0,617	5,070	7,870	10,28	12,53	14,69	16,79	18,79	20,75

INTRODUCTION

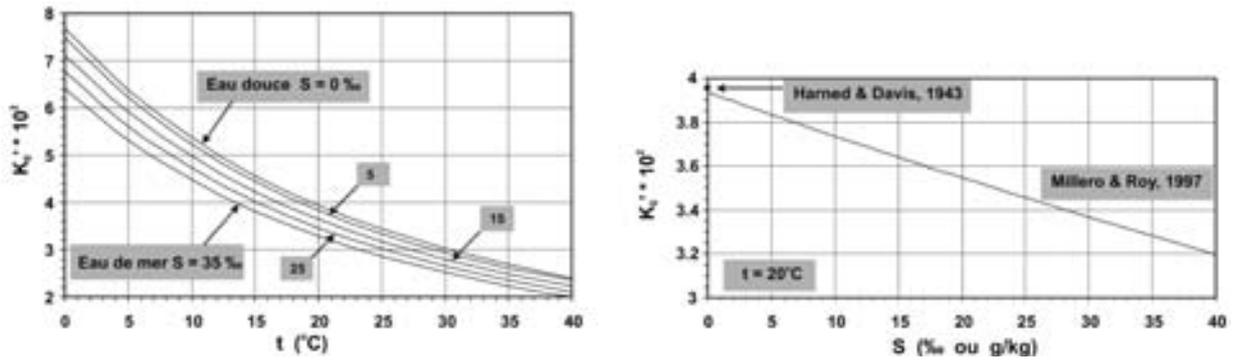


Fig. 9.1. Constantes de solubilité (= solubilités en M/L.atm) pour CO_2 dans les eaux douces, marines et les saumures en fonction de la température pour des salinités de 0, 5, 15, 25, et 35‰ (= g de sels par kg d'eau) (graphique supérieur) et en fonction de la salinité à 20°C (graphique inférieur). Toutes les valeurs sont données d'après [95], et pour les plus hautes salinités d'après [99] (Eq. 9.26); les valeurs pour les eaux douces sont équivalentes à celles reportées par [96] (Eq. 9.22).

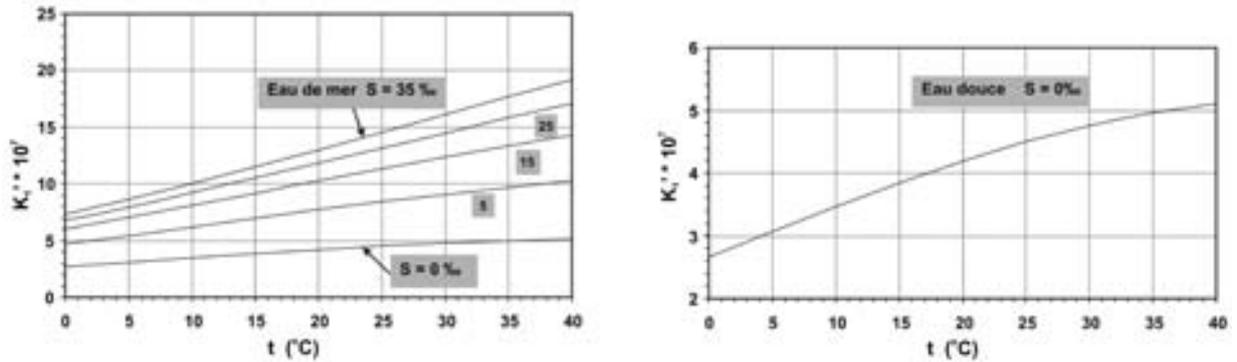


Fig. 9.2. Constantes d'acidité pour la première dissociation de l'acide carbonique dans les eaux douces et marines en fonction de la température de l'eau pour des salinités de 0, 5, 15, 25, et 35‰. Les valeurs sont données d'après [95]. Les valeurs des eaux douces sont équivalentes à celles reportées par [96] (Eq. 9.23), les valeurs des eaux marines sont en bon accord avec celles reportées par [100] comme discuté par [101] (Eq. 9.27).

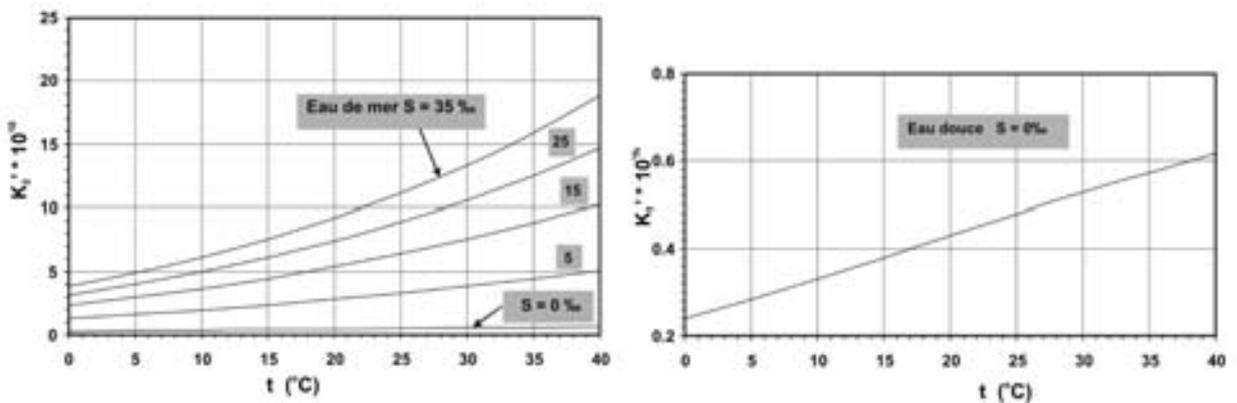


Fig. 9.3. Constantes d'acidité pour la seconde dissociation de l'acide carbonique dans les eaux douces et marines en fonction de la température de l'eau pour des salinités de 0, 5, 15, 25, et 35‰. Les valeurs sont données d'après [95]. Les valeurs des eaux douces sont équivalentes à celles reportées par [97] (Eq. 9.24), les valeurs des eaux marines sont en bon accord avec celles reportées par [100] comme discuté par [101] (Eq. 9.28).

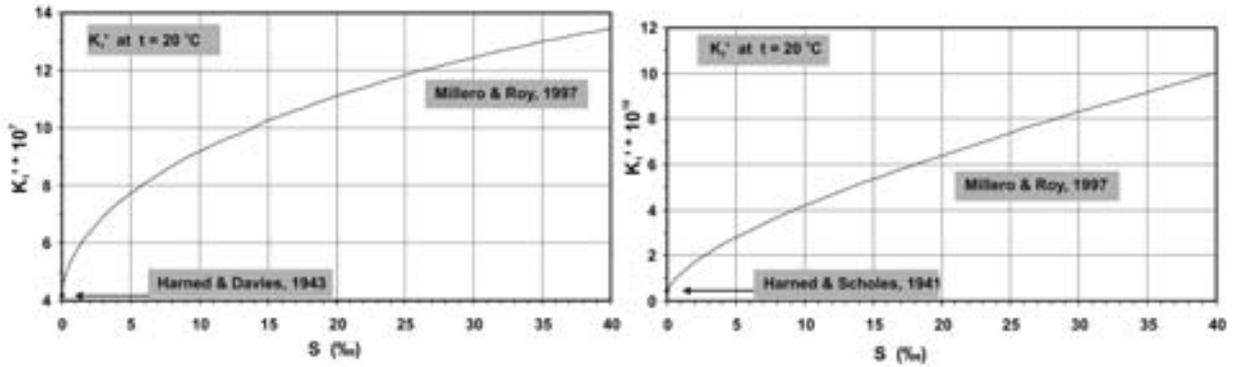


Fig. 9.4. Valeurs des première et deuxième constantes de dissociation de l'acide carbonique dissous en fonction de la salinité [95]. Les valeurs sont correctes pour une température de 20°C.

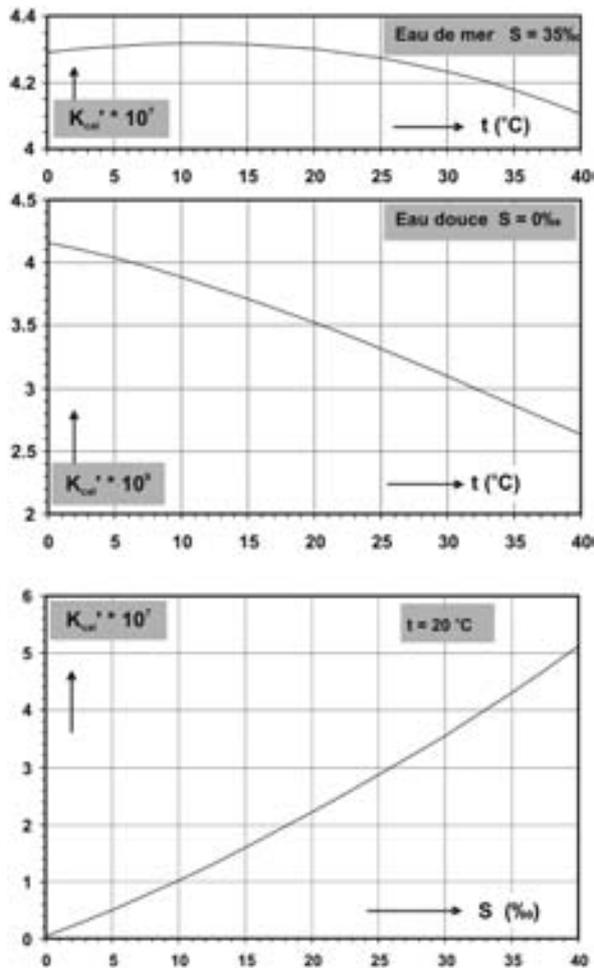


Fig. 9.5. Produit de solubilité (Eq. 9.17) de la calcite (CaCO_3) dépendant de la température et de la salinité de l'eau pendant la précipitation (valeurs selon l'Eq. 9.43 [103]).

La distribution des espèces de l'acide carbonique dissous dans une eau pure peut être spécifiée comme une fonction du carbone inorganique total dissous. A partir des équations 9.6, 9.9 et 9.10, 9.18, 9.19 et 9.20 respectivement, nous obtenons:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = K_0 P_{\text{CO}_2} \quad (9.33)$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}^+]}{K_1} [\text{HCO}_3^-] \quad (9.34)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_2}{[\text{H}^+]} [\text{HCO}_3^-] \quad (9.35)$$

ce qui donne

$$C_T = \left(\frac{[\text{H}^+]}{K_1} + 1 + \frac{K_2}{[\text{H}^+]} \right) [\text{HCO}_3^-] \quad (9.36)$$

Les concentrations fractionnées peuvent être maintenant données en fonction de la teneur en carbone total:

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{[\text{H}^+] K_1}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_1 + K_1 K_2} C_T \quad (9.37)$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{CO}_2\text{aq}] = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+] K_1 + K_1 K_2} C_T \quad (9.38)$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_1 + K_1 K_2} C_T \quad (9.39)$$

et à peu près de façon identique pour les constantes d'acidité apparentes K' dans des solutions non-idéales telles que l'eau de mer.

Les contributions relatives de $[\text{H}_2\text{CO}_3]$, $[\text{HCO}_3^-]$ et $[\text{CO}_3^{2-}]$ dans la teneur en carbone total sont indiquées sur la Fig. 9.6 en fonction du pH pour deux températures différentes, pour les eaux douces (de force ionique nulle) et en moyenne pour les eaux marines ($S = 35,0\%$ ou $Cl = 19,37\%$).

Comme nous l'avons anticipé, les constantes d'acidité de l'acide carbonique changent si rapidement avec la température et la force ionique de la solution que cela produit une très forte dépendance de la distribution à la fois sur la température et la salinité.

9.5. EXEMPLES SUR SYSTEMES OUVERTS ET FERMES

Dans ce paragraphe, quelques exemples seront donnés sur la manière de résoudre les équations mentionnées ci-dessus. Nous nous référerons aux

systèmes clos dans lesquels les fractions d'acide carbonique n'échangent pas, que ce soit avec le système gaz (CO_2 atmosphérique ou du sol), ou avec la phase solide (CaCO_3). Dans un système ouvert, la solution échange soit avec la phase gaz (= système ouvert sur la phase gaz), ou avec le solide (ouvert sur CaCO_3). Nous allons donc travailler avec (i) la comparaison entre eau douce et eau de mer, les deux en équilibre avec le CO_2 atmosphérique, (ii) un échantillon d'eaux souterraines pour lequel $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ correspond à une valeur de P_{CO_2} excédant largement la concentration atmosphérique et qui est mis en contact avec l'atmosphère à température constante, (iii) une eau exposée à l'atmosphère en présence de roches carbonatées-calciques, et (iv) un mélange entre eau douce et eau salée (dans un estuaire) en conditions fermées.

9.5.1. COMPARAISON ENTRE EAU DOUCE ET EAU SALÉE EXPOSÉES À L'ATMOSPHERE

Ici il s'agit d'un système ouvert sur l'atmosphère (échange avec le CO_2 atmosphérique) à température constante. Ce dernier est considéré comme

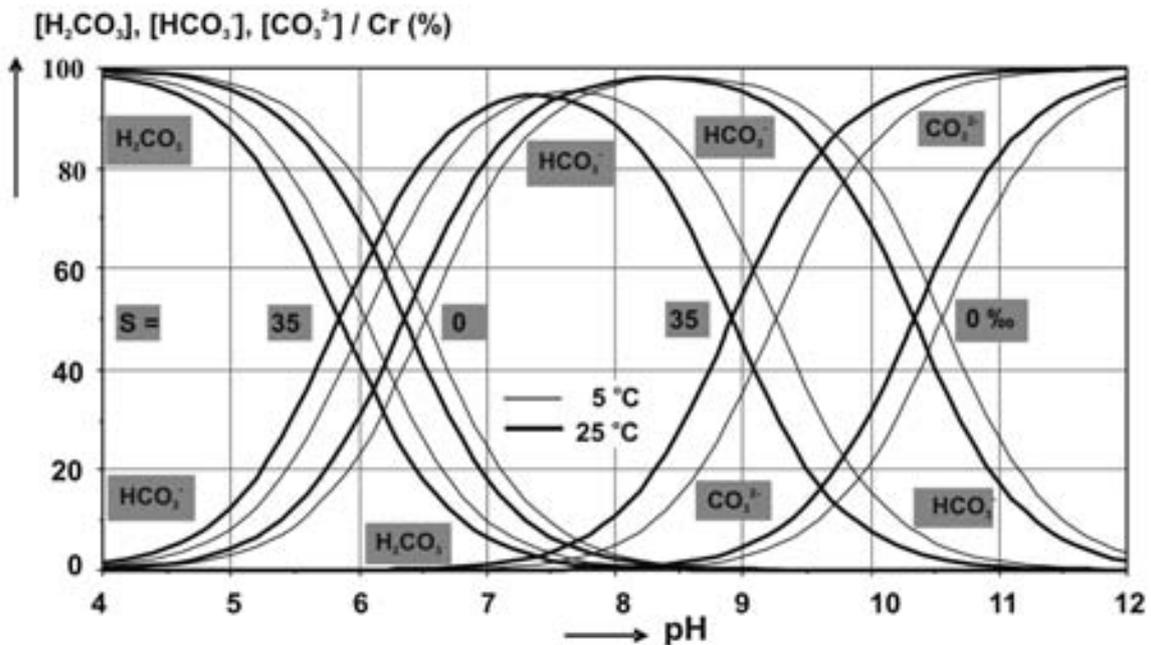


Fig. 9.6. Distribution des fractions d'acide carbonique en pourcentages de la teneur en carbone total, C_T . Les valeurs sont calculées en utilisant Eqs. 9.37, 9.38, 9.39 pour des températures de 5 et 10°C, et pour des salinités de 0 et 35‰ en fonction du pH. L'eau salée a une valeur de pH d'environ 8.2. Toutefois, les distributions du carbone sont montrées pour une large gamme (irréaliste) de pH, pour bien illustrer la dépendance de cette distribution du carbone avec la salinité.

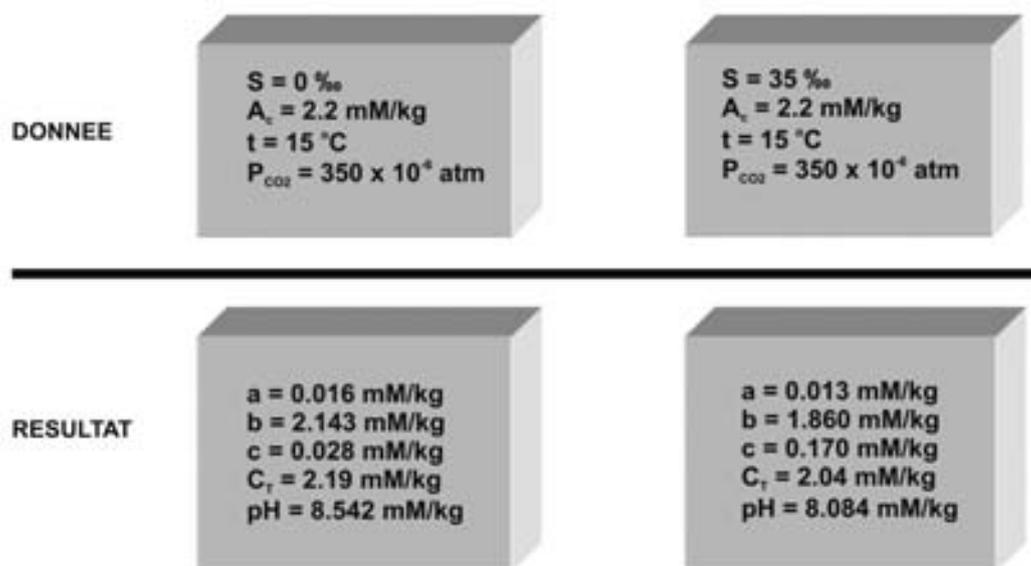


Fig. 9.7. Représentation schématique des conditions des eaux douces (0‰) et salées (35‰), les deux en équilibre à température constante avec l'atmosphère et avec une concentration constante en CO₂ (pression partielle). La partie supérieure décrit les conditions de départ, la partie inférieure montre le résultat.

infini, ce qui implique une P_{CO_2} constante. Le système est fermé vis-à-vis de CaCO₃, ainsi l'alcalinité carbonatée (= la concentration en ions métal positifs) est constante. Les conditions décrites sont représentées sur la Fig. 9.7.

Nous utilisons maintenant les symboles:

$$a = [\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_2\text{aq}] \quad b = [\text{HCO}_3^-] \quad c = [\text{CO}_3^{2-}]$$

Les valeurs des première et seconde (apparente) constantes d'acidité sont calculées à partir des équations 9.22 à 9.28. De plus, nous utilisons les équations 9.37 à 9.39 pour calculer les diverses fractions dissoutes.

En commençant par la valeur connue de la pression partielle de CO₂ atmosphérique, nous obtenons la concentration en CO₂ dissous, et en considérant la dépendance avec le pH, les autres concentrations.

9.5.1.1. Pour les eaux douces

$$a = [\text{H}_2\text{CO}_3] = K_0 P_{\text{CO}_2} = 0,04571 (\text{M/L} \cdot \text{atm}) \times 350 \times 10^{-6} (\text{atm}) = 1,600 \times 10^{-5} \text{ M/L}$$

$$b = [\text{HCO}_3^-] = (K_1/[\text{H}^+])a = (3,846 \times 10^{-7}/[\text{H}^+])a = 6,154 \times 10^{-12}/[\text{H}^+]$$

$$c = [\text{CO}_3^{2-}] = (K_1 K_2/[\text{H}^+]^2)a = (3,846 \times 10^{-7} \times 3,800 \times 10^{-11}/[\text{H}^+]^2)a = 2,338 \times 10^{-22}/[\text{H}^+]^2$$

L'alcalinité des carbonates est alors connue:

$$A_c = b + 2c = 6,154 \times 10^{-12}/[\text{H}^+] + 4,677 \times 10^{-22}/[\text{H}^+]^2 = 2,2 \times 10^{-3} \text{ M/L}$$

De cette équation quadratique, [H⁺] et la valeur de pH peuvent être obtenues:

$$[\text{H}^+] = 2,871 \times 10^{-9} \text{ M/L} \quad \text{et} \quad \text{pH} = 8,542$$

La teneur en carbone total de l'eau est alors obtenue en insérant [H⁺] dans l'équation ci-dessus:

$$C_T = a + b + c = 0,016 + 2,14 + 0,028 = 2,19 \text{ mM/L}$$

9.5.1.2. Pour l'eau de mer

$$a = 0,03811 (\text{M/kg} \cdot \text{atm}) \times 350 \times 10^{-6} (\text{atm}) = 1,334 \times 10^{-5} \text{ M/kg}$$

$$b = (11,480 \times 10^{-7}/[\text{H}^+]) \times 1,334 \times 10^{-5} = 15,314 \times 10^{-12}/[\text{H}^+]$$

$$c = (11,480 \times 10^{-7} \times 7,516 \times 10^{-10}/[\text{H}^+]^2) \times 1,334 \times 10^{-5} = 1,151 \times 10^{-20}/[\text{H}^+]^2$$

INTRODUCTION

Encore une fois, l'alcalinité des carbonates est connue:

$$b + 2c = 15,31 \times 10^{-12}/[H^+] + 2,302 \times 10^{-20}/[H^+]^2 = 2,2 \times 10^{-3} \text{ M/kg}$$

La résolution de cette équation quadratique donne:

$$[H^+] = 8,232 \times 10^{-9} \text{ M/kg} \quad \text{et} \quad \text{pH} = 8,084$$

La teneur en carbone total est:

$$C_T = 0,013 + 1,86 + 0,170 = 2,04 \text{ mM/kg}$$

La comparaison de ces résultats, comme montré en Fig. 9.7, révèle que, dans l'eau douce, les espèces carboniques représentent 98% de bicarbonates dissous, tandis que l'eau de mer à pH plus faible contient toujours environ 10% d'ions « carbonate dissous ».

9.5.2. SYSTEME OUVERT POUR LIBERATION DE CO₂ ET FORMATION DE CaCO₃

Le second exemple décrit les changements chimiques d'une eau douce (souterraine) à partir de la-

quelle le CO₂ en excès est libéré vers l'atmosphère et dans laquelle du CaCO₃ précipite à saturation. En partie (1), nous indiquons comment les diverses concentrations en carbone sont calculées. En partie (2), la solution perd du CO₂ au profit de l'air (ouvert sur l'atmosphère) à température constante jusqu'à établissement de l'équilibre chimique entre la P_{CO2} et la fraction de CO₂ dissous. La partie (3) considère la présence d'ions Ca²⁺ et une possible précipitation de calcite (ouvert sur la phase solide).

9.5.2.1. Conditions de départ

Nous considérons que la température, le pH (tel que $[H^+] = 10^{-\text{pH}}$) et l'alcalinité de titration (A) sont analytiquement connus. La concentration en H⁺ sera notée par le symbole h au lieu de [H⁺].

Nous pouvons utiliser les équations:

$A = b + 2c + 10^{-14,34}/h - h$, où les deux derniers termes peuvent être négligés

$$b/a = K_1/h$$

$$c/b = K_2/h$$

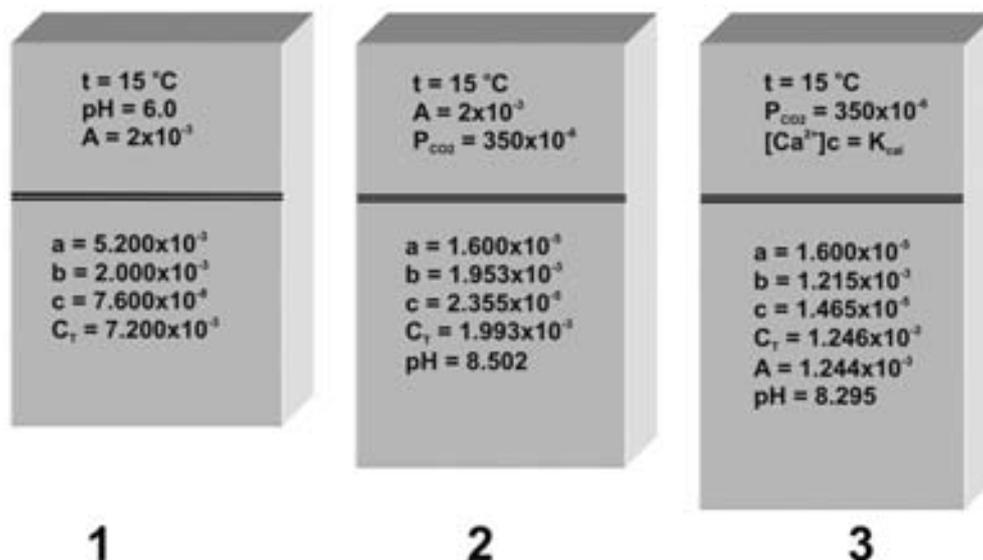


Fig. 9.8. Représentation schématique des résultats numériques pour un échantillon d'eau exposé à des conditions déterminées, (partie supérieure de 1) en contact avec l'atmosphère (partie supérieure de 2) et avec précipitation permise de calcite (partie supérieure de 3). La partie inférieure des boîtes montre les données calculées. Toutes les concentrations sont en M/kg.

La multiplication de ces deux dernières relations donne:

$$c/a = K_1 K_2 / h^2 \quad \text{or} \quad c = (K_1 K_2 / h^2) a$$

avec

$$A = b + 2c$$

ce qui donne:

$$A = (K_1 / h) a + (2K_1 K_2 / h^2) a$$

ainsi:

$$a = \frac{h^2}{hK_1 + 2K_1 K_2} A \quad (9.40)$$

$$b = \frac{hK_1}{hK_1 + 2K_1 K_2} A = \frac{h}{h + 2K_2} A \quad (9.41)$$

$$c = \frac{K_1 K_2}{hK_1 + 2K_1 K_2} A = \frac{K_2}{h + 2K_2} A \quad (9.42)$$

i.e. 3 équations avec 3 inconnues. A une température de 15°C, une valeur de pH de démarrage de 6.0 et une alcalinité de 2 mM/L, les concentrations finales sont données en Fig. 9.8 phase 1.

9.5.2.2. Libération de CO₂

Si l'eau perd du CO₂ lors du contact avec l'atmosphère, et, en premier abord, si l'on néglige la présence de Ca²⁺, jusqu'à ce que l'équilibre avec la P_{CO₂} atmosphérique (notée par *p*) soit atteinte, nous avons:

$$a = K_0 p$$

$$b^2 / (ac) = K_1 / K_2$$

$$A \approx b + 2c$$

De nouveau 3 équations avec 3 inconnues (en gras). Avec les valeurs additionnelles de départ pour la teneur en CO₂ atmosphérique (*p*), la concentration peut être calculée (Fig. 9.8, phase 2).

9.5.2.3. Précipitation de CaCO₃

Ici nous avons, sans tenir compte de la P_{CO₂} atmosphérique connue, une complication supplémentaire qui est que la calcite précipite si le produit de [Ca²⁺] et [CO₃²⁻] excède le produit de solubilité donné par l'Eq. 9.32 (Fig. 9.5), de telle sorte que CA diminue.

La quantité de calcite (ou Ca²⁺) précipitée à partir de l'eau, Δ[Ca²⁺], équilibre la quantité de carbone retirée à l'eau, ΔC_T. Nous avons alors les équations suivantes:

$$a_2 = K_0 p = a_1 = a$$

$$b_2 / c_2 = b_1 / c_1 = (K_1 / K_2) a \quad \text{ou} \quad c_2 = (c_1 / b_1) b_2$$

$$A_2 - A_1 = [\text{Ca}^{2+}]_2 - [\text{Ca}^{2+}]_1 = C_{T2} - C_{T1}$$

$$\text{ou} \quad \Delta[\text{Ca}^{2+}] = \Delta C_T$$

$$[\text{Ca}^{2+}]_2 c_2 = 10^{-pK_{cal}} \quad \text{ou} \quad ([\text{Ca}^{2+}]_1 + \Delta C_T) c_2 = K_{cal}$$

$$\Delta C_T = (a + b_2 + c_2) - (a + b_1 + c_1)$$

$$\text{ou} \quad \Delta C_T = b_2 + c_2 - (b_1 + c_1)$$

Pour des raisons de simplicité, nous supposons que l'alcalinité est uniquement contrebalancée par les ions Ca²⁺ ions,

$$\text{ainsi} \quad [\text{Ca}^{2+}]_1 = 0,5A$$

ou l'indice (1) se réfère aux valeurs obtenues lors de l'étape 2, et (2) aux valeurs finales après précipitation de CaCO₃. Ces 4 équations indépendantes avec 4 inconnues (en gras) peuvent être maintenant résolues. Les résultats numériques sont donnés en Fig. 9.8.

La comparaison des boîtes 1 et 2 montre que:

- (1) la quantité de CO₂ s'échappant vers l'atmosphère (= 143 mL STP) est de l'ordre de la quantité de CO₂ dissous présente au début de l'expérimentation;
- (2) la quantité de calcite formée est 25,4 mg/L;

9.5.3. SYSTÈME EN CONTACT AVEC CO₂ EN PRÉSENCE DE CaCO₃

En présence de roches carbonatées, l'eau peut être soumise à une certaine pression de CO₂. La question est alors de savoir combien de CaCO₃ peut être dissous en équilibre avec le CO₂ atmosphérique.

Au lieu de définir la pression de CO₂, la procédure de calcul est simplifiée si l'on commence depuis le pH final que l'eau doit atteindre. L'alcalinité étant définie par le principe d'électroneutralité:

INTRODUCTION

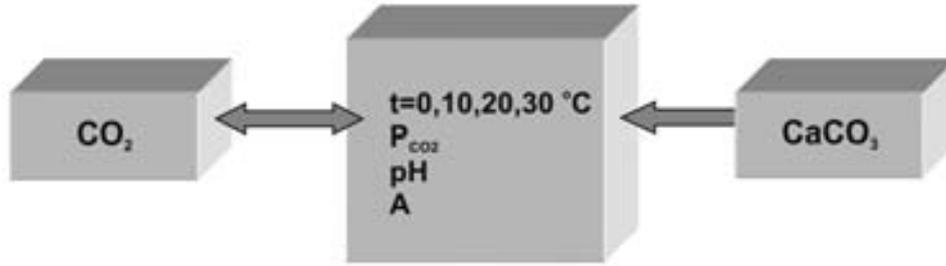


Fig. 9.9. Représentation schématique d'un système ouvert, consistant en une masse d'eau en contact ouvert avec le CO₂ atmosphérique et avec la phase CaCO₃ solide.

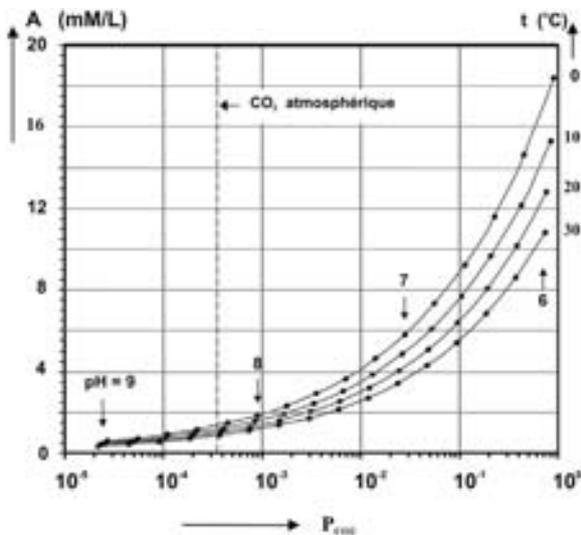


Fig. 9.10. Représentation schématique d'un système ouvert, consistant en une masse d'eau en échange avec un réservoir de CO₂ infini et une roche carbonatée. Les alcalinités sont calculées pour 4 températures différentes. Les valeurs de pH correspondantes sont indiquées dans le graphique, ainsi que la pression partielle de CO₂ (P_{CO2}).

$$A = 2Ca^{2+} + [H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]$$

$$= \frac{2K_{cal}}{c} + h = b + 2c + \frac{K_w}{h} \quad (9.44)$$

L'insertion des Eqs. 9.33, 9.34 et 9.35 donne l'équation:

$$\left(\frac{K_0 K_1}{h} + 2 \frac{K_0 K_1 K_2}{h^2} \right) P_{CO_2}^2 + \left(\frac{K_w}{h} - h \right) P_{CO_2}$$

$$+ 2 \frac{K_{cal} h^2}{K_0 K_1 K_2} = 0$$

La solution de cette équation et les valeurs de A résultantes pour 4 températures sont illustrées sur la Fig. 9.10. Les valeurs de pH correspondantes sont également indiquées.

9.5.4. SYSTÈME FERMÉ, MÉLANGE ENTRE EAU DOUCE ET EAU DE MER

Pour illustrer un système clos, nous allons discuter du mélange entre une eau douce de rivière et une eau de mer, tel que cela se produit dans les estuaires. Le calcul de ¹³δ de, par exemple, la fraction bicarbonatée du mélange à partir des valeurs de ¹³δ des bicarbonates des deux pôles du mélange, n'est pas direct parce que le processus de mélange des fractions molaires de bicarbonates n'est pas conservatif, c'est-à-dire que les équilibres de dissociation de l'acide carbonique évoluent en fonction des changements de pH, et les valeurs des constantes d'acidité changent en fonction de l'évolution de la salinité de l'eau.

Le système formé de ces deux composants est toutefois clos, ce qui implique que, si les deux pôles sont notés par f(eau douce) et m(eau de mer), les valeurs finales pour les paramètres conservés, i.e. la salinité, l'alcalinité et la teneur total en carbone, sont:

$$nS = n_f S_f + n_m S_m \quad \text{ou} \quad S = (n_f/n) S_f + (n_m/n) S_m \quad (9.45)$$

avec $n + m = n$, $S_f \approx 0\text{‰}$ et $S_m \approx 35\text{‰}$ (Fig. 9.11).

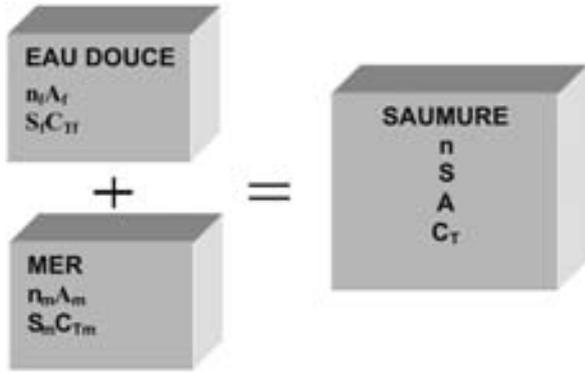


Fig. 9.11. Représentation schématique de la formation d'une saumure par mélange d'une eau douce (rivière) et d'une eau de mer. Dans le système fermé choisi, les paramètres présentés sur la figure sont supposés conservatifs.

La mesure de la salinité de la saumure correspond à la (degré de) « saumurisation » (X) de l'eau, définie ici comme la fraction d'eau de mer (pour l'eau de mer, $X=1$, pour l'eau douce, $X \approx 0$):

$$S = \frac{n_f}{n} S_f + \frac{n_m}{n} S_m = \left(1 - \frac{n_m}{n}\right) S_f + \frac{n_m}{n} S_m$$

ou

$$X = \frac{n_m}{n} = \frac{S - S_f}{S_m - S_f} \approx \frac{S}{35} \quad (9.46)$$

Ensuite:

$$nA = n_f A_f + n_m A_m \quad \text{or} \quad A = (1 - X)A_f + \mu A_m \quad (9.47)$$

et

$$C_T = n_f C_{Tf} + n_m C_{Tm} \quad \text{or} \quad C_T = (1 - X)C_f + \mu C_m \quad (9.48)$$

Pour pouvoir calculer $^{13}\delta_a$ et $^{13}\delta_b$ et $^{13}\delta_c$, les fractions d'acide carbonique doivent être obtenues à partir de la résolution des 4 équations suivantes avec 4 inconnues (en gras):

$$A = \mathbf{b} + 2\mathbf{c} \quad C_T = \mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c}$$

$$K_1 = \mathbf{hb/a} \quad K_2 = \mathbf{hc/b}$$

Avec encore $h = [\text{H}^+]$, $a = [\text{CO}_2]$, $b = [\text{HCO}_3^-]$ et $c = [\text{CO}_3^{2-}]$. K_1 et K_2 se réfèrent aux valeurs de la saumure pour une salinité donnée.

Une caractéristique marquante des estuaires est le comportement non linéaire du pH en tant que fonction de la salinité. Des exemples ont été décrits par [104]. La position de la valeur de pH minimum dépend fortement du rapport des alcalinités carbonatées des composés « eau douce-eau de mer » (CA_f/CA_m).

La conséquence de ce comportement non linéaire du pH, et donc également des fractions de l'acide carbonique, est que le $^{13}\delta$ desdites fractions n'obéit pas non plus au mélange conservatif (Sect. 7.3).

La seule procédure possible pour déterminer les valeurs de $^{13}\delta$ des composés de l'acide carbonique dissous dans l'eau consiste à convertir quantitativement le CTD en CO_2 dissous par addition d'acide (tel que H_3PO_4) à l'échantillon d'eau, et en extraire le CO_2 . En conséquence, seul le $^{13}\delta_{\text{DIC}}$ peut être obtenu. Si le $^{13}\delta$ des différentes fractions (a , b et c) doivent être déterminées, ceci doit être effectué par calcul à partir du bilan de masse en ^{13}C (cf. partie 4.3.1):

$$\begin{aligned} C_T \, ^{13}R_{\text{DIC}} &= a \, ^{13}R_a + b \, ^{13}R_b + c \, ^{13}R_c \\ &= a \, ^{13}\alpha_{a/b} \, ^{13}R_b + b \, ^{13}R_b + c \, ^{13}\alpha_{c/b} \, ^{13}R_b \end{aligned} \quad (9.49)$$

ou, avec $R/R_{\text{std}} = 1 + \delta$:

$$\begin{aligned} C_T \, ^{13}\delta_{\text{DIC}} &= a \, ^{13}\delta_a + b \, ^{13}\delta_b + c \, ^{13}\delta_c = a(^{13}\delta_b - ^{13}\epsilon_{a/b}) \\ &+ b \, ^{13}\delta_b + c(^{13}\delta_c - ^{13}\epsilon_{c/b}) = C_T \, ^{13}\delta_b - a \, ^{13}\epsilon_{a/b} - c \, ^{13}\epsilon_{c/b} \end{aligned} \quad (9.50)$$

donc

$$^{13}\delta_{\text{DIC}} = ^{13}\delta_b - (a/C_T)^{13}\epsilon_{a/b} - (c/C_T)^{13}\epsilon_{c/b} \quad (9.51)$$

et, de façon similaire:

$$^{13}\delta_{\text{DIC}} = ^{13}\delta_a - (b/C_T)^{13}\epsilon_{b/a} - (c/C_T)^{13}\epsilon_{c/a} \quad (9.52)$$

$$^{13}\delta_{\text{DIC}} = ^{13}\delta_c - (a/C_T)^{13}\epsilon_{a/c} - (b/C_T)^{13}\epsilon_{b/c} \quad (9.53)$$

avec les valeurs de $^{13}\epsilon$ données dans le tableau 7.2.

10. ÉCHANTILLONNAGE DE L'EAU ET TRAITEMENT AU LABORATOIRE

Ce chapitre qui concerne les manipulations de terrain et plus particulièrement de laboratoire a pour objet de donner aux hydro(géo)logues ainsi qu'aux personnels de laboratoire débutants une idée des travaux expérimentaux développés lorsqu'on utilise l'hydrologie isotopique. Une petite partie est inspirée — et légèrement modifiée — des manuels/guides édités par l'AIEA sur le fonctionnement d'un Laboratoire d'Hydrologie Isotopique. Des descriptions détaillées des techniques développées sur le terrain sont données par Clark et Fritz (voir la Bibliographie recommandée). On a choisi de ne pas entrer dans le détail des méthodes analytiques de sorte que le contenu de ce chapitre soit adapté à n'importe quel laboratoire d'isotopes.

10.1. ÉCHANTILLONNAGE ET STOCKAGE DE L'EAU

Pour un programme d'échantillonnage réussi on doit récupérer et ramener ou envoyer au laboratoire un volume d'eau représentatif de la masse d'eau étudiée. Le principal souci au cours de l'échantillonnage, du transport et du stockage, doit être d'éviter tout fractionnement lié à l'évaporation ou la perte de vapeur d'eau par diffusion, et/ou à un échange avec le milieu environnant ainsi qu'avec le flacon. Ces effets peuvent être minimisés si on utilise les méthodes et les récipients appropriés. Il faut choisir soigneusement et tester les méthodes et les récipients dès le début des opérations. Ce chapitre fournit les informations de base pour réaliser ce choix.

Cependant, l'hydrologue doit aussi suivre les instructions spécifiques qui doivent être données par le laboratoire chargé d'analyser les échantillons.

10.1.1. FLACONS POUR L'ÉCHANTILLONNAGE

La forme et la nature du flacon et du bouchon étanche doivent être choisies de manière à éviter toute perte par évaporation et diffusion ou échange avec le milieu environnant. L'effet isotopique

lié à l'évaporation peut être significatif: une perte de 10% de l'échantillon produit un enrichissement d'environ 10‰ en ^2H et 2‰ en ^{18}O . Les conclusions qui suivent sont le fruit de l'expérience:

- Les récipients les plus sûrs pour le stockage sont les flacons en verre, qui permettent une conservation sur au moins une décade dans la mesure où le bouchon n'est pas cassé.
- Le Polyéthylène Forte Densité (PFD) est acceptable pour l'échantillonnage et un stockage de quelques mois (l'eau et le di oxyde de carbone diffusent facilement à travers les plastiques de faible densité)
- des bouchons avec une bonne étanchéité (capsule intérieure en plastique, néoprène, etc.) sont nécessaires
- le volume des flacons doit normalement être de 50 mL pour l'analyse combinée de ^2H et ^{18}O , de 50 L pour l'analyse conventionnelle du ^{14}C et 250 mL pour l'analyse avec un SMA (Chapitre 11), et 500 mL pour l'analyse du ^3H à faible concentration. Si on doit conserver l'échantillon plusieurs mois, il est préférable de recueillir un volume plus important et de conserver les échantillons dans des récipients en verre (l'influence relative de l'évaporation est alors réduite). Généralement, le carbone dissous pour l'analyse du ^{14}C est traité sur le terrain à partir de grands volumes d'eau (voir ci-dessous).

D'autres détails sur les quantités d'échantillons sont également fournis dans le Volume IV.

10.1.2. PRATIQUES GÉNÉRALES DE TERRAIN

Les points suivants mettent en valeur les bonnes pratiques de terrain, applicables à tous les types d'eau (précipitation, eau de surface, eau souterraine):

- Toujours utiliser un carnet de terrain pour noter les observations et des feuillets d'échantillonnage pour les données numériques que l'on doit transmettre au Laboratoire.

INTRODUCTION

- Déterminer les coordonnées géographiques des points échantillonnés à l'aide d'un GPS ou des systèmes de repérage nationaux, des cartes, des photos aériennes etc.
- Mesurer l'altitude, la profondeur du niveau de l'eau (eaux souterraines), la profondeur de l'échantillon (dans l'eau souterraine ou l'eau de surface), l'état du puits, l'état du pluviomètre, le débit (rivière, puits artésiens), le niveau du lac, les conditions météorologiques, etc.
- Il est très important, pour faciliter l'interprétation, de noter les données physiques ou chimiques, comme la température, le pH, l'alcalinité, la conductivité et les autres composants chimiques que l'on peut obtenir.
- Remplir complètement les flacons, à condition que l'eau ne risque pas de geler pendant le transport aérien (dans ce cas remplir les flacons aux deux tiers).
- Marquer chaque flacon avec un feutre indélébile (code du projet, lieu, date, numéro de l'échantillon, nom de l'opérateur, types d'analyses demandées), l'information doit pouvoir être recoupée avec celles du carnet de terrain et des feuillets d'échantillonnage.

Quelques points particuliers sont discutés ci-dessous.

Dans les parties suivantes nous allons discuter l'échantillonnage de différents types d'eau.

10.1.3. PRÉCIPITATION

La stratégie d'échantillonnage pour la pluie et la neige est généralement déterminée par l'objectif scientifique du programme. Par exemple, l'intervalle d'échantillonnage peut être mensuel, hebdomadaire, journalier, ou même horaire. Dans tous les cas il est nécessaire de relever la quantité de précipitation, de manière à pouvoir calculer par la suite les moyennes pondérées des compositions isotopiques.

Bien sûr, le recueil des précipitations sur une courte période fournit une information maximum et réduit le risque d'évaporation. Les échantillons doivent être conservés dans des flacons séparés. Si on a besoin seulement des compositions mensuelles moyennes, les échantillons journa-

liers peuvent être mélangés dans un récipient de stockage plus gros.

Les échantillons prélevés hebdomadairement ou mensuellement sont probablement modifiés par l'évaporation. On peut réduire cet effet en installant un pluviomètre adapté, ou en ajoutant une petite quantité d'huile minérale (au minimum 2 mm) qui flotte au dessus de l'eau dans le récipient collecteur.

On doit faire particulièrement attention lorsqu'on récupère de la neige. Il faut la faire fondre doucement à la température ambiante, en évitant l'évaporation.

10.1.4. EAU DE SURFACE

En général, le prélèvement des eaux de surface pose peu de problèmes, lorsqu'il s'agit de quantités relativement faibles. Une attention particulière doit être portée à la récupération d'eau pour l'analyse isotopique du carbone. Il faut mesurer la température, le pH et la salinité sur le terrain (en particulier pour les eaux saumâtres ou l'eau de mer). Les échantillons doivent être conservés dans des flacons en verre, dans le noir, de préférence à basse température, et doivent être traités par $I_2 + KI$ ou $HgCl_2$. On traite de la façon suivante:

- *Solution de $I_2 + KI$* : à préparer en dissolvant 15 mg de I_2 et 30 mg de KI par mL d'eau (ultra)pure; l'eau est traitée en ajoutant 0,5 mL de cette solution par L d'échantillon.
- *Solution de $HgCl_2$* : à préparer en dissolvant 70 mg de $HgCl_2$ par mL d'eau (ultra)pure; 3 mL de cette solution doit être ajoutée par L d'échantillon d'eau.

Les échantillons de rivières et de fleuves doivent être prélevés au milieu ou dans une partie où l'eau s'écoule. Il faut éviter l'eau stagnante près des rives dans la mesure où elle peut être mal mélangée et présenter des effets dus à l'évaporation ou à la pollution.

Dans les lacs et les estuaires les échantillons doivent être prélevés à la fois en surface et au fond. En les associant à d'autres informations physique et chimique, il est possible d'interpréter les résultats en terme de structure de la colonne d'eau.

Il faut faire attention lorsqu'on échantillonne près d'une confluence. Sur une forte distance à l'aval

de celle ci, les échantillons pris dans la rivière peuvent encore montrer des compositions isotopiques variables du fait d'un mélange incomplet des eaux des deux rivières. Dans les réseaux hydrographiques importants ces distances peuvent atteindre plusieurs dizaines kilomètres.

10.1.5. EAU DE LA ZONE NON SATURÉE

Le profil isotopique de la Zone Non Saturée peut fournir des informations sur la recharge en eaux souterraines. Les échantillons sont souvent extraits d'un échantillon de sol. Les méthodes les plus fréquentes pour extraire l'eau du sol au laboratoire sont (i) la distillation sous vide (ii) la gélification, (iii) l'essorage (compression), et (iv) la centrifugation.

10.1.6. EAU SOUTERRAINE

Dans tous les cas de collecte d'eaux souterraines, il faut caractériser autant que possible la situation hydrogéologique (géophysique, géochimique) du forage.

Les forages exploités ou les puits de production posent peu de problème avec des échantillons récupérés au niveau du système d'alimentation en surface. C'est particulièrement vrai pour les grandes quantités d'eau nécessaires à l'analyse conventionnelle du ^{14}C (voir Chapitre 11). Échantillonner les piézomètres et en particulier les aquifères très profonds peut poser davantage de problème. Premièrement, il faut savoir que l'eau stagnante dans de tels ouvrages inactifs peut ne pas être représentative de l'ensemble de l'eau de l'aquifère, à cause de l'évaporation ou de l'échange de dioxyde de carbone avec l'air ambiant. Généralement, on pompe le forage de manière à purger approximativement deux fois le volume du tubage, ou jusqu'à ce qu'on obtienne des mesures chimiques constantes (pH, Eh). Bien que cette pratique soit fréquente, il faut garder en mémoire que dans certaines situations, le cône de dépression résultant du pompage peut aspirer de l'eau en provenance d'autres sources.

Il peut être pratiquement impossible de récupérer assez d'eau dans un puits profond pour une analyse de ^{14}C classique. Dans ce cas il faut se tourner vers la technique SMA, pour laquelle 250 mL d'échantillon sont généralement suffisants.

10.1.7. EAU GÉOTHERMALE

Dans les champs géothermiques on doit récupérer à la fois la vapeur et l'eau de manière à déterminer le rapport vapeur/eau. Ceci est particulièrement facile dans les centrales de production, mais difficile dans les champs géothermiques non équipés. La vapeur doit être condensée, en prenant soin que cette opération se fasse de manière quantitative.

Pour les eaux thermales il est particulièrement important d'identifier la sortie exacte de la source et d'échantillonner aussi près que possible de ce point.

10.2. TRAITEMENT AU LABORATOIRE DES ECHANTILLONS D'EAU

Le but de cette partie est de fournir à l'Hydro(géo)logue un aperçu des procédures utilisées dans un laboratoire pour déterminer les compositions isotopiques sur les échantillons qu'il a envoyés/apportés à ce laboratoire. L'objet n'est pas de donner les recettes détaillées pour la réalisation des analyses. Pour cela le lecteur est invité à se reporter au Guide AIEA ou aux manuels spécifiques sur les techniques en laboratoire de la littérature. Les procédures seront discutées pour les différents isotopes.

A peu près toutes les techniques de mesures ne peuvent pas être appliquées à l'eau en tant que tel. C'est pourquoi, le principe des différentes méthodes exposées ci-dessous consiste à transformer l'eau ou les constituants à analyser (comme l'acide carbonique dissous) en un constituant chimique qui convient à l'équipement en question. La condition spécifique est que durant cette opération aucun changement de la composition isotopique ne soit introduit, ou alors que ce changement soit très précisément connu.

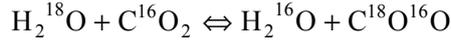
10.2.1. L'ANALYSE DU RAPPORT $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ DE L'EAU

10.2.1.1. Equilibration avec CO_2 pour la mesure au spectromètre de masse

Dans la mesure où l'eau pose beaucoup de problèmes en spectrométrie de masse- essentiellement à cause de son adhésion sur le métal, qui provoque des effets mémoires importants- le rap-

INTRODUCTION

port $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de l'échantillon d'eau doit être transféré à un gaz plus adapté, comme le dioxyde carbone. La méthode de préparation la plus classique pour $^{18}\delta$ dans l'eau est l'équilibration $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ dans laquelle environ une milli mole de CO_2 (10 à 20 mL) est amenée à l'équilibre avec quelques mL de l'échantillon d'eau (généralement à $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$):



Une fraction aliquote de CO_2 équilibré est ensuite transférée au spectromètre de masse pour la mesure de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Comme le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de CO_2 est différent de celui de H_2O (voir partie 7.2.2 pour la valeur de $^{18}\alpha_{g/l}$) la valeur de $^{18}\delta$ obtenue devrait être corrigée pour ce fractionnement. Toutefois, l'échantillon et le standard de référence international (voir partie 7.2.3) sont traités de la même manière (i.e. quantités équivalentes d'eau et de dioxyde de carbone et même température), de sorte que la correction n'est pas nécessaire (partie 4.3.2):

$$\begin{aligned} ^{18}\delta(\text{water}) &= \frac{^{18}R_{\text{H}_2\text{O}}}{^{18}R_{\text{VSMOW}}} - 1 = \frac{^{18}\alpha_{g/l}^{18}R_{\text{H}_2\text{O}}}{^{18}\alpha_{g/l}^{18}R_{\text{VSMOW}}} - 1 \\ &= \frac{^{18}R_{\text{CO}_2 \text{ in equil. with H}_2\text{O}}}{^{18}R_{\text{CO}_2 \text{ in equil. with VSMOW}}} - 1 = ^{18}\delta(\text{equilibrated CO}_2) \end{aligned} \quad (10.1)$$

En d'autres termes, la valeur $^{18}\delta$ du CO_2 équilibré avec l'échantillon d'eau est équivalente à la valeur $^{18}\delta$ de l'eau elle-même, lorsque les valeurs de $^{18}\delta$ se réfèrent à la référence internationale VSMOW. On doit cependant souligner que les valeurs δ doivent être corrigées pour l'équilibration eau- CO_2 suivant l'Eq. 10.3, à cause du terme additif de l'Eq. 10.2.

Les détails et les indications expérimentaux suivants s'appliquent à cette méthode.

- Au cours de l'échange isotopique des atomes d'oxygène entre CO_2 et H_2O la composition de l'eau change; il faut donc faire une correction; en considérant le bilan de masse en ^{18}O on obtient:

$$\begin{aligned} w_0^{18}R_{w_0} + c_0^{18}R_{c_0} &= w^{18}R_w + c^{18}R_c \\ &= w \frac{^{18}R_c}{^{18}\alpha_{c/w}} + c^{18}R_c \end{aligned}$$

où w_0 et c_0 , et w et c sont les quantités en mole des atomes d'oxygène dans l'eau et de di oxyde de carbone respectivement avant et après l'équilibration, et le facteur de fractionnement $^{18}\alpha_{c/w}$ est égal à $1 + ^{18}\epsilon_{g/l}$ tel que défini dans le tableau 7.4 (généralement à 25°C); en supposant que $w = w_0$ et $c = c_0$, et en écrivant $\rho = c/w$, la valeur corrigée du CO_2 équilibré est:

$$^{18}\alpha_{c/w}^{18}R_{w_0} = ^{18}R_c(1 + ^{18}\alpha_{c/w}\rho) - ^{18}\alpha_{c/w}\rho^{18}R_{c_0} \quad (10.2)$$

En termes de valeurs de δ ceci conduit à une valeur corrigée de $^{18}\delta$ de:

$$^{18}\delta_c' = (1 + ^{18}\alpha_{c/w}\rho)^{18}\delta_c - ^{18}\alpha_{c/w}\rho^{18}\delta_{c_0} \quad (10.3)$$

- Des dispositifs automatisés existent avec soit un bain d'air, soit un bain d'eau. Les premiers sont plus faciles à utiliser, mais les derniers donnent une température plus stable et une meilleure homogénéité du bain.
- Une variation de 1°C de la température d'équilibration provoque une incertitude en $^{18}\delta_c$ de 0,2‰. C'est pourquoi, la variation temporelle du bain devrait généralement être inférieure à $0,5^\circ\text{C}$, de préférence pas plus de $0,2^\circ\text{C}$.
- La durée de l'équilibration dépend de l'amplitude et de la fréquence de l'agitation et de la quantité d'échantillon. Les temps d'équilibration sont généralement de l'ordre de 4 à 8 heures.
- Pour extraire l'oxygène et les autres gaz de l'échantillon d'eau avant équilibration deux procédés sont utilisés: (i) geler l'échantillon et extraire le gaz en pompant (procédure répétée plusieurs fois), (ii) pomper l'échantillon d'eau à la température ambiante à travers un capillaire, minimisant ainsi l'évaporation (et par conséquent le fractionnement isotopique) de l'échantillon.
- Le pH de l'eau doit se situer entre 6 et 7 de manière à ce que le CO_2 dissout et HCO_3^- soient abondants.

- La technique de l'équilibration détermine l'activité isotopique de l'oxygène plutôt que la concentration de l'échantillon. C'est pourquoi, dans les eaux salées et les saumures il faut déterminer la chimie de l'échantillon.

10.2.1.2. Autres méthodes

L'équilibration de CO₂ avec l'échantillon d'eau est la méthode la plus usuelle pour mesurer ¹⁸O/¹⁶O dans l'eau. Il y a d'autres méthodes qui sont encore au stade expérimental ou qui s'appliquent seulement à certains problèmes. Elles seront seulement brièvement mentionnées.

- (1) L'eau peut être quantitativement transformée en O₂ par fluoruration avec du pentafluorure de brome:



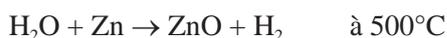
L'oxygène libéré peut être isotopiquement analysé directement ou produire du CO₂ par réaction avec du graphite chaud, pour analyse au spectromètre de masse [105]. L'avantage de cette méthode est que 9 mg d'eau sont suffisants. L'inconvénient est que BrF₅ est un liquide très dangereux et nécessite des précautions et des installations de laboratoire conséquentes;

- (2) L'eau peut entrer en réaction avec le **graphite** dans des tubes en nickel, à haute température pour produire du CO₂ [106];
- (3) Les rapports ¹⁸O/¹⁶O et ¹⁷O/¹⁶O de l'eau peuvent être déterminés en analysant spectrométriquement la masse de O₂ produite par **électrolyse** de l'eau. La précision est de l'ordre de 0,1‰; L'avantage concerne surtout la mesure directe de ¹⁷O qui est problématique dans le CO₂, dans la mesure où la molécule contenant le ¹³C a la même masse et se trouve en quantité plus abondante [27];
- (4) Une nouvelle méthode prometteuse consiste à mesurer les rapports isotopiques (²H/¹H, ¹⁷O/¹⁶O, ¹⁸O/¹⁶O) directement dans l'eau par **spectroscopie d'absorption laser** [25];

10.2.2. L'ANALYSE DE ²H/¹H DE L'EAU

10.2.2.1. Réduction de l'eau en H₂ pour l'analyse au spectromètre de masse

Encore une fois, l'introduction d'eau dans le spectromètre de masse doit être évitée. C'est pourquoi, le rapport ²H/¹H est généralement transféré à un gaz mieux adapté, dans ce cas l'hydrogène. La production de H₂ est généralement réalisée en réduisant l'eau sous plusieurs centaines de degrés avec du zinc ou de l'uranium (appauvri):



La première méthode s'effectue de manière groupée avec des tubes en acier. Dans la seconde l'échantillon évaporé est traité dans un four contenant des copeaux d'uranium. Les deux options nécessitent environ 10 µL d'eau. Bien que la méthode uranium soit plus simple expérimentalement, elle présente les désavantages de la toxicité de l'uranium et d'une plus grande difficulté à l'obtenir et à s'en débarrasser.

10.2.2.2. Autres méthodes

Comme pour la méthode par équilibration utilisée pour l'analyse de ¹⁸O/¹⁶O, le rapport ²H/¹H d'un échantillon d'eau peut être transféré à H₂ par **échange isotopique** [107]:



Comme pour les réactions chimiques, la technique d'équilibration est plus liée aux activités qu'aux concentrations. En conséquence, la chimie de l'eau doit être connue. Il y a d'autres inconvénients comme le fait que cette méthode nécessite un investissement relativement important et un contrôle de la température très précis dans la mesure où le fractionnement varie fortement avec les modifications de la température (6‰ par °C). L'avantage est que cette procédure est plus rapide.

10.2.3. L'ANALYSE DU ³H DE L'EAU

Pour mesurer la concentration en tritium de l'eau il existe plusieurs options. Le choix doit être déterminé par la concentration (attendue) de

l'échantillon et la précision souhaitée. Les différentes procédures de traitement sont:

- (1) mesurer l'activité en ^3H par *spectrométrie à scintillation liquide* (SSL);
- (2) mesurer l'activité en ^3H par *comptage proportionnel du gaz* (CPG);
- (3) mesurer par spectrométrie de masse la quantité d' ^3H après avoir stocké l'échantillon au laboratoire pendant une durée donnée (Sect. 12.1.5.2).

Par ailleurs il est possible d'augmenter artificiellement la concentration en ^3H (i.e. enrichir) d'une quantité connue, habituellement par *électrolyse*, avant de mesurer le ^3H . Ainsi les options supplémentaires sont:

- (a) Traiter l'échantillon au moment du prélèvement;
- (b) Traiter l'échantillon après enrichissement artificiel.

L'éventail du choix est augmenté par la possibilité de combiner (1), (2), or (3) avec soit (a) soit (b). Le choix à faire sera discuté dans le Chapitre 11. Ici nous nous limiterons aux procédures physiques/chimiques.

La technique SSL s'applique à l'eau elle-même. L'échantillon doit être mélangé avec un liquide à scintillation approprié (Chapitre 11). La technique CPG nécessite un gaz adapté, comme pour l'analyse des isotopes stables.

10.2.3.1. Purification de l'eau

Souvent, l'eau échantillonnée contient beaucoup trop de contaminants pour permettre une mesure SSL directe ainsi qu'un enrichissement par électrolyse. En particulier les contaminants colorés atténuent les performances du liquide à scintillation. La *purification* de l'eau est réalisée par *distillation*. En conséquence, la plupart des laboratoires distillent tous les échantillons d'eau. La contrainte est qu'il n'y ait pas de changement isotopique au cours de l'opération. C'est pourquoi le procédé de distillation doit être aussi quantitatif que possible, i.e. un rendement proche de 90%. De même l'échantillon d'eau doit être très peu en contact avec l'air ambiant, dont la vapeur peut af-

fecter sa concentration en ^3H par échange, qui est un processus extrêmement rapide.

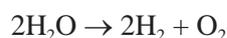
10.2.3.2. Enrichissement en ^3H

Il y a deux méthodes pour l'enrichissement artificiel du ^3H dans l'eau:

- (1) L'électrolyse de l'échantillon d'eau;
- (2) La diffusion thermique de H_2 préparé par réduction d'eau, en utilisant, par exemple, le zinc ou le magnésium. Avec cette méthode des facteurs d'enrichissements très élevés peuvent être obtenus, mais l'équipement et la manipulation des échantillons sont compliqués. Elle n'est pas utilisée dans les laboratoires ordinaires. Le principe de la diffusion thermique est basé sur le fait que, quand un mélange de gaz est en contact avec une paroi froide ou une paroi chaude, le composant de masse élevée (isotopiquement lourd) tend à se concentrer sur la zone froide et le composant de masse faible (isotopiquement léger) sur la zone chaude. Si ce principe est appliqué à une structure tubulaire à double paroi, dans laquelle le tube intérieur est chauffé et le tube extérieur refroidi, le composant lourd va se concentrer sur la paroi froide et ainsi, avec une densité plus forte (à basse température) se déplacer vers le bas et se concentrer à la partie inférieure du tube. Le composant chaud et léger va se concentrer lui dans le niveau supérieur. Par conséquent, on obtient la séparation des molécules (isotopiquement) lourdes et légères, dans ce cas respectivement $^3\text{H}^1\text{H}$ et $^1\text{H}_2$.

La première méthode est relativement simple, nécessite peu de manipulation ou de surveillance pendant l'enrichissement, et peut être mise en pratique simultanément sur une série d'échantillons y compris les échantillons de référence.

Pendant l'électrolyse, à l'échantillon purifié (part. 10.2.3.1) on ajoute du Na_2O ou du NaOH exempt de ^3H pour augmenter la conductivité électrique, et par la suite décomposé par un courant électrique:



Le fractionnement isotopique de l'hydrogène est remarquablement important (au contraire de ce-

lui de l'oxygène): environ 90% de la quantité de ^3H de l'échantillon d'eau originel reste dans l'eau (le gaz H_2 qui s'échappe est fortement appauvri en ^3H). Ceci veut dire que, si une quantité d'eau diminue d'un facteur 10, l'enrichissement est d'environ 9.

Après l'électrolyse l'échantillon enrichi, contenant maintenant une forte concentration de NaOH , doit de nouveau être distillé pour éliminer l'électrolyte concentré avant de mesurer l'activité.

En fonction de la technique de mesure utilisée, on a besoin de 5 à 20 mL. Si l'échantillon doit être enrichi il faut 250 mL (voir tableau 10.2).

10.2.3.3. Préparation du gaz pour CPG de ^3H

Pour le comptage proportionnel de ^3H (Sect. 11.3.1) peu de gaz conviennent:

- (1) **l'hydrogène**, préparé par



L'hydrogène préparé doit être mélangé avec un gaz de comptage approprié comme l'argon;

- (2) **l'éthane ou le propane**, préparés en ajoutant l'hydrogène produit par la réaction (1) à l'hydrocarbure non saturé:



Qui sont des gaz convenables en tant que tel pour le comptage.

Les réactions additionnelles indiquées en (2) s'arrêtent à des températures élevées en présence de catalyseurs appropriés.

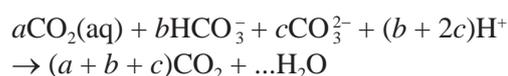
10.2.4. L'ANALYSE DU ^{14}C SUR LE CARBONE ORGANIQUE DISSOUS

10.2.4.1. Sur le terrain

Dans les eaux naturelles la concentration en carbone inorganique joue un grand rôle. Comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, le *Carbone Inorganique Dissous* (CID) correspond à des concentrations variables d'acide carbonique (H_2CO_3 ou plutôt de CO_2 dissous), de bicarbonate dissous (HCO_3^-), et de carbonate dissous (CO_3^{2-}).

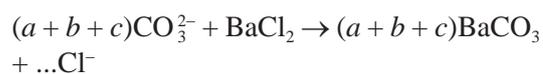
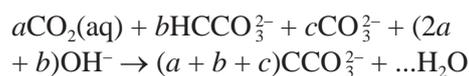
Deux méthodes sont utilisées pour obtenir le DIC contenu dans l'eau pour la mesure du ^{14}C ou du rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. Toutefois, les deux récupèrent le DIC total (pour démêler les valeurs $^{13}\delta$ séparées des différents composants il faut utiliser les procédures discutées dans le Chapitre 9):

- (1) Addition d'acide et extraction du CO_2 gazeux formé:



Un équipement spécial, facile à utiliser permet de dissoudre le CO_2 qui s'échappe dans une petite quantité de solution alcaline dans un flacon en plastique qui est envoyé au laboratoire.

- (2) Précipitation du DIC sous forme de BaCO_3 après addition d'une solution de NaOH :



Dans ce cas aussi, l'équipement, fourni par le laboratoire, est simple: le précipité est récupéré dans un petit flacon plastique et envoyé au laboratoire.

Ces deux opérations doivent être réalisées sur le terrain, pour éviter d'avoir à transporter une grande quantité d'eau au laboratoire. En fonction de la teneur en CID de l'eau, il faut entre 25 et 50 L pour une analyse ^{14}C conventionnelle. Avec l'apparition de la technique SMA ce problème n'existe plus, dans la mesure ou avec cette méthode seulement quelques mg de carbone sont nécessaires. C'est la même chose pour l'analyse du rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. Ceci veut dire que 250 mL d'eau sont généralement suffisants pour les deux analyses. De plus aucun traitement n'est nécessaire sur le terrain. L'échantillon pour le ^{13}C nécessite, toutefois des précautions de stockage (part. 10.1.4).

10.2.4.2. Au laboratoire

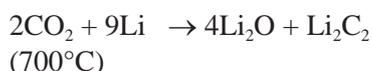
En principe les procédures pour traiter les différents échantillons en provenance du terrain sont analogues: traitement à l'acide (généralement une solution de HCl) et purification du CO_2 libéré. Par la suite différentes méthodes doivent être appli-

quées en fonction de la méthode de mesure du ^{14}C ; par ordre chronologique de la première application:

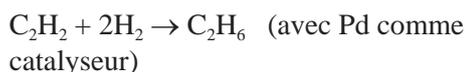
(1) **mesure de l'activité** dans un *compteur proportionnel à gaz* (CGG) comme CO_2 , C_2H_2 , C_2H_6 , ou CH_4

(a) Si le CO_2 est utilisé directement dans un compteur à gaz, il doit être très pur; cette purification représente l'essentiel du traitement de l'échantillon au laboratoire;

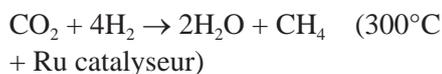
(b) La préparation de l'acétylène à partir CO_2 est réalisée en deux étapes:



(c) La préparation de l'éthane à partir de l'acétylène préparée comme indiqué en (b)

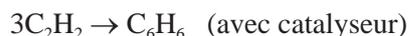


(d) La préparation du méthane à partir de CO_2 :



(2) **mesure de l'activité** dans un spectromètre à scintillation liquide (SSL) sous forme C_6H_6

le gaz acétylène préparé comme indiqué en (1b) peut être condensé en benzène:



Le benzène formé doit être mélangé avec un liquide à scintillation approprié (Chapt.10).

(3) **mesure de la concentration** dans un Accélérateur (MSA), sous forme de graphite et de CO_2 ; en présence de fer comme catalyseur, CO_2 est réduit en graphite:



Le graphite est directement transféré sur la cible de l'accélérateur (voir Chapitre 10).

10.2.5. L'ANALYSE $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ DU CARBONE INORGANIQUE DISSOUS

Ce procédé a été discuté dans la partie 10.2.4.2, en effet il est identique, et fonctionne parallèlement à celui du ^{14}C . L'extraction du CO_2 peut être réalisée en acidifiant l'échantillon d'eau et en récupérant le CO_2 qui s'échappe pendant la mise sous vide. L'échantillon peut aussi être poussé par un gaz neutre, comme l'azote ou l'argon, et le CO_2 condensé dans un piège froid.

Un problème avec ces échantillons est que l'eau échange probablement avec l'atmosphère, s'ils ne sont pas hermétiquement fermés. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ change alors pour atteindre en fin de compte l'équilibre isotopique avec le CO_2 . En même temps, le pH de l'eau évolue vers des valeurs plus élevées. L'échantillon doit donc être conservé dans un flacon en verre et fermé correctement.

Le deuxième problème est le développement de matière organique dans l'échantillon. Comme elle a une valeur $^{13}\delta$ beaucoup plus faible que le CID, cette dernière va augmenter. Pour éviter ce processus, l'échantillon doit être conservé de préférence dans le noir et à basse température après avoir été traité (part. 10.1.4).

11. TECHNIQUES DE MESURES

Le but de ce chapitre est de donner quelques informations sur les diverses techniques utilisées pour mesurer des rapports isotopiques et de la radioactivité. Les lecteurs concernés sont les hydrologues qui appliquent les techniques isotopiques et leurs étudiants qui les assistent dans leur laboratoire; il s'agit aussi des techniciens débutant qui peuvent recevoir ainsi un premier aperçu de leurs travaux futurs. De ce point de vue, la présentation sera donc générale, de manière à couvrir le volet méthodologique, et ceci, bien que les laboratoires n'aient pas toujours toutes les techniques à leur disposition. Les détails techniques varient suivant les laboratoires et les constructeurs. C'est pourquoi nous allons nous restreindre aux principes généraux énoncés ci-dessous.

11.1. SPECTROMETRIE DE MASSE POUR LES ISOTOPES STABLES

11.1.1. PRINCIPE PHYSIQUE

Un spectromètre de masse est capable de séparer des atomes ou des ions de masses différentes et de mesurer leurs abondances relatives. Ce principe est indiqué sur la Fig. 11.1A où un gaz contenant différents isotopes d'un élément (^{12}C et ^{13}C du CO_2 , par exemple) est ionisé dans une source d'ions. Les ions positifs sont accélérés par une haute tension et entrent ensuite dans un champ magnétique perpendiculaire au champ électrique (sur la Fig. 11.1A représenté par la surface du papier). La trajectoire des ions devient alors circulaire de par la force de Lorentz (Fig. 11.1B). Le rayon du cercle dépend de la masse de l'ion: les ions les plus lourds suivront un cercle plus grand. De cette façon, les ions se séparent et peuvent donc être collectés. Dans les collecteurs, les ions perdent leur charge électrique, produisant ainsi de faibles courants électriques qui peuvent être mesurés (Fig. 11.2).

La magnitude de la force de Lorentz est:

$$\vec{F} = \vec{B} \times q \vec{v} \quad (11.1)$$

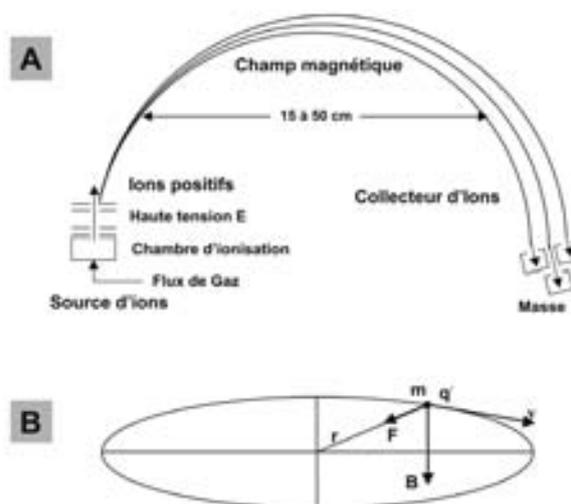


Fig. 11.1. Représentation schématique de la séparation dans un spectromètre de masse.

A. Le gaz contenant les molécules isotopiques est introduit dans la source d'ions et se trouve ionisé par bombardement électronique. Les ions positifs sont éjectés de la chambre d'ionisation et accélérés par une haute tension E . Dans un champ magnétique perpendiculaire à la surface du papier, les ions isotopiquement légers et lourds sont séparés et récupérés sur des collecteurs. Ceci produit des courants électriques qui peuvent être mesurés très précisément.

B. Représentation de la force de Lorentz: une particule chargée positivement $q+$ et de masse m se déplace sur une surface plate avec une vitesse v dans un champ magnétique B perpendiculaire à cette surface; la force de Lorentz résultante F est perpendiculaire à B et v et oblige la particule à suivre une trajectoire circulaire de rayon r .

Cette force est égale à la force centripète nécessaire pour garder la particule sur une trajectoire circulaire:

$$F = \frac{mv^2}{r} = Bqv \quad (11.2)$$

La vitesse de la particule est due à l'accélération par la haute tension dans la source d'ions (Fig. 11.1B):

$$E_{\text{kin}} = \frac{1}{2}mv^2 = qV \quad (11.3)$$

Des Eq. 11.2 et 11.3 on déduit le rayon de la trajectoire circulaire des différents ions:

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2mV}{q}} = \left(\frac{\sqrt{2V/q}}{B} \right) \sqrt{m} \quad (11.4)$$

où q est égal à la charge de l'électron = $1,6 \times 10^{-19}C$ et B et V dépendent des paramètres de l'instrument. Pendant la mesure, le voltage électrique et le champ magnétique sont gardés constants, de telle façon que le rayon est proportionnel à la racine carrée de la masse de l'ion: $r (\propto) \sqrt{m}$. La différenciation (dr/dm conduisant à l'approximation $\Delta r/\Delta m$) donne:

$$\frac{\Delta r/r}{\Delta m/m} = \left(\frac{\sqrt{2V/q}}{B} \right) \text{ and } m/\Delta m = \left(\frac{\sqrt{2V/q}}{B} \right) r/\Delta r \quad (11.5)$$

Cette dernière équation est une mesure de la résolution du spectromètre de masse: pour $\Delta m = 1$, m est la résolution de l'instrument si Δr est suffisamment grand pour permettre une distinction claire entre les pics pour les masses m et $m+1$ dans le spectre général.

Les Spectromètres de Masse de Rapports Isotopiques (SMRI) ont typiquement de faibles résolutions (de l'ordre de 100), contrairement aux spectromètres de masse « organiques » qui ont des résolutions de plus de 10^4 . Toutefois ces derniers ont de plus faibles sensibilités et ne sont donc pas adaptés aux mesures des rapports isotopiques.

11.2. DETERMINATION DES RAPPORTS D'ABONDANCE DES ISOTOPES STABLES

Les faisceaux qui correspondent aux ions positifs des diverses molécules isotopiques du gaz sont dirigés vers les collecteurs. Là, la charge électrique est transférée au métal des collecteurs ce qui produit des courants électriques (I) dans les connections des collecteurs (Fig. 11.2). A partir du rapport entre ces courants les rapports isotopiques des gaz originels peuvent être déterminés. Chaque courant est proportionnel (coefficient c) à la pression partielle de son composé dans le gaz.

$$I_2 = c_2[{}^1\text{H}_2^+]$$

$$I_3 = c_3[{}^2\text{H}{}^1\text{H}^+ + {}^1\text{H}_3^+]$$

$$I_{44} = c_{44}[{}^{12}\text{C}{}^{16}\text{O}_2^+]$$

$$I_{45} = c_{45}[{}^{13}\text{C}{}^{16}\text{O}_2^+ + {}^{12}\text{C}{}^{17}\text{O}{}^{16}\text{O}^+]$$

$$I_{46} = c_{46}[{}^{12}\text{C}{}^{18}\text{O}{}^{16}\text{O}^+ + {}^{13}\text{C}{}^{17}\text{O}{}^{16}\text{O}^+ + {}^{12}\text{C}{}^{17}\text{O}_2^+]$$

(11.6)

La composition isotopique peut maintenant être calculée. Nous nous restreindrons à la discussion sur l'Hydrogène et le gaz carbonique, en tant que représentants des gaz mono- et di-atomiques.

11.2.1. MESURE DE ${}^2\text{H}/{}^1\text{H}$ DANS H_2

Le cas de l'hydrogène est compliqué car la source ionique gazeuse de H_2 se combine avec un ion hydrogène pour former ${}^1\text{H}_3^+$ qui a aussi une masse <3>. La correction nécessaire est obtenue par une procédure d'extrapolation de la pression de la source ionique gazeuse à zéro quand ${}^1\text{H}_3^+$ disparaît.

Les constantes c_2 et c_3 incluent les facteurs de proportionnalité des probabilités d'ionisation, les rendements de la transmission et du captage des molécules de masses <2> et <3>. Comme ces facteurs correspondent à des unités inégales, les rapports isotopiques obtenus à partir des proportions des courants doivent être comparés à ceux d'un standard commun (adopté internationalement (voir Chapitre 7)):

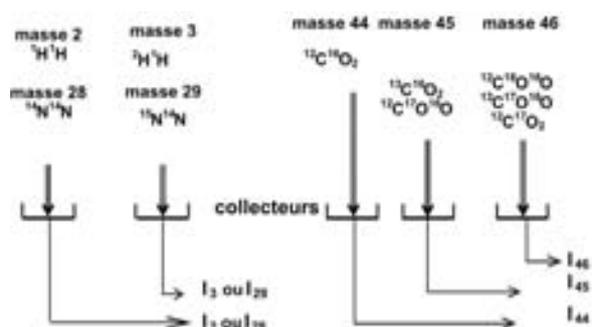


Fig. 11.2. Les différents isotopes de l'hydrogène et du dioxyde de carbone, respectivement, sont concentrés sur les collecteurs (cages de Faraday). Ces derniers concentrent les charges électriques (les électrons sont captés par les ions positifs) produisant des courants électriques pour les différentes molécules. A partir des rapports de ces derniers on peut déduire les rapports isotopiques de H_2 ou N_2 (gauche) et CO_2 (droite).

$$\frac{(I_3/I_2)_{\text{sample gas}}}{(I_3/I_2)_{\text{reference gas}}} = \frac{(c_3/c_2)([{}^2\text{H}^1\text{H} + {}^1\text{H}_3^+]/[{}^1\text{H}_2])_{\text{sample gas}}}{(c_3/c_2)([{}^2\text{H}^1\text{H} + {}^1\text{H}_3^+]/[{}^1\text{H}_2])_{\text{reference gas}}} \quad (11.7)$$

Après correction pour la participation de H_3^+ et en insérant les rapport isotopiques, la valeur de ${}^2\delta$ value devient:

$${}^2\delta = \frac{({}^2\text{H}/{}^1\text{H})_{\text{sample}}}{({}^2\text{H}/{}^1\text{H})_{\text{reference}}} - 1 = \frac{(I_3/I_2)^0_{\text{sample}}}{(I_3/I_2)^0_{\text{reference}}} - 1 \quad (11.8)$$

où l'exposant 0 se rapporte à la correction de la contribution de H_3^+ à la masse <3>. Les valeurs absolues pour les standards (échantillons de référence) se trouvent dans le tableau 11.2.

11.2.2. MESURE DE ${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$ DANS N_2

L'analyse au spectromètre de masse du rapport ${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$ des corps contenant de l'azote est également simple, peut-être encore plus, dans la mesure où dans ce cas l'effet de pression qui provoque, pour l'hydrogène, la formation de ${}^1\text{H}_3^+$, n'intervient pas. Les rapports ioniques mesurés sur le faisceau se traduisent de manière simple en rapports isotopiques:

TABLEAU 11.1. MATÉRIELS DE RÉFÉRENCE POUR LES ANALYSES ${}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N}$ [108, 109].

Echantillon de référence	Matériel	${}^{15}\delta$ (‰) rel. à l'air N_2
IAEA-N1	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	+0,43 ± 0,07
IAEA-N2	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	+20,41 ± 0,12
IAEA-N3	KNO_3	+4,72 ± 0,13
USGS-25	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	-30,41 ± 0,27
USGS-26	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	+53,75 ± 0,24
USGS-32	KNO_3	+180,00
NSVEC	N_2 gaz	-2,78 ± 0,04

$$\frac{(I_{29}/I_{28})_{\text{échantillon}}}{(I_{29}/I_{28})_{\text{référence}}} = \frac{c_{29}/c_{28}([{}^{15}\text{N}{}^{14}\text{N}]/[{}^{14}\text{N}_2])_{\text{échantillon}}}{c_{29}/c_{28}([{}^{15}\text{N}{}^{14}\text{N}]/[{}^{14}\text{N}_2])_{\text{référence}}} = \frac{({}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N})_{\text{échantillon}}}{({}^{15}\text{N}/{}^{14}\text{N})_{\text{référence}}} = {}^{15}\delta + 1 \quad (11.9)$$

Le N_2 de l'air qui varie peu est choisi comme référence ou standard,:

$${}^{15}\text{R}(\text{N}_2 \text{ standard de l'air}) = 0,0036765 \quad (11.10)$$

La précision de la spectrométrie de masse est d'environ 0,02‰. Toutefois, les échantillons de laboratoire utilisés pour la préparation du gaz N_2 , nécessaire pour les mesures par SMRI donnent des incertitudes plus importantes, car la chimie impliquée est moins simple.

Pour vérifier l'ensemble des procédures chimiques et de mesure, un ensemble de produits de référence est disponible. Les valeurs sont indiquées dans le tableau 11.1.

11.2.3. MESURES DE ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ ET ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$ DU CO_2

La mesure de la composition isotopique du CO_2 est complexe du fait de l'abondance des molécules de masses égales <45> et <46>, mais contenant différents isotopes (Fig. 11.2).

De l'Eq. 11.6, nous pouvons déduire les relations suivantes entre les rapports isotopiques:

$$\frac{I_{45}}{I_{44}} = (c_{45}/c_{44}) \frac{\text{CO}_2 \text{ de masse } 45}{\text{CO}_2 \text{ de masse } 44} = (c_{45}/c_{44}) {}^{45}R^m$$

et

$$\frac{I_{46}}{I_{44}} = (c_{46}/c_{44}) \frac{\text{CO}_2 \text{ de masse } 46}{\text{CO}_2 \text{ de masse } 44} = (c_{46}/c_{44}) {}^{46}R^m \quad (11.11)$$

Les analyses isotopiques du CO_2 se déroulent maintenant en 3 ou 4 étapes, décrites dans les paragraphes suivants.

11.2.3.1. Comparaison avec une machine de référence

Comme pour l'hydrogène, le rendement de l'ionisation et de la transmission des molécules isotopiques et des ions n'est pas de 100%; ainsi les facteurs de proportionnalité c dans l'Eq. 11.6 ne peuvent pas

INTRODUCTION

être pris égaux à 1. Il faut comparer les rapports des faisceaux ioniques à ceux d'une référence.

En routine, les laboratoires utilisent leur propre gaz de référence (qui se réfère souvent à un standard de travail ou à un standard « machine », qui, au final, se doit d'être calibré par rapport à un standard international). L'Eq. 11.11 s'applique à l'échantillon (*s*) et au gaz de référence (*w*); nous éliminons les facteurs de rendement *c* des mesures des masses <45> et <46> et autres erreurs instrumentales (généralement proportionnelles ou multiplicatives):

$$\frac{(I_{45}/I_{44})_s}{(I_{45}/I_{44})_r} = \frac{{}^{45}R_s^m}{{}^{45}R_w^m}$$

et

$$\frac{(I_{46}/I_{44})_s}{(I_{46}/I_{44})_r} = \frac{{}^{46}R_s^m}{{}^{46}R_w^m} \quad (11.12)$$

11.2.3.2. Calibration

La vraie valeur des rapports isotopiques des références de travail, ${}^{45}R_w^c$ et ${}^{46}R_w^c$, est connue suite à une comparaison répétée avec les standards internationaux, R_i , (tels que le VPDB ou le VSMOW). Les valeurs de ces derniers peuvent être calculées à partir des valeurs de ${}^{13}R$, ${}^{17}R$ ${}^{18}R$ données dans le tableau 11.2.

${}^{45}R$ et ${}^{46}R$ calibrées à la valeur correcte des standards sont obtenus par une correction multiplicatrice:

$$\frac{R_S^c}{R_S^m} = \frac{R_w^c}{R_w^m} \quad \text{ou} \quad {}^{45}R_S^c = \frac{{}^{45}R_w^c}{{}^{45}R_w^m} {}^{45}R_S^m$$

et

$${}^{46}R_S^c = \frac{{}^{46}R_w^c}{{}^{46}R_w^m} {}^{46}R_S^m \quad (11.13)$$

Les rapports isotopiques, malgré tout toujours appliqués à la molécule entière de CO₂, sont maintenant calibrés.

11.2.3.3. Corrections isotopiques

Comme indiqué sur la Fig. 11.2, les faisceaux ioniques des masses <45> et <46> contiennent différents ions isotopiques:

$$I_{44} = [{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}]$$

$$I_{45} = [{}^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}] + [{}^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}]$$

$$I_{46} = [{}^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}] + [{}^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}] + [{}^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{17}\text{O}]$$

Ceci conduit aux rapports isotopiques suivants:

$${}^{45}R = \frac{I_{45}}{I_{44}} = \frac{[{}^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}] + [{}^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}]}{[{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}]} = {}^{13}R + 2 {}^{17}R \quad (11.14)$$

$$\begin{aligned} {}^{46}R &= \frac{I_{46}}{I_{44}} = \frac{[{}^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}] + [{}^{13}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}] + [{}^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{17}\text{O}]}{[{}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}]} \\ &= 2 {}^{18}R + 2 {}^{13}R {}^{17}R + {}^{17}R^2 \end{aligned} \quad (11.15)$$

En remplaçant ${}^{45}R$ et ${}^{46}R$ dans ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$, ${}^{17}\text{O}/{}^{16}\text{O}$ et ${}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$, nous travaillons donc avec 3 inconnues. D'un autre côté, nous pouvons seulement déterminer deux rapports, viz. ${}^{45}R$ et ${}^{46}R$. La relation théorique entre l'abondance en ${}^{17}\text{O}$ et ${}^{18}\text{O}$ de l'oxygène, est la troisième donnée nécessaire (partie 3.6):

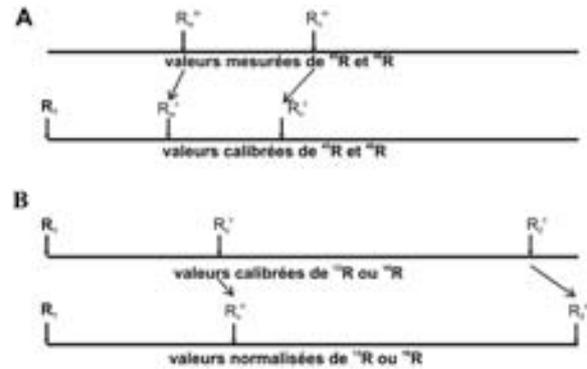


Fig. 11.3. Représentation schématique des procédures de calibration (A) et de normalisation (B) des analyses isotopiques.

A. Les valeurs mesurées de ${}^{45}R^m$ et ${}^{46}R^m$ sont calibrées (i.e. ajustées aux standards internationaux (R_i) tels que VPDB et VSMOW) pour donner ${}^{45}R^c$ et ${}^{46}R^c$; R_w et R_s sont corrigés proportionnellement.

B. Pour normaliser, l'échelle ${}^{13}R$ ou ${}^{18}R$ est étendue de manière à atteindre la valeur connue d'un deuxième standard (R_2^n). Les corrections pour les valeurs de R_2 et R_s sont de nouveau proportionnelles.

$$\frac{{}^{17}R_s}{{}^{17}R_r} = \sqrt{\frac{{}^{18}R_s}{{}^{18}R_r}} \quad (11.16)$$

ou s et r se rapportent, respectivement, à l'échantillon et à la référence. Le plus simple est d'utiliser une procédure itérative pour résoudre les équations ci-dessus pour l'échantillon et le standard, en partant des valeurs mesurées et corrigées de ${}^{45}R$ et ${}^{46}R$:

- (1) On utilise l'approximation ${}^{17}R = 0$ et ainsi ${}^{13}R = {}^{45}R$ (Eq. 11.14);
- (2) Avec cela on calcule ${}^{18}R$ à partir de ${}^{46}R$ (Eq. 11.15);
- (3) Les valeurs de ${}^{17}R$ peuvent alors être calculées (Eq. 11.16);

(4) En introduisant cela dans l'Eq. 11.14 on obtient de nouvelles et de meilleures valeurs de ${}^{13}R$;

(5) Cette procédure est reproduite jusqu'à ce que ${}^{13}R$, ${}^{17}R$ et ${}^{18}R$ ne changent plus.

Les valeurs de ${}^{13}R_s^c$ et ${}^{18}R_s^c$ ainsi obtenues pour les rapports isotopiques sont automatiquement ajustées sur les échelles du VPDB ou du VSMOW pour ${}^{13}C$ et ${}^{18}O$. Les valeurs δ de l'échantillon par rapport au standard international peuvent alors facilement s'écrire ainsi:

$$\begin{aligned} {}^{13}\delta_{S/VPDB} &= \frac{{}^{13}R_s^c}{{}^{13}R_{VPDB}} - 1 \quad \text{et} \quad {}^{18}\delta_{S/VPDB} = \frac{{}^{18}R_s^c}{{}^{18}R_{VPDB}} - 1 \\ {}^{18}\delta_{S/VSMOW} &= \frac{{}^{18}R_s^c}{{}^{18}R_{VSMOW}} - 1 \end{aligned} \quad (11.18)$$

TABLEAU 11.2. RAPPORTS ISOTOPIQUES ABSOLUS NÉCESSAIRES POUR LE CALCUL DES RAPPORTS ISOTOPIQUES CALIBRÉS ET NORMALISÉS.

Matériel de référence	${}^{13}R \times 10^2$	${}^{17}R \times 10^4$	${}^{18}R \times 10^3$	${}^2R \times 10^6$
PDB-CO ₂	1,12372 ^a	3,800	2,0790	
SMOW-CO ₂			2,0785	
VPDB-calcite	1,12372000	3,788666	2,0671607	
VPDB-CO ₂	1,12372000	3,808033	2,0883491	
NBS19-calcite	1,12591025	3,784496	2,0626129	
NBS19-CO ₂	1,12591025	3,803842	2,0837547	
VSMOW-eau		3,790	2,005 ^b	155,76 ^c
VSMOW-CO ₂		3,867	2,0878142	
SMOW-CO ₂			2,0879186	
SLAP-eau		3,683	1,8939104	89,07 ^c
SLAP-CO ₂		3,758	1,9719405	

^a [40]

^b [60]

^c [70, 71] assez bien confirmé par [72].

Remarque: Les valeurs de ${}^{13}R$ sont basées sur la valeur originelle du PDB données par [30] comme indiqué par [40]. Les valeurs de ${}^{18}R$ se basent sur la mesure absolue de ${}^{18}R$ du VSMOW de [60] et les valeurs connues des fractionnements indiqués sur la Fig. 6.10. Les valeurs de ${}^{17}R$ reposent sur la mesure absolue de [110], et les racines carrées des différents fractionnements ${}^{18}O$. Les valeurs indiquées dans le carré grisé sont maintenant obsolètes. Les valeurs de 2R sont les moyennes des valeurs données.

Les valeurs de ${}^{45}R_i$ et ${}^{46}R_i$ s'obtiennent à partir de:

$${}^{45}R = {}^{13}R + 2{}^{17}R \quad (11.17a)$$

$${}^{46}R = 2{}^{18}R + 2{}^{13}R{}^{17}R + {}^{17}R^2 \quad (11.17b)$$

INTRODUCTION

TABLEAU 11.3. VALEURS δ DES STANDARDS ISOTOPIQUES ET DES RÉFÉRENCES, ET INTERCALIBRATION DES ÉCHANTILLONS MESURÉS SUR LE CO₂ PRÉPARÉ PAR (i) COMBUSTION DE COMPOSÉS ORGANIQUES, (ii) ÉQUILIBRATION DU CO₂ AVEC L'EAU A 25°C, OU (iii) DÉCOMPOSITION DE CARBONATES AVEC L'ACIDE ORTHOPHOSPHORIQUE (95%).

Référence	Matériel	¹³ δ (‰)	¹⁸ δ (‰)	² δ (‰)	Fourni par
NBS1	eau	—	- 7,94	—	épuisé
NBS1A	eau	—	-24,33	—	épuisé
NBS16	CO ₂	-41,60	-35,98	—	épuisé
NBS17	CO ₂	- 4,51	-18,61	—	épuisé
NBS18	carbonatite	- 5,03	-23,00	—	NIST/ AIEA
NBS19	marbre	+1,95	-2,20	—	NIST/ AIEA
NBS20	calcaire	-1,06	-4,14	—	non fourni
NBS21	graphite	-28,16	—	—	épuisé
NBS22	huile	-29,74	—	—	NIST
VSMOW	eau	—	0,00	0,00	NIST/AIEA
GISP	eau	—	-24,79	-189,7	NIST/AIEA
SLAP	eau	—	-55,50	-428,0	NIST/AIEA
IAEA-CO1	marbre	+ 2,48	- 2,44	—	NIST/AIEA
IAEA-CO8	calcite	- 5,75	-22,67	—	NIST/AIEA
IAEA-CO9	BaCO ₃	-47,12	-15,28	—	NIST/AIEA
LSVEC	Li ₂ CO ₃	-46,48	-26,46	—	NIST/AIEA
IAEA-C6	sucrose	-10,43	—	—	IAEA
IAEA-CH7	poly-éthylène	-31,83	—	-100,3	IAEA
USGS-24	graphite	-15,99	—	—	NIST
GS19	CO ₂	- 7,50	- 0,19	—	CIO
GS20	CO ₂	- 8,62	- 0,99	—	CIO

Remarque: Les valeurs de ¹³δ sont exprimées par rapport au PDB ou au VPDB, les ¹⁸δ du CO₂ par rapport au VPDB-CO₂, les ¹⁸δ et ²δ se réfèrent au SMOW ou au VSMOW. Certains échantillons de référence sont aujourd'hui obsolètes et ne sont présentés que pour leur intérêt historique [108].

NIST = Institut National des Standards et Références, Groupe de Chimie Atmosphérique, B364, Building 222, Gaithersburg, MD 20899, Etats-Unis d'Amérique.

AIEA = Agence internationale de l'énergie atomique, Services de Contrôle de Qualité Analytique, Laboratoire de l'Agence, Seibersdorf, P.O.Box 100, A-1400 Vienne, Autriche, fax +43-1-2060-28222.

CIO = Centre pour le Recherche Isotopique, Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen, Pays-Bas, tel. +31-50-3634760, fax +31-50-3634738.

11.2.3.4. Correction ^{18}O pour l'équilibre eau – CO_2

Comme on l'explique dans la partie 10.2.1.1, on doit appliquer une correction sur la teneur en ^{18}O du CO_2 en équilibre isotopique avec un échantillon d'eau. Cette correction doit être appliquée à ce stade de la procédure de calcul. La valeur corrigée pour le CO_2 équilibré est (cf. partie 4.3.2):

$$^{18}R_c' = ^{18}\alpha_{c/w} ^{18}R_{w0} = (1 + ^{18}\alpha_{c/w}\rho) ^{18}R_c - ^{18}\alpha_{c/w}\rho ^{18}R_{c0} \quad (11.19)$$

ou en valeurs δ :

$$^{18}\delta_c' = (1 + ^{18}\alpha_{c/w}\rho) ^{18}\delta_c - ^{18}\alpha_{c/w}\rho ^{18}\delta_{c0} \quad (11.20)$$

11.2.3.5. Normalisation

Les inter comparaisons entre laboratoires ont indiqué des différences considérables sur les mesures isotopiques effectuées sur des matériels identiques. On a aussi montré que ces écarts pouvaient être réduits en utilisant deux standards au lieu d'un. Les valeurs de R et de δ peuvent dans certains cas être corrigées à partir du fait que le rapport (pour R) ou la distance (pour δ) mesurés entre R_1 et le deuxième standard R_2 s'écarte de la vraie (établie) valeur.

Dans cette procédure de *normalisation*, l'échelle de R ou δ est, pour ainsi dire, étendue pour atteindre le rapport ou la distance établis pour R et δ . Cette procédure d'inter- ou extrapolation est représentée sur la figure Fig. 11.3B et s'écrit mathématiquement ainsi:

$$\frac{R_S^n}{R_S^c} = \frac{R_2^n}{R_2^c} \quad (11.21)$$

Par rapport au standard international et écrit en valeurs δ , la composition isotopique finale calibrée et normalisée est:

$$\frac{R_S^n}{R_1} = (1 + \delta_{s/1}^n) = \frac{R_2^n}{R_2^c} \frac{R_w^c}{R_1} \frac{R_S^m}{R_w^m} = \frac{R_2^n}{R_2^c} (1 + \delta_{w/1}^n) (1 + \delta_{S/w}^m) \quad (11.22)$$

La procédure de normalisation est souvent appliquée aux analyses de ^{18}O et ^2H de l'eau, dans la mesure où dans ce cas deux standards suffisamment éloignés sur l'échelle VSMOW sont disponibles. Les valeurs de R_1 et R_2 sont les va-

leurs $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et $^2\text{H}/^1\text{H}$ du VSMOW et du SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation) indiqué sur le tableau précédent. La normalisation peut aussi s'écrire entièrement en termes de valeurs δ et est alors approchée par

$$\frac{\delta_{S/VSMOW}^n}{\delta_{SLAP/VSMOW}^n} = \frac{\delta_{S/VSMOW}^m}{\delta_{SLAP/VSMOW}^m} \quad (11.23)$$

en utilisant les valeurs δ^n :

$$^2\delta_{SLAP/VSMOW} = -428,0\text{‰} \text{ ou}$$

$$^2R_{SLAP} = 0,5720 ^2R_{SMOW}$$

et

$$^{18}\delta_{SLAP/VSMOW} = -55,50\text{‰} \text{ ou}$$

$$^{18}R_{SLAP} = 0,9445 ^{18}R_{SMOW}$$

Le tableau 11.3 indique les valeurs δ des standards et les échantillons de référence disponibles pour l'inter comparaison.

11.2.4. MESURE DE $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ET $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ DE O_2

Cette analyse comporte, comme CO_2 , deux mesures, i.e. des rapports des faisceaux d'ions pour les masses $\langle 34 \rangle / \langle 32 \rangle$ et $\langle 33 \rangle / \langle 32 \rangle$, le nombre d'inconnus étant également de deux: $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$. Ainsi, contrairement à CO_2 , aucune supposition ne doit être faite concernant la relation entre les fractionnements ^{18}O et ^{17}O . En plus de cela, la relation entre les deux fractionnements peut être déduite de ces mesures.

Pour calculer les rapports isotopiques à partir des rapports des faisceaux (exposant m) on utilise la même démarche que précédemment:

$$\begin{aligned} ^{34}R^m &= \frac{I_{34}}{I_{32}} = (c_{34}/c_{32}) \frac{[^{18}\text{O}^{16}\text{O}] + [^{17}\text{O}_2]}{[^{16}\text{O}_2]} \\ &= (c_{34}/c_{32})(2^{18}R + ^{17}R^2) \end{aligned}$$

et

$$^{33}R^m = \frac{I_{33}}{I_{32}} = (c_{33}/c_{32}) \frac{[^{17}\text{O}^{16}\text{O}]}{[^{16}\text{O}_2]} = (c_{33}/c_{32})(2^{17}R) \quad (11.24)$$

Après correction des erreurs instrumentales (spécifiques à chaque appareil et dépendant aussi probablement du moment de la mesure), les valeurs de δ correspondantes sont:

$${}^{34}\delta = \frac{{}^{34}R_{\text{sample}}^m}{{}^{34}R_{\text{reference}}^m} - 1 = \frac{{}^{34}R_s}{{}^{34}R_r} - 1 = \frac{2^{18}R_s + {}^{17}R_s^2}{2^{18}R_r + {}^{17}R_r^2} - 1$$

et

$${}^{33}\delta = \frac{{}^{33}R_{\text{sample}}^m}{{}^{33}R_{\text{reference}}^m} - 1 = \frac{{}^{33}R_s}{{}^{33}R_r} - 1 = \frac{2^{17}R_s}{{}^{17}R_r} - 1 = \frac{{}^{17}R_s}{{}^{17}R_r} - 1 \quad (11.25)$$

Comme les valeurs ${}^{17}R_r$ et ${}^{18}R_r$ des échantillons de référence ou standard sont connus, on peut calculer facilement ${}^{17}R_s$ et ${}^{18}R_s$, et donc les valeurs de ${}^{17}\delta$ et ${}^{18}\delta$.

11.3. RADIOMETRIE POUR LES ISOTOPES RADIOACTIFS

Pour mesurer la radioactivité, nombre d'instruments sont disponibles, chacun avec leurs avantages spécifiques et leurs désavantages. Les principaux instruments dont nous allons discuter sont (i) les compteurs a gaz et (ii) les spectromètres a scintillation liquide.

Avec ces deux techniques, l'échantillon radioactif peut être mesuré comme une *source interne*, i.e. il est mélangé ou il est une partie intrinsèque du milieu de comptage, chargée du fonctionnement de l'instrument. Cela comporte les avantages suivants:

- (1) Les particules β formées par la décroissance radioactive n'ont pas besoin de pénétrer les parois de l'instrument; c'est particulièrement intéressant pour la détection des particules β^- de la désintégration du ${}^3\text{H}$ et du ${}^{14}\text{C}$ car dans les deux cas, l'énergie β est très faible;
- (2) L'efficacité de comptage est presque de 100%, l'angle de détection étant de 4π .

11.3.1. COMPTEURS À GAZ

Bien que l'utilisation des divers compteurs a gaz soit différente, la construction de base est identique. Le principe est indiqué sur la Fig. 11.4.

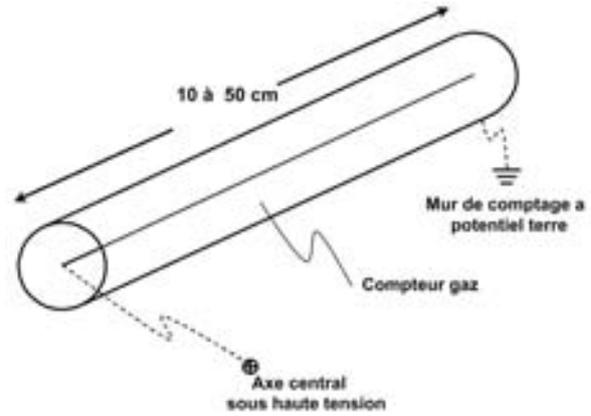


Fig. 11.4. Coupe d'un tube de compteur a gaz pour la détection d'une émission radioactive. Les phénomènes d'ionisation dans le compteur sont indiqués sur la Fig. 11.5.

A la base, il existe trois types de compteurs a gaz, en fonction de la magnitude de la haute tension appliquée entre l'axe et la paroi du compteur:

- (1) la chambre d'ionisation;
- (2) le compteur proportionnel;
- (3) le compteur Geiger-Müller.

Les compteurs sont remplis avec un gaz nécessaire pour obtenir des caractéristiques d'ionisation correctes.

11.3.1.1. La chambre d'ionisation

La radiation entrante, qui est une particule issue de la réaction de désintégration à l'intérieur ou à l'extérieur du tube de comptage, perd son énergie par collisions avec les molécules de gaz dans le compteur. Ceci provoque l'ionisation des molécules. Dans le champ électrique à l'intérieur du tube, les ions lourds positifs se rapprochent lentement du tube et deviennent neutres par adjonction d'électrons. Les *électrons primaires* petits et négatifs libérés lors de la collision sont accélérés vers le tube positif central. Après leur capture par le tube, ces électrons se manifestent sous forme d'un faible courant électrique ou d'une pulsion électrique sur l'axe. Dans le circuit électronique lié au tube, cette pulsion est enregistrée et mesurée. Ceci est effectué pour tous les électrons primaires et représente donc l'énergie des particules entrantes. C'est de cette façon que l'information sur les phénomènes de désintégrations radioactives est obtenue.

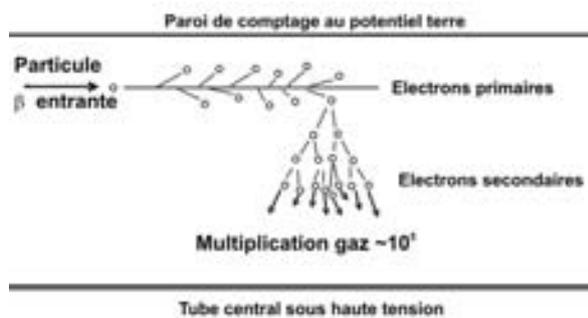


Fig. 11.5. Coupe latérale d'un compteur à gaz. Une particule β^- perd son énergie par une première ionisation. Sous basse tension, seuls ces électrons peuvent atteindre le tube ce qui produit une faible pulsation électrique (chambre d'ionisation). Si la tension est suffisamment forte, le nombre d'électrons primaires peut être multiplié par un facteur 10^5 (PGC). A très haute tension, l'ionisation secondaire est maximale et une avalanche d'électrons occupe toute la longueur du compteur: l'amplitude de la pulsation ne dépend alors plus ni de l'énergie des particules entrantes ni de la tension (compteur GM).

11.3.1.2. Compteur proportionnel

Les électrons primaires sont accélérés dans un champ électrique entre le tube et la paroi du compteur. Si la tension du tube du compteur est suffisamment élevée, les électrons primaires, accélérés vers le tube, prennent assez de vitesse et d'énergie pour ioniser les autres molécules de gaz et ainsi créer plus d'électrons libres. Ceci s'applique aux nouveaux électrons et ainsi de suite. De cette façon, on crée une avalanche d'électrons qui se déplace vers et collectée par le tube (Fig. 11.5). Ce phénomène est appelé *multiplication gaz*. La pulsion électrique résultante est proportionnelle à cette multiplication gaz (et dépend donc de la haute tension) et est toujours **proportionnelle au nombre d'électrons primaires et donc à l'énergie originelle des particules entrantes** (Compteur à Gaz Proportionnel, CGP).

11.3.1.3. Compteur Geiger Müller

Pendant le fonctionnement d'un compteur proportionnel, l'avalanche d'électrons secondaires reste très localisée. Sous très haute tension toutefois, le processus d'ionisation secondaire s'étend sur toute la longueur du tube de comptage. La taille de la pulsation est maximale et ne dépend plus de l'énergie des particules entrantes ou du voltage

du tube: dans un compteur GM, l'existence de la particule est enregistrée mais elle ne peut être reconnue, comme dans le cas d'un compteur proportionnel. Ceci est pourtant essentiel pour être capable de distinguer la particule (par exemple, une particule β^- de ^3H ou ^{14}C) d'autres particules inconnues.

Ainsi, on doit conclure, que seul le compteur qui opère comme un compteur proportionnel, est adapté à notre propos. Cet équipement a été le premier construit pour mesurer la radioactivité de ^3H et ^{14}C . Ces atomes doivent être introduits dans un compteur avec un gaz adapté à cette opération, soit comme échantillon soit comme gaz de comptage. Ceci est essentiel parce que la radiation β ne peut pas pénétrer la paroi du compteur, les énergies β étant extrêmement faibles (Fig. 8.2). Plus tard, une autre technique a vu le jour, i.e. le spectromètre à scintillation liquide.

11.3.1.4. Le comptage

Aux deux extrémités du compteur proportionnel à gaz (CGP), la structure est déformée, et donc aussi le champ électrique. La détection des particules formées par la décroissance radioactive est donc moins efficace. La conséquence est que l'efficacité de comptage globale n'est pas exactement connue: une mesure absolue n'est pas faisable en routine. La solution à ce problème consiste à effectuer une mesure relative: l'échantillon doit être mesuré dans les mêmes conditions que l'échantillon de référence, ou, à la limite, qu'un standard international (partie 8.1.2), pour lequel la dépendance de la radioactivité détectée de l'échantillon sur les divers paramètres doit être exactement connue. Sans entrer dans les détails, nous mentionnons ci-dessous les principaux paramètres [82].

La quantité de gaz dans le compteur: puisque l'échantillon et la référence sont mesurés dans le même compteur, le volume du compteur (V) n'est pas nécessaire; les mesures de la pression (p) et de la température (T) sont suffisantes: la quantité de gaz = Vp/T avec $T = t + 273,15$ K.

La pureté du gaz de comptage; si le gaz contient des impuretés électronégatives, i.e. des molécules de gaz avec une forte attraction pour les électrons, une partie des électrons primaires et secondaires sont perdus, provoquant une diminution de la pulsation et du taux de comptage [111].

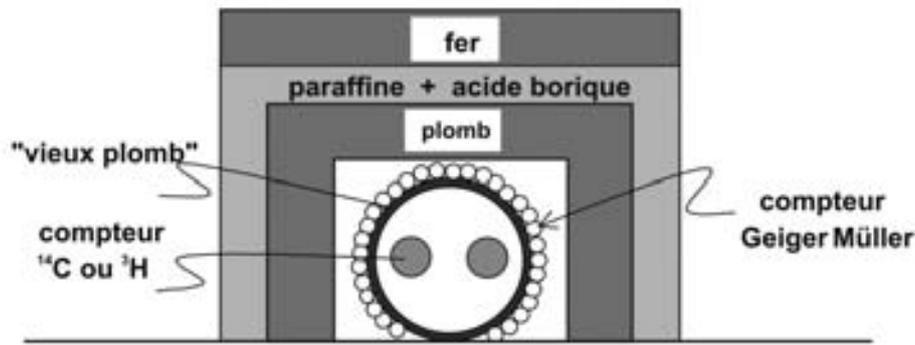


Fig. 11.6. Coupe d'un compteur typique avec bouclier contre les radiations environnantes, y compris les radiations cosmiques. Le compteur GM opère en «anti-coïncidence» avec le compteur proportionnel au milieu. Les atomes d'hydrogène de faible masse dans de la paraffine sont extrêmement efficaces pour la réduction de l'énergie ou vitesse (de pénétration) des neutrons de haute énergie. Le bore a une haute capacité d'absorption des neutrons de faible énergie. Le plomb de masse importante absorbe les radiations γ . Le "vieux plomb" a perdu son isotope radioactif ^{210}Pb (RaD), en raison de sa courte période (22 a).

Le bruit de fond du compteur, i.e. le taux de comptage (nombre de coups par sec.) du compteur sans une source radioactive, dans notre cas CO_2 et C_2H_2 ou H_2 sans ^{14}C ou ^3H , respectivement. Ce bruit de fond doit être soustrait du taux de comptage global. De façon à minimiser le bruit de fond — qui peut surpasser de plusieurs ordres de grandeur le comptage (net) qui nous intéresse — le compteur est fait de matériaux de faible activité et protégé des radiations environnantes (voir Fig. 11.6).

La plupart des compteurs sont fait de cuivre ou de quartz, de tailles comprises entre 0,5 et quelques litres, bien que des mini-compteurs existent également. Une compilation internationale a été faite par [44].

En principe, le maniement des données d'un équipement radiométrique est simple. Après un certain temps de mesure t_m , un nombre N_t de désintégrations dans le compteur a été observé. L'incertitude statistique ou *déviati on standard* de ce nombre est \sqrt{N} . Ce taux de comptage grossier de N_t/t_m (coups par sec) doit être diminué du bruit de fond B (coups /s) pour donner le taux de comptage net A' (voir partie 13.3.3):

$$A'(t) = N_t/t_m - B \quad (11.26)$$

Ce résultat doit être standardisé, i.e. doit être corrigé d'une quantité standard d'échantillon de gaz, simplement en appliquant la loi de Gay-Lussac, en d'autres termes en multipliant par les rapports de pression et de température:

$$A(t) = \frac{T}{T_0} \frac{p_0}{p} A'(t) = \frac{273,15}{t + 273,15} \frac{10^5}{p(\text{in Pa})} \quad (11.27)$$

Nous avons maintenant obtenu l'activité absolue standardisée: 3A pour ^3H , ^{14}A pour ^{14}C (partie 8.1.2).

Le standard établi internationalement (l'acide oxalique) doit être mesuré dans des conditions exactement identiques. Alors le rapport d'activité peut être calculé comme le rapport de ces deux activités (Eq. 8.4).

La déviation standard de l'activité mesurée est (le standard dans l'expression B est négligeable):

$$\sigma_A \approx \sigma_N = \frac{1}{t_m} \sqrt{N} = \sqrt{\frac{A+B}{t_m}} \quad (11.28)$$

11.3.2. SPECTROMÈTRE À SCINTILLATION LIQUIDE

11.3.2.1. Principe physique

Cette méthode est basée sur le principe que certains matériaux émettent de la lumière après que leurs molécules aient été excitées par des collisions avec des particules de haute énergie.

Ce processus, appelé *luminescence*, se produit dans un liquide ou solide adéquat. Notre intérêt se focalise sur l'utilisation des liquides car ces méthodes permettent le transfert du carbone (y compris le ^{14}C) en benzène qui –avec quelques pré-

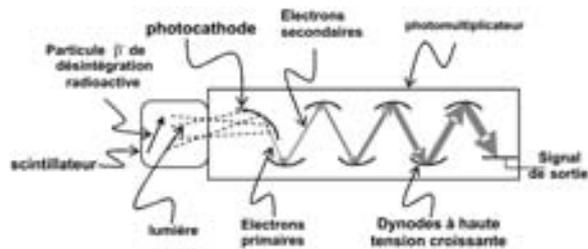


Fig. 11.7. Dessin schématique d'un compteur à scintillation (liquide), partie détection du SSL. Un électron qui se forme par désintégration β^- dans le cristal ou le liquide scintillant provoque un flash de lumière qui se "transforme" en électrons dans la photocathode; le nombre d'électrons primaires est multiplié par les dynodes secondaires émettrices à haute tension croissante.

cautions- est utilisé comme *scintillateur*, tandis que l'eau (avec ^3H) peut être mélangée avec un liquide scintillant, *cocktail* de constituants variés disponible dans le commerce. Les exigences pour ce mélange sont qu'il se mélange bien avec l'eau, transfère les énergies des électrons primaires en énergie fluorescente, puis en lumière fluorescente de basse énergie à l'intérieur de la gamme d'émission secondaire de la photo-électrode du photomultiplicateur.

Nous sommes de nouveau confrontés à des sources radioactives internes, comme avec les compteurs à gaz. Pour des particules β et γ de plus hautes énergies, des cristaux solides constitués de composés organiques (anthracène) ou inorganiques (iodure de sodium) sont disponibles.

Le résultat est que chaque particule entrante provoque un flash de lumière dans le scintillateur, flash qui peut être réceptionné par un détecteur lumineux sensible, la *photocathode*. Certains matériaux émettent des électrons lorsqu'ils sont heurtés par un flash lumineux, il s'agit du fameux *effet photoélectrique*. Le nombre des *électrons primaires* est très faible. Ainsi, comme pour l'opération de comptage proportionnel, un processus de multiplication est nécessaire. Ceci est réalisé dans un *tube photomultiplicateur* (Fig. 11.7). Chaque électron primaire est accéléré et capable de provoquer l'émission d'électrons secondaires additionnels sur une seconde électrode plate ou *dynode* sous une tension positive plus élevée. Ce processus est répété plusieurs fois, de telle façon qu'à la fin la pulsation arrive à la dernière dynode

et soit facilement mesurable. A cet endroit la pulsation finale est également proportionnelle à un facteur multiplicateur — fonction directe du voltage — et à l'énergie de la particule entrante. Ceci permet l'enregistrement sélectif des seules particules formées par les phénomènes de désintégrations intéressants (tels que le ^{14}C ou le ^3H).

11.3.2.2. Opération de comptage

Dans la partie 11.2.4.2, nous avons mentionné la préparation du benzène à partir de CO_2 via l'acétylène. Les quantités typiques traitées sont de 1 à 10 grammes de carbone, produisant 1,2 à 12 mL de benzène. La lumière de scintillation émise par excitation du C_6H_6 n'a pas la fréquence pour laquelle la photocathode dans le tube multiplicateur est sensible. Ainsi, des composés moléculaires plus lourds sont ajoutés afin de déplacer les fréquences vers les basses énergies.

Généralement, un grand nombre d'échantillon est placé dans un spectromètre ou compteur à scintillation liquide (SSL), dans lequel les échantillons sont automatiquement disposés en face du photomultiplicateur. Ici encore, des aménagements ont été faits pour diminuer les radiations de bruit de fond autant que possible, et en tout premier lieu en utilisant des dispositions d'anti-coïncidence avec d'autres compteurs à scintillation (à la place de l'utilisation de compteurs GM avec CGP).

L'avantage du SSL est qu'il peut être acheté tout prêt dans le commerce, alors qu'un compteur à gaz doit être construit par le laboratoire lui-même. D'autre part, l'utilisation d'un CGP est plus «transparent», d'un point de vue physique.

En principe, le même genre de calculs conduit à l'activité de l'échantillon, comme cela a été indiqué pour les compteurs à gaz (Eqs. 11.21 et 11.23). En liaison avec le problème de la pureté du gaz dans les compteurs à gaz, la scintillation liquide peut souffrir d'impuretés dans le mélange benzène + scintillateur. Ceci provoque une diminution de la pulsation électrique de sortie. Pour contrebalancer cet effet d'*atténuation*, une correction doit être appliquée.

11.4. SPECTROMETRIE DE MASSE POUR LES ISOTOPES À FAIBLE ABONDANCE

11.4.1. PRINCIPE ET APPLICATION DU SMA

Détecter la présence d'isotopes avec de très faibles abondances tels que les isotopes radioactifs, comme par exemple le ^{14}C dans des matériaux carbonatés, bois, charbons, tourbes, coquilles, eaux souterraines, par détection de la décroissance radioactive est très peu efficace. De tout le ^{14}C présent dans un échantillon seul un millième décroît en environ 8 ans, i.e. $3,8 \times 10^{-12}$ part par sec.

La spectrométrie de masse constitue une méthode de détection beaucoup plus efficace, i.e. la mesure de la concentration actuelle en ^{14}C . Néanmoins, c'est seulement à la fin des années 1970 que l'on a réussi à détecter des particules isolées de ^{14}C dans du carbone et à séparer ces particules des autres éléments étrangers.

L'IRMS est opérationnel à quelques kV et accélère les molécules telles que le CO_2 , qui sont alors séparées en faisceau d'ions de masses 44, 45 et 46. Pour le $^{14}\text{CO}_2$, la masse est de 46, mais son signal — du fait de son abondance extrêmement faible de $< 10^{-12}$ — est complètement masqué par le signal de masse 46 produit par les combinaisons en isotopes stables variées du CO_2 . Il appa-

raît qu'en adaptant la mesure aux ions C au lieu des ions CO_2 , le problème de l'«isobare» peut être résolu. Ceci conduit à une accélération supérieure aux MV plutôt qu'aux kV.

Sous certaines conditions de haute tension, l'enregistrement devient possible dans un détecteur de particules nucléaires. Contrairement à l'MSRI, des particules isolées peuvent être détectées plutôt que des courants en faisceaux.

Pour ce faire, des accélérateurs nucléaires existant ont été utilisés, tout spécialement les Accélérateurs Tandem Van de Graaff. Plus tard, des machines spécifiques et beaucoup plus petites ont été construites et mis en service (Fig. 11.8) [112].

La mise en place complète d'un accélérateur avec tous les équipements environnants est appelée Spectromètre de Masse par Accélérateur (SMA). Les données essentielles d'un SMA sont les suivantes:

- (1) Dans la source, des ions négatifs sont produits. Ceci est nécessaire car la contamination du carbone par l'azote ne peut pas être empêchée et une source d'ions N^+ rendrait la détection du ^{14}C pratiquement impossible, le ^{14}C ayant la même position dans le spectre de masse final. Les ions négatifs, d'autre part, ont l'avantage que les ions N^- sont extrême-

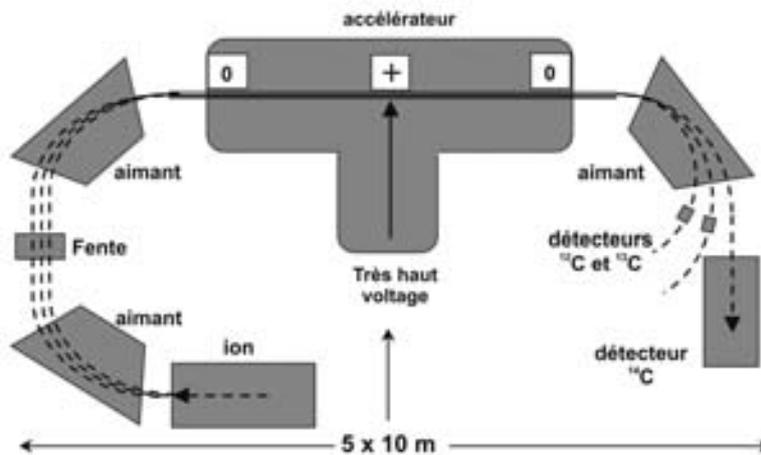


Fig. 11.8. Dessin schématique et simplifié d'un spectromètre de masse par accélérateur (SMA) [112]. La source d'ions produit des ions carbonés négatifs. Afin de réduire la contribution inévitable du ^{12}C , le nombre d'ions C est artificiellement réduit d'un facteur 100 dans la fente (diaphragme rotatif). Les ions C^- sont accélérés dans le tube de la partie gauche de l'accélérateur par un champ électrique d'environ 3 MV. Au centre, des électrons sont arrachés et les ions deviennent C^{3+} ; ainsi, dans la moitié droite, ils sont de nouveau accélérés sous forme d'ions positifs. Vers l'aimant terminal, les ions ^{12}C , ^{13}C et ^{14}C sont séparés et finalement comptés.

ment instables et perdent leur charge avant leur entrée dans l'accélérateur.

- (2) Les ions négatifs sont produits par le bombardement du graphite — i.e. l'échantillon — avec des atomes de Cs. De nos jours, très peu de sources ioniques à CO₂ sont opérationnelles pour le SMA. Ceci simplifierait peut-être les procédures de préparation chimiques mais de telles sources sont des appareils compliqués.
- (3) De façon ultime, les ions positifs sont plus facilement détectables; ainsi, à l'intérieur de l'accélérateur, la charge électrique négative des ions carbone est enlevée et remplacée par une charge positive par arrachage des ions au travers d'un gaz capteur d'électrons (Ar). Le processus de capture détruit spécialement les molécules isobares de masse 14, telles que les faisceaux ¹³CH et ¹²CH contaminants. Les ions maintenant positifs sont de nouveau accélérés et, ensuite les masses sont

sélectionnées dans un champ magnétique de telle façon que ¹²C, ¹³C et ¹⁴C puissent être détectés séparément.

- (3) Avant leur entrée dans l'accélérateur, les ions sont séparés en masse par un champ magnétique et le faisceau ¹²C est réduit d'un facteur 100 par un diaphragme à rotation rapide (*fente*, Fig. 11.8). Le second aimant recombine les trois faisceaux d'ions.

Les avantages spécifiques de la technique SMA, comparée à la radiométrie résident dans le fait que:

- (1) des quantités de seulement quelques milligrammes (ou moins) de carbone sont nécessaires pour une analyse, comparées aux grammes pour les techniques radiométriques (voir tableau 11.3) [113];
- (2) l'analyse est considérablement plus rapide, i.e. elle dure une heure au lieu de quelques jours.

TABLEAU 11.4. REVUE DES PRINCIPAUX ÉLÉMENTS DES DIVERSES TECHNIQUES ISOTOPIQUES.

	Isotopes rares	Type moyen	Quantité moyenne	Précision
IRMS	² H, ¹³ C, ¹⁸ O (¹⁵ N, ³⁴ S)	H ₂ , CO ₂ , N ₂	quelques mL gaz à quelques 0,1 mL gaz	² H: 0,1‰ ¹³ C: 0,01‰ ¹⁸ O: 0,02‰ ¹⁵ N: 0,02‰
PGC	³ H ¹⁴ C	H ₂ , C ₂ H ₆ avec enrichissement CO ₂ , C ₂ H ₂ , C ₃ H ₈	quelques mL H ₂ O à quelques 100 mL H ₂ O 1-50 L CO ₂ (équiv.)	1 UT (NE) 0,1 UT (E) 0,5-0,1% *
LSS	³ H ¹⁴ C	H ₂ O C ₆ H ₆	quelques mL H ₂ O quelques 100 mL H ₂ O à quelques 15 mL C ₆ H ₆	quelques UT (NE) quelques 0,1 UT (E) 0,5-0,2% *
AMS	¹⁴ C	C (graphite) (CO ₂)	0,1-2 mg C quelques mL CO ₂	0,5% * ?

* pour le carbone avec ¹⁴a = 100%

Remarque: Les précisions du ³H et du ¹⁴C données sont valides, respectivement, pour des échantillons d'environ 10 TU et des activités actuelles. Les astérisques font référence aux cas où de plus grandes quantités d'échantillons permettent une plus grande précision. Pour les méthodes radiométriques, nous avons supposé un temps de comptage de un à deux jours.

SMRI= Spectromètre de Masse Rapport Isotopiques

LSS = Spectromètre à Scintillation Liquide

CGP = Compteur à Gaz Proportionnel

SMA = Spectromètre de Masse par Accélérateur

Les **désavantages** sont les suivants:

- (1) le capital investi est environ 100 fois supérieur;
- (2) la méthode SMA est plus compliquée d'un point de vue technique;
- (3) la précision n'est pas encore aussi bonne que celle atteinte par les meilleurs compteurs (CGP ou SSL) (tableau 11.4).

11.5. ACTIVITÉS ¹⁴C ET CONCENTRATIONS

11.5.1. LE CHOIX DES VARIABLES

Les définitions suivantes sont actuellement utilisées:

L'*activité ¹⁴C absolue (spécifique)*, qui est la radioactivité ¹⁴C (en Bq ou, conventionnellement, en désintégrations par minute (dpm) par gram de carbone) est représentée par le symbole

$$^{14}A \text{ (en dpm/gC)} \quad (11.29)$$

En général, les laboratoires ¹⁴C ne sont pas capables de faire une mesure absolue parce que l'efficacité de mesure est inconnue. De plus, la teneur absolue en ¹⁴C d'un échantillon n'est généralement pas adaptée. Ainsi, les activités des échantillons sont comparées avec l'activité d'un matériel de référence, un standard international. En réalité, le nombre d'enregistrement de ¹⁴C (enregistrements β à partir de la désintégration du ¹⁴C dans des détecteurs radiométriques tels que les compteurs proportionnels et les compteurs à scintillation liquide ou enregistrements de concentrations en ¹⁴C dans les systèmes SMA) est relié au nombre d'enregistrement à partir de l'échantillon de référence dans les mêmes conditions. Ceci conduit à l'introduction du *rapport d'activité ¹⁴C* ou du *rapport de concentration ¹⁴C*:

$$\begin{aligned} ^{14}a &= \frac{\text{efficacité mesurée} \times ^{14}A_{\text{échantillon}}}{\text{efficacité mesurée} \times ^{14}A_{\text{référence}}} = \frac{^{14}A_{\text{échantillon}}}{^{14}A_{\text{référence}}} \\ &= \frac{^{14}\text{C taux de désintégration dans l'échantillon}}{^{14}\text{C taux de désintégration dans le matériel de réf.}} \\ &= \frac{^{14}\text{C taux de désintégration dans l'échantillon}}{^{14}\text{C taux de désintégration dans le matériel de réf.}} \end{aligned} \quad (11.30)$$

Parce qu'aux niveaux du numérateur et du dénominateur des deux dernières fractions, les pouvoirs de détection sont équivalents pour l'échantillon et le standard, que la technique analytique appliquée soit la radiométrie ou la spectrométrie de masse.

L'utilisation du rapport ¹⁴a est adaptée pour n'importe quel type de technique de mesure. Désormais, le symbole ¹⁴A sera utilisé aussi bien pour la *teneur* que pour la radioactivité et la concentration en ¹⁴C.

Sous conditions naturelles, les valeurs de ¹⁴a sont comprises entre 0 et 1. Afin d'éviter un grand nombre de décimales, on reporte généralement ces valeurs en % (pourcent), ce qui est équivalent à 10⁻². Ainsi, le facteur 10² ne doit pas être intégré dans les équations (en tant que ¹⁴a/10²).

Souvent, les différences de teneurs en ¹⁴C entre les échantillons sont faibles. C'est pourquoi, l'utilisation des abondances relatives a été adoptée sur la base des isotopes stables; dans ce cas, la *teneur relative en ¹⁴C (activité ou concentration)*, ¹⁴δ, est défini comme la différence de teneur ¹⁴C entre l'échantillon et le standard en fraction de la valeur du standard:

$$^{14}\delta = \frac{^{14}A - ^{14}A_{\text{Réf}}}{^{14}A_{\text{Réf}}} = \frac{^{14}A}{^{14}A_{\text{Réf}}} - 1 = ^{14}a - 1 \quad (11.31)$$

Les valeurs de δ sont des petits nombres et donc généralement données en ‰ (pour mille), ce qui est équivalent à ×10⁻³. Ainsi, le facteur 10³ ne doit pas être intégré dans les équations mathématiques (en tant que δ/10³).

Le *matériel de référence ¹⁴C* ou *standard* a été choisi pour représenter de façon aussi proche que possible la teneur en ¹⁴C du carbone de plantes croissant naturellement. La teneur en ¹⁴C du standard lui-même ne doit pas être nécessairement, et n'est pas dans les faits, égale à la *teneur ¹⁴C standard*. La définition de l'activité ¹⁴C standard est basée sur l'activité spécifique de l'acide oxalique NBS original (Ox1) [78], comme cela sera discuté plus en détails.

11.5.2. LA STANDARDISATION

Avant que la définition des standards soit complète, deux facteurs qui compliquent la standardisation des résultats ^{14}C et les symboles représentatifs, doivent être discutés.

11.5.2.1. La question du fractionnement isotopique

Pendant la transition du carbone d'un composé à l'autre, i.e. l'assimilation de CO_2 par les plantes, l'échange de CO_2 de l'air avec les eaux de surface, etc., un fractionnement isotopique intervient pour le ^{13}C aussi bien que pour le ^{14}C . De plus, le traitement en laboratoire des échantillons peut introduire un changement isotopique, par exemple du fait d'une réaction chimique incomplète. Si ce fractionnement est négligé, les échantillons de différentes compositions chimiques (carbonates et plantes, plantes C_3 et C_4) mais composés d'un carbone de même âge (déterminé par le CO_2 atmosphérique) sembleraient avoir des âges différents.

Ainsi, de façon à rendre les âges ^{14}C comparables, une correction doit être appliquée pour cet effet de fractionnement. La relation théorique entre les fractionnements en ^{14}C et ^{13}C s'écrit comme suit (Eq. 3.43):

$$\frac{{}^{14}A_N}{{}^{14}A} = \left(\frac{{}^{13}R_N}{{}^{13}R} \right)^\theta \quad (11.32)$$

où ${}^{14}A$ et ${}^{13}R$ se réfèrent à l'activité ^{14}C mesurée, ${}^{14}A_N$ à l'activité ^{14}C corrigée du fractionnement ou *normalisée*, tandis que ${}^{13}R_N$ (ou plutôt ${}^{13}\delta_N$) est une valeur standard internationalement adoptée. Cette valeur est ${}^{13}\delta_N = -25\text{‰}$ versus VPDB (Eq. 7.1.3). L'activité standard doit être normalisée de la même façon. La seule exception est que — pour des raisons historiques — le vieux standard Acide Oxalique (Ox1) est normalisé à sa valeur ${}^{13}\delta$ réelle de -19‰ .

Toutes les valeurs de ${}^{13}\delta$ sont exprimées par rapport au standard VPDB [41].

Pour les processus naturels, la valeur de θ est d'environ 2 [28]. Puisque nous n'avons aucune preuve expérimentale fiable de la vraie valeur de θ , — il y a des raisons de croire que la vraie valeur de θ est proche de 1,9 —, et parce que cette incertitude est de l'ordre de grandeur de la précision analy-

tique des mesures de ^{14}C , nous utiliserons $\theta = 2$ comme approximation suffisante.

11.5.2.2. Le problème de la décroissance radioactive

Pour les échantillons radioactifs, l'activité mesurée dépend du temps de mesure, t_m :

$${}^{14}A(t_m) = {}^{14}A(t_0)e^{-\lambda\Delta t} \quad \text{ou} \quad {}^{14}A = {}^{14}A^0 e^{\lambda(t_m - t_0)} \quad (11.33)$$

ce qui est également valable pour le matériel standard. Ainsi, quand on reporte une teneur absolue ^{14}C , l'année pour laquelle la valeur est correcte doit être spécifiée. La même chose est également vraie pour le standard. L'année AD1950 a été choisie comme année de référence; l'exposant 0 se réfère donc à cette «année 0». L'activité standard est donc valable pour l'année 1950. Comme la teneur en ^{14}C des échantillons se réduit avec le temps simultanément avec celle du matériel standard, toute comparaison de la teneur en ^{14}C entre les deux résultats sera valable pour l'année 1950 ($= t_0$).

La conséquence est que la teneur ^{14}C absolue, qui est basée sur la comparaison avec le standard Acide Oxalique selon des procédures standardisées, est valable pour l'année 1950, sans tenir compte de la date de mesure.

11.5.2.3. Définition de l'activité ^{14}C standard

Nous pouvons maintenant définir l'*activité standard* à 95% de l'activité du lot spécifique d'Acide Oxalique nr.1 (Ox1) dans AD 1950:

$$\begin{aligned} {}^{14}A_{\text{RN}}^0 &= 0,95 \quad {}^{14}A_{\text{Ox1N}}^0 = 13,56 \pm 0,07 \text{ dpm/gC} \\ &= 0,226 \pm 0,001 \text{ Bq/gC} \end{aligned} \quad (11.34)$$

où R correspond à «Référence», N à «Normalisé» pour le fractionnement isotopique (avec ${}^{13}\delta = -25\text{‰}$, avec ${}^{13}\delta = -19\text{‰}$ seulement pour Ox1) et dpm/gC désintégrations moyennes par minute par gramme de carbone, tandis que l'exposant 0 se réfère au fait que la définition n'est valide que pour l'année AD1950.

La définition présentée dans l'Eq. 11.34 est reliée au temps par:

$$\begin{aligned} {}^{14}A_{\text{RN}} &= {}^{14}A_{\text{RN}}^0 e^{-\lambda(t_i-t_0)} = 0,95 {}^{14}A_{\text{Ox1N}}^0 e^{-\lambda(t_i-t_0)} : \\ &= 0,95 {}^{14}A_{\text{Ox1N}} \end{aligned} \quad (11.35)$$

où t_0 et t_i se rapportent, respectivement, à l'année 1950 et à la date d'origine de l'échantillon.

Comme le stock d'acide oxalique d'origine est épuisé, un nouveau lot d'acide oxalique (Ox2) est disponible auprès du NIST (anciennement US-NBS).

A la suite de mesures soigneuses réalisées par plusieurs laboratoires [79], on a relié l'activité ${}^{14}\text{C}$ à celle de l'Ox1 original par:

$${}^{14}A_{\text{Ox2N}}^0 = (1,2736 \pm 0,0004) {}^{14}A_{\text{Ox1N}}^0 \quad (11.36)$$

Contrairement à l'ancien acide oxalique (avec une valeur ${}^{13}\delta$ réelle de $-19,2\%$, H.Craig, comm. pers., [79], le nouvel acide oxalique (avec ${}^{13}\delta_{\text{Ox2}} = -17,6\%$) a été normalisé (= corrigé pour le fractionnement isotopique) à ${}^{13}\delta = -25\%$, tandis que les deux activités se réfèrent à AD1950.

Par conséquent, l'activité standard est:

$$\begin{aligned} {}^{14}A_{\text{RN}}^0 &= \frac{0,95}{1,2736} = 0,7459 {}^{14}A_{\text{Ox2N}}^0 \quad \text{or} \\ {}^{14}A_{\text{RN}} &= 0,7459 {}^{14}A_{\text{Ox2N}} \end{aligned} \quad (11.37)$$

où les valeurs de ${}^{14}A^0$ pour Ox1 et Ox2 se réfèrent à l'activité du matériel en 1950, indépendamment de l'époque de la mesure.

11.5.3. DERNIÈRES DEFINITIONS

Nous pouvons maintenant définir plus précisément la concentration en ${}^{14}\text{C}$ d'un échantillon en termes de *rapport d'activité ou rapport de concentration* comme le rapport entre la concentration en carbone-14 mesurée et la valeur du standard (qui doit toujours être normalisé pour ${}^{13}\delta$), les deux termes se rapportant à la date de la mesure:

$${}^{14}a = \frac{{}^{14}A}{{}^{14}A_{\text{RN}}} = \frac{{}^{14}A^0 e^{-\lambda(t_m-t_0)}}{{}^{14}A_{\text{RN}}^0 e^{-\lambda(t_m-t_0)}} = \frac{{}^{14}A^0}{{}^{14}A_{\text{RN}}^0} = {}^{14}a^0 \quad (11.38)$$

où t_0 correspond à l'année 1950, ${}^{14}A$ à l'activité de l'échantillon mesurée au temps t_m , et ${}^{14}A_{\text{RN}}$ ($= 0,95 \times {}^{14}A_{\text{Ox1}}$ avec ${}^{13}\delta_{\text{N}} = -19\%$ ou $0,746 \times {}^{14}A_{\text{Ox2}}$ avec ${}^{13}\delta_{\text{N}} = -25\%$) à la valeur du

standard déterminée avec le même rendement de détection, à environ la même époque t_m et corrigée pour le fractionnement isotopique. Dans ces conditions, les résultats issus de différents laboratoires deviennent comparables. La décroissance des concentrations ${}^{14}\text{C}$ de l'échantillon et du standard entre t_0 et t_m est représentée par l'Eq. 11.33.

La mesure relative a pour conséquence de donner une valeur ${}^{14}a$ indépendante de l'époque de la mesure, au contraire de la valeur ${}^{14}A$ absolue (voir partie 11.5.2.2); l'activité absolue obtenue à partir de la mesure relative est valide pour l'année 1950, si on la multiplie par 0,226 Bq/gC: ${}^{14}a \times 0,226 = {}^{14}A^0$ (Bq/gC).

Comme cela a été envisagé plus haut, dans certaines études sur les systèmes naturels les concentrations en ${}^{14}\text{C}$ présentent des écarts faibles. Dans ces cas, il est habituel de représenter les valeurs ${}^{14}\text{C}$ sous forme de différence relative entre l'activité mesurée de l'échantillon et celle de la référence:

$${}^{14}\delta = \frac{{}^{14}A}{{}^{14}A_{\text{R}}} - 1 = \frac{{}^{14}A^0}{{}^{14}A_{\text{R}}^0} - 1 = {}^{14}a - 1 \quad (11.39)$$

Comme indiqué, normaliser les résultats ${}^{14}\text{C}$ à partir de l'écart entre ${}^{13}\delta$ mesuré et -25% est devenu une pratique courante. Maintenant, la discussion sur la procédure de normalisation peut être complétée. Dans la mesure où, par convention, les valeurs de ${}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}$ sont reliées au standard international pour les isotopes stables, Vienna PDB, l'Eq. 11.32 peut être réécrite de la manière suivante:

$$\frac{{}^{14}A_{\text{N}} / {}^{14}A_{\text{RN}}}{{}^{14}A / {}^{14}A_{\text{RN}}} = \left[\frac{{}^{13}R_{\text{N}} / {}^{13}R_{\text{VPDB}}}{{}^{13}R / {}^{13}R_{\text{VPDB}}} \right]^2$$

ou en utilisant l'Eq. 11.38, avec ${}^{13}\delta_{\text{N}} = -25\%$, et par conséquent $1 + {}^{13}\delta_{\text{N}} = 1 + (-25\%) = 0,975$:

$$\begin{aligned} {}^{14}a_{\text{N}} &= {}^{14}a \left[\frac{1 + {}^{13}\delta_{\text{N}}}{1 + {}^{13}\delta} \right]^2 = {}^{14}a \left[\frac{1 + (-25\%)}{1 + {}^{13}\delta} \right]^2 \\ &= {}^{14}a \left[\frac{0,975}{1 + {}^{13}\delta} \right]^2 \end{aligned} \quad (11.40)$$

et de même:

$${}^{14}A_N = {}^{14}A \left[\frac{0,975}{1 + {}^{13}\delta} \right]^2 \quad (11.41)$$

tandis que l'Eq. 11.39 se transforme en:

$${}^{14}\delta_N = {}^{14}a_N - 1 \quad (11.42)$$

11.5.4. CAS PARTICULIERS

En général la présentation des résultats ${}^{14}\text{C}$ dépend du type d'utilisation. Pour chaque cas on va donner un exemple pour illustrer les définitions et les équations que l'on peut appliquer.

11.5.4.1. Hydrologie

Du point de vue géochimique l'utilisation de ${}^{14}a^S$, la concentration ${}^{14}\text{C}$ non normalisée à l'époque de l'échantillonnage, est la plus logique, plutôt qu'une valeur δ . Au lieu d'appliquer une correction de normalisation, la concentration initiale en ${}^{14}\text{C}$ de l'eau souterraine doit être déterminée à partir d'un raisonnement géochimique spécifique sur l'origine de la concentration en carbone inorganique. Par ailleurs, si on s'intéresse à l'âge des eaux souterraines, il est sans intérêt — d'un point de vue hydrologique — de savoir si l'âge doit être compté en temps écoulé à partir de l'année de l'échantillonnage (calcul basé sur ${}^{14}a^S$) ou à partir de 1950 (calcul basé sur ${}^{14}a = {}^{14}a^0$). De fait, la précision des datations ${}^{14}\text{C}$ de routine est de toute façon de ± 50 ans ou plus. En conséquence, on peut de manière équivalente utiliser la valeur ${}^{14}a$ la plus simple en % comme celle obtenue par les procédures de laboratoire simples.

Sans normalisation ${}^{13}\text{C}$, le rapport d'activité de l'année d'échantillonnage est:

$${}^{14}a^S = {}^{14}a_N \left(\frac{1 + {}^{13}\delta}{0,975} \right)^2 e^{-(t_s - 1950)/8267} \quad (11.43)$$

Souvent ces valeurs sont données en pour cent de carbone moderne (pMC) ou pourcent de moderne (pM). De plus bpM/100 (= ${}^{14}a^S$) est parfois appelé fraction moderne. Cependant, le symbole pM est utilisé par les hydro chimistes et les océanographes pour exprimer la pico-Mole. C'est pourquoi, pcm, pCM, pM, et les variants similaires ne devraient pas être utilisés: l'expression % est appropriée si elle est

associée à un symbole bien défini. Néanmoins, l'utilisation pCM est devenue si habituelle, qu'il est difficile d'éviter cette unité. Toutefois il paraît plus raisonnable d'utiliser le symbole %CM au lieu de pCM.

Exemple: l'eau souterraine

L'activité mesurée et normalisée ou rapport de concentration est:

$${}^{14}a_N = 0,537 = 53,7 \%$$

La valeur ${}^{13}\delta$ mesurée sur le carbone total (comme celle obtenue par la procédure d'extraction) est:

$${}^{13}\delta = -13,82 \%$$

En hydrogéologie on s'intéresse à la concentration en ${}^{14}\text{C}$ de l'échantillon d'eau au moment de l'échantillonnage. C'est pourquoi, la valeur ${}^{14}a$ doit être dé normalisée:

$${}^{14}a = {}^{14}a_N [(1 + {}^{13}\delta) / 0,975]^2 = 0,549 = 54,9\% \quad [\text{cf. 11.40}]$$

La concentration en ${}^{14}\text{C}$ pour l'année de l'échantillonnage (1998) est alors:

$${}^{14}a^S = {}^{14}a_N [(1 + {}^{13}\delta) / 0,975]^2 \exp[-(1998 - 1950) / 8267] = 0,546 = 54,6 \%$$

$$(\equiv 54,6 \text{ pMC} = \% \text{ de carbone moderne} = \% \text{MC}) \quad [\text{cf. 11.43}]$$

A l'aide de modèles plus ou moins sophistiqués, les données ${}^{14}\text{C}$ ${}^{13}\text{C}$, associées aux informations sur la composition chimique de l'échantillon d'eau, peuvent être utilisées pour estimer l'âge de l'échantillon (i.e. la période de temps écoulée depuis l'infiltration de l'eau).

Obtenir directement un « âge de l'eau » en appliquant simplement l'Eq. 11.52 n'est pas possible.

11.5.4.2. Recherche en océanographie et sur l'atmosphère

La même équation est retenue pour les applications océanographiques. Toutefois, comme l'éventail des données est généralement assez faible, on a l'habitude de présenter les données ${}^{14}\text{C}$ sous forme de nombres relatifs, i.e. de valeurs ${}^{14}\delta$ corrigées pour la décroissance:

$${}^{14}\delta^S = {}^{14}a^S - 1 = \frac{{}^{14}A}{{}^{14}A_{RN}^0} - 1 \quad (11.44)$$

En général, les résultats sont également corrigés pour le fractionnement isotopique (= normalisés):

$${}^{14}\delta_N^S = {}^{14}a_N^S - 1 = {}^{14}a e^{-(t_s - t_0)/8267} \left(\frac{0,975}{1 + {}^{13}\delta} \right)^2 - 1 \quad (11.45)$$

Ces équations sont utilisées pour exprimer la teneur en ${}^{14}\text{C}$ d'échantillons issus aussi bien de l'eau océanique que du CO_2 atmosphérique.

11.5.4.2.1. Exemple: CID océanique et CO_2 atmosphérique

La concentration en ${}^{14}\text{C}$ issue d'une mesure de routine implique une normalisation avec ${}^{13}\delta = -25\text{‰}$:

- (a) le CID (= Carbone Inorganique Dissous) d'une eau profonde du fond de l'océan:

$${}^{14}a_N = {}^{14}a_N^0 = 0,872 = 87,2\% \quad [\text{cf. 11.40}]$$

$$\text{d'où: } {}^{14}\delta_N = {}^{14}a_N - 1 = -0,128 = -128\% \quad [\text{cf. 11.42}]$$

$$\text{avec } {}^{13}\delta = +1,55\text{‰}$$

Quand on corrige du fait que la teneur ${}^{14}\text{C}$ obtenue est valide pour l'année 1950 au lieu de l'année d'échantillonnage (1990):

$${}^{14}\delta_N^S = {}^{14}a_N \exp[-(1990 - 1950)/8267] - 1 \\ = -0,132 = -132\%$$

- (b) CO_2 atmosphérique:

$$\text{d'où: } {}^{14}\delta_N = {}^{14}a_N - 1 = 0,253 = +253\% \quad [\text{cf. 11.42}]$$

$$\text{avec } {}^{13}\delta = -7,96 \text{ ‰}$$

Quand on corrige du fait que teneur ${}^{14}\text{C}$ obtenue est valide pour l'année 1950 au lieu de l'année d'échantillonnage (1985):

$${}^{14}\delta_N^S = {}^{14}a_N \exp[-(1985 - 1950)/8267] - 1 \\ = 0,247 = +247\% \quad [\text{cf. 11.45}]$$

Pour les échantillons de CO_2 atmosphérique il reste le problème de savoir si la correction ${}^{13}\text{C}$ appliquée (suivant l'Eq. 11.40) est correcte. La valeur de ${}^{13}\delta$ mesurée peut très bien être affectée

par un mélange avec du CO_2 issu de la biosphère ou des combustibles fossiles, au lieu du seul fractionnement isotopique, comme le suppose — de manière pas forcément valide — la procédure de correction [114].

11.5.4.3. Géochimie

Dans les études géochimiques, il est souvent nécessaire de connaître la concentration ${}^{14}\text{C}$ initiale d'un échantillon correspondant à l'année d'échantillonnage t_i (telle que l'année ou une cerne d'arbre s'est formée), au lieu de l'activité en 1950, obtenue en routine. Comme la concentration en ${}^{14}\text{C}$ (activité ou concentration) est valide pour l'année 1950, elle doit être corrigée pour la décroissance radioactive entre l'année d'origine (t_i) et 1950:

$${}^{14}A^i = {}^{14}A^0 e^{-(t_i - 1950)/8267} \quad (11.46)$$

et de la même façon pour les valeurs normalisées:

$${}^{14}A_N^i = {}^{14}A_N^0 e^{-(t_i - 1950)/8267} \quad (11.47)$$

Pour cette correction on doit de nouveau utiliser la période ${}^{14}\text{C}$ «correcte» (5730a) avec $\lambda = 1/8267\text{a}^{-1}$. Par ailleurs, ${}^{14}A^0$ et ${}^{14}a^0$ se rapportent à 1950 et ${}^{14}A^i$ et ${}^{14}a^i$ à l'année d'origine du carbone contenu dans l'échantillon.

Pour les valeurs normalisées et corrigées pour l'âge nous pouvons maintenant écrire:

$${}^{14}\delta^i = {}^{14}a^i - 1 = \frac{{}^{14}A^i}{{}^{14}A_{RN}^0} - 1 \\ = \frac{{}^{14}A^0 e^{-(t_i - 1950)/8267}}{{}^{14}A_{RN}^0} - 1 = {}^{14}a e^{-(t_i - 1950)/8267} - 1 \quad (11.48)$$

où t_i est la date BC (négative) ou AD (positive)) et pour les valeurs normalisées:

$${}^{14}\delta_N^i = {}^{14}a_N^i - 1 = {}^{14}a e^{-(t_i - 1950)/8267} \left(\frac{0,975}{1 + {}^{13}\delta} \right)^2 - 1 \quad (11.49)$$

Exemple: concentration en ${}^{14}\text{C}$ atmosphérique à partir d'un échantillon d'âge connu: un bois caractérisé par les cernes

Le rapport d'activité mesuré i.e. l'activité par rapport à 0,95 fois l'activité mesurée et normalisée de l'acide oxalique:

$${}^{14}a = {}^{14}a^0 = ({}^{14}A / {}^{14}A_{\text{RN}}) = 0,4235 \text{ or } = 42,35\% \quad [\text{cf. 11.38}]$$

Le ${}^{13}\delta$ mesuré de l'échantillon:

$${}^{13}\delta = -22,5\text{‰}$$

Le rapport d'activité normalisé de l'échantillon est:

$$14a_{\text{N}} = 14a [0,975 / (1 - 0,0225)]^2 = 0,4213$$

$$\text{or } = 42,13\% \quad [\text{cf. 11.40}]$$

En utilisant la valeur ${}^{14}a$ corrigée pour l'âge et normalisée, calculée ci-dessus, l'âge ${}^{14}\text{C}$ conventionnel est:

$$T = -8033 \ln {}^{14}a_{\text{N}} = 6943 \text{ BP} \quad [\text{cf. 11.50}]$$

L'activité relative normalisée est:

$${}^{14}\delta_{\text{N}} = {}^{14}a_{\text{N}} - 1 = -0,5787$$

$$\text{or } -578,7\text{‰} \quad [\text{cf. 11.42}]$$

En supposant que les cernes sont datés, par dendrochronologie à 5735 calBC («calibrated» BC = corrigé selon la courbe de calibration ${}^{14}\text{C}$, représentée sur la Fig. 8.5), i.e. $t_i = -5735$ a.

la concentration corrigée pour l'âge, i.e. la concentration ${}^{14}\text{C}$ originelle de l'échantillon est alors:

$${}^{14}\delta_{\text{N}}^i = {}^{14}a_{\text{N}}^i - 1 = {}^{14}a_{\text{N}} \exp[-(-5735 - 1950) / 8267] - 1 = 0,0674(5) \text{ or } = +67,4(5)\text{‰} \quad [\text{cf. 11.49}]$$

11.5.4.4. Radioactivité ${}^{14}\text{C}$ élevée

Dans les études sur l'importance d'une contamination radioactive, par exemple par le ${}^{14}\text{C}$, la radioactivité absolue de l'échantillon est nécessaire. Dans de tels cas, les résultats obtenus à partir des mesures de routine, in casu la valeur de ${}^{14}a$, doivent être retransformés en valeur absolue par:

$${}^{14}A = {}^{14}a \times 13,56 \text{ (dpm/gC)} = {}^{14}a \times 0,226 \text{ (Bq/gC)} \quad (11.50)$$

Une telle activité mesurée est valide pour l'année 1950 (Eq. 11.38), ainsi elle doit être corrigée pour la décroissance radioactive entre 1950 (t_0) et l'an-

née de l'échantillonnage (t_s). Du reste, dans ce cas l'activité n'a pas besoin d'être normalisée. Si le laboratoire fournit seulement des valeurs normalisées, ${}^{14}a_{\text{N}}$, elles doivent être «dé normalisées» (i.e. normalisation supprimée) en utilisant les Eqs. 11.34, 11.38, 11.40 et 11.50:

$$\begin{aligned} {}^{14}A^S &= {}^{14}a_{\text{N}}^0 \left(\frac{1 + {}^{13}\delta}{0,975} \right)^2 e^{-\lambda(t_s - t_0)} {}^{14}A_{\text{RN}}^0 \\ &= {}^{14}a_{\text{N}} \left(\frac{1 + {}^{13}\delta}{0,975} \right)^2 e^{-(t_s - 1950)/8267} \times 0,226 \text{ (Bq / gC)} \end{aligned} \quad (11.51)$$

où t_0 et ${}^{14}a^0$ se réfèrent tous les deux à l'année 1950, et t_s et A^S à l'année de l'échantillonnage; λ correspond à la vraie valeur de la période ${}^{14}\text{C}$, soit 5730 ans; ${}^{14}a_{\text{N}}$ est la concentration en ${}^{14}\text{C}$ de l'échantillon obtenue en routine (i.e. normalisée).

Exemple: contamination par les retombées radioactives

Le rapport de concentration ${}^{14}\text{C}$ mesuré par SMA:

$${}^{14}a_{\text{N}} = 2,200 \text{ ou } = 220,0\%$$

L'analyse de ${}^{13}\delta$ obtenue par le système SMA donne:

$${}^{13}\delta = -32,0\text{‰}$$

La valeur ${}^{14}a_{\text{N}}$ obtenue en routine doit maintenant être dé normalisée selon:

$$\begin{aligned} {}^{14}a &= {}^{14}a_{\text{N}} [(0,968 / 0,975)^2] = 2,168(5) \\ \text{or } &= 216,8(5)\% \quad [\text{cf. 11.40}] \end{aligned}$$

L'activité absolue pour l'année 1950 devrait être:

$${}^{14}A^0 = {}^{14}a^0 \times 0,226 = {}^{14}a \times 0,2260 = 0,4901 \text{ Bq/gC} \quad [\text{cf. 11.50}]$$

Cette valeur doit être corrigée pour la décroissance radioactive, dans la mesure où la valeur mesurée est valide pour 1950 au lieu de l'année d'échantillonnage $t_s = 1986$:

$$\begin{aligned} {}^{14}A^S &= {}^{14}A^0 \exp[-(1986 - 1950) / 8267] \\ &= 0,4880 \text{ Bq/gC} \quad [\text{cf. 11.51}] \end{aligned}$$

INTRODUCTION

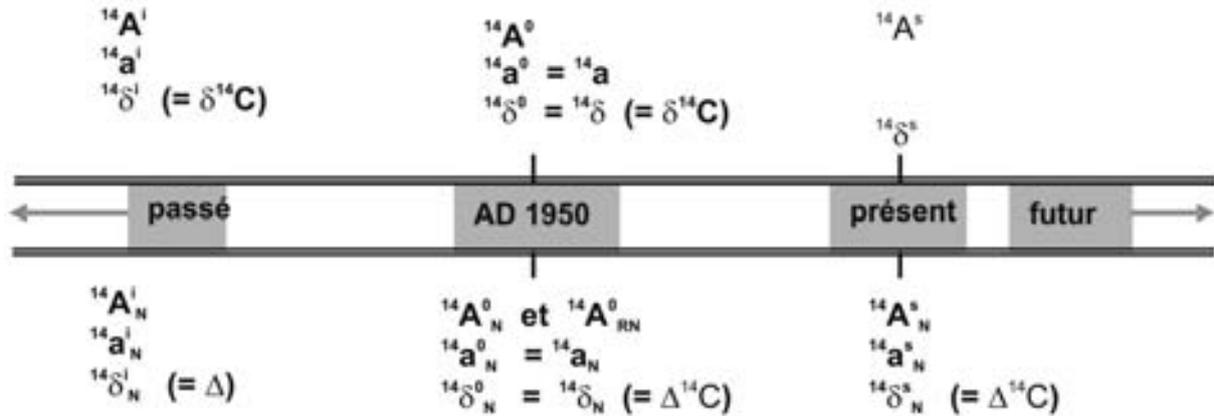


Fig. 11.9. Illustration de la définition des symboles utilisés pour rendre compte des données ^{14}C sur l'échelle de temps entre le passé (pour les données qui doivent être corrigées pour l'âge/décroissance), l'époque de l'échantillonnage (s) et le futur, via l'année 1950. Au dessus de la ligne se trouvent les données non normalisées (non corrigées pour le fractionnement isotopique), en dessous les valeurs normalisées. Les symboles en gras sont définis dans cet ouvrage, les symboles entre parenthèses sont définis par [76].

TABLEAU 11.5. REVUE DES SYMBOLES UTILISÉS POUR INDIQUER LES ACTIVITÉS ^{14}C

	mesuré à t_0 (1950); a et δ à tout temps	normalisé	Décroissance corrigée jusqu'à échantillonn à t_s	Décroiss. corrigée + normalisée	âge corrigé depuis l'origine à t_i	âge corrigé + normalisé
teneur ^{14}C absolue de l'échantillon	$^{14}\text{A}^0$ A_s	$^{14}\text{A}_N$ A_{sN}	$^{14}\text{A}^s$	$^{14}\text{A}_N^s$	$^{14}\text{A}^i$	$^{14}\text{A}_N^i$
teneur ^{14}C absolue du standard		$^{14}\text{A}_{RN}$ A_{ON}		A_{ABS}		
rapport d'abondance ^{14}C	$^{14}a = ^{14}a^0$	$^{14}a_N$ A_s/A_{ON}	$^{14}a^s$ A_s/A_{ABS}	$^{14}a_N^s$ A_{sN}/A_{ABS}	$^{14}a^i$	$^{14}a_N^i$
teneur relative en ^{14}C	$^{14}\delta = ^{14}\delta^0$ $d^{14}\text{C}$	$^{14}\delta_N$ $D^{14}\text{C}$	$^{14}\delta^s$ $\delta^{14}\text{C}^a$	$^{14}a_N^s$ $\Delta^{14}\text{C}^b$	$^{14}\delta^i$ $\delta^{14}\text{C}^c$	$^{14}a_N^i$ Δ^d

Remarque: Les symboles de la rangée du dessus sont définis dans cet ouvrage. Les symboles situés dans les zones ombrées se réfèrent à [76]. Dans la 3ème colonne les symboles s'appliquent aux valeurs corrigées pour la décroissance, i.e. corrigées pour la décroissance de l'activité de l'échantillon entre l'année 1950 et l'année de l'échantillonnage (Eqs. 11.43–44). Les symboles dans la 6ème colonne se rapportent aux Eqs. 11.47–49. L'exposant 0 associe la valeur à l'année 1950.

Les symboles ci-dessus, dans chaque case sont définis par leurs indices et leurs exposants.

représentation des symboles:

A = activité absolue ou concentration
a = activity/concentration ratio to standard
 δ = relative ^{14}C content (i.e. déviation of activity or concentration from standard)

représentation des exposants et des indices:

N = normalisé
0 = temps zéro \equiv AD1950
i = initial \equiv époque de croissance/formation
s = époque d'échantillonnage

Les symboles proposés par [76] sont indiqués dans les zones ombrées. Ils se rapportent aux champs d'application suivant:

- ¹ en hydrologie, l'utilisation de la valeur ^{14}a (ou plutôt $^{14}a^s$) est plus habituelle
- ² dans les études océanographiques et atmosphériques
- ³ dans les études géochimiques si une correction d'âge est possible
- ⁴ idem, comme sur les variations ^{14}C du passé à partir des cernes des arbres.

11.5.4.5. Ages ^{14}C

Pour les datations géologiques et archéologiques, les âges utilisés sont les *âges ^{14}C conventionnels*. Par convention internationale, la définition de l'âge conventionnel est basée sur (partie 8.1.4):

- (1) l'*activité initiale ^{14}C* (i.e. l'activité du matériel échantillonné pendant sa «croissance») égale l'activité standard en AD1950;
- (2) les activités ^{14}C doivent être normalisées pour le fractionnement (échantillons à $^{13}\delta = -25\%$, Ox1 à -19% , Ox2 à -25%) (voir Chapitre 10);

- (3) la période originelle (Libby) 5568 doit être utilisée.

Les âges sont alors calculés en appliquant:

$$\text{Age conventionnel} = -8033 \ln {}^{14}a_N \quad (11.52)$$

Ceci définit l'échelle de temps ^{14}C en années BP (Before Present, i.e. AD1950).

Cette échelle de temps doit être calibre pour obtenir des âges historiques (calibrés) (calAD, calBC, calBP). Pour les procédures et les conventions de calibration nous renvoyons aux ouvrages hors

TABLEAU 11.6. CONCENTRATION EN ^{14}C ET VALEURS DE $^{13}\delta$ DE PLUSIEURS STANDARDS ET ÉCHANTILLONS DE RÉFÉRENCE SECONDAIRES, DISPONIBLES.

	Type de matériel	${}^{14}a_N$ (%)	$^{13}\delta$ (‰)	${}^{14}A_N^0$ (Bq/gC)	fourni par
C-1	Carbonate marine Marbre de Carrare broyé	$0,00 \pm 0,02$	+2,42	< 0,0001	IAEA
C-2	Carbonate d'eau douce Dépôt de travertin	$41,14 \pm 0,03$	-8,25	0,0930	IAEA
C-3	Cellulose d'arbres de 40-a coupés en 1989	$129,41 \pm 0,06$	-24,91	0,2925	IAEA / CIO
C-4	Bois sub fossile issu de tourbière N. Zélande	$0,32 \pm 0,06$	-23,96	0,00072	IAEA / ANU
C-5	Bois subfossile, dépôts de forêt enfouis Etats-Unis	$23,05 \pm 0,02$	-25,49	0,05209	IAEA
C-6	Saccharose standard secondaire à l'origine	$150,61 \pm 0,11$	-10,40	0,3404	IAEA / ANU
Ox1	Acide oxalique Standard ^{14}C nr.1 originel	100,00 ^a	-19,20	0,2260	NIST / IAEA
Ox2	Acide oxalique Standard ^{14}C nr.2 originel	$127,36 \pm 0,04$	-17,60	0,2878	NIST/ IAEA

^a par définition

Remarque: Les différents matériels et les ages correspondent au domaine d'intérêt des laboratoires de radiocarbone. Les valeurs sont normalisées pour leur valeur $^{13}\delta$ (à -25%). Comme pour les valeurs ^{14}C données par ${}^{14}a$ (Eq. 11.36), l'utilisation de l'époque de mesure est inadaptée. Les activités absolues sont calculées en accord avec la partie 11.5.4.4, et se réfèrent à l'année 1950. Des détails complets sont fournis par [115].

NIST = National Institute of Standards and Technology, Atmospheric Chemistry Group, B364, Building 222, Gaithersburg, MD 20899, United States of America

IAEA = International Atomic Energy Agency, Analytical Quality Control Services, Agency's Laboratory, Seibersdorf, P.O. Box 100, A-1400 Vienna, Austria, fax +43-1-2060-28222

CIO = Centre for Isotope Research, Nijenborgh 4, 9747 AG Groningen, the Netherlands, tel. +31-50-3634760, fax +31-50-3634738

INTRODUCTION

séries, sur la calibration, publiés par la revue Radiocarbon (le plus récent est édité par [81]).

11.5.5. RÉSUMÉ

L'interrelation entre les différentes définitions et symboles, en particulier ceux qui concernent leur validité sur l'échelle de temps entre le passé et le présent, est représentée sur la Fig. 11.9. Pour comparaison, les symboles utilisés par [76] sont indiqués entre parenthèses.

Dans le tableau 11.5 tous les symboles utilisés pour exprimer les données ^{14}C sont énumérés.

Le tableau 11.6 indique les concentrations ^{14}C relatives et absolues des échantillons de référence.

Les symboles «rationnels» proposés par [77] s'appuient sur:

^{14}A = radioactivité absolue (en Bq/gC ou en dpm/gC)

^{14}a = rapport d'activité ou de concentration entre l'échantillon et le standard (en %)

$^{14}\delta$ = différence relative d'activité ou de concentration (in ‰)

Les symboles ont l'exposant " 14 » comme préfixe, de la même manière que le symbole ^{14}C . Les exposants « i », « 0 », et « S » indiquent le temps correspondant à A , a , ou δ . L'exposant « N » indique que les activités et les concentrations sont normalisées.

12. ISOTOPES NATURELS DES ÉLÉMENTS AUTRES QUE H, C, O

Ce chapitre concerne les applications les moins connues des isotopes naturels. La discussion portera uniquement sur leurs origines, leurs abondances isotopiques et leurs principales caractéristiques. On donnera quelques indications seulement sur leurs utilisations possibles. Des explications plus détaillées sont en effet disponibles dans les autres volumes de cette série. Certains isotopes sont seulement brièvement mentionnés car ils ont peu d'intérêt pour les études en rapport avec l'eau.

En se basant sur leur période les isotopes considérés peuvent être séparés en:

- (1) Les isotopes stables de certains éléments (He, Li, B, N, S, Cl), dont les variations d'abondance relèvent de processus géochimiques et hydrogéologiques particuliers, et qui peuvent être utilisés comme traceurs dans les systèmes hydrologiques;
- (2) les isotopes radioactifs dont les périodes dépassent l'âge de l'univers (^{232}Th , ^{235}U , ^{238}U);
- (3) les isotopes radioactifs à période plus courte, il s'agit principalement de noyaux fils de la catégorie des isotopes précédents;
- (4) les isotopes radioactifs à période plus courte, d'origine cosmique, i.e. produits dans l'atmosphère suite aux interactions entre les

rayonnements cosmiques et les molécules atmosphériques (^7Be , ^{10}Be , ^{26}Al , ^{32}Si , ^{36}Cl , ^{36}Ar , ^{39}Ar , ^{81}Kr , ^{85}Kr , ^{129}I) [116].

Les isotopes peuvent aussi être différenciés à partir de leurs propriétés chimiques:

- (1) Les isotopes des gaz nobles (He, Ar, Kr) jouent un rôle important, car ils sont très solubles dans l'eau, sont chimiquement inertes et possèdent donc un caractère conservatif. Le tableau 12.1 donne les valeurs de solubilité dans l'eau [117], il donne aussi les concentrations atmosphériques [118]: une erreur figure dans l'équation 4, on doit lire $(T_i/T)-1$ au lieu de $T_i/(T-1)$;
- (2) une autre catégorie est constituée par les isotopes des éléments faiblement solubles et dont les concentrations dans l'eau sont faibles sous des conditions normales (Be, Al). Ces derniers sont principalement utilisés pour les études sédimentaires et la datation des couches glaciaires;
- (3) deux éléments (N, S) ont des abondances isotopiques qui fournissent des informations sur les processus bio(géo)chimiques dans les sols et les eaux contenues dans ces sols;

TABLEAU 12.1. SOLUBILITÉ DES GAZ NOBLES DANS L'EAU À DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES, CONCENTRATIONS ATMOSPHÉRIQUES ET CONCENTRATIONS DES GAZ NOBLES DISSOUS DANS UNE EAU À L'ÉQUILIBRE AVEC L'ATMOSPHÈRE À 10°C [117, 118].

	Solubilité en mL (STP)/L H ₂ O				Concentr. Atmosph.	Conc.diss. mL/L (10°C)
	0°C	10°C	20°C	30°C		
Hélium	9,53	9,07	8,82	8,74	$5,24 \times 10^{-6}$	$4,75 \times 10^{-5}$
Néon	12,6	11,4	10,5	10,0	$1,82 \times 10^{-5}$	$2,07 \times 10^{-4}$
Argon	53,5	41,7	34,1	29,0	$9,34 \times 10^{-3}$	$3,89 \times 10^{-1}$
Krypton	111,2	81,2	62,8	50,9	$1,14 \times 10^{-6}$	$9,26 \times 10^{-5}$
Xénon	226	154	112,5	86,7	$8,60 \times 10^{-8}$	$1,32 \times 10^{-5}$
Radon	510					

- (4) trois noyaux correspondent à des isotopes d'origine cosmique issus d'éléments que l'on trouve dans les systèmes aqueux (Si, Cl, I) et sont utilisés pour dater les eaux;
- (5) les séries de désintégration de l'uranium et du thorium font intervenir plusieurs isotopes dont les relations entre les activités des noyaux père et fils sont d'une grande utilité.

Les tableaux situés en introduction de chaque paragraphe donnent quelques informations utiles sur l'abondance et la désintégration jusqu'à l'obtention d'un noyau fils stable.

Ce chapitre est principalement une revue des caractéristiques physiques et chimiques des isotopes. Seulement quelques indications seront données en ce qui concerne les applications à l'étude du cycle de l'eau. Une discussion plus approfondie est abordée dans les autres volumes de cette série.

12.1. L'HELIUM

TABLEAU 12.2. LES ISOTOPES NATURELS DE L'HÉLIUM.

	${}^3_2\text{He}$	${}^4_2\text{He}$
Stabilité	Stable	Stable
Répartition de l'abondance naturelle	$1,3 \times 10^{-6}$	100%
Abondance naturelle dans l'air ^a	$6,8 \times 10^{-12}$	$5,2 \times 10^{-6}$
Abondance naturelle dans les eaux souterraines ^b	10^{-10} à 10^{-13}	10^{-3} à 10^{-5}

^a mL gaz /mL d'air

^b mL gaz /mL d'eau

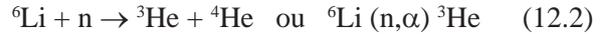
12.1.1. ORIGINE ET CARACTERISTIQUES

L'isotope radioactif de l'hydrogène, se forme dans l'atmosphère suite à une réaction nucléaire entre des atomes d'azote et les neutrons du rayonnement cosmique (Paragraphe 8.3), il se désintègre suivant une désintégration β en ${}^3\text{He}$:



L'énergie β maximum de ${}^3\text{H}$ est 18 keV et sa période est 12.43 a (Fig. 8.2). Le produit fils résultant ${}^3\text{He}$ est stable et chimiquement inerte. ${}^3\text{He}$ se forme également dans la croûte terrestre (princi-

palement dans les roches cristallines) suivant la réaction:



En profondeur, les neutrons proviennent de la fission spontanée des isotopes de l'uranium ou du thorium ou par réaction (α, n) pour laquelle les particules α sont issues des séries de désintégration de l'uranium et du thorium.

${}^4\text{He}$ provient principalement de la désintégration naturelle de ${}^{235}\text{U}$, ${}^{238}\text{U}$ et ${}^{232}\text{Th}$ dans la croûte terrestre (Paragraphe. 12.13).

12.1.2. ASPECTS EXPERIMENTAL ET TECHNIQUE

Les concentrations en hélium observées dans les eaux souterraines sont de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-2} mL(STP) d' ${}^4\text{He}$ /mL d'eau. Avec des rapports ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ de 10^{-8} à 10^{-7} les concentrations en ${}^3\text{He}$ peuvent alors être de l'ordre de 10^{-13} mL/mL d'eau. Des spectromètres de masse spécialisés sont nécessaires pour mesurer ces quantités de gaz. Ceci est particulièrement vrai pour la mesure des teneurs en ${}^3\text{H}$ extrêmement faibles (jusqu'à 10^{-2} UT) à partir de l'accumulation en ${}^3\text{He}$ (Paragraphe 12.1.5.2).

En général on prélève des échantillons d'eau de 5 à 500 mL –suivant l'équipement du laboratoire– et ceux-ci doivent être parfaitement fermés/conditionnés avant d'être envoyés au laboratoire.

12.1.3. LES SOURCES DE ${}^3\text{He}$

La difficulté vient du fait que la datation ${}^3\text{H}/{}^3\text{He}$ se base sur l'hypothèse que tout le ${}^3\text{He}$ de l'échantillon d'eau est tritiogénique (provient de la désintégration du ${}^3\text{H}$). Or une partie du ${}^3\text{He}$ peut être d'origine terrigène (production locale suivant l'équation 12.2), une autre partie peut provenir de l'équilibre initial entre l'eau et les gaz atmosphériques. Cette dernière contribution peut être estimée à partir de la concentration en Ne, qui ne peut pas être d'origine terrestre. Une éventuelle contribution d'origine terrestre peut elle être estimée à partir de la concentration en ${}^4\text{He}$ (également corrigée pour sa composante atmosphérique [29]). Ces processus se résument par:

$${}^3\text{He}_{\text{tot}} = {}^3\text{He}_{\text{atm}} + {}^3\text{He}_{\text{terr}} + {}^3\text{He}_{\text{trit}} \quad (12.3a)$$

$${}^4\text{He}_{\text{tot}} = {}^4\text{He}_{\text{atm}} + {}^4\text{He}_{\text{terr}} \quad (12.3b)$$

$$\text{Ne}_{\text{tot}} = \text{Ne}_{\text{atm}} \quad (12.3c)$$

Où le rapport des concentrations atmosphériques est $\text{He}_{\text{atm}}/\text{Ne}_{\text{atm}} = 0,288$.

12.1.4. ABONDANCE NATURELLE

Le rapport ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ pour l'hélium atmosphérique est d'environ $1,3 \times 10^{-6}$, avec une concentration en hélium d'environ 5 ppmv (pression partielle de 5×10^{-6} atm.). Cette concentration est relativement constante car il y a un équilibre entre la perte d'hélium de la croûte dans l'atmosphère et la perte de l'atmosphère vers l'espace.

Les concentrations dans les eaux souterraines sont de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-5} mL(STP)/mL d'eau, elles dépassent largement les valeurs de l'équilibre à cause d'une production importante d'hélium souterrain. Le rapport ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ dans les eaux souterraines est cependant toujours de l'ordre de 5×10^{-8} à 10^{-7} .

Mis à part les infiltrations d'eaux contenant du tritium, ${}^3\text{H}$ peut être produit en profondeur dans l'aquifère, par production *in situ*:



La présence des neutrons est due à la fission spontanée de l'uranium et du thorium. Du fait d'une période courte, les taux de ${}^3\text{H}$ seront faibles, généralement en dessous d'1 UT. Les taux accumulés de ${}^3\text{He}$ vont alors dépendre du temps d'isolation des eaux, et vont donc constituer une mesure de ce facteur.

12.1.5. APPLICATIONS

12.1.5.1. Principe de la datation ${}^3\text{H}/{}^3\text{He}$

L'utilisation du ${}^3\text{H}$ pour déterminer le temps de résidence en profondeur des eaux souterraines («âges»), dépend de la bonne connaissance des entrées en ${}^3\text{H}$ à partir des précipitations atmosphériques (Paragraphe 8.4.2). L'étude de la relation entre ${}^3\text{H}$ et ${}^3\text{He}$ permet de déterminer des âges sans connaître la fonction d'entrée du tritium. Si la teneur initiale en ${}^3\text{H}$ des précipitations efficaces est ${}^3\text{H}_0$, la teneur après un temps de résidence t , ${}^3\text{H}_t$, est:

$${}^3\text{H}_t = {}^3\text{H}_0 e^{-\lambda t}$$

La quantité de ${}^3\text{He}$ produite pendant ce temps équivaut à la quantité de ${}^3\text{H}$ perdue par désintégration:

$${}^3\text{He}_t = {}^3\text{H}_0 - {}^3\text{H}_t = {}^3\text{H}_t(e^{\lambda t} - 1) \quad (12.5)$$

L'âge du rapport ${}^3\text{H}/{}^3\text{He}$ est alors:

$$t = (12,43/\ln 2) \times \ln[{}^3\text{He}/{}^3\text{H} + 1] \quad (12.6)$$

La plupart des applications sont associées à des eaux souterraines jeunes, peu profondes, en utilisant le pic de ${}^3\text{H}$ dans les précipitations tombées au début des années 1960, suite aux essais nucléaires. La présence de ${}^3\text{H}$ et de ${}^3\text{He}$ à de grandes profondeurs peut être due à la présence de fractures, de fissures, de forages présentant des fuites, ou à de la production *in situ*.

12.1.5.2. Mesure spectrométrique de masse du ${}^3\text{H}$ grâce à ${}^3\text{He}$

Des teneurs très faibles de ${}^3\text{H}$ (théoriquement inférieures à 0,0005 UT) peuvent être mesurées en dégazant et en stockant parfaitement 50 à 100 mL d'échantillon d'eau pendant une demie année, dans un conteneur fermé et en récoltant par la suite le ${}^3\text{He}$, produit de désintégration du tritium. La quantité de ce gaz inerte peut être mesurée par spectrométrie de masse. Le ${}^3\text{He}$ produit pendant cette période de stockage (t) est (Eq. 12.5):

$${}^3\text{He}_t = {}^3\text{H}_0 - {}^3\text{H}_t = {}^3\text{H}_0(1 - e^{-\lambda t})$$

de sorte que la concentration initiale en ${}^3\text{H}$ de l'échantillon était:

$${}^3\text{H}_0 = {}^3\text{He}_t/(1 - e^{-\lambda t}) \quad (12.7)$$

Pour se faire une idée: la quantité de ${}^3\text{He}$ qui se forme en une demie année à partir d'un échantillon de 100 mL d'eau de concentration de 0,5 UT en ${}^3\text{H}$ est:

$${}^3\text{He}_t = 0,5 \times 10^{-18} \times 2 \times (100/18) \times (1 - e^{-(\ln 2)/(12,43) \times 0,5}) \times 22,41 \times 10^3 = 3,4 \times 10^{-15} \text{ mL}$$

12.2. LE LITHIUM

TABLEAU 12.3. ISOTOPES NATURELS DU LITHIUM

	${}^6_3\text{Li}$	${}^7_3\text{Li}$
Stabilité	Stable	Stable
Répartition de l'abondance naturelle	7,5%	92,5%

12.2.1. ABONDANCE NATURELLE

Dans l'eau de mer la concentration en Li^+ est d'environ 0,18 mg/L. La composition isotopique varie d'environ 10‰.

12.2.2. ASPECTS EXPERIMENTAL ET TECHNIQUE

Les variations naturelles du rapport ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ peuvent être reliées à un échantillon de référence, disponible auprès de l'AIEA et du NIST, référencé L-SVEC. Par rapport au L-SVEC, la composition isotopique du Li dans l'eau de mer ($\delta^6\text{Li} = ({}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}) - 1$) est -32‰.

12.2.3. APPLICATIONS

Le rapport ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$ est utilisé pour l'étude des eaux saumâtres et de leur origine en tant qu'anciennes eaux de mer évaporées. Les isotopes du Li sont aussi utilisés pour les roches cristallines.

12.3. LE BERYLLIUM

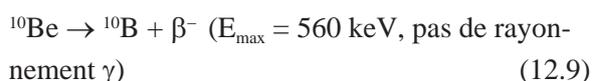
TABLEAU 12.4. ISOTOPES NATURELS DU BÉRYLLIUM

Stabilité	${}^7_4\text{Be}$ radioactif	${}^9_4\text{Be}$ stable	${}^{10}_4\text{Be}$ radioactif
Répartition de l'abondance naturelle		100%	
Abondance dans l'air/la glace /la mer sediment	~5 mBq/m ³ air		10^7 à 10^{10} atomes/kg
Période ($T_{1/2}$)	53,3 d		$1,5 \times 10^6$ a
Constante de désintégration (λ)	$1,51 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$		$1,5 \times 10^{-14} \text{ s}^{-1}$
Voie de désintégration / noyau fils	EC / ${}^7\text{Li}$		β^- / ${}^{10}\text{B}$

12.3.1. ORIGINE ET CARACTERISTIQUES

D'origine cosmique, le ${}^{10}\text{Be}$ (ainsi que le ${}^7\text{Be}$ à période courte) est continuellement produit dans l'atmosphère par l'action des protons à haute énergie du rayonnement cosmique qui entraînent la spallation de l'oxygène atmosphérique et des atomes d'azote.

${}^{10}\text{Be}$ se désintègre de la façon suivante:



12.3.2. ASPECTS EXPERIMENTAL ET TECHNIQUE

Bien qu'en principe la désintégration radioactive du ${}^{10}\text{Be}$ puisse être mesurée, l'activité spécifique est si faible que cette méthode n'est pas applicable. La détection est devenue possible suite à l'introduction de spectromètres de masse ultra sensibles (SMA). C'est pourquoi, le ${}^{10}\text{Be}$ n'est utilisé que depuis les années 1970. Comme c'est généralement le cas, les concentrations de ${}^{10}\text{Be}$ sont reliées à un matériau de référence, le SRM 4325, disponible auprès du NIST, avec un rapport ${}^{10}\text{Be}/{}^9\text{Be}$ de $(2,68 \pm 0,14) \times 10^{-11}$. Le Be de référence est préparé en mélangeant BeO et Ag.

12.3.3. ABONDANCE NATURELLE

Le taux de production dans l'atmosphère (flux) de ${}^{10}\text{Be}$ est d'environ 300 atomes $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$. Ce taux de production varie avec la latitude, l'altitude et les périodes géologiques. Cette production (ainsi que celle de ${}^{27}\text{Al}$) est rapidement lessivée de l'atmosphère par les précipitations, et se retrouve par la suite incorporée aux sédiments continentaux et marins. Les concentrations en ${}^{10}\text{Be}$ sont de l'ordre de $(5 \text{ à } 20) \times 10^8$ atomes/g de sédiment.

Des concentrations de l'ordre de 10^7 atomes de ${}^{10}\text{Be}/\text{kg}$ de glace ont été observées dans les glaces antarctiques [119]. La concentration actuelle à la surface des océans dépend essentiellement du temps de résidence du ${}^{10}\text{Be}$ dans les couches de surface. On observe des valeurs de l'ordre $7,5 \times 10^5$ atomes/L d'eau [120], avec des concentrations en Be de 5 pM/kg (en surface) à 30 pM/kg

d'eau de mer (en profondeur) (pM = picomol = 10^{-12} mol).

12.3.4. APPLICATIONS

Le ^{10}Be est utilisé en particulier pour la datation des sédiments marins par étude de la désintégration radioactive dans une carotte de sédiment. Une méthode spécifique de mesure combinée du ^{10}Be et du ^{26}Al est présentée dans le paragraphe 12.6.4. Le ^{10}Be est utilisé pour la datation des glaces dans l'étude du cycle de l'eau.

12.4. LE BORE

12.4.1. ABONDANCE NATURELLE

Dans l'environnement marin cet élément se retrouve principalement sous sa forme dissoute le borate (BO_3^{3-}). Une des caractéristiques géochimiques importante du bore réside dans son incorporation facile aux argiles marines, processus au cours duquel s'effectue le fractionnement isotopique [121].

TABLEAU 12.5. ISOTOPES NATURELS DU BORE

	^{10}B	^{11}B
Stabilité	stable	stable
Répartition de l'abondance naturelle	18,8%	81,2%

12.4.2. ASPECTS EXPERIMENTAL ET TECHNIQUE

La mesure du rapport d'abondance $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ ($\approx 0,23$) est effectuée avec un ICPMS [121].

12.4.3. APPLICATIONS

Il existe quelques applications pour le système marin, basées sur le fractionnement isotopique lors des processus d'adsorption entre les argiles et l'eau de mer. Le rapport $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ des saumures utilisé en combinaison avec le rapport $^6\text{Li}/^7\text{Li}$ permet d'étudier la relation avec les eaux de mer anciennes.

12.5. L'AZOTE

TABLEAU 12.6. ISOTOPES NATURELS DE L'AZOTE

	Stabilité	Stable	Stable
Répartition de l'abondance naturelle		99,63%	0,37%

12.5.1. ASPECTS EXPERIMENTAL ET TECHNIQUE

La technique de mesure pour l'azote a été présentée dans le paragraphe 11.2.2. Il faut environ 2 mg d'azote pour analyser le rapport $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ (et si nécessaire l'analyse isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de O combiné).

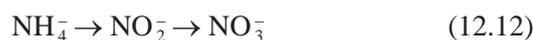
12.5.2. ABONDANCE NATURELLE ET FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE

Le rapport isotopique $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ dans le réservoir le plus important d'azote, l'atmosphère, est extrêmement constant à cause du caractère relativement inerte de l'azote. La valeur dans l'air du rapport $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ est 0,0036765.

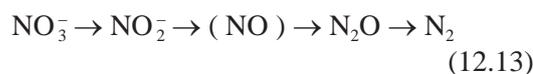
Presque tous les processus de fractionnement impliquant ^{15}N dans la nature sont cinétiques. Seule la dissolution de N_2 dans l'eau (fractionnement à l'équilibre $^{15}\epsilon_{\text{N}_2(\text{dissolved})/\text{N}_2(\text{gas})} = +0,85\text{‰}$), et la diffusion de N_2 ne sont pas des processus biologiques. Les composés majeurs du cycle de l'azote sont NH_4^+ et NO_3^- . La figure 12.1 donne les fourchettes de valeur des composés azotés les plus communs.

Les processus biogéochimiques importants dans la phase aqueuse et responsables du fractionnement isotopique sont:

- (1) **la nitrification**, l'oxydation de l'ammonium en nitrite et nitrate:



- (2) **la dénitrification**, la réduction des nitrates en azote moléculaire:



- (3) **la fixation d'azote**, la conversion de l'azote moléculaire dissous en matière organique:



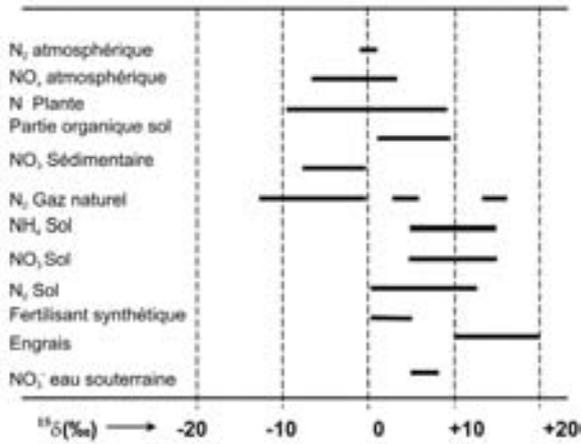


Fig.12.1. Etude des valeurs du $^{15}\delta$ de composés azotés dans la nature. Les valeurs de $^{15}\delta$ sont données relativement au rapport isotopique dans l'air- N_2 .

Ces processus sont réalisés par des bactéries. Le fractionnement résultant, de l'isotope stable de l'azote peut être considérable, mais difficile à prédire. Généralement, les molécules isotopiquement légères (qui contiennent du ^{14}N) sont plus facilement mobilisées lors des réactions [122].

12.5.3. APPLICATIONS

De manière rigoureuse les applications hydrologiques ne sont pas évidentes. Le ^{15}N sert principalement à étudier les processus bio(géo)chimique dans les environnements hydrologiques. Cependant, le ^{15}N des composés dissous peut être utilisé pour le traçage de masses d'eau en profondeur.

12.5.4. LE RAPPORT $^{18}O/^{16}O$ DES NITRATES

Des informations sur l'origine des nitrates peuvent également être obtenues grâce à la composition isotopique des atomes d'oxygène constituant l'ion nitrate. Il a été démontré (d'après [123]); voir aussi le Volume IV) qu'un des trois atomes est issu de l' O_2 atmosphérique ($^{18}\delta \sim +20\text{‰}$ par rapport au VSMOW). Les deux autres atomes sont issus de l'eau ambiante ($^{18}\delta < 0\text{‰}$ par rapport au VSMOW). Dans les fertilisants synthétiques l'oxygène provient principalement de l' O_2 atmosphérique. De plus, le $^{18}\delta$ apparaît comme étant largement corrélé au processus de dénitrification. Finalement, on peut dire que la composition isotopique de l'oxygène est assurément un traceur

précieux, même si plusieurs interprétations sont possibles [124].

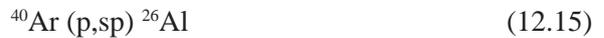
12.6. L'ALUMINIUM

TABLEAU 12.7. LES ISOTOPES NATURELS DE L'ALUMINIUM

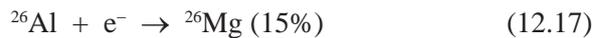
	$^{26}_{13}Al$	$^{27}_{13}Al$
Stabilité	radioactif	stable
Répartition de l'abondance naturelle		100%
Abondance naturelle dans les sédiments	$\sim 10^7$ atomes/g quartz	
Période ($T_{1/2}$)	$7,16 \times 10^5$ a	
Constante de désintégration (λ)	$3,07 \times 10^{-14} s^{-1}$	
Voie de désintégration / noyau fils	β^+ , EC / ^{26}Mg	

12.6.1 ORIGINE ET CARACTERISTIQUES

Comme ^{10}Be , ^{26}Al se forme dans l'atmosphère par spallation de l'argon de l'air sous l'action des protons du rayonnement cosmique:



La désintégration radioactive jusqu'à ^{26}Mg se fait suivant deux voies:



Le spectre γ montre alors la droite caractéristique 511 keV issue de l'annihilation de la particule β^+ .

12.6.2. ASPECTS EXPERIMENTAL ET TECHNIQUE

^{26}Al est mesuré par SMA sous forme de Al_2O_3 contenant un peu moins de 2 mg d'aluminium. Il est mélangé avec de la poudre d'argent pour être utilisé comme cible pour l'accélérateur.

12.6.3. ABONDANCE NATURELLE

Le taux de production atmosphérique du ^{26}Al est d'environ $1 \text{ atome} \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$. Ce taux de production varie cependant avec la latitude, l'altitude et

les périodes géologiques. Cette variation séculaire est parallèle à celle du ^{14}C et du ^{10}Be .

12.6.4. APPLICATIONS

La présence naturelle du ^{26}Al est principalement utilisée pour la datation des sédiments marins. L'avantage d'une utilisation parallèle du ^{26}Al et du ^{10}Be -plus particulièrement le rapport des deux activités- est que cette méthode ne dépend alors plus des variations du taux de production. A partir de:

$$^{26}\text{Al} = ^{26}\text{Al}^0 e^{-\lambda(\text{Al})t} \quad \text{et} \quad ^{10}\text{Be} = ^{10}\text{Be}^0 e^{-\lambda(\text{Be})t}$$

on calcule le rapport:

$$\left(\frac{^{26}\text{Al}}{^{10}\text{Be}}\right) = \left(\frac{^{26}\text{Al}}{^{10}\text{Be}}\right)^0 e^{-\lambda' t} \quad (12.18)$$

où $\lambda' = \lambda_{\text{Al}} - \lambda_{\text{Be}} = 0,50 \times 10^{-6} \text{ a}^{-1}$. Le rapport décroît dans le temps suivant cette constante de désintégration. Une autre application consiste à dater la glace polaire.

12.7. LE SILICIUM

TABLEAU 12.8. ISOTOPES NATURELS DU SILICIUM

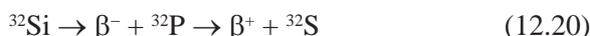
	$^{28}_{14}\text{Si}$	$^{29}_{14}\text{Si}$	$^{30}_{14}\text{Si}$	$^{31}_{14}\text{Si}$
Stabilité	Stable	Stable	Stable	Radioactif
Répartition de l'abondance naturelle	92,2%	4,7%	3,1%	
Abondance naturelle dans les eaux de pluie				$5 \times 10^{-6} \text{ Bq/L}$
Période ($T_{1/2}$)				140 a
Constante de désintégration (λ)				$1,57 \times 10^{-10} \text{ s}^{-1}$
Voie de désintégration / noyaux fils				$\beta^- / ^{32}\text{P}$, $\beta^- / ^{32}\text{S}$

12.7.1. ORIGINE ET CARACTERISTIQUES

Le ^{32}Si est d'origine cosmique, il est produit dans l'atmosphère par bombardement des atomes de ^{40}Ar par les neutrons du rayonnement cosmique:



Il se désintègre par émission de β^- ($E_{\beta_{\text{max}}} = 100 \text{ keV}$) pour donner un noyau fils radioactif ^{32}P , qui se désintègre à son tour par émission de β^- pour donner du ^{32}S stable ayant une période de 14.3 j:



Compte tenu du fait que l'activité du ^{32}Si est difficile à déterminer, de son activité extrêmement faible dans la nature et de la complexité du processus de désintégration, la période était estimée à 650 a jusqu'en 1981. La technique SMA a permis de meilleures mesures (bien que toujours quelque peu incertaines), la ramenant à des valeurs de $140 \pm 20 \text{ a}$.

12.7.2. ABONDANCE NATURELLE

L'activité du ^{32}Si cosmique est environ de 5 mB/m^3 de pluie, et dépend de la latitude [125, 126]. Cette valeur décroît plus rapidement dans le sol, non pas à cause de la désintégration radioactive mais suite à une adsorption sur la fraction minérale du sol. Pendant la période des essais nucléaires du début des années 1960, l'activité du ^{32}Si était environ 4 fois plus grande, mais le niveau naturel s'est très probablement rétabli.

12.7.3. ASPECTS EXPERIMENTAL ET TECHNIQUE

La méthode initiale de mesure de l'activité du ^{32}Si consiste en la séparation chimique et la purification de la quantité de silicium de l'échantillon initial et la récolte après quelques mois du noyau fils radioactif ^{32}P s'accumulant dans le silicium. Cet exemple d'équilibre transitoire entre les activités de noyaux père et fils a été traité dans le paragraphe 6.6.1. La figure 6.5 montre que l'activité maximale du noyau fils (^{32}P) est atteinte pour une période de quelques demi-vies du noyau père. L'activité du ^{32}P est très facilement détectable -sauf pour les intensités extrêmement basses- car sa voie de désintégration est très simple: une désintégration β^- avec une $E_{\beta_{\text{max}}}$ de 1.7 MeV, sans rayonnement γ . La procédure d'extraction chimique est laborieuse car les silicates doivent être séparés de plus d'un m^3 d'eau ou de glace.

[127] ont utilisé la technique SMA pour analyser le ^{32}Si .

12.7.4. APPLICATIONS

Au début on pensait que le ^{32}Si pourrait combler l'intervalle entre ^3H et ^{14}C pour dater les eaux souterraines. Cependant, l'abondance actuelle du ^{32}Si dans les eaux souterraines pose toujours un problème et la datation au ^{32}Si est difficilement applicable. Ceci est principalement dû à la présence de processus géochimiques perturbateurs dans le sol, impliquant l'échange ou l'adsorption de silicate dissous (comprenant ^{32}Si) avec la matrice du sol.

12.8. SOUFRE

L'étude du soufre dans le cycle de l'eau concerne principalement le comportement du sulfate dissous. Il est souvent intéressant d'étudier la composition isotopique en oxygène des composés sulfatés en combinaison avec le rapport $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$.

TABLEAU 12.9. ISOTOPES NATURELS DU SOUFRE

	$^{32}_{16}\text{S}$	$^{33}_{16}\text{S}$	$^{34}_{16}\text{S}$	$^{36}_{16}\text{S}$
Stabilité	Stable	Stable	Stable	Stable
Répartition de l'abondance naturelle	95,02%	0,75%	4,21%	0,02%

12.8.1. ASPECTS EXPERIMENTAL ET TECHNIQUE

Les variations d'abondance relative des isotopes du soufre, ^{32}S et ^{34}S , s'expriment par le $^{34}\delta$, suivant:

$$^{34}\delta = \frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{sample}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{reference}}} - 1 \quad (12.21)$$

La troilite du Canyon Diablo (TCD) a été choisie comme première référence ou standard, internationalement acceptée, il s'agit de la phase FeS d'une météorite métallifère prélevée près du Cratère Météor, en Arizona et dont le rapport absolu $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ est de 0,045005. Cependant, suite à quelques problèmes avec ce matériau, il a été décidé de choisir un nouveau matériau de référence, à partir duquel le $^{34}\delta$ est défini relativement au CDT. Une procédure analogue à celle des isotopes stables du carbone et de l'oxygène a été engagée: le nouveau «standard», NZ1, une poudre homogène d' Ag_2S , a été accepté pour définir la

nouvelle échelle V-CDT qui est très proche de l'échelle initiale:

$$^{34}\delta(\text{NZ1 vs / V-CDT}) = -0,30\text{‰} \quad (12.22)$$

Désormais toutes les valeurs de $^{34}\delta$ sont données par rapport au V-CDT (très proche du CDT initial). De plus, une série d'échantillons de référence supplémentaires est en préparation sous la responsabilité de l'AIEA.

Des mesures de spectrométrie de masse sont réalisées sur SO_2 et SF_6 gazeux. L'inconvénient au niveau de SO_2 est que la mesure du rapport du faisceau d'ions $[66]/[64] = [^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2]/[^{32}\text{S}^{16}\text{O}_2]$ nécessite une correction à cause de la présence de $[^{32}\text{S}^{18}\text{O}^{16}\text{O}]$ dans le faisceau de masse <66>. Le sulfate est préparé par oxydation de Ag_2S formé de composés initiaux tels que SO_4^{2-} (dissous ou minéral), H_2S gazeux, ou des sulfures solides. Un inconvénient de l'utilisation de SF_6 est que la manipulation de fluorine nécessite des précautions de sécurité extrêmement strictes.

Pour faire une analyse du rapport $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ il faut environ 100 mg de soufre, ce qui est également suffisant pour faire une analyse du rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ de l'oxygène présent dans le sulfate.

12.8.2. ABONDANCE NATURELLE

Les variations de l'abondance naturelle sont dues au fractionnement isotopique biologique et chimique lors du cycle du soufre. Les échanges isotopiques entre SO_4^{2-} dissous et HS^- (pour les isotopes du soufre) et entre SO_4^{2-} et H_2O sont des processus extrêmement lents non observables dans les conditions de surface.

D'un autre côté, les processus biologiques (bactériologiques) engendrent un fractionnement isotopique cinétique. En général, ^{34}S est enrichi dans les sulfates — comme ceux dissous dans les océans — et appauvri dans les sulfures. Cet effet a lieu lors de la *réduction du sulfate*, où S^{6+} est réduit en S^{2-} . Le fractionnement isotopique impliqué est:

$$^{34}\epsilon(\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HS}^-) = ^{34}\text{R}(\text{HS}^-) / ^{34}(\text{SO}_4^{2-}) = -22\text{‰} \quad (12.23)$$

Par conséquent, le sulfate océanique et les minéraux évaporés dérivés ont des valeurs de $^{34}\delta$ de +20‰. La valeur de $^{18}\delta$ du SO_4^{2-} océanique dis-

sous est + 9,6‰. Le sulfate des eaux de pluies, provenant de l'oxydation de $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, diméthylsulfure, un produit issu de la décomposition du plancton marin, a des valeurs de $^{34}\delta$ d'environ + 5‰.

12.8.3. APPLICATIONS

Un problème courant avec les isotopes du soufre est que les valeurs isotopiques de certains composés peuvent considérablement varier, même pour des composés qui ont en principe la même origine.

Malgré cela, beaucoup de processus d'échange entre composés contenant S (et O), et entre ces derniers et l'eau permet souvent d'utiliser ces isotopes dans les environnements aqueux, pour identifier leur origine. De plus, le rapport $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ –parfois combiné avec le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ – est utilisé pour l'observation de processus biogéochimiques particuliers dans les eaux de surface et souterraines [128, 129].

12.9. CHLORE

12.9.1. ^{36}Cl RADIOACTIF

12.9.1.1. Origine et caractéristiques

La production dans l'atmosphère est due à l'action de protons ou de neutrons cosmiques:



Les retombées de ^{36}Cl issus du rayonnement cosmique sont estimées à 26 atomes $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$.

Le ^{36}Cl du **sous-sol** se forme près de la surface par l'action de neutrons thermaux (= de faible énergie) ou au rayonnement cosmique de muons:



ou à grande profondeur par:



Ce taux de production est fortement dépendant de la concentration en uranium et en thorium dans la roche ou le sédiment de l'aquifère.

Les tests thermonucléaires, particulièrement dans l'océan Pacifique Sud, ont temporairement produit des quantités importantes de ^{36}Cl par activation neutronique du chlorure:



TABLEAU 12.10. LES ISOTOPES NATURELS DU CHLORE

	$^{35}_{17}\text{Cl}$	$^{36}_{17}\text{Cl}$	$^{37}_{17}\text{Cl}$
Stabilité	Stable	Radioactif	Stable
Répartition de l'abondance naturelle	75,5%	10^{-15} à 10^{-13}	24,5%
Abondance naturelle dans l'eau		4×10^5 à 5×10^8 atomes/L	
Période ($T_{1/2}$)		$3,01 \times 10^5$ a	
Constante de désintégration (λ)		$7,30 \times 10^{-14} \text{ s}^{-1}$	
Mode de désintégration/ Fille		$\beta^- / ^{36}\text{Ar}$	

12.9.1.2. Aspects expérimental et technique

Bien que le ^{36}Cl soit radioactif et décroisse suite à une radiation énergétique β^- ($\beta_{\text{max}} \sim 700 \text{ keV}$), sa détection quantitative est difficile en raison de son activité spécifique vraiment faible. Les mesures de l'abondance de ^{36}Cl dans l'eau ont été menées par scintillation liquide [130]. Toutefois, la plupart des niveaux naturels en ^{36}Cl sont devenus accessibles avec l'apparition de la technique SMA [131]. La limite de détection pour le rapport $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ est d'environ 10^{-5} .

Environ 10 mg de chlore sont nécessaires pour une analyse AMS. Le chlore est concentré pour un échantillon d'eau ou lixivé d'un sédiment et précipité sous forme d' AgCl , qui est déposé sur le support cible.

12.9.1.3. Abondance naturelle

En conditions naturelles, les rapports de concentrations $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ observés vont de 10^{-15} à 10^{-13} . Avec une concentration en chlorure $[\text{Cl}]$ en mg/L d'eau, cela correspond à une concentration en atomes de ^{36}Cl de:

$$^{36}\text{N} = (6 \times 10^{23} \times 10^{-3} / 35,5) \times (^{36}\text{Cl}/\text{Cl}) \times [\text{Cl}] \text{ atomes/L}$$

qui est de l'ordre de (10^4 à 10^6) atomes de ^{36}Cl / L d'eau par mg/L de concentration en chlorure.

Dans le but d'estimer le taux de recharge de ^{36}Cl (^{36}N) en atomes par L d'eau qui s'infiltré, les hauteurs de précipitations (P en mm/a) et l'évaporation (E en %) doivent être connues [132]:

$$^{36}\text{N} = 3,2 \times 10^7 (\text{sec/an}) \times F / [P \times (100 - E)/100] \text{ atomes/L}$$

Avec $F = 26$ atomes $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$, on obtient, dans un climat tempéré, une gamme de ($0,6$ à 3) $\times 10^6$ atomes/L. Dans la plupart des eaux souterraines, les valeurs observées sont considérablement plus élevées. Cela est dû à la production *in situ*, i.e. souterraine de ^{36}Cl .

Les essais nucléaires ont apporté des quantités importantes de ^{36}Cl dans les eaux de mer, par la suite en partie injectées dans la stratosphère. Durant le début des années 1960, les retombées de ^{36}Cl ont augmentées à des valeurs dans la gamme de 10^4 atomes $\text{m}^{-2}\text{s}^{-1}$. Cela résultait en des concentrations de ^{36}Cl dans l'eau de l'ordre de 7×10^8 atomes/L.

Entre-temps, le ^{36}Cl est retourné à son niveau naturel d'origine, contrairement au ^{14}C et au ^3H . Les niveaux temporairement élevés peuvent ainsi être utilisés pour tracer l'eau d'infiltration dans le sol au cours des dernières décades.

12.9.1.4. Applications

12.9.1.4.1. Datation de l'eau ancienne

En raison de sa longue période, ^{36}Cl est adapté pour dater les eaux souterraines anciennes, i.e. les eaux vieilles de plus de 50 000 ans. Pour des eaux souterraines profondes, il y a deux sources de ^{36}Cl , i.e. (i) la source cosmogénique, représentée par $^{36}\text{R}_0$ le rapport $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ et (ii) la production souterraine de ^{36}Cl par activation des neutrons, représentée par le rapport $^{36}\text{R}_{\text{se}}$. Le rapport actuel à mesurer dans les échantillons d'eaux est alors:

$$^{36}\text{R} = ^{36}\text{R}_0 e^{-\lambda t} + ^{36}\text{R}_{\text{se}} (1 - e^{-\lambda t})$$

contenant le terme de production donné dans l'Eq. 6.30.

A partir de cela, l'âge de l'eau est:

$$t = -\frac{1}{^{36}\lambda} \ln \frac{^{36}\text{R} - ^{36}\text{R}_{\text{se}}}{^{36}\text{R}_0 - ^{36}\text{R}_{\text{se}}} \quad (11.29)$$

où $^{36}\lambda = \ln 2 / (3,2 \times 10^7)\text{s}^{-1}$. R_{se} doit être obtenu en analysant le rapport $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ des roches sources.

12.9.1.4.2. Infiltration d'eau jeune

En observant la teneur relativement élevée en ^{36}Cl des eaux peu profondes à partir de l'époque des essais sur les armes nucléaires, les âges de l'eau infiltrée peuvent être déterminés sur quelques décades, fournissant ainsi des valeurs du taux d'infiltration [131].

12.9.2. ^{35}Cl ET ^{37}Cl STABLES

12.9.2.1. Abondance naturelle et applications

Parce que l'ion chlore, Cl^- , est vraiment peu réactif, les variations isotopiques caractérisées par;

$$^{37}\delta = (^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl})_{\text{sample}} / (^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl})_{\text{seawater NaCl}} - 1 \quad (12.30)$$

sont vraiment faibles. Des tentatives ont été faites pour appliquer les isotopes du chlore à l'étude des caractéristiques des **saumures** [133] et de la dégradation et de la distribution des contaminants contenant du Cl [134].

Le fractionnement isotopique impliqué dans la diffusion de Cl^- à travers les sédiments est égal au rapport des coefficients de diffusion (Sect. 3.5). Puisque les ions Cl^- sont hydratés, i.e. couplés à des molécules d'eau, la constante de diffusion de l'ion chlore dans l'eau est déterminée par les masses des ions hydratés (avec n molécules H_2O). Pour la diffusion de la molécule M_A à travers un milieu de molécules M_B (* indique l'isotope rare, i.e. ^{37}Cl), le facteur de fractionnement est de (Eq. 3.34):

$$\begin{aligned} ^{37}\alpha &= \sqrt{\frac{\text{M}_\text{A} (*\text{M}_\text{A} + \text{M}_\text{B})}{*\text{M}_\text{A} (\text{M}_\text{A} + \text{M}_\text{B})}} \\ &= \sqrt{\frac{[35+18n]([37+18n]+18)}{[37+18n]([35+18n]+18)}} \quad (12.31) \end{aligned}$$

Pour un taux d'hydratation de $n = 4$, le facteur de fractionnement résultant est de 0,9987; pour $n = 2$, $^{37}\alpha = 0,9972$ (cf. [133]).

12.9.2.2. Aspects expérimental et technique

AgCl est précipité à partir d'un échantillon d'eau en ajoutant AgNO₃. Il est purifié et réagit avec CH₃I pour donner du méthylchlorure, CH₃Cl. Ce gaz est adapté à la mesure du rapport ³⁷Cl/³⁵Cl par SMIR normale.

La référence pour les isotopes du chlore est le Standard Mean Ocean Chloride (SMOC), car la composition isotopique en **chlorure** de l'eau de mer est très constante. Le rapport ³⁷Cl/³⁵Cl de ce standard est 0,324.

12.10. ARGON**12.10.1. ORIGINE ET CARACTERISTIQUES**

L'isotope radioactif à courte durée de vie de l'Argon, ³⁷Ar, est cosmogénique en tant que produit de spallation de l'⁴⁰Ar, et est produit dans le sol par les neutrons issus des fissions du Th et de U:



avec l'isotope de l'argon à longue durée de vie, ³⁹Ar:



Ce dernier est essentiellement produit **dans l'atmosphère** par la réaction:



Les modes de décroissance respectifs sont:



en combinaison avec l'émission de rayons X, et



avec une énergie maximale β⁻ de 565 keV.

12.10.2. ASPECTS EXPERIMENTAL ET TECHNIQUE

A partir de moins d'une centaine de litres d'eau, les gaz nobles sont extraits et l'argon est séparé par chromatographie gazeuse. Ensuite, le comptage proportionnel postérieur de la décroissance β⁻ de ³⁹Ar requiert au moins 2 L d'argon extrait d'environ 15 m³ d'eau [135]. Cette procédure de dégazage est menée *in situ*.

12.10.3. ABONDANCE NATURELLE

L'activité spécifique naturelle de l'³⁹Ar dans l'atmosphère est d'environ 2 mBq/L de Ar et on considère qu'elle est constante à dans un intervalle de 7% [136], correspondant à environ 0,5 mBq/m³ d'eau. L'³⁹Ar lithosphérique est produit en présence de neutron provenant d'une fission spontanée du Th et de U (Eq. 12.33–35). L'abondance de ³⁷Ar est beaucoup plus faible (tableau 12.11).

12.10.4. APPLICATIONS

Avec sa période de 269 ans, ³⁹Ar paraît capable de combler le vide dans la gamme de datation entre

TABLEAU 12.11. ISOTOPES NATURELS DE L'ARGON.

	³⁶ ₁₈ Ar	³⁷ ₁₈ Ar	³⁸ ₁₈ Ar	³⁹ ₁₈ Ar	⁴⁰ ₁₈ Ar
Stabilité	Stable	Radioactif	Stable	Radioactif	Stable
Répartition de l'abondance naturelle	0,33%		0,06%	8,5 × 10 ⁻¹⁶	99,6%
abondance naturelle dans l'air		3,15 × 10 ⁻⁵		5,9 × 10 ⁻⁶	9,34 × 10 ⁻³
abondance naturelle dans l'eau		70 atomes/m ³		8500 atomes/L	
Activité spécifique dans l'air (Bq/L)		3 × 10 ^{-7 to -9}		1,68 × 10 ⁻⁵	
Période (T _{1/2})		35,1 d		269 a	
Constante de désintégration (λ)		2,31 × 10 ^{-7 s⁻¹}		8,17 × 10 ^{-11 s⁻¹}	
Mode de désintégration/Fille		EC / ³⁷ Cl		β ⁻ / ³⁹ K	

le ^3H et le ^{14}C . L'avantage est qu'il est chimiquement inerte. Toutefois, sa production en surface le rend problématique. Par ailleurs, la présence de ^{39}Ar est utilisée pour indiquer la production souterraine de radio isotopes.

L' ^{39}Ar s'est révélé un excellent isotope pour dater la glace des glaciers [137]. On l'utilise en océanographie pour étudier le mélange et la circulation à grande échelle.

12.11. KRYPTON

12.11.1. ORIGINE ET CARACTERISTIQUES

L'isotope ^{81}Kr à longue durée de vie du krypton est produit dans l'atmosphère suite à la spallation, induite par le rayonnement cosmique, du krypton stable (essentiellement du ^{84}Kr), et par activation neutronique selon:



La même réaction est responsable de la production durant les explosions nucléaires, avec en plus:



Et par fission de l'uranium. La contribution du ^{81}Kr issu des bombes est considérablement plus faible que la teneur atmosphérique naturelle [138].

La production souterraine en ^{81}Kr est négligeable.

^{81}Kr décroît par capture d'électrons et en émettant des rayons X de 13,5 keV selon :



12.11.2. ASPECTS EXPERIMENTAL ET TECHNIQUE

^{81}Kr est détecté par radiométrie ou par SMA. La conséquence de la faible activité du ^{81}Kr comparée à l'activité actuelle du ^{85}Kr est qu'il n'est dorénavant plus possible de mesurer sa teneur atmosphérique par des méthodes radio métriques.

Pour une mesure de ^{85}Kr , environ 20 μL de gaz krypton est nécessaire et doit être extrait de l'échantillon d'eau.

D'autre part, le ^{85}Kr peut être mesuré radio métriquement à partir d'un mélange de moins d'un

μL de krypton, condensé à partir de l'échantillon originel par différents pièges à froid et isolé par chromatographie gazeuse, avec un gaz de comptage approprié dans un compueur proportionnel. Un peu moins d'une centaine de litres d'eau souterraine sont nécessaires pour une telle analyse de ^{85}Kr [135, 139].

12.11.3. ABONDANCE NATURELLE

L'abondance naturelle du gaz noble krypton dans l'atmosphère est de $1,14 \times 10^{-6}$ ppmv. Le rapport $^{81}\text{Kr}/\text{Kr}$ des concentrations pré-nucléaires estimé est de $5,2 \times 10^{-13}$, soit une activité spécifique de 1,5 mBq/L de krypton. En conditions naturelles, le ^{85}Kr était beaucoup moins abondant, avec une valeur $^{85}\text{Kr}/\text{Kr}$ d'environ 3×10^{-18} . Quoi qu'il en soit, en raison de l'émission de cet isotope comme produit de fission de l'industrie nucléaire (essentiellement de retraitement du plutonium en combustible nucléaire), le rapport des concentrations actuelles s'élève à $1,5 \times 10^{-11}$.

La solubilité du krypton dans l'eau est de $9,3 \times 10^{-5}$ mL(STP)/L. Cela signifie que la concentration maximale de ^{81}Kr est de 1300 atomes /L d'eau.

Le taux de production cosmogénique naturelle du ^{85}Kr est extrêmement faible, en raison des faibles réactions entre les couches. Quoi qu'il en soit, le ^{85}Kr est un produit de fission abondant de l'uranium et du plutonium et il est en tant que tel relâché dans l'atmosphère au cours des étapes de traitement du combustible nucléaire. A partir d'un niveau pré-nucléaire très faible, la teneur atmosphérique a augmenté régulièrement jusqu'à une activité spécifique d'environ 1Bq/mL (STP) de krypton en 1990, correspondant à une activité maximale en ^{85}Kr d'environ 0,07 Bq/m³ d'eau.

12.11.4. APPLICATIONS

L'eau souterraine profonde, isolée de l'atmosphère depuis plus de 50 ans, ne contient pas de ^{85}Kr . En conséquence, ^{81}Kr avec sa période importante est en principe un traceur idéal pour dater l'eau avec des âges (d'isolement) compris entre 50 ka et 1Ma. Le problème est la manipulation expérimentale compliquée et la procédure de mesure. La première tentative par SMA a été prometteuse [138].

Comme cela est indiqué plus haut, l'origine cosmogénique du ^{85}Kr est négligeable. C'est pour-

TABLEAU 12.12. ISOTOPES NATURELS DU KRYPTON

	$^{78}_{36}\text{Kr}$	$^{80}_{36}\text{Kr}$	$^{81}_{36}\text{Kr}$	$^{82}_{36}\text{Kr}$
Stabilité	Stable	Stable	Radioactif	Stable
Répartition de l'abondance naturelle	0,354%	2,27%	$\sim 5 \times 10^{-13}$	11,56%
Abondance naturelle dans l'air	$4,0 \times 10^{-9}$	$2,59 \times 10^{-8}$		$1,317 \times 10^{-7}$
Abondance naturelle dans l'eau			1200 atomes/L	
Période ($T_{1/2}$)			$2,1 \times 10^5$ a	
Constante de désintégration (λ)			$1,05 \times 10^{-13} \text{ s}^{-1}$	
Mode de désintégration/Fille			EC / ^{81}Br	
	$^{83}_{36}\text{Kr}$	$^{84}_{36}\text{Kr}$	$^{85}_{36}\text{Kr}$	$^{86}_{36}\text{Kr}$
Stabilité	Stable	Stable	Radioactif	Stable
Fraction d'abondance naturelle	11,55%	56,90%	$1,8 \times 10^{-11}$	17,37%
Abondance naturelle dans l'air	$1,316 \times 10^{-7}$	$6,48 \times 10^{-7}$	$2,1 \times 10^{-17}$	$1,98 \times 10^{-7}$
Activité spécifique dans l'air			1,1 mBq/L *	
Abondance naturelle dans l'eau			$2,5 \times 10^{-6}$ Bq/L	
Période ($T_{1/2}$)			10,76 a	
Constante de désintégration (λ)			$2,04 \times 10^{-9} \text{ s}^{-1}$	
Mode de désintégration/Fille			β^- / ^{85}Rb	

* Valable pour l'année 1990, augmentant régulièrement de 0,025 mBq/L par an [140].

quoi, cet isotope est utilisé pour reconnaître les eaux souterraines jeunes, et étudier leur infiltration et leur hydrodynamique dans le sol, en particulier en combinaison avec le ^3H .

12.12. IODE

12.12.1. ORIGINE ET CARACTERISTIQUES

^{129}I est naturellement produit dans l'atmosphère par réaction de spallation induite par le rayonnement cosmique sur le xénon. Il a été aussi apporté dans l'atmosphère sous forme de produit de fission de l'uranium à partir des essais sur les bombes nucléaires et par l'industrie du nucléaire.

Il décroît selon:

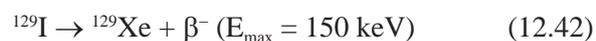


TABLEAU 12.13. ISOTOPES NATURELS DE L'IODE

	$^{127}_{53}\text{I}$	$^{129}_{53}\text{I}$
Stabilité	stable	radioactif
Répartition de l'abondance naturelle	100%	$\sim 10^{-12}$
Abondance naturelle dans l'eau		5×10^4 atoms/L
Période ($T_{1/2}$)		$15,7 \times 10^6$ a
Constante de désintégration (λ)		$1,40 \times 10^{-15} \text{ s}^{-1}$
Mode de désintégration / Fille		β^- / ^{129}Xe

12.12.2. ASPECTS EXPERIMENTAL ET TECHNIQUE

Actuellement, la meilleure technique de détection est de loin la SMA, en utilisant 1 à 3 mg de AgI, préparé avec l'iode extrait d'un échantillon et purifié par un procédé d'échange d'ions [141]. La

limite de détection du rapport $^{129}\text{I}/\text{I}$ est aujourd'hui de l'ordre de 10^{-15} .

12.12.3. ABONDANCE NATURELLE

Le rapport d'abondance naturelle $^{129}\text{I}/\text{I}$ est d'environ de 10^{-12} . Ce niveau a augmenté localement de plusieurs ordres de grandeurs en raison des tests nucléaires et du relargage de ^{129}I en tant que produit de fission par les réacteurs nucléaires et les centrales de retraitement. Dans les eaux de surface de l'océan, loin des côtes, le rapport $^{129}\text{I}/\text{I}$ est considéré comme $\leq 10^{-10}$.

12.12.4. APPLICATIONS

La plupart des applications sont consacrées à l'analyse des teneurs en ^{129}I de l'«ère nucléaire». En particulier, les niveaux élevés dans les rivières et les eaux côtières à proximité des industries du nucléaire sont utilisés pour tracer les processus de mélange de l'océan et le transport vertical des eaux continentales dans l'océan. Les valeurs de $^{129}\text{I}/\text{I}$ observées vont jusqu'à 10^{-9} .

Dans les eaux souterraines, le rapport $^{129}\text{I}/\text{I}$ est principalement déterminé par le taux de recharge, le taux de **lixiviation** des roches de l'aquifère, et l'importance de la fission de l'uranium in situ. Cette dernière complique la datation des eaux souterraines profondes.

12.13. SÉRIES DE DÉCROISSANCE

Dans la partie 6.6, nous avons examiné les trois séries de désintégrations radioactives. Chaque chaîne consiste en un nucléide parent qui a une période plus grande que l'âge de l'univers, une série de désintégrations successives α et β , et finalement un isotope stable du Pb. Parce que les masses des noyaux fils successifs changent seulement de 4 unités et que la désintégration β change à peine la masse, nous pouvons parler des séries Thorium, ou les séries $4n$ (^{232}Th au ^{208}Pb), les séries *Uranium*, ou les séries $4n+2$ (^{238}U au ^{206}Pb), et les séries *Actinium*, ou les séries $4n+3$ (^{235}U au ^{207}Pb). Les séries hypothétiques $4n+1$ (peut-être, ^{237}Np au ^{209}Pb) n'existent plus à cause de leur période relativement faible. Plusieurs nucléides présentent une désintégration en branche (soit α ou β^-); le mode de désintégration est indiqué sur la Fig. 12.2, montrant les trois séries

de désintégrations radioactives. L'information physique sur la désintégration et l'abondance des éléments des séries de désintégration est donnée dans tableau 12.15.

Dans les roches anciennes non altérées géochimiquement, les minéraux contenant de l'uranium et du thorium contiennent tous les nucléides parents et fils en état d'équilibre. Ceci signifie que, en fonction des relations entre les périodes, tous les membres des séries de désintégration sont directement ou indirectement en équilibre séculaire avec le nucléide parent, ^{238}U , ^{235}U , ou ^{232}Th . Dans le cas du plus abondant; ^{238}U , par exemple, chaque ^{238}U est accompagné d'une désintégration de chaque fille, petite fille, et ainsi de suite. Ceci signifie que pour chaque désintégration ^{238}U , maintenant et dans le passé, plus de 7 désintégrations α se produisent. Le nombre total de désintégrations ^{238}U est ainsi égal à l'émission de 8 particules α des atomes d'He. La conséquence est que, à partir de la quantité de gaz hélium dans une roche à «système clos», l'âge, i.e. le temps écoulé depuis que la matrice de la roche est devenue «fermée», peut être déterminé. Le calcul est une variante du cas de «l'accumulation fille», traité dans la partie 6.7. La quantité d'hélium dans L(STP) par kg de roche, produite pendant une période de temps T dans une roche avec une activité ^{238}U spécifique actuelle ^{238}A kg^{-1} de roche est:

$$V = 8 \times ^{238}\text{A}(e^{\lambda T} - 1) \quad (22,4/6 \times 10^{23})$$

Ainsi, l'âge T de cette roche est:

$$T = (1/\lambda) \ln \{ [6 \times 10^{23} V / 22,4] / [8 \times ^{238}\text{A}] + 1 \} \quad (12.43)$$

Cette méthode est connue comme la méthode de datation U-He. La même chose est valable pour les autres séries de désintégrations, pour ^{232}Th avec $(232-208)/4 = 6$ atomes d'He par désintégration et pour ^{235}U $(235-207)/4 = 7$ atomes d'He par désintégration.

12.14. LES SÉRIES DE L'URANIUM

Cette série de désintégration est présentée comme la série la plus faible dans la Fig. 12.2. Tous les paramètres physiques concernant la désintégration

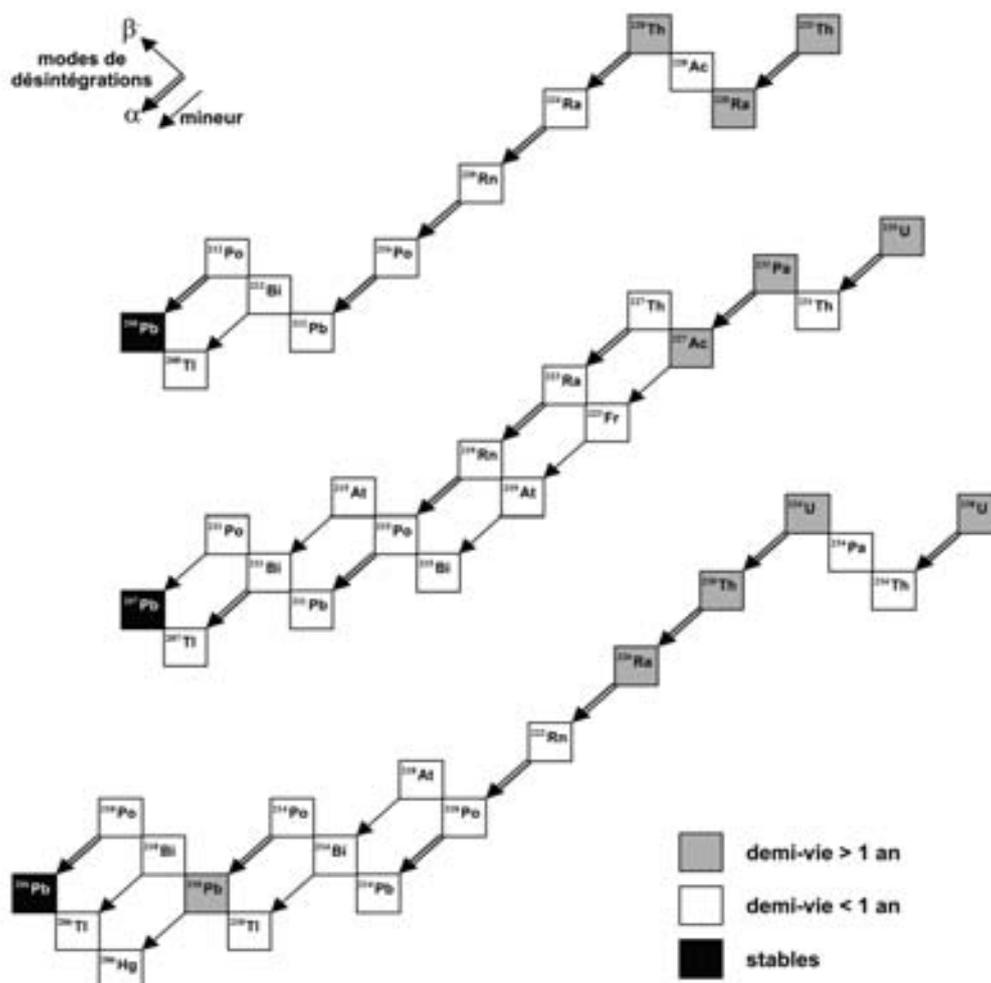


Fig. 12.2. Les séries de désintégration du thorium, de l'actinium et de l'uranium selon la charte des nucléides (cf. Figs. 2.2 et 6.3). Les isotopes finaux stables du plomb sont représentés par un carré noir, les nucléides à longue durée de vie ($T_{1/2} > 1$ an) par un carré gris. Les modes de désintégrations préférentielles dans les désintégrations en branche et la chaîne de désintégration résultante sont indiqués par une double flèche.

tion radioactive sont donnés dans les tableaux 12.14–12.16.

12.14.1. $^{238}\text{U}/^{234}\text{U}$

Dans un état d'équilibre séculaire (i.e. $^{238}\lambda^{238}\text{N} = ^{234}\lambda^{234}\text{N}$), le rapport d'abondance $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ est inversement proportionnel à leurs constantes de désintégration ou proportionnel à leur période $= 5,48 \times 10^{-5}$, tandis que le rapport d'activité $^{234}\text{A}/^{238}\text{A} = 1$.

La solubilité de l'uranium dans l'eau dépend de l'état d'oxydation. L'état U^{6+} (comme UO_2^{2+}) est plus soluble que l'état réduit U^{4+} (comme UO_2^+). Comme ^{234}U et ^{238}U possèdent la même solubilité dans l'eau, on s'attendrait à ce que le rapport de l'activité pour l'uranium dissous soit =1.

Cependant, ce n'est généralement pas le cas, car ^{234}U est préférentiellement **dissous** à partir des roches. En conséquence de l'énergie de donnée au noyau fils ^{234}Th durant la désintégration ^{238}U (partie 5.3), le lien entre ^{234}Th (et les noyaux fils postérieurs ^{234}Pa et ^{234}U) et la matrice cristalline est brisé, ainsi l'atome ^{234}U a plus de facilité pour passer en solution que les atomes ^{238}U restant. Le rapport actuel $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ dans l'eau dépend de plusieurs conditions (géo) chimiques à l'intérieur de l'aquifère. Des valeurs de 2 à 3, et de plus de 10 ont été observées. L'absence d'un équilibre entre les activités est connue comme le *déséquilibre* $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$. Le taux de croissance de ce rapport dans un système fermé peut être utilisé pour étudier les conditions hydrogéologiques et géochimiques et le transport des masses d'eau souterraines [142].

TABLEAU 12.14. ISOTOPES NATURELS DE L'URANIUM

	$^{234}_{92}\text{U}$	$^{235}_{92}\text{U}$	$^{238}_{92}\text{U}$
Stabilité	radioactif	radioactif	radioactif
Répartition de l'abondance naturelle	0,0057%	0,7200%	99,2743%
Période ($T_{1/2}$)	$2,47 \times 10^5$ a	$7,038 \times 10^8$ a	$4,468 \times 10^9$ a
Constante de désintégration (λ)	$8,892 \times 10^{-14} \text{ s}^{-1}$	$3,1208 \times 10^{-17} \text{ s}^{-1}$	$4,9156 \times 10^{-18} \text{ s}^{-1}$
Mode de désintégration/Fille	$\alpha / ^{230}\text{Th}$ (série de désintégration $\rightarrow ^{206}\text{Pb}$)	$\alpha / ^{231}\text{Th}$ (série de désintégration $\rightarrow ^{207}\text{Pb}$)	$\alpha / ^{234}\text{Th}$ (série de désintégration $\rightarrow ^{206}\text{Pb}$)

Dans les eaux de mer, le rapport $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ aussi plus grand que un, en raison de l'apport d'eau douce continentale. Les valeurs les plus couramment observées sont d'environ 1.4.

12.14.2. DATATION ^{230}Th – ^{234}U

La relation entre les activités de ^{234}U et de son noyau fils le ^{230}Th est un exemple d'équilibre transitoire (partie 6.6.2). Parce que Th est extrêmement insoluble dans l'eau, les eaux naturelles contiennent des isotopes de l'uranium alors que Th est absent. Ceci est à la base d'une méthode de datation des coraux [80] et des sédiments continentaux comme la tourbe [143, 144], connue comme la datation du déséquilibre U–Th. ^{234}U est capturé par les organismes ou le sédiment à l'exclusion du ^{230}Th fils radioactif. Ce dernier croit ensuite dans l'échantillon avec l'âge. Les équations qui s'appliquent, sont examinées dans la partie 6.6. En particulier, la datation des coraux a vraiment été un succès, car sous des conditions sous marine, les conditions de départ (pas d'isotopes Th, activité ^{234}U constante) sont relativement simples.

12.14.3. ^{226}Ra ET ^{222}Rn

Par effet recul, pendant la désintégration α du ^{230}Th , le ^{226}Ra peut facilement être **extrait** de la matrice rocheuse. Le radium est présent en solution sous forme de cation alcalin divalent et se comporte chimiquement comme Ca^{2+} et Ba^{2+} . Dans les eaux souterraines, des activités spécifiques allant jusqu'à 5 Bq/L peuvent être observées.

Le noyau fils du ^{226}Ra est le ^{222}Rn , un isotope radioactif du radon qui possède une période de 3,8 jours. Comme pour un gaz noble, le ^{222}Rn n'est pas absorbé par les solides. De plus, il est hautement soluble dans l'eau, contrairement au ^{226}Ra .

En conséquence, le ^{222}Rn s'accumule probablement dans les eaux souterraines. L'activité spécifique peut excéder celle de son parent ^{226}Ra de plusieurs ordres de grandeur. Du fait de sa courte période, le ^{222}Rn caractérise les eaux souterraines jeunes. Comme le radon peut facilement être extrait de l'eau, l'augmentation du ^{222}Rn dans les eaux rechargées artificiellement peut être utilisée pour estimer les temps de résidence.

12.14.4. ^{210}Pb

Dans le souci d'être complet, nous mentionnons l'existence d'un élément, à relativement longue durée de vie, de la série de l'uranium, l'isotope radioactif du plomb, ^{210}Pb . Pour des applications hydrologiques, ce nucléide est peu performant. Quoi qu'il en soit, il est très employé pour mesurer le taux de sédimentation de la glace ou des sédiments. Sous forme d'un gaz inerte, le ^{222}Rn s'échappe du sol et se désintègre par la suite dans l'atmosphère pour donner le ^{210}Pb en passant par des noyaux à durée de vie très courte (Fig. 12.2). Après un court temps de résidence dans l'air, il est déposé par les précipitations humides ou sèches associées avec la neige (pour former de la glace) ou les sédiments dans l'eau. Le taux de dépôt se situe dans la gamme de 6 à 10 $\text{mBq cm}^{-1} \text{ a}^{-1}$ [145]. Dans la glace ou dans les sédiments aqueux, il décroît avec une période de 22,26 a, et peut être utilisé pour déterminer des âges de plus de 100 ans.

12.14.5. ASPECTS EXPERIMENTAL ET TECHNIQUE

Originellement, les activités α étaient mesurées par spectrométrie α [146]. Quelques microgrammes d'uranium sont nécessaire pour fournir une source métallique pure d'uranium plaqué, pour

TABLEAU 12.15. ISOTOPES NATURELS DU THORIUM

	$^{230}_{90}\text{Th}$	$^{232}_{90}\text{Th}$
Stabilité	radioactif	radioactif
Répartition de l'abondance naturelle		100%
Période ($T_{1/2}$)	$7,5 \times 10^4$ a	$1,4010 \times 10^{10}$ a
Constante de désintégration (λ)	$2,93 \times 10^{-13}$ s $^{-1}$	$1,5678 \times 10^{-18}$ s $^{-1}$
Mode de désintégration / Fille	α / ^{226}Ra (série de désintégration)	α / ^{228}Ra (série de désintégration)

un détecteur α . La technique moderne de spectrométrie de masse (Thermal Ionisation Mass Spectrometry, TIMS) nécessite moins d'échantillon et possède une limite de détection plus basse, les résultats sont plus précis et obtenus plus rapidement. Cependant, l'investissement financier est environ 10 fois plus grand.

L'activité α des isotopes du radon est mesurée par comptage gazeux proportionnel.

L'activité du ^{210}Pb est mesurée indirectement en détectant la croissance du ^{210}Po dans la source pure de Pb par comptage α . De la même façon, l'activité du ^{226}Ra est mesurée à partir de la croissance du ^{222}Rn dans un échantillon de radium pur.

12.15. LA SÉRIE DE L'ACTINIUM

Les données sur la désintégration et l'abondance sont indiquées dans le tableau 12.14 et le tableau 12.16. Le schéma de désintégration est présenté sur la Fig. 12.2.

Cette série commence avec le parent ^{235}U et se déplace par des désintégrations 7 α et 4 β vers le ^{207}Pb stable. C'est l'isotope de l'uranium le moins abondant. Le rapport de concentration a été internationalement établi à $^{238}\text{U}/^{235}\text{U} = 137,88$.

L'élément fils de l' ^{235}U , le protactinium (^{231}Pa), est, comme le thorium, insoluble dans l'eau. Ceci signifie que dans un environnement aqueux, l'élément Pa est rapidement extrait de l'eau. Le sédiment contient alors du Pa «non soutenu», i.e. exempt de ^{235}U , de telle manière que la désintégration de ^{231}Pa dans l'échantillon est une indication de l'âge du sédiment. Dans le prochain paragraphe, on verra que le ^{230}Th présente la même caractéristique [147].

12.16. LES SÉRIES DU THORIUM

Les données physiques concernant la série de désintégration et l'abondance sont données sur la Fig. 12.2 et dans les tableaux 12.15-16.

L'abondance et l'utilisation de l'élément de la série de l' ^{238}U à longue durée de vie, le ^{230}Th , fils de l' ^{234}U , a été examiné dans la partie 12.14.2. De même, son utilisation combinée avec l'isotope du Pa analogue géochimiquement, le ^{231}Pa , très insoluble dans l'eau et donc «non soutenu» lorsqu'inclu dans un sédiment marin, a été mentionnée plus haut. En particulier, l'utilisation conjointe des deux isotopes est précieuse, car leurs taux de désintégration sont différents. On peut montrer que cette information supprime la nécessité de connaître les activités spécifiques à l'époque de la sédimentation. La modification du rapport initial des activités spécifiques au cours du temps fournit une indication sur l'âge.

Le couple de nucléides parent ^{232}Th et fils ^{228}Ra joue un rôle dans l'étude de l'interaction eau-roche. La différence chimique est importante entre Th et Ra, le premier étant bien moins soluble que le second. Les rapports d'activité attendus à être 1 sous des conditions d'équilibre de désintégration, peuvent être < 1 si les minéraux des roches ont perdu du ^{228}Ra après le recul du ^{232}Th ou si le sédiment accumule du ^{228}Ra par désintégration de son parent, et > 1 lorsqu'un apport de ^{228}Ra est intervenu depuis l'eau environnante.

Les applications hydrologiques directes du ^{232}Th sont peu envisageables, en raison de la solubilité extrêmement faible du thorium dans l'eau.

INTRODUCTION

TABLEAU 12.16. DONNÉES SUR LA DÉSINTÉGRATION ET L'ABONDANCE DES NUCLÉIDES DES SÉRIES DE DÉSINTÉGRATION DE L'URANIUM, L'ACTINIUM ET LE THORIUM (données de [148]).

	Période	Décroissance	Abondance		Période	Décroissance	Abondance
²³⁸ U	4,468 × 10⁹ a	α	99,2743%	²¹⁸ Po	3,05 m	α,(β)	
²³⁵ U	7,038 × 10⁸ a	α	0,7200%	²¹⁶ Po	0,15 s	α	
²³⁴ U	2,47×10 ⁵ a	α	0,0057%	²¹⁵ Po	1,78 ms	α(β)	
²³⁴ Pa	1,175 m	β		²¹⁴ Po	164 μs	α	
²³¹ Pa	3,28 × 10⁴ a	α		²¹² Po	0,30 μs	α	
²³⁴ Th	24,10 d	β		²¹¹ Po	0,516 s	α	
²³² Th	1,4010 × 10¹⁰ a	α	100%	²¹⁰ Po	138,4 d	α	
²³¹ Th	25,52 h	β		²¹⁵ Bi	7,4 m	β	
²³⁰ Th	8,0 × 10⁴ a	α		²¹⁴ Bi	19,7 m	(α),β	
²²⁸ Th	1,913 a	α		²¹² Bi	60,6 m	(α),β	
²²⁷ Th	18,72 d	α		²¹¹ Bi	2,15 m	α,(β)	
²²⁸ Ac	6,13 h	β		²¹⁰ Bi	5,01 d	(α),β	
²²⁷ Ac	21,77 a	(α),β		²¹⁴ Pb	26,8 m	β	
²²⁸ Ra	5,76 a	β		²¹² Pb	10,64 h	β	
²²⁶ Ra	1,60 × 10³ a	α		²¹¹ Pb	36,1 m	β	
²²⁴ Ra	3,66 d	α		²¹⁰ Pb	22,26 a	(α),β	
²²³ Ra	11,44 d	α		²⁰⁸ Pb	stable	—	52,3%
²²³ Fr	21,8 m	(α),β		²⁰⁷ Pb	stable	—	22,1%
²²² Rn	3,82 d	α		²⁰⁶ Pb	stable	—	24,1%
²²⁰ Rn	55,6 s	α		²¹⁰ Tl	1,30 m	β	
²¹⁹ Rn	3,96 s	α		²⁰⁸ Tl	3,05 m	β	
²¹⁹ At	0,9 m	α,(β)		²⁰⁷ Tl	4,8 m	β	
²¹⁸ At	~2 s	α		²⁰⁶ Tl	4,2 m	β no γ	
²¹⁵ At	0,1 ms	α		²⁰⁶ Hg	8,1 m	β	

Remarque: La désintégration α et β est suivi par une ou plusieurs émissions γ. Lorsque la désintégration est ramifiée, le mode de désintégration le moins abondant est donné entre parenthèses; a = an, d = jour, m = minute, s = seconde.

13. ERREURS, MOYENNES ET AJUSTEMENTS

Dans ce chapitre on propose un ensemble d'informations essentielles sur la manière d'analyser les erreurs de mesures, et de traiter un grand nombre de données. On présente tout d'abord une discussion sur les « erreurs » et ensuite la manière d'estimer la probabilité que le résultat final est juste.

13.1. ERREURS

Dans les dictionnaires, le mot erreur est défini comme la différence entre une valeur approximative — résultat d'une observation ou d'une mesure, ou d'un calcul — et la valeur réelle. Le problème est qu'en général nous ne connaissons pas la « vraie valeur », dans la mesure où il s'agit généralement du résultat d'une mesure ou d'un calcul. C'est pourquoi, il faut trouver une manière d'estimer la « fiabilité » de notre résultat.

Le terme « erreurs » n'est pas très précis en tant que tel. Nous devons donc être plus explicite sur sa définition. Les erreurs peuvent être classés de la manière suivante:

- (1) *Les bévues* ou *fautes* de mesure ou de calcul sont généralement évidentes car elles produisent des résultats éloignés de ce qui est attendu. Elles doivent être corrigées en reprenant la mesure ou le calcul.
- (2) *Les erreurs systématiques* sont plus difficiles à détecter. Ce sont des différences reproductibles, souvent le résultat d'un mauvais fonctionnement du matériel ou d'une insuffisance mathématique conséquente. Elles doivent être détectées (et corrigées en conséquence) en répétant la mesure avec un matériel différent ou en refaisant le calcul (avec l'aide d'un collègue ou avec une méthode différente).
- (3) *Les erreurs aléatoires* sont les plus fréquentes. Elles sont le résultat de la qualité inévitablement limitée de nos instruments. Elles peuvent être seulement partiellement corrigées en perfectionnant le matériel ou la méthode analytique, et en répétant les mesures (comme la lecture de la température ou du pH) ou en augmentant la durée de l'observation (par exemple, de la radioactivité).

13.2. PRECISION ET EXACTITUDE

13.2.1. DEFINITIONS

Il est important de distinguer précision et exactitude.

- (1) La *précision* d'un résultat est la mesure de la reproductibilité d'une observation, dans quelle mesure un résultat peut être déterminé correctement, indépendamment d'une référence à la vraie valeur. L'« erreur » associée correspond mieux à l'*incertitude* d'un résultat.
- (2) L'*exactitude* est l'estimation de la justesse d'une observation, dans quelle mesure le résultat est proche de la « vraie » valeur.

Les deux définitions que nous avons données sont liées.

- La précision est une estimation de l'importance des erreurs aléatoires. Si on est capable de réduire les erreurs aléatoires, par exemple, avec un meilleur matériel ou une meilleure procédure, la précision de la mesure sera meilleure, le résultat sera plus précis, et l'analyse sera davantage reproductible. Augmenter la précision en réduisant les erreurs aléatoires est l'*objectif de tous les laboratoires*.
- D'autre part, une erreur systématique a un effet direct sur l'exactitude de la mesure; éviter ou éliminer les erreurs systématiques permet d'obtenir des résultats plus précis et dignes de confiance. Augmenter l'exactitude des résultats est souvent l'objectif des inter comparaisons internationales entre plusieurs laboratoires qui analysent le même jeu d'échantillons, et en utilisant régulièrement des standards.

Pour étudier et éventuellement réduire les erreurs systématiques il est important de disposer de données avec des erreurs aléatoires faibles, avec une précision relativement forte. D'autre part, il est inutile de faire beaucoup d'efforts pour augmenter la précision, si l'erreur systématique est forte. La Fig. 13.1 illustre la différence entre précision et exactitude.

INTRODUCTION

13.2.1. NOMBRES ET CHIFFRES SIGNIFICATIFS

Quand on présente des valeurs numériques on a l'habitude d'indiquer l'incertitude sous forme de nombres et de chiffres. Si on indique une distance de 5000 km, il est habituel de ne considérer que les chiffres les plus à gauche. Cependant, si on est sûr du chiffre suivant (le 0 le plus à gauche), il vaut mieux écrire $5,0 \times 10^3$ km. En général, il est préférable d'écrire les nombres en notation scientifique, i.e. une présentation en notation décimale avec plusieurs chiffres, multipliés par une puissance de 10. Le chiffre le plus à droite renferme l'incertitude. En règle générale la *précision de l'incertitude* (i.e. le degré de certitude de l'incertitude ne dépasse pas 10% de l'incertitude. Par exemple, si la radioactivité d'un échantillon est mesurée à 13,56 Bq, on peut avoir une incertitude de $13,56 \pm 0,12$ ou $13,56 \pm 0,08$, mais indiquer un

chiffre supplémentaire comme $13,56 \pm 0,081$ exagérerait la « certitude de l'incertitude ».

L'incertitude détermine aussi le nombre de chiffres indiqués. Par exemple, il est correct de noter $13,56 \pm 0,12$ Bq, mais ça n'a pas de sens d'écrire $13,564 \pm 0,12$ Bq.

Lors des calculs avec l'ordinateur tous les chiffres doivent être conservés; on arrondit seulement le résultat final. Néanmoins, les résultats obtenus au cours d'un calcul intermédiaire doivent être écrits avec un nombre de chiffres qui se justifie. Le calcul complet doit, cependant, être effectué sans arrondis intermédiaires.

13.2.2. INCERTITUDES

Il y a deux catégories différentes d'incertitudes.

- (1) *Les incertitude instrumentales*, dues à la fluctuation du résultat de toute observation ins-

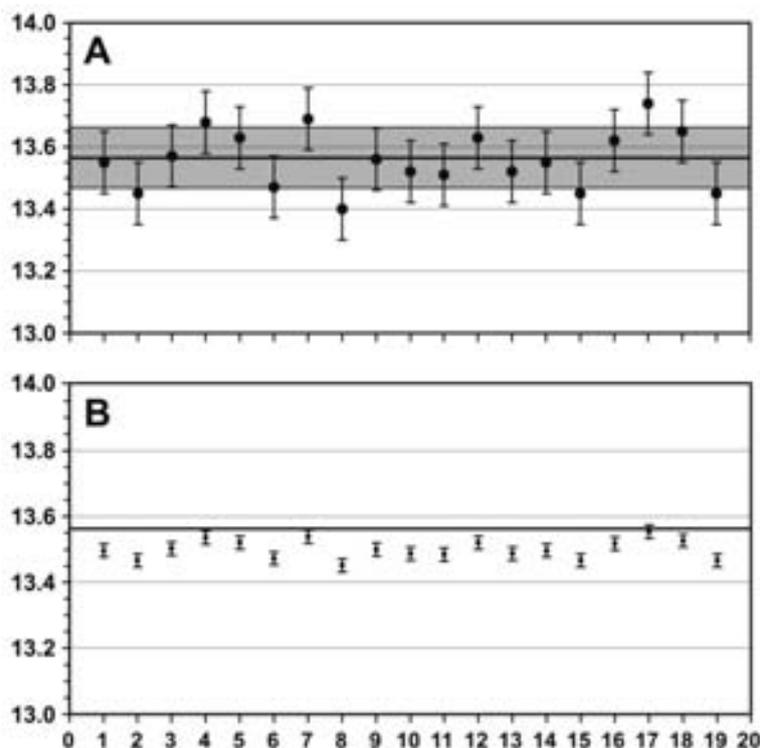


Fig. 13.1. Exemple pour illustrer la précision et l'exactitude, montrant deux séries de résultats à partir de 19 mesures de la même radioactivité.

A. Les données sont imprécises mais exactes, donnant la valeur moyenne correcte de 13,56 Bq. La zone grisée correspond à 1σ de niveau de confiance; i.e. 68% des données devraient se trouver dans cet intervalle (exemple dans la partie 13.5.2).

B. Les données sont précises, mais inexactes probablement du fait d'une erreur systématique, la valeur moyenne étant maintenant 13,50 Bq, au lieu de la « vrai » valeur de 13,56 Bq.

trumentale, que ce soit la mesure de la température extérieure, la mesure du poids d'une lettre sur une balance, ou l'utilisation d'un équipement spécial pour mesurer le temps le temps en laboratoire. Une estimation de l'importance de l'incertitude peut être obtenue à partir d'une « supposition éclairée », ou en renouvelant la mesure et en observant la distribution des résultats.

- (2) *Les incertitudes statistiques*, dues au fait que certains processus, même théoriquement montrent des fluctuations. La décroissance radioactive est un exemple caractéristique. Même un équipement idéal (qui n'existe pas) observerait des fluctuations dans la mesure de l'activité, ou une dispersion « statistique des résultats ». Dans de tels cas, des procédures existent pour déterminer l'incertitude au-delà du doute.

13.3. INCERTITUDES INSTRUMENTALES

13.3.1. VALEURS MOYENNES

La valeur moyenne résultant d'un grand nombre de mesures est définie comme la somme des résultats divisé par le nombre de mesures:

$$\bar{x} \equiv \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i \equiv (x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_N) / N \quad (13.1)$$

N est le nombre de mesures, i représente le nombre de séries d'une mesure quelconque et x le paramètre mesuré. On ignore souvent N et $i = 1$, pour écrire simplement $\sum x_i$.

Le nombre de mesures est toujours limité. Cependant, si on peut augmenter ce nombre à l'infini, on obtiendra une meilleure valeur de la moyenne, définie alors ainsi

$$\mu \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{N} \sum x_i \right) \quad (13.2)$$

La médiane est maintenant définie comme la valeur d'un jeu de données en dessous de laquelle se situent la moitié des mesures, l'autre moitié étant plus élevée que la médiane. Dans le cas d'une distribution symétrique la moyenne et la médiane sont équivalentes. Nous utiliserons un peu plus loin la déviation (écart) d'un résultat par rapport à la moyenne (ou la médiane), $\bar{x} - x_i$; par définition

l'écart moyen des résultats par rapport à la valeur moyenne est égal à zéro:

$$\overline{x_i - \bar{x}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}) = \frac{1}{N} \sum x_i - \frac{1}{N} N \bar{x} = \bar{x} - \bar{x} = 0 \quad (13.3)$$

13.3.2. DISTRIBUTION DES DONNÉES

Les résultats d'un grand nombre de mesures peuvent être présentés sous forme d'un *histogramme*, graphe indiquant le nombre de fois (axe des y) que les résultats indiqués sur l'axe des x ont été obtenus (Fig. 13.2).

Il est évident que la probabilité d'obtenir, par la suite, des résultats éloignés du résultat le plus fré-

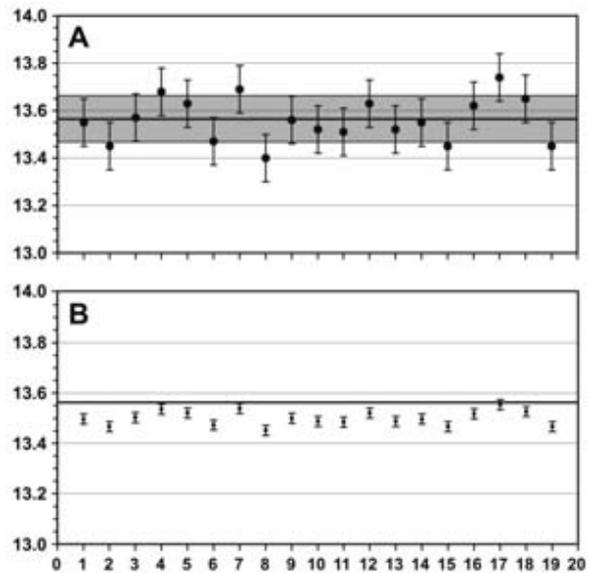


Fig. 13.2. Histogramme (en forme de bloc), indiquant la distribution irrégulière des résultats de mesures dans $x_{i(\Delta x)}$ i.e. entre x_i et $x_i + \Delta x$ autour d'une valeur moyenne; on donne les écarts autour de la valeur moyenne (\bar{x}) plutôt que la valeur réelle en fonction du nombre d'observations (axe des y) pour des valeurs comprises dans un certain intervalle. La courbe régulière représente la distribution gaussienne, qui est le résultat supposé d'un nombre infini de mesures. Elle représente aussi la distribution de probabilité (P) des données autour de la valeur moyenne. Les écarts à la moyenne sont donnés en terme de déviation standard (σ).

En haut du graphe on a indiqué l'intégrale ou la somme des probabilités: la probabilité d'observer des valeurs entre $\bar{x} + \sigma$ et $\bar{x} - \sigma$ est de 68 %, entre $\bar{x} + 2\sigma$ et $\bar{x} - 2\sigma$ de 95% et enfin entre $x + 3\sigma$ et $x - 3\sigma$ de 99,7 %.

quent est de moins en moins forte. L’histogramme (ou bloc diagramme) constitué de colonnes représentant le nombre de fois (N_i) que les résultats $x_{i(\Delta x)}$ dans un certain intervalle x_i et $x_i + \Delta x$ a été observé, correspond à la distribution des échantillons. La valeur moyenne est:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_i N_i x_{i(\Delta x)} \quad \text{et} \quad N = \sum N_i \quad (13.4)$$

Si lorsqu’on construit l’histogramme, on donne à Δx ou la largeur de la classe une taille trop forte, Presque toutes les données peuvent se trouver sur une seule colonne, suggérant une bonne certitude statistique, mais une mauvaise résolution; si Δx est choisi trop petit on augmentera la résolution, mais peu de données tomberont dans la même colonne et la fiabilité sera faible (histogramme dispersé).

Plus on aura de mesures, meilleure sera l’impression de distribution des données autour d’une certaine valeur moyenne. Pour un nombre infini de résultats avec des erreurs aléatoires la distribution des échantillons est représentée par une distribution en forme de cloche *normale* ou *Gaussienne*, sur laquelle la probabilité d’observer une valeur de $y = y_i$ à $x = x_i$ est:

$$P_i = \frac{1}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{y_i - f(x_i)}{\sigma_i} \right)^2 \right\} \quad (13.5)$$

y_i est la valeur mesurée de la variable dépendante y , $f(x_i)$ est la valeur de y calculée pour la valeur de la variable dépendante x_i , σ_i est la déviation standard de y_i , que l’on définira plus loin. La valeur la plus probable que l’on observera, le *mode*, correspond au pic de distribution, i.e. le haut de la courbe lissée. Pour les données avec des erreurs aléatoires la distribution est symétrique autour du sommet. La Fig. 13.2 montre la courbe de Gauss avec l’histogramme issu d’un nombre limité de mesures.

13.3.3. DÉVIATION STANDARD

13.3.3.1. Précision des données

Il est évident que si les erreurs aléatoires sont faibles, les valeurs de la déviation ($x_i - \bar{x}$) sont petites et la distribution des résultats autour de la moyenne sera plus resserrée. La déviation moyenne est une mesure de l’étendue des données autour de

la moyenne, ce que l’on appelle la *dispersion* du jeu de données. L’Eq. 13.3 a montré que l’on ne peut pas utiliser la simple moyenne de toutes les déviations, une conséquence de la définition de la moyenne. La moyenne des valeurs absolues des déviations, i.e. indépendamment de leur signe, caractérise mieux la dispersion:

$$\overline{|d|} \equiv \frac{1}{N} \sum |x_i - \bar{x}| \quad (13.6)$$

Pour des raisons mathématiques cependant, utiliser les valeurs absolues n’est pas approprié. C’est pourquoi, on prend les carrés des déviations pour caractériser la distribution. La valeur ainsi obtenue est appelée la variance:

$$\sigma^2 \equiv \lim_{N \rightarrow \infty} \left[\frac{1}{N} \sum (x_i - \mu) \right] = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{1}{N} \sum x_i^2 \right) - \mu^2 \quad (13.7)$$

La variance est ainsi la moyenne des carrés moins la carré des moyennes. La mesure quantitative des erreurs aléatoires, i.e. de la *dispersion statistique* des données autour de la moyenne, ou en d’autres termes de la précision est alors donnée par la *déviaton standard* σ , qui est la racine carré de la variance. Plus la déviaton standard est petite, meilleure est la précision, et plus la courbe de Gauss est resserrée.

Si nous considérons maintenant le jeu réel des mesures, la déviaton standard de ce jeu est:

$$\sigma \equiv \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (13.8)$$

Le fait que l’on mette $N-1$ au lieu N en dénominateur est discuté dans les textes classiques sur l’analyse statistique. Cette nécessité peut être évaluée en considérant le cas extrême d’une seule mesure. Une seule mesure ne peut pas donner une idée de la précision de la mesure. C’est pourquoi, la fraction ne peut pas être un nombre réel.

Les calculateurs de poche récents peuvent calculer $\bar{x}\sigma$.

Des niveaux de confiance variés sont indiqués sur la Fig. 13.2. La probabilité qu’un résultat aléatoire d’une mesure se situe entre $\bar{x} + \sigma$ et $\bar{x} - \sigma$ est calculée à 68%. Ceci revient à dire qu’une nouvelle mesure fournira un résultat compris entre $\pm\sigma$ de la moyenne: la déviaton standard est

TABLEAU 13.1. JEU DE DONNÉES CORRESPONDANT À LA FIG.13.1A.

Nr.	x_i	$x_i - \bar{x}$	Nr.	x_i	$x_i - \bar{x}$
1	13,55	-0,01	11	13,51	-0,05
2	13,45	-0,11	12	13,63	+0,07
3	13,57	+0,01	13	13,52	-0,04
4	13,68	+0,12	14	13,55	-0,01
5	13,63	+0,07	15	13,45	-0,11
6	13,47	-0,09	16	13,62	+0,06
7	13,69	+0,13	17	13,74	+0,18
8	13,40	-0,16	18	13,65	+0,09
9	13,56	+0,00	19	13,45	-0,11
10	13,52	-0,04			

Remarque: Moyenne $\bar{x} = 13,56$
 Déviation standard $\sigma_x = \{\sum(x_i - 13,56)\}^{1/2}/18 = \pm 0,095$
 σ de la moyenne = $\sigma_x/19^{1/2} = \pm 0,022$

le niveau de confiance 68%, 2σ est le niveau de confiance 95%, et 99,7% correspond au niveau de confiance 3σ .

13.3.3.2. Précision sur la moyenne

La discussion précédente a porté sur la précision des données, caractérisée par la déviation standard. Il est également important de reporter l'incertitude dans le résultat final d'un grand nombre de mesures. C'est pourquoi, on doit calculer la précision de la valeur moyenne ou, plus spécifiquement, la déviation standard de la moyenne.

Ci-dessous nous allons discuter brièvement de la propagation des erreurs; i.e. l'incertitude globale obtenue à partir de nombreux résultats, chacun ayant sa propre incertitude. La conclusion est que la variance de la moyenne est la variance du jeu de données divisée par le nombre de mesures:

$$\sigma_{\bar{x}}^2 = \frac{\sigma_{x_i}^2}{N} = \frac{1}{N(N-1)} \sum (x_i - \bar{x})^2 \quad (13.9)$$

La déviation standard de la moyenne est alors:

$$\sigma_{\bar{x}} = \frac{\sigma_{x_i}}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (13.10)$$

A titre d'exemple nous calculerons la moyenne et les déviations standards pour les données indiquées sur la Fig. 13.1A et le tableau 13.1. On suppose que toutes les données ont la même incertitude/précision.

13.4 INCERTITUDES STATISTIQUES

Les incertitudes statistiques, définies dans la partie 13.2.3, proviennent des fluctuations aléatoires du nombre d'événements, par exemple le nombre de désintégrations radioactives par unités de temps, plutôt que d'une précision limitée des instruments de mesure. Pour ces fluctuations statistiques la théorie des statistique fournit une technique mathématique pour décrire la distribution des données et la déviation standard. Le résultat est que la déviation standard de plusieurs comptages M détectés durant un intervalle de temps t est simplement:

$$\sigma = M^{1/2} \quad (13.11)$$

Pour un taux de comptage R , i.e. le nombre de coups par seconde, la déviation standard est alors:

$$\sigma_R = \frac{1}{t} \sqrt{M} = \frac{1}{t} \sqrt{Rt} = \sqrt{\frac{R}{t}} \quad (13.12)$$

L'incertitude relative du taux de comptage est donnée par:

$$\frac{\sigma_R}{R} = \frac{1}{\sqrt{Rt}} \quad (13.13)$$

Il est évident que la précision relative est meilleure si le taux de comptage est plus élevé et le temps de mesure plus long. Le cas des niveaux de confiance lorsqu'on observe les données avec les incertitudes statistiques est similaire à celui des incertitudes instrumentales comme nous en avons discuté dans la partie précédente. La probabilité pour qu'une valeur «réelle» observée sur une période de temps infinie se situe entre $x_i + \sigma$ et $x_i - \sigma$ de la valeur mesurée est de 68%: la déviation standard est le niveau de confiance 68%, 2σ est le niveau de confiance 95%, et 99,7% correspond au niveau de confiance 3σ .

13.5. PROPAGATION DE L'ERREUR

13.5.1. DÉVIATION STANDARD

On veut souvent déterminer une quantité A qui est une fonction d'une ou plusieurs variables, chacune avec sa propre incertitude. L'incertitude de chacune de ces variables contribue à l'incertitude totale. Nous nous limiterons à donner les expressions mathématiques pour σ^2 dans différents cas. Les équations reposent sur la relation générale de la fonction:

$$A = f(x, y, z)$$

Dans le cas des incertitudes statistiques la déviation standard de A dépend des variables indépendantes x, y et z de la manière suivante:

$$\sigma_A^2 = \sigma_x^2 \left(\frac{\partial A}{\partial x} \right)^2 + \sigma_y^2 \left(\frac{\partial A}{\partial y} \right)^2 + \sigma_z^2 \left(\frac{\partial A}{\partial z} \right)^2 \quad (13.14)$$

Si les incertitudes sont considérées comme instrumentales, des équations similaires doivent être utilisées pour calculer l'incertitude du résultat final. Pour la relation générale:

$$A = f(x, y, z)$$

avec les incertitudes instrumentales $\Delta x, \Delta y$ et Δz , l'incertitude en A est:

$$\Delta A^2 = \Delta x^2 \left(\frac{\partial A}{\partial x} \right)^2 + \Delta y^2 \left(\frac{\partial A}{\partial y} \right)^2 + \Delta z^2 \left(\frac{\partial A}{\partial z} \right)^2 \quad (13.15)$$

débouchant sur les équations équivalentes pour ΔA et σ_A (Eqs. 13.16–13.19). Dans ces exemples a et b sont des coefficients, x et y sont des variables indépendantes, A la variable dépendante.

(1) $A = ax + by$ et $A = ax - by$ avec les incertitudes σ_x et σ_y ; dans les deux cas:

$$\sigma_A^2 = a^2 \sigma_x^2 + b^2 \sigma_y^2 \quad (13.16)$$

(2) $A = \pm a xy$ et $A = \pm a x/y$

$$\frac{\sigma_A^2}{A^2} = \frac{\sigma_x^2}{x^2} + \frac{\sigma_y^2}{y^2} \quad (13.17)$$

(3) $A = a e^{\pm bx}$

$$\sigma_A/A = \pm b \sigma_x \quad (13.18)$$

(4) $A = a \ln(\pm bx)$

$$\sigma_A = a \sigma_x/x \quad (13.19)$$

13.5.2. MOYENNE PONDÉRÉE

Jusqu'à présent lorsqu'on a calculé les valeurs moyennes, nous avons considéré que tous les nombres avaient la même précision et ainsi qu'ils avaient le même *poids*. Si on affecte à chaque à chaque nombre sa propre déviation standard, la moyenne doit alors être calculée de la façon suivante:

$$\bar{x} = \frac{\sum \frac{x_i}{\sigma_i^2}}{\sum \frac{1}{\sigma_i^2}} \quad (13.20)$$

tandis que la déviation standard de la moyenne est obtenue à partir de:

$$\frac{1}{\sigma_x^2} = \sum \left(\frac{1}{\sigma_i^2} \right)$$

ce qui donne:

$$\sigma_x = \frac{1}{\sqrt{\sum (1/\sigma_i^2)}} \quad (13.21)$$

Le poids de chaque résultat est inversement proportionnel au carré de la déviation standard; $1/\sigma^2$ est appelé le *facteur de pondération*.

Si les déviations standard σ_i sont égales, l'expression pour σ de la moyenne se réduit à l'Eq. 13.10:

$$\sigma_x^2 = 1 / \sum (1/\sigma_i^2) = 1 / [N(1/\sigma_i^2)] = \sigma_i^2 / N$$

or $\sigma_x = \sigma_i / N^{1/2}$

13.6. AJUSTEMENT PAR LES MOINDRES CARRÉS

Une quantité mesurée est souvent reliée à une autre variable, par exemple $y = f(x)$. Cette fonction peut être de n'importe quelle forme, linéaire, quadratique, harmonique, arbitraire, et cetera. L'objet de cette partie est de discuter brièvement des méthodes pour obtenir l'ajustement graphique et algébrique le plus probable d'une fonction aux données. Le plus intéressant est l'ajustement des

données à droite d'un grand nombre de données que l'on suppose reliées linéairement.

13.6.1. AJUSTEMENT LINÉAIRE

Le principe de l'ajustement par les moindres carrés est de minimiser la somme des carrés des déviations des variables dépendantes (y) (l'incertitude en x est supposée négligeable) à partir d'une droite présentant des coefficients a et b :

$$y = a + bx \quad (13.22)$$

La déviation de toute valeur de y (y_i) à la droite est donnée par

$$\Delta y_i = y_i - f(x_i) = y_i - a - bx_i \quad (13.23)$$

En minimisant la somme de ces déviations on obtient:

$$\Sigma \Delta y_i = 0 \quad (13.24)$$

Tandis qu'utiliser les valeurs absolues de Δy_i ne fournit pas une approche mathématique utile. C'est pourquoi, nous recherchons une démarche pour trouver les coefficients a et b , caractérisant la droite, par laquelle la somme des carrés des déviations:

$$\Sigma (\Delta y_i)^2 = \Sigma (y_i - a - bx_i)^2 \quad (13.25)$$

est minimisée. Les conditions d'ajustement sont:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial a} \Sigma (y_i - a - bx_i)^2 &= 0 & \text{et} \\ \frac{\partial}{\partial b} \Sigma (y_i - a - bx_i)^2 &= 0 \end{aligned} \quad (13.26)$$

Les valeurs de a et de b obtenues ont:

$$a = \frac{1}{\Delta} \left(\Sigma \frac{x_i^2}{\sigma_i^2} \Sigma \frac{y_i}{\sigma_i^2} - \Sigma \frac{x_i}{\sigma_i^2} \Sigma \frac{x_i y_i}{\sigma_i^2} \right) \quad (13.27a)$$

et

$$b = \frac{1}{\Delta} \left(\Sigma \frac{1}{\sigma_i^2} \Sigma \frac{x_i y_i}{\sigma_i^2} - \Sigma \frac{x_i}{\sigma_i^2} \Sigma \frac{y_i}{\sigma_i^2} \right) \quad (13.27b)$$

tandis que

$$\Delta = \Sigma \frac{1}{\sigma_i^2} \Sigma \frac{x_i^2}{\sigma_i^2} - \left(\Sigma \frac{x_i}{\sigma_i^2} \right)^2 \quad (13.27c)$$

Si les déviations standards de y sont égales, les valeurs de a et de b sont:

$$a = (\Sigma x_i^2 \Sigma y_i - \Sigma x_i \Sigma x_i y_i) / \Delta \quad (13.28a)$$

$$b = (N \Sigma x_i y_i - \Sigma x_i \Sigma y_i) / \Delta \quad (13.28b)$$

$$\Delta = N \Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2 \quad (13.28c)$$

Beaucoup de calculateurs de poche récents ont la possibilité de calculer l'ajustement des moindres carrés à une droite. Un exemple se trouve sur la Fig. 13.3. Les déviations standard des coefficients a et b sont:

$$\sigma_a = \sqrt{\frac{1}{\Delta} \Sigma \frac{x_i^2}{\sigma_i^2}} \quad (13.29a)$$

et

$$\sigma_b = \sqrt{\frac{1}{\Delta} \Sigma \frac{1}{\sigma_i^2}} \quad (13.29b)$$

13.6.2. AJUSTEMENT NON LINÉAIRE

L'ajustement des moindres carrés, par exemple, les courbes quadratiques ou polynomiales de second degré, exponentielles et arbitraires, ne seront pas traitées quantitativement. Elles peuvent être calculées analytiquement, mais la démarche normale consiste à utiliser les programmes informatiques appropriés. Ils existent également pour les courbes combinées, consistant en la superposition de plus d'une courbe. Même à partir des points, qui ne sont pas reliés théoriquement à une variable indépendante, les courbes peuvent être ajustées. Le *spline cubique* en est un exemple. En principe les ajustements cubiques (3ème ordre) à partir de groupes successifs de données, sont ajustés les uns aux autres. La courbe résultante peut être choisie pour ajuster tous les points, ou choisie pour lisser les irrégularités autant que désiré.

13.7. TEST DU CHI-CARRÉ

L'ajustement des moindres carrés est basé sur la minimisation de l'exponentielle de la fonction de probabilité de Gauss de l'Eq. 13.5, i.e. de la som-

INTRODUCTION

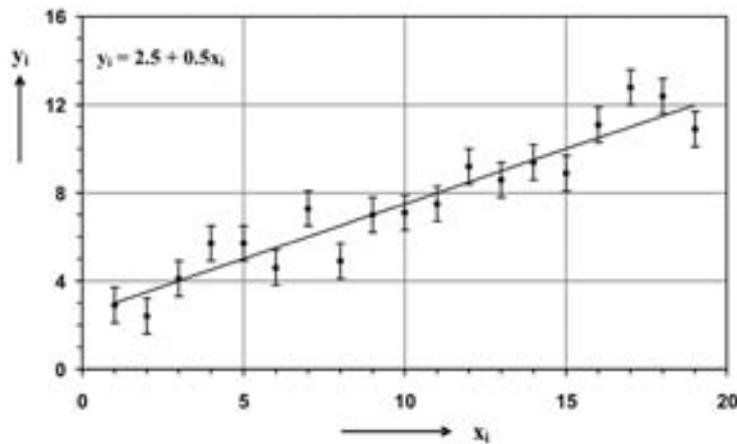


Fig. 13.3. Ajustement linéaire des moindres carrés sur de nombreuses données (x,y) , à partir desquelles les variables indépendantes et dépendantes sont reliées par l'équation $y = 2,5 + 0,5x$. Toutes les valeurs y ont la même précision.

TABLEAU 13.2. SÉRIES DE DONNÉES (x_i, y_i) SUIVANT LA RELATION $y = a + bx$, DONNANT UNE VALEUR DE χ^2 .

x	$y_i \pm \sigma$	$y = 2,5 + 0,5x_i$	$[y - f(x_i)]^2/\sigma^2$
1	$2,9 \pm 0,8$	3,0	0,016
2	$2,4 \pm 0,8$	3,5	1,891
3	$4,1 \pm 0,8$	4,0	0,016
4	$5,7 \pm 0,8$	4,5	2,250
5	$5,7 \pm 0,8$	5,0	0,766
6	$4,6 \pm 0,8$	5,5	1,266
7	$7,3 \pm 0,8$	6,0	2,641
8	$4,9 \pm 0,8$	6,5	4,000
9	$7,0 \pm 0,8$	7,0	0,000
10	$7,1 \pm 0,8$	7,5	0,250
11	$7,5 \pm 0,8$	8,0	0,391
12	$9,2 \pm 0,8$	8,5	0,766
13	$8,6 \pm 0,8$	9,0	0,250
14	$9,4 \pm 0,8$	9,5	0,016
15	$8,9 \pm 0,8$	10,0	1,891
16	$11,1 \pm 0,8$	10,5	0,563
17	$12,8 \pm 0,8$	11,0	5,063
18	$12,4 \pm 0,8$	11,5	1,266
19	$10,9 \pm 0,8$	12,0	1,891
χ^2			12,094

Remarque: Le graphe correspondant à ces données se trouve sur la Fig. 13.3. L'ajustement optimum des données est celui qui minimise χ^2 .

me des déviations (quadratiques) entre les valeurs y observées (y_i) et les valeurs y calculées à partir de la relation entre y et x : $y = f(x_i)$.

Pour l'ajustement linéaire ceci revient à calculer les coefficients de la relation linéaire $y = a + bx$ pour laquelle la somme $\Sigma(y_i - a - bx_i)^2$ est minimale (Eq. 13.25). En considérant la définition de la probabilité, P_i , il est logique de prendre la même somme t logical to take the same sum of the square deviations en relation avec la déviation standard to the standard deviation as a measure for the *goodness of fit*:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - a - bx_i}{\sigma_i} \right)^2 \tag{13.30}$$

Pour le jeu de données de la Fig. 13.3 et du tableau 13.2 le χ^2 est calculé.

En résumé l'ajustement optimum aux données est celui qui minimise χ^2 . La méthode qui permet de minimiser χ^2 est la méthode des moindres carrés. Le résultat du test du χ^2 est rassurant si le χ^2 divisé par le nombre de données (=19) moins le degré de liberté (= le nombre de paramètres à déterminer, ici = 1) est environ égal à un (dans ce cas =12/18).

REFERENCES

- [1] KOTWICKI, V., Water in the universe, *Hydrol. Sci. J.* **36** (1991) 49–66.
- [2] BAUMGARTNER, A., REICHEL, E., *The World Water Balance* (GLEICK, P.H., Ed.), Elsevier, Amsterdam (1975) 179 pp.
- [3] SHIKLOMANOV, I.A., “World freshwater resources”, *Water in Crisis*, Oxford University Press, New York, Oxford (1993) 473 pp.
- [4] PENMAN, H.L., “Natural evaporation from open water, bare soil and grass”, *Proc. Royal Soc. London A* **139** (1948) 120–145.
- [5] MONTEITH, J.L., “Evaporation and environment”, *Proc. Symp. Experimental Biology* **19**, Cambridge (1965) 205–234.
- [6] BARRY, R.G., “Evaporation and transpiration”, *Introduction to Physical Hydrology* (CHORLEY, R.J., Ed.), Methuen, London (1969) 82–98.
- [7] BUDYKO, M.I., “The heat balance of the Earth”, *Climate Change* (GRIBBIN, J., Ed.), Cambridge University Press, London, New York (1978) 85–113.
- [8] BOSATLAS, De Grote Bosatlas, Wolters-Noordhof bv, Atlas Productions, Groningen, The Netherlands, 50^e druk (1988).
- [9] BARRY, R.G., “The world hydrological cycle”, *Introduction to Physical Hydrology* (CHORLEY, R.J., Ed.), Methuen, London (1969) 8–25.
- [10] L’VOVICH, M.I., The water balance and its zonal characteristics, *Sov. Geogr.* **3** (1962) 37–50.
- [11] LAMB, H.H., *Climate, History and the Modern World*, Methuen, New York (1982) 387 pp.
- [12] JONES, J.A.A., *Global Hydrology*, Longman, Harlow (1997) 399 pp.
- [13] EAGLESON, P.S., The emergence of global scale hydrology, *Water Resour. Res.* **22** (1986) 6–14.
- [14] BRUIJNZEEL, L.A., “Predicting the hydrological impacts on land cover transformation in the humid tropics: the need for integrated research”, *Amazonian Deforestation and Climate* (GASH, J.H.C., NOBRE, C.A., ROBERTS, J.M., VICTORIA, R.L., Eds), Wiley, Chichester (1996) 15–57.
- [15] FRIEDMAN, I., Deuterium content of natural water and other substances, *Geochim. Cosmochim. Acta* **4** (1953) 89–103.
- [16] DANSGAARD, W., Stable isotopes in precipitation, *Tellus* **16** (1964) 436–468.
- [17] MÜNNICH, K.O., Messung des ¹⁴C-Gehaltes von hartem Grundwasser, *Naturwiss.* **44** (1957) 32–39.
- [18] VOGEL, J.C., EHHALT, D., “The use of carbon isotopes in ground-water studies”, *Proc. Conf. on Isotopes in Hydrology*, IAEA, Vienna (1963) 383–396.
- [19] VOGEL, J. C. , GROOTES, P.M., MOOK, W.G., Isotope fractionation between gaseous and dissolved carbon dioxide, *Z. Phys.* **230** (1970) 225–238.
- [20] BIGELEISEN, J., WOLFSBERG, M., Theoretical and experimental aspects of isotope effects in chemical kinetics, *Adv. Chem. Phys.* **1** (1958) 15–76.
- [21] BIGELEISEN, J., The effects of isotopic substitutions on the rates of chemical reactions, *J. Phys. Chem.* **56** (1952) 823–828.
- [22] UREY, H.C., The thermodynamic properties of isotopic substances, *J. Amer. Chem. Soc.* (1947) 562–581.
- [23] BROECKER, W.S., OVERSBY, V.M., *Chemical equilibria in the earth*, McGraw-Hill, New York, London (1971) 318 pp.
- [24] RICHET, P., BOTTINGA, Y., JAVOY, M., A review of hydrogen carbon, nitrogen, oxygen, sulphur and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules, *Ann. Rev. Earth Planet. Sci. Lett.* **5** (1977) 65–110.
- [25] KERSTEL, E.R.Th., VAN TRIGT, R., DAM, N., REUSS, J., MEIJER, H.A.J., Simultaneous determination of the ²H/¹H, ¹⁷O/¹⁶O, and ¹⁸O/¹⁶O isotope abundance ratios in water by means of laser spectrometry, *Anal. Chem.* **71** 23 (1999) 5297–5303.
- [26] SKARON, S., WOLFSBERG, M., Anomalies in the fractionation by chemical equilibrium of ¹⁸O/¹⁶O relative to ¹⁷O/¹⁶O, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 6810–6811.
- [27] MEIJER, H.A.J., LI, W.J., The use of electrolysis for accurate $\delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotope measurements in water, *Isot. Environ. Health Stud.* **34** (1998) 349–369.
- [28] CRAIG, H., Carbon-13 in plants and the relationships between carbon-13 and carbon-14 variations in nature, *J. Geo.* **62** (1954) 119–149.

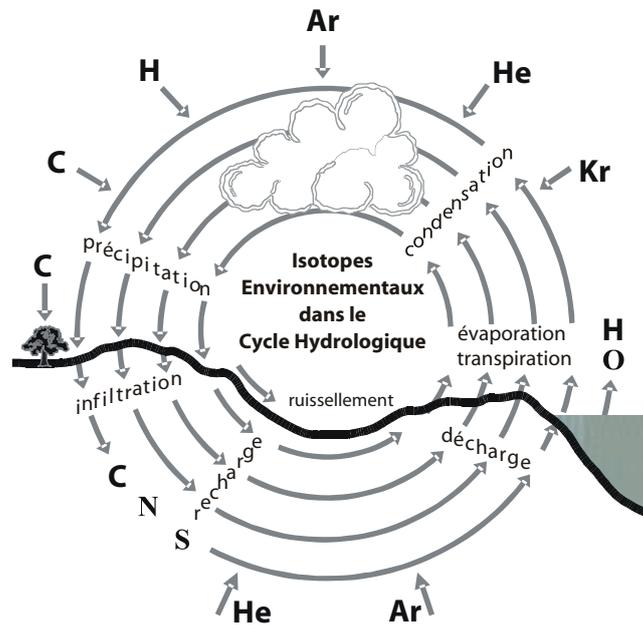
- [29] SCHLOSSER, P., SHAPIRO, S.D., STUTE, M., AESCHBACH-HERTIG, W., PLUMMER, N., BUSENBERG, E., "Tritium/³He measurements in young groundwater", Proc. Symp. Isotope Techniques in the Study of Environmental Change, IAEA, Vienna (1998) 165–189.
- [30] NIER, A.O., A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon and potassium, Phys. Rev. **77** (1950) 789–793.
- [31] MOOK, W.G., BOMMERSON, J.C., STAVERMAN, W.H., Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide, Earth Planet. Sci. Lett. **22** (1974) 169–176.
- [32] THODE, H.G., SHIMA, M., REES, C.F., KRISHNAMURTY, K.V., Carbon-13 isotope effects in systems containing carbon dioxide, bicarbonate, carbonate and metal ions, Canad. J. Chem. **43** (1965) 582–595.
- [33] RUBINSON, M., CLAYTON, R.N., Carbon-13 fractionation between aragonite and calcite, Geochim. Cosmochim. Acta **33** (1969) 997–1002.
- [34] EMRICH, K., EHHALT, D., VOGEL, J.C., Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate, Earth Planet. Sci. Lett. **8** (1970) 363–371.
- [35] MOOK, W.G., ¹³C in atmospheric CO₂, Neth. J. Sea Res. **20** 2/3 (1986) 211–223.
- [36] Baertschi, P., Die Fraktionierung der Kohlenstoffisotopen bei der Absorption von Kohlendioxyd. Helv. Chim. Acta **35** (1952) 1030–1036.
- [37] SIEGENTHALER, U., MUNNICH, K.O., "¹³C/¹²C fractionation during CO₂ transfer from air to sea", SCOPE 16: Carbon Cycle Modelling (B. BOLIN Ed.), John Wiley, New York (1981) 249–257.
- [38] INOUE, H., SUGIMURA, Y., Carbon isotope fractionation during the CO₂ exchange process between air and sea water under equilibrium and kinetic conditions, Geochim. Cosmochim. Acta **44** (1985) 2453–2460.
- [39] WANNINKHOF, R., Kinetic fractionation of the carbon isotopes ¹³C and ¹²C during the transfer of CO₂ from air to seawater, Tellus **37B** (1985) 128–135.
- [40] CRAIG, H., Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide, Geochim. Cosmochim. Acta **12** (1957) 133–149.
- [41] GONFIANTINI, R., "Stable Isotope Reference Samples for Geochemical and Hydrological Investigations", Report Adv. Group Meeting, Vienna, September 1983 (1984) 77 pp.
- [42] ZHANG, Q., LI, W., "Mass spectrometric determination of the absolute isotopic abundance of carbon in NBS-20", Proc. 2nd Beijing Conf. and Exhib. on Instr. Analysis, (1987) 391–392.
- [43] KEELING, C.D., The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas, Geochim. Cosmochim. Acta **13** (1958) 322–334.
- [44] MOOK, W.G., International comparison of proportional gas counters for ¹⁴C activity measurements, Radiocarbon **25** 2 (1983) 475–484.
- [45] MOOK, W.G., VOGEL, J.C., Isotopic equilibrium between shells and their environment, Science **159** (1968) 874–875.
- [46] LERMAN, J.C., "Carbon-14 dating: origin and correction of isotope fractionation errors in terrestrial living matter", Proc. 8th Int. Conf. on Radiocarbon Dating, New Zealand, (1972) 612–624.
- [47] THROUGHTON, J.H., "Carbon isotope fractionation by plants", Proc. 8th Int. Conf. Radiocarbon Dating, New Zealand, (1972) 420–438.
- [48] DEINES, P., "The isotopic composition of reduced organic carbon", Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol. I: The Terrestrial Environment (FRITZ, P., FONTES, J.C., Eds), Elsevier, Amsterdam, New York (1980) 329–407.
- [49] ROELOFFZEN, J.C., MOOK, W.G., KEELING, C.D., "Trends and variations in stable carbon isotopes of atmospheric carbon dioxide", Proc. IAEA Conf. on Stable Isotopes in Plant Nutrition, Soil Fertility and Environmental Studies, IAEA, Vienna (1991), 601–618.
- [50] MOOK, W.G., "Stable carbon and oxygen isotopes of natural waters in the Netherlands", Isotope Hydrology (Proc. Symp. of IAEA and UNESCO, Vienna, March 9–13, 1970), Vienna, IAEA (1970) 163–190.
- [51] MAJOUBE, M., Fractionnement en oxygène-18 et en deutérium entre l'eau et sa vapeur, J. Chim. Phys. **68** (1971) 1423–1436.
- [52] HORITA, J., WESOLOWSKI, D.J., Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature, Geochim. Cosmochim. Acta **58** 16 (1994) 3425–3437.
- [53] FRIEDMAN, I., O'NEIL, J.R., Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest, USGS Prof. Paper 440-KK (1977).
- [54] BRENNINKMEIJER, C.A.M., KRAFT, P., MOOK, W.G., Oxygen isotope fractionation between CO₂ and H₂O, Isot. Geosci. **1** (1983) 181–190.

- [55] EPSTEIN, S., MAYEDA, T., Variations of O¹⁸ content of waters from natural sources, *Geochim. Cosmochim. Acta* **4** (1953) 213–224.
- [56] EPSTEIN, S., A revised oxygen paleotemperature scale, *Geol. Soc. Amer. Bull.* (1976), pers. comm.
- [57] MERLIVAT, L., Molecular diffusivities of H₂¹⁶O, HD¹⁶O, and H₂¹⁸O in gases, *J. Chem. Phys.* **69** (1978) 2864–2871.
- [58] CRAIG, H., Standards for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters, *Science* **133** (1961) 1833–1834.
- [59] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Consultants' meeting on stable isotope standards and intercalibration in Hydrology and in Geochemistry, Internal report., IAEA, Vienna (1977) 35 pp.
- [60] BAERTSCHI, P., Absolute ¹⁸O content of Standard Mean Ocean Water, *Earth Planet. Sci. Lett.* **31** (1976) 341–344.
- [61] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Report of the Consultants' Meeting on Stable isotope reference samples for geochemical and hydrological investigations, internal report, IAEA, Vienna (1986) 48 pp.
- [62] CRAIG, H., GORDON, L.I., "Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere", *Stable Isotopes in oceanographic studies and Palaeotemperatures*, Spoleto (1965) 1–22.
- [63] EPSTEIN, S., BUCHSBAUM, R., LOWENSTAM, H.A., UREY, H.C., Revised carbonate water isotopic temperature scale, *Bull. Geol. Soc. Am.* **64** (1953) 1315–1325.
- [64] EMILIANI, C., "The amplitude of pleistocene climatic cycles at low latitudes and the isotopic composition of glacial ice", *The Late Cenozoic Glacial Ages* (TUREKIAN, K.K., Ed.), Yale University Press, New Haven, London (1971) 183–197.
- [65] OLAUSSEN, E., On the isotopic composition of Late Cenozoic sea water, *Geografiska Annaler* **63A** (1981) 311–312.
- [66] VAN DER STRAATEN, C.M., MOOK, W.G., "Stable isotopic composition of precipitation and climatic variability", *Palaeoclimates and Palaeowaters* (Panel Proc. Series, 1983.), IAEA, Vienna (1983) 53–64.
- [67] LORIUS, C., OESCHGER, H., Palaeo-perspectives: reducing uncertainties in Global Change?, *Ambio* **23** 1 (1994) 30–35.
- [68] VEIZER, J., HOEFS, J., The nature of O¹⁸/O¹⁶ and C¹²/C¹³ secular trends in sedimentary carbonate rocks, *Geochim. Cosmochim. Acta* **40** (1976) 1387–1396.
- [69] UREY, H.C., BRICKWEDDE, F.G., MURPHY, G.M., A Hydrogen Isotope of Mass 2 and its Concentration, *Phys. Rev.* **40** (1932) 1–15
- [70] HAGEMANN, R., NIEF, G., ROTH, E., Absolute isotopic scale for deuterium analysis of natural waters, Absolute D/H ratio for SMOW, *Tellus* **22** (1970) 712–715.
- [71] DE WIT, J.C., VAN DER STRAATEN, C.M., MOOK, W.G., Determination of the absolute D/H ratio of VSMOW and SLAP, *Geostandards Newslett.* **4** (1980) 33–36.
- [72] TSE, R.S., WONG S.C., YUEN, C.P., Determination of deuterium/hydrogen ratios in natural waters by Fourier transform nuclear magnetic resonance spectrometry, *Anal.Chem.* **52** (1980) 2445.
- [73] CRAIG, H., Isotopic variations in meteoric waters, *Science* **133** (1961) 1702–1703.
- [74] LIBBY, W.F., Atmospheric helium three and radiocarbon from cosmic radiation, *Phys. Rev.* **69** (1946) 671–672.
- [75] GODWIN, H., Half life of radiocarbon, *Nature* **195** (1962) 984.
- [76] STUIVER, M., POLACH, H., Reporting of ¹⁴C data, *Radiocarbon* **19** 3 (1977) 355–363.
- [77] MOOK W. G., VAN DER PLICHT J., Reporting ¹⁴C activities and concentrations, *Radiocarbon* **41** 3 (1999) 227–239
- [78] KARLÉN, I., OLSSON, I.U., KÅLLBERG, P., KILLIÇI, S., Absolute determination of the activity of two ¹⁴C dating standards, *Arkiv f. Geofysik* **6** (1966) 465–471.
- [79] MANN, W.B., An international reference material for radiocarbon dating, *Radiocarbon* **25** 2 (1983) 519–522.
- [80] BARD, E., ARNOLD, M., HAMELIN, B., TISNERAT-LABORDE, N., CABIOCH G., Radiocarbon calibration by means of mass spectrometric ²³⁰Th/²³⁴U and ¹⁴C ages of corals, *Radiocarbon* **40** 3 (1998) 1085–1092.
- [81] STUIVER, M., VAN DER PLICHT, J. (Eds), Special Calibration Issue, *Radiocarbon* **40** 3 (1998) 1041–1164.
- [82] MOOK, W.G., STREURMAN, H.J., Physical and Chemical Aspects of Radiocarbon Dating, *PACT Publ.* 8 on ¹⁴C and Archaeology (1983) 31–55.

- [83] MOOK, W.G., WATERBOLK, H.T., Handbooks for Archaeologists 3: Radiocarbon Dating, European Science Found., Strasbourg (1985) 65 pp.
- [84] INGERSON, E., PEARSON, F.J.Jr., "Estimating of age and rate of motion for groundwater by the C¹⁴-method", Recent Researches in the Fields of Hydrosphere, Atmosphere and Nuclear Chemistry, Maruzen Comp., Tokyo (1964) 263.
- [85] GEYH, M.A., WENDT, I., "Results of water sample dating by means of the model of Münnich and Vogel", Proc. Int. Conf. on Radiocarbon and Tritium Dating, Pullman, USA (1965) 597–603.
- [86] PEARSON, F.J.Jr., "Use of C¹³/C¹² ratios to correct radiocarbon ages of materials initially diluted by limestone", Proc. Int. Conf. on Radiocarbon and Tritium Dating, Pullman, USA (1965) 357–366.
- [87] GONFIANTINI, R., Notes on Isotope Hydrology, internal publication, IAEA, Vienna (1971).
- [88] MOOK, W.G., "The dissolution-exchange model for dating ground water with ¹⁴C", Interpretation of Environmental Isotope and Hydrochemical Data in Ground-Water Hydrology, IAEA, Vienna (1976) 213–225.
- [89] MOOK, W.G., "Carbon-14 in hydrological studies", Handbook of Environmental Isotope Geochemistry 1A (FRITZ, P., FONTES, J.Ch., Eds), Elsevier Science Publ., Amsterdam, New York (1980) 49–74.
- [90] FONTES, J.Ch., GARNIER, J.M., Determination of the initial activity of the total dissolved carbon, A review of the existing models and a new approach, Water Resour. Res. 12 (1979) 399–413.
- [91] GEYER, S., WOLF, M., WASSENAAR, L.I., FRITZ, P., BUCKAU, G., KIM, J.I., "Isotope investigations on fractions of dissolved organic carbon for ¹⁴C groundwater dating", Isotope Techniques in the Study of Past and Current Environmental Changes in the Hydrosphere and the Atmosphere, IAEA Symp. Vienna 1993, IAEA, Vienna (1993) 359–380.
- [92] UNTERWEGER, M.P., COURSEY, B.M., SCHIMA, F.J., MANN, W.B., Preparation and calibration of the 1978 National Bureau of Standards tritiated-water standards, Int. J. Appl. Radiat. Isot. 31 (1980) 611.
- [93] LUCAS, L.L., UNTERWEGER, M.P., Comprehensive review and critical evaluation of the half-life of tritium, J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol, (in press).
- [94] ROETHER, W., "Estimating the tritium input to ground water from wine samples: ground-water and direct run-off contribution to central European surface waters", Proc. IAEA Conf. on Isotopes in Hydrology, IAEA, Vienna (1967) 73–90.
- [95] MILLERO, F.J., ROY, R.N., A chemical equilibrium model for the carbonate system in natural waters, Croatia Chemica Acta 70 (1997) 1–38.
- [96] HARNED, H.S., DAVIS JR., R., The ionisation constant of carbonic acid in water and the solubility of carbon dioxide in water and aqueous salt solutions from 0° to 50°C, J. Am. Chem. Soc. 65 (1943) 20–2037.
- [97] HARNED, H.S., SCHOLLES, S.R., The ionisation constant of HCO₃⁻ from 0° to 50°C, J. Am. Chem. Soc. 63 (1941) 1706-1709.
- [98] DICKSON, A.G., RILEY, J.P., The estimation of acid dissociation constants in seawater from potentiometric titrations with strong base. I. The ion product of water-K_w, Marine Chemistry 7 (1979) 89–88.
- [99] WEISS, R.F., Carbon dioxide in water and seawater: the solubility of a non-ideal gas, Marine Chemistry 2 (1974) 203–205.
- [100] MEHRBACH, C., CULBERSON, C.H., HAWLEY, J.E., PYTKOWICZ, R.M., Measurement of the apparent dissociation constants of carbonic acid in seawater at atmospheric pressure, Limnology and Oceanography 18 (1973) 897–907.
- [101] DICKSON, A.G., MILLERO, F.J., A comparison of the equilibrium constants for the dissociation of carbonic acid in seawater media, Deep-Sea Research 34 (1987) 1733–1743.
- [102] STUMM, W., MORGAN, J.J., Aquatic Chemistry, Wiley-Interscience, New York (1970).
- [103] MUCCI, A., The solubility of calcite and aragonite in seawater at various salinities, temperatures and one atmosphere total pressure, Am. J. of Science 283 (1983) 780–799.
- [104] MOOK, W.G., KOENE, B.K.S., Chemistry of dissolved inorganic carbon in estuarine and coastal brackish waters, Estuar. Coastal Mar. Science 3 (1975) 325–336.
- [105] O'NEIL, J.R., EPSTEIN, S., A method for oxygen isotope analysis of milligram quantities of water and some of its applications, J. Geophys. Res. 71 20 (1966) 4955–4961.
- [106] EDWARDS, T.W.D., HUHAY, W.M., ELGOOD, R.J., JIANG, H.B., "A modification on the batch process for direct conversion of water and organic oxygen into CO₂ for ¹⁸O analysis", Isotope techniques

- in the Study of past and current environmental changes in the hydrosphere and the atmosphere, IAEA, Vienna (1993) 574–579.
- [107] COPLEN, T.B., WILDMAN, J., CHEN, J., Improvement in the gaseous hydrogen — water equilibration technique for hydrogen isotope ratio analysis, *Anal. Chem.* **63** (1991) 910–912.
- [108] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Reference and Intercomparison materials for stable isotopes of light elements (Proc. Consultant Mtg 1–3 Dec. 1993), IAEA-TECDOC-825, IAEA, Vienna (1995).
- [109] BÖHLKE, J.K., COPLEN T.B., Interlaboratory comparison of reference materials for nitrogen-isotope-ratio measurements, IAEA-Tecdoc-825, IAEA, Vienna, 1–3 December 1993 (1995) 51–66.
- [110] LI et al., Measurement of the absolute abundance of oxygen-17 in VSMOW, *Chin. Sci. Bull.* **33** (1988) 1610–1613.
- [111] BRENNINKMEIJER, C.A.M., MOOK, W.G., “The effect of electronegative impurities on CO₂ proportional counting: an on-line purity test counter”, Proc. 9th Intern. Radiocarbon Conf., Los Angeles and La Jolla, 1976, Univ. of California Press (1979) 185–196.
- [112] PURSER, K.H., A high throughput ¹⁴C accelerator mass spectrometer, *Radiocarbon* **34** 3 (1992) 458–457.
- [113] MOOK, W.G., “Archaeological and geological interest in applying ¹⁴C AMS to small samples”, Proc. 3rd Intern. Symp. on Accelerator Mass Spectrometry, Zürich, Nucl. Instr. Meth. B5 (1984) 297–302.
- [114] MOOK, W.G., The effect of fossil fuel and biogenic CO₂ on the ¹³C and ¹⁴C content of atmospheric carbon dioxide, *Radiocarbon* **22** 2 (1980) 392–397.
- [116] LAL, D., PETERS, B., “Cosmic-ray produced radioactivity on the Earth”, *Handbuch der Physik* 46 (SITTE, K., Ed.), Springer Verlag, Berlin (1967) 551–612.
- [115] ROZANSKI, K., STICHLER, W., GONFIANTINI, R., SCOTT, E.M., BEUKENS, R.P., KROMER, B., VAN DER PLICHT, J., The IAEA ¹⁴C intercomparison exercise 1990, *Radiocarbon* **34** 3 (1992) 506–519.
- [117] BENSON, B.; KRAUSE, D., Empirical laws for dilute aqueous solutions of nonpolar gases, *J. Chem. Phys.* **64** (1976) 689.
- [118] ANDREWS, J.N., “Mechanisms for noble gas dissolution by groundwaters”, *Isotopes of Noble Gases as Tracers in Environmental Studies*, IAEA Symp., Vienna 1989, IAEA, Vienna (1992) 87–110.
- [119] RAISBECK, G.M., YIOU, F., FRUNEAU, M., LIEUVIN, M., LOISEAUX, J.M., Measurement of ¹⁰Be in 1000- and 5000-year-old Antarctic ice, *Nature* **275** (1978) 731–732.
- [120] RAISBECK, G.M., YIOU, F., FRUNEAU, M., LOISEAUX, J.M., LIEUVIN, M., ¹⁰Be concentration and residence time in the oceans surface layer, *Earth Planet. Sci. Lett.* **43** (1979) 237–240.
- [121] GREGOIRE, D.C., Determination of boron isotopic ratios in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal. Chemistry* **59** (1987) 2479–2484.
- [122] LÉTOLLE, R., “Nitrogen-15 in the natural environment”, *Handbook of Environmental Geochemistry 1A* (FRITZ, P., FONTES, J.C., Eds), Elsevier Science Publ., Amsterdam (1980) 407–434.
- [123] CLARK, I., FRITZ, P., *Environmental Isotopes in Hydrogeology*, Lewis Publishers, Boca Raton, New York (1997).
- [124] RÉVÉSZ, K., BÖHLKE, J.K., YOSHINARI, T., “^{δ18}O and ^{δ15}N determination in nitrate”, Proc. Symp. on Isotope Techniques in the Study of Environmental Change, Vienna, 1997, IAEA, Vienna (1998) 851–854.
- [125] DANSGAARD, W., CLAUSEN, H.B., AARKOG, A., The Si³² fallout in Scandinavia: A new method for ice dating, *Tellus* **18** (1966) 187–191.
- [126] MORGENSTERN, U., GELLERMAN, R., HEBERT, D., BÖRNER, I., STOLZ, W., VAIKMÄE, R., PUTNIK, H., ³²Si in limestone aquifers, *Chem. Geol.* **120** (1995) 127–134.
- [127] HEINEMEIER, J., HORNSHØJ, P., NIELSEN, H.L., RUD, N., THOMSEN, M.S., Accelerator mass spectrometry applied to ^{22,24}Na, ^{31,32}Si, and ¹⁴C, *Nucl. Instr. and Methods B* **29** (1987) 110–113.
- [128] PEARSON, F.J.Jr., RIGHTMIRE, C.T., “Sulphur and oxygen isotopes in aqueous sulphur compounds”, *Handbook of Environmental Geochemistry, Vol. 1A* (FRITZ, P., FONTES, J.C., Eds), Elsevier Science Publ., Amsterdam (1980) 227–258.
- [129] KROUSE, H.R., “Sulphur isotopes in our environment”, *Handbook of Environmental Geochemistry I A* (FRITZ, P., FONTES, J.C., Eds), Elsevier Science Publ., Amsterdam, New York (1980) 435–471.
- [130] ROMAN, D., AIREY, P.L., The application of environmental chlorine-36 to hydrology. I. Liquid scintillation counting, *Int. J. Appl. Rad. Isot.* **32** (1981) 287–290.

- [131] BENTLEY, H.W., FILLIPS, F.M., DAVIS, S.N., "Chlorine-36 in the terrestrial environment", Handbook of Environmental Isotope Geochemistry Vol. 2 (FRITZ, P., FONTES, J.C., Eds), Elsevier Science Publ. Comp., Amsterdam, New York (1986) 427–480.
- [132] LEHMANN, B.E., LOOSLI, H.H., BALDERER, W., FONTES, J.CH., MICHELOT, J.L., SOREAU, S., "Chlorine-36", Applied Isotope Hydrology, Studies in Environmental Science 43 (PEARSON, F.J., et al., Eds) Elsevier Science Publ. Amsterdam, New York (1991) 250–265.
- [133] EGGENKAMP, H.G.M., $\delta^{37}\text{Cl}$, the geochemistry of chlorine isotopes, Doct. Thesis, Fac. Earth Sciences, Utrecht Univ. (1994) 150 pp.
- [134] VAN WARMERDAM, E.M., FRAPE, S.K., ARAVENA, R., DRIMMIE, R.J., FLATT, H., CHERRY, J.A., Stable chlorine and carbon isotope measurements of selected chlorinated organic solvents, Appl. Geochem. **10** (1995) 547–552.
- [135] LOOSLI, H.H., OESCHGER, H., "Argon-39, carbon-14 and krypton-85 measurements in groundwater samples", Isotope Hydrology II, IAEA Symposium Neuhberg, Vienna, 1978. IAEA, Vienna (1979) 931–997.
- [136] FORSTER, M., MAIER, P., LOOSLI, H.H., Current techniques for measuring the activity of ^{37}Ar and ^{39}Ar in the environment, Isotopes of Noble Gases as Tracers in Environmental Studies, IAEA, Vienna (1992) 63–72.
- [137] OESCHGER, H., LOOSLI, H.H., "New developments in sampling and low level counting of natural radioactivity", Proc. High Tatra Conf. 1975 on Low Radioactivity Measurements and Applications (1977) 13–22.
- [138] COLLON, P., ANTAYA, T., DAVIDS, B., FAUERBACH, M., HARKEWICZ, R., HELLSTROM, M., KUTSCHERA, W., MORRISSEY, D., PARDO, R., PAUL, M., SHERRILL, B., STEINER, M., Measurement of ^{81}Kr in the atmosphere, Nucl. Instr. and Meth. **B 123** (1997) 122–127.
- [139] EKWURZEL, B., SCHLOSSER, P., SMETHIE, W.M., PLUMMER, N., BUSENBERG, E., WEPERNIG, R.L., STUTE, M., Dating of shallow groundwater: comparison of the transient tracers $^3\text{H}/^3\text{He}$, chlorofluorocarbons and ^{85}Kr , Water Resour. Res. **30** (1994) 1693–1708.
- [140] WEISS, W., SARTORIUS, H., STOCKBURGER, H., "Global distribution of atmospheric ^{85}Kr ", Isotopes of Noble Gases as Tracers in Environmental Studies, IAEA Symp., Vienna, 1989 IAEA, Vienna (1992) 29–62.
- [141] SHARMA, P., ELMORE, D., MILLER, T., VOGT, S., The ^{129}I program at PRIME Lab., Nucl. Instr. and Meth. **B 123** (1997) 347–351.
- [142] PEARSON, F.J., Applied Isotope Hydrogeology, a case study in Northern Switzerland, Elsevier Science Publ, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo (1991).
- [143] VOGEL, J.C., KRONFELD, J., A new method for dating peat, S. Afr. J. Sc. **76** (1980) 557–558.
- [144] VAN DER WIJK, A., MOOK, W.G., IVANOVICH, M., Correction for environmental ^{230}Th in U/Th disequilibrium dating of peat, Sci. Total Environ. **70** (1988), 19–40.
- [145] VAN DER WIJK, A., MOOK, W.G., ^{210}Pb dating in shallow moorland pools., Geol. Mijnb. **66** (1987) 43–55.
- [146] VAN DER WIJK, A., Radiometric dating by alpha spectrometry on uranium series nuclides, Thesis Groningen University (1987) 145 pp.
- [147] FAURE, G., Principles of Isotope Geology, John Wiley & Sons (1986).
- [148] LEDERER, C.M., SHIRLEY, V.S., et al., Table of Isotopes, John Wiley and Sons, New York (1978).



VOLUME II

EAU ATMOSPHERIQUE

JOEL R. GAT

Weizmann Institute, Rehovot, Israel

WILLEM G. MOOK et HARRO A.J. MEIJER
Centre Isotope Research, Groningen, The Netherlands

PREFACE AU VOLUME II

Dans le cycle de l'eau, les changements de la composition isotopique de l'eau se produisent initialement lors de son passage dans et au travers de l'atmosphère. Les signatures isotopiques spécifiques engendrées par ces processus sont alors imprimées dans les corps d'eau terrestres, ce qui constitue la base des nombreuses applications des isotopes dans les études hydrologiques. Une compréhension détaillée des processus complexes et évolutifs concernés est donc un préalable nécessaire pour l'utilisation de cet outil dans les études des systèmes climatiques présents et passés.

Toutefois, si on considère la variabilité spatiale et les changements qui se produisent dans l'atmosphère, la banque de données permettant de décrire la composition isotopique de l'atmosphère est très limitée, car principalement basée sur un échantillonnage à long terme des précipitations. Nos concepts doivent donc répondre dans une large mesure aux modèles physiques de l'atmosphère et au fractionnement isotopique supposé en liaison avec les processus atmosphériques.

Ce volume présentera à la fois les aspects théoriques et empiriques de la partie atmosphérique du cycle de l'eau. Nous espérons que les lecteurs

seront capables d'identifier les insuffisances de notre présentation et d'incorporer les éléments présentés dans leurs propres projets pour réduire ces manques avec des mesures et des observations judicieusement choisies.

Il est ici indispensable de souligner les contributions des pionniers de l'hydrologie isotopique, qui ont apporté les éléments de notre compréhension du système atmosphérique, souvent sur la base de preuves sommaires et très éparpillées. Parmi tous, les noms de H.Craig, W.Dansgaard, S.Epstein, E.Eriksson, I.Friedman, W.F.Libby, K.O.Münnich, E.Tongiorgi et J.C.Vogel viennent à l'esprit immédiatement. Une partie importante de la structure complète des «isotopes dans les précipitations» utilise le programme d'échantillonnage GNIP, ainsi que le Réseau Global IAEA/WMO des Isotopes dans les Précipitations, établi par l'IAEA, Vienne, Section Hydrologie Isotopique. Ces données sont aujourd'hui accessibles via Internet et ont été largement utilisées dans ce volume.

Rehovot, Mars 2001

Joel R.Gat

TABLE DES MATIÈRES DU VOLUME II

1.	L' ATMOSPHERE.....	175
1.1.	Constitution de l'atmosphère	175
1.2.	Humidite atmospherique	176
2.	LA MÉTHODE ISOTOPIQUE.....	179
2.1.	Abondance isotopique	179
2.2.	Fractionnement isotopique	180
2.2.1.	Fractionnement isotopique a l'equilibre	180
2.2.2.	Fractionnement sotopique cinétique	181
2.2.3.	Fractionnement isotopique de transport	182
2.3.	Enrichissement et appauvrissement isotopiques par le processus de Rayleigh.....	182
3.	PROCESSUS CONCERNANT LES ISOTOPES STABLES DANS LE CYCLE DE L'EAU .	185
3.1.	Relation entre $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et $^2\text{H}/^1\text{H}$ dans les eaux naturelles	186
3.2.	Évaporation	187
3.2.1.	Le cas d'un mélange complet du reservoir liquide	187
3.2.2.	Le cas d'un mélange incompletdu réservoir liquide	191
3.3.	Nuages et précipitation	191
3.3.1.	Processus à l'intérieur du nuage	191
3.3.2.	Interaction entre les gouttes de pluie et l'humidité ambiante	192
3.3.3.	Evolution de la composition isotopique durant une averse	193
3.4.	Eau de mer et atmosphère marine	193
3.5.	L'atmosphère continentale	194
3.5.1.	Le regime de Rayleigh.....	194
3.5.2.	Évaporation et transpiration; recyclage de l'humidité sur le continent.....	197
3.5.3.	Sélection et fractionnement.....	199
3.6.	La relation $^{17}\text{O} - ^{18}\text{O}$	200
4.	EFFETS ISOTOPIQUES OBSERVÉS DANS LES PRECIPITATIONS	203
4.1.	L'effet latitude / temperature annuelle	203
4.2.	Effet saisonnier.....	204
4.3.	Precipitations oceanique et continentale	206
4.4.	Effet d'altitude.....	209
4.5.	Effet de masse	210
4.6.	Variations interannuelles.....	212
4.7.	Variations a petite échelle	212
4.7.1.	Variations spatiales a petite échelle	212
4.7.2.	Variations temporelles a petite échelle	212
4.8.	Reconstitution paleoclimatique	213

5.	TRITIUM DANS L'ATMOSPHERE	215
5.1.	Caracteristiques du tritium	215
5.2.	Aspects geophysiques	216
5.3.	Aspects hydrologiques	219
5.3.1.	Récuperation a long-terme du niveau naturel en ³ H	219
5.3.2.	Variations saisonnières en ³ H	221
5.3.3.	Variations geographiques en ³ H.....	221
5.3.4.	Variations a petite échelle.....	221
5.3.4.1.	Variations spatiales a petite échelle	221
5.3.4.2.	Variations temporelles a petite échelle	222
6.	ISOTOPES DE CO ₂ ET O ₂ ATMOSPHERIQUES.....	223
6.1.	Concentrations en CO ₂ atmospherique.....	223
6.2.	Isotopes stables du carbone dans le CO ₂ atmospherique	224
6.3.	Isotopes stables de l'oxygène dans le CO ₂ atmospherique	226
6.4.	Radiocarbone dans le CO ₂ atmosphérique	227
6.5.	Oxygène atmospherique.....	229
6.5.1.	Concentration en oxygène atmospherique	229
6.5.2.	Isotopes de l'oxygène atmospherique.....	230
	REFERENCES	233

1. L' ATMOSPHERE

1.1. CONSTITUTION DE L'ATMOSPHERE

L'enveloppe gazeuse de la terre, environnement dans lequel la vie subsiste, correspond à la « sphère » la plus dynamique et instable de cette planète. Ce milieu contrôle la distribution de l'énergie à la surface du globe, et beaucoup de transformations chimiques, en particulier d'origine photochimique, surviennent à ce niveau. De plus, c'est là que s'effectuent les échanges de matière (et d'énergie) avec le reste du système solaire et l'espace en général. D'autre part, il est en contact très étroit avec les océans, la biosphère terrestre et la lithosphère, et fonctionne comme un milieu de transfert de matières d'une sphère à l'autre.

La composition de l'atmosphère est indiquée dans le tableau 1.1. L'azote, l'oxygène et l'argon en constituent la majeure partie. En pourcentage, le volume de ces gaz, reste constant dans l'atmosphère jusqu'à une hauteur voisine de 100 km. Cependant, à l'échelle des temps géologiques, la quantité d'oxygène n'est pas restée constante, ce gaz étant impliqué dans les processus du monde vivant et d'autres interactions chimiques.

Parmi les gaz les moins abondants, les gaz nobles, Ne, He, Kr et Xe apparaissent aussi en quantité bien déterminée. D'autres gaz mineurs, parmi lesquels les principaux sont le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau, le méthane, l'oxyde nitreux et l'hydrogène, montrent des concentrations variables dans l'espace et dans le temps. La vapeur d'eau est l'exemple extrême, avec un écart atteignant trois ordres de grandeur. Pour un constituant, la variabilité indique un temps de résidence court dans l'atmosphère, résultant de la prépondérance des termes sources (et vidange) par rapport aux quantités accumulées et les taux de transport et de mélange [1].

Les sources et origines de la plupart des composants gazeux se situent à la surface de la terre ou de la mer, souvent par l'intermédiaire de la biosphère et de l'activité biologique. C'est le cas pour le dioxyde de carbone, l'oxygène et la vapeur d'eau, comme la plupart des gaz d'origine anthropique et les gaz à effet de serre tel le méthane

TABLEAU 1.1. COMPOSITION DE L'ATMOSPHERE AU NIVEAU DU SOL [1-3].

Gaz	Concentration % ou ppm	Temps de Résidence
Azote (N ₂)	78,084%	–
Oxygène (O ₂)	20,946%	–
Argon (Ar)	0,934%	–
Eau (H ₂ O)	(0,4 to 400) × 10 ² ppm	10 jours
Dioxyde de Carbone (CO ₂)	370 ppm (280 ppm)*	4 ans
Néon (Ne)	18,18 ppm	–
Hélium (He)	5,24 ppm	~2 × 10 ⁶ ans
Méthane (CH ₄)	1,75 ppm (0,7 ppm)**	~10 ans
Krypton (Kr)	1,14 ppm	–
Hydrogène (H ₂)	0,4 to 1,0 ppm (??)	–
Xénon (Xe)	0,087 ppm	–

* Valeur au 01/01/2001 (valeur pré-industrielle entre parenthèses)

** Valeur au 01/01/2001 (valeur pré-industrielle entre parenthèses)

(CH₄). Toutefois, la vapeur d'eau apparaît comme le seul gaz pour qui un changement de phase intervient dans un intervalle de température qui est celui de (la basse) atmosphère elle-même; ceci se traduit par une chute, sous l'effet de la condensation, au sein de la colonne d'air et un temps de résidence court par rapport aux taux de mélange et de transport dans l'atmosphère. La répartition verticale massique dans l'atmosphère est fondamentalement contrôlée par la gravité et décrite par $p_z = p_o \exp(-z/H)$ où p_o et p_z sont les pressions au niveau du sol et à l'altitude z , respectivement; H représente l'échelle des hauteurs, environ 8,4 km dans la basse troposphère. La distribution verticale des températures indiquée sur la Fig.1.1 contrôle le mouvement vertical et divise l'atmosphère en sphères discontinues.

Dans la basse atmosphère, la troposphère, une convection notable, commandée par le réchauffement de la surface de la terre sous l'effet de l'absorption des radiations solaires, provoque un mé-

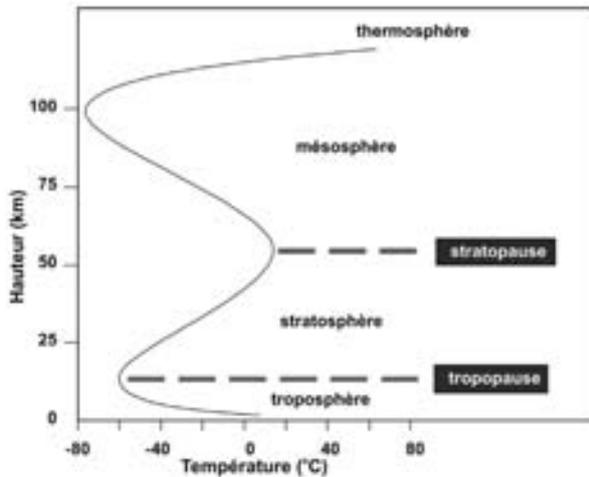


Fig. 1.1. Profil vertical de température dans l'atmosphère, délimitant l'étendue de la troposphère, la stratosphère et la mésosphère. Un profil moyen est indiqué. Des données relatives à des sites particuliers, peuvent être légèrement différentes spatialement ou saisonnièrement.

lange de la colonne d'air. La convection thermique est réduite à une hauteur d'environ 8 à 15 km, lorsque la diminution de la température se réduit, dans la zone appelée *tropopause*. A une hauteur d'environ 15 à 25 km, l'atmosphère est de plus chauffée par l'absorption du rayonnement UV. Cette augmentation de température avec l'altitude donne une stabilité à cette partie de l'atmosphère, la *stratosphère*, s'opposant aux mouvements verticaux.

La distribution verticale de la teneur en vapeur d'eau dans l'atmosphère (Fig. 1.2) est aussi essentiellement contrôlée par la température. Toutefois, dans la mesure où l'origine et les réservoirs d'eau se trouvent dans la troposphère et sa limite inférieure, et que le temps de résidence de l'eau est court comparé aux taux de mélange de l'air, on observe une quantité d'eau très variable dans la basse atmosphère, à la fois dans l'espace et dans le temps. Le déplacement horizontal dans l'atmosphère résulte essentiellement de la révolution de la terre et s'effectue suivant des tranches de latitude. Cependant, il est modifié par les champs de pression différentielles qui réagissent au réchauffement irrégulier de la surface et leurs déplacements convectifs associés.

Les temps de résidence caractéristiques dans l'atmosphère sont indiqués dans le tableau 1.1. On se

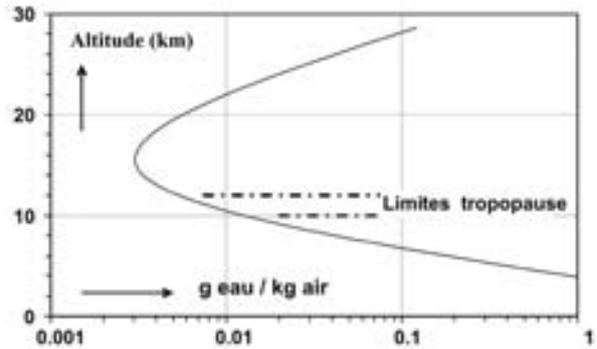


Fig. 1.2. Profil vertical d'humidité, exprimée en rapport de mélange de la vapeur dans l'atmosphère en fonction de l'altitude. Profil moyen d'après [1].

trouve dans des systèmes turbulents où la diffusion moléculaire n'est pas le processus dominant, excepté dans la haute atmosphère, l'*exosphère*, où l'atmosphère se raréfie et vers la limite inférieure, près de la surface du sol où le déplacement turbulent disparaît. Ceci a des conséquences lointaines si on considère le terme source des gaz au dessus de la mer.

1.2. HUMIDITE ATMOSPHERIQUE

L'humidité atmosphérique représente seulement environ 10^{-5} de la masse d'eau océanique, cette dernière étant elle-même très proche de la quantité d'eau totale à la surface de la terre (voir Volume I, Chapitre 1). La quantité d'eau dans les différentes parties de l'atmosphère est d'abord contrôlée par la température, comme indiqué plus haut. Toutefois, le flux annuel à travers l'atmosphère est environ 40 fois plus grand que le stock atmosphérique total. Ceci explique le rôle prédominant de l'atmosphère dans le cycle de l'eau, même si la quantité d'eau qu'elle contient est toujours faible. Le temps de résidence de l'eau dans l'atmosphère, d'environ 10 jours, est faible par rapport aux temps de mélange (tableau 1.1), de telle sorte qu'on observe une grande variabilité des quantités d'eau dans la basse atmosphère, à la fois dans l'espace et dans le temps. En première approximation le rapport évaporation sur précipitation (E/P) est proche de la valeur 1, en considérant une moyenne latitudinale. La répartition géographique de ces paramètres (Fig. 1.3) individualise les régions à source océanique avec

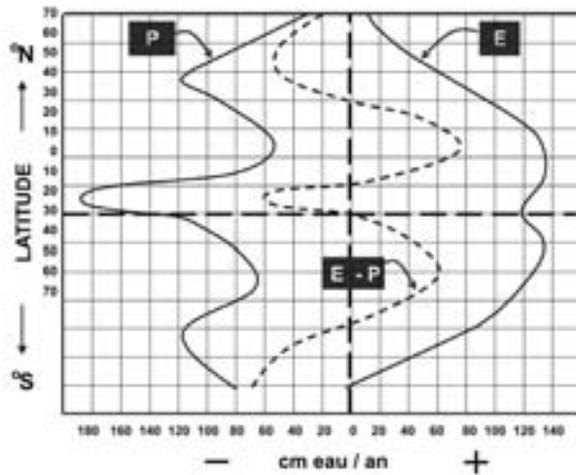


Fig. 1.3. Distribution géographique du bilan évaporation/précipitation.

$E/P > 1$ et les réservoirs où $E/P \ll 1$, sur une base annuelle. Cependant, un examen plus précis du bilan continental, par exemple celui de [4] sur le continent nord-américain, laisse apparaître un léger excès de E par rapport à P en été, manifestement dû à l'eau stockée dans le sol au cours des mois plus froids.

Si on considère une moyenne à l'échelle du globe, l'évaporation est d'environ 1 m/a, avec un taux

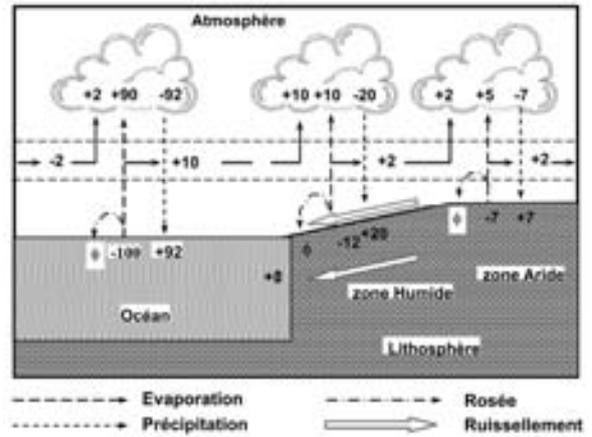


Fig. 1.4. Partie atmosphérique du cycle hydrologique. Les Unités se rapportent aux flux relatifs par rapport au taux d'évaporation de l'océan choisi arbitrairement à 100 unités; φ est une petite partie du flux (d'après [5], modifié).

d'évaporation de 1250 mm/a dans les régions océaniques et 410 mm/a dans les régions continentales [6]. Une représentation schématique de la partie atmosphérique du cycle de l'eau est donnée sur la Fig. 1.4.

2. LA MÉTHODE ISOTOPIQUE

2.1. ABONDANCE ISOTOPIQUE

(Pour les détails, voir volume I)

L'hydrogène et l'oxygène comportent un certain nombre d'isotopes, dont les variations dans les eaux naturelles servent de support à l'utilisation des techniques isotopiques en Hydrologie. Les isotopes d'éléments tels que le carbone, l'azote, le soufre et le chlore jouent également un rôle dans la géochimie des ressources en eau (tableau 2.1).

L'hydrogène, dont l'isotope principal de masse 1 (^1H) existe dans l'hydrosphère avec une abondance massique de 99,985%, est accompagné par 0,015% d'isotope lourd, ^2H ou *deutérium*. Un isotope encore plus lourd de masse 3, ^3H or *tritium*, est instable du fait d'une décroissance β , avec une demi vie de 12,32 ans. Comme cette demi vie est compatible avec le temps de résidence dans beaucoup de réservoirs de sub-surface, il est aussi fortement utilisé dans les études hydrologiques. Ceci est également vrai pour l'isotope radioactif

du carbone, ^{14}C , avec une demi vie de 5730 ans (voir Volumes I et IV).

Les isotopes radioactifs de l'oxygène ^{14}O , ^{15}O , ^{19}O et ^{20}O ont tous une demie vie de seulement quelques secondes, et ont donc une existence trop courte pour être utile à l'étude du cycle hydrologique. Par ailleurs, parmi les deux isotopes lourds et stables de l'oxygène ^{17}O et ^{18}O , dont les abondances sont respectivement 0,037% et 0,20%, le dernier joue un rôle prédominant en hydrologie isotopique.

Bien que ces isotopes soient stables et ne subissent pas de décroissance radioactive, ils peuvent être produits ou réactifs lors des réactions initiés par la radioactivité naturelle ou les radiations cosmiques. D'ailleurs, l'hydrogène est apporté par les vents solaires en quantité très différente des abondances terrestres. Toutefois, de telles interactions ont peu de conséquence sur l'abondance terrestre moyenne. En bonne approximation, cette dernière peut être considérée comme invariable à l'échelle des systèmes hydrologiques. Les abondances isotopiques peuvent être données à partir de leurs rapports, par exemple, $^2\text{H}/^1\text{H}$ ou $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Pour des raisons pratiques, plutôt que d'utiliser le *rapport isotopique* R , les compositions isotopiques sont généralement données en δ , qui correspond aux déviations par rapport à une valeur standard, définie par:

$$\delta = \frac{R_{\text{échantillon}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \quad (2.1)$$

Le standard reconnu et accepté pour les isotopes de l'eau est le VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water), qui est proche du SMOW, premier standard défini par [7].

R étant le rapport d'abondance des espèces isotopiques, i.e. $^2\text{H}/^1\text{H}$ ou $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, respectivement, On a alors

$$^2R_{\text{VSMOW}} = (155,75 \pm 0,05) \times 10^{-6}$$

$$^{18}R_{\text{VSMOW}} = (2005,20 \pm 0,45) \times 10^{-6}$$

($^2\text{H}/^1\text{H}$: [8–10] $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$: [11] (pour plus de détails voir Volume I).

TABLEAU 2.1. ISOTOPES STABLES DE QUELQUES ÉLÉMENTS LÉGERS.

Élément	Z	N	A	Abondance (%)	Symbole
Hydrogène	1	0	1	99,985	^1H
	1	1	2	0,0155	^2H ; D
Carbone	6	6	12	98,892	^{12}C
	6	7	13	1,108	^{13}C
Azote	7	7	14	99,635	^{14}N
	7	8	15	0,365	^{15}N
Oxygène	8	8	16	99,759	^{16}O
	8	9	17	0,037	^{17}O
	8	10	18	0,204	^{18}O
Soufre	16	16	32	95	^{32}S
	16	17	33	0,75	^{33}S
	16	18	34	4,21	^{34}S
	16	20	36	0,02	^{36}S
Chlore	17	18	35	~75,7	^{35}Cl
	17	20	37	~24,3	^{37}Cl

Ces abondances sont les valeurs utilisées pour le standard de référence, correspondant à la valeur $\delta = 0$ sur l'échelle VSMOW. Les valeurs de δ pour les échantillons d'eau sont données par:

$$\delta_{\text{VSMOW}} = \frac{R_{\text{échantillon}}}{R_{\text{VSMOW}}} - 1 \quad (2.2)$$

Comme δ est habituellement un petit nombre, il est donné en ‰ (pour mille, équivalent à 10^{-3}).

Pour le système deutérium-hydrogène, ($^2\text{H}-^1\text{H}$), nous utilisons la notation $^2\delta$ ou $\delta^2\text{H}$; pour l'oxygène $^{18}\delta$ ou $\delta^{18}\text{O}$.

Dans l'eau du cycle hydrologique, l'échelle de valeurs de $^2\text{H}/^1\text{H}$ et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ sont:

$$-450\text{‰} < ^2\delta < +100\text{‰}$$

$$-50\text{‰} < ^{18}\delta < +50\text{‰}$$

La composition estimée de l'eau juvénile est:

$$^2\delta_{\text{VSMOW}} = \sim -60\text{‰}$$

$$^{18}\delta_{\text{VSMOW}} = \sim +5\text{‰}$$

Ces valeurs diffèrent de celles de l'hydrosphère actuelle, d'une part, du fait de la perte relative de ^1H par rapport à ^2H à la surface externe de l'atmosphère au cours des temps géologiques, et d'autre part du fait du déplacement de l'oxygène enrichi dans la colonne sédimentaire, en particulier dans les carbonates.

Précisions habituelles des mesures de $^2\delta$ et $^{18}\delta$:

$$\sigma(^2\delta) = \pm 1,0\text{‰} \text{ (0,3‰ au mieux)}$$

$$\sigma(^{18}\delta) = \pm 0,1\text{‰} \text{ (0,03‰ au mieux)}$$

2.2. FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE

Le fractionnement isotopique est le phénomène qui modifie la composition isotopique d'un élément dans un certain composé par le passage de ce composé d'un état physique ou d'une composition chimique à un autre. On distingue trois processus de fractionnement **liés à la masse**, à savoir *thermodynamique* (dans des systèmes à l'équilibre physique ou chimique), *cinétique* (dans les réactions (bio) chimiques à sens unique) et le *fractionnement au cours du transport* par diffusion.

Dans le cycle hydrologique, la variation de la composition isotopique dépend en premier lieu du fractionnement accompagnant les changements de phase et les processus de transport dans le cycle. Le phénomène de fractionnement, **indépendant de la masse**, qui affecte $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ de l'oxygène atmosphérique, par collision des gaz atmosphériques avec les particules cosmiques et les réactions photochimiques dans l'atmosphère, est un cas particulier.

2.2.1. FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE A L'EQUILIBRE

L'effet isotopique thermodynamique ou à l'équilibre entre des molécules (avec un élément commun) ou entre des phases en présence à l'équilibre peut être décrit comme une réaction d'échange, dans laquelle X^0 et X^1 sont deux espèces isotopiques de l'élément X.



Le facteur de fractionnement isotopique (équilibre) α est défini par la constante (équilibre) K_X de cette réaction d'échange:

$$K_X(T) = \frac{[\text{AX}^1][\text{BX}^0]}{[\text{AX}^0][\text{BX}^1]} = \frac{R_{\text{AX}}}{R_{\text{BX}}} \equiv \alpha_{\text{AX/BX}}(T) \quad (2.4)$$

L'effet isotopique à l'équilibre est dépendant de la température (T). Dans cette équation R est évidemment le rapport d'abondance des espèces isotopiques respectives.

Pour les équilibres de phase (par ex. entre vapeur et liquide) l'expression équivalente est

$$\frac{R_{(\text{phase 1})}}{R_{(\text{phase 2})}} = \alpha_{1/2}(T) \quad (2.5)$$

Suivant l'Eq. 2.1 la relation $\alpha_{1/2} = R_1/R_2$ est également donnée par:

$$\alpha_{1/2} = \frac{1 + \delta_1}{1 + \delta_2} \quad (2.6)$$

Dans le processus de Rayleigh, qui sera discuté plus loin (Sect. 2.3 et Sect. 3.1.5.1), le fractionnement est donné par $\alpha - 1$, aussi représenté par ε :

$$\varepsilon = \alpha - 1 \quad (2.7)$$

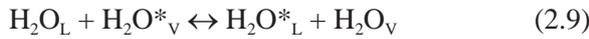
Comme pour les valeurs de δ , celles de ε sont généralement petites, et c'est pourquoi elles s'expriment également en ‰, équivalent à 10^{-3} .

Sous la forme δ ceci peut s'exprimer ainsi:

$$\alpha_{1/2} - 1 \equiv \varepsilon_{1/2} = \frac{\delta_1 - \delta_2}{1 + \delta_2} \quad (2.8)$$

que l'on peut réduire par approximation à $\delta_1 = \delta_2 + \varepsilon$.

Le phénomène de fractionnement le plus approprié pour ce volume est celui relatif à la réaction d'échange à l'équilibre entre l'eau et la vapeur. Le processus d'échange isotopique peut s'écrire ainsi:



où * indique l'espèce isotopique rare contenant ^2H ou ^{18}O . Pour les isotopes de l'oxygène, l'expression équivalente à l' Eq. 2.4 est:

$$^{18}\alpha_{L/V} = \frac{[\text{H}_2^{18}\text{O}]_L [\text{H}_2^{16}\text{O}]_V}{[\text{H}_2^{16}\text{O}]_L [\text{H}_2^{18}\text{O}]_V} = \frac{^{18}R_L}{^{18}R_V} \quad (2.10)$$

où ^{18}R est le rapport isotopique de l'oxygène dans la molécule d'eau; les symboles moléculaires entre crochets représentent les concentrations respectives; $\alpha_{L/V}$ est le facteur de fractionnement de l'équilibre liquide-vapeur (liquide par rapport à la vapeur), $\alpha_{V/L}$ est le facteur inverse (vapeur par rapport au liquide).

Les valeurs spécifiques à l'oxygène et l'hydrogène respectivement, sont données, en fonction de la température, par [12]:

$$\ln^{18}\alpha_{L/V} = -\ln^{18}\alpha_{V/L} = 1,137 \times 10^3/T^2 - 0,4156/T - 2,0667 \times 10^{-3} \quad (2.11a)$$

$$\ln^2\alpha_{L/V} = -\ln^2\alpha_{V/L} = 24,844 \times 10^3/T^2 - 76,248/T + 52,612 \times 10^{-3} \quad (2.11b)$$

Ceci donne alors $^{18}\alpha_{L/V} = +11,72\%$ et $^2\alpha_{L/V} = +112,3\%$ à 0°C , valeurs qui décroissent à 20°C pour donner $^{18}\alpha_{L/V} = +9,79\%$ et $^2\alpha_{L/V} = +85,0\%$ (pour plus de détails, voir Volume I).

La présence de sels dissous non seulement diminue l'ensemble de la pression de vapeur, mais

change également le fractionnement isotopique lors de l'équilibre eau-vapeur, du fait d'un effet isotopique au contact de l'eau, dans la sphère d'hydratation des ions. On peut avoir alors aussi bien une augmentation qu'une diminution du fractionnement.

Le facteur de fractionnement isotopique pour un échange liquide-vapeur sur une saumure (α_b) peut être relié à celui relatif à une eau douce de la manière suivante:

$$\alpha_b(S,T) = \Gamma(S) \times \alpha(T) \quad (2.12)$$

Pour ^{18}O l'effet des anions est insignifiant et celui des cations domine, en particulier les cations divalents Ca^{2+} et Mg^{2+} . L'effet de K^+ s'oppose à celui des ions divalents, tandis que celui de Na^+ est très faible. Ceci est en accord avec les observations de Craig qui indique que NaCl n'affecte pas les analyses d' ^{18}O jusqu'au niveau des concentrations de l'eau de mer. Pour ^2H la valeur de Γ est restée longtemps hétérogène pour différentes séries de mesures, mais après la mise en application de la technique d'équilibration $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ [13], la plupart de ces problèmes semblent avoir été résolus. En première approximation, dans une saumure contenant beaucoup d'éléments l'effet des différents ions s'additionne. Quelques effets de synergie interviennent cependant pour des forces ioniques très élevées, du fait de la compétition entre les différents ions pour l'eau libre.

Pour les solutions riches en chlorure, la différence entre la composition isotopique de la vapeur en équilibre avec une saumure et une eau douce, respectivement, semble pouvoir être raisonnablement déterminée de la façon suivante:

$$\Delta^{18}\delta = 1,11M_{\text{CaCl}_2} + 0,47M_{\text{MgCl}_2} - 0,16M_{\text{KCl}} \quad [14]$$

$$\Delta^2\delta = 6,1M_{\text{CaCl}_2} + 5,1M_{\text{MgCl}_2} + 2,4M_{\text{KCl}} + 2,4M_{\text{NaCl}} \quad [15]$$

2.2.2. FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE CINÉTIQUE

Le facteur de fractionnement isotopique dans un sens, ou des réactions chimiques ou biochimiques irréversibles est désigné par α_{kin} . Dans la littérature on parle souvent de *fractionnement cinétique*,

pour le distinguer du *fractionnement thermodynamique ou à l'équilibre*. Généralement, le facteur de fractionnement isotopique est défini comme le rapport entre les rapports isotopiques du composé d'origine et le nouveau composé formé. (**le nouveau par rapport à l'ancien**):

$$\alpha_{\text{kin}} = \frac{R_{\text{nouveau composé ou phase}}}{R_{\text{composé original ou phase}}} \quad (2.13)$$

Selon cette définition on aura $\alpha_{\text{cin}} < 1$ (et ε_{cin} négatif) si le processus produit un *appauvrissement*, $\alpha_{\text{kin}} > 1$ (ε_{cin} positif) dans le cas d'un *enrichissement*. Les effets isotopiques cinétiques sont généralement plus importants que les effets isotopiques d'équilibre. Ceci s'explique par le fait que le processus d'équilibre correspond à deux processus de direction opposée. Ainsi, le facteur de fractionnement à l'équilibre correspond au rapport de deux facteurs de fractionnement cinétique (Volume I, Sect. 3.3). De la même façon que les effets d'équilibre, ils diminuent de manière exponentielle avec l'augmentation de la température [16].

2.2.3. FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE DE TRANSPORT

Un cas particulier de fractionnement isotopique peut exister du fait de la mobilité différente des espèces isotopiques telles que $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$, $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$ et $^2\text{H}^{16}\text{O}$ dans l'eau. Les facteurs de fractionnement isotopique de transport se distinguent des facteurs de fractionnement cinétiques par de nombreux aspects. Avec le fractionnement de transport

- (1) la différence de masse entre les **molécules** isotopiques citées plus haut (à savoir 18:19:20), interviennent plus que les différences de masse atomique (1:2 et 16:18 respectivement, pour l'hydrogène et l'oxygène), l'effet de substitution à la fois de l'oxygène et de l'hydrogène est relativement similaire lors du processus de transport, légèrement plus élevé pour l'isotope de l'oxygène, tandis que les effets cinétiques, impliquant la rupture des liaisons intramoléculaires, sont presque un ordre de grandeur plus important;
- (2) un processus cinétique gazeux est impliqué, comme indiqué dans l' Eq. 2.14, l'effet de température est faible et positif, croissant avec \sqrt{T} .

Les diffusivités moléculaires du gaz A à travers le gaz B (par ex. de la vapeur d'eau dans l'air), dont les masses moléculaires sont respectivement M_A et M_B , sont données par l'expression:

$$D_{A,B} = C \frac{(1/M_A + 1/M_B)T^3}{P\sigma_{A,B}^2\Omega_{A,B}} \quad (2.14)$$

(M = masse moléculaire, T = température absolue, P = pression totale, C = constante, $\sigma_{A,B}$ = somme des rayons atomiques, $\Omega_{A,B}$ = terme de correction interactif) [17].

Le rapport des diffusivités mesurées des molécules d'eau isotopiques dans l'air est rapporté par [18] comme:

$$D_{^1\text{H}^2\text{HO}} / D_{^1\text{H}_2\text{O}} = 0,9755 \pm 0,0009 \quad (2.15a)$$

$$D_{\text{H}_2^{18}\text{O}} / D_{\text{H}_2^{16}\text{O}} = 0,9723 \pm 0,0007 \quad (2.15b)$$

où H et O, sans indication de masse, indiquent l'élément à son abondance naturelle (moyenne).

Les valeurs mesurées qui sont plutôt similaires pour à la fois le ^2H et l' ^{18}O des molécules d'eau substituées, en dépit de leur différence de masse, montrent que le paramètre Ω diffère considérablement pour le ^2H substitué par rapport à la molécule d'eau contenant l' ^{18}O , du fait de quelques liaisons hydrogènes dans la phase gazeuse.

A partir des valeurs inverses, à savoir:

$$D_{^1\text{H}_2\text{O}} / D_{^1\text{H}^2\text{HO}} = 1,02512 \quad \text{et}$$

$$D_{\text{H}_2^{16}\text{O}} / D_{\text{H}_2^{18}\text{O}} = 1,02849$$

on obtient les valeurs de

$$(^1D/^2D)^{0.5} = 1,01248 \quad \text{et} \quad (^{16}D/^{18}D)^{0.5} = 1,01414$$

équivalent à $^2C_m = +12,5\%$ et $^{18}C_m = +14,1\%$, les exposants faisant référence aux molécules contenant ^1H , ^2H , ^{16}O et ^{18}O , respectivement (voir Sect. 3.2).

2.3. ENRICHISSEMENT ET APPAUVRISSEMENT ISOTOPIQUES PAR LE PROCESSUS DE RAYLEIGH

Dans la littérature, le déplacement à partir d'un réservoir mixte, d'un corps momentanément en équilibre isotopique avec le matériel du réservoir

lui-même (Fig. 2.1) est mathématiquement présenté sous deux approches différentes.

(A) La composition isotopique du composé dans le réservoir originel est:

$$R_r = \frac{N_i}{N}$$

où les espèces isotopiques respectivement rares ou abondantes dN_i et dN avec une composition isotopique

$$R_e = \frac{dN_i}{dN}$$

sont déplacées sous les conditions de fractionnement

$$\left(\frac{dN_i}{dN}\right) / \left(\frac{N_i}{N}\right) = \alpha_{e/r}$$

$$\frac{dR_r}{dN} = \frac{d(N_i/N)}{dN} = \frac{1}{N} \left(\frac{dN_i}{dN} - \frac{N_i}{N} \right) = \frac{R_r}{N} (\alpha_{e/r} - 1) \quad (2.16)$$

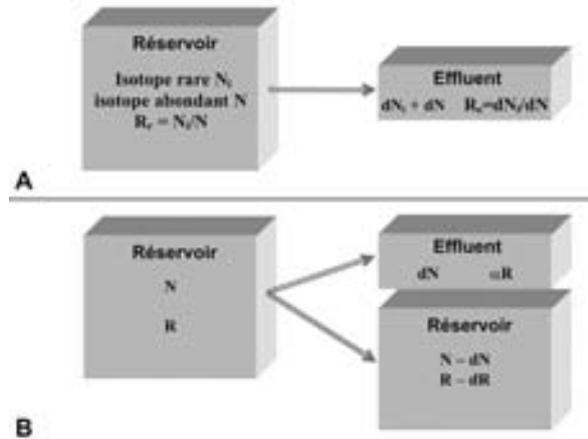


Fig. 2.1. Représentation schématique des 2 approches mathématiques du modèle de Rayleigh.

A. A partir d'un réservoir contenant N molécules isotopiquement abondantes (comme $^1H_2^{16}O$) et N_i molécules des espèces isotopiques rares ($^2H^1H^{16}O$ ou $^1H_2^{18}O$) en petites quantités, dN et dN_i respectivement, vont être déplacées sous les conditions de fractionnement à l'équilibre: $R_e = \alpha_{e/r}R_r$

B. Le changement de composition isotopique du réservoir est calculé en considérant le bilan de masse des espèces isotopiques rares: $RN = (R - dR)(N - dN) + RdN$.

avec e/r indiquant l'effluent par rapport au réservoir, et

$$\frac{d \ln R}{d \ln N} = (\alpha_{e/r} - 1) \quad (2.17)$$

qui peut être positif ou négatif selon que $\alpha_{e/r} \gtrless 1$.

La fraction du composé restant dans le réservoir est:

$$f = \frac{N + N_i}{N_0 + N_{i,0}}$$

mais $N \gg N_i$ et donc $d(N + N_i) \approx dN$ la forme différentielle est:

$$\frac{d \ln R}{d \ln f} = (\alpha_{e/r} - 1) \quad (2.18)$$

la forme intégrale (pour $\alpha_{e/r}$ constant) est:

$$R = R_0 \times f^{(\alpha_{e/r}-1)} \quad (2.19)$$

Si on l'écrit sous la forme δ , puisque

$$\frac{R}{R_{std}} = 1 + \delta \rightarrow d \ln R = d \ln(1 + \delta) = \frac{d\delta}{1 + \delta}$$

$$d\delta = (\alpha_{e/r} - 1)(1 + \delta) d \ln f \quad (2.20)$$

Pour de faibles valeurs de δ ceci conduit à

$$\text{soit: } d\delta = \varepsilon_{e/r} d \ln f \quad (\text{forme différentielle}) \quad (2.21)$$

$$\text{soit: } \delta \cong \delta_0 - \varepsilon_{e/r} \ln f \quad (\text{forme intégrale}) \quad (2.22)$$

(B) Pour l'approche bilan de masse de l'application du modèle de Rayleigh les quantités des espèces isotopiques rares avant et après le déplacement de dN espèces isotopiques abondantes doivent s'équilibrer suivant la relation:

$$RN = (R - dR)(N - dN) + \alpha RdN$$

De laquelle nous tirons (les produits des différentielles peuvent être négligés):

$$NdR = (\alpha - 1)RdN$$

Aboutissant à l'équation différentielle:

$$\frac{dR}{R} = (\alpha - 1) \frac{dN}{N}$$

avec la solution:

$$\ln R = (\alpha - 1) \ln N$$

En utilisant la condition limite avant le début du déplacement $R = R_0$ et $N = N_0$:

$$\frac{R}{R_0} = \left(\frac{N}{N_0} \right)^{\alpha-1} \quad (2.23)$$

et en notation δ (en divisant les deux côtés par R_{VSMOW}):

$$\delta = (1 + \delta_0)(N/N_0)^{\alpha-1} - 1 \quad (2.24)$$

Le résultat de l' Eq 2.24 est pour l'essentiel égal à celui de l' Eq. 2.22, quoique légèrement plus exact. L'Eq. 2.24 peut s'écrire ainsi:

$$(1 + \delta)/(1 + \delta_0) \approx \delta - \delta_0 = (\alpha - 1) \ln(N/N_0) = \varepsilon \ln f$$

On suppose que ε (et $\varepsilon_{e/r}$ pour **A**) a une valeur constante. Toutefois, souvent $\varepsilon_{e/r}$ évolue entre l'état initial et l'état final avec un changement de température. Ceci a été utilisé pour le calcul utilisant le modèle de Rayleigh dans la partie 3.5.1.

Bien que l'équation de Rayleigh ait été à l'origine utilisée pour les cas dans lesquels l'effluent est en équilibre isotopique instantané avec le constituant du réservoir, des équations similaires seront utilisées dans d'autres cas, par ex. pour des processus cinétiques ou diffusifs. Dans ces cas, évidemment, les facteurs de fractionnement appropriés doivent être utilisés à la place des facteurs de fractionnement thermodynamiques (équilibre).

3. PROCESSUS CONCERNANT LES ISOTOPES STABLES DANS LE CYCLE DE L'EAU

Dans cette partie, nous discuterons de la composition isotopique des différentes parties du cycle global de l'eau en suivant une sorte de logique naturelle. L'eau s'évapore de la mer. La vapeur d'origine marine, retourne pour une large part dans les océans, lorsqu'elle est transportée vers les hautes latitudes et altitudes, où elle se refroidit et se condense. Une partie de la vapeur est transportée vers les continents, où elle précipite et alimente différents types d'écoulements de surface ou souterrain. Le «résidu» de vapeur marine est condensé sous forme de glace dans l'Arctique et l'Antarctique. Comparées à l'Océan, les *eaux météoriques* (i.e. l'humidité atmosphérique, les précipitations et les eaux de surface et souterraines qui en découlent) sont pour la plupart appauvries en isotopes lourds: ^{18}O , ^{17}O et ^2H . L'appauvrissement des eaux météoriques est principalement dû à l'effet Rayleigh, intervenant sur un réservoir d'eau (vapeur) restreint, dans l'atmosphère. La composition moyenne de l'océan a été choisie comme standard de référence pour ces isotopes (partie 2.1) avec $\delta_{\text{SMOW}} = 0\%$ par définition [7].

Toutes les valeurs $^2\delta$ et $^{18}\delta$ de l'eau sont données par rapport au standard VSMOW.

Les valeurs δ des eaux météoriques sont ainsi des nombres négatifs. La valeur extrême correspond à la composition des glaces de l'Antarctique avec $^{18}\delta = -50\%$ [19]. La moyenne pondérée pour $^{18}\delta$ de l'ensemble des eaux de l'hydrosphère peut être estimée à environ $-0,64\%$, en supposant que $^{18}\delta \sim -30\%$ est la valeur moyenne pour les dépôts de glace [20] et $^{18}\delta = -7\%$ la moyenne pour les eaux souterraines. La fonte des calottes glaciaires pourrait modifier la composition isotopique de l'eau océanique pour atteindre une moyenne de $^{18}\delta = -0,6\%$. D'autre part, lors de l'extension maximum de la glaciation au cours de la dernière période glaciaire, la composition moyenne de l'océan a été estimée à $^{18}\delta = +1\%$, avec ainsi une «augmentation glaciaire» d'environ $1,6\%$. Ce chiffre présente un grand intérêt concernant l'effet de paléotempérature sur les carbonates des mers profondes.

L'image que nous avons de la répartition globale des isotopes dans les eaux météoriques est issue des données du réseau GNIP (Global Network Isotopes Precipitation) mis en place par l'AIEA en collaboration avec l'OMM en 1961 (voir encadré ci-dessous). Dans ce programme, les échantillons mensuels des précipitations sont collectés à travers le monde et leur teneur en ^{18}O , ^2H and ^3H sont analysées. Les valeurs moyennes annuelles en $^{18}\delta$ sont indiquées sur la Fig. 3.1 [21, 22]. Le degré d'appauvrissement est associé phénoménologiquement à des paramètres géographiques tels la latitude, l'altitude et la distance à la côte, ainsi qu'à la fraction précipitée du contenu d'une masse de vapeur; chacun d'entre eux sera discuté plus en détail au Chapitre 4.

Le Réseau mondial de mesure des isotopes dans les précipitations, GNIP

Au début des années 1960, un réseau d'échantillonnage des précipitations a été mis en place par l'Agence internationale de l'énergie atomique (AIEA) à Vienne et l'Organisation météorologique mondiale à Genève, avec pour objectif de récupérer les paramètres isotopiques, $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et ^3H , en même temps que quelques paramètres météorologiques, de la fonction entrée des systèmes hydrologiques. Le réseau était constitué d'environ 100 sites d'échantillonnage à travers le monde, avec des stations marines, côtières et continentales. Des échantillons sont encore collectés mensuellement et analysés, bien que le réseau ait été légèrement réduit et modifié au cours des ans. Quelques réseaux locaux et régionaux ont été également suivis sur de courtes périodes.

Les résultats ont été interprétés par [21–23]. Les données intéressantes ont été régulièrement publiées dans les «Technical Report Series» de l'AIEA, et plus tard sur Internet (*données GNIP*, chercher à www.iaea.org/programs/ri/gnip/gnipmain.htm). Il est conseillé de télécharger par région OMM.

Bien que l'échantillonnage mensuel soit suffisant pour caractériser le signal d'entrée des grands systèmes hydrologiques, un échantillonnage plus détaillé peut être nécessaire pour des études régionales. Par ailleurs, des données plus détaillées sur les précipitations et l'humidité atmosphérique seront également nécessaires pour comprendre les effets des changements du climat et des interactions océan/atmosphère sur le signal isotopique de ces données mensuelles globales.

Les données du GNIP se rapportent aux échantillons de pluie. La vapeur atmosphérique est toujours beaucoup plus appauvrie en espèces isotopiques lourdes, en moyenne, de près de 10‰ pour $^{18}\delta$. En milieu continental, dans des régions humides et tempérées, l'humidité atmosphérique et les précipitations sont proches de l'équilibre à la température donnée. Ceci n'est pas rigoureusement vrai près de la source de vapeur, i.e. en milieu marin ou côtier [24, 25], ni sous des conditions sèches quand les gouttes sont sujettes à l'évaporation à la base du nuage, comme nous allons en discuter plus loin.

3.1. RELATION ENTRE $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ET $^2\text{H}/^1\text{H}$ DANS LES EAUX NATURELLES

L'évolution des concentrations en ^{18}O et ^2H des eaux météoriques apparaît assez bien corrélée [26, 27, 21, 23] de telle sorte que dans le graphe ($^2\delta$, $^{18}\delta$) les compositions isotopiques des précipitations s'alignent sur une droite appelée Droite des Eaux Météoriques (DEM) dont la moyenne globale est $^2\delta = 8 \times ^{18}\delta + 10\text{‰}$ (alors appelée *DEMG*).

Les variations en $^{18}\delta$ et $^2\delta$ peuvent être mieux comprises si nous considérons les deux principaux processus qui régissent le cycle de:

- (1) L'évaporation à la surface des océans, et
- (2) La condensation progressive des masses de vapeur lorsqu'elles se déplacent vers les régions à température plus basse i.e. les latitudes et altitudes plus hautes.

Ces processus et les effets isotopiques qui en découlent sont (de manière irréaliste) visualisés par étape, dans la Fig. 3.2. L'évaporation de l'eau de mer est en partie un processus de non équilibre. Ceci est dû au fait que l'air au dessus de la mer est sous saturé par rapport à la vapeur d'eau, et

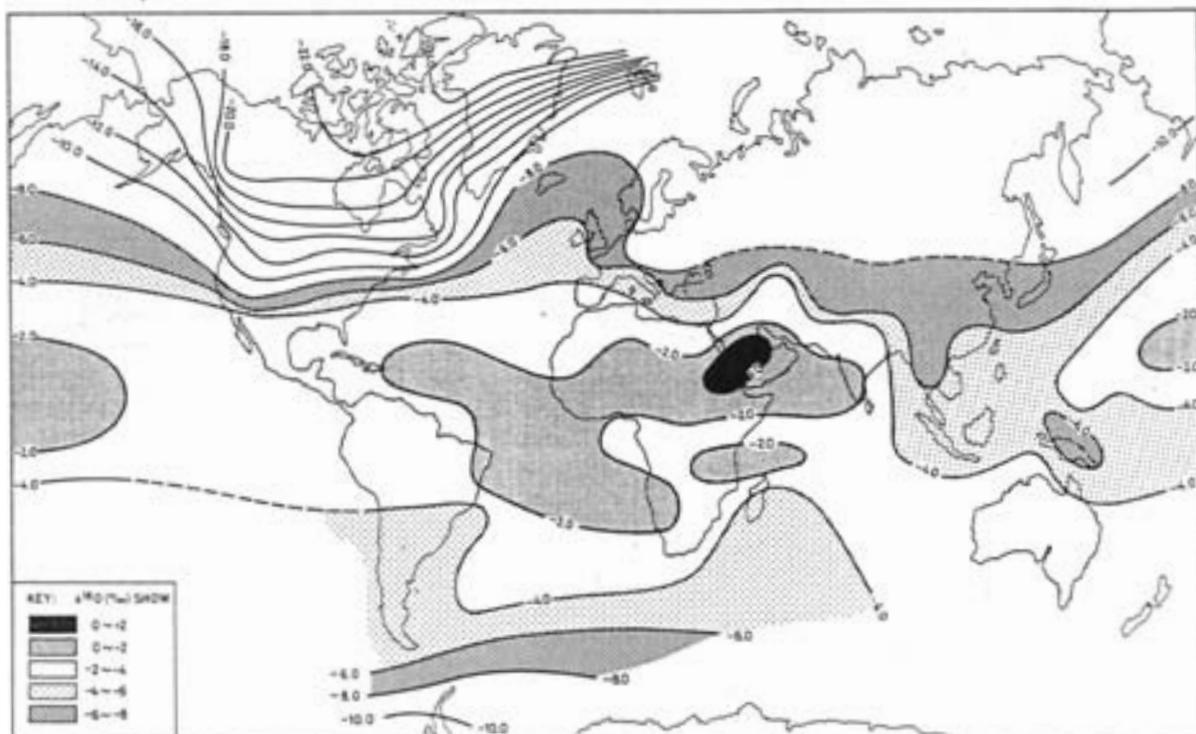


Fig. 3.1. Répartition mondiale de la moyenne annuelle $^{18}\delta$ dans les précipitations, à partir des données du GNIP [28].

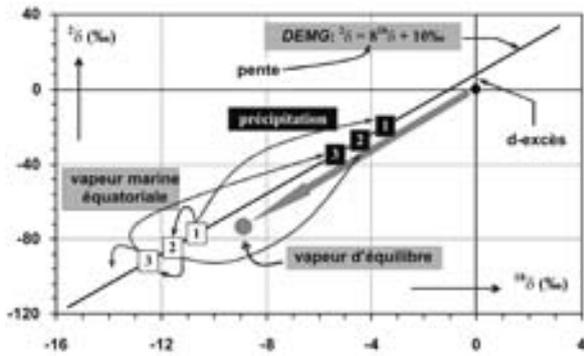


Fig. 3.2. Représentation schématique des conséquences isotopiques de l'évaporation (non-équilibre) des océans (partie noire à (0,0)) qui produit la vapeur atmosphérique marine (carrés blancs). Un fractionnement hypothétique à l'équilibre (flèche grise) aurait provoqué un fractionnement plus faible (point gris). La figure montre par ailleurs l'appauvrissement progressif de la masse de vapeur et ainsi des précipitations (carrés noirs) du fait (ici par étape) du processus de condensation, déplaçant préférentiellement les isotopes ¹⁸O et ²H de la vapeur (sur le diagramme (¹⁸δ, ²δ) l'échelle de l'axe ²δ est habituellement réduit d'un facteur 10, du fait de variations plus importantes).

que le processus déterminant ces étapes est la diffusion depuis la surface vers l'air marin. S'il était saturé, la composition isotopique (¹⁸δ, ²δ) se déplacerait le long de la flèche grise, car déterminée par les fractionnements à l'équilibre ¹⁸O et ²H (tableau 3.1).

Dès que la vapeur s'est formée (hors équilibre isotopique) (carré blanc 1) le processus de condensation s'effectue à l'équilibre, dans la mesure où la vapeur est alors saturée. La formation de la « première » pluie (carré noir n°1) entraîne un appauvrissement de la vapeur restante (n°2) pour les deux isotopes. Ce processus se poursuit: vapeur et condensat (= pluie) s'appauvrissent progressivement, les compositions isotopiques se déplacent le long de la droite des eaux météoriques (ligne noire sur la Fig. 3.2), dont la pente est donnée par le rapport de ²ε_{v/l} / ¹⁸ε_{v/l} (voir aussi partie 3.6.1).

Pour les eaux (surface) sujettes à l'évaporation, les conditions concernant la relation ¹⁸δ / ²δ sont telles que les pentes d'évaporation sont généralement différentes de 8. Une représentation schématique est donnée sur la Fig. 3.3 et sera discutée dans la partie suivante.

TABLEAU 3.1. FRACTIONNEMENT DES ISOTOPES DE L'HYDROGÈNE ET DE L'OXYGÈNE DANS LE SYSTÈME À L'ÉQUILIBRE EAU (l) ET VAPEUR D'EAU (v); ε_{v/l} REPRÉSENTE LE FRACTIONNEMENT DE v PAR RAPPORT À l (détails dans le Volume I).

t (°C)	² ε _{v/l} (‰)	¹⁸ ε _{v/l} (‰)	² ε _{v/l} / ¹⁸ ε _{v/l}
0	-101,0	-11,55	8,7
5	-94,8	-11,07	8,5 ⁵
10	-89,0	-10,60	8,4
15	-83,5	-10,15	8,2 ⁵
20	-78,4	-9,71	8,1
25	-73,5	-9,29	7,9
30	-68,9	-8,89	7,7 ⁵
35	-64,6	-8,49	7,6
40	-60,6	-8,11	7,4

3.2. ÉVAPORATION

3.2.1. LE CAS D'UN MÉLANGE COMPLET DU RESERVOIR LIQUIDE

L'évaporation des eaux à la surface de la terre est à l'origine de l'eau atmosphérique, la part la plus importante provenant des océans et des surfaces d'eau libre. Dans une moindre mesure, l'évaporation issue des plantes (désignée sous le terme transpiration) et des sols augmente le flux d'évaporation vers l'atmosphère. Le fractionnement isotopique qui accompagne le processus d'évaporation est un facteur important de la variabilité de la composition isotopique dans le cycle de l'eau.

L'évaporation dans l'air (sous-saturé) au dessus de l'eau est limitée par le transport de la vapeur depuis la couche proche de la surface dans l'atmosphère ambiante [29] Ainsi, l'établissement de l'équilibre liquide-vapeur est rapide; l'équilibre isotopique entre les eaux de surface (L) et la vapeur saturée (V) peut alors être admis à l'interface, i.e. δ_v = δ_L + ε_{v/L} où le terme fractionnement isotopique à l'équilibre dépend seulement de la température et la salinité de l'eau (partie 2.2.1).

Le mécanisme et le taux de transport de la couche saturée jusqu'à l'interface de l'atmosphère ambiante dépend de la structure de la couche limite

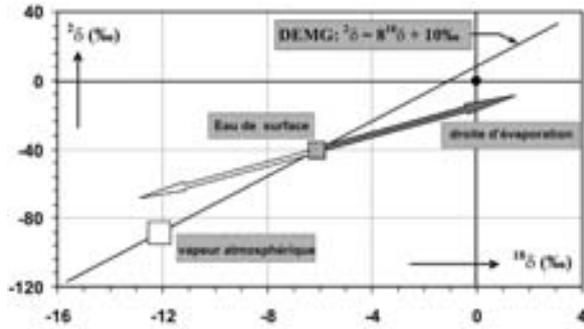


Fig. 3.3. Relation entre les valeurs ($^{18}\delta$, $^2\delta$) de l'eau météorologique qui subit l'évaporation, la vapeur issue de cette eau et l'eau résiduelle, représentée par la droite d'évaporation, comparée à la relation entre les eaux atmosphériques et les précipitations représentées par la droite des eaux météorologiques (cf. Fig. 3.2). La vapeur d'eau relativement « légère » (appauvrie) quitte le réservoir eau (flèche blanche) provoquant un enrichissement de l'eau résiduelle (flèche grise).

de l'air et du type de mouvement de l'air. Dans le cas simple d'une couche d'air stagnante (comme pour l'évaporation depuis le sol ou le cas de l'eau perdue par les plantes à travers les stomates), où le transport se fait par diffusion moléculaire, un profil de concentration fixe (linéaire) est établi. Le flux d'eau et ses espèces isotopiques sont alors déterminés à partir de leurs coefficients de diffusion dans l'air, D_m , comme indiqué dans la partie 2.2.3.

D'autre part, pour une surface ouverte, avec des conditions de vent fort, la plupart du transport s'effectue par diffusion turbulente et la diffusion moléculaire, à travers une couche d'air variable et non stable, joue un rôle seulement près de la surface. Le modèle turbulent-transitoire de [29] est alors appliqué, le flux de diffusion étant proportionnel à $D_m^{-1/2}$. Pour une vitesse de vent plus modérée, une valeur intermédiaire entre $D_m^{-1/2}$ et $D_m^{-2/3}$ peut être attendue [30].

Craig et Gordon [20] ont proposé un modèle pour le fractionnement isotopique comme indiqué sur la Fig. 3.4 (voir aussi Volume III). Le modèle repose sur le modèle de résistance linéaire de Langmuir [31], et en plus de conditions d'équilibre supposées à l'interface air/eau, on admet qu'il n'y a ni divergence, ni convergence dans la colonne d'air verticale et pas de fractionnement isotopique pendant un transport turbulent complet. Dans le modèle, le flux de vapeur est décrit en termes

équivalents à une loi d'Ohmian de telle manière que le flux de vapeur est égal au quotient de la différence de concentration (exprimée en différence d'humidité) et la résistance au transport.

Les équations de flux appropriées pour l'eau (E) et les molécules isotopiques (E_i , pour $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ ou $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$) sont alors:

$$E = (1 - h_N)/\rho \quad \text{with } \rho = \rho_M + \rho_T \quad (3.1)$$

et

$$E_i = (\alpha_{v/L} R_L - h_N R_A)/\rho_i \quad \text{avec } \rho_i = \rho_{M_i} + \rho_{T_i} \quad (3.2)$$

Les termes ρ sont les résistances appropriées comme indiquées sur la Fig. 3.4. Les indices M et T représentent respectivement les sous-couches *diffusive* et *turbulente*. L'indice A se rapporte à une atmosphère libre loin au dessus de la surface évaporante, et l'indice L au liquide (surface). $R = N_i/N$ est le rapport isotopique (N_i et N étant le nombre d'espèces isotopiques, N_i représentant l'isotope le moins abondant; pour les éléments légers, hydrogène, azote, carbone et oxygène: $N \gg N_i$); h_N est l'humidité relative, normalisée par rapport à la pression de vapeur saturante pour les conditions de température et de salinité à la surface.

La composition isotopique du flux d'évaporation est alors:

$$R_E = E_i / E = \frac{(\alpha_{v/L} R_L - h_N R_A)}{(1 - h_N) \rho_i / \rho} \quad (3.3)$$

Ecrit en valeurs δ (en remplaçant chaque R par les $(1 + \delta)$ respectifs:

$$\delta_E = \frac{\alpha_{v/L} \delta_L - h_N \delta_A + \varepsilon_{v/L} + \varepsilon_{\text{diff}}}{(1 - h_N) - \varepsilon_{\text{diff}}} \quad (3.4)$$

et approximativement

$$\delta_E \approx \frac{\delta_L - h_N \delta_A + \varepsilon_{v/L} + \varepsilon_{\text{diff}}}{1 - h_N} \quad (3.5)$$

où

$$\varepsilon_{\text{diff}} \equiv (1 - h_N) \left(1 - \frac{\rho_i}{\rho} \right) \quad (3.6)$$

(cf. $\varepsilon_{\text{diff}} \equiv -\Delta\varepsilon$ utilisé par [20])

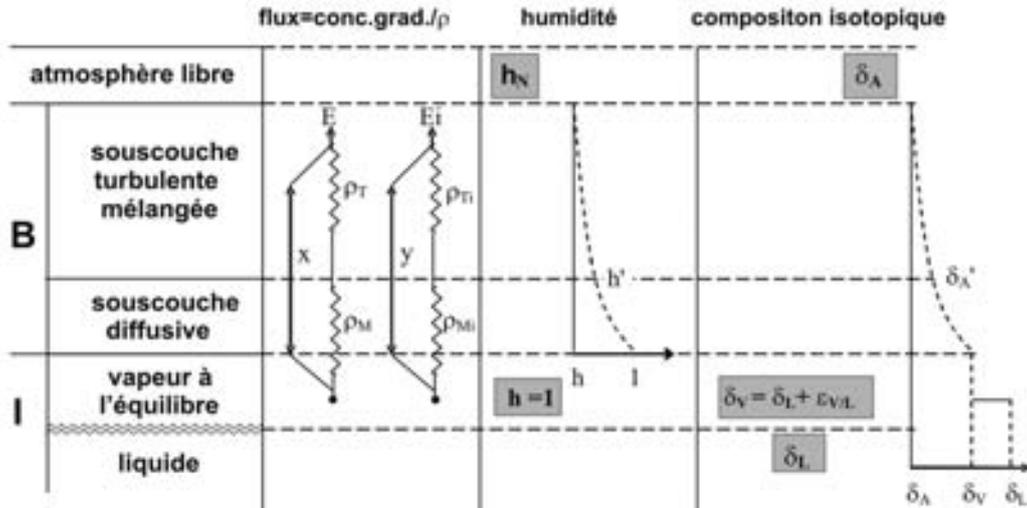


Fig. 3.4. Le modèle isotopique d'évaporation de Craig-Gordon. I et B représentent, respectivement, la zone inter-phase de surface et la couche limite de l'atmosphère; $x = 1 - h_N$, et $y = \alpha_{V/L}R_L - h_N R_A$, où h_N est l'humidité relative normalisée par rapport à la pression de vapeur saturante aux conditions de température et de salinité de l'eau de surface; δ_A' est la composition isotopique de l'humidité de l'air à la limite de la sous couche diffusive et h_N' l'humidité relative correspondante.

Le fractionnement total s'effectue en deux étapes, comme indiqué sur la Fig. 3.4:

$$\epsilon_{\text{tot}} = \epsilon_{V/L} + \epsilon_{\text{diff}} \quad (3.7)$$

Chaque ϵ est < 0 : L'ensemble du processus aboutit à un appauvrissement isotopique, aussi bien pour ^{18}O que pour ^2H .

(A l'inverse, Craig et Gordon [20] ont défini ϵ de telle manière que ses valeurs soient toujours positive).

Dans le modèle de résistance linéaire $\rho_i = \rho_{Mi} + \rho_{Ti}$ and $\rho = \rho_M + \rho_T$. Alors:

$$\frac{\rho_i}{\rho} = \frac{\rho_{Mi} + \rho_{Ti}}{\rho_M + \rho_T} = \frac{\rho_M}{\rho} \frac{\rho_{Mi}}{\rho_M} + \frac{\rho_T}{\rho} \frac{\rho_{Ti}}{\rho_T}$$

Le terme $(1 - \rho_i/\rho)$ peut alors s'écrire ainsi:

$$1 - \frac{\rho_i}{\rho} = \frac{\rho_M}{\rho} \left(1 - \frac{\rho_{Mi}}{\rho_M} \right) + \frac{\rho_T}{\rho} \left(1 - \frac{\rho_{Ti}}{\rho_T} \right)$$

Le deuxième terme, sur le côté droit, peut être éliminé si on suppose que $\rho_{Ti} = \rho_T$, ainsi, la substitution pour exprimer ϵ_{diff} donne:

$$\epsilon_{\text{diff}} = (1 - h_N) \left[\frac{\rho_M}{\rho} \left(1 - \frac{\rho_{Mi}}{\rho_M} \right) \right]$$

Comme discuté plus haut, $\rho_M \propto D_m^{-1}$ pour une couche d'air stagnante, où D_m est la diffusivité moléculaire de l'eau dans l'air. Pour une interface rugueuse, sous des conditions de vent fort (turbulent), on aura $\rho_M \propto D_m^{-1/2}$ et à une vitesse de vent plus modérée un intermédiaire entre $D_m^{-1/3}$ et $D_m^{-2/2}$. En conséquence,

$$\left(1 - \frac{\rho_{Mi}}{\rho_M} \right)$$

peut être écrit sous la forme

$$\left(1 - \frac{D_m^n}{D_{mi}^n} \right), \text{ où } \frac{1}{2} < n \leq 1.$$

Dans la mesure où

$$\left(1 - \frac{D_m}{D_{mi}} \right) = \Delta_{\text{diff}} \text{ est un très petit nombre}$$

$$\left(1 - \frac{D_m^n}{D_{mi}^n} \right) \approx n \left(1 - \frac{D_m}{D_{mi}} \right) = n \Delta_{\text{diff}}$$

$C_m = D_{mi}/D_m - 1$, de sorte que: $\Delta_{\text{diff}} \equiv 1/(1+C_m)$; $C_m > 0$, tandis qu'ici $\Delta_{\text{diff}} < 0$, cohérent avec $\epsilon_{\text{diff}} < 0$) cf. [20].

Par ailleurs, en définissant

$$\frac{\rho_M}{\rho} \equiv \Theta$$

le fractionnement diffusif $\varepsilon_{\text{diff}}$ s'exprime ainsi:

$$\varepsilon_{\text{diff}} = n \Theta (1 - h_N) \Delta_{\text{diff}} \quad (3.8)$$

(Parce que le coefficient de diffusion de la légère/abondante molécule est le plus fort, $\varepsilon_{\text{diff}} < 0$, (comme indiqué plus haut).

Le terme de pondération qui, comme indiqué sur la Fig. 3.4 est donné par $\Theta = (1 - h_N')/(1 - h_N)$, peut être pris égal à 1 pour un petit volume d'eau dont l'évaporation ne change pas l'humidité ambiante de manière significative [32]. Toutefois, on a montré que Θ avait une valeur proche de 0,88 pour les grands lacs nord-américains [33] et une valeur proche de 0,5 pour l'évaporation dans la partie est de la méditerranée [34]. Cette valeur $\Theta = 0,5$ apparaît comme une valeur limite pour de grands volumes d'eaux.

Pour un corps d'eau ouvert, sous des conditions naturelles, une valeur de $n = 1/2$ paraît la plus appropriée. Par opposition, dans le cas d'une évaporation d'eau à travers une couche d'air stagnante, comme par exemple au niveau des sols [35] ou des feuilles [36] une valeur de $n \sim 1$ s'ajuste bien aux données. Le rapport des diffusivités moléculaires dans l'air, des paires $\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$ et $^{18}\text{H}_2\text{O}/^{16}\text{H}_2\text{O}$, a été déterminé par [18] comme $(D_1/D_2)_m = 0,9723$ et $0,9755$, respectivement (partie 2.2.3), de telle sorte que pour ^{18}O : $^{18}\Delta_{\text{diff}} = -28,5\%$ et pour ^2H : $^2\Delta_{\text{diff}} = -25,1\%$.

La Fig. 3.3 montre d'une manière schématique les relations ($^{18}\delta$, $^2\delta$) au cours de ce processus. δ_E et δ_L définissent une droite appelée *droite d'évaporation* (DE) dont la pente est donnée par:

$$S_E = \frac{h_N(^2\delta_A - ^2\delta_L) - ^2\varepsilon_{\text{tot}}}{h_N(^{18}\delta_A - ^{18}\delta_L) - ^{18}\varepsilon_{\text{tot}}} \quad (3.9)$$

Comme indiqué sur la Fig. 3.3, l'eau initiale, l'humidité évaporée et le liquide restant (comme l'eau des lacs, l'eau de la surface des océans, ou l'eau des sols) se situent toutes sur cette droite, ce qui paraît évident en considérant les éléments de bilan.

L'humidité, la composition isotopique de la vapeur, et les fractionnements $\varepsilon_{L/V}$ and $\varepsilon_{\text{diff}}$ — qui alternativement, dépendent respectivement de

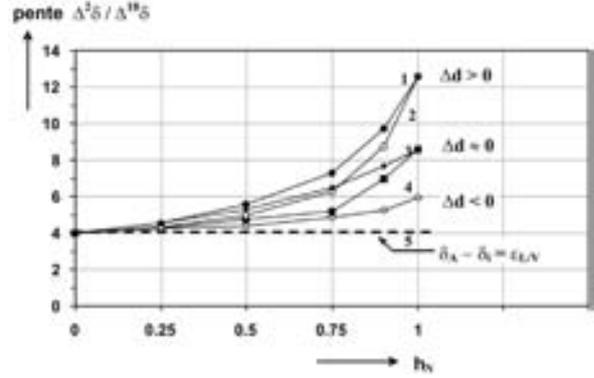


Fig. 3.5. Pentes des droites d'évaporation pour un volume d'eau ouvert, en fonction de l'humidité ambiante, pour un certain nombre d'hypothèses concernant cette humidité. Les calculs reposent sur une composition isotopique du corps d'eau de $^{18}\delta_o = -5\%$ et $^2\delta_o = -30\%$; l'excès-d = 10% et la température 20°C . La ligne en tirets représente la condition isotopique d'équilibre entre l'eau et la vapeur ambiante, qui à cette température donne une différence de $\Delta d = -0,8\%$ entre les valeurs de l'eau et de la vapeur δ (voir tableau 3.1). Ligne 1: l'humidité provient du produit évaporé avec $\Delta d = +18\%$; ligne 2: données pour un mélange d'humidité ambiante et évaporée avec $\Delta d = +10\%$; ligne 3: $\delta_A = \delta_o$ et $\Delta d = 0\%$; ligne 4: $\delta_A = \delta_o + \varepsilon_{V/L}$ et $\Delta d = -2,8\%$; ligne 5: $\delta_A = \delta_o$ et l'humidité de l'air est en équilibre avec l'eau de l'Océan à 20°C et $\Delta d = -10,8\%$.

la température et du mécanisme — déterminent la pente, comme indiqué sur la Fig. 3.5. Un cas particulier se présente lorsque δ_L et δ_A sont en équilibre isotopique, à la fois pour l'isotope de l'oxygène et de l'hydrogène, auquel cas, S_E est indépendant de h_N :

$$S_E^* = \left(\varepsilon_{V/L} + n \Theta ^2\Delta_{\text{diff}} \right) / \left(^{18}\varepsilon_{V/L} + n \Theta ^{18}\Delta_{\text{diff}} \right) \quad (3.10)$$

Cette pente est $S_E^* = 3,82$ quand $\Theta = 1$, $n = 0,5$ et $\varepsilon_{V/L}$ est donné dans le tableau 3.1. Elle est plus faible dans le cas d'une couche limite stagnante; quand $n = 1$ on calcule une pente d'équilibre $S_E^* = 2,72$. Si $\Theta < 1$ la pente de la droite d'évaporation appropriée va augmenter, lorsque $\delta_L - \delta_A > \varepsilon_{L/V}$

Le modèle Craig-Gordon ne fonctionne pas dans le cas où l'évaporation des gouttes et de l'eau pulvérisée participe au flux d'évaporation. δ_E est le terme (isotopique) source pour l'humidité atmosphérique. C'est seulement sous des conditions très particulières, à savoir si $\delta_A = \delta_L + \varepsilon_{V/L} + \varepsilon_{\text{diff}}$, que $\delta_E = \delta_A$. Plus habituellement, comme indiqué sur la Fig. 3.3, Le

produit évaporé diffère de la composition isotopique de l'air ambiant, de telle sorte que sont apport modifie la composition isotopique de l'humidité atmosphérique, augmentant généralement l'excès en deutérium. En même temps, la composition isotopique des eaux qui s'évaporent change aussi, augmentant la concentration en isotopes lourds dans le liquide résiduel. Le degré de cet enrichissement dépend de l'importance du flux d'évaporation par rapport à la quantité d'eau en train de s'évaporer, et de la nature du système, ouvert ou fermé (voir plus loin, Volume III sur les Eaux de Surface).

3.2.2. LE CAS D'UN MÉLANGE INCOMPLET DU RÉSERVOIR LIQUIDE

Les formules proposés ci-dessus peuvent être appliquées pour un volume d'eau bien mélangé (homogène), où en permanence $\delta_{L,surface} = \delta_{L,ensemble}$. Ceci n'est pas forcément vrai pour un corps d'eau en système ouvert en l'absence de vent, ou pour de l'eau en train de s'évaporer d'un milieu poreux, par ex. le sol. Le mélange incomplet va alors provoquer un enrichissement en isotope lourd de l'eau de surface par rapport à l'ensemble de l'eau, et la mise en place d'un gradient de concentration dans la couche limite du liquide, qui s'oppose au fractionnement dans l'air au dessus.

Dans le modèle de Craig-Gordon ceci doit être pris en compte en introduisant une résistance supplémentaire ρ_L . Son amplitude maximum a été estimée à $\rho_L/\rho = 0,2$ [37].

Si on suppose une épaisseur constante de la couche de surface, le flux peut s'exprimer ainsi:

$$E_i = ER_L - \frac{R_s - R_L}{\rho_L}$$

En remplaçant ceci dans l'Eq. 3.3 (en notant que R_L doit être remplacé par R_s , la composition isotopique de la couche de surface):

$$E_i = [\alpha_{v/L} R_L (1 + E\rho_L) - h_N R_A] / (\rho_{Ai} + \alpha_{v/L} \rho_L)$$

De manière que

$$\frac{d \ln R_L}{d \ln N} = \frac{h_N (R_L - R_A) / R_L - \epsilon_{v/L} - \epsilon_{diff}}{(1 - h_N) - \epsilon_{diff} + \alpha_{v/L} E \rho_L} \quad (3.11)$$

identique à

$$\frac{d \ln R_L}{d \ln N} = \frac{h_N (R_L - R_A) / R_L - \epsilon_{v/L} - \epsilon_{diff}}{(1 - h_N) - \epsilon_{diff}} \quad (3.12)$$

s'il n'y a pas de résistance du liquide.

Evidemment, lorsque $\rho_L \neq 0$ la modification isotopique est ralentie.

3.3. NUAGES ET PRÉCIPITATION

3.3.1. PROCESSUS À L'INTÉRIEUR DU NUAGE

La formation des précipitations fait suite à l'élévation d'une masse d'air (cause dynamique ou orographique). Suite à l'expansion adiabatique, la masse d'air se refroidit jusqu'à atteindre le point de rosée. Si des noyaux de condensation appropriés sont présents, des gouttes se forment dans le nuage. On pense qu'elles ont la composition isotopique de l'humidité dans la partie chaude du nuage du fait d'un échange qui a lieu entre les gouttes et l'humidité de l'air. Dans la partie froide du nuage, un fractionnement isotopique supplémentaire se produit du fait de la diffusion des molécules vapeur vers les particules de glace [38] Ceci peut se maintenir dans les éléments gelés du nuage qui ne sont pas soumis à l'échange isotopique. Quand les gouttes s'agglomèrent et commencent à tomber vers le sol au contact de l'air qui s'élève, un échange isotopique se produit, qui augmente le fractionnement entre les phases liquide et gazeuse. Beaucoup d'auteurs ont modélisé les nuages comme une colonne de distillation verticale à plusieurs niveaux [39, 25, 40] a trouvé que le gradient vertical de la composition isotopique dans le nuage pouvait être plutôt bien décrit par une loi de Rayleigh idéale (Chapitre 2). Dans les niveaux supérieurs du nuage l'appauvrissement en isotopes lourds devient extrême, et des valeurs de $^2\delta \sim -450\%$ ont été mesurées au sommet de la troposphère [41]. Seule la neige ou la grêle gardent une mémoire de la composition isotopique de la couche d'air supérieure, et la grêle est utilisée comme une sonde de la structure intérieure du nuage [42–45]. La composition isotopique des cristaux de grêle dans les différentes couches peut être comparée au profil isotopique vertical prédit par la loi de Rayleigh (Volume I et partie 3.1.5.1).

Pour autant que la composition isotopique de l'air sous le nuage lui-même est concernée, tous ces modèles conduisent à la conclusion que la pluie est proche de l'équilibre avec l'humidité de l'air de surface. Ceci a été confirmé, au sol, par l'échantillonnage simultané de l'humidité de l'air près de la surface et les précipitations [46–48, 24].

3.3.2. INTERACTION ENTRE LES GOUTTES DE PLUIE ET L'HUMIDITÉ AMBIANTE

Une observation plus détaillée des systèmes météorologiques en train de précipiter, montre que l'image simplifiée exprimée plus haut nécessite quelques précisions. Premièrement, il est évident que l'équilibration sera plus ou moins forte en fonction de la taille des gouttes dans le nuage. De plus, au cours de la chute des gouttes sous la base du nuage (où l'air est sous saturé) une évaporation intervient, provoquant un enrichissement en isotopes lourds. Le degré d'enrichissement est fonction de la taille des gouttes, et ainsi de l'intensité de la pluie. Un autre facteur à considérer est la présence de courant d'air descendant depuis des niveaux plus élevés, dans ou en dehors du nuage, qui apportera un signal isotopique négatif. Les immenses nuages tropicaux associés à la Zone intertropicale de convergence (ZITC) représentent un cas extrême [49].

L'échange de molécules d'eau entre une goutte liquide et l'eau de la vapeur ambiante aboutit à un équilibre isotopiques dans le cas où l'air est saturé par rapport au liquide à la température donnée. L'évaporation ou la condensation de l'eau intervient lorsque l'air est respectivement sous-saturé ou sursaturé, par rapport à la pression de vapeur saturante, accompagnée par le fractionnement isotopique caractéristique de ces processus. Une fois que l'équilibre est établi, un échange dynamique de molécules se poursuit, ne conduisant pas à une modification notable.

La cinétique du processus d'échange comporte peu d'étapes: un processus très rapide juste à la surface du liquide, et des processus plus lents de mélange diffusif dans l'air et la masse liquide, contrôlés par les courants convectifs et la turbulence dans ces deux milieux. La situation d'une goutte tombant dans l'air, accompagnée par les

TABLEAU 3.2. TEMPS ET DISTANCE DE RELAXATION POUR LE PROCESSUS D'ÉCHANGE ENTRE LES GOUTTES QUI TOMBENT ET L'HUMIDITÉ DE L'AIR AMBIANT.

Rayons des gouttes (cm)	Distance de Relaxation (m)	Temps de relaxation (sec)
0,01	5,1	7,1
0,05	370	92,5
0,10	1600	246

courants qu'elle engendre, augmente l'efficacité de ces deux derniers processus.

L'ensemble des cinétiques du processus d'échange, comme tous les processus d'échange, suit des cinétiques de premier ordre et peut ainsi être caractérisé par une demie vie ou un temps de relaxation, i.e. le temps nécessaire pour atteindre la moitié de l'état final d'équilibre. Dans le cas de gouttes d'eau en train de tomber, la taille des gouttes est un paramètre déterminant, dans la mesure où il affecte à la fois la vitesse de chute et la taille du réservoir d'eau concerné. Pour des gouttes tombant à des vitesses de chute libre terminale (à 10°C) les données fournies dans le tableau 3.2 peuvent servir de guide [50, 51]. Quand l'air ambiant est sous-saturé, l'évaporation des gouttes se produit. Il s'en suit un enrichissement isotopique de l'eau en phase liquide, habituellement le long des droites d'évaporation ($^{18}\delta$, $^2\delta$) avec des pentes inférieures à 8, provoquant un déplacement de l'excès en deutérium. Les échantillons de pluie ne représentent alors pas nécessairement la composition dans le nuage. [50] a calculé que seules les averses les plus fortes, plus de 10 mm/heure, représentent la composition relativement non modifiée de la précipitation à la base du nuage, quand il se situe à une altitude d'environ 1000 m au dessus du sol.

L'échange et l'évaporation des gouttes au cours de leur chute est probablement un facteur important dans la mesure où dans les régions les plus arides les Droites des Eaux Météoriques Locales montrent une pente inférieure à 8. Cet effet peut également expliquer la corrélation observée entre la taille des gouttes et l'appauvrissement de leur concentration en ^2H [52], et est responsable, en

partie, de l'effet de masse discuté dans la partie 4.5.

3.3.3 EVOLUTION DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DURANT UNE AVERSE

L'évolution de la composition isotopique au cours d'une averse peut revêtir différentes formes, et se trouve intimement liée au schéma synoptique. Il n'y a pas encore assez de données pour caractériser complètement l'évolution isotopique à très court terme au cours d'un orage ou entre des événements pluvieux. De telles variations couvrent une large échelle de valeurs de δ , certaines fois jusqu'à environ 10‰ en $^{18}\delta$. Les premières études [53–55] indiquaient des différences entre les pluies issues de fronts chauds ascendants et celles de fronts froids et leurs nuages d'orage associés. Ces études ont également montré que la partie initiale de la plupart des averses est enrichie en isotopes lourds, du fait d'une évaporation partielle des gouttes de pluie au cours de leur chute dans l'air. Des études plus récentes [56–61] indiquent que ces variations reflètent surtout la source de la vapeur et son histoire dans le nuage, et seulement pour une petite part l'intensité de la pluie locale. Toutefois, les très fortes pluies tropicales, associées à la ZITC et ses nuages à grand développement vertical, constituent une exception à cette règle, quand on observe des valeurs très appauvries à la période de pointe de l'averse [24] Quelques

tendances isotopiques typiques sont montrées sur la Fig. 4.7.

3.4. EAU DE MER ET ATMOSPHÈRE MARINE

Comme attendu, les eaux de surface des océans sont légèrement enrichies en isotopes lourds dans ces zones où $E/P > 1$, tandis que dans les estuaires et les régions polaires les valeurs du δ deviennent légèrement négatives. Les plus forts enrichissements sont observés dans les bassins évaporatoires comme la Mer Rouge ou la Méditerranée, où les valeurs s'élèvent jusqu'à $^{18}\delta = +2\text{‰}$ [62, 63].

Les valeurs de $^{18}\delta$ et $^2\delta$ sont habituellement bien corrélées entre elles ainsi qu'avec la salinité. $\Delta^2\delta/\Delta^{18}\delta$ correspond à 7,5, 6,5 et 6,0 respectivement pour le Pacifique Nord, l'Atlantique Nord [20, 64] et la Mer Rouge [62].

La mer méditerranée est une exception, montrant des valeurs avec des écarts relativement importants en $^{18}\delta$, avec un accroissement non proportionnel, en $^2\delta$ ($= 8 \pm 1\text{‰}$) [34]. La modification de la composition en isotope stable des eaux de surface résulte du processus d'interaction air-mer qui détermine la valeur de δ_E d'une part et d'autre part la valeur de δ des précipitations (et ruissellement). Cette dernière équilibre plus ou moins le flux d'évaporation.

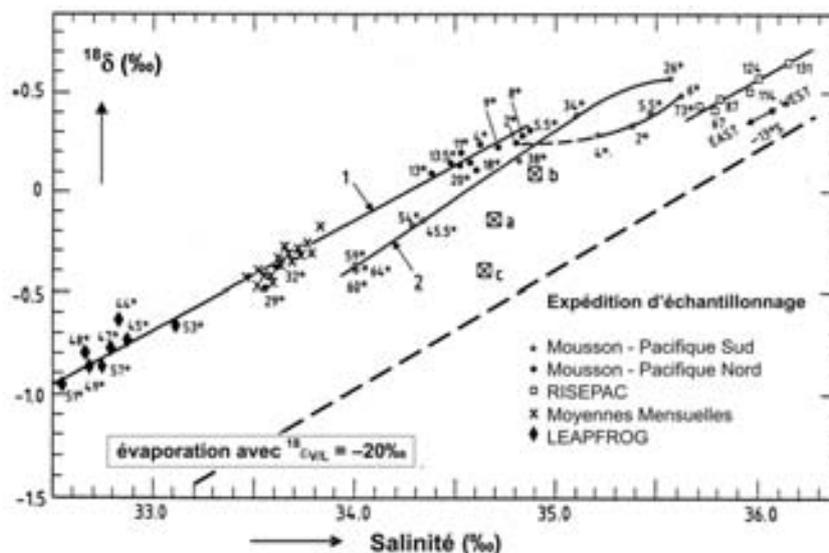


Fig. 3.6. Composition isotopique des eaux de la surface des océans en fonction de la salinité, la latitude, pour quelques stations [20] Si l'eau de mer était en train de s'évaporer avec un fractionnement isotopique ^{18}O de -20‰ , la relation entre $^{18}\delta$ et la salinité correspondrait à la pente indiquée sur la droite en trait plein.

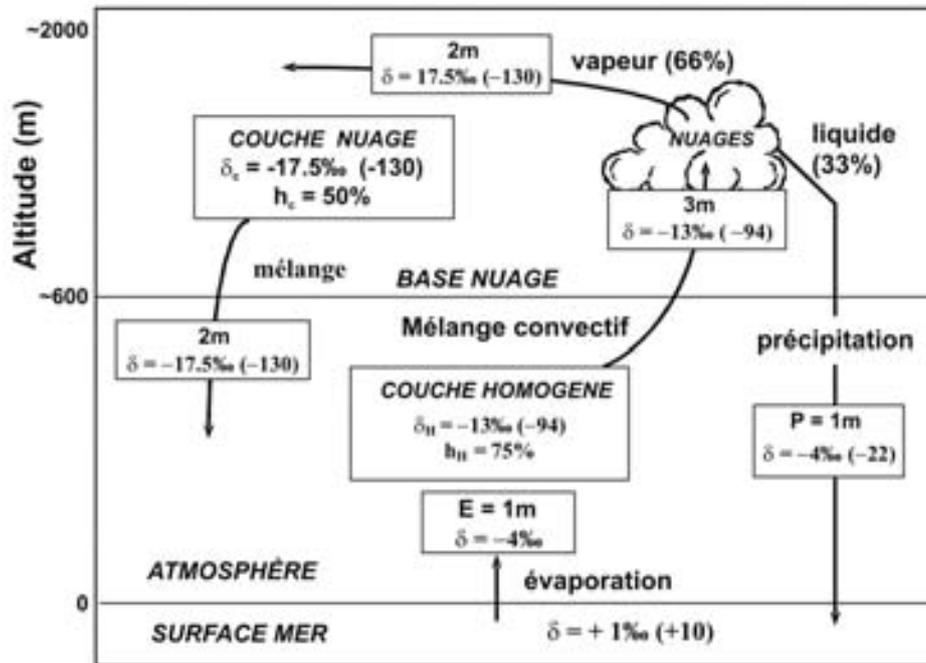


Fig. 3.7. Le modèle isotopique sur l'atmosphère marine de [20]. Les valeurs δ se rapportent à $^{18}\delta$; $^{2}\delta$ est indiqué entre parenthèses. Les flux de transport d'eau sont donnés en quantité équivalente d'eau liquide en mètres/an.

La corrélation avec la salinité est indiquée sur la Fig. 3.6. Cette figure comprend également une droite indiquant la pente de $^{18}\delta$ par rapport à S pour le cas où la mer s'évapore avec un fractionnement en isotope de l'oxygène $^{18}\epsilon = -20\text{‰}$.

Il y a très peu de mesures directes de la composition isotopique de l'humidité atmosphérique marine. [20] décrivent deux profils échantillonnés sur un mât élevé au dessus de la surface sur un profil Sud-Nord dans le Pacifique nord (Expédition Mousson) sur un transect Est-Ouest le long de la latitude 20°N (Expédition Zephyrus) dans l'Atlantique. Dans les deux cas, la valeur $^{18}\delta$ de la vapeur collectée se situait entre $-10,5\text{‰}$ to -14‰ , qui est appauvrie de 3 à 4‰ par rapport à la valeur attendue pour un équilibre avec les eaux de surface.

Le fait que la vapeur marine n'est ni constituée simplement par le flux d'évaporation de l'océan, ni en équilibre local avec la surface de l'eau océanique a été expliqué à l'échelle globale comme indiqué sur la Fig. 3.7.

Du fait de la rareté des données sur la vapeur on essaye généralement de déduire la composition

isotopique de l'humidité atmosphérique, des données sur les précipitations, en supposant un équilibre isotopique entre les deux. A la différence du cas des zones continentales où le fait qu'un tel équilibre est assez bien établi [46–48], on ne peut pas utiliser cela de manière aussi stricte sur les océans qui sont une source de vapeur, de telle sorte qu'un gradient vertical à partir de la surface doit exister. Une différence systématique dans la composition isotopique de la vapeur échantillonnée sur le pont (20,35 m) et en haut du mât (27,9 m) a été observée lors de la croisière, en 1995, sur la mer méditerranée par le RV METEOR.

3.5. L'ATMOSPHÈRE CONTINENTALE

3.5.1. LE REGIME DE RAYLEIGH

Plus les eaux météoriques sont éloignées de leur source, plus elles sont appauvries en isotopes lourds. Comme cela est indiqué dans la partie 3.2, ce qu'on appelle les *effets d'altitude*, de *latitude* et de *distance à la côte*, ont été identifiés par [21]. Tous ces effets sont, à la base, reliés à la condensation de l'humidité par refroidissement des mas-

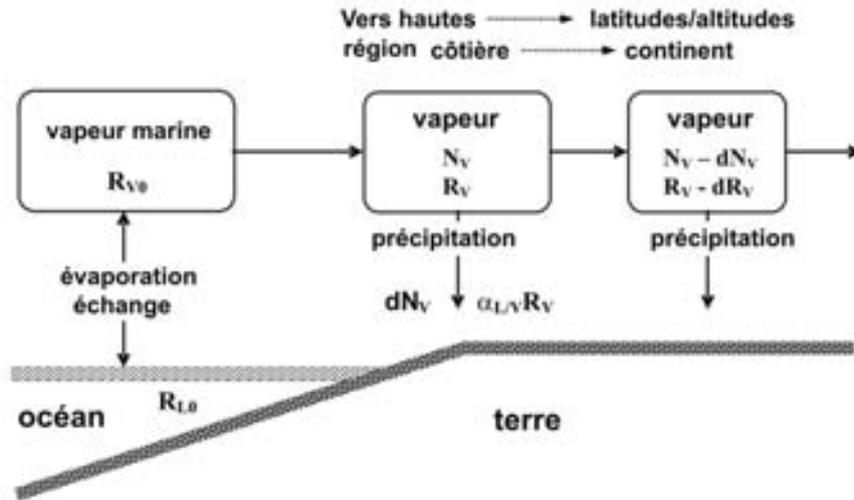


Fig. 3.8. Représentation schématique d'un modèle de Rayleigh simplifié (sans recyclage) appliqué à l'océan et les précipitations globales. La vapeur d'eau issue des régions océaniques avec forte évaporation se déplace vers les hautes latitudes et altitudes avec des températures plus basses. La vapeur condense progressivement et perd $H_2^{18}O$ plus rapidement que $H_2^{16}O$, à cause du fractionnement isotopique, entraînant un appauvrissement à la fois en ^{18}O et 2H de la vapeur résiduelle et aussi des dernières précipitations.

ses d'air et la corrélation avec la température apparaît vraiment comme le principal facteur.

Le scénario conventionnel prévoit que, lorsque la masse d'air se refroidit, la précipitation se forme en équilibre isotopique avec la vapeur. A l'équilibre thermodynamique entre la vapeur et l'eau, cette dernière possède une teneur plus élevée en ^{18}O et 2H . Ainsi, la vapeur résiduelle est, de manière continue et ainsi progressivement, appauvrie en isotope lourd. La Fig. 3.8 présente le modèle simple pour ce processus. N_v est le nombre de molécules d'eau, très voisin de celui des molécules abondantes isotopiquement plus légères; R_v est le rapport des molécules isotopiques $^2H/^1H$ ou $^{18}O/^{16}O$.

Quand dN_v molécules sont déplacées avec un facteur de fractionnement associé $\alpha_{L/V}$ ($=1/\alpha_{V/L}$), le bilan de l'isotope rare pour la vapeur transportée, s'écrit ainsi:

$$R_v N_v = (R_v - dR_v)(N_v - dN_v) + (\alpha_{L/V}/R_v)dN_v \quad (3.13)$$

Débouchant sur:

$$dR_v/R_v = (\alpha_{L/V} - 1)(dN_v/N_v)$$

et, si nous supposons que le nombre de molécules isotopiquement légères, N_v , est égal à la quantité

totale des molécules, la solution pour cette équation est:

$$dR_v/R_v = (\alpha_{L/V} - 1)(dN_v/N_v) \quad (3.14)$$

Où l'exposant « $_0$ » se rapporte aux conditions initiales, i.e. la région d'origine de la vapeur d'eau.

Pour un refroidissement isobarique, l'évolution de la quantité de vapeur est pris égal au changement relatif de la pression de vapeur saturante p_v :

$$dN_v/N_v = dp_v/p_v$$

La relation entre la pression de vapeur et la température pour un processus isobarique de condensation est présentée plus loin, par la loi de Clausius Clapeyron:

$$p_v = C \exp(-D/T) \quad (3.15)$$

où L = chaleur molaire d'évaporation = $44,4 \times 10^3$ J/mole

G = constante de gaz = $8,3$ J/Kmole

$D = L/G = 5349$ K

T = température absolue = $t(^{\circ}C) + 273,15$ K

C = constante pour l'eau (valeur ici hors de propos)

Partant de là nous avons:

$$dN_v/N_v = (D/T^2)dT$$

ou:

$$N_v/N_{v0} = p_v/p_{v0} = \exp D(1/T_0 - 1/T)$$

De telle sorte que

$$R_v/R_{v0} = \exp\{-D(1/T - 1/T_0)(\alpha_{LV} - 1)\} \quad (3.16)$$

ou T représente la température de la station d'échantillonnage, T_0 de la région d'origine de la vapeur d'eau.

Pour représenter l'influence de la température sur le fractionnement entre la vapeur et le liquide, nous choisissons l'équation exponentielle (cf. Volume I, partie 4.4):

$$\alpha_{LV} = A \exp(B/T) = 0,9845 \exp(7,430/T) \quad (3.17)$$

(ajustement exponentiel proposé à partir des données par [12].

L'utilisation de cette relation avec la température est un perfectionnement du calcul de [21], qui utilise une valeur moyenne $^{18}\alpha$ à partir de l'écart de température entre la région d'origine et la zone des précipitations.

Le rapport isotopique d'une précipitation condensant à partir de la vapeur d'eau atmosphérique est: $R_L = \alpha_{LV}R_v$ où α_{LV} est déterminé par la température de condensation ou plutôt la température à la base du nuage. En combinant les Eqs. 3.16, 3.17 et la valeur de

$$R_{v0} = R_{VSMOW}(1 + ^{18}\delta_{v0}) \text{ avec } ^{18}\delta_{v0} = -12\text{‰}$$

(Sect. 3.5) et en considérant que $R_{L0} = R_{VSMOW}$

on obtient:

$$\delta_{\text{préc. à temp } t} = \delta_L = \alpha_{LV} \frac{R_v}{R_{v0}} \frac{R_{v0}}{R_{L0}} - 1 \quad (3.18)$$

Cette équation nous permet de calculer les courbes des valeurs de $^{18}\delta$ en fonction de la température (Fig. 3.8), ce qui doit être comparé avec les variations observées des valeurs moyennes annuelles de $^{18}\delta$ avec la latitude (partie 4.1). Bien sûr, le modèle est trop simple, car on suppose que toute la vapeur provient des régions voisines de l'équateur thermique, et toute l'évaporation sur l'océan aux plus hautes latitudes est négligée.

En utilisant les équations ci-dessus, la thermo-dépendance de l'effet de latitude se situe entre 0,8‰/°C à 0°C et +0,5‰/°C à 20°C (Fig. 3.8).

L'applicabilité de la relation de Rayleigh repose sur le fait que l'échange isotopique entre les gouttes qui tombent et l'air ascendant dans le nuage, produisant des précipitations qui «oublie» pour l'essentiel la signature isotopique des valeurs très appauvries imprimées par les processus dans le nuage, établit un équilibre isotopique avec l'air ambiant [51]. Ainsi, en bonne approximation, l'appauvrissement de la composition isotopique des précipitations se corrèle bien avec la température au sol, comme l'on montré [21, 23], ou plus précisément avec la température à la base du nuage [57]. Le résultat doit être comparé avec les valeurs observées comme cela est montré dans la partie 4.2.

Ce scénario simple qui généralement reproduit plutôt bien les données, est modifié sous des circonstances exceptionnelles, à savoir:

- (1) Dans le cas où la neige ou la grêle atteint le sol; l'échange isotopique entre l'humidité de l'air et la précipitation n'intervient alors plus, avec pour résultat une précipitation plus appauvrie que lors d'une situation d'équilibre. De plus, souvent, la précipitation solide montre des valeurs plus fortes de d du fait de la condensa-

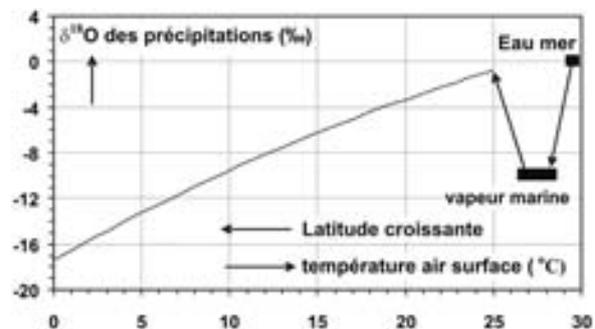


Fig. 3.9. Resultat du calcul de l'influence de la température dans l'effet de latitude selon le modèle simplifié de la Fig. 3.8 et l'Eq. 3.18 ($^{18}R_{v0}/^{18}R_{L0}$ est égal à 0,99, i.e. $^{18}\delta$ de la vapeur marine d'origine = -10‰, et la température d'évaporation = 25°C). Le coté droit du dessin se rapporte à la formation de vapeur d'eau à partir de l'eau de mer et la condensation ultérieure formant les précipitations.

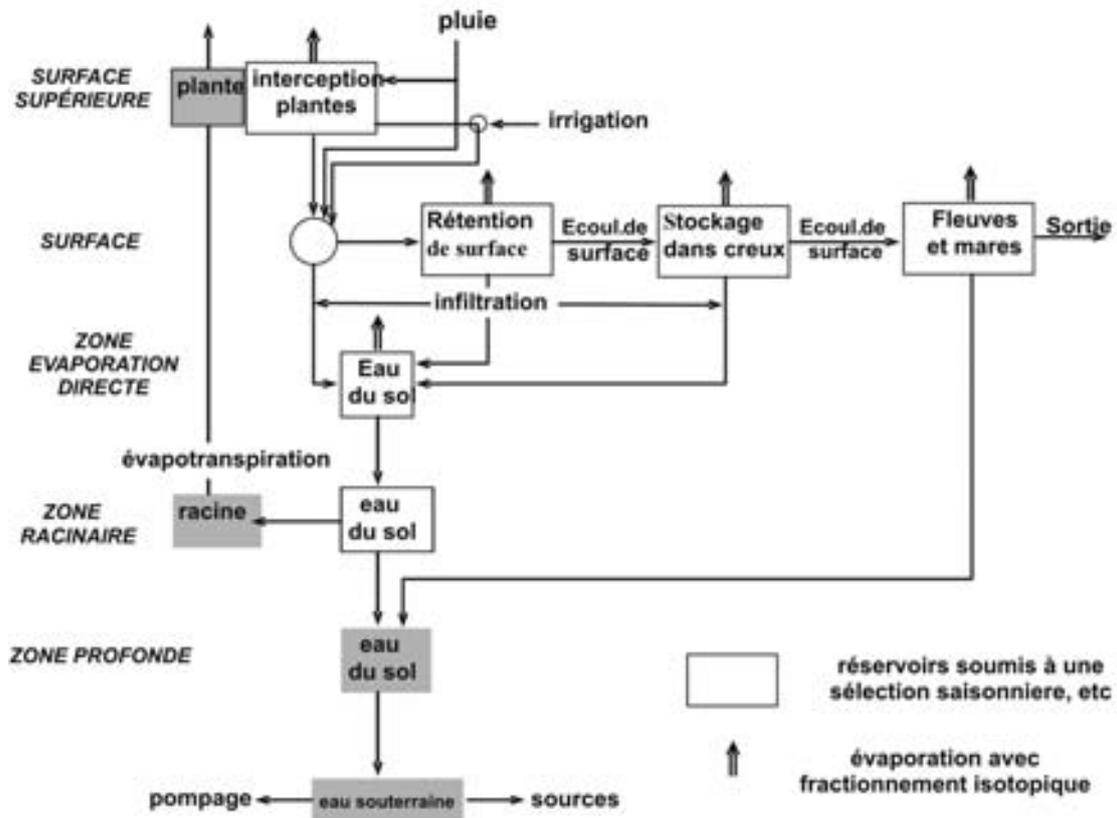


Fig. 3.10. Schéma de l'interface atmosphère/surface de la terre, d'après [65]. Le retour de l'eau dans l'atmosphère se compose de trois flux: 1. L'évaporation à partir des volumes d'eau libre avec fractionnement isotopique; 2. La transpiration à partir des plantes sans fractionnement isotopique; 3. Une évapotranspiration périodique à partir des réservoirs où existent une sélection saisonnière ou liée aux quantités de pluie (voir aussi partie 3.1.5.3).

tion en situation de non équilibre au cours de la croissance des particules de glace [38];

- (2) dans le cas d'une précipitation issue d'un système fortement convectif (nuages d'orage, fronts froids et nuages tropicaux associés à la ZITC) qui sont caractérisés par de forts courants d'air locaux descendant. En conséquence, les gouttes de pluie ne réagissent pas avec un échantillon moyen de l'air ambiant, mais seulement avec une portion de l'air à l'intérieur du nuage.

Dans ces deux cas la valeur isotopique dans la précipitation est plus appauvrie que pour une précipitation à l'équilibre véritable. Dans ces situations le fractionnement isotopique lors de la formation des gouttes dans le nuage est moins effectif que le processus de Rayleigh lui-même, limitant l'éten-

due de l'appauvrissement isotopique, en fonction du «rain out».

Les droites des eaux météoriques discutées jusqu'ici, qui par essence sont des droites de Rayleigh, décrivent évidemment un ensemble de données distribué spatialement, représentant l'évolution d'une masse d'air particulière en train de précipiter. Elles peuvent aussi s'appliquer à différentes masses d'air avec des propriétés initiales similaires (teneur en eau, température et δ_{v0}), formées sous des situations comparables.

3.5.2. ÉVAPORATION ET TRANSPIRATION; RECYCLAGE DE L'HUMIDITÉ SUR LE CONTINENT

Quand la pluie tombe sur le sol, elle se partage entre les mares d'eau stagnantes, les écoulements

de surface et l'infiltration dans le sol. Comme indiqué sur la Fig. 3.10, une partie de l'eau météorique regagne l'atmosphère par évaporation directe ou par transpiration à partir du couvert végétal. Et même, une partie de l'évaporation intervient déjà lorsque les gouttes de pluie tombent sur le sol, au dessous de la base du nuage.

La plus grande part du flux d'évapotranspiration a pour origine la transpiration de la couverture végétale, avec l'évaporation de l'eau interceptée par la canopée qui intervient pour une part importante, jusqu'à 35% de la pluie de la forêt tropicale [66]. La quantité totale de l'eau réévaluée à partir des plantes, du sol et des eaux libres intervient dans la plupart des cas pour près de 50% des précipitations et approche 100% en zone aride. Globalement, en moyenne, l'humidité est recyclée 1,5 fois sur les continents. A la différence des eaux transpirées, l'évaporation à partir d'un volume d'eau libre ne restaure pas la composition isotopique de l'humidité ambiante, dans la mesure où $\delta_E \neq \delta_p$. Par ailleurs, elle change l'excès en deutérium de l'eau atmosphérique, comme expliqué plus loin. Cependant, l'assèchement complet d'un volume d'eau de surface, ou d'un lac terminal en régime hydrologique permanent, restitue toute la précipitation à l'atmosphère, de telle sorte que la composition isotopique reste inchangée.

D'un point de vue isotopique, le flux de transpiration, pour l'essentiel, ne fractionne pas (voir Volume I, partie 4.4.3), de telle manière que l'apport supplémentaire de l'eau transpirée restitue l'humidité perdue par précipitation sans changer la composition isotopique. Cependant, dans la mesure où le flux de transpiration utilise les eaux du sol sur la base d'une sélectivité saisonnière, et où on a généralement un grand cycle saisonnier pour la composition isotopique des précipitations, on trouvera une valeur différente de la moyenne annuelle, du fait de l'utilisation sélective d'une partie de la pluie (partie 3.5.3).

L'expression de la composition isotopique de l'eau évaporée, donnée dans l'Eq. 3.5, dépend, parmi d'autres facteurs, de la composition du volume d'eau qui s'évapore. La valeur de δ_E sur le graphe δ^2 vs $^{18}\delta$ est habituellement située au dessus de la DEM, dans une position dépendant du degré d'enrichissement des eaux de surface résiduelles par rapport aux conditions initiales.

Comme indiqué sur la Fig. 3.3, quand la composition isotopique des eaux résiduelles est de plus en plus déplacée par rapport à celle de la valeur initiale (précipitation), on peut observer que la composition isotopique du flux en direction de l'atmosphère (δ_E) avoisine celle du débit entrant (δ_{in}) et sous des conditions de lac terminal, quand $\delta_E = \delta_{in}$, des considérations de bilan imposent que $\delta_E = \delta_{in}$. Ainsi, paradoxalement, au moment où l'effet sur la composition isotopique du lac est maximum, l'effet du flux d'évaporation sur la composition isotopique de l'humidité de l'air se dissipe.

En écrivant l'Eq. 3.6 pour les isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène, et en se souvenant que

$$d = 2\delta - 8 \times ^{18}\delta$$

nous obtenons pour d_E , la valeur de l'excès en deutérium pour le flux d'évaporation, l'expression suivante:

$$\begin{aligned} d_E &= \left\{ d_w - h_N d_A - ({}^2\epsilon_{L/V} - 8^{18}\epsilon_{L/V}) \right. \\ &\quad \left. - ({}^2\epsilon_{diff} - 8^{18}\epsilon_{diff}) \right\} / (1 - h_N) = \\ &= \frac{d_w - h_N d_A - ({}^2\epsilon_{L/V} - 8^{18}\epsilon_{L/V})}{1 - h_N} - n\theta ({}^2\Delta_m - 8^{18}\Delta_m) \end{aligned} \quad (3.19)$$

où d_E , d_w et d_A sont respectivement les valeurs de l'excès en deutérium du flux d'évaporation, de l'eau de surface et de l'humidité atmosphérique.

Le terme $({}^2\epsilon_{L/V} - 8^{18}\epsilon_{L/V})$ est dans tous les cas voisins de 0; $n({}^2\Delta_m - 8^{18}\Delta_m) = -100,3\%$ quand $n = 1/2$, si on considère un volume d'eau en milieu ouvert. Alors:

$$d_E - d_A \approx \frac{(d_w - d_A)}{(1 - h_N)} + 0,1 \times \theta \quad (3.20)$$

La valeur de $(d_E - d_A)$ ne dépend pas des valeurs discrètes de δ_A . C'est un fait intéressant, dans la mesure où la valeur de δ_A n'est jamais incertaine de plus de quelques ‰, même dans le cas où les valeurs de δ_A peuvent être douteuses du fait de l'histoire variable des masses d'air [67] ou du fait de la possibilité d'un mélange avec de l'eau transpirée depuis les aires continentales couvertes par la végétation [68].

L'Eq. 3.20 fournit un facteur d'échelle à partir duquel on peut comparer la modification mesurée de δ provoquée par le mélange de l'eau évaporée. Du fait du processus décrit ci-dessus, on trouve de manière typique un accroissement de δ dans une masse d'air le long d'un passage continental, comme on l'observe par exemple, dans le bassin de l'Amazonie [69].

Le recyclage de l'eau au dessus des continents, que l'on vient de décrire, affecte le cycle global de l'eau atmosphérique. La Fig. 3.11 essaye de montrer comment le modèle de base de Craig-Gordon est modifié par la partie terrestre du cycle de l'eau [70].

3.5.3. SÉLECTION ET FRACTIONNEMENT

La composition isotopique des précipitations correspond au signal originel, par lequel les eaux dérivées, de surface, du sol ou souterraines, peuvent être reliées dans le temps et dans l'espace à l'entrée des précipitations. En outre, le changement qui suit, par évaporation, mélange ou interaction avec la lithosphère peut être ensuite utilisé pour tracer ou quantifier ces processus.

Le transfert d'un compartiment ou d'une phase vers un autre sans discrimination de telle sorte que la composition isotopique originelle soit complètement conservée, ne se produit que dans des cas exceptionnels. Un de ces cas correspond au mélange de la pluie avec une eau de surface; un autre, bien sûr, au transfert total d'une eau d'un système vers un autre, comme par exemple lorsqu'une mare d'eau s'assèche totalement.

Une différence intervient entre la composition isotopique d'une étendue d'eau primaire et celle transférée dans une autre phase, par exemple, par évaporation partielle à partir d'un volume d'eau ouvert, comme indiqué plus haut, ou par transfert d'eau par les plantes à partir du sol durant différentes parties de l'année. Ces deux exemples sont différents, cependant, dans la mesure où dans le cas de l'évaporation les différentes espèces isotopiques de l'eau, à savoir $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$, $^2\text{H}^1\text{H}^{16}\text{O}$ et $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$, participent à l'évaporation à des degrés différents, auquel cas on observera un enrichissement ou un appauvrissement isotopique conséquent. Ce processus a été défini comme étant accompagné d'un *fractionnement isotopique*. Dans le deuxième cas,

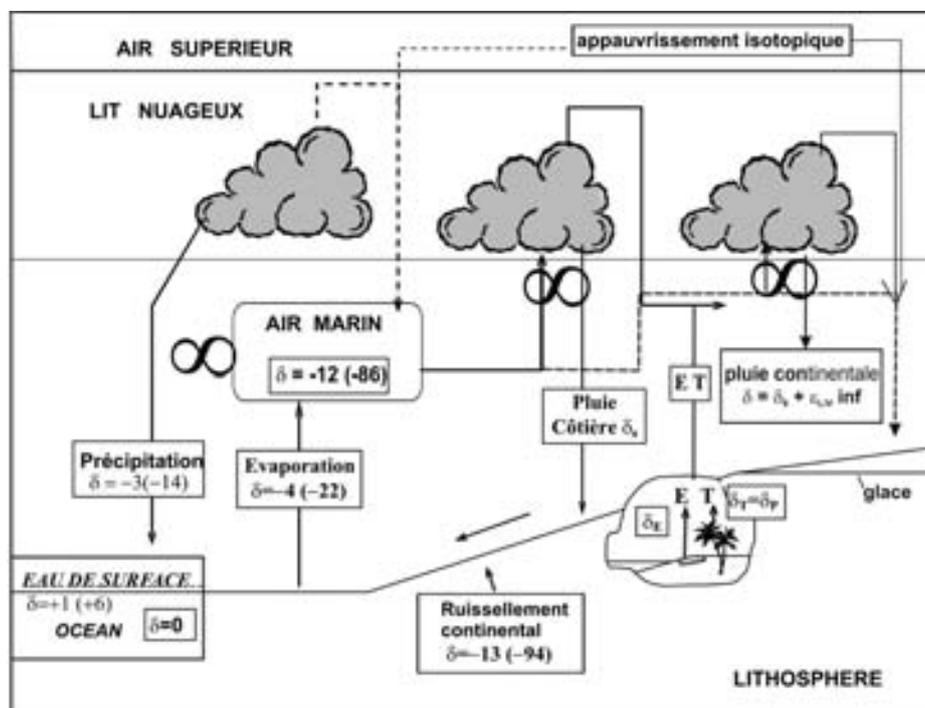


Fig. 3.11. Adaptation du modèle de Craig et Gordon (Fig.3.7) pour prendre en compte la part terrestre du cycle hydrologique. La double boucle signifie que l'on suppose un équilibre isotopique entre la précipitation et l'humidité atmosphérique ambiante [70].

la transition momentanée de l'eau ne produit pas de fractionnement isotopique sur les différentes espèces isotopiques. Cependant, la remontée peut être inégale au cours des différentes périodes de l'année, par ex. favorisant la saison des cultures. Dans la mesure où l'eau du sol ne constitue généralement pas un réservoir bien mélangé, et par ailleurs, comme la composition isotopique des précipitations varie saisonnièrement, on observera un changement de la composition isotopique de l'eau du sol résiduelle et de la recharge des eaux souterraines qui s'en suit, sur la base d'une sélection entre les événements pluvieux plutôt que du fractionnement isotopique direct. Un autre exemple parmi beaucoup d'autres est l'influence privilégiée des pluies intenses sur la formation des écoulements de surface, provoquant une sélection qui repose sur l'influence de l'*effet de masse* sur la composition isotopique de la pluie.

3.6. LA RELATION $^{17}\text{O} - ^{18}\text{O}$

Les deux isotopes lourds de l'oxygène (rares), ^{17}O et ^{18}O , existent avec des abondances naturelles de 0,037% et 0,204%, respectivement (tableau 2.1).

Pour clarifier l'absence de discussion le concernant dans le texte qui précède, ^{17}O n'est guère utilisé, dans la mesure où presque tous les facteurs de fractionnement ^{17}O et ^{18}O , et donc les variations d'abondance présentent une relation fixe, indépendante des processus (naturels) et des conditions qui provoquent une augmentation du fractionnement:

$$\left(\frac{{}^{18}R_s}{{}^{18}R_r}\right) = \left(\frac{{}^{17}R_s}{{}^{17}R_r}\right)^\theta \quad (3.21)$$

Dans cette expression, le R correspond au rapport isotopique $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ or $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, les indices «s» et «r» se rapportant à l'échantillon et à la référence, respectivement.

Cette expression est habituellement rapportée à un fractionnement dépendant de la masse

Théoriquement, l'exposant θ doit être un peu plus petit que 2, mais dans un souci de simplicité, on suppose habituellement $\theta = 2$ (Volume I, partie 3.7) [71–73].

La seule discipline pour laquelle ^{17}O a toujours été étudié en relation avec ^{18}O est la cosmochi-

mie, pour la recherche de matériaux extra-terrestres tels les météorites [74]. Au début des années 1980, cependant, l'attention s'est portée sur l'observation du fractionnement de l'isotope de l'oxygène indépendant de la masse dans l'ozone stratosphérique [75], et plus tard également sur d'autres molécules stratosphériques telles CO_2 [76]. Un comportement de fractionnement a été observé qui soit suit l'Eq. 3.21, mais avec un θ très différent de 2, soit ne la suit pas du tout [77].

Ces anomalies $^{17}\text{O}-^{18}\text{O}$ vraiment inattendues dans l'atmosphère terrestre attirent une attention nouvelle sur la relation de l'Eq. 3.21. En fait, jusqu'à récemment, cette relation n'avait jamais été vérifiée correctement pour les eaux météoriques, principalement pour des raisons pratiques: avec la technique analytique habituelle qui est celle du rapport isotopique par le Spectromètre de masse (RISM) appliquée au gaz CO_2 , le signal ^{17}O ($^{12}\text{C}^{17}\text{O}^{16}\text{O}$) est masqué par le signal du ^{13}C beaucoup plus abondant ($^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$), les deux ayant la masse 45.

Récemment cependant, deux études ont été réalisées, dans lesquelles la relation $^{17}\text{O}-^{18}\text{O}$ de matériaux terrestres a été analysée avec soin. La première [78] était basée sur l'électrolyse de l'eau suivie de l'analyse RISM du gaz oxygène ainsi formé. Les auteurs ont étudié une grande variété d'eaux naturelles (météoriques, océaniques, lacustres et même des jus de fruits), et ont trouvé une relation ($^{17}\delta, ^{18}\delta$) suivant parfaitement l'Eq. 3.2.1 avec un exposant $\theta = 1,8936 \pm 0,00538$. Les déviations standards caractéristiques obtenues étaient de 0,07 ‰ pour $^{17}\delta$, et 0,10‰ pour $^{18}\delta$ (on remarquera que les définitions sont sensiblement les mêmes pour $^{18}\delta$ et $^{17}\delta$).

Miller et al. [79] ont étudié la relation ($^{17}\delta, ^{18}\delta$) sur une grande série d'échantillons de roches et de minéraux en utilisant la technique fluorimétrique. Ils ont également trouvé une relation en accord avec l'Eq. 3.21, avec $\theta = 1,9069 \pm 0,0009$. Les déviations standards dans cette étude étaient de 0,04‰, et 0,08‰ respectivement pour $^{17}\delta$, et $^{18}\delta$.

Bien que la recherche dans ce domaine ne soit pas encore complètement élaborée, et que les deux valeurs de θ trouvées soient significativement différentes, on peut dire de manière assez sûre à ce stade que, au moins pour les applications hy-

drologiques, $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ n'apporte pas d'information complémentaire.

Une nouvelle application de ^{17}O a cependant été trouvée, pour l'étude du cycle global du carbone par [80, 81]. Les processus stratosphériques, conduisant à des anomalies $^{17}\text{O}-^{18}\text{O}$ dans l'ozone et d'autres espèces contenant de l'oxygène, influencent aussi la relation $^{17}\text{O}-^{18}\text{O}$ dans la molécule d'oxygène [82]. En utilisant le RIMS pour les échantillons d'air, ce petit effet peut encore être observé sur l'oxygène au niveau de la mer.

L'anomalie stratosphérique $^{17}\text{O}-^{18}\text{O}$ est, cependant, éliminée par l'activité des plantes: la photosynthèse (consommation de CO_2), comme la respiration et la combustion (production de CO_2) montrent une relation $^{17}\text{O}-^{18}\text{O}$ pleinement conforme à l'Eq. 3.21. De la compétition entre ces effets, et grâce à la précision des mesures, des nombres indépendants peuvent être obtenus pour les activités biologiques marine et terrestre (voir plus loin dans la partie 6.7 les sujets en relation avec ce problème sur les mesures O_2/N_2 et l'effet Dole).

4. EFFETS ISOTOPIQUES OBSERVÉS DANS LES PRÉCIPITATIONS

Dans ce chapitre on traite des données sur la composition isotopique des précipitations. En principe, les variations en $^{18}\delta$ et $^2\delta$ sont associées d'une manière ou d'une autre: sous des conditions d'équilibre isotopique (et ainsi aussi physique) conformément à la Droite Météorique Mondiale de pente 8 (DMM), et si les conditions sont de non équilibre par un processus cinétique plus compliqué. Pour des études hydrologiques moins détaillées on admet généralement que les valeurs de $^{18}\delta$ et de $^2\delta$ sont couplées comme à l'équilibre; Dans les parties suivantes, nous fournissons, par conséquent, aussi des données prises dans la littérature qui concernent uniquement $^{18}\delta$ ou $^2\delta$.

Cependant, il faudrait souligner que mesurer à la fois les isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène apporte une information supplémentaire; l'association de $^{18}\delta$ et $^2\delta$ doit être préférée.

4.1. L'EFFET LATITUDE / TEMPERATURE ANNUELLE

Pour expliquer brièvement et numériquement la composition en isotopes stables des précipitations à l'échelle globale, nous avons appliqué, dans le chapitre 3, le modèle de Rayleigh impliquant deux processus:

- (1) La formation de la vapeur atmosphérique par évaporation dans les régions où la température de surface des océans est la plus forte.
- (2) La condensation progressive de la vapeur au cours de son transport vers les hautes latitudes aux températures plus basses.

La première étape a été discutée dans la partie 3.2. Les valeurs de $^{18}\delta$ ont été indiquées dans la partie 3.4. Le processus progressif du «rainout» basé sur le modèle fractionnement/condensation, comme indiqué sur la Fig. 3.8 et discuté dans la partie 3.5.1, fournit une relation entre les valeurs moyennes annuelles observées de $^{18}\delta$ et $^2\delta$ des précipitations et les températures de surface moyennes, en accord raisonnable avec les valeurs observées à partir du réseau mondial des précipitations (GNIP) (Fig. 4.1).

L'effet de latitude est environ

$$\Delta^{18}\delta \approx -0,6\%/degré \text{ de latitude} \quad (4.1)$$

pour les stations côtières et continentales en Europe et aux Etats-Unis, et jusqu'à $-2\%/degré$ de latitude sur le continent Antarctique plus froid.

La relation observée entre la température mensuelle et la composition isotopique montre une importante dispersion et n'est pas linéaire, sauf dans l'extrême Nord. La relation s'améliore si on utilise les moyennes pondérées. En utilisant les données des stations Nord-Atlantiques et Européennes du réseau GNIP (partie 3.1), [23] donne la relation (t est la température de surface en °C):

$$^{18}\delta = (0,521 \pm 0,014)t - (14,96 \pm 0,21) \text{ ‰} \quad (4.2)$$

Elle est relativement proche de la première relation donnée par [21] pour les stations de l'Atlantique Nord:

$$^{18}\delta = 0,695t - 13,6 \text{ ‰}.$$

Le calcul simple pour à la fois $^2\delta$ et $^{18}\delta$ conduit à l'équation de la DMM, comme discuté plus haut, et s'accorde aussi raisonnablement avec la Fig. 4.1. La relation est encore améliorée si la température au sol est remplacée par la température à la base des nuages [57]. Il faudrait souligner de nouveau que le modèle global des précipitations peut donner des résultats fiables seulement si l'évaporation de l'eau de mer est considérée en utilisant toute l'échelle des températures au lieu de se limiter à «l'équateur thermique».

A l'échelle globale moyenne la relation ($^{18}\delta$, $^2\delta$) est décrite de manière à peu près satisfaisante par la *Droite Météorique Mondiale (DMM)*, comme indiqué dans la partie 3.1 (Fig.4.2). Régionalement et pour certaines périodes (comme les saisons) les *Droites Météoriques Locales (DML)* peuvent se trouver sous la dépendance de conditions locales de formation de la vapeur d'eau à l'origine des précipitations (voir partie suivante).

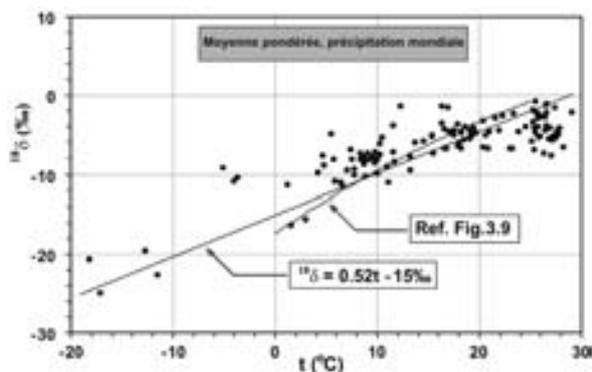


Fig. 4.1. L'effet latitude/température annuelle sur $^{18}\delta$ des précipitations (pcpt): $^{18}\delta$ pondéré de la précipitation totale sur des périodes d'au moins une décade sur des stations marines/côtières, continentales et (Ant)arctiques est indiqué en fonction de la température moyenne de l'air mesurée (données du réseau GNIP). Les relations $(t,^{18}\delta)$ données par [23] (Eq.4.2) et sur la Fig. 3.9 sont indiquées comme référence.

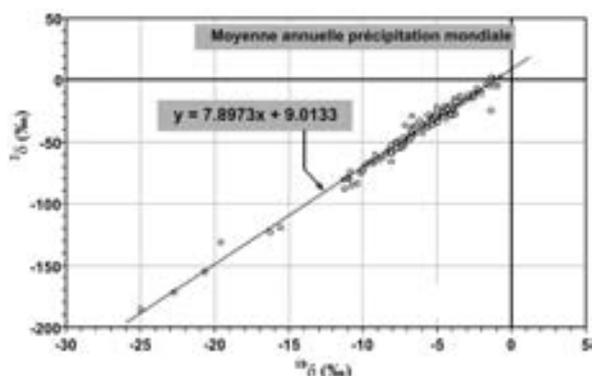


Fig. 4.2. Relation entre les valeurs moyennes pondérées $^{18}\delta$ et $^2\delta$ de la précipitation totale sur des périodes d'au moins une décade sur les mêmes stations du réseau GNIP que celles représentées sur la Fig. 4.1. Les données confirment raisonnablement la validité générale de la Droite Météorologique Mondiale (DMM).

4.2. EFFET SAISONNIER

Une relation avec la température saisonnière est clairement suivie par l'ensemble des stations à l'exception de quelques stations marines (Fig. 4.3). La dépendance des variations isotopiques avec la température locale (ou son paramètre étroitement lié, la quantité d'eau précipitée) [83] semble être le principal paramètre [23, 84]. Généralement l'influence de la température sur les deux valeurs de δ est plus faible que celle observée avec l'effet de latitude, et varie d'environ $0,5\text{‰}/^\circ\text{C}$ pour quelques stations des hautes latitu-

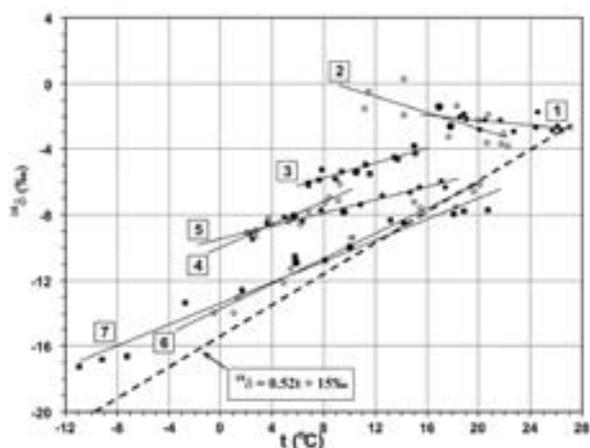


Fig. 4.3. Comparaison des effets de température latitudinal et saisonnier sur ^{18}O dans les précipitations. Dans les deux cas les données indiquent les moyennes sur un grand nombre d'années. La ligne en tirets correspond à l'effet latitudinal donné par l' Eq.4.2, les pointillés représentent les moyennes annuelles à long terme, les petits pointillés les moyennes mensuelles. Les nombres correspondent aux stations suivantes:

1. Midway, Océan Pacifique
2. Pretoria, Afrique du Sud
3. Valentia, Irlande
4. Stanley, Iles Falkland
5. Groningen, Pays Bas
6. Vienne, Autriche
7. Ottawa, Canada

L'effet saisonnier opposé pour Pretoria peut être associé à une intensité de précipitation élevée avec fréquemment des valeurs de $^{18}\delta$ basses en été (cf. part.4.5).

des à finalement $0\text{‰}/^\circ\text{C}$ pour les îles océaniques tropicales (Fig. 4.3 et 4.4).

A partir du modèle simple présenté dans la partie précédente, il apparaît que les variations saisonnières des valeurs de $^2\delta$ et $^{18}\delta$ des précipitations sont forcément plus petites que celles annuelles moyennes avec la latitude. L'explication se trouve dans le facteur $(1/T - 1/T_0)$ de l'Eq. 3.16. Au cours de l'hiver, la température de condensation T_L est plus basse qu'en été.

Cependant, c'est la même chose pour T_0 , la température moyenne prévalant dans la zone d'évaporation. Ceci masque en partie l'effet local de température.

Par exemple, durant l'hiver dans l'hémisphère nord, les températures les plus fortes se trouvent

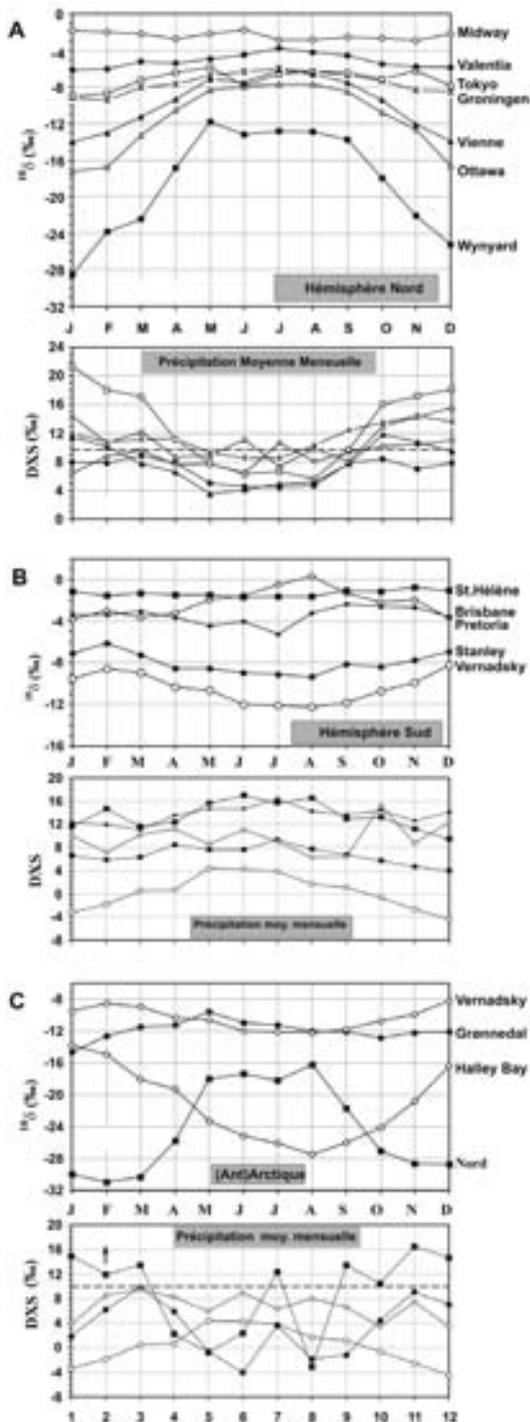


Fig. 4.4. Variations saisonnières en $^{18}\delta$ indiquées à partir de la moyenne pondérée d'échantillons de précipitations mensuelles (pcpt) prélevés sur quelques stations représentatives, continentales, côtières ou d'îles dans **A**) l'hémisphère nord, **B**) l'hémisphère sud et **C**) quelques stations arctiques et antarctiques (données du réseau GNIP, généralement entre le début des années 1960 et 1997). Les figures inférieures indiquent les valeurs de l'excès en Deutérium (DXS) pour les mêmes stations (indiquées par le même type de figurés).

au Sud de l'équateur. La vapeur d'eau en provenance de cette zone n'est, cependant, pas transportée facilement vers l'hémisphère Nord, ainsi la région d'évaporation effective pour l'hémisphère nord a une valeur de T_0 plus basse que pendant l'été.

Les stations situées en milieu semi-continentale montre une variation saisonnière de la composition isotopique des précipitations. Ces variations sont, dans la plupart des cas, corrélées avec la température. Par ailleurs, dans les îles tropicales, où la source de vapeur correspond à la zone de précipitation ($T = T_0$) l'influence de la température disparaît pratiquement, comme indiqué sur les Fig. 4.3 et 4.4.

Si on considère les moyennes pondérées de la précipitation mensuelle sur un grand nombre d'années, la relation ($^{18}\delta$, $^2\delta$) est très proche de celle de la Droite Météorique Mondiale (Fig. 4.5). Toutefois, si on regarde en détail, des déviations existent.

Les principaux facteurs qui déterminent pour les données mensuelles un écart par rapport à la relation classique des eaux météoriques sont:

- (1) La variation des caractéristiques de la vapeur, due soit à un changement saisonnier des conditions météorologique sur l'océan, soit à une origine géographique différente. Ceci détermine des Droites Météoriques parallèles correspondant à chaque saison.
- (2) L'enrichissement lié à l'évaporation des gouttes sous le nuage, au cours des mois chauds et secs lorsque les hauteurs de précipitation sont faibles. Ces pluies en partie évaporées se caractérisent par des valeurs $^{18}\delta$ relativement plus fortes et un excès en deutérium plus faible ou négatif.
- (3) Les fortes valeurs de l'excès en deutérium (Fig. 4.4) associées à la neige ou la grêle [38] Ces événements s'accompagnent également de valeurs isotopiques très appauvries.

Les variations de $^{18}\delta$ sont corrélées à celles de $^2\delta$. Cependant, un meilleur ajustement local de la droite ($^{18}\delta$, $^2\delta$) ne correspond pas dans la plupart des cas à une ligne météorique telle que décrite plus haut, à savoir celle produit par des degrés variables de «rainout» dans une masse d'air de caractère isotopique déterminé. Dans l'ensemble, la plupart de ces effets se combinent pour pro-

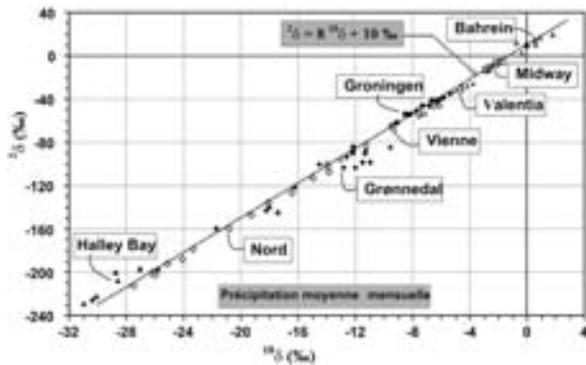


Fig. 4.5. Influence saisonnière sur la relation ($^{18}\delta$, $^2\delta$) pour la précipitation moyenne mensuelle à différentes stations, arctique, tropicale, côtière ou continentale (données issues de la même série que pour la Fig. 4.4).

duire une droite ($^{18}\delta$, $^2\delta$) de pente faible (i.e. inférieure à 8) qui n'indique pas seulement la genèse et l'histoire des événements pluvieux, mais aussi les conditions locales sous lesquelles les précipitations interviennent. Notamment, quand la pente $\Delta^2\delta/\Delta^{18}\delta$ s'écarte de la valeur 8, un simple ajustement linéaire n'est souvent pas une description satisfaisante, car une variété de processus, avec chacun ses règles concernant le fractionnement isotopique, est en jeu.

4.3. PRÉCIPITATIONS OcéANIQUE ET CONTINENTALE

Les précipitations sur l'océan, recueillies sur les stations insulaires ou les bateaux météorologiques, ont les caractéristiques d'une vapeur à son premier stade de condensation. L'écart de la plupart des valeurs $^{18}\delta$ est relativement faible, entre -0‰ et -5‰ avec une variation saisonnière faible dans beaucoup de cas (voir partie 4.2), et une absence de corrélation claire avec la température [21, 22] C'est la même chose pour les valeurs de $^2\delta$. La variabilité de l'excès en deutérium est relativement importante, en particulier près des principales régions où la vapeur atmosphérique trouve son origine. On observe ceci en imaginant le tracé de la DMM (avec une pente 8) sur la Fig. 4.4.

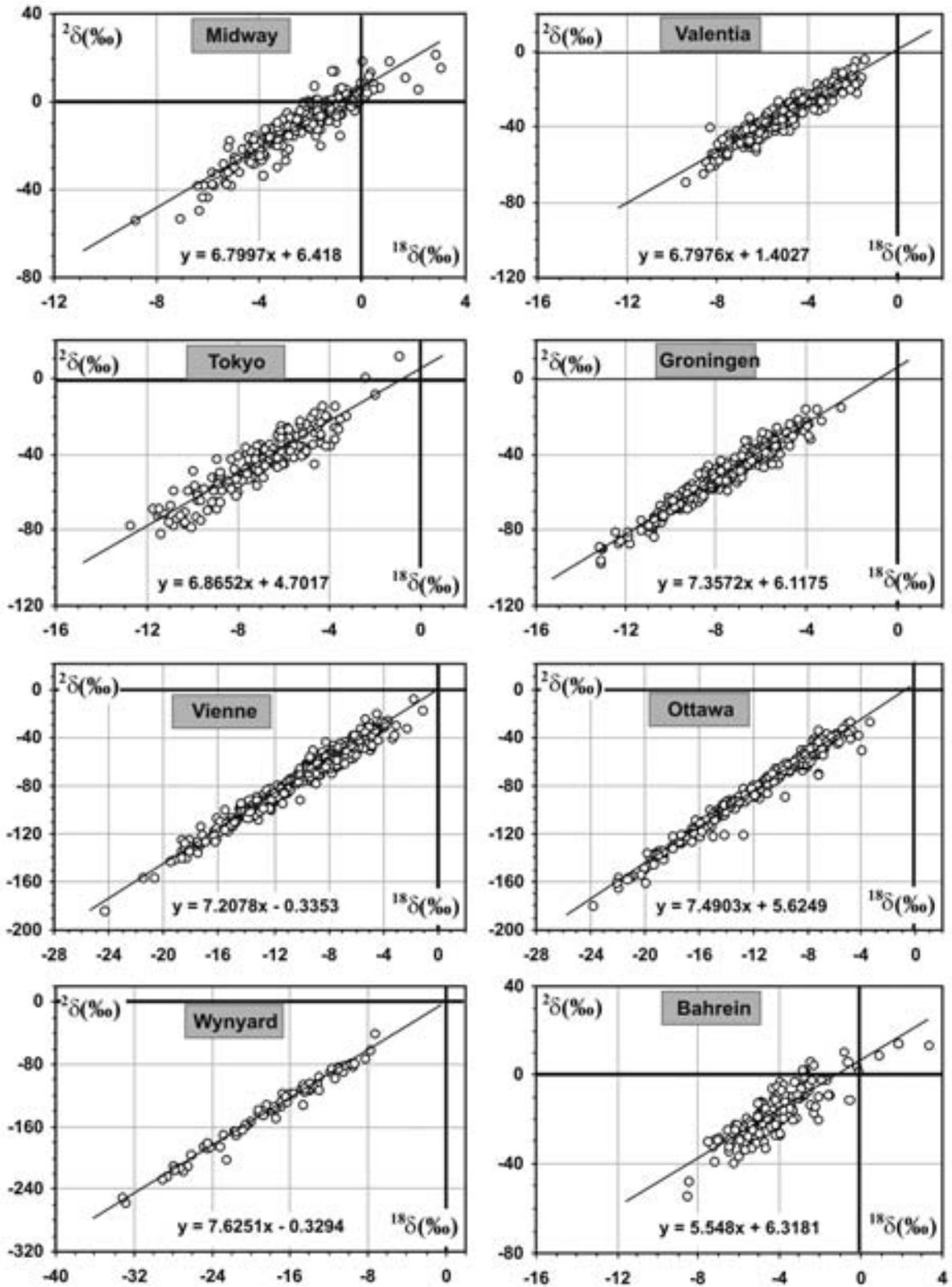
A titre de comparaison, la Fig. 4.4 montre également les données ($^{18}\delta$, $^2\delta$) des stations terrestres ou continentales. Dans le cas des précipitations océaniques, la dispersion de l'excès en deutérium prédomine, alors que les données isotopiques

s'alignent de manière passable sur la droite théorique lorsqu'on s'éloigne de la côte, de telle manière que même si l'écart en $^{18}\delta$ est beaucoup plus grand que dans le domaine marin, les valeurs de $\sigma(d)$ se trouvent effectivement réduites. Cette caractéristique peut être quantifiée à partir du rapport entre l'étendue de l'excès en deutérium $\sigma(d)$, et l'éventail des valeurs $^{18}\delta$, $\sigma(d) / \langle ^{18}\delta \rangle$. Ce rapport évolue, par exemple sur le continent européen, de 2,0, 2,3, 1,8 et 2,8 aux stations insulaires ou côtières de Valentia (Irlande), Reykjavik, Faro (Portugal) bateau météorologique E dans l'Atlantique nord aux valeurs de 0,4, 0,35 et 0,7 aux stations continentales de Berlin, Gracovie et Vienne respectivement. Cette tendance observée s'ajuste relativement bien sur le schéma simplifié des isotopes dans le cycle hydrologique, où on considère que l'excès en deutérium se crée au niveau de la zone d'interaction air-mer. L'écart par rapport aux conditions d'équilibre est alors déterminé essentiellement par le déficit d'humidité sur la surface de la mer, i.e. la valeur de $(1-h_N)$ [85]. Comme cela sera discuté plus loin, la valeur de l'excès en deutérium est fondamentalement conservée au cours du « rainout » sur les continents.

Quelques aspects apparemment anormaux sur les données du domaine marin (à savoir quelques valeurs relativement appauvries) peuvent s'expliquer, d'une part, par un mélange vertical intense dans la colonne d'air des nuages tropicaux au niveau de la ZITC, comme cela est montré plus loin. L'effet de masse, i.e. une corrélation entre un appauvrissement en isotopes lourds et la quantité de pluie est expliquée d'autre part par l'échange isotopique préférentiel des gouttes plus petites, qui prédominent dans les pluies faibles et le crachin, avec l'humidité de surface. Les pluies plus fortes conservent les valeurs isotopiques appauvries de l'intérieur du nuage.

L'effet continental, correspondant aussi à l'effet de la distance à partir de la côte (i.e. à l'appauvrissement progressif en ^{18}O dans les précipitations lorsqu'on s'éloigne de l'Océan), varie d'une manière considérable d'un endroit à l'autre ou suivant les saisons, même sur un relief peu élevé. Il est également fortement corrélé au gradient de température et dépend à la fois de la topographie et du régime climatique.

EFFETS ISOTOPIQUES OBSERVÉS DANS LES PRECIPITATIONS



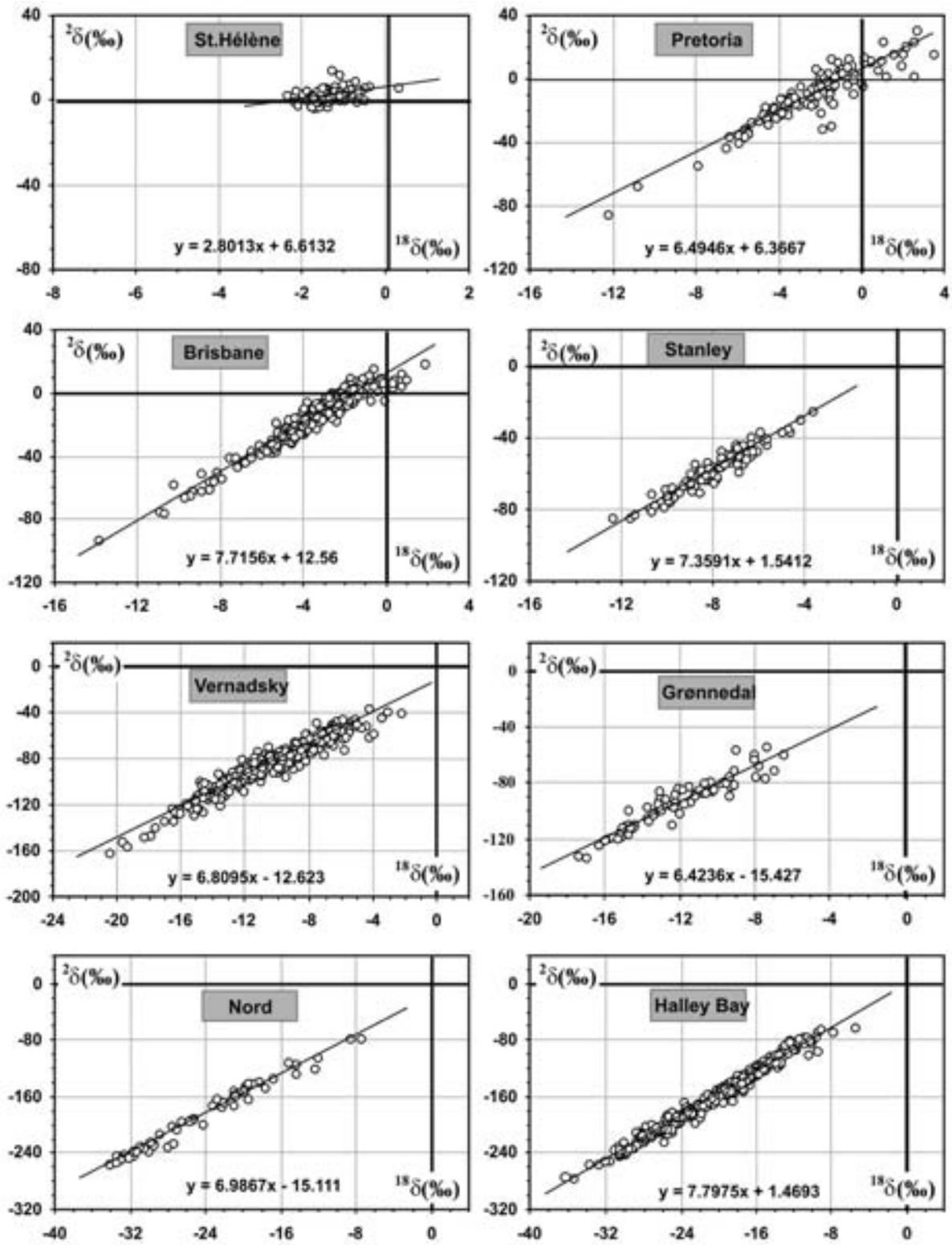


Fig. 4.6. Droites de régression pour les relations ($^{2}\delta$, $^{18}\delta$) sur des échantillons de précipitation mensuelle pour les stations, continentales tropicales et (Ant)Arctiques (données du GNIP); les valeurs de l'excès en deutérium à estimer à partir des droites de pente 8, sont fortement variables, en accord avec la Fig. 4.4.

Au cours du passage sur l'Europe, depuis la côte irlandaise jusqu'aux montagnes de l'Oural, un appauvrissement moyen de 7‰ en $^{18}\delta$ est observé. Toutefois, en été cet effet est environ un quart de celui de l'hiver. Eichler [86] a attribué ceci à la ré-évaporation des pluies estivales.

Un cas extrême de l'absence d'un effet de continentalité sur des milliers de kilomètres, en dépit de fortes précipitations sur le trajet, a été décrit sur l'Amazone [49] Ceci est également attribué principalement au flux d'évapotranspiration (sans fractionnement) qui annule l'effet dans le nuage. Une partie de ce flux intervient, cependant, à partir de l'évaporation des eaux de surface. Ce processus provoque alors quelques modifications de la composition isotopique, et en particulier une augmentation de l'excès en deutérium. Cette augmentation est évidente lorsqu'on compare les précipitations des stations côtières et continentales.

Un effet similaire pourrait résulter d'une ré-évaporation partielle des gouttes de pluie sous la base du nuage, au cours de leur chute, comme [21] l'a décrit pour les précipitations à Addis Abeba au Nord Est de l'Afrique.

L'effet continental $^2\delta$ est bien montré par les lignes d'iso valeurs de $^2\delta$ tracées par [87] aux Etats-Unis. Cependant, si on considère les données AIEA, il apparaît que certaines stations continentales ne présentent pas d'effet continental. Beaucoup de résultats relatifs aux stations côtières s'écartent des lignes de la Fig. 4.1, tandis que plusieurs stations continentales présentent des précipitations en accord avec ces relations ($t, ^{18}\delta$). L'importance de l'effet continental dépend probablement plus de la direction dominante des masses d'air que simplement de la distance à l'Océan.

4.4. EFFET D'ALTITUDE

De manière systématique la composition isotopique des précipitations évolue avec l'altitude du sol et devient de plus en plus appauvrie en ^{18}O et ^2H lorsqu'elle s'élève. Ceci a rendu possible une des applications les plus utiles en hydrologie isotopique, à savoir, identifier l'altitude des aires de recharge des eaux souterraines. Cet effet d'altitude est thermo-dépendant, car la condensation est provoquée par la chute de la température associée à une altitude croissante. Du fait d'une diminution

concomitante de la pression ($-1,2\%/100\text{ m}$), une diminution de la température, plus importante que pour la condensation isobarique, est nécessaire pour atteindre la pression de vapeur saturante. C'est pourquoi, dN_v/N_v par $^\circ\text{C}$ et donc $d\delta_v/dT$ est plus faible que pour la condensation isobarique responsable de l'effet latitudinal. La quantité molaire de vapeur est proportionnelle à la pression barométrique, b . La baisse relative de la quantité de vapeur est alors donnée par:

$$dN_v/N_v = dp/p - db/b$$

Siegenthaler et Oeschger [88] ont calculé cette décroissance qui est de $-3,6\%/100\text{ m}$ (directement provoquée par une chute de température de $-0,53^\circ\text{C}/100\text{ m}$) et $+1,2\%/100\text{ m}$, respectivement. La valeur de $(dN_v/N_v)dT$ est alors $2,4/0,53 = 4,5\%/^\circ\text{C}$. A partir des Eqs. 3.16 et 3.17 nous pouvons alors déduire l'effet de température:

$$\frac{d^{18}\delta}{dT} \approx +0,4\%/^\circ\text{C} \approx -0,2\%/100\text{m}$$

et

$$\frac{d^2\delta}{dT} \approx +3\%/^\circ\text{C} \approx -1,5\%/100\text{m} \quad (4.3)$$

Cependant, d'autres facteurs doivent être pris en considération, en plus de l'effet Rayleigh classique. L'un d'entre eux est l'enrichissement en ^{18}O et ^2H par évaporation des gouttes de pluie au cours de leur chute, qui est plus important à basse altitude, la base du nuage étant plus éloignée de la surface du sol. Ceci, appelé pseudo effet d'altitude [89] s'observe dans les vallées de monta-

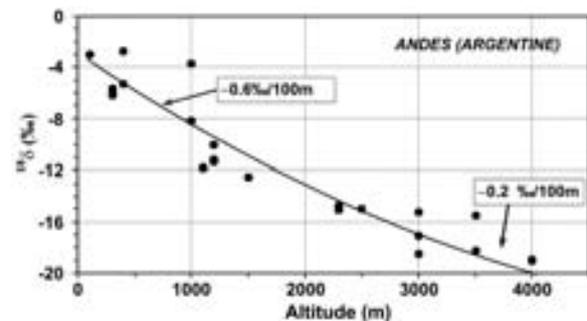


Fig. 4.7. Exemple de l'effet d'altitude sur les précipitation du versant est des Andes, obtenu sur les échantillons d'eau du sol et du sous-sol recueillis sur des sources. L'importance de cet effet croit de $-0,2$ à $-0,6\%/100\text{m}$ [90].

gne et sur les versants sous le vent des chaînes de montagne. Cet enrichissement sous l'effet de l'évaporation, différent de l'effet Rayleigh original (« rainout »), produit aussi une diminution de l'excès en deutérium marquant ainsi clairement ces situations. Cet effet est illustré par le cas du transect à travers le massif montagneux de Judée, avec l'excès en deutérium qui suit de manière assez proche, la topographie [91].

Le cas le plus difficile à saisir est celui de masses d'airs d'origines différentes qui influencent les précipitations à la base et au sommet des montagnes. Un cas remarquable correspond à celui du versant ouest des Andes: les précipitations près de la crête proviennent principalement des masses d'air Atlantique après un long parcours continental, tandis que l'air en provenance du Pacifique, avec une signature essentiellement océanique, influence les stations les plus basses. Sous de telles conditions on trouve des effets d'altitude apparemment anormalement forts.

Un effet opposé se produit lorsque les échantillons couvrant le long terme (par ex. mensuels, saisonniers ou annuels) représentent différentes séries temporelles à des altitudes variables. Par exemple, on peut citer le cas de stations de basse altitude et de haute altitude à Chypre [92]. Les pluies de front affectent les deux stations et montrent un effet d'altitude normal. Cependant, dans la mon-

tagne, la pluie se produit de manière orographique à des moments où il n'y a pas dans la plaine, de telle manière que dans l'échantillon global, les pluies de front sont diluées par une précipitation issue d'un premier stade de condensation, avec des valeurs isotopiques relativement enrichies.

L'effet ^{18}O varie généralement entre $-0,1\text{‰}$ et $-0,6\text{‰}/100\text{ m}$ d'altitude diminuant souvent lorsque l'altitude augmente [90] (Fig.4.7). Des valeurs de cet ordre ont aussi été rapportés pour les régions montagneuses de Tchécoslovaquie [93], du Nicaragua [94], de Grèce [95], du Cameroun [96], d'Italie [97] et de Suisse [88].

[98] ont fourni des données $^2\delta$ sur l'effet d'altitude indiquant grossièrement $-4\text{‰}/100\text{ m}$ pour la région côtière de l'Ouest des Etats-Unis, tandis que [99] indiquent une valeur de $-2,5\text{‰}/100\text{ m}$, au S.W. de l'Allemagne, et que des valeurs entre $-1\text{‰}/100\text{ m}$ et $-4\text{‰}/100\text{ m}$ ont été observées au Chili [99].

Dans beaucoup de cas, l'excès en deutérium augmente avec l'altitude, probablement pour différentes raisons. Ce problème n'a pas été complètement résolu.

4.5. EFFET DE MASSE

Dansgaard [21] a observé une relation entre la quantité précipitée et $^{18}\delta$. Par exemple, les fortes

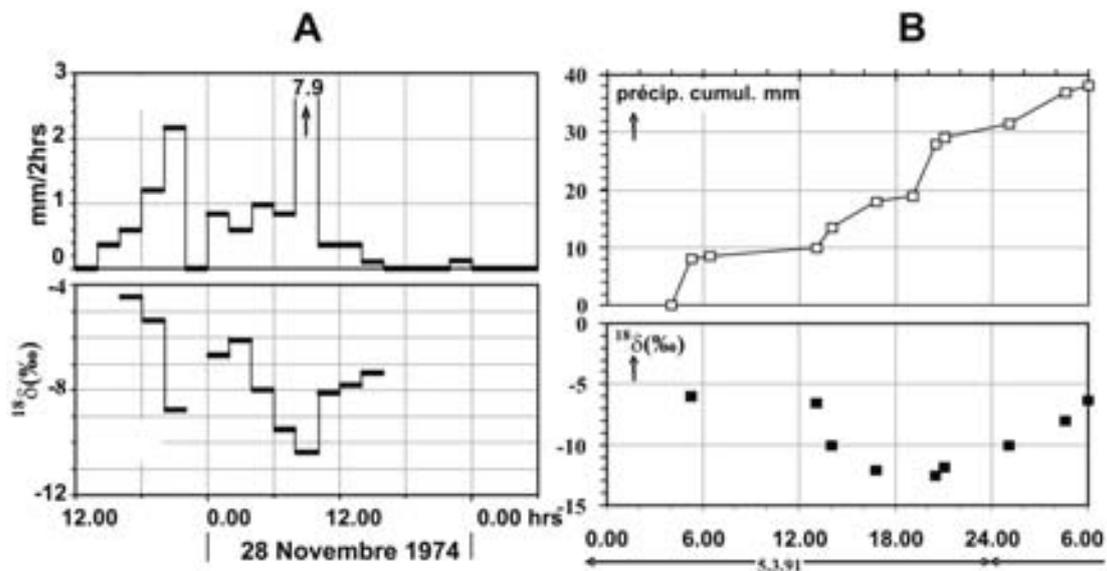


Fig. 4.8. Variations séquentielles de la composition isotopique au cours d'averses; exemples de deux orages convectifs A) intensité de la pluie en mm/2 heures [100]; B) pluie cumulée sur des périodes variables.

précipitations tropicales associées au passage de la Zone intertropicale de convergence, caractérisée par des nuages à grand développement vertical et de fortes averses, peuvent être fortement appauvries en $^{18}\delta$ et $^2\delta$, jusqu'à -15‰ pour $^{18}\delta$. Des effets similaires, bien que plus faibles sont observés pour les précipitations d'orage. Au nord ouest de l'Europe, au cours d'orages convectifs une évolution des teneurs en $^{18}\delta$ de -7‰ en une heure a été observée. Des exemples sont représentés sur la Fig. 4.8. Probablement, le creux observé sur la courbe $^{18}\delta$ des précipitations saisonnières à

Tokyo, en juin (Fig. 4.4), assez constant sur plusieurs années, est dû à la forte intensité des précipitations au cours de ce mois. La même chose peut être vérifiée pour l'effet saisonnier de température opposée sur Pretoria (Figs. 4.3).

Dans d'autres cas « isolés » les effets de masses ne sont pas significatifs et dépendent des conditions météorologiques au moment de la précipitation. Dans l'Est de la méditerranée quelques unes des plus fortes averses proviennent de masses d'air dont l'origine diffère de celles des habituelles pré-

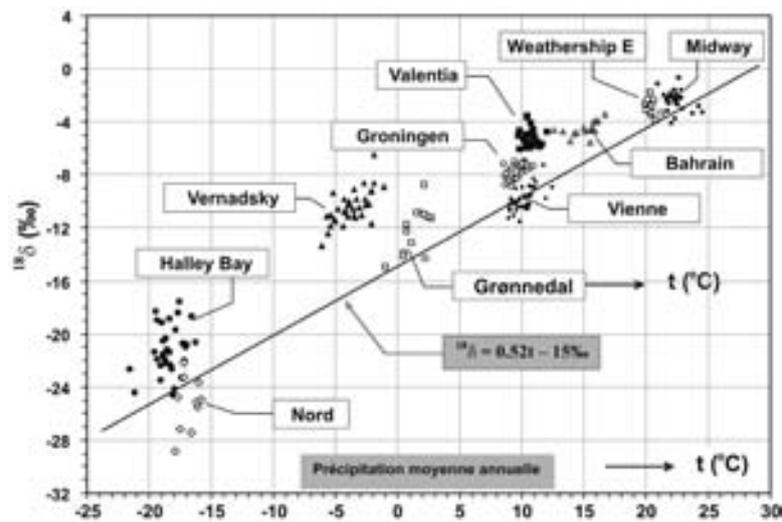


Fig. 4.9. Valeurs annuelles moyennes en $^{18}\delta$ des précipitations (pcpt) vs la température de l'air, montrant les variations d'une année à l'autre (données du réseau GNIP).

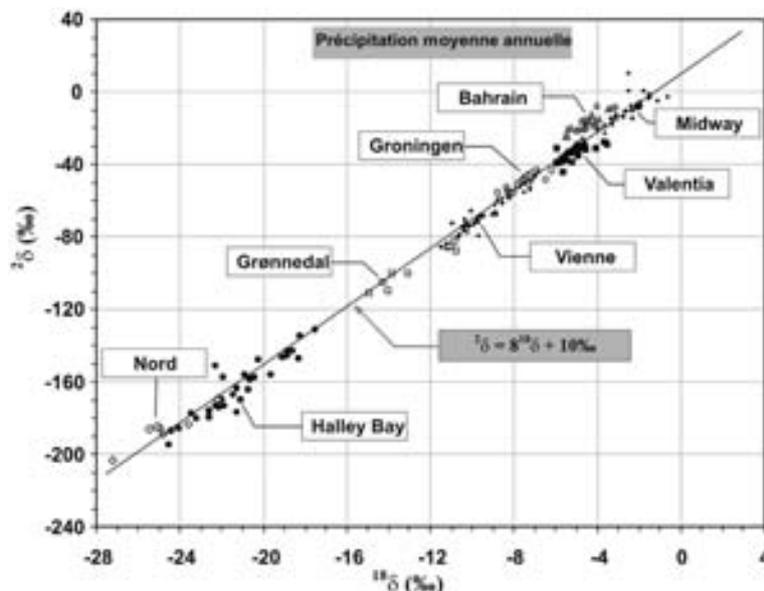


Fig. 4.10. Valeurs moyennes annuelles pondérées de $^{18}\delta$ dans les précipitations (pcpt) vs la température moyenne de surface, montrant les variations d'une année à l'autre (données du réseau GNIP).

cipitations d'hiver, et montrent des valeurs isotopiques plus enrichies. Sur les stations insulaires où les variations de température sont faibles, le taux de variation de $^{18}\delta$ avec l'intensité de la pluie est de l'ordre de $-1,5\text{‰}/100$ mm de précipitation mensuelle. Si ceci est pris en compte, la corrélation avec le température est améliorée.

D'autre part, les petites quantités de pluie sont, systématiquement, enrichies en isotopes lourds suivant des lignes d'évaporation typiques, en particulier dans les régions les plus arides. Cet effet provient, bien sûr, de l'évaporation des gouttes durant leur chute. Cependant, aucun effet de masse ultérieur significatif n'est observé pour des intensités de pluie supérieures à environ 20 mm/mois. En conclusion, il faut se méfier des généralisations et explorer pour chaque cas l'effet de masse local, en développant un programme d'échantillonnage spécifique.

4.6. VARIATIONS INTERANNUELLES

Les valeurs moyennes annuelles varient d'une année à l'autre. Sous climat tempéré elles ne varient pas de plus de 1‰, et une grande partie de la différence est due aux variations de la moyenne annuelle des températures. Les figs. 4.9 et 4.10 présentent les variations annuelles d'un grand nombre de stations, montrant une certaine dispersion des précipitations annuelles pondérées aussi bien pour $^{18}\delta$ que $^2\delta$. Sous climat semi-aride, avec une distribution des pluies moins régulières dans le temps, on observe des variations plus importantes. Dans ces cas seuls les systèmes hydrologiques qui regroupent les précipitations d'un grand nombre d'années peuvent être reliés à la pluie moyenne.

4.7. VARIATIONS A PETITE ÉCHELLE

4.7.1. VARIATIONS SPATIALES A PETITE ÉCHELLE

Il est important de vérifier, par exemple pour les traçages qui relient les teneurs $^{18}\delta$ ou $^2\delta$ de la pluie à celles du ruissellement, si des variations géographique en $^{18}\delta$, à court ou à long terme, ne sont pas intervenues sur la région considérée.

Sous les climats tempérés du nord ouest de l'Europe, on a observé que les teneurs en $^{18}\delta$ des échantillons de pluie recueillis sur des périodes de

8 et 24 heures sur 3 endroits de même altitude, sur une surface de 6 km² sont équivalents à 0,3‰ près [100]. Des résultats similaires ont été obtenus sous le climat semi-aride d'Israël [59].

Sur de plus grandes distances, en particulier pour les orages convectifs uniques, on peut s'attendre à des différences plus grandes. Sur un mois, $^{18}\delta$ dans la pluie présente une tendance similaire, même sur des distances de quelques centaines de kilomètres. En dépit des similitudes, les échantillons mensuels uniques peuvent varier de manière significative, bien que les valeurs moyennes soient seulement très légèrement différentes ($\approx 1\text{‰}$). Les valeurs de $^2\delta$ et $^{18}\delta$ suivent probablement d'assez près la DEM.

4.7.2. VARIATIONS TEMPORELLES A PETITE ÉCHELLE

Des variations rapides en $^{18}\delta$ peuvent survenir sur la pluie. Dans la partie 3.1.7 nous avons signalé

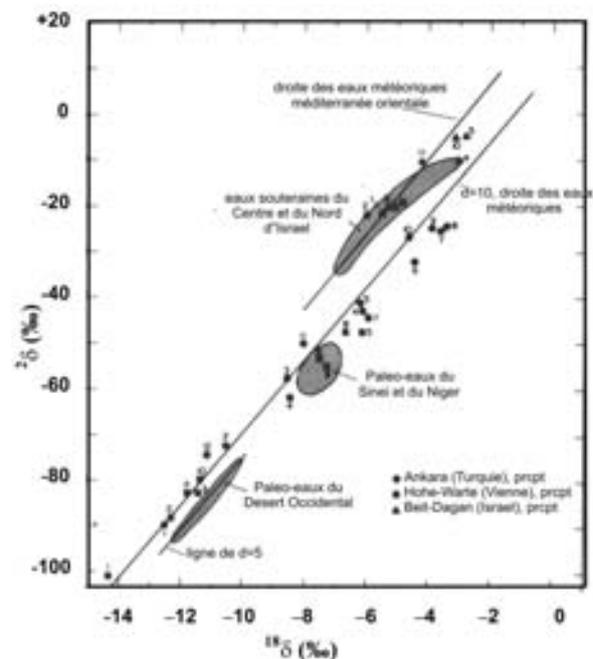


Fig. 4.11. Composition isotopique des eaux météoriques actuelles et des eaux fossiles sur la partie est de la méditerranée. Les précipitations mensuelles moyennes ont été relevées à Ankara, Vienne et Beit-Dagan; les nombres 1–12 correspondent aux mois du calendrier. Par ailleurs, des données issues des eaux fossiles du désert ouest (Egypte) sont indiquées pour comparaison [101].

de telles variations pour des échantillons recueillis toutes les deux heures. L'importance de ce phénomène dépend du processus à l'origine de la précipitation comme pour les orages convectifs ou les pluies de front. La Fig. 4.8 en montre un exemple dans le contexte de l'effet de masse.

4.8. RECONSTITUTION PALEOCLIMATIQUE

La bonne corrélation établie entre la composition isotopique des précipitations sur de nombreux sites et les variables climatiques (particulièrement en milieu continental), telles que la température ambiante et la hauteur de précipitation [23], suggèrent que l'on peut utiliser le signal isotopique à la fois comme un opérateur et un enregistreur des changements climatiques, i.e. les changements de température et de régimes climatiques.

Les 35 années de données du programme GNIP nous ont permis d'identifier une tendance à l'augmentation en $^{18}\delta$ parallèlement à l'augmentation de la température sur les stations continentales en Europe [102]. On a montré que les fluctuations de la composition isotopique des précipitations, à plus court terme, correspondait à des modifications de l'évolution synoptique des masses d'air à l'origine des pluies, par exemple pour la Méditerranée, contemporaines d'une phase froide au nord de l'Europe [103, 104].

Les enregistrements les plus longs de l'eau météoriques se trouvent dans les accumulations de glace, pour lesquelles on peut remonter à plusieurs milliers d'années (voir Volume I: partie 7.2.5).

Des eaux météoriques issues de précipitations très anciennes, appelées eaux fossiles [105] se rencontrent dans les eaux souterraines profondes de régions où la recharge actuelle est très faible, en particulier dans les zones arides. Dans la plupart des cas leur composition isotopique est significativement différente de celle des précipitations actuelles dans la zone de recharge. La Fig. 4.10 montre quelques exemples.

La composition isotopique peut aussi être conservée dans des matériaux en relation avec le cycle de l'eau, qui peuvent être plus informatifs que l'eau elle-même. De tels matériaux appelés « *proxies* » climatiques sont:

- les eaux interstitielles des sédiments lacustres,
- les carbonates et les silicates sédiments lacustres,
- les concrétions dans les sols et les stalactites,
- la cellulose dans le tronc des arbres et d'autres matériaux d'origine végétale,
- les phosphates de la biomasse,
- les tourbières.

Dans quelques uns de ces « proxies » par ex. la cellulose et les eaux interstitielles, à la fois les variations en ^{18}O et ^2H peuvent être mesurées. Dans les autres cas, la composition isotopique de l'oxygène est mesurée.

En se basant sur les changements de la composition isotopique des « proxies » on cherche à déduire les modifications des eaux météoriques, et les relier ensuite aux paramètres climatiques tels la température et l'humidité. Pour atteindre ce but, deux effets paléoclimatiques doivent être considérés. D'une part la modification de la composition isotopique des précipitations (le signal climatique initial) et d'autre part, l'effet du changement climatique sur la relation entre la composition isotopique des précipitations et celle du « proxy ». Cette dernière est elle-même issue de deux facteurs, à savoir la relation entre la composition isotopique de la pluie incidente et le corps d'eau qui imprime sa signature isotopique sur le matériel « proxy » (voir par exemple la discussion de [106] pour le cas des sédiments lacustres) et ensuite du corps d'eau en question (soit de l'eau de lac, du sol ou souterraine, etc.) sur le matériel « proxy ».

Comme cela est discuté dans la partie 3.5.2., le passage des précipitations dans les systèmes aquatiques terrestres n'est ni complet ni non discriminé. Quand l'eau tombe sur le sol elle est séparée en différents flux, ruissellement, infiltration et retour à l'atmosphère par évaporation et évapotranspiration. Ces processus modifient la composition isotopique, à la fois du fait du fractionnement isotopique qui accompagne le phénomène d'évaporation près de la surface, mais aussi du fait de l'utilisation sélective des pluies de composition isotopique différente pour ces différents flux. Evidemment, ce déplacement de la composition isotopique qui accompagne les processus de ruissellement — recharge, appelé Fonction de

Transfert Isotopique (FTI) [107] dépend et change avec les modifications des conditions ambiantes. Ces déplacements sont particulièrement significatifs dans deux situations environnementales extrêmes; à savoir d'une part dans les zones humides ou lacustres, et d'autre part dans les environnements arides. Le dénominateur commun de ces deux types de région est le rôle prédominant des eaux de surface dans leur cycle hydrologique.

La manière la plus sûre d'estimer l'évolution de la teneur isotopique des précipitations au cours des périodes du passé semble être l'utilisation de modèles de circulation globaux; les estimations des changements possibles de la FTI peuvent dépendre d'une compréhension très précise des processus concernés.

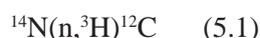
En résumé, deux effets paléoclimatiques doivent être considérés. D'une part l'effet du système en train d'évoluer sur la relation entre la composition isotopique des précipitations et celle du « proxy », d'autre part la modification de la composition isotopique des précipitations (le signal climatique initial).

Pour autant que cette dernière soit concernée, la relation la plus probable entre $^{18}\delta$ (ou $^{2}\delta$) des précipitations de la région et la température moyenne à l'époque de la précipitation sera similaire à l'actuel lien latitude température correspondant à cette température spécifique (partie 4.1). Pour les carottes glaciaires des régions polaires l'effet de température peut être plus important que +0,5 à +0,7‰/°C comme pour les régions non arctiques.

5. TRITIUM DANS L'ATMOSPHERE

5.1. CARACTERISTIQUES DU TRITIUM

L'isotope radioactif de l'Hydrogène de masse 3 (^3H , ou *tritium*) possède une demie vie d'environ 12 années et ainsi une durée de vie adaptée à beaucoup de processus hydrologiques (pour plus de détails voir le Volume I). Globalement, ^3H est introduit dans le cycle hydrologique par l'atmosphère, où il est naturellement produit par interaction des rayons cosmiques avec les composants atmosphériques. La réaction principale est celle des neutrons thermiques avec l'Azote.



Les réactions de spallation haute énergie et l'accrétion directe d' ^3H à partir des vents solaires sont considérées comme de moindre importance [108].

Les origines anthropogéniques du début des années 1950, en particulier les test nucléaires dans l'atmosphère, ont occulté la production naturelle pendant plus d'une décennie, et seront aussi discutées.

En Hydrogéologie et en Océanographie les concentrations en ^3H sont généralement exprimées en UT (Unité), correspondant à une concentration de 10^{-18} . Dans d'autres disciplines on utilise parfois la radioactivité en Bq (Béquerel) ou mBq, relié à UT par:

$$1\text{TU} \equiv 0,118 \text{ Bq/L d'eau} (\equiv 3,19 \text{ pCi/L})$$

$$\text{ou: } 1 \text{ Bq/L} \equiv 8,47 \text{ TU}$$

La valeur de demie vie la plus récente est 12,32 ans [109].

La Fig. 5.1 indique les concentrations en ^3H des précipitations mensuelles à Vienne (données du réseau GNIP). Les données de la station d'Ottawa indiquent que l'augmentation des teneurs avait déjà débuté au cours des années 50.

A partir d'échantillons de vin d'âge connu, Begemann [110] et, de manière indépendante, Roether [111] ont estimé que la teneur en ^3H naturel avant le début des séries de tests nucléaires dans les années 50, étaient d'environ 5 UT, en Europe centrale. Le taux de production naturelle

moyen a été estimé à environ $0,20 \text{ }^3\text{H}$ atomes/cm²sec. La production intervient préférentiellement dans la haute troposphère et la basse stratosphère. ^3H est introduit dans le cycle hydrologique à la suite de l'oxydation en eau tritiée ($^3\text{H}^1\text{HO}$, qui atteint saisonnièrement la troposphère principalement à travers la tropopause au niveau des moyennes latitudes.

Au pic de concentration, au cours du printemps 1963 la teneur en ^3H des précipitations dans l'hémisphère nord était d'environ 5000 UT (Fig. 5.1). Sur la base d'une estimation grossière de la quantité d'eau dans la troposphère d'environ 2×10^{16} kg ($\approx 4 \text{ g/cm}^2$), la quantité totale d' ^3H dans la troposphère nord était alors d'environ 10 kg ou grossièrement 3 kmole. Ceci doit être comparé à la quantité en ^{14}C estimée à environ 50 kmole au même moment (Chapitre 6). Le pour la réaction nucléaire, cependant, est plus de quelques centaines de fois plus petit que celui pour la production de ^{14}C [112]. On doit en conclure que le ^3H provient pour une large part d'un relargage direct depuis les bombes, plutôt que d'une réaction nucléaire par libération de neutrons durant les explosions. [113] ont établi que l'injection directe de ^3H injection dans l'atmosphère par les bombes à fusion est d'environ 1.5 kg par mégatonne de force explosive.

Le schéma indiqué sur la Fig. 5.1 se répète sur la plupart des stations de l'hémisphère nord, quoique avec des amplitudes légèrement différentes et des phases décalées. L'élément notable de cette courbe est le cycle annuel du maximum des concentrations au printemps et en été et du minimum en hiver, avec des rapports de concentration caractéristiques de 2.5 à 6 entre les valeurs maximum et minimum. Le cycle annuel est surimposé aux évolutions à long terme qui couvrent trois ordres de grandeur depuis 1952.

On observe une influence marquée de la latitude: les concentrations sont plus élevées au nord du 30^{ème} parallèle, avec des valeurs plus basses d'un facteur d'environ 5 aux basses latitudes et sur les stations tropicales. Dans l'hémisphère sud (représenté par Pretoria) le cycle saisonnier est déplacé d'une demie année et les niveaux moyens de ^3H

dans les eaux atmosphériques sont plus faibles que pour les stations de même latitude dans l'hémisphère nord. Ceci correspond à la position prédominante des essais nucléaires dans l'hémisphère nord et le déplacement lent des traceurs d'un hémisphère à l'autre. En conséquence, l'augmentation dans l'hémisphère sud a été 10 à 100 fois plus petite (Fig. 5.1), du fait de la barrière équatoriale vis à vis de la circulation globale des masses d'air et aussi parce que le ^3H annuel injecté au printemps de la stratosphère dans la troposphère est éliminé de cette dernière, de manière très efficace en quelques semaines.

5.2. ASPECTS GEOPHYSIQUES

Les concentrations et les stocks en Tritium, comme ceux des autres composants atmosphériques d'origine stratosphérique, sont commandés par l'époque, la localisation et l'intensité de l'échange des masses d'air troposphériques et stratosphériques, ainsi que, bien sûr, la concentration en ^3H dans la stratosphère au moment où un tel échange se produit. L'échange intervient surtout à la fin de l'hiver et au printemps (connu sous le nom d'échange printanier de la tropopause) dans la ré-

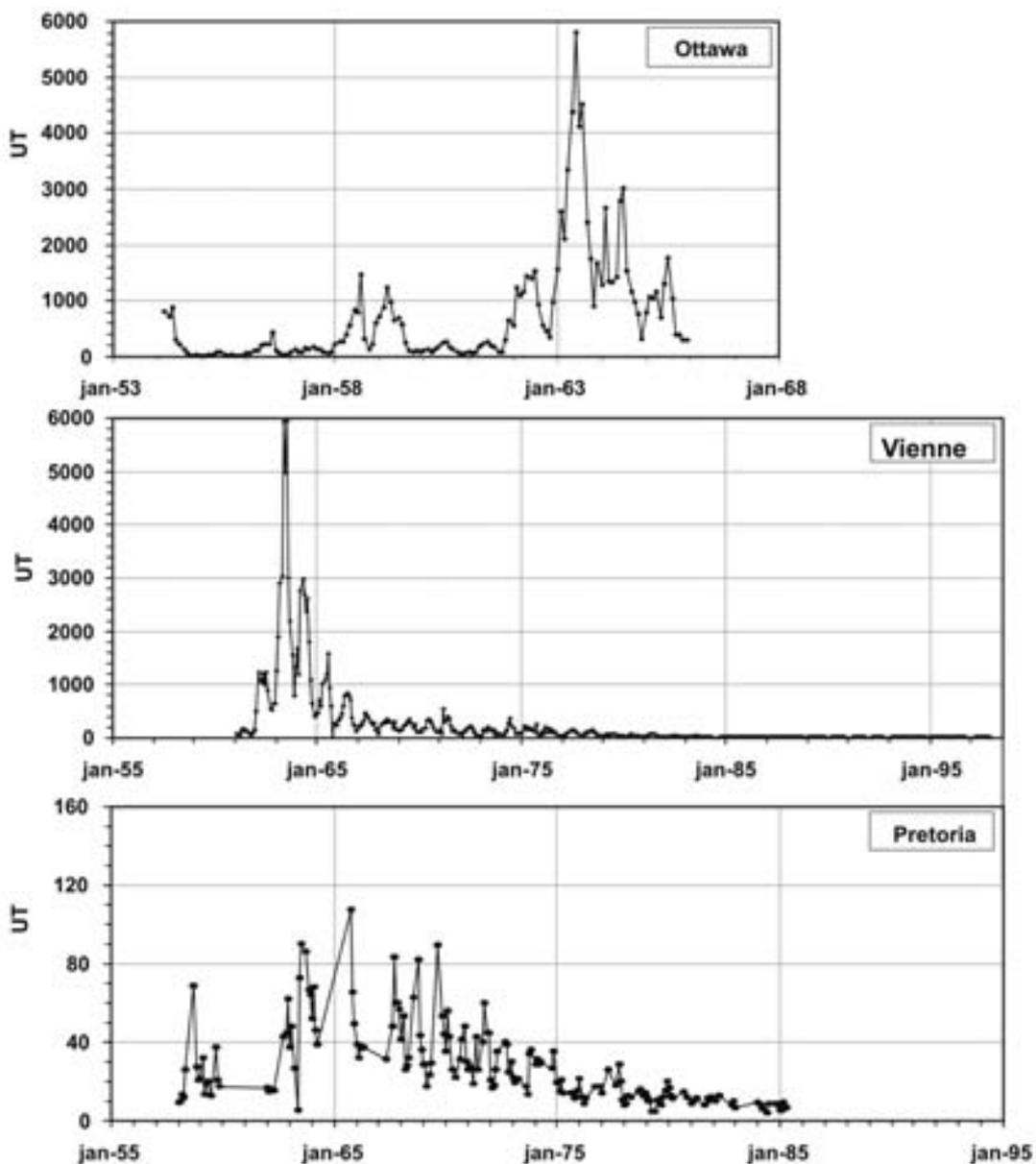


Fig. 5.1. ^3H dans les échantillons de pluie mensuels des stations représentatives des hémisphères nord (Ottawa, Vienne) et sud (Pretoria) (données du réseau GNIP) (données valables seulement pour l'année d'échantillonnage).

gion des zones baroclines et des discontinuité des la tropopause des moyennes latitudes [114].

La modification du stock stratosphérique de ces dernières années correspond à l'injection massive des essais de l'armement nucléaire en 1954, 1955, 1958 et de nouveau au cours des années 1961–1962, principalement dans l'hémisphère nord, atteignant de hautes altitudes dans la stratosphère.

A tout moment, le stock diminue de 5,5% par an suivant la décroissance radioactive et pour partie le passage de ^3H dans la troposphère où il se perd dans l'océan ou les eaux souterraines, les deux pouvant être considérés comme un réservoir pour le ^3H stratosphérique. Les temps de résidence estimés de la vapeur d'eau tritiée dans la basse stratosphère sont de l'ordre de quelques années. Le mélange inter-hémisphère semble se produire sur une échelle de temps similaire.

D'autre part, le temps de résidence de l'eau dans la basse troposphère est de l'ordre de 5 à 20 jours. C'est un délai court comparé au mélange nord-sud à grande échelle dans la troposphère, mais de l'ordre de grandeur de l'échelle de temps des mouvements horizontaux atmosphériques. En conséquence, ^3H est déposé à la surface de la terre dans les bandes de latitude de sa pénétration depuis la stratosphère, ou plus précisément de sa répartition au sommet de ce qu'on appelle la couche humide, qui s'étend approximativement vers 500 mbar [115].

Des mesures sur la vapeur atmosphérique, effectuées par [116] ont montré qu'au dessus de 2 km la concentration en ^3H est uniforme à la fois au dessus des océans et des continents, sur chaque bande de latitude. Sur les continents au cours de l'été, on observe une augmentation des quantités de ^3H dans les premiers 2 km, apparemment à cause de la ré-évaporation d'une partie des précipitations d'hiver et de printemps. Par opposition, les valeurs de ^3H sont faibles au dessus de la mer tout au long de l'année, du fait de uptake of ^3H par échange moléculaire dans les océans. De ce fait l'humidité issue de l'océan par évaporation contient peu de ^3H car le temps de résidence de l'eau est élevé dans l'océan. Le retard du pic annuel en ^3H des précipitations par rapport à l'époque de son injection (juin vs. les derniers mois d'hiver) est attribué par Ehhalt à cette ré-évapora-

tion d'humidité depuis les continents, qui fournit une source supplémentaire de ^3H à l'atmosphère au cours de l'été.

La mise en place de ^3H sur le continent se produit à la suite de l'arrêt de l'approvisionnement par la vapeur océanique de faible activité, tandis que l'apport depuis le haut se poursuit. On pourrait s'attendre à ce que le gradient continental soit le plus fort à la fin de l'hiver, au printemps et en été quand le flux descendant est à son maximum. Cet effet est, cependant, quelque peu contrebalancé par la quantité de vapeur plus faible dans l'atmosphère l'hiver.

Comme exposé, la ré-évaporation de l'humidité continentale pendant l'été tend à prolonger le maximum de concentration du printemps jusqu'en été, mais elle n'affecte pas la mise en place des teneurs en ^3H (exprimées en unités ^3H) à l'intérieur des terres, excepté lorsqu'on a un stockage d'eau, de telle manière que l'humidité ré-évaporée possède un âge ^3H significativement différent de celui de l'humidité atmosphérique. Des âges de quelques années caractérisent l'humidité des sols ou les eaux des lacs continentaux assez grands. Au cours des périodes d'augmentation des teneurs en ^3H , comme celle des décennies 1952–1963, les réservoirs d'eau continentale étaient relativement peu concentrés en ^3H et leur évaporation a réduit le gradient continental. Au cours des années de décroissance des teneurs en ^3H , les réservoirs continentaux peuvent garder la mémoire des fortes teneurs passées et inverser le flux normal, en fournissant du ^3H à l'atmosphère. Dans ce cas le gradient continental est augmenté.

La mise en place des concentrations sur les continents est pratiquement graduelle. Par exemple, les concentrations doublent en Europe Centrale sur une distance de 1000 km. D'autre part, l'interaction avec l'océan devient effective sur de très courtes distances, en particulier quand l'air continental est fortement sous saturé par rapport aux eaux de la surface des océans. Un cas extrême a été observé sur la mer Méditerranée, où l'intense interaction air-mer s'accompagne d'une forte chute de l'activité ^3H , à 10% de la valeur continentale. Le gradient continental sur le rivage est de la Méditerranée est également plus abrupt que d'habitude, les UT doublant sur une distance d'environ 100 km [117] du fait d'une extension

limitée et de la position intracontinentale de la mer Méditerranée.

Les précipitations constituent le principal mécanisme du transport de ^3H de l'atmosphère vers les continents. De plus elle assurent le transport vers le bas du ^3H à l'intérieur de la troposphère. A la suite de l'échange rapide des isotopes entre les gouttes de pluie et la vapeur ambiante, la chute des gouttes de pluie apporte une contribution en ^3H vers la basse troposphère pendant les périodes

à forts gradients verticaux en ^3H . De même, [116] a noté une source additionnelle de ^3H dans la basse atmosphère, à une altitude juste inférieure au niveau de congélation. Seules les phases gelées, i.e. la grêle et la neige, ne sont pas soumises à cet échange et peuvent transporter les fortes teneurs en ^3H jusqu'au sol.

Cependant, sur une moyenne globale, il faut ajouter l'échange moléculaire d'eau entre l'air et l'océan à la perte de ^3H par les précipitations. Cet

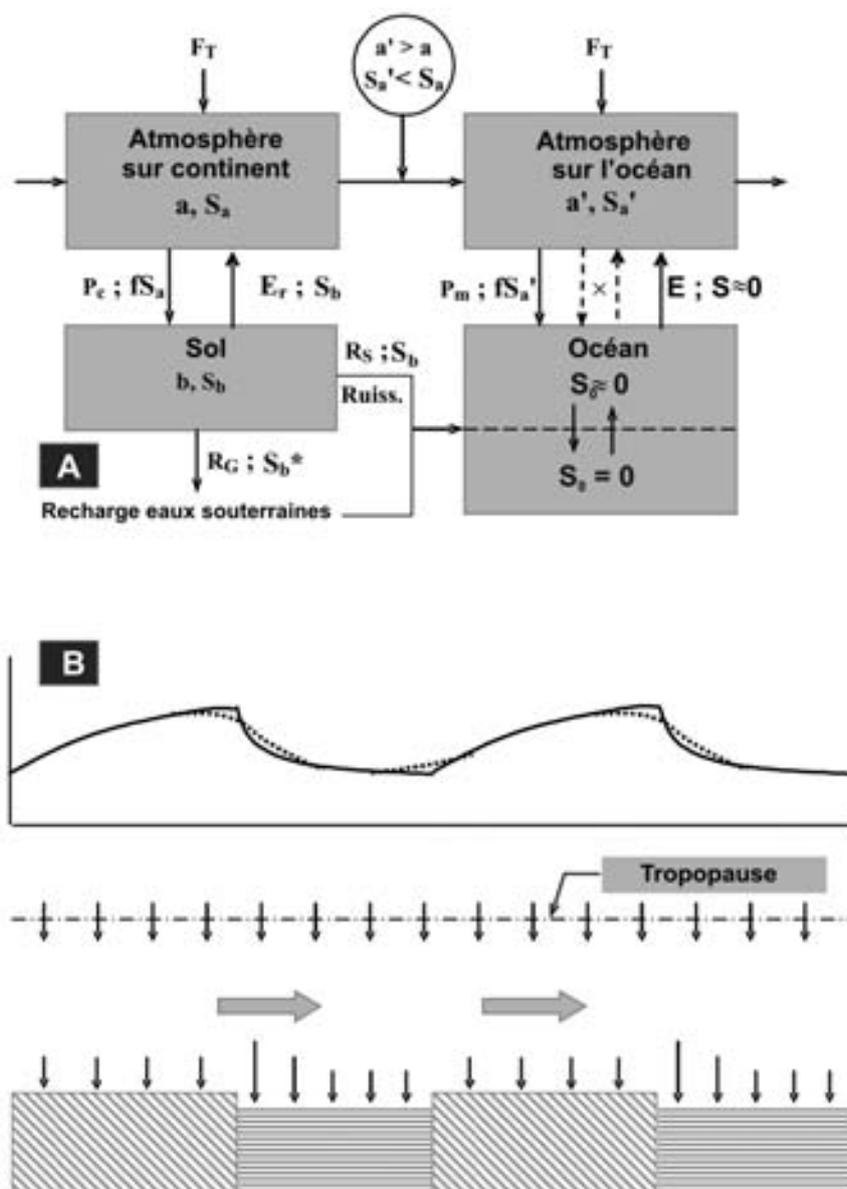


Fig. 5.2. A. Bilan ^3H dans l'atmosphère présenté sous forme de modèle en boîte (d'après [50, 110]); a, a' et b sont les teneurs en eau dans les niveaux terrestre, marin et sol; les valeurs s correspondent aux concentrations en ^3H respectives; F_T est l'apport de ^3H depuis le haut.

B. Présentation schématique de la concentration en ^3H et son dépôt sur la terre et la mer suivant un courant d'air d'ouest [118].

échange semble augmenter le taux de ^3H perdu d'un facteur pouvant atteindre 1,9 [119].

L'ensemble de l'humidité atmosphérique a été étudié sous la forme d'un modèle à boîtes par [50, 118]. Dans ces modèles ^3H est ajouté depuis le haut (F_T); une perte intervient au niveau du «rainout» et de l'échange avec les eaux de surface déficitaires sur l'océan en ^3H tandis que sur la terre la perte se situe au niveau des systèmes aquifères ou du ruissellement. Le sol qui rend la plupart du ^3H des précipitations par évaporation joue le rôle d'un tampon qui maintient un taux de ^3H continental élevé.

La Fig. 5.2A montre le bilan ^3H de l'atmosphère sous la forme d'un modèle à boîtes. a, a' et b correspondent à la teneur en eau dans l'atmosphère continentale et marine et dans la colonne de sol respectivement. $S_a, S_{a'}, S_b, S_0$ = teneurs en ^3H de ces réservoirs et des couches de surface de l'océan, respectivement (en UT); S_b^* , la concentration en ^3H des eaux de recharge peut être différente de S_b du fait de l'extraction d'eau de la colonne de sol. F_T = l'apport de ^3H depuis le haut (en moles/s). $P_c, P_m, E, E_T, R_s, R_G$ et X = les hauteurs de précipitation (continentale et marine), les flux d'évaporation et d'évapotranspiration, l'écoulement de surface et souterrain, et le flux d'échange moléculaire entre l'océan et l'atmosphère, respectivement.

La Fig. 5.2B donne une image schématique du dépôt et des concentrations en ^3H des précipitations dans un courant zonal d'ouest [118]. La longueur des flèches est proportionnelle au taux de transport vertical. La ligne en tiret indique le lissage des concentrations qui survient du fait du mélange longitudinal lié aux tourbillons.

Au cours des dernières années, le réservoir atmosphérique a été pratiquement purgé du ^3H introduit par les tests nucléaires de telle sorte que les concentrations sont presque revenues à leurs niveaux antérieurs à 1952, à l'exception de quelques rejets anthropiques locaux issus de l'industrie nucléaire ou de l'utilisation de matériel tritié.

Dans les parties suivantes, nous discuterons de quelques aspects des courbes ^3H particulièrement intéressants en Hydrologie.

5.3. ASPECTS HYDROLOGIQUES

Pour l'Hydrologue il est intéressant de pouvoir juger des concentrations en ^3H dans le sous-sol, de manière à avoir une première impression de la situation hydrologique, et de la nécessité et des conditions spécifiques de l'échantillonnage. Dans la mesure où la teneur en ^3H des précipitations est presque revenue à son niveau naturel, les applications utilisées au cours des années 60 et 70 ne sont plus possibles. Néanmoins, un excès de ^3H est encore présent dans le sol et les eaux de surface. C'est pourquoi, la connaissance de possibles variations est toujours utile.

Dans les parties suivantes nous donnerons un large aperçu des variations en ^3H dans les précipitations.

5.3.1. RÉCUPÉRATION A LONG-TERME DU NIVEAU NATUREL EN ^3H

Deux raisons expliquent pourquoi ^3H dans les précipitations est revenu rapidement à son niveau naturel, tout au moins si on le compare avec le ^{14}C du CO_2 atmosphérique:

- (1) ^3H a une demie vie relativement courte (12,32 ans; [109]). Ceci veut dire que par la

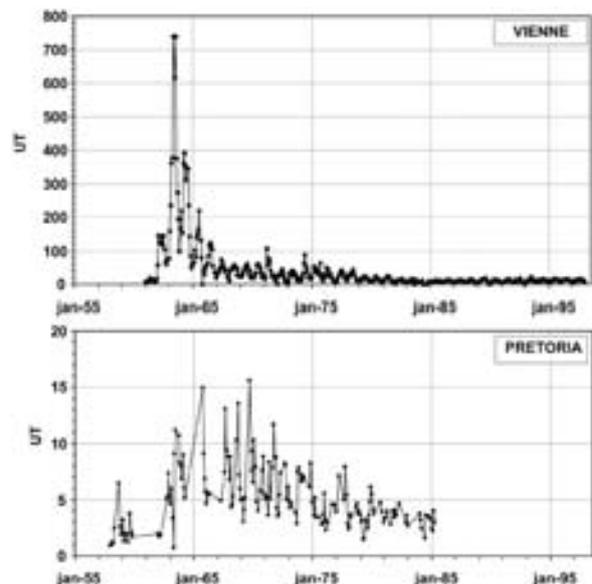


Fig. 5.3. ^3H de la pluie à Vienne (représentant l'hémisphère nord) et Pretoria (représentant l'hémisphère sud), corrigé de la décroissance radioactive pour la période entre le moment de l'échantillonnage et l'année 2000 (données initiales issues de la Fig.5.1).

seule décroissance le pic des concentrations de 1963 serait réduit d'un facteur de $2^{10} \approx 1000$ pour une période d'environ 120 ans (= 10 demie vie) en supposant qu'aucun nouvel essai nucléaire dans l'atmosphère ne soit pratiqué. Pour une période de trois demie vie depuis 1963 le pic de concentration a été réduit d'un facteur 8. La Fig. 5.3 montre les données pour Vienne et Pretoria extraites de la Fig. 5.1 mais corrigées de la décroissance radioactive.

- (2) La circulation d'eau atmosphérique au niveau de l'échange air-océan est très vigou-

reuse. Toute l'eau dans la troposphère est remplacée environ tous les 10 jours. Ainsi, le ^3H issu des bombes est rapidement transféré dans l'océan, même si le ^{14}C ne l'est pas (partie 6.4). D'autre part, la plupart du ^3H produit par la fusion des bombes rejoint la stratosphère, d'où il est transféré seulement graduellement vers la troposphère, de telle manière que ^3H reste plus longtemps dans l'atmosphère.

Du fait du cycle court de l'eau atmosphérique et de l'arrêt des apport en ^3H dans la stratosphère, la concentration en ^3H troposphérique a diminuée

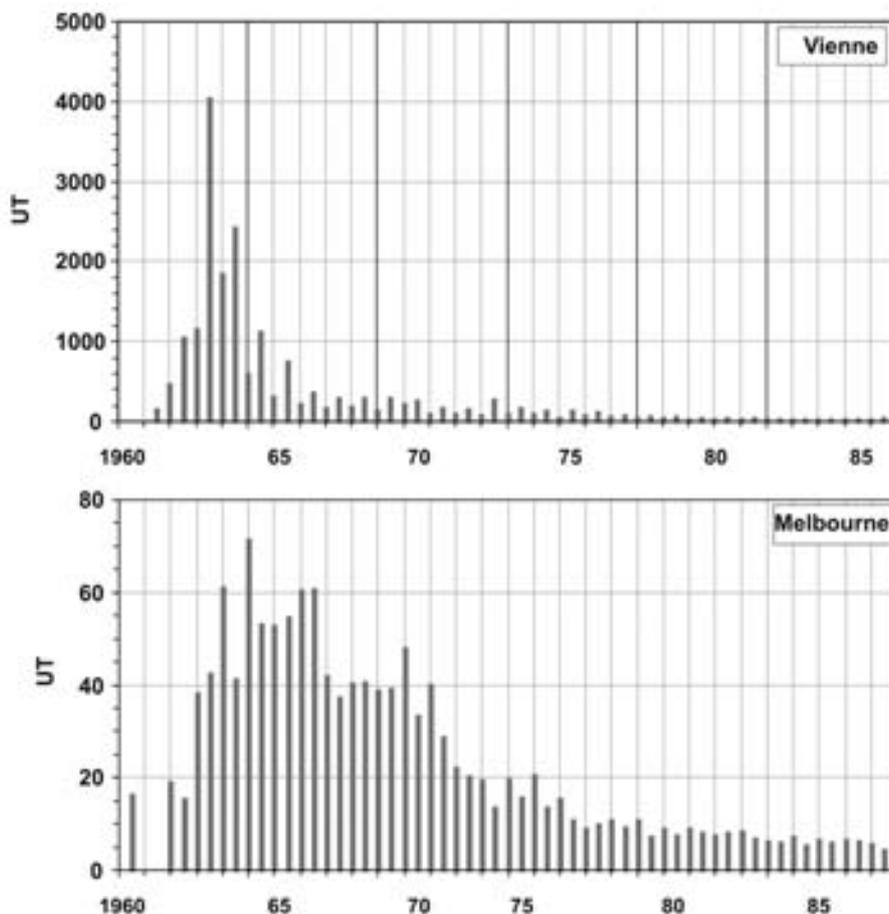


Fig. 5.4. Valeurs de ^3H pour les pluies « d'hiver » (octobre-mars) et « d'été » (avril-septembre), à Vienne, représentant l'hémisphère nord et les valeurs correspondantes à Melbourne dans l'hémisphère sud. Pour cette dernière série, le cycle saisonnier est moins prononcé (moyennes pondérées issues du réseau GNIP). Dans l'hémisphère sud, les maxima en ^3H (et ^{14}C) montrent un décalage de phase d'une demie année, parce que le passage entre la stratosphère et la troposphère se produit au début du printemps. La Fig. 5.5 montre un exemple de l'absence de hautes valeurs d'été dans la Zone Non saturée d'un secteur dunaire du NO de l'Europe, impliquant qu'à cet endroit, les pluies d'été n'atteignent pas la nappe (voir aussi: Volume IV, partie 5.1.4.2) (données valables seulement pour l'année d'échantillonnage).

jusqu'à son niveau d'origine relativement stable. C'est seulement à partir des années 70, à la suite d'une longue période d'activité nucléaire limitée, que les concentrations dans l'hémisphère nord et l'hémisphère sud sont devenues comparables.

5.3.2. VARIATIONS SAISONNIÈRES EN ^3H

La saisonnalité du transport stratosphère vers troposphère induit le cycle saisonnier marqué des teneurs ^3H des précipitations (Fig. 5.1), en opposition de phase dans les hémisphères nord et sud.

La Fig. 5.4 présente deux graphes des évolutions séparées «hiver» et «été»; on utilise les moyennes pondérées pour les mois octobre – mars, choisies comme représentative de l'hiver, avril – septembre pour les mois d'été dans l'hémisphère nord, tandis que les données similaires de Melbourne représentent l'hémisphère sud. Ce phénomène est causé par le mélange temporaire entre la stratosphère et la troposphère sous les hautes latitudes au début du printemps, de telle manière que ^3H , injecté à l'origine par les explosions nucléaires peut retourner dans la troposphère.

Pour les hydrologues l'élévation temporaire des concentrations en ^3H il y a environ 30 ans est un élément très important. En effet, l'infiltration des précipitations n'est pas un phénomène régulièrement réparti au cours de l'année. Généralement la recharge des eaux souterraines intervient après les fortes averses et sans (évapo)transpiration significative de la végétation. Sous climat tempéré l'infiltration est ainsi limitée à la période d'hiver avec des valeurs en ^3H relativement faibles (voir plus loin Fig. 5.5). Cet aspect est illustré sur la Fig. 5.5 où un profil ^3H dans une zone de dunes sableuses, avec une infiltration verticale supposée, est comparé aux valeurs ^3H des pluies d'hiver (octobre-mars). Comme il n'y a pas de données disponibles dans cette région pour le début des années 60, nous avons utilisé, pour la comparaison, les données de Vienne et Ottawa qui sont comparables pour la dernière période couverte. Un degré de dispersion a été introduit correspondant à une moyenne mobile sur 5 ans. Manifestement, les précipitations d'été ne participent pas de manière significative à l'infiltration.

5.3.3. VARIATIONS GEOGRAPHIQUES EN ^3H

Sur les Figs. 5.1 et 5.4 nous avons comparé les teneurs en ^3H des précipitations sur différentes stations. Comme nous l'avons vu, la localisation des fortes teneurs en ^3H dans l'hémisphère nord constitue l'aspect le plus remarquable: dans l'hémisphère sud, la concentration en ^3H a augmenté d'un facteur fortement supérieur à 10 au dessus des valeurs antérieures aux bombes. Les variations aux stations de l'hémisphère nord suivent généralement la même tendance. Cependant, les concentrations en ^3H peuvent être elles-mêmes très différentes d'une station à l'autre.

Par un effet similaire à l'effet continental et le (petit) effet saisonnier pour ^{18}O et ^2H , de faibles valeurs en ^3H sont observées près de l'océan. Une partie importante de la vapeur d'eau locale, et donc des précipitations, est constituée de vapeur océanique qui est pauvre en ^3H . Les plus fortes valeurs sont associées aux échantillons en provenance de l'océan Atlantique nord [120, 121].

5.3.4. VARIATIONS A PETITE ÉCHELLE

Les variations locales sont logiquement faibles car les teneurs en ^3H des pluies ne sont pas influencées par les variations de température (comme le sont ^{18}O et ^2H). Bien que ^3H soit aussi fractionné au cours des processus d'évaporation et de condensation — deux fois plus que ^2H [50] —, les variations associées sont de l'ordre de 16% (deux fois 80‰), équivalentes à juste à une année de décroissance radioactive. C'est pourquoi, elles ne peuvent pas être clairement identifiées dans la réalité hydrologique et sont ainsi négligées.

Sous des conditions normales il ne faut pas s'attendre à des variations significatives en ^3H de la vapeur à l'intérieur d'une masse d'air.

5.3.4.1. Variations spatiales a petite échelle

A partir de séries de données sur les précipitations mensuelles de 15 stations, à l'intérieur des Pays Bas, petit pays d'environ 30 000 km², nous avons conclu que, concernant l'effet saisonnier, il n'y a pas de différences régulières entre les stations. Les différences observées sur cette région sont faibles et irrégulières. En considérant

la moyenne annuelle un faible effet continental apparaît cependant.

Quatre stations dans un périmètre de 50 km autour de Vienne fournissent un autre exemple. Les variations saisonnières sont parallèles et les moyennes annuelles comparables. Les écarts entre les stations ne semblent pas systématiques.

5.3.4.2. Variations temporelles a petite échelle

Des fluctuations rapides en ^3H peuvent être attendues, si sur une courte période différentes mas-

ses d'air sont à l'origine d'une précipitation sur un secteur. L'eau de pluie recueillie au cours d'un fort orage convectif n'a pas montré de variations significative sur une durée de 30 minutes [122], bien que des variations significatives en ^{18}O et ^2H aient été notées. Une évolution rapide pourrait intervenir au cours du passage d'une autre masse d'air, liée par exemple à un front froid. De fortes différences de teneurs en ^3H ont été observées au cours d'un ouragan, issu de conditions météorologiques compliquées [123].

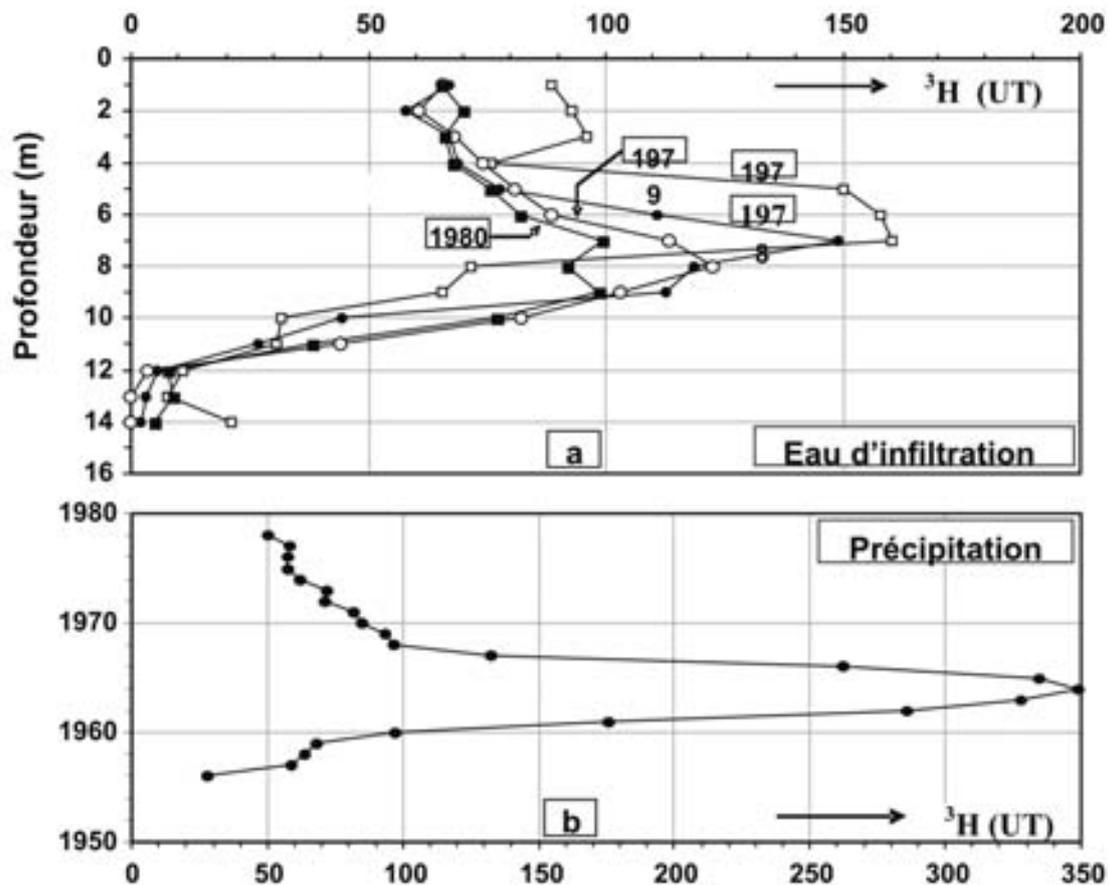


Fig. 5.5. a) Profil ^3H d'eau infiltrée dans un secteur dunaire du NO de l'Europe (Monster, Pays Bas). Le niveau ^3H élevé de 1963 n'avait pas atteint les eaux souterraines (Données corrigées pour la décroissance radioactive jusqu'à 1980);

b) ^3H des précipitations à Vienne/Ottawa, représentant raisonnablement les précipitations de la zone d'étude. Les valeurs correspondent aux précipitations d'hiver (octobre-mars); une dispersion a été introduite, correspondant à la moyenne mobile sur 5 ans (données valables pour 1980).

6. ISOTOPES DE CO₂ ET O₂ ATMOSPHERIQUES

6.1. CONCENTRATIONS EN CO₂ ATMOSPHERIQUE

La concentration en CO₂ de l'atmosphère s'exprime en pression partielle de CO₂, P_{CO_2} , ou en rapport de mélange C_{CO_2} , rapport de la quantité molaire de CO₂ par m³ à la quantité molaire d'air par m³. Actuellement (AD 2000) la concentration en CO₂ est d'environ 370 μ mole/mole (en plus court: ppm) (CDIAC). Cette valeur est fortement élevée comparée aux conditions naturelles, du fait de la production anthropique massive issue de la combustion des hydrocarbures fossiles. Les mesures du rapport de mélange de CO₂ dans les bulles d'air emprisonnées dans les calottes glaciaires ont montré que le rapport de mélange de CO₂ à l'époque préindustrielle était d'environ 275 ppm, avec une variabilité naturelle d'environ ± 5 ppm [124].

Le carbone contenu dans le CO₂ atmosphérique est étroitement relié aux autres réservoirs de carbone: le carbone dissous dans les océans, le carbone contenu dans les plantes terrestres, dans les sols, et enfin dans la croûte terrestre, appelée la lithosphère. Ce dernier réservoir est très grand, mais il interagit très lentement avec les autres compartiments, et ainsi, pour une échelle de temps de centaines d'années, il peut être négligé sans risque. L'échange entre les autres compartiments est rapide et intensif: au cours d'une seule année, environ 25% du carbone atmosphérique est échangé avec l'un ou l'autre des réservoirs. L'ensemble de ce système d'échange est appelé le cycle global du carbone.

La concentration en CO₂ atmosphérique est généralement donnée en *rapport de mélange CO₂*, rapport des concentrations en CO₂ et air ($\sim 78\%$ N₂ + 21% O₂ + $\sim 1\%$ Ar). La Fig. 6.1 montre les résultats des mesures de concentration en CO₂ atmosphérique sur une longue période, en trois endroits: Point Barrow (Alaska, 71°N) dans la région du Pôle Nord, Mauna Loa (Hawaii, 20°N) au centre de l'océan Pacifique et au Pôle Sud. On observe à la fois des différences et des similitudes. L'accroissement constant, observé sur les trois stations, constitue le phénomène le plus évident. Il est causé par les émissions issues de la combustion des hydrocarbures fossiles, et dans

une moindre mesure, des changements d'utilisation des terres (principalement la déforestation). En regardant plus en détail, on peut observer un faible gradient nord-sud. Ce gradient est dû au fait que la grande majorité des émissions anthropiques se produisent dans l'hémisphère nord, et bien que le rapport atmosphérique soit très élevé (typiquement le temps de mélange nord-sud est de 1,5 ans) cet effet n'est pas complètement éliminé.

Le deuxième phénomène observé est le cycle saisonnier qui varie beaucoup entre les trois séries de mesures. Dans les hautes latitudes nord, on a de grandes étendues terrestres, et l'activité des plantes est fortement saisonnière. Dans les régions tropicales, la saisonnalité est beaucoup plus faible en relation avec l'absence de variation saisonnière de l'activité des plantes. En fait, la majeure partie du signal saisonnier encore observé à Mauna Loa est dû au transfert atmosphérique des signaux plus élevé depuis le Nord.

Dans l'extrême sud, on observe un très faible signal saisonnier, qui est en phase opposée au deux autres. C'est le signal saisonnier de l'hémisphère

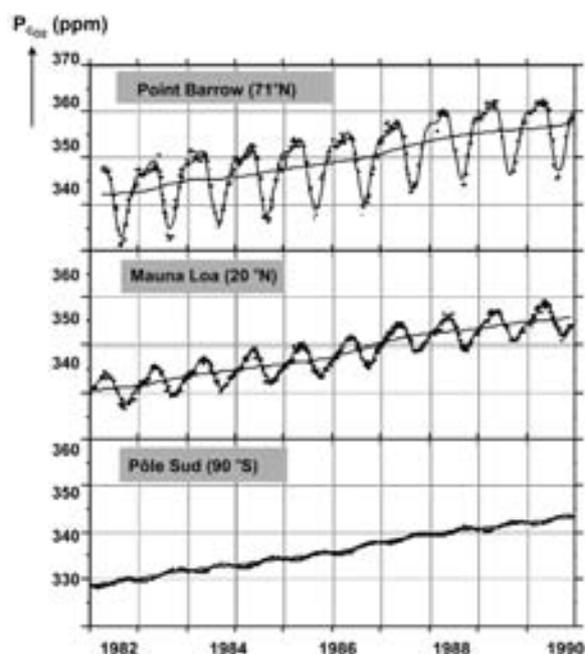


Fig. 6.1. Concentrations en CO₂ atmosphérique (en rapport de mélange) pour trois stations [125, 126].

sud, qui est plus faible, dans la mesure où la majeure partie du haut hémisphère sud est soit couvert par l'océan, soit sans végétation. Le cycle global du carbone jouit encore d'une attention croissante. L'augmentation anthropique du CO₂ atmosphérique est susceptible de provoquer des changements climatiques significatifs, et ceci est connu du public et des décideurs.

Ainsi, l'effort scientifique s'est considérablement accru. A l'heure actuelle de nombreuses stations de mesure du CO₂ existent à travers le monde (OMM), les plus importants programmes étant ceux du Scripps Institute of Oceanography, Etats-Unis [126], également de loin le plus précoce [127], NOAA, Etats-Unis [128], et le CSIRO Australien [129]. Ce qu'on appelle le « Intergovernmental Panel on Climate Change » (IPCC), un groupe de spécialistes scientifiques, rassemble les informations scientifiques, et publie régulièrement des rapports (pour une liste à jour, voir le site Internet de l'IPCC). Inspirée du dernier rapport IPCC (1995), la meilleure représentation du cycle global du carbone est indiquée sur la Fig. 6.2. Les flux spécifiquement anthropiques sont listés dans le tableau 6.1.

TABLEAU 6. BILAN ANNUEL MOYEN DU CARBONE ANTHROPIQUE.

CO ₂ sources	GtC
(1) Emissions par la combustion des hydrocarbures fossiles	5,4 ± 0,3
(2) Net Emissions from changes in land-use	1,7 ± 0,9
Emissions anthropiques totales	7,1 ± 1,0
Fuites en CO ₂	GtC
(1) Restes dans l'atmosphère	3,3 ± 0,1
(2) Assimilation par l'océan	1,9 ± 0,6
(3) Assimilation par (Hémisph. Nord.) repousse de la forêt + fuites associées (assimilation par la biosphère terrestre)	1,9 ± 1,5
Perte totale	7,1

Note: Les sources de CO₂, les fuites et le stockage dans l'atmosphère sont exprimées en GtC (= Pg ou 10¹⁵g de carbone) par an (valeurs issues du rapport IPCC 2001).

La concentration en carbone des réservoirs et des flux est exprimée en GtC (gigatonnes = milliard de tonnes de carbone) ou en Pg (10¹⁵g) de carbone. La Fig. 6.2 montre les « meilleures valeurs » pour les flux. Le tableau 6.1 montre aussi les incertitudes. Comme on peut le voir, elles sont encore fortes pour les flux. Les valeurs les plus sûres sont l'émission annuelle du CO₂ des combustibles fossiles (approche statistique) et l'accroissement annuel du CO₂ atmosphérique (mesures directes par les réseaux de mesure).

Le fait que presque la moitié du carbone introduit dans l'atmosphère par la combustion des hydrocarbures est assimilé par les océans et la végétation continentale, pour autant que les influences anthropiques soient concernées, constitue l'élément le plus remarquable. La répartition exacte entre ces deux types de pertes, de même que leur distribution régionale, sont encore fortement incertaines. Pour l'étude des relations océan-atmosphère et plantes terrestres -atmosphère les isotopes du CO₂ peuvent être utilisés. Plus récemment, une surveillance très sensible du rapport de mélange en O₂ permet aussi d'aider à séparer les effets du continent des effets de l'océan.

6.2. ISOTOPES STABLES DU CARBONE DANS LE CO₂ ATMOSPHERIQUE

La signature ¹³δ des différents composants du cycle global du carbone (voir Volume 1, partie 7.1.4) peut être utilisée pour mesurer l'importance des flux (annuels), et individualiser les différents processus. En particulier, l'échange de CO₂ océan-atmosphère peut être séparé de l'échange conti-

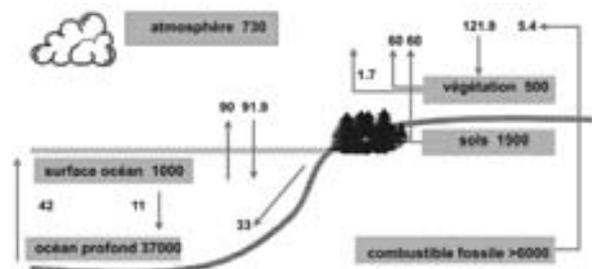


Fig. 6.2. Représentation schématique du cycle global du carbone. Les nombres représentent les volumes de carbone des réservoirs et les flux en GtC ou Pg (valeurs tirées du rapport IPCC 2001). Les valeurs entrée et sortie en CO₂ sont données avec une hypothèse de croissance annuelle du CO₂ atmosphérique de 3.3 GtC.

mental, ainsi que de l'apport du combustible fossile. Le fractionnement réel lors de l'assimilation océanique est seulement d'environ -2‰, alors que la photosynthèse terrestre provoque un fractionnement de -17‰ (pour les plantes C3). Le tableau 6.2 montre les valeurs ¹³δ moyennes pour les différents composants du cycle global du carbone, ainsi que les fractionnements associés aux

flux entre ces composants (voir Volume I pour plus de détails). Les potentialités de discrimination par le ¹³δ sont claires. Cependant, du fait de l'importance du réservoir atmosphérique, même les flux importants représentés sur la Fig. 6.2 vont donner un ¹³δ

du CO₂ atmosphérique très dilué. Ceci implique de fortes exigences sur l'exactitude des mesures ¹³δ du CO₂ atmosphérique.

Néanmoins, un nombre de plus en plus important de stations appuient la mesure du rapport de mélange de CO₂ par des analyses du ¹³δ. La Fig. 6.3 montre les mesures de ¹³δ tout au long de l'année pour les mêmes stations comme sur la Fig. 6.1.

Comme premier exemple regardons de près la relation $P_{CO_2} - ^{13}\delta$ au cours des cycles saisonniers. Dans ce but nous devons, pour le moment, imposer des conditions de régime permanent sur l'ensemble des années en séparant le cycle saisonnier (moyen) et la tendance à l'augmentation des enregistrements CO₂ et ¹³δ. Nous pouvons maintenant décrire la relation entre la P_{CO₂} observée et le ¹³δ par un mélange à deux composés (voir Volume I, partie 4.3 et 7.1):

$$C_T \delta_T = C_{Bk} \delta_{Bk} + C_{add} \delta_{add} \tag{6.1}$$

dans lequel C_T, C_{Bk} et C_{add} représentent la quantité totale de CO₂ (généralement exprimée en rapport de mélange), le bruit de fond et celle ajoutée, respectivement, et δ's leur valeurs ¹³δ respectives. Puisque bien sûr:

$$C_T = C_{Bk} + C_{add} \tag{6.2}$$

on peut facilement en déduire :

$$\delta_T = \delta_{add} + \frac{1}{C_T} [C_{Bk} (\delta_{Bk} - \delta_{Add})] \tag{6.3}$$

Cette manière de présenter un mélange à deux composants est appelé un « Keeling plot » (d'après [127]). Elle est couramment utilisée dans les recherches sur l'atmosphère: la qualité de l'ajustement linéaire indique si l'approximation à deux composants est valide, et dans ce cas, l'intersection de l'ajustement donne directement la valeur ¹³δ du composé ajouté.

La Fig. 6.4 montre ce genre de graphique, pour trois années différentes, pour l'enregistrement ¹³δ

TABLEAU 6.2. APERÇU DES PRINCIPAUX COMPOSANTS DU CYCLE SOUS L'ANGLE ¹³δ.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
(1) Atmosphère	-8	-2	-	-17	-	-
(2) Surface Océan (CID)	-10	+1,5	0	-	-	-
(3) Océan Profond	-	0	+1	-	-	-
(4) Plantes terrestre (C3)	0	-	-	-25	< 0	-
(5) Sols	-2 ± 2	-	-	-	-25	-
(6) Combustible Fossile	0	-	-	-	-	-28

Note: Les cases grises indiquent les valeurs ¹³δ moyennes (en ‰), les éléments en diagonale donnent les valeurs du fractionnement ¹³C (‰) pour un flux provenant du composant de la colonne de gauche vers les autres. Les valeurs sont indicatives (cf. Volume I).

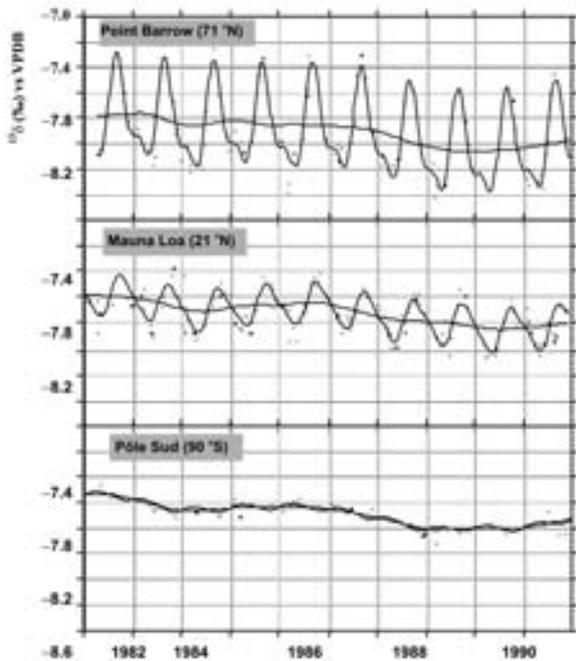


Fig. 6.3. Résultats ¹³δ pour les mêmes échantillons de CO₂ que ceux de la Fig. 6.1.

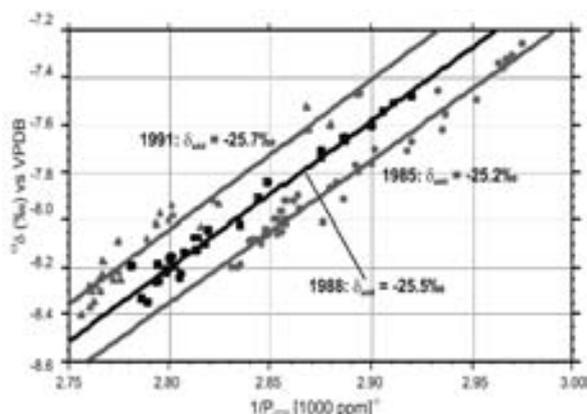


Fig. 6.4. Le diagramme de Keeling pour trois années; à partir des enregistrements du Point Barrow (Figs. 6.1 et 6.3). Les résultats pour le δ_{add} indiqué, confirment que le cycle saisonnier au Point Barrow est dû à l'activité des plantes. Les différences entre les années ne sont pas significatives.

du Point Barrow. Dans cette optique, l'enregistrement montré sur la Fig. 6.3 a été tout d'abord soigneusement désorienté. Les résultats pour δ_{add} , indiqués sur la figure, confirment que le cycle saisonnier au Point Barrow est dû à l'activité des plantes.

La relation entre l'évolution de la P_{CO_2} et $^{13}\delta$ observée n'est pas simple. Les tendances à l'augmentation de la P_{CO_2} et à la diminution de $^{13}\delta$ sont qualitativement compatibles avec l'apport continu de CO_2 issu de la combustion du carbone fossile (tableau 6.2). Toutefois, essayer de décrire leur relation sur la base d'un simple mélange donnent une valeur d'origine du $^{13}\delta$, peu réaliste, d'environ -14‰ (ainsi qu'un mauvais ajustement). La cause de l'écart entre cette valeur et les valeurs $^{13}\delta$ des carbones fossiles est l'échange isotopique entre le CO_2 atmosphérique et celui de l'océan qui tend à diluer dans une large mesure la signature des combustibles fossiles. La Biosphère terrestre n'a pas un tel comportement, car le réservoir de carbone ne se mélange pas comme dans l'océan: la plupart du CO_2 utilisé pendant la période de croissance est restitué à l'atmosphère plus tard dans l'année, avec un $^{13}\delta$ identique.

Evidemment cette atténuation de la signature ne rend pas les mesures sur le CO_2 atmosphérique, inutiles; au contraire, dans la mesure où la signature $^{13}\delta$ du CO_2 issu des combustibles fossiles est relativement bien connue, la relation entre l'évolution annuelle à long terme de $^{13}\delta$ et de la P_{CO_2}

TABLEAU 6.3. CONCENTRATIONS ET COMPOSITIONS ISOTOPIQUES DU CARBONE DU CO_2 ATMOSPHÉRIQUE ET MODIFICATIONS ANNUELLES À TRIOS STATIONS, REPRÉSENTANT PLUS OU MOINS LES HAUTES ET MOYENNES LATITUDES DE L'HÉMISPHERE NORD ET DE L'HÉMISPHERE SUD.

Valable pour 01/01/1990	C (ppm)	ΔC (ppm/an)	D (‰)	ΔD (‰/an)	$\Delta D/\Delta C$ (‰/ppm)
Point Barrow	350	1.75	-7.9	-0.035	-0.012
Mauna Loa	348	1.59	-7.7	-0.021	-0.013
Pôle Sud	346	1.49	-7.7	-0.024	-0.016

Note: Données P_{CO_2} d'après C.D. Keeling, « Scripps Inst. of Oceanography, La Jolla, Cal. »; données isotopiques d'après le « Centre for Isotope Research of Groningen Univ., the Netherlands ».

constitue une mesure intéressante à la fois pour la répartition de l'absorption par les océans et la Biosphère terrestre, et pour l'estimation des flux entrant et sortant annuellement de l'océan [130–132].

Un résumé des concentrations et des données $^{13}\delta$, avec les changements actuels — valables au 01/01/1990 est fourni par le tableau 6.3. L'évolution de la P_{CO_2} et de $^{13}\delta$ est représentée par:

$$P_{\text{CO}_2} = C + (\text{année} - 1990)\Delta C$$

$$^{13}\delta = D + (\text{année} - 1990)\Delta D$$

$$\text{ou } ^{13}\delta = D + (\text{année} - 1990)\Delta D/\Delta C$$

Le tableau 6.3 montre seulement la tendance; les valeurs réelles de la P_{CO_2} et de $^{13}\delta$ au cours de l'année doivent bien sûr prendre en compte aussi la variation saisonnière [133].

6.3. ISOTOPES STABLES DE L'OXYGÈNE DANS LE CO_2 ATMOSPHÉRIQUE

La question de la signature $^{18}\delta$ du CO_2 atmosphérique est fondamentalement différente de celle du $^{13}\delta$. Cette différence est due à l'échange isotopique de l'oxygène qui intervient entre CO_2 et l'eau (liquide) lors de la formation de l'acide carbonique (voir Volume I, partie 7.2.2 et 10.2.1). Cet effet entraîne la prépondérance de la signature $^{18}\delta$

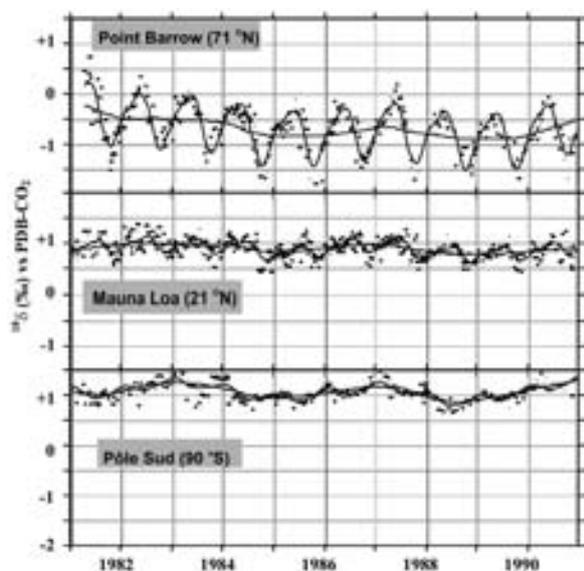


Fig. 6.5. Résultats $^{18}\delta$ pour le même lot d'échantillons de CO₂ que sur les Figs. 6.1 et 6.3.

à la fois de l'océan et des précipitations sur celle du CO₂ atmosphérique.

Un nombre croissant de réseaux de stations analyse aussi le $^{18}\delta$ du CO₂ atmosphérique en routine. En fait, une analyse $^{13}\delta$ au spectromètre de masse fournit également un résultat $^{18}\delta$.

Néanmoins, $^{18}\delta$ pose des problèmes expérimentaux supplémentaires (pour la précision de la mesure et la calibration), du fait du risque d'un échange isotopique CO₂-H₂O qui peut intervenir n'importe quand au cours du traitement de l'échantillon entre le moment de l'échantillonnage et son introduction dans le spectromètre de masse.

La Fig. 6.5 montre, pour les mêmes stations que précédemment, les signaux $^{18}\delta$. L'observation la plus frappante est le fort gradient nord-sud gradient (cf. Fig. 6.3). Si on considère le mélange intense dans l'atmosphère, on peut conclure qu'il doit y avoir des sources/pertes importantes pour les isotopes de l'oxygène, ou plutôt que la capacité d'échange isotopique CO₂-H₂O doit être très forte pour être capable de neutraliser le mélange atmosphérique de cette manière.

Cette forte capacité d'échange a déconcerté les chercheurs pendant des années, dans la mesure où l'échange isotopique CO₂-H₂O est un processus lent (voir Volume I, partie 10.2.1). La solution de

ce problème se trouve dans l'enzyme anhydrase carbonée qui est présente dans les plantes, et pour une part aussi dans les sols. Sur trois molécules de CO₂ qui entrent dans une feuille à travers les stomates seulement une est utilisée par la photosynthèse. Les deux autres s'équilibrent avec l'eau de la plante presque instantanément du fait de l'accélération du processus d'équilibre par l'anhydrase carbonée, mais retourne ensuite vers l'atmosphère sans avoir été réellement absorbée par la plante. Cependant, ce flux important influence seulement la signature $^{18}\delta$ du CO₂ atmosphérique et n'a pas d'impact ni sur sa concentration ni sur son $^{13}\delta$. [134] furent les premiers à décrire l'influence de cet effet sur le signal atmosphérique en $^{18}\delta$, suivis quelques années plus tard par [135] avec un modèle quantitatif plus correct.

Généralement, cet échange isotopique stimulé par l'enzyme, associé à la signature saisonnière de l'eau des feuilles et des précipitations, explique à la fois le fort gradient global, et le cycle saisonnier prononcé, dans l'hémisphère nord (pour une discussion plus approfondie, voir: [136]).

Le signal $^{18}\delta$ fournit des informations sur l'activité biologique au niveau du sol que ne donnent pas la P_{CO_2} ou le $^{13}\delta$, mais beaucoup d'autres informations (effets du fractionnement, distribution de $^{18}\delta$ des eaux souterraines, des précipitations et de la vapeur atmosphérique sur le globe) sont nécessaires pour extraire cette information. On doit au réseau GNIP (Global Network of Isotopes in Precipitation, voir Chapitre 3, ce Volume) d'avoir la plupart de ces informations disponibles. Les nombreux effets de fractionnement impliqués — en particulier la diffusion à travers le sol — sont plus problématiques. Néanmoins, de récents travaux de modélisation détaillés [137, 138] donnent des résultats prometteurs.

6.4. RADIOCARBONE DANS LE CO₂ ATMOSPHERIQUE

Comme indiqué dans le Volume I (partie 8.1) le ^{14}C , isotope radioactif du carbone, (aussi appelé radiocarbone) apparaît naturellement. Sous conditions naturelles, les concentrations en ^{14}C des différents réservoirs contenant du carbone sur la terre sont stables. Bien sûr, en fonction de leur interaction avec le CO₂ atmosphérique, ces valeurs stables varient entre virtuellement zéro (sédiments

océaniques, combustible fossile) et la concentration ^{14}C atmosphérique (feuilles, matériel végétal jeune). Au vingtième siècle, deux effets anthropiques provoquent une situation de déséquilibre :

- (1) La combustion de carburants fossiles produit du CO_2 qui ne contient plus de ^{14}C , du fait de l'âge ancien de ce matériel. Ce CO_2 « mort » dilue le ^{14}C dans l'atmosphère. Cet effet est appelé l'*effet Suess* [139]. L'observation directe de cet effet Suess n'est pas possible, du fait du pic ^{14}C thermonucléaire, décrit plus haut, qui le masque complètement à l'heure actuelle. Toutefois, les cernes des arbres de la période antérieure à 1950 ont archivé la concentration en ^{14}C atmosphérique, et l'effet Suess peut être clairement démontré.
- (2) Les tests sur la bombe thermonucléaire ont apporté une production supplémentaire considérable de ^{14}C dans la troposphère et la stratosphère, ce qui a provoqué une forte et rapide augmentation du ^{14}C dans le CO_2 atmosphérique (jusqu'à un facteur 2 dans l'hémisphère nord au début des années 60). Après la fin de ces essais en 1963, la concentration en ^{14}C a commencé à diminuer de nouveau, du fait des échanges avec différents compo-

sants: le mélange entre les hémisphères nord et sud, le mélange avec la biosphère terrestre, et surtout, le mélange avec les océans. Le retour à l'équilibre est très lent du fait d'un lent mélange entre la surface et le fond des océans.

La Fig. 6.6 combine l'effet Suess antérieur à 1950 et le pic thermonucléaire (noter les différentes échelles). A l'heure actuelle, la quantité de CO_2 produite par la combustion du carbone fossile est environ 4 fois celle produite dans les années 1950. En extrapolant les mesures de l'effet Suess sur la Fig. 6.6 on peut estimer que l'effet Suess total à l'heure actuelle doit être de -100‰ au total depuis l'époque préindustrielle, et qu'il augmente d'environ $-1,5\text{‰}$ par an.

Plusieurs réseaux suivent la concentration en ^{14}C du CO_2 atmosphérique à partir de plusieurs stations [140–143]. Les différentes évolutions du signal (la pulsation du début des années 60, la longue décroissance du signal due à différents processus de mélange, l'effet Suess croissant, qui est masqué derrière la diminution du pic thermonucléaire, les variations saisonnières) apportent une information supplémentaire intéressante pour la recherche sur le cycle global du carbone. En

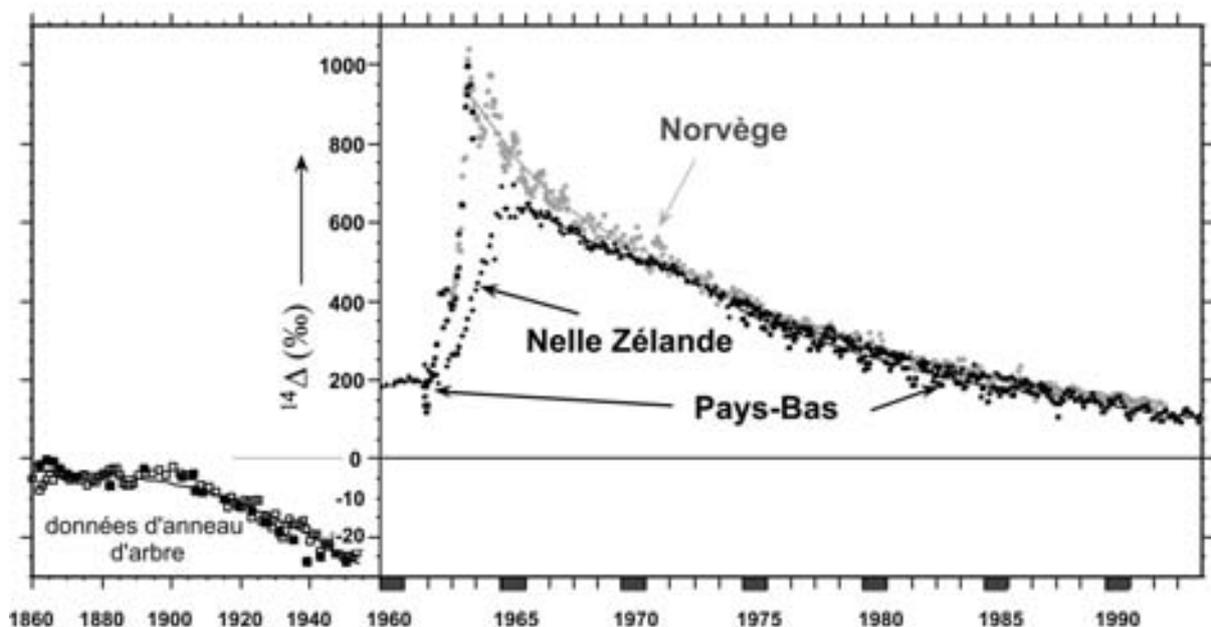


Fig. 6.6. Combinaison de l'effet Suess antérieur à 1950 et du pic thermonucléaire postérieur à 1960 (noter les différentes échelles) (données ^{14}C sur l'effet Suess d'après data [144–146]; données relatives aux bombes nucléaires d'après [141, 142]).

particulier, la diminution ¹⁴C fournit une forte possibilité de validation des modèles sur le cycle du carbone.

6.5. OXYGÈNE ATMOSPHERIQUE

6.5.1. CONCENTRATION EN OXYGÈNE ATMOSPHERIQUE

Au cours des temps géologiques récents, la concentration en oxygène atmosphérique a été remarquablement constante. Sur une échelle de temps suffisamment courte pour que les processus d'altération à grande échelle puissent sans problème être négligés, la concentration en O₂ est liée aux quantités de carbone oxydé et réduit dans le cycle global du carbone (voir 6.1). Cependant, la quantité d'O₂ présent dans l'atmosphère (~3 × 10¹⁹ mol) est forte comparée à la quantité de carbone oxydé (~3 × 10¹⁸ mol) et surtout réduit (~10¹⁸ mol). Ainsi, même la combustion de tout le carbone réduit (i.e. l'ensemble de la biosphère et du combustible fossile) pourrait réduire la concentration en O₂ atmosphérique de seulement 2–3%, comme indiqué par [147].

De petites variations de la concentration en oxygène atmosphérique peuvent encore se produire du fait de la variation saisonnière des processus d'oxydoréduction dans le cycle global du carbone (Fig. 6.1), mais ils seront de l'ordre du ppm. De même, l'augmentation progressive du CO₂ atmosphérique liée aux combustibles fossiles peut s'accompagner d'une décroissance équivalente de la concentration en oxygène atmosphérique. [148] a été le premier à développer une méthode suffisamment sensible pour mesurer ces petits effets sur la concentration en O₂ de façon fiable et reproductible. Sa méthode reposait sur la mesure de l'index de réfraction de l'air. Quelques années plus tard, [149] ont rendu la mesure plus facile en utilisant la Spectrométrie de Masse du rapport isotopique (SMRI). Avec cette technique, le rapport de O₂ et N₂ atmosphériques est mesuré pour un échantillon et un gaz référence, comme si ces molécules étaient chacune l'isotope de l'autre.

L'intérêt de ces mesures, ajoutées aux analyses de la concentration en CO₂ et de la composition isotopique est que les mesures de O₂ séparent clairement les processus océaniques et continentaux. Pour les processus continentaux, les variations de

la concentration en CO₂ sont inversement proportionnelles à celle du O₂ (avec comme coefficient, la stœchiométrie de la combustion spécifique ou du processus de la photosynthèse). Les processus océaniques, d'autre part, fournissent à l'atmosphère des signaux O₂ et CO₂ nettement différents pour trois raisons: O₂ est simplement dissous dans l'eau jusqu'à un certain point, directement proportionnel à la pression partielle de O₂ dans l'atmosphère (solubilité de O₂ = 31,6 mL/L d'eau à 25°C et 1 atm). Par conséquent, tout processus produisant ou consommant de l'O₂ dans l'eau, conduira immédiatement à fournir ou retirer de l'O₂ au-dessus de l'eau; pour CO₂ ce n'est pas le cas, du fait de l'équilibre de l'acide carbonique.

- (1) La mise en solution des gaz est thermodépendante: plus la température est basse et plus le gaz se dissout; pour CO₂, le cycle saisonnier de température est en opposition de phase avec la production de CO₂ océanique, produisant de nouveau un effet modérateur lorsque CO₂ est fourni ou pris à l'atmosphère; pour O₂, température et production sont en phase, renforçant ainsi le signal atmosphérique.
- (2) du fait de la combustion du carbone fossile, la concentration en CO₂ atmosphérique est en déséquilibre avec celle de l'océan, ce dernier présentant un net déficit (tableau 6.1); bien sûr, ce processus n'a pas de contrepartie en O₂.

La Fig. 6.7 représente de manière simplifiée les mesures de CO₂ et O₂ sur une station de l'hémisphère nord et de l'hémisphère sud (d'après les données de [150]). Il apparaît clairement que dans l'hémisphère nord, où les processus continentaux dominent, les mesures de O₂ et CO₂ sont pour une large part opposées (à comparer avec la situation de Point Barrow, station sur laquelle on a montré à l'aide de ¹³δ (Fig. 6.4) que le cycle saisonnier est dû à l'activité des plantes). Dans l'hémisphère sud, où les processus océaniques dominent, il n'y a aucun cycle saisonnier en CO₂ visible, mais on observe une forte saisonnalité pour O₂. La différence entre les deux est liée aux arguments évoqués plus haut.

Les mesures du rapport O₂/N₂ sont déjà pleinement utilisées pour l'évaluation globale du cycle du carbone, et également dans le tout dernier rap-

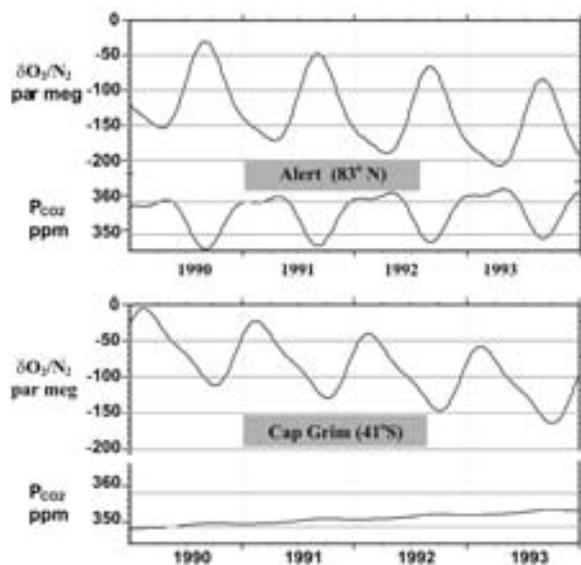


Fig. 6.7. Esquisse des mesures de CO_2 et O_2 atmosphériques pour une station des hémisphères nord (Alert, nord est du Canada) et sud (Cap Grim, Tasmanie). Les courbes reposent sur les données de [150]. L'échelle a été choisie pour que les courbes O_2 et CO_2 soient concordantes avec des concentrations exprimées en mole. Pour les deux stations, la décroissance continue de l'Oxygène est visible, correspondant à un accroissement continu du CO_2 (cf. Fig. 6.1). Pour les deux stations, O_2 montre clairement un cycle saisonnier. Pour Alert, l'évolution de CO_2 est pour une large part inversement proportionnelle à la courbe de O_2 , démontrant la relative importance du signal terrestre sous cette latitude. A Cap Grim, CO_2 ne montre aucune saisonnalité du tout (cf. Pôle Sud, fig 6.1), indiquant des cycles O_2 uniquement dus à des processus océaniques.

port IPCC [3, 151]. Pour plus de détails on peut se référer à [152, 153]

6.5.2. ISOTOPES DE L'OXYGÈNE ATMOSPHÉRIQUE

La valeur $^{18}\delta$ de l'oxygène atmosphérique est très différente de celle de l'eau océanique. Kroopnick et Craig [154] ont déterminé pour O_2 atmosphérique, une valeur $^{18}\delta$ de +23,5‰ par rapport au VSMOW(eau), ce dernier ressemblant à la composition isotopique « moyenne » de l'eau océanique. Cette différence correspond à l'effet Dole (après sa découverte par Malcolm Dole [155, 156]). Il est dû au bilan des effets du fractionnement isotopique de la photosynthèse et de la respiration.

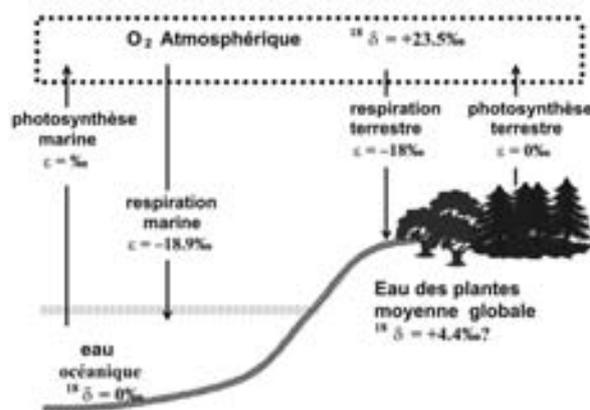


Fig. 6.8. Illustration d'un modèle simple pour expliquer et quantifier l'effet Dole [156]. Pour l'oxygène, les photosynthèses marine et terrestre ne fractionnent pas, et ainsi, transmettent la valeur $^{18}\delta$ de leur eau environnante, i.e. respectivement l'eau océanique pour l'environnement marin ($^{18}\delta = 0\text{‰}$), et l'eau des plantes pour le continent, enrichie par évaporation. Dans les deux cas, la respiration fractionne avec des taux presque équivalents. Si on connaît les productivités relatives marine et terrestre, on peut calculer la valeur de $^{18}\delta_{\text{O}_2\text{-air}}$ sur ce diagramme.

D'après [157], O_2 produit au cours de la photosynthèse dans l'océan est isotopiquement pratiquement le même que celui de l'eau, de telle manière que O_2 avec $^{18}\delta$ (par rapport au VSMOW(eau)) $\approx 0\text{‰}$ est libéré vers l'atmosphère. Les processus de consommation d'oxygène, cependant, sont caractérisés par un fractionnement moyen de O_2 de l'air d'environ $-18,9\text{‰}$. Si la valeur $^{18}\delta$ de $\text{O}_2\text{-air}$ s'écrit $^{18}\delta_{\text{O}_2\text{-air}}$, la valeur δ de O_2 consommé est alors $(^{18}\delta_{\text{air-O}_2} - 18,9)\text{‰}$.

Dans les plantes terrestres, $^{18}\delta$ de O_2 issu de la photosynthèse est aussi principalement égal à celui de l'eau de la plante. Cette valeur de $^{18}\delta$ est commandée par le cycle hydrologique global et se trouve de plus enrichie de quelques ‰ par rapport à l'eau souterraine locale, du fait de l'évaporation. En faisant confiance à [135, 156] ont pris la valeur +4,4‰ comme $^{18}\delta$ moyen global pondéré de la photosynthèse. Pour la respiration (consommation d' O_2), on utilise un fractionnement identique à celui observé en milieu marin (18,0‰). La Fig. 6.8 illustre le principal processus.

Bender et al. [157], en utilisant un rapport de 54:46, trouvent $^{18}\delta_{\text{O}_2\text{-air}} = +20,8\text{‰}$, significativement plus basse que la valeur réelle 23,5‰. Une

explication possible pourrait être que le facteur le moins fiable de leur modèle, la valeur $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau des plantes, est pris trop faible.

Pour étudier le cycle global du carbone, il est intéressant de traiter $^{18}\delta_{\text{O}_2\text{-air}}$ à partir de ce modèle. Pour cela la connaissance des flots relatifs d'oxygène d'origines marine et terrestre est nécessaire. En utilisant un rapport 54:46 pour, respectivement, les activités terrestre et marine (à partir des modèles du cycle global du carbone), Bender et al. [157] trouvent $^{18}\delta_{\text{O}_2\text{-air}}$ égal à +20,8‰, en fait presque 3‰ trop faible. L'explication probable est qu'ils prennent en compte une valeur trop faible pour l'eau des plantes (un ajustement de cette valeur de 4,4 à 8,5‰ permettrait d'accorder le modèle de l'effet Dole avec la réalité. Toutefois, ils envisagent aussi d'autres effets plus faibles (tel qu'un enrichissement isotopique de l'O₂ stratosphérique) comme possible cause d'erreur.

En résumé, il est clair que la composition isotopique de l'oxygène atmosphérique dépend de plu-

sieurs paramètres climatiques, tels que le cycle hydrologique (déterminant le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau des plantes) et le rapport entre l'activité photosynthétique marine et continentale. De même, bien sûr, le $^{18}\delta$ de l'oxygène atmosphérique dépend du $^{18}\delta$ de l'eau océanique.

Les bulles de gaz recueillies dans les carottes de glace conservent, en principe, la composition de l'atmosphère terrestre des dernières centaines de milliers d'années. Récemment on a pu reconstituer l'effet Dole (ou plutôt la valeur de $^{18}\delta_{\text{O}_2\text{-air}}$) au cours des époques glaciaires [157, 158]. De manière étonnante l'effet Dole semble avoir été stable durant deux périodes glaciaires-interglaciaires, avec un intervalle de variations de l'ordre de $\pm 0,5\%$, et il apparaît très difficile de distinguer les principaux effets qui peuvent augmenter ou diminuer l'effet Dole. Néanmoins, les données sur l'effet Dole imposent des contraintes importantes sur les modèles paléoclimatiques, en particulier si on considère le cycle hydrologique [159], et les photosynthèses marine et continentale.

REFERENCES

- [1] JUNGE, Ch.E., *Air Chemistry and Radioactivity*, Academic Press (1963).
- [2] ANDREWS, J.E., BRIMBLECOMBE, P., JICKELLS, T.D., LISS P.S., *An Introduction to Environmental Chemistry*, Blackwell Science Ltd (1966).
- [3] IPCC 2001, Intergovernmental Panel on Climate Change, The Scientific Basis, Report Working Group I to IPCC Third Assessment Report (TAR), Cambridge University Press (2001).
- [4] BENTON, G.S., ESTOQUE, M.A., Water vapour transfer over the North-American continent, *J. Meteorol.* **11** (1954) 462–477.
- [5] CHOW, V.T., *Handbook of Applied Hydrology*, McGraw Hill, New York (1964).
- [6] BUDYKO, M.I., Teplovoi Balans Zemli, *Trans. Vses. Nauchu. Meteorolog Sov.* **1** (1962) 113–124.
- [7] CRAIG, H., Standards for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters, *Science* **133** (1961) 1833–1834.
- [8] HAGEMANN, R., NIEF, G., ROTH, E., Absolute isotopic scale for deuterium analysis of natural waters. Absolute D/H ratio for SMOW, *Tellus* **22** (1970) 712–715.
- [9] DE WIT, J.C., VAN DER STRAATEN, C.M., MOOK, W.G., Determination of the absolute D/H ratio of VSMOW and SLAP, *Geostandards Newslett.* **4** (1980) 33–36.
- [10] TSE, R.S., WONG S.C., YUEN, C.P., Determination of deuterium/hydrogen ratios in natural waters by Fourier transform nuclear magnetic resonance spectrometry, *Anal.Chem.* **52** (1980) 2445.
- [11] BAERTSCHI, P., Absolute ¹⁸O content of Standard Mean Ocean Water, *Earth Planet. Sci. Lett.* **31** (1976) 341–344.
- [12] MAJOUBE, M., Fractionnement en oxygène-18 et en deuterium entre l'eau et sa vapeur, *J. Chim. Phys.* **10** (1971) 1423–1436.
- [13] HORITA, J., Hydrogen isotope analysis of natural waters using a H₂–water equilibration method: a special implication to brines, *Chem. Geol. (Isot. Geosc. Sect.)* **72** (1988) 89–94.
- [14] SOFER, Z., GAT, J.R., The isotopic composition of evaporating brines: effect of isotopic activity ratio in saline solutions, *Earth Planet. Sci. Lett.* **26** (1972) 179–186.
- [15] HORITA, Y., GAT, J.R., Deuterium in the Dead Sea: re-measurement and implications for the isotope activity correction in brines, *Geochim. Cosmochim. Acta* **53** (1989) 131–133.
- [16] MELANDER, L., *Isotope Effects on Reaction Rates*, Roland Press, New York (1960).
- [17] CHAPMAN, S., COWLING, T.G., *Mathematical theory of non-uniform gases* (2nd edn), Cambridge University Press, Chapter 10 (1951) 14.
- [18] MERLIVAT, L., Molecular diffusivities of H₂¹⁶O, HD¹⁶O and H₂¹⁸O in gases, *J. Chim. Phys.* **69** (1978) 2864–2871.
- [19] EPSTEIN, S., SHARP, R., GOW, A.J., Six year record of oxygen and hydrogen isotope variations in South Pole firm, *J. Geophys. Res.* **70** (1965) 1809.
- [20] CRAIG, H., GORDON, L.I., “Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and marine atmosphere”, *Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleo-Temperatures* (E. TONGIORGI, Ed.), Pisa, Lab. Geol. Nucl. (1965) 9–130.
- [21] DANSGAARD, W., Stable isotopes in precipitation, *Tellus* **16** (1964) 436–468.
- [22] ROZANSKI K., ARAGUAS-ARAGUAS, L., GONFIANTINI, R., “Isotopic patterns in modern global precipitation”, *Climate Change in Continental Isotopic Record* (SWART, P.K., LOHMAN, K.L., MCKENZIE, J.A., SAVIN, S., Eds). *Geophys. Monogr.* **78** (1993) 1–37.
- [23] YURTSEVER, Y., Worldwide survey of isotopes in precipitation, IAEA report, Vienna (1975).
- [24] MATSUI, E., SALATI, E., RIBÉIRO, M., REIS, C.M., TANCREDI, A., GAT, J.R., Precipitation in the Central Amazon Basin: the isotopic composition of rain and atmospheric moisture at Belem and Manaus, *Acta Amazonica* **13** (1983) 307–369.
- [25] TZUR, Y., Isotopic composition of water vapour, Ph.D. thesis, Feinberg Graduate School at the Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel (1971).
- [26] FRIEDMAN, I., Deuterium content of natural waters and other substances, *Geochim. Cosmochim. Acta* **4** (1953) 89–103.
- [27] CRAIG, H., Isotopic variations in meteoric waters, *Science* **133** (1961) 1702–1708.

- [28] YURTSEVER, Y., GAT, J.R., "Atmospheric waters", Stable Isotope Hydrology: Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle. (GAT, J.R., GONFIANTINI, R., Eds.), Technical Reports Series 210, IAEA, Vienna (1981) 103–142.
- [29] BRUTSAERT, W., A model for evaporation as a molecular diffusion process into a turbulent atmosphere, *J. Geophys. Res.* **70** (1965) 5017–5024.
- [30] MERLIVAT, L., CONTIAC, M., Study of mass transfer at the air-water interface by an isotopic method, *J. Geophys. Res.* **80** (1975) 3455–3464.
- [31] SVERDRUP, H.U., "Evaporation from the oceans", Compendium of Meteorology Amer. Meteor. Soc (MALONE, T., Ed.), (1951) 1071–1081.
- [32] GAT, J.R., "Stable isotopes of fresh and saline lakes", Physics and Chemistry of Lakes (LERMAN, A., IMBODEN, D., GAT, J., Eds), New York, Springer-Verlag (1995) 139–166.
- [33] GAT, J.R., BOWSER, C., KENDALL, C., The contribution of evaporation from the Great Lakes to the continental atmosphere: estimate based on stable isotope data. *Geophys. Res. Lett.* **21** (1994) 557–560.
- [34] GAT, J.R., SHEMESH, A., TZIPERMAN, E., HECHT, A., GEORGOPOULOS, D., OZDEN, B., The stable isotope composition of water of the eastern Mediterranean Sea, *J. Geophys. Res.* **101** (1996) 6441–6451.
- [35] BARNES, C.J., ALLISON, G.B., Tracing of water movement in the unsaturated zone using stable isotopes of hydrogen and oxygen, *J. Hydrol.* **100** (1988) 143–176.
- [36] ALLISON, G.B., GAT, J.R., LEANEY, F.W., The relationship between deuterium and oxygen-18 values in leaf water, *Isot. Geosci.* **58** (1985) 145–156.
- [37] OESCHGER, H., SIEGENTHALER, U., SCHOTTERER, U., GUGELMANN, A., A box diffusion model to study the carbon dioxide exchange in nature, *Tellus* **27** (1975) 168.
- [38] JOUZEL, J., MERLIVAT, L., Deuterium and oxygen-18 in precipitation: modelling of the isotopic effects during snow formation. *J. Geophys. Res.* **89** (1984) 11749–11757.
- [39] KIRSCHENBAUM, I., Physical properties and analysis of heavy water, *Natl. Nuclear Energy Series, Div. III 4A* (1951).
- [40] EHHALT, D., Deuterium and tritium content of hailstones: additional information on their growth, *Trans. Amer. Geophys. Union.* (1967).
- [41] EHHALT, D., Vertical profiles of HTO, HDO and H₂O in the troposphere, NCAR Techn. Note, NCAR-TN/STR-100 (1974) 131 pp.
- [42] FACY, L., MERLIVAT, L., NIEF, G., ROTH, E., The study of the formation of a hailstone by means of isotopic analysis, *J. Geophys. Res.* **63** (1963) 3841–3848.
- [43] BAILY, I.H., HULSTON J.R., MACKLIN, W.C., STEWART, J.R., On the isotopic composition of hailstones, *J. Atmos. Sci.* **26** (1969) 689–694.
- [44] MACKLIN, W.C., MERLIVAT, L., STEVENSON, C.M., The analysis of hailstone, *Q. J. R. Meteorol. Soc.* **96** (1970) 472–486.
- [45] JOUZEL, J., MERLIVAT, L., ROTH, E., Isotopic study of hail. *J. Geophys. Res.* **80** (1975) 5015–5030.
- [46] CRAIG, H., HORIBE, Y., Isotope characteristics of marine and continental water vapour, *Trans. Am. Geophys. Union* **48** (1967) 135–136.
- [47] JACOB, H., SONNTAG, CH., An 8-year record of the seasonal variation of ²H and ¹⁸O in atmospheric water vapour and precipitation at Heidelberg, Germany, *Tellus* **43B** (1991) 291–300.
- [48] ROZANSKI, K., SONNTAG, Ch., MUNNICH, K.O., Factors controlling stable isotope composition of modern European precipitation, *Tellus* **34** (1982) 142–150.
- [49] SALATI, E., DALL'OLLIO, A., MATSUI, E., GAT, J.R., Recycling of water in the Amazon Basin, an isotopic study. *Water Resour. Res.* **15** (1979) 1250–1258.
- [50] BOLIN, B., "On the use of tritium as a tracer for water in nature", *Proc. 2nd UN Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy, Geneva, 18* (1958) 336–344.
- [51] FRIEDMAN, I., MACHTA, L., SOLLER, R., Water vapour exchange between a water droplet and its environment. *J. Geophys. Res.* **67** (1962) 2761–2766.
- [52] WOODCOCK, A.H., FRIEDMAN, I., The deuterium content of raindrops. *J. Geophys. Res.* **68** (1963) 4477.
- [53] EPSTEIN, S., Variations in the ¹⁸O/¹⁶O ratios of freshwater and ice, *Natl. Acad. Sci., Nucl. Science Series Rep.* **19** (1956) 20–28.
- [54] BLEEKER, W., DANSGAARD, W., LABLANS, W.N., Some remarks on simultaneous measurements of particulate contaminants including radioactivity and isotopic composition of precipitation, *Tellus* **18** (1966) 773–785.

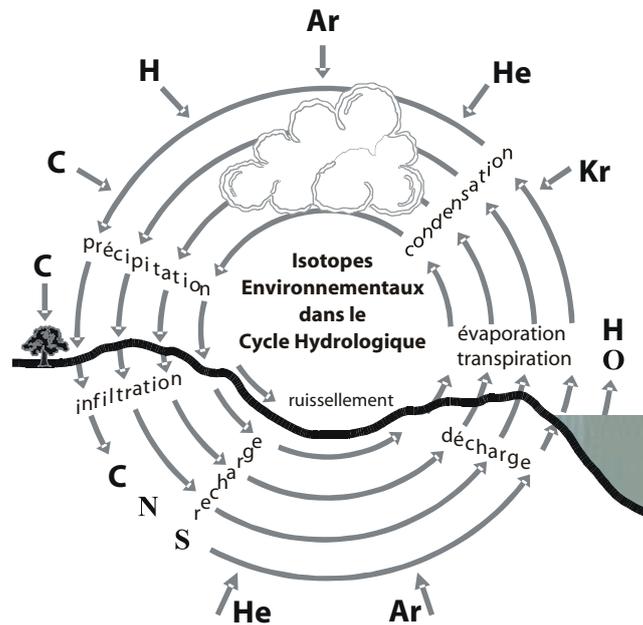
- [55] MATSUO, S., FRIEDMAN, I., Deuterium content of fractionally collected rainwater, *J. Geophys. Res.* **72** (1967) 6374–6376.
- [56] LEGUY, C., RINDSBERGER, M., ZANGWIL, A., ISSAR, A., GAT, J.R., The relation between the oxygen-18 and deuterium contents of rainwater in the Negev Desert and air mass trajectories. *Isot. Geosci.* **1** (1983) 205–218.
- [57] RINDSBERGER, M., MAGARITZ, M., The relation between air-mass trajectories and the water isotope composition of rain in the Mediterranean Sea area, *Geophys. Res. Lett.* **10** (1983) 43–46.
- [58] GEDZELMAN, S.D., ROSENBAUM, J.H., LAWRENCE, J.R., The megalopolitan snowstorm of 11–12 February 1983: isotopic composition of the snow, *J. Atmos. Sci.* **46** (1989) 1637–1649.
- [59] RINDSBERGER, M., JAFFE, M., RAHAMIM, S., GAT, J.R., Patterns of the isotopic composition of precipitation in time and space: data from the Israeli storm water collection program. *Tellus* **42B** (1990) 263–271.
- [60] PIONKE, H.B., DEWALLE, D.R., Intra and inter-storm ^{18}O trends for selected rainstorms in Pennsylvania, *J. Hydrol.* **138** (1992) 131–143.
- [61] MCDONNELL, J.J., BONELL, M., STEWART, M.K., PEARCE, A.J., Deuterium variations in storm rainfall: Implications for stream hydrograph separation, *Water Resour. Res.* **26** (1990) 455–458.
- [62] CRAIG, H., Isotopic composition and origin of the Red Sea and Salton Sea geothermal brines, *Science* **54** (1966) 1544–1547.
- [63] PIERRE, C., VERGNAUD-GRAZZINI, C., THUNRON, D., SALIEGE, J.F., Composition isotopiques de l'oxygène et du carbone des masses d'eau en Méditerranée, *Mem. Soc. Geol. Ital.* **36** (1986) 165–174.
- [64] FERRONSKI, V.I., BREZGUNOV, V.S., “Stable isotopes and ocean mixing”, *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry* (FRITZ, P., FONTES, J.Ch., Eds), Vol. 3. Elsevier (1989) 1–28.
- [65] GAT, J.R., TZUR, Y., “Modification of the isotope composition of rainwater by processes which occur before groundwater recharge”, *Proc. IAEA Symp. on Isotopes in Hydrology*, IAEA, Vienna (1967) 49–60.
- [66] MOLION, L.C.B., “Micro-meteorology of an Amazonian rainforest”, (DICKINSON, R.E., Ed.), *The Geophysiology of Amazona*, Wiley, New York (1987).
- [67] GAT, J.R., “The isotopes of hydrogen and oxygen in precipitation”, *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry* (FRITZ, P., FONTES, J.Ch. Eds), Vol. 1 (1980) 22–48.
- [68] WHITE, J.W.D., GEDZELMAN, D., The isotopic composition of atmospheric water vapour and the concurrent meteorological conditions, *J. Geophys. Res.* **89** (1984) 4937–4939.
- [69] GAT, J.R., MATSUI, E., Atmospheric water balance in the Amazon basin: an isotopic evapotranspiration model, *J. Geophys. Res.* **96** (1991) 13179–13188.
- [70] GAT, J.R., Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrologic cycle, *Annual Rev. Earth Planet. Sci.* **24** (1996) 225–262.
- [71] CRAIG, H., Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass spectrometric analysis of carbon dioxide, *Geochim. Cosmochim. Acta* **12** (1957) 133–149.
- [72] MOOK, W.G., GROOTES, P.M., The measuring procedure and corrections for the high precision mass-spectrometric analysis of isotopic abundance ratios, especially referring to carbon, oxygen and nitrogen, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **12** (1973) 273–298.
- [73] ALLISON, C.E., FRANCEY, R.J., MEIJER, H.A.J., “Recommendations for the reporting of stable isotope measurements of carbon and oxygen in CO_2 gas”, *Reference and Intercomparison Materials for Stable Isotopes of Light Elements*, IAEA-TECDOC 825, IAEA, Vienna (1995) 155–162.
- [74] CLAYTON, R.N., Oxygen isotopes in meteorites, *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **21** (1993) 115–149.
- [75] MAUERSBERGER, K., Measurement of heavy ozone in the stratosphere. *Geophys. Res. Lett.* **8** (1981) 935–937.
- [76] THIEMENS, M.H., JACKSON, T., MAUERSBERGER, K., SCHUELER, B., MORTON, J., Oxygen isotope fractionation in stratospheric CO_2 , *Geophys. Res. Lett.* **18** (1991) 669–672.
- [77] KRANKOWSKY, D., MAUERSBERGER, K., Heavy ozone — a difficult puzzle to solve, *Science* **274** (1996) 1324–1325.
- [78] MEIJER, H.A.J., LI, W.J., The use of electrolysis for accurate $\delta^{17}\text{O}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotope measurements in water, *Isot. Environ. Health Stud.* **34** (1998) 349–369.
- [79] MILLER, M.F., FRANCHI, I.A., SEXTON, A.S., PILLINGER, C.T., High precision $\delta^{17}\text{O}$ isotope measurements of oxygen from silicates and other oxides: method and applications, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **13** (1999) 1211 – 1217.

- [80] LUZ, B., BARKAN, E., BENDER, M.L., THIEMENS, M.H., BOERING, K.A., Triple-isotope composition of atmospheric oxygen as a tracer of biosphere productivity, *Nature* **400** (1999) 547–550.
- [81] LUZ, B., BARKAN, E., Assessment of Oceanic Productivity with the Triple-Isotope Composition of Dissolved Oxygen, *Science* **288** (2000) 2028–2031.
- [82] THIEMENS, M.H., JACKSON, T., ZIPF, E.C., ERDMAN P.W., VAN EGMOND C., Carbon dioxide and oxygen isotope anomalies in the mesosphere and stratosphere, *Science* **270** (1995) 969–971.
- [83] SONNTAG, Ch., MUNNICH, K.O., JACOB, H., ROZANSKI, K., “Variation of Deuterium and Oxygen 18 in continental precipitation and groundwater, and their causes”, *Variation in the Global Water Budget* (STREET-PERROT et al., Eds). Reidel Publ. (1983) 107–124.
- [84] FRICKE, H.C., O’NEIL, J.R.O., The correlation between $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ratios of meteoric water and surface temperature; its use in investigating terrestrial climate change over geologic time, *Earth Planet. Sci. Lett.* **170** (1999) 181–196.
- [85] MERLIVAT, L., JOUZEL, J., Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation, *J. Geophys. Res.* **84** (1979) 5029–5033.
- [86] EICHLER, R., Über den Isotopengehalt des Wasserstoffs in Niederschlag, Boden und Grundwasser, PhD Thesis, Univ. of Heidelberg (1964).
- [87] TAYLOR, A.B., The vertical variations of the isotopic concentrations of tropospheric water vapour over continental Europe and their relationship to tropospheric structure, *NZ Inst. Nucl. Sci. Rep. INS-R-107* (1972) 45 pp.
- [88] SIEGENTHALER, U., OESCHGER, H., Correlation of ^{18}O in precipitation with temperature and altitude, *Nature* **285** (1980) 314.
- [89] MOSER, H., STICHLER, W., Deuterium and oxygen-18 contents as an index of the properties of snow covers: *Snow Mechanics Symposium, Proc. Grindelwald Symp., IAHS-AISH Publication*, 114 (1974) 122–135.
- [90] VOGEL, J.C., LERMAN, J.C., MOOK, W.G., Natural isotopes in surface and groundwater from Argentina, *Hydrol. Sci. Bull.* **XX** 2 (1975) 203–221.
- [91] GAT, J.R., DANSGAARD, W., Stable isotope survey of the freshwater occurrences in Israel and the Jordan Rift Valley, *J. Hydrol.* **16** (1972) 177–211.
- [92] GAT, J.R., KARFUNKEL, U., NIR, A., “Tritium content of rainwater from the Eastern Mediterranean area”, *Use of Tritium in the Physical and Biological Sciences*, IAEA, Vienna (1962) 41–54.
- [93] DINCER, T., PAYNE, B.R., FLORKOVSKI, T., MARTINEC, J., TONGIORGI, E., Snowmelt runoff from measurements of tritium and Oxygen-18. *Water Resour. Res.* **5** (1970) 110.
- [94] PAYNE, B.R., YURTSEVER, Y., “Environmental isotopes as a hydrogeological tool in Nicaragua”, *Proc. Conf. Isotope Techniques in Groundwater Hydrology*, IAEA, Vienna (1974) 193–200.
- [95] STAHL, W., AUST, H., DOUNAS, A., “Origin of Artesian and thermal waters determined by oxygen, hydrogen and carbon isotope analysis of water samples from the Sperkhios Valley”, *Proc. Conf. Isotope Techniques in Groundwater Hydrology Vol. I*, IAEA, Vienna (1974) 317–339.
- [96] FONTES, J.C., OLIVRY, J.C., “Gradient isotopique entre 0 en 4000 m dans les précipitations du Mount Cameroun”, *Comptes Rendus Reunion Annuelle Sciences de la Terre, Soc. Geol. Francaise Paris* (1977) 171.
- [97] BORTOLAMI, G.C., RICCI, B., SUSELLA, G.F., ZUPPI, G.M., “Isotope Hydrology of the Val Corsaglia, Maritime Alps, Piedmont, Italy”, *Proc. Conf. Isotope Hydrology Vol. I*, IAEA, Vienna (1979) 327–350.
- [98] FRIEDMAN, I., REDFIELDS, A.C., SCHOEN, B., HARRIS, J., The variation of deuterium content of natural waters in the hydrologic cycle, *Rev. Geophys.* **2** (1964) 177–224.
- [99] MOSER et al., in *Jahresbericht 1978, Inst. f. Radiohydrometrie der Gesellschaft f. Strahlen- und Umweltforschung mbH, München* (1978) 55–60.
- [100] MOOK, W.G., GROENEVELD, D.J., BROUWN, A.E., VAN GANSWIJK, A.J., “Analysis of a run-off hydrograph by means of natural ^{18}O ”, *Proc. Conf. Isotope Techniques in Groundwater Hydrology*, IAEA, Vienna (1974) 145–153.
- [101] GAT, J.R., “Precipitation, groundwater and surface waters: Control of climate parameters and their utilization as palaeoclimatic tools”, *Palaeoclimates and Palaeowaters: a Collection of Environmental Isotope Studies*, IAEA, Vienna (1983) 3–12.
- [102] ROZANSKI, K., ARAGUÁS-ARAGUÁS, L., GONFANTINI, R., Relation between long-term trends of oxygen-18 isotope composition of precipitation and climate, *Science* **258** (1992) 981–985.
- [103] KUKLA, G.J., KUKLA, H.J., Increased surface albedo in the northern hemisphere, *Science* **183** (1974) 709–714.

- [104] GAT, J.R., CARMI, I., “Effect of climate changes on the precipitation patterns and isotope composition of water in a climate transition zone — case of the eastern Mediterranean Sea area”, *The Influence of Climate Change and Climate Variability on the Hydrologic Regime and Water Resources*, IAHS 168 (1987) 513–523.
- [105] FONTES, J.Ch., “Paleowaters”, *Stable Isotope Hydrology* (GAT, J.R. GONFIANTINI, R., Eds), IAEA Techn. Report No. 210 (1981) 273–302.
- [106] GAT, J.R., LISTER, G.S., “The ‘catchment effect’ on the isotopic composition of lake waters: its importance in paleo-limnological interpretations”, *Problems of Stable Isotopes in Tree-Rings, Lake Sediments and Peat-bogs as Climatic Evidence for the Holocene* (FRENGEL, B., STAUFFER, B., WEISS, M., Eds), *Paleoclimate Res.*, Vol. 15 (1995) 1–15.
- [107] GAT, J.R., “Modification of the isotopic composition of meteoric waters at the land-biosphere-atmosphere interface”, *Isotope Techniques in the Study of Environmental Change*, IAEA, Vienna (1998) 153–163.
- [108] NIR, A., KRUGER, S.T., LINGENFELTER, R.E., FLAMM, E.J., *Natural Tritium*, *Rev. Geophys.* **4** (1966) 441–456.
- [109] LUCAS, L.L., UNTERWEGER, M.P., *Comprehensive review and critical evaluation of the half-life of tritium*, *J. Res. Natl. Stand. Technol.* **105** 4 (2000) 541–549.
- [110] BEGEMANN, F., “Natural tritium”, *Nuclear Geology*, Varenna (1960) 109–128.
- [111] ROETHER, W., “Estimating the tritium input to ground water from wine samples: ground-water and direct run-off contribution to central European surface waters”, *Proc. IAEA Conf. on Isotopes in Hydrology*, IAEA, Vienna (1967) 73–90.
- [112] LIBBY, W.F., *Radiocarbon Dating*, 2nd Ed., Univ. of Chicago Press, Phoenix Books, Chicago, London (1965) 175 pp.
- [113] MASON, A.S., HUT, G., TELEGADES, KI., *Stratospheric HTO and ⁹⁵Zr residence times*, *Tellus* **34** (1982) 369–375.
- [114] NEWELL, R.S., *Transfer through the tropopause and within the stratosphere*, *Q. J. R. Meteorol. Soc.* **89** (1963) 167–204.
- [115] ERIKSSON, E., *Major pulses of tritium in the atmosphere*, *Tellus* **17** (1966) 118–130.
- [116] EHHALT, D.H., *Vertical profiles and transport of HTO in the troposphere*, *J. Geophys. Res.* **76** (1971) 7351–7367.
- [117] GAT, J.R., CARMI, I., *Evolution of the isotopic composition of atmospheric waters in the Mediterranean Sea area*, *J. Geophys. Res.* **75** (1970) 3039–3048.
- [118] ERIKSSON, E., “Isotopes in hydro-meteorology”, *Isotopes in Hydrology*, IAEA, Vienna (1967) 21–33.
- [119] LIPPS, F.B., HELMER, R.S., *On the downward transfer of tritium to the ocean by a cloud model*, *J. Geophys. Res.* **97** (1992) 12889–12900.
- [120] ÖSTLUND, H.G., FINE, R.A., “*Oceanic distribution and transport of tritium*”, *Proc. IAEA. Conf. on the Behaviour of Tritium in the Environment*, San Francisco (1978) 303–312.
- [121] Weiss, W., Roether, W. and Dreisigacker, E., 1979. *Tritium in the North Atlantic Ocean*. *Proc. IAEA Conf. on The Behaviour of Tritium in the Environment*, San Francisco (1978): 303-312.
- [122] GROENEVELD, D.T., *Tritium analysis of environmental water*, PhD Thesis, Groningen University (1977) 131 pp.
- [123] ÖSTLUND, H.G., “*Hussicane tritium I: Preliminary results on Hilda 1964 and Betsy 1965*”, *Isotope Techniques in the Hydrologic Cycle*, *Am. Geophys. Union Monogr* **11** (1967) 58.
- [124] ETHERIDGE, D.M., STEELE, L.P., LANGENFELDS, R.L., FRANCEY, R.J., BARNOLA, J.-M., MORGAN, V.I., *Natural and anthropogenic changes in atmospheric CO₂ over the last 1000 years from air in Antarctic ice and firn*, *J. Geophys. Res.* **D 101** (1996) 4115–4128.
- [125] KEELING, C.D., PIPER, S.C., HEIMANN, M., *A three-dimensional model of atmospheric CO₂ transport based on observed winds: 4. Mean annual gradients and interannual variations*, *Geophys. Monograph* **55** (1989) 305–363.
- [126] KEELING, C.D., WHORF, T.P., WHALEN, M., VAN DER PLICHT, J., *Interannual extremes in the rate of rise of atmospheric carbon dioxide since 1980*, *Nature* **375** (1995) 666–670.
- [127] KEELING, C.D., *The concentration and isotopic abundances of atmospheric carbon dioxide in rural areas*. *Geochim. Cosmochim. Acta* **13** (1958) 322–334.
- [128] CONWAY, T.J., TANS, P.P., WATERMAN, L.W., THONING, K.W., KITZIS, D.R., MASARIC K.A., ZHANG, N., *Evidence for interannual variability of the carbon cycle from the National Oceanic and Atmospheric Administration/Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory Global Air Sampling Network*, *J. Geophys. Res.* **99** D11 (1994) 22831–22855.

- [129] FRANCEY, R.J., TANS, P.P., ALLISON, C.E., ENTING, I.G., WHITE, J.W.C., TROLLER, M., Changes in oceanic and terrestrial carbon uptake since 1982, *Nature* **373** (1995) 326–330.
- [130] KEELING, C.D., BACASTOW, R.B., CARTER, A.F., PIPER, S.C., WHORF, T.P., HEIMANN, M., MOOK, W.G., ROCLOFFZEN, H., A three-dimensional model of atmospheric CO₂ transport based on observed winds: 1. Analysis of observational data, *Geophys. Monograph* **55** (1989) 165–236.
- [131] TANS, P.P., FUNG, I.Y. TAKAHASHI, T., Observational constraints on the global atmospheric CO₂ budget, *Science* **247** (1990) 1431–1438.
- [132] CIAIS, P., TANS, P.P., WHITE, J.W.C., TROLIER, M., FRANCEY, R.J., BERRY, J.A., RANDALL, D. R., SELLERS, P.J., COLLATZ, J.G., SCHIMEL, D.S., Partitioning of ocean and land uptake of CO₂ as inferred by $\delta^{13}\text{C}$ measurements from the NOAA climate monitoring and diagnostics laboratory global air sampling network, *J. Geophys. Res.* **100 D3** (1995) 5051–5070.
- [133] ROELOFFZEN, J.C., MOOK, W.G., KEELING, C.D., “Trends and variations in stable carbon isotopes of atmospheric carbon dioxide”, *Proc. IAEA Symp. on Stable Isotopes in Plant Nutrition, Soil Fertility and Environmental Studie*, IAEA, Vienna (1991) 601–618.
- [134] FRANCEY, R.J., TANS, P.P., Latitudinal variation in oxygen-18 of atmospheric CO₂, *Nature* **327** (1987) 495–497.
- [135] FARQUHAR, G.D., LLOYD, J., TAYLOR, J.A., FLANAGAN, L.B., SYVERTSEN, P., HUBICK, K.T., WONG, S.C., EHLERINGER, J.R., Vegetation effects on the isotope composition of oxygen in atmospheric CO₂, *Nature* **363** (1993) 439–443.
- [136] CIAIS, P., MEIJER, H.A.J., “The $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ isotope ratio of atmospheric CO₂ and its role in global carbon cycle research”, *Stable Isotopes, Intergration of Biological, Ecological and Geochemical Processes*, (GRIFFITHS, H., Ed.), BIOS Scientific Publishers, Oxford, (1998).
- [137] CIAIS, P., DENNING, A.S., TANS, P.P., BERRY, J.A., RANDALL, D.A., COLLATZ, G.J., SELLERS, P.J., WHITE, J.W.C., TROLIER, M., MEIJER, H.A.J., FRANCEY, R.J., MONFRAY, P., HEIMANN, M., A three-dimensional synthesis study of $\delta^{18}\text{O}$ in atmospheric CO₂, I Surface fluxes, *J. Geophys. Res.* **D 102** (1997) 5857–5872.
- [138] CIAIS, P., TANS, P.P., DENNING, A.S., FRANCEY, R.J., TROLIER, M., MEIJER, H.A.J., WHITE, J.W.C., BERRY, J.A., RANDALL, D.A., COLLATZ, G.J., SELLERS, P.J., MONFRAY, P., HEIMANN, M., A three-dimension synthesis study of $\delta^{18}\text{O}$ in atmospheric CO₂, II Simulations with the TM2 transport model, *J. Geoph. Res.* **D 102** (1997) 5873–5883.
- [139] SUESS, H., Radiocarbon concentration in modem wood, *Science* **122** (1955) 415.
- [140] NYDAL, R., LOVSETH, K., Tracing bomb ^{14}C in the atmosphere 1962–1980, *J. Geophys. Res.* **C 88** (1983) 3621–3642.
- [141] MANNING, M.R., LOWE, D.C., MELHUSH, W.H., SPARKS, R.J., WALLACE, G., BRENNINKMEIJER, C.A.M., MCGILL, R.C., The use of radiocarbon measurements in atmospheric studies, *Radiocarbon* **32** (1990) 37–58.
- [142] MEIJER, H.A.J., VAN DER PLICHT, J., GISLEFOSS, J.S., NYDAL, R., Comparing long-term atmospheric ^{14}C and ^3H records near Groningen, The Netherlands with Fruholmen, Norway and Izana, Canary Islands ^{14}C stations, *Radiocarbon* **37** 1 (1995) 39–50.
- [143] LEVIN, I., GRAUL, R., TRIVET, N.B.A., Long term observations of atmospheric CO₂ and carbon isotopes at continental sites in Germany, *Tellus* **47B** (1995) 23–34.
- [144] TANS, P.P., DE JONG, A.F.M., MOOK, W.G., Natural atmospheric ^{14}C variation and the Suess effect, *Nature* **280** (1979) 826–828.
- [145] DE JONG, A.F.M., Natural ^{14}C variations, Thesis Groningen University (1981) 114 pp.
- [146] STUIVER, M., QUAY, P.D., Atmospheric ^{14}C changes resulting from fossil fuel CO₂ release and cosmic ray flux variability, *Earth Planet. Sci. Lett.* **53** (1981) 349–362.
- [147] BROECKER, W.S., Man’s oxygen reserves, *Science* **168** (1970) 1537–1538.
- [148] KEELING, R.F., Measuring correlations between atmospheric oxygen and carbon dioxide mole fractions: a preliminary study in urban air, *J. Atm. Chem.* **7** (1988) 153–176.
- [149] BENDER, M.L., TANS, P.P., ELLIS, J.T., ORCHARDO, J., HABFAST, K., A high-precision isotope ratio mass spectrometry method for measuring the O₂/N₂ ratio of air, *Geochim. Cosmochim. Acta* **58** (1994) 4751–4758.
- [150] KEELING, R.F., SHERTZ, S.R., Seasonal and interannual variations in atmospheric oxygen and implication for the global carbon cycle, *Nature* **358** (1992) 723–727.

- [151] PRENTICE, I.C., et al., "The carbon cycle and atmospheric CO₂", The Scientific Basis, the contribution of WGI of the IPCC to the IPCC Third Assessment Report (HOUGHTON J., YIHUI, D., Eds), Chapter 3 in *Climate Change*, Cambridge University Press (2001).
- [152] KEELING, R.F., STEPHENS, B.B., NAJJAR, R.G., DONEY, S.C., ARCHER, D., HEIMANN, M., Seasonal variations in the atmospheric O₂/N₂ ratio in relation to the kinetics of air-sea gas exchange, *Glob. Biogeochem. Cycles* **12** (1998) 141–163.
- [153] STEPHENS, B.B., KEELING, R.F., HEIMANN, M., SIX, K.D., MURNANE, R., CALDEIRA, K.C., Testing global ocean carbon cycle models using measurements of atmospheric O₂ and CO₂ concentration, *Glob. Biogeochem. Cycles* **12** (1998) 213–230.
- [154] KROOPNICK, P., CRAIG, H., Atmospheric Oxygen: isotopic composition and solubility fractionation, *Science* **175** (1972) 54–55.
- [155] DOLE, M., The relative weight of oxygen in water and in air, *J. Am. Chem. Soc.* **57** (1935) 2731.
- [156] DOLE, M., LANE, G.A., RUDD, D.P., ZAUKELIES, D.A., Isotopic composition of atmospheric oxygen and nitrogen, *Geochim. Cosmochim. Acta* **6** (1954) 65–78.
- [157] BENDER, M., SOWERS, T., LABEYRIE, L., The Dole effect and its variations during the last 130 000 years as measured in the Vostok ice core, *Glob. Biogeochem. Cycles* **8** (1994) 363–376.
- [158] MALAIZE, B., PAILLAR, D., JOUZEL, J., RAYNAUD, D., The Dole effect over the last two glacial-interglacial cycles, *J. Geophys. Res.* **104** (1999) 14199–14208.
- [159] JOUZEL, J., KOSTER, R.D., SUOZZO, R.J., RUSSELL, G.L., Stable water isotope behaviour during the last glacial maximum: a general circulation model analysis, *J. Geophys. Res.* **D 99** (1994) 25791–25801.



VOLUME III

EAU DE SURFACE

KAZIMIERZ RÓŻAŃSKI

Univ. of Mining and Metallurgy, Kraków

KLAUS FROELICH

previously IAEA, Vienna

WILLEM G. MOOK

Groningen Univ., The Netherlands

Contribution de

W. Stichler, GSF-Institute of Hydrology, Neuherberg, Germany

PREFACE AU VOLUME III

Le troisième volume de cette série de manuels sur les isotopes environnementaux dans le cycle hydrologique concerne les eaux de surface. D'un point de vue humain, c'est sans doute la partie la plus visible et la plus accessible du cycle hydrologique global. En effet, le développement de la civilisation humaine sur le dernier millénaire a été intimement lié à la disponibilité de l'eau, les civilisations se développant disparaissant au rythme des cycles climatiques qui contrôlent la disponibilité et l'abondance de l'eau douce dans de nombreuses parties du monde.

Le monde industriel a apporté de nouvelles dimensions dans le lien indissoluble entre l'Homme et l'eau. En particulier, ce siècle a vu l'impact dramatique des activités humaines sur les systèmes d'eau de surface sous la forme de leur pollution massive et étendue avec de nombreux polluants de natures variées: composés organiques, métaux lourds, produits pétroliers, agrochimiques, etc. Dans de nombreux cas, la capacité naturelle d'épuration de ces systèmes a été dépassée avec pour conséquence une transformation de plusieurs rivières et lacs en réservoirs et chenaux d'eaux usées, biologiquement morts. Malgré un intérêt grandissant, dans de nombreuses parties du monde, pour contrôler graduellement cet impact, la pollution des systèmes de surface reste encore

un des problèmes majeurs de la gestion des ressources en eau globale.

Cette série de 6 volumes est conçue pour être le premier manuel dont l'usage pourrait aider les jeunes à appliquer les méthodes des isotopes environnementaux pour résoudre des problèmes pratiques variés en liaison avec le cycle hydrologique. Une approche pratique a été adoptée tout au long de ce volume III. Les trois chapitres principaux (Chapitres 2, 3 et 4) traitent respectivement des rivières, estuaires et systèmes lacustres. Une présentation systématique des possibilités offertes par les différents traceurs isotopiques dans la résolution des questions liées à la dynamique des systèmes d'eau de surface, de leurs interactions avec les eaux souterraines et de leur vulnérabilité vis-à-vis de la pollution est donnée tout au long de ces deux chapitres. Des idées et suggestions pratiques sont fournies pour mener à bien des études sur les isotopes environnementaux. Le volume se termine par un aperçu sur le futur des systèmes de surface à la lumière d'un réchauffement global anticipé, induit par les gaz à effet de serre.

Cracovie, Vienne, Groningen,

K. Róžański, K. Froehlich

W. G. Mook

TABLE DES MATIÈRES DU VOLUME III

1.	CONCEPTS DE BASE ET MODELES	247
1.1.	Introduction	247
1.2.	Effets isotopiques à l'évaporation	248
1.3.	Signal isotopique d'entrée vers les systèmes eau de surface.....	251
1.4.	Temps de transit moyen, relations de mélange	252
2.	LES RIVIÈRES.....	255
2.1.	Aspects hydrologiques	255
2.1.1.	Le cycle hydrologique global	255
2.1.2.	Variations temporelles du débit des cours d'eau	257
2.2.	Aspects hydrochimiques	258
2.2.1.	Matière dissoute	258
2.2.2.	Matière particulaire	259
2.3.	Les isotopes dans les rivières	260
2.3.1.	Aspects généraux	260
2.3.2.	Isotopes stables de l'hydrogène et de l'oxygène	262
2.3.2.1.	Variations de ^2H et ^{18}O dans les grands cours d'eau	262
2.3.2.2.	^{18}O dans les rivières et les fleuves: décomposition de l'hydrogramme	266
2.3.3.	^3H dans les cours d'eau	268
2.3.4.	^{13}C dans les cours d'eau	273
2.3.5.	Isotopes du Sr dans les cours d'eau	277
3.	LES ESTUAIRES ET LA MER	279
3.1.	Les isotopes dans l'eau de mer	279
3.1.1.	^{18}O et ^2H dans l'eau de mer	279
3.1.2.	^{13}C dans l'eau de mer	280
3.2.	Les isotopes dans les estuaires	280
3.2.1.	^{18}O et ^2H dans les estuaires.....	280
3.2.2.	^{13}C dans les estuaires.....	280
3.3.	Détails relatifs aux estuaires.....	281
3.3.1.	L'intérêt de $^{13}\delta(\text{HCO}_3^-)$ versus $^{13}\delta(\text{C}_T)$	281
3.3.2.	Temps de résidence prolongé de l'eau	282
3.3.2.1.	Echange isotopique avec l'atmosphère.....	282
3.3.2.2.	Evaporation au cours de l'écoulement	283
4.	LACS ET RÉSERVOIRS	285
4.1.	Introduction	285
4.1.1.	Classification et distribution des lacs.....	285
4.1.2.	Processus de mélange dans les lacs.....	286
4.2.	Bilan des lacs — approche par traçage	287

4.2.1.	Isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène.....	288
4.2.1.1.	Stratégie d'échantillonnage — collecte des informations nécessaires	289
4.2.1.1.1.	Précipitation (P, δ_p)	289
4.2.1.1.2.	Flux de surface, entrées et sorties ($I_s, \delta_{IS}, O_s, \delta_{OS}$)	290
4.2.1.1.3.	Composition isotopique de l'eau des lacs (δ_L)	290
4.2.1.1.4.	Composition isotopique de l'apport en eau souterraine (δ_{IG})	290
4.2.1.1.5.	Flux d'évaporation (E, δ_E).....	290
4.2.1.1.6.	Approche simplifiée	293
4.2.1.1.7.	Choix du traceur: ^{18}O ou ^2H	294
4.2.1.2.	Incertitudes de l'approche par le bilan de masse isotopique	294
4.2.1.3	Cas particuliers	295
4.2.1.3.1.	Systèmes en régime non permanent	295
4.2.1.3.2.	Lacs stratifiés	297
4.2.1.3.3.	Lacs interconnectés	297
4.2.1.3.4.	Grands lacs	298
4.2.1.3.5.	Lacs salés	299
4.2.2.	Autres traceurs pour l'étude du bilan des lacs	300
4.2.2.1.	Isotopes radioactifs	300
4.2.2.2.	Sels dissous	301
4.3.	Traçage du déplacement de l'eau et des polluants dans les lacs et les réservoirs	301
4.3.1.	Quantification des taux de repartition dans les lacs profonds	302
4.3.2.	Mise en évidence des fuites sur les barrages et les réservoirs de surface	303
4.3.3.	Quantification des interactions eau du lac – eau souterraine	304
5.	REPONSE DES SYSTEMES HYDROLOGIQUES AUX CHANGEMENTS CLIMATIQUES.....	307
5.1.	Impact des changements climatiques sur la composition isotopique des précipitations.	307
5.2.	Changements climatiques de la fonction entrée	307
5.3.	Changements climatiques enregistrés dans les sédiments lacustres.....	308
	REFERENCES	311

1. CONCEPTS DE BASE ET MODELES

1.1. INTRODUCTION

Ce volume III de la série concerne l'utilisation des isotopes de l'environnement en hydrologie (eaux de surface). Le terme environnemental indique que l'objectif de ces ouvrages et du volume III se limite aux isotopes, stables ou radioactifs, qui se trouvent naturellement présents dans l'environnement, soit à la suite de processus naturels, soit introduits suite à des activités anthropiques. Les isotopes artificiels et/ou les substances chimiques, qui sont introduits volontairement pour obtenir des informations sur le système étudié, seront évoqués de manière accessoire.

Généralement les isotopes sont utilisés en hydrologie soit comme *traceurs*, soit comme *indicateurs d'âge*. Un traceur idéal se définit comme *une substance qui se comporte dans le système étudié exactement comme le corps que l'on doit tracer, pour autant que les paramètres recherchés soient concernés, mais qui a au moins une propriété qui le distingue de ce corps* [1].

Lorsqu'on utilise les isotopes stables comme traceur, cette propriété est la différence de masse moléculaire entre la substance et son traceur. La décroissance radioactive des radio-isotopes permet aussi de déterminer le temps de résidence de l'eau dans un système, que l'on peut aussi appeler sous certaines conditions l'âge ou le temps de transit (voir aussi la partie 1.4).

Dans le volume I les caractéristiques et l'existence naturelle des isotopes a été discutée en détail. Nous présentons ici un bref résumé.

Dans la nature, on observe deux isotopes stables pour l'hydrogène (^1H — protium et ^2H — deutérium) et trois isotopes stables pour l'oxygène (^{16}O , ^{17}O , ^{18}O). Parmi neuf molécules d'eau isotopiquement différentes, seulement trois existent dans la nature sous des concentrations facilement décelables: H_2^{16}O , H_2^{18}O et $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$. La concentration isotopique ou les rapports d'abondance se réfèrent généralement à ceux d'un standard de référence. Le standard internationalement reconnu

pour l'hydrogène et l'oxygène est le «Vienna Standard Mean Ocean Water», V-SMOW [2]. Les valeurs absolues des rapports $^2\text{H}/^1\text{H}$ et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ du V-SMOW ont été évaluées à

$$^2\text{H}/^1\text{H} = (155,95 \pm 0,08) \times 10^{-6} \quad [3]$$

$$^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = (2005,20 \pm 0,45) \times 10^{-6} \quad [4]$$

Ces valeurs sont voisines de la composition isotopique moyenne de l'eau océanique donnée par [5, 6]. Dans la mesure où l'océan représente environ 97% de l'eau présente sur la terre et où les variations observées de $^2\text{H}/^1\text{H}$ et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ dans le cycle de l'eau sont relativement faibles, la concentration isotopique d'un échantillon d'eau est habituellement exprimée en delta (δ) défini comme l'écart relatif par rapport à une valeur standard correspondant à la composition isotopique moyenne de l'océan:

$$\delta_{\text{S/R}} = \frac{R_{\text{échant.}}}{R_{\text{Référence}}} - 1 \quad (1.1)$$

ou $R_{\text{échant.}}$ et $R_{\text{Référence}}$ représentent respectivement le rapport isotopique ($^2R = ^2\text{H}/^1\text{H}$ et $^{18}R = ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) de l'échantillon et du matériel de référence (standard).

Nous utiliserons les symboles suivants, en utilisant les exposants comme pour ^2H , ^{18}O et ^{13}C :

$$^2\delta (\equiv \delta^2\text{H} \equiv \delta\text{D}) = ^2R_{\text{S}}/^2R_{\text{R}} - 1$$

$$^{18}\delta (\equiv \delta^{18}\text{O}) = ^{18}R_{\text{S}}/^{18}R_{\text{R}} - 1$$

$$^{13}\delta (\equiv \delta^{13}\text{C}) = ^{13}R_{\text{S}}/^{13}R_{\text{R}} - 1$$

Comme les valeurs δ ainsi exprimées sont faibles, on les donne en ‰ (pour mille). On doit cependant souligner que les valeurs de δ restent de petits nombres car ‰ correspond à $\times 10^{-3}$.

Les compositions isotopiques en ^2H et ^{18}O des eaux météoriques (précipitation, vapeur atmosphérique) sont fortement corrélées. Si $^2\delta$ est traité graphiquement par rapport à $^{18}\delta$, les points s'alignent suivant une droite:

$$^2\delta = 8 \times ^{18}\delta + 10\text{‰}$$

Cette droite correspond à la *Droite des Eaux Météoriques Globale* [6].

Les variations observées des concentrations en ^2H et ^{18}O dans les eaux naturelles sont fortement reliées au fractionnement isotopique qui intervient lors de l'évaporation et la condensation (congélation) au cours desquelles les molécules d'eau lourdes, H_2^{18}O et $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$, respectivement, restent ou passent préférentiellement dans la phase liquide (solide). Cette différenciation isotopique est communément représentée par le facteur de fractionnement α , qui peut être défini comme le rapport des deux rapports isotopiques:

$$\alpha_{\text{B/A}} = \frac{R_{\text{B}}}{R_{\text{A}}} \quad (1.2)$$

exprime le rapport isotopique dans la phase B par rapport à la phase A. Si B correspond à l'eau liquide et A à la vapeur en équilibre thermodynamique, le facteur de fractionnement α_e correspond au rapport entre la pression de vapeur saturante de l'eau normale (H_2O) et celle de l'eau « lourde » ($^1\text{H}^2\text{HO}$ ou H_2^{18}O).

Comme en général les effets isotopiques sont faibles ($\alpha \approx 1$), on préfère utiliser l'écart entre α et 1 plutôt que α . Cette valeur est appelée fractionnement isotopique et se définit par:

$$\varepsilon_{\text{B/A}} = \alpha_{\text{B/A}} - 1 = \frac{R_{\text{B}}}{R_{\text{A}}} - 1 \quad (1.3)$$

ε exprime un enrichissement si $\varepsilon > 0$ ($\alpha > 1$), et un appauvrissement si $\varepsilon < 0$ ($\alpha < 1$); généralement les valeurs de ε , correspondant à de petits nombres, sont exprimées en ‰.

Nous utilisons pour α et ε les mêmes exposants:

$$^2\alpha_{\text{B/A}} = ^2R_{\text{B}}/^2R_{\text{A}} = ^2\varepsilon + 1 \text{ et } ^{18}\alpha_{\text{B/A}} = ^{18}R_{\text{B}}/^18R_{\text{A}} = ^{18}\varepsilon + 1.$$

1.2. EFFETS ISOTOPIQUES À L'ÉVAPORATION

Sous les conditions naturelles, l'équilibre thermodynamique entre les phases liquide et vapeur n'est pas toujours établi, par exemple au cours de

l'évaporation d'un volume d'eau libre dans une atmosphère non saturée. Dans ce cas, de petites différences dans le transfert des molécules d'eau légères ou lourdes à travers une couche limite visqueuse à l'interface eau-air produisent un fractionnement isotopique supplémentaire caractérisé par ce que l'on appelle *le facteur de fractionnement cinétique*, α_k . Ce facteur de fractionnement cinétique est contrôlé par la diffusion moléculaire des molécules d'eau isotopiquement différentes dans l'air, le déficit d'humidité ($1 - h$) sur la surface évaporante et, dans une moindre mesure par l'état de la surface évaporante [7, 8].

Le modèle habituellement retenu pour décrire les effets isotopiques associés à l'évaporation dans un milieu ouvert (non saturé) a été établi par [9]. Il est schématisé sur la Fig.1.1. Dans le cadre de ce modèle conceptuel la composition isotopique du flux d'évaporation peut être obtenue à partir des paramètres environnementaux qui contrôlent le processus d'évaporation (voir le Volume II pour une discussion détaillée):

$$\delta_{\text{E}} = \frac{\alpha_{\text{V/L}} \delta_{\text{L}} - h_{\text{N}} \delta_{\text{A}} + \varepsilon_{\text{V/L}} + \varepsilon_{\text{diff}}}{1 - h_{\text{N}} - \varepsilon_{\text{diff}}} \quad (1.4)$$

δ_{L} — composition isotopique de l'eau du lac;

h_{N} — l'humidité relative de l'atmosphère sur le lac, rapportée à la température de la surface;

δ_{A} — la composition isotopique de la vapeur d'eau dans l'atmosphère sur le lac;

$\alpha_{\text{V/L}}$ — le facteur de fractionnement à l'équilibre entre la vapeur (V) et l'eau (L), à la température de la surface du lac;

$\varepsilon_{\text{V/L}} = \alpha_{\text{V/L}} - 1$ (< 0);

$\varepsilon_{\text{diff}}$ — le fractionnement du au transport (cinétique) ou à la diffusion = $n \Theta (1 - h) \Delta_{\text{diff}}$ (voir Volume II).

Le fractionnement global du à l'évaporation est alors: $\varepsilon_{\text{tot}} = \varepsilon_{\text{V/L}} + \varepsilon_{\text{diff}}$. Toutes les valeurs de ε sont négatives, dans la mesure où les processus de fractionnement provoquent un appauvrissement en ^{18}O de la vapeur d'eau qui s'échappe.

Les valeurs de α pour les processus isotopiques de transport ou cinétiques se définissent comme le « nouveau rapport isotopique par rapport à (= divisé par) l'« ancien »: $\alpha_{\text{après/avant}} = R_{\text{après}}/R_{\text{avant}}$. Pour le processus de diffusion ceci implique que le facteur

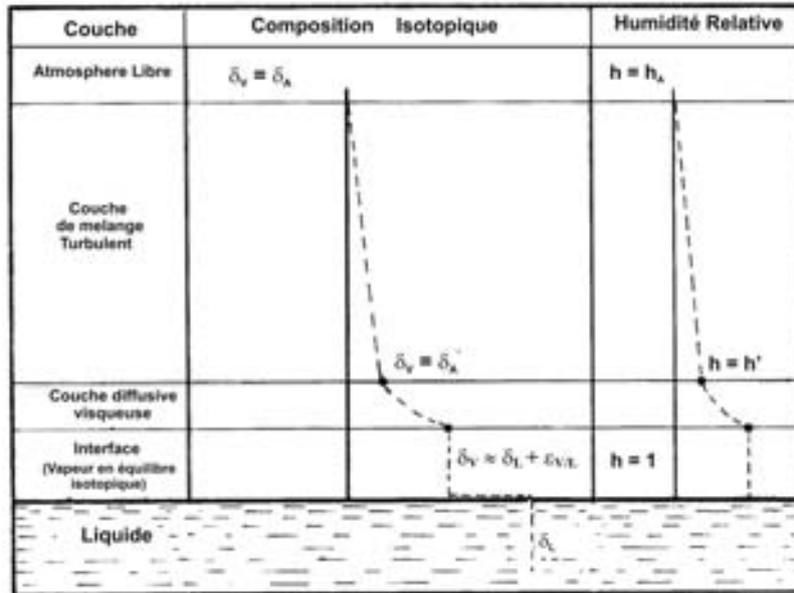


Fig. 1.1. Le modèle Craig-Gordon pour le fractionnement isotopique au cours de l'évaporation d'un volume d'eau libre dans l'atmosphère [9] La zone limite entre la surface évaporante et l'atmosphère est divisée en plusieurs couches: (i) l'interface localisée immédiatement au dessus de la surface évaporante, où l'équilibre isotopique est maintenu entre les phases liquide et vapeur, (ii) la sous couche diffusive visqueuse dans laquelle le transport moléculaire domine, ajoutant un fractionnement cinétique supplémentaire entre les différentes espèces isotopiques de la vapeur d'eau, et (iii) la sous couche de mélange turbulent ou aucune nouvelle différenciation isotopique n'intervient.. Sont également indiqués les profils schématiques d'humidité et la composition isotopique de la vapeur d'eau ([10], modifié).

de fractionnement (cinétique) $\alpha_{\text{après/avant diffusion}} < 1$, dans la mesure où le gaz isotopiquement lourd diffuse plus lentement. Le fractionnement cinétique $\epsilon = \alpha - 1$ est alors négatif.

En résumé, sur l'ensemble du processus, le premier — la formation de vapeur d'eau en équilibre avec l'eau — provoque un appauvrissement de la vapeur par rapport à l'eau du fait d'un fractionnement $\epsilon_{v/L}$ négatif. La deuxième étape — la diffusion (partielle) de vapeur depuis la sous couche diffusive vers l'atmosphère — provoque aussi un appauvrissement de la vapeur qui s'en va, ^2H et ^{18}O avec un $\Delta\epsilon$ également négatif.

ϵ_{diff} représente la partie cinétique, i.e. liée à la diffusion, de l'ensemble du processus de fractionnement et se traduit, dans le cadre du modèle Craig-Gordon par l'expression suivante (voir Volume II):

$$\epsilon_{\text{diff}} = n \Theta (1 - h) (1 - D_m/D_{mi}) = n \Theta (1 - h) \Delta_{\text{diff}} \quad (1.5)$$

ou Δ_{diff} présente l'appauvrissement isotopique maximum par diffusion de ^2H et ^{18}O , dans le cas d'une sous-couche diffusive complètement développée ($h = 0$, $\Theta = 1$, $n = 1$), dont les valeurs sont égales à $-25,1\%$ pour ^2H et $-28,5\%$ pour ^{18}O [11], tandis que le facteur n varie: $0,5 \leq n \leq 1$. On peut supposer le facteur pondéré Θ égal à 1 pour de petits volumes d'eau dont les flux d'évaporation ne perturbent pas l'humidité ambiante de manière significative (cf. Volume II et partie 3.2.1.3.4 de ce volume pour une discussion plus poussée). Pour un volume d'eau libre, une valeur de $n = 0,5$ semble la plus appropriée. Ceci a pu être confirmé par des expériences de tunnel aérodynamique [12], pour lesquelles les valeurs de ϵ_{diff} suivantes ont été obtenues:

Pour ^2H : $\epsilon_{\text{diff}} = -12,5^6(1 - h_N) \%$

Pour ^{18}O : $\epsilon_{\text{diff}} = -14,2^4(1 - h_N) \%$

La thermodépendance des facteurs de fractionnement à l'équilibre α pour ^2H et ^{18}O de l'eau par rapport à la vapeur d'eau a été clairement établie expérimentalement et peut se calculer à partir de [13]:

Pour ^{18}O :

$$\begin{aligned} \ln^{18}\alpha_{V/L} &= -\ln^{18}\alpha_{L/V} \\ &= 2,0667 \times 10^{-3} + \frac{0,4156}{T} - \frac{1,137 \times 10^3}{T^2} \end{aligned} \quad (1.6)$$

Pour ^2H :

$$\begin{aligned} \ln^2\alpha_{V/L} &= -\ln^2\alpha_{L/V} \\ &= -52,612 \times 10^{-3} + \frac{76,248}{T} - \frac{24,844 \times 10}{T^2} \end{aligned} \quad (1.7)$$

ou T représente la température absolue de l'eau en [K]. Les équations ci-dessus sont valables pour les températures comprises entre 273,15 et 373,15 K (0°C – 100°C). Des déterminations plus récentes des facteurs de fractionnement à l'équilibre entre l'eau et la vapeur d'eau [14] ont confirmé en particulier la validité des Eqs.1.6 et 1.7 pour les températures indiquées ci-dessus. Le tableau 1.1 présente les valeurs numériques des facteurs de fractionnement à l'équilibre calculés à partir des Eqs. 1.6 et 1.7 pour des températures comprises entre 0 et 30°C.

L'humidité relative au dessus du lac est habituellement indiquée par rapport à la température de l'air. Pour ramener cette valeur à la température de la surface du lac l'équation suivante peut être utilisée:

$$h_N = h \frac{P_{\text{SAT(air)}}}{P_{\text{SAT(water)}}} \quad (1.8)$$

Avec $p_{\text{SAT(air)}}$ et $p_{\text{SAT(eau)}}$ pression de vapeur saturante par rapport à la température de l'air et de l'eau, respectivement, h et h_N sont respectivement, les valeurs de l'humidité relative mesurée dans l'air ambiant et normalisée.

La pression de vapeur saturante peut être calculée à partir de l'équation empirique (par ex. [15])

$$p_{\text{SAT}} = \exp\left(\frac{16,78T - 116,9}{T + 237,3}\right) [\text{kPa}] \quad (1.9)$$

TABLEAU 1.1. FACTEURS DE FRACTIONNEMENT A L'ÉQUILIBRE $\alpha_{L/V}$ DE L'EAU PAR RAPPORT A LA VAPEUR D'EAU [13] ET PRESSION DE VAPEUR SATURANTE p_{SAT} SUR L'EAU [15], EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE L'EAU.

t (°C)	$^{18}\alpha_{L/V}$	$^2\alpha_{L/V}$	p_{SAT} (hPa)
0	1,01173	1,11255	6,110
1	1,01162	1,11099	6,570
2	1,01152	1,10944	7,059
3	1,01141	1,10792	7,581
4	1,01131	1,10642	8,136
5	1,01121	1,10495	8,727
6	1,01111	1,10349	9,355
7	1,01101	1,10206	10,023
8	1,01091	1,10065	10,732
9	1,01081	1,09926	11,486
10	1,01071	1,09788	12,285
11	1,01062	1,09653	13,133
12	1,01052	1,09520	14,032
13	1,01043	1,09389	14,985
14	1,01034	1,09259	15,994
15	1,01025	1,09132	17,062
16	1,01015	1,09006	18,192
17	1,01007	1,08882	19,388
18	1,00998	1,08760	20,651
19	1,00989	1,08639	21,986
20	1,00980	1,08520	23,396
21	1,00972	1,08403	24,884
22	1,00963	1,08288	26,455
23	1,00955	1,08174	28,111
24	1,00946	1,08061	29,857
25	1,00938	1,07951	31,697
26	1,00930	1,07841	33,635
27	1,00922	1,07734	35,676
28	1,00914	1,07627	37,823
29	1,00906	1,07523	40,083
30	1,00898	1,07419	42,458

avec T la température de l'air exprimée en degrés Celsius. L'Eq. 1.9 est correcte pour les températures entre 0 et 50°C.

La composition isotopique de l'humidité atmosphérique sur un lac, δ_A , peut être directement mesurée sur des échantillons de vapeur atmosphérique recueillis au dessus du système lacustre étudié, estimée à partir des données disponibles sur les précipitations locales ou déduites des données des bacs d'évaporation. L'approche utilisant la composition isotopique des pluies locales a fourni des résultats raisonnables sur des systèmes lacustres relativement petits qui influencent peu le taux d'humidité de l'atmosphère au dessus du lac (cf. Sect. 3.2.1.3.3). Dans la plus part des cas, la composition isotopique de la pluie mensuelle est en équilibre isotopique avec la vapeur atmosphérique à la température au niveau du sol [16, 17]. Ainsi, avec des données sur la composition isotopique des précipitations locales au voisinage du lac, il est possible de calculer la composition isotopique de l'humidité atmosphérique:

$$\delta_A = \alpha_{V/L} \delta_P + \varepsilon_{V/L} \approx \delta_P + \varepsilon_{V/L} \quad (1.10)$$

avec δ_P la composition isotopique de la précipitation locale et $\alpha_{V/L}$ le facteur de fractionnement à l'équilibre entre le liquide et la vapeur d'eau (le premier par rapport au deuxième) calculé à partir des Eqs. 1.6 ou 1.7 pour la température au sol moyenne correspondante.

Au fur et à mesure que le processus d'évaporation continue, la composition isotopique d'un volume d'eau qui s'évapore (δ_L) et le flux d'évaporation net (δ_E) définissent une relation (${}^2\delta, {}^{18}\delta$) appelée *droite d'évaporation*. La pente S de cette droite est donnée par l'équation suivante:

$$S = \frac{h_N({}^2\delta_A - {}^2\delta_L) - {}^2\varepsilon_{\text{tot}}}{h_N({}^{18}\delta_A - {}^{18}\delta_L) - {}^{18}\varepsilon_{\text{tot}}} \quad (1.11)$$

avec $\varepsilon_{\text{tot}} = \varepsilon_{V/L} + \varepsilon_{\text{diff}}$ et l'exposant se référant respectivement à ${}^2\text{H}$ et ${}^{18}\text{O}$.

Les compositions isotopiques de l'eau initiale, de la vapeur évaporée et de l'eau résiduelle doivent toutes se situer sur la même droite si on considère le bilan de masse (cf. Fig. 3.2b). La pente de la droite d'évaporation est déterminée par l'humidité de l'air et les fractionnements à l'équilibre et

cinétique, les deux dépendant de la température et des conditions aux limites.

1.3. SIGNAL ISOTOPIQUE D'ENTRÉE VERS LES SYSTÈMES EAU DE SURFACE

La variabilité spatiale et temporelle de la composition isotopique des précipitations provient des processus physiques intervenant à la fois à petite et grande échelle. Tandis que les effets des fractionnements à l'équilibre et cinétique jouent un rôle décisif au cours, respectivement, des changements de phase et de transport contrôlé par la diffusion, le mécanisme de Rayleigh contribue à la variabilité observée au cours du transport à grande échelle (voir Vol. II).

La relation entre la composition isotopique des précipitations (entrée) et l'écoulement de surface ou souterrain nouvellement formé (sortie) repose sur des processus qui différencient les averses suivant des critères météorologique ou saisonnier, et des processus qui fractionnent les différentes espèces isotopiques de l'eau, principalement l'évaporation [18]. Ces processus collectivement appelés *effets isotopiques de bassins* englobent une grande variété d'échelles spatiale ou temporelle. Certains interviennent au cours ou immédiatement après l'averse sur, ou au dessus de la surface du sol. D'autres impliquent l'eau du sol ou les réservoirs d'eau superficiels. Il est important de noter que l'effet de bassin pour n'importe quelle zone donnée peut varier au cours du temps à cause à la fois de modifications naturelles (climat) ou anthropiques [19].

La Fig. 1.2 montre schématiquement les compartiments et le schéma d'écoulement à travers l'atmosphère — la surface — l'interface avec le sol, qui contribuent à déterminer le signal d'entrée isotopique des systèmes eaux de surface et eaux souterraines. Le temps de résidence de l'eau dans les réservoirs de surface représentés schématiquement sur la Fig. 1.2 varie de quelques minutes (la canopée) à plusieurs années dans le cas des grands lacs.

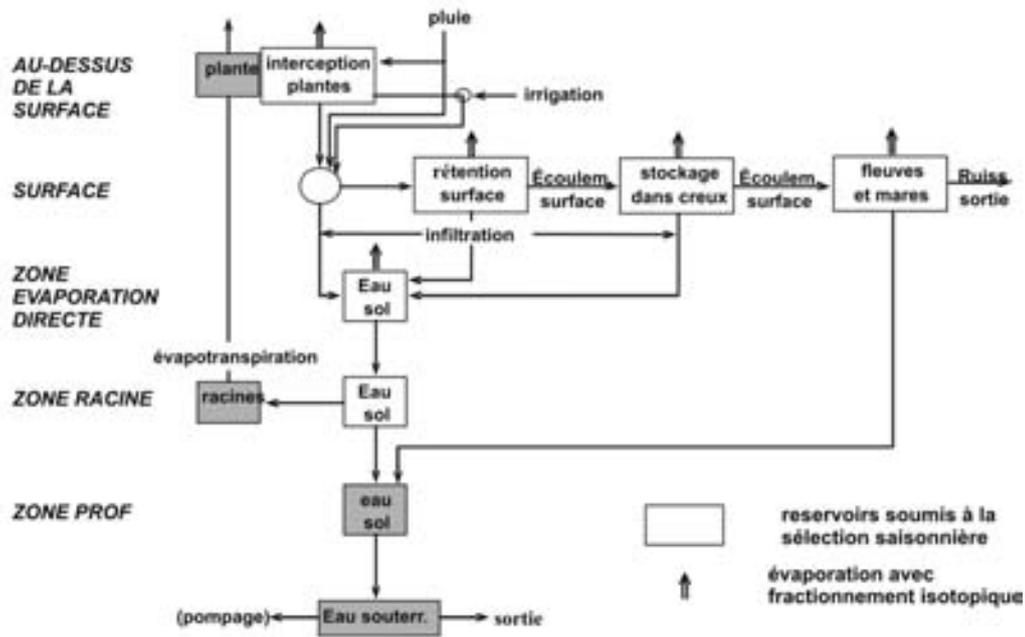


Fig. 1.2. Modèles d'écoulement et processus associés au passage précipitation ruissellement et eaux souterraines récentes. Les réservoirs soumis à une sélection saisonnière sont indiqués par des encadrés rectangulaires. Les doubles flèches indiquent les flux soumis au fractionnement isotopique (cf. Volume II).

1.4. TEMPS DE TRANSIT MOYEN, RELATIONS DE MÉLANGE

Lorsqu'on étudie la dynamique des écoulements sur les bassins ou les réservoirs de surface et les lacs, on utilise souvent les termes *temps de transit moyens* ou *temps de renouvellement* pour indiquer combien de temps les molécules passent dans le système avant de le quitter au niveau d'un flux d'écoulement ou d'évaporation. Le temps de renouvellement se définit dans un système hydrologique qui est en régime permanent (par ex. [20, 21]) par :

$$T = V_m / Q \quad (1.12)$$

où Q est le débit d'écoulement du système et V_m le volume d'eau mobile. L'hypothèse d'un régime permanent implique que $V_m = \text{const.}$

Quand un traceur est utilisé pour obtenir une information sur un système donné, une analyse minutieuse doit être réalisée concernant la relation entre le temps moyen de transit du traceur et celui de l'eau, en relation avec les modes d'injection et de détection, et du comportement du traceur dans le système (cf. Volume VI, voir aussi [21]).

Pour les problèmes en relation avec l'interaction eau de lac ou de rivière et eaux souterraines, ou avec la décomposition de l'hydrogramme, on a souvent à faire à un mélange à deux (ou plus) composants de signature isotopique différente. Par exemple, une eau de lac évaporée se mélangeant avec une eau d'infiltration dans un aquifère adjacent. En considérant le bilan de masse, la composition isotopique du mélange peut être facilement obtenue si les pôles sont bien caractérisés :

$$\delta_{\text{MIX}} = \frac{M_1}{M} \delta_1 + \frac{M_2}{M} \delta_2 + \dots + \frac{M_N}{M} \delta_N \quad (1.13)$$

avec $M_1 \dots M_N$ les contributions de chaque pôle à la masse totale (flux) M du système tandis que $\delta_1 \dots \delta_N$ correspondent à leur composition isotopique respective. Si on traite graphiquement $^{2}\delta$ par rapport à $^{18}\delta$, les deux composants du mélange vont tomber sur une droite reliant les signatures isotopiques des pôles. Cependant, on peut observer que les mélanges de deux composants qui ont des rapports isotopiques différents (par ex. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ou $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) et des concentrations différentes de l'élément en question (par ex. C or N) ne vont pas se trouver sur une droite si on les traite sur un dia-

gramme avec pour coordonnées les rapports isotopiques (valeurs de δ) par rapport aux concentrations (voir, par exemple, la partie 3.2.2). Dans de tels cas, des relations linéaires pourraient être obtenues en traitant graphiquement la concentration isotopique par rapport à l'inverse de la concen-

tration de l'élément respectif, par ex. $^{15}\delta$ versus $1 / (\text{concentration en nitrate})$, avec

$$^{15}\delta = \frac{(^{15}N / ^{14}N)_{\text{nitrate}}}{(^{15}N / ^{14}N)_{\text{air standard}}} - 1$$

2. LES RIVIÈRES

2.1. ASPECTS HYDROLOGIQUES

2.1.1. LE CYCLE HYDROLOGIQUE GLOBAL

En Anglais, le mot «river» indique un écoulement de surface dans un chenal; «*stream*» insiste sur l'aspect écoulement et correspond à un synonyme de «river»; il est souvent préféré dans les rapports techniques. Les petits cours d'eau naturels sont quelquefois appelés «*rivulets*», mais une grande variété de termes — comprenant «*branch*», «*brook*», «*burn*», et «*creek*» — sont également utilisés.

Les rivières sont alimentées par les précipitations, par le ruissellement de surface, à partir des sources et suintements, ou par la fonte des neiges et des glaciers. La contribution directe des précipitations aux eaux de surface — *channel precipitation* — est habituellement mineure, sauf lorsque la majeure partie du bassin est occupée par des lacs. Les pertes en eau au niveau des rivières sont dues aux fuites et aux percolations dans les aquifères adjacents, et plus particulièrement à l'évaporation. La différence entre les gains et les pertes en eau alimente le débit de surface ou écoulement.

La quantité d'eau dans les réseaux hydrographiques à n'importe quel moment, correspond seulement à une infime fraction de l'eau sur l'ensemble de la terre (tableau 2.1). Les océans contiennent 97 pour cent de l'eau et environ les trois quarts de l'eau douce sont stockés dans les calottes glaciaires; presque tout le reste se trouve dans les aquifères. L'eau contenue dans le lit des rivières correspond seulement à environ 0,004 pour cent des eaux douces. Il faut noter que les paramètres reportés dans les tableaux 2.1 et 2.2 sont issus d'estimations globales avec différents degrés d'incertitude. C'est pourquoi, ils peuvent être légèrement différents des valeurs données dans la littérature.

L'eau est constamment recyclée entre les systèmes glaces, sols, lacs, eaux souterraines (en partie) et cours d'eau. Sur les océans, l'évaporation est plus forte que les précipitations, et la différence représente la vapeur d'eau transférée sur le continent, où elle se condense sous forme de

pluie et retourne vers les océans par le biais de l'écoulement des rivières et l'écoulement direct des eaux souterraines.

Si on considère le cycle hydrologique actuel (Fig. 2.1), environ 496 000 km³ d'eau s'évapore annuellement (423 000 km³ de l'océan; 73 000 km³ du continent). Sur la base des valeurs du flux d'évaporation net (précipitation) et du volume occupé par la vapeur atmosphérique donnés sur la Fig. 2.1, le *temps de renouvellement moyen* de la vapeur atmosphérique est d'environ 10 jours. — Dans ce contexte le temps de renouvellement moyen est rapporté au réservoir et se définit comme la quantité d'eau dans le réservoir divisée soit par le taux d'eau ajouté soit par le taux d'eau perdu. — Environ 30% de la précipitation qui tombe sur le continent rejoignent les océans principalement par les rivières tandis que l'écoulement direct depuis les eaux souterraines correspond seulement à environ 6% du débit total. Une petite partie des précipitations est stockée temporairement dans les eaux des rivières et des lacs.

Les différents réservoirs du cycle hydrologique ont des temps de renouvellement différents. La grande quantité d'eau dans les océans implique un temps de renouvellement long; à partir des

TABLEAU 2.1. MASSES D'EAU À LA SURFACE DE LA TERRE (D'APRÈS [22]).

Réservoir	Volume (10 ⁶ km ³)
Océans	1370
Calottes glaciaires et glaciers	29
Eau sout.profonde (750–4000 mètres)	5,3
Eau sout. superficielle (<750 mètres)	4,2
Lacs	0,125
Eau du sol	0,065
Atmosphère	0,013
Rivières	0,0017
Biosphère	0,0006
Total	1408,7

EAU DE SURFACE

données de la Fig. 2.1, une valeur de 3240 ans a été proposée. Le temps de renouvellement moyen des autres réservoirs (lacs, rivières, glaciers et eau souterraine) se situe entre cette valeur et celle de la vapeur atmosphérique.

Les éléments de base pour comparer les grands fleuves sont la taille de la surface drainée, la lon-

gueur du bras principal, et le débit moyen. Le tableau 2.2 les classe en fonction des surfaces drainées. La moyenne globale du volume d'eau exportée (dernière colonne du tableau 2.2) est d'environ 0,01 m³/s/km². Les grands cours d'eau avec les débits notablement plus forts sont alimentés soit par les pluies convectives des régions montagneuses ou par les pluies de mousson souvent accentuées

TABLEAU 2.2. LES PRINCIPAUX FLEUVES DU GLOBE CLASSÉS EN FONCTION DE LA SURFACE DRAINÉE.

River	Surface drainée 10 ³ km ²	Longu. km	Débit moyen	
			10 ³ m ³ /s	m ³ /s/km ²
Amazone	7 050	6 400	180	0,0255
Paraná	4 144	4 880	22	0,0052
Congo	3 457	4 700	41	0,0121
Nil	3 349	6 650	3	0,0009
Mississippi-Missouri	3 221	6 020	18	0,0057
Ob-Irtysh	2 975	5 410	15	0,0053
Yenissey	2 580	5 540	19	0,0073
Lena	2 490	4 400	16	0,0065
Yangtze	1 959	6 300	34	0,0174
Niger	1 890	4 200	6	0,0032
Amour	1 855	2 824	12	0,0066
Mackenzie	1 841	4 241	11	0,0061
Ganges-Brahmaputra	1 621	2 897	38	0,0237
St.Laurent-G.Lacs	1 463	4 000	10	0,0069
Volga	1 360	3 530	8	0,0058
Zambèze	1 330	3 500	7	0,0053
Indus	1 166	2 900	5	0,0047
Tigre-Euphrate	1 114	2 800	1	0,0012
Nelson	1 072	2 575	2	0,0021
Murray-Darling	1 057	3 780	0,4	0,0003
Orénoque	948	2 140	20	0,0210
Tocantins	906	2 699	10	0,0112
Danube	816	2 850	7	0,0088
Columbia	668	2 000	7	0,0104
Rio Grande	445	1 360	0,08	0,0001
Rhin	160	1 392	2	0,0137
Rhône	96	800	2	0,0177
Tamise	10	340	0,08	0,0082

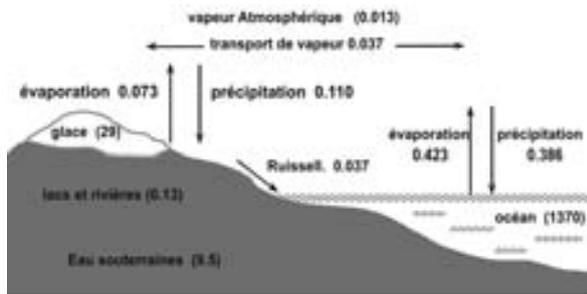


Fig. 2.1. Le cycle hydrologique. Les nombres entre parenthèse se rapportent aux volumes d'eau en 10^6 km^3 ; les flux associés aux flèches sont en $10^6 \text{ km}^3 \text{ d'eau par an}$ (d'après [22]).

par les effets d'altitude. Le Huang Ho (absent du tableau 2.2) donne une moyenne de 0,046, l'Amazonie 0,026 et le Ganges–Brahmaputra 0,024 $\text{m}^3/\text{s}/\text{km}^2$.

Parmi les grands cours d'eau qui présentent un débit par unité de surface proche ou juste en dessous des moyennes mondiales, on peut citer ceux de Sibérie, le Mackenzie, et le Yukon, tous soumis à de faibles précipitations à peine compensées par de faibles taux d'évaporation. Les bassins du Mississippi, du Niger, et du Zambèze comportent quelques zones à climat sec, tandis que ceux du Nil, du Murray-Darling, et du Tigre-Euphrate sont soumis à de faibles précipitations combinées à de fortes pertes par évaporation.

2.1.2. VARIATIONS TEMPORELLES DU DÉBIT DES COURS D'EAU

Les variations temporelles du débit des cours d'eau peuvent être classées en deux groupes: annuelles (saisonniers) ou interannuelles. Les variations interannuelles de beaucoup de cours d'eau sont commandées par les changements climatiques et des phénomènes climatiques tels que l'« *El Niño-Southern Oscillation* (ENSO). Simpson et al. [23] ont démontré son influence lors des études sur la rivière Murray et son principal affluent, la rivière Darling. Son débit annuel naturel est souvent inversement corrélé aux anomalies de la température de surface de la mer (TSM) dans la partie est de l'Océan Pacifique. Ces variations de la TSM sont corrélées à ENSO. Les valeurs historiques de débit des rivières Darling et Murray indiquent que l'écoulement de surface annuel des régions dominées par les précipitations de mousson subtropi-

cale d'été et l'écoulement répondant principalement aux orages d'hiver de la zone tempérée sont tous les deux fortement influencés par les cycles ENSO.

Le Nil est un exemple remarquable d'association bien établie entre le phénomène El Niño et les variations interannuelles de l'écoulement. La mousson Est Africaine est le principal mécanisme à l'origine de la pluie sur le bassin du Nil Bleu et représente la connexion entre El Niño et le débit. Au cours de la période de crue, entre juillet et octobre, la majeure partie de l'eau dans le Nil principal est fournie par le Nil Bleu. Une TSM chaude dans l'Océan Pacifique est associée à moins de pluie sur l'Éthiopie et un régime de sécheresse pour l'écoulement du Nil bleu et du Nil principal [24, 25].

La variation saisonnière du débit définit le régime d'un cours d'eau. Trois grandes classes peuvent être distinguées pour les cours d'eau pérennes.

- (1) Le régime *méga thermal* est associé aux climats chauds tropicaux ou équatoriaux et apparaît sous deux variantes principales: (i) Le débit est puissant, soutenu tout le long de l'année avec un fort maximum simple ou double correspondant à une forte saison des pluies, ou avec un faible minimum de saison chaude; (ii) l'écoulement diminue de manière marquée et peut cesser pendant la partie sèche de l'année (l'été sous les climats de moyenne latitude).
- (2) Le régime *micro thermal* est contrôlé par le relargage saisonnier de l'eau de fonte. On observe des minima d'hiver et des maxima d'été produits par la fonte des neiges et les pluies convectives. Ou bien, les maxima de fonte des neiges du printemps s'accompagnent d'un apport secondaire associé aux pluies d'orages de fin de saison, ou ces maxima peuvent être suivis par un maximum d'été lié à la fonte des glaciers, comme sur l'Amu-Darya.
- (3) Le régime *méso thermal* peut considérablement varier le long du cours d'une rivière. Par exemple, le pic saisonnier d'octobre sur le haut bassin du Niger devient le pic de décembre pour le bassin moyen; l'évolution du régime pluvieux tropical sur la steppe réduit le volume de 25 pour cent sur une distance de 483 km. L'onde de crue saisonnière de

l'amont se déplace à une vitesse de 0,09 mètres par seconde, mettant environ quatre mois pour parcourir 2011 kilomètres, mais des pics saisonniers plus précoces sont provoqués sur le cours aval par les affluents gonflés par les pluies de saison chaude. Les grandes rivières sibériennes, qui s'écoulent vers le Nord dans des régions soumises à un dégel croissant, donnent de fortes inondations au niveau de leurs branches aval, qui restent couvertes par la glace alors que les branches amont sont déjà dégelées et reçoivent l'eau de fonte de la fin du printemps et de l'été.

Les cours d'eau peuvent aussi être identifiés comme pérennes, intermittents ou temporaires. Les cours intermittents existent dans les zones karstiques. Ces cours d'eau peuvent être spatialement et temporellement intermittents. Dans ce dernier cas, l'écoulement ne se produit que lorsque les fortes pluies relèvent le niveau de la nappe réactivant ainsi les exutoires situés au dessus du niveau habituel. Les cours d'eau temporaires produisent souvent une forte érosion, et transportent et déposent de grandes quantités de matériaux issus des sols et des roches.

2.2. ASPECTS HYDROCHIMIQUES

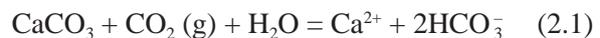
Les cours d'eau jouent un rôle prédominant dans le transport des substances minérales et organiques, sous forme soluble ou particulaire, à la surface de la terre.

2.2.1. MATIÈRE DISSOUTE

L'apport des cours d'eau constitue la principale source de matière dissoute dans les océans. Cependant, il y a une nette différence entre la composition chimique moyenne de l'océan et des fleuves (tableau 2.3). Les océans présentent une composition plus uniforme que les cours d'eau et contiennent, en masse, environ 3,5% de sels dissous tandis que les cours d'eau n'en contiennent que 0,012%. La composition moyenne de l'eau de mer est la suivante: 3,0% sur 3,5% correspondent au sodium et au chlorure, 0,4% au magnésium et au sulfate. Sur les 0,1% restant, le calcium et le potassium constituent 0,04% chacun et le carbone, sous forme de carbonate et bicarbonate, environ 0,015%. Les éléments nutritifs, phosphore,

nitrate et silice, avec des éléments en trace micro nutritifs essentiels comme le fer, le cobalt et le cuivre, sont importants car ils régulent fortement la production organique des océans.

Contrairement à l'eau océanique, les rivières du globe ont une salinité faible. Pour une salinité moyenne de 120 ppm, le carbone sous la forme bicarbonate représente 58 ppm, le calcium, le soufre (sous forme de sulfate), et la silice (sous la forme acide monomère dissoute) totalise environ 39 ppm. Les 23 ppm restant sont principalement constitués par le chlorure, le sodium et le magnésium, par ordre d'importance. En général, la composition d'une eau de rivière est contrôlée par l'interaction eau roche entre les pluies et les eaux du sol chargées en acide carbonique, et les minéraux des roches continentales. La concentration en dioxyde de carbone des eaux de pluie et du sol est particulièrement importante pour les processus d'altération. La composition chimique des eaux de pluie change radicalement lorsqu'elle pénètre dans les sols. La partie supérieure du sol est une zone d'intense activité biochimique. Un des principaux processus biochimique associé aux bactéries concerne l'oxydation de la matière organique, qui génère une augmentation du dioxyde de carbone dans le gaz du sol. Au dessus de la zone de saturation les gaz du sol peuvent contenir 10 à 40 fois la concentration en dioxyde de carbone de l'atmosphère. Ce CO₂ provoque une variété de réactions d'altération, par exemple la dissolution congruente de calcite (CaCO₃) dans les calcaires:



Et la réaction incongruente avec K-felds (KAlSi₃O₈):



La quantité de CO₂ dissoute suivant la réaction (2.1) dépend principalement de la température et de la pression partielle du dioxyde de carbone. Par exemple, pour une pression de CO₂ atmosphérique de 10⁻² atmosphère et une atmosphère du sol presque uniquement composée de dioxyde de carbone, les quantités de calcium qui peuvent être dissoutes pour atteindre la saturation (à 25°C) sont, respectivement, de 65 et 300 ppm. Les ions

TABLEAU 2.3. COMPOSITION CHIMIQUE MOYENNE EN MG/L DES OCÉANS ET DES COURS D'EAU.

élément	eau de mer (mg/l)	Rivières (mg/l)
H	$1,1 \times 10^5$	$1,1 \times 10^5$
Li	0,18	3×10^{-3}
B	4,4	0,018
C		
inorganique	28	11,6
Organi. diss.	0,5	10,8
N		
inorganique	15	0,95
Organi. diss.	0,67	0,23
O		
O ₂ dissous	6	- *
H ₂ O	$8,83 \times 10^5$	$8,83 \times 10^5$
F	1,3	0,1
Na	$1,08 \times 10^4$	7,2
Mg	$1,29 \times 10^3$	3,65
Al	2×10^{-3}	0,05
Si	2	4,85
P	0,06	0,078
S	0,09	3,83
Cl	$1,9 \times 10^4$	8,25
Ar	0,43	- *
K	$3,8 \times 10^2$	1,4
Ca	$4,12 \times 10^2$	14,7
Ti	1×10^{-3}	0,01
V	$2,5 \times 10^{-3}$	9×10^{-4}
Cr	3×10^{-4}	1×10^{-3}
Mn	2×10^{-4}	$8,2 \times 10^{-3}$
Fe	2×10^{-3}	0,04
Ni	$1,7 \times 10^{-3}$	$2,2 \times 10^{-3}$
Cu	1×10^{-4}	0,01
Zn	5×10^{-4}	0,03
As	$3,7 \times 10^{-3}$	2×10^{-3}
Br	67	0,02
Rb	0,12	$1,5 \times 10^{-3}$
Sr	8	0,06
Mo	0,01	5×10^{-4}
I	0,06	7×10^{-3}
Ba	0,02	0,06
U	$3,2 \times 10^{-3}$	4×10^{-5}

Remarque: seuls les éléments avec des concentrations $\geq 1 \mu\text{g/l}$ sont considérés (source: [26]).

* Pas d'estimation fiable disponible.

calcium et bicarbonates relâchés dans les eaux du sol et souterraines peuvent atteindre les eaux du système hydrographique. L'eau influencée par la réaction (2.2) contient du bicarbonate, du potassium, et de la silice dissoute dans les proportions 1:1:2, et le nouveau minéral, la kaolinite, représente le produit d'altération solide. Les éléments dissous issus des réactions (2.1) et (2.2) atteignent éventuellement le réseau hydrographique. Récemment, les flux globaux issus de l'altération des silicates et les flux de CO₂ consommés à cette occasion ont été estimés à partir de données sur les 60 plus grands cours d'eau du globe [27] (Fig.2.2). On a montré que seule la dénudation physique des roches continentales est capable de maintenir des taux d'altération élevés et une consommation de CO₂ significative.

En général, la charge solide des cours d'eau du globe provient des sources suivantes: 7% des couches de halite (NaCl) et de sel disséminé dans les roches; 10% des dépôts de gypse (CaSO₄ · 2H₂O) et d'anhydrite (CaSO₄) et des sels de sulfate disséminés dans les roches; 38% des calcaires et des dolomies; et 45% de la transformation d'un minéral silicaté en un autre par altération.

2.2.2. MATIÈRE PARTICULAIRE

En plus de la matière dissoute, les cours d'eau transportent des matières solides et, de manière

TABLEAU 2.4. ESTIMATION DES FLUX ESSENTIELS DE MATIÈRE EN SUSPENSION (EN 10¹² G/AN) TRANSPORTÉS PAR LES COURS D'EAU VERS L'OCÉAN; COP = CARBONE ORGANIQUE PARTICULAIRE.

Element	Flux
Si	4 420
Al	1 460
Fe	740
Ca	330
K	310
Mg	210
Na	110
COP	180

plus importante, des matières en suspension. Le flux actuel des cours d'eau vers les océans est estimé à 155×10^{14} grammes par an. La majeure partie de ce flux provient des cours d'eau de l'Asie du Sud Est. La composition de ces matières en suspension ressemble à du sol et des shales et se compose essentiellement de silice et d'aluminium (tableau 2.4).

Les fleuves apportent 100 fois plus de débris rocheux à la mer que l'érosion côtière. La quantité de sédiments transportée correspond à un abaissement moyen de la surface continentale de 30 centimètres en 9 000 ans, un taux suffisant pour éliminer l'ensemble du relief continental actuel en 25 millions d'années. Les taux d'érosion et de transport, et les quantités respectives de charges dissoutes et solides, varient largement d'une rivière à l'autre.

On sait peu de choses concernant la charge dissoute, qui aux exutoires côtiers vient s'ajouter au sel océanique. Sa concentration dans les rivières tropicales n'est pas forcément élevée bien que de très forts débits puissent en transporter de grandes quantités; La charge dissoute de la partie la plus basse de l'Amazone est en moyenne d'en-

viron 40 ppm, tandis qu'à l'opposé, l'Elbe et le Rio Grande transportent en moyenne plus de 800 ppm. La charge en suspension pour le globe équivaut probablement à deux fois et demie la charge dissoute. Bien plus de la moitié de la charge en suspension se dépose à l'embouchure des fleuves sous forme de sédiments de delta ou d'estuaire. On estime que le quart de la charge en suspension provient du Ganges-Brahmaputra et du Huang Ho (Rivière Jaune), qui à eux deux produisent quelques 4×10^9 tonnes/an; le Yangtze, l'Indus, l'Amazone et le Mississippi produisent entre, environ 5×10^9 et approximativement $0,35 \times 10^9$ tonnes/an. Les sédiments transportés par le Huang Ho correspondent à un taux d'abrasion d'environ 3090 tonnes/km²/an; Le taux correspondant pour le Ganges-Brahmaputra est presque de la moitié.

2.3. LES ISOTOPES DANS LES RIVIÈRES

3.2.1. ASPECTS GÉNÉRAUX

Les isotopes naturels stables ou radioactifs de la molécule d'eau et des composés dissous dans l'eau ont été utilisés de manière croissante pour étudier les processus hydrologiques, hydrochi-

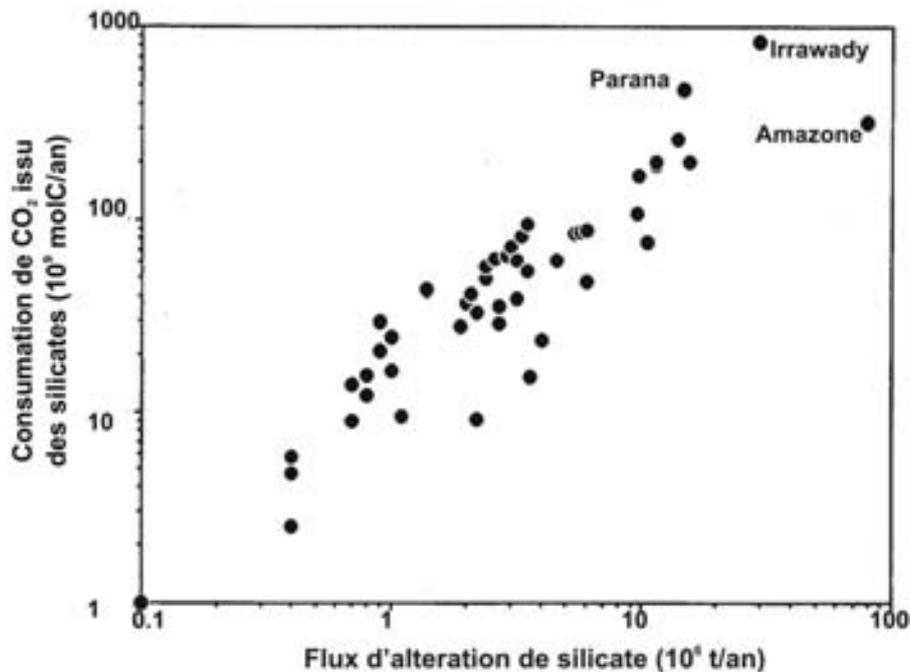


Fig. 2.2. Relation entre les flux de matériaux provenant de l'altération chimique des silicates et le flux de CO_2 pris à l'atmosphère par l'altération des alumino-silicates. La position éloignée de la tendance générale de cours d'eau tels que l'Amazone est due à leur forte concentration en silice par rapport aux cations [27].

TABLEAU 2.5. ABONDANCE NATURELLE DES ISOTOPES STABLES UTILISÉS DANS LES ÉTUDES HYDROLOGIQUES.

Isotope	Rapport isotop. approprié	abondance naturelle moyenne	Application
² H	² H/ ¹ H	$1,55 \times 10^{-4}$	Bilan hydro& dynamique dans les bassins versants, bassins et estuaires; relations eaux de surface-eaux souterraines
¹³ C	¹³ C/ ¹² C	$1,11 \times 10^{-2}$	Cycle du carbone; processus d'altération; pollution; processus biologiques
¹⁵ N	¹⁵ N/ ¹⁴ N	$3,66 \times 10^{-3}$	Pollution; processus biologiques
¹⁸ O	¹⁸ O/ ¹⁶ O	$2,04 \times 10^{-3}$	Bilans& dynamiques des bassins versants, bassins et estuaires; relation eau de surface-eau souterraine
³⁴ S	³⁴ S/ ³² S	$4,22 \times 10^{-2}$	Pollution; processus de précipitation des sels
⁸⁷ Sr	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	0,709939	Altération des roches et des sols; influences anthropiques; influence des affluents sur la chimie et la pollution des rivières

TABLEAU 2.6. ACTIVITÉS SPÉCIFIQUES DES ISOTOPES RADIOACTIFS (RADIONUCLÉIDES) UTILISÉS DANS L'ÉTUDE DES COURS D'EAU.

Nucléide	Demie vie (ans)	act. Spéc. (Bq/l)	Application
³ H	12.33 a	$1,55 \times 10^{-4}$	Bilan hydrologique et hydrodynamique dans les bassins versants, les bassins et les estuaires; relations eau de surface-eau souterraine
¹⁴ C	5730 a	$1,11 \times 10^{-2}$	Riverine cycle du carbone; datation des sédiments; datation des épisodes de crue
²³⁸ U ²³⁴ U *	$2,5 \times 10^9$ a $2,45 \times 10^5$ a	4×10^{-3}	Altération, érosion et sédimentation; processus dans les estuaires; sédimentation

* ²³²Th et ²³⁰Th sont également utilisés, principalement combinés avec les autres radionucléides des séries de l'uranium et du thorium (comme les isotopes de Ra et ²²²Rn) (voir aussi Vol. I).

miques et environnementaux dans les rivières et leurs bassins versants. Les tableaux 2.5 et 2.6 listent ces isotopes et leurs principaux domaines d'application.

Dans ce qui suit, nous discuterons des variations naturelles des isotopes en rapport avec leurs applications hydrologiques, sur des cours d'eau et des bassins versants sélectionnés. Les isotopes de l'eau, ²H (deutérium), ³H (tritium), et ¹⁸O (oxygène-18) feront l'objet d'une attention particu-

lière, du fait de leur potentialité particulière pour étudier le bilan hydrologique, l'hydrodynamique et les relations eaux de surface – eaux souterraines dans les grands bassins fluviaux et les bassins versants. Les rapports ¹³C/¹²C et ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr des eaux de ruissellement sur les bassins versants sont très souvent utilisés dans les prospections hydrologiques et seront donc discutés en détail, tandis que pour les autres isotopes et les radionucléides, nous nous référerons à des publications.

2.3.2. ISOTOPES STABLES DE L'HYDROGÈNE ET DE L'OXYGÈNE

Les isotopes de l'eau ^2H ou ^{18}O sont très utiles du fait de leur comportement conservatif (constituants de la molécule d'eau) et de la forte variabilité de leurs rapports isotopiques $^2\text{H}/^1\text{H}$ et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Dans les précipitations, les rivières et les eaux souterraines ces derniers sont habituellement mesurés en valeurs δ (cf. Vol. I, Chapt.4):

$$^2\delta = \frac{(^2\text{H}/^1\text{H})_S}{(^2\text{H}/^1\text{H})_R} - 1 \quad ^{13}\delta = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_S}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_R} - 1$$

$$^{18}\delta = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_S}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_R} - 1 \quad (2.3)$$

où S représente l'échantillon et R la référence ou le standard. A la place de ces symboles δ , on utilise aussi fréquemment $\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$ et $\delta^{18}\text{O}$. Les valeurs de δ sont de petits nombres et sont donc exprimées en ‰ (équivalent à 10^{-3}).

Les variations saisonnières seront fortes sur les rivières et les ruisseaux pour lesquels les précipitations récentes constituent la principale source d'écoulement, et plus faibles lorsque ce sera les eaux souterraines. Les averses locales seront un composant important de l'eau en tête des grands bassins. Dans les parties aval, l'apport des précipitations locales pourra être de moindre importance, excepté pendant les crues. Dans ce cas, les contributions des différentes sources de surface ou de sub-surface, chacune avec ses caractéristiques, déterminent la composition isotopique de l'eau de la rivière.

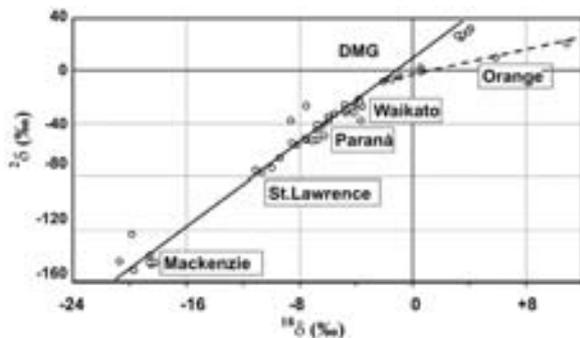


Fig. 2.3. Relation entre $^{18}\delta$ et $^2\delta$ sur des échantillons de quelques cours d'eau dont l'évaporation est insignifiante, à l'opposé de l'« Orange river », Afrique du Sud (ligne en tirets).

Lorsqu'il est possible de connaître la composition de ces sources, les analyses isotopiques de l'eau de la rivière peut fournir des informations directes sur l'origine et le volume des différentes contributions.

Ce chapitre présente les mesures et les interprétations des isotopes stables sur une sélection de quelques cours d'eau. Il comprend une discussion sur les variations isotopiques aussi bien sûr les petits bassins versants que sur les grands cours d'eau. En tant qu'isotope de l'eau, ^{18}O a été choisi pour présenter ces exemples. Généralement, l'autre isotope de l'eau, ^2H , donne les mêmes résultats, et ainsi, la mesure d'un seul de ces isotopes est souvent suffisante. On observe que la composition isotopique en oxygène et hydrogène de la plupart des rivières du monde se situe près de la Droite Météorique Globale (DMG) (Fig. 2.3), ce qui montre que dans la plupart des cas l'évaporation n'a pas d'influence significative sur la composition isotopique. Toutefois, dans les cours d'eau et les bassins versants des zones arides, où l'évaporation peut être un facteur important, la mesure conjointe de ^{18}O et ^2H peut être utilisée pour quantifier l'effet de l'évaporation et étudier les processus de mélange entre les eaux des rivières et les eaux souterraines adjacentes. Ce type d'application a été utilisé sur les cours d'eau Murray en Australie [28], Nil en Afrique [29], et Truckee en Amérique du Nord [30].

2.3.2.1. Variations de ^2H et ^{18}O dans les grands cours d'eau

Il existe un lien évident entre la composition isotopique des eaux de rivière et celle des précipitations. Sur les petits réseaux hydrographiques, $^{18}\delta$ de l'eau de ruissellement est égal à celui des précipitations locales ou régionales. Dans les cours d'eau importants, qui transportent l'eau sur de grandes distances, il peut y avoir des différences significatives en $^{18}\delta$ par rapport à la précipitation moyenne sur le site d'échantillonnage. Des exemples sont donnés sur la Fig. 2.4.

En dehors d'un possible effet continental (voir Volume II), $^{18}\delta$ du Rhin, cours d'eau de l'Europe de l'Ouest, est influencé par l'effet d'altitude sur les précipitations: une partie significative de l'eau du Rhin provient de la fonte des neiges des Alpes Suisses ($^{18}\delta \approx -13\text{‰}$) (Fig. 2.5). Pour la

LES RIVIÈRES

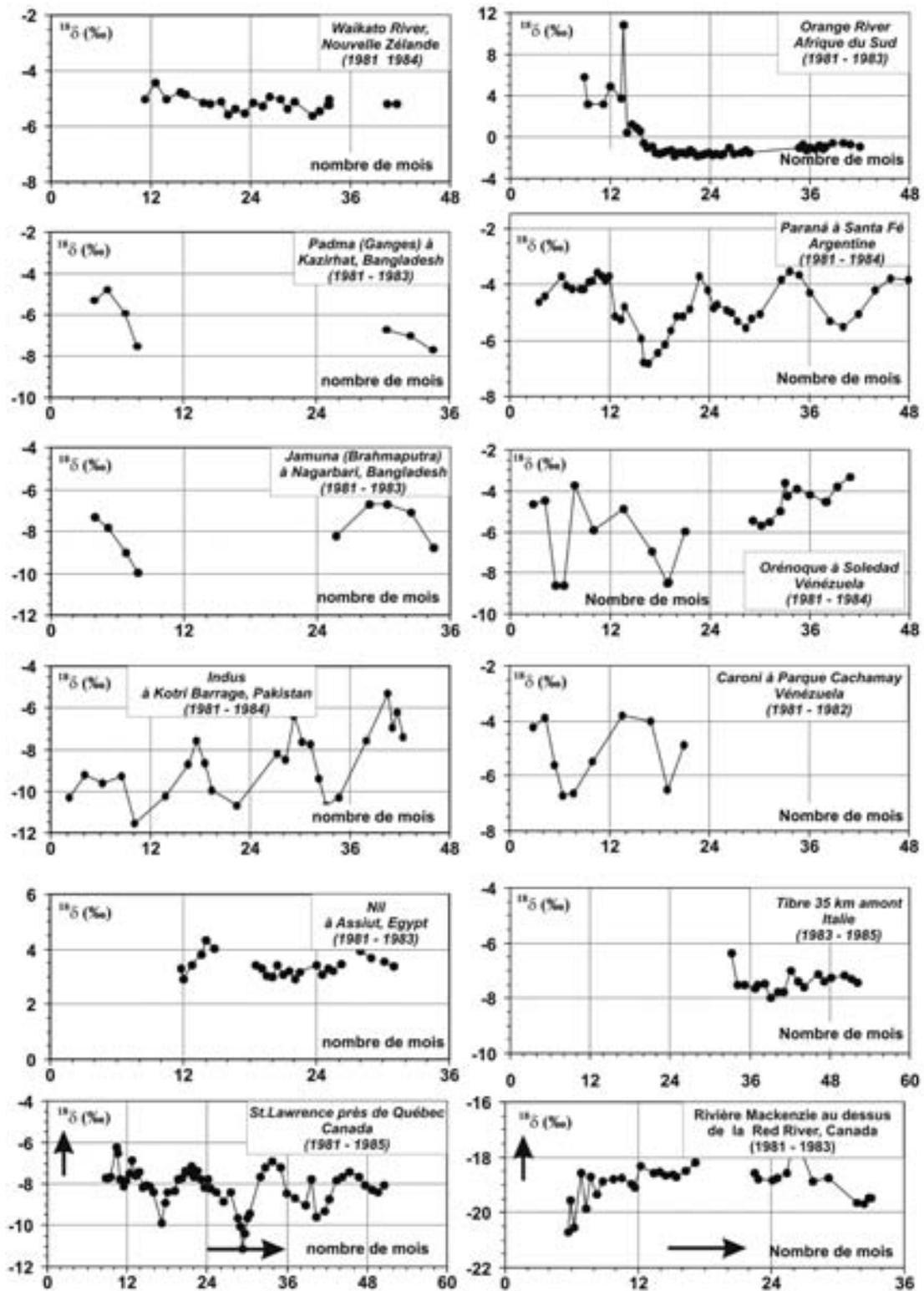


Fig. 2.4. $\delta^{18}O$ de quelques grands cours d'eau dans le monde. Une partie des données a été obtenue grâce à la collaboration des participants du projet SCOPE/UNEP sur le transport de Carbone ET Minéraux dans les principaux cours d'eau du monde [31].

même raison, des différences en $^{18}\delta$ entre l'écoulement et les précipitations régionales s'observent, par exemple, dans les cours d'eau Caroni (Vénézuëla), Jamuna (Bangla-Desh) et Indus (Pakistan). La diminution brutale en $^{18}\delta$ du Caroni en avril 1981 est due à un fort épisode de précipitations sur les Andes. D'autre part, les rivières Meuse (Pays Bas), Mackenzie (Canada) et Paraná (Argentine) reflètent les valeurs moyennes en $^{18}\delta$ des précipitations.

Sur la plupart des figures, en plus des différences entre les valeurs moyennes en $^{18}\delta$, les variations saisonnières sont évidentes. Pour les grands cours d'eau les augmentations en $^{18}\delta$ au cours de l'été ne sont pas dues à l'évaporation. La relation $^{18}\delta-2\delta$ des eaux du Rhin et de la Meuse, par exemple, suivent la Droite Météorique Globale (Vol. I: partie.7.5; Vol. II: partie.3.1) et ne montrent pas de pente plus faible, caractéristique des eaux évaporées (Vol. I: Fig.7.18). L'origine de la variation saisonnière doit donc être associée aux variations saisonnières des précipitations. Ainsi, les grands cours d'eau ne contiennent pas seulement des

eaux anciennes avec une composition isotopique théoriquement constante, mais aussi une composante relativement rapide, que l'on doit attribuer au ruissellement de surface.

Dans les environnements alpins ou nordiques, le stockage temporaire des précipitations sous forme de glace et de neige, et leur fonte en été peut inverser ou tout au moins déplacer les cycles isotopiques.

De même, dans les cours d'eau Caroni, Padma, Jamuna et Indus, on peut observer une inversion due à l'effet saisonnier, causée par un composant eau de fonte relativement important pendant le printemps et l'été. Par exemple, la concentration en ^{18}O du Rhin à la station Dutch (Fig. 2.5) chute de $-9,5\text{‰}$ en hiver à environ $-10,5\text{‰}$ en été. Si on suppose que l'eau du Rhin à cette station correspond à un mélange à deux pôles, l'un d'origine alpine et l'autre issu de la partie inférieure du bassin à partir de Basel, aux Pays Bas, la part de chaque pôle peut être estimée. En utilisant les valeurs de $^{18}\delta$ données par [32], une simple équation de bilan de masse:

$$^{18}\delta_{\text{mixture}} = f_1 \ ^{18}\delta_{\text{comp.1}} + f_2 \ ^{18}\delta_{\text{comp.2}} \quad (2.4)$$

(où comp.1 et comp.2 sont les composés du mélange et $f_1 + f_2 = 1$) montre qu'en été la partie alpine du débit du Rhin est d'environ 50%, et chute à 20% en hiver.

Le Danube, avec un bassin d'une superficie de 817 000 km², une longueur de 2857 km et un débit moyen à son embouchure d'environ 6500 m³/s, est le deuxième plus grand fleuve d'Europe, après

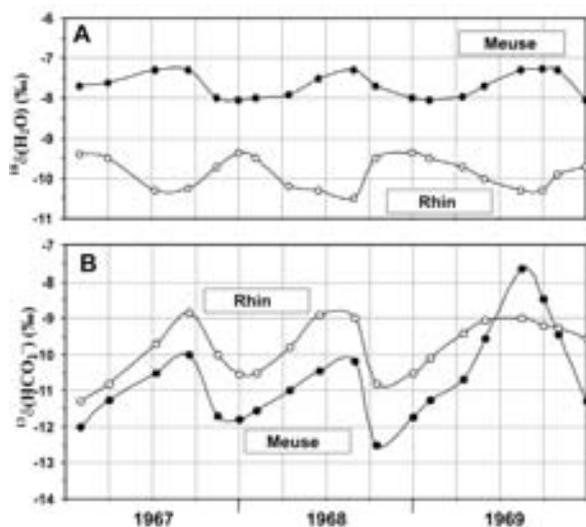


Fig. 2.5. Comparaison de la composition isotopique d'échantillons bimensuels de deux rivières des pays Bas, représentant le type eau de pluie (Meuse à Mook) et fonte des neiges (Rhin à Lobith, frontière allemande). **A.** $^{18}\delta$ montre les variations saisonnières opposées [32]: $^{18}\delta$ de la Meuse reflète les précipitations sur le bassin versant, $^{18}\delta$ du Rhin est aussi contrôlé par la faible $^{18}\delta$ de la fonte des neiges et des glaces dans les Alpes Suisses. **B.** $^{13}\delta$ de la fraction bicarbonate du carbone inorganique dissous est plus ou moins typique de l'eau souterraine, en particulier en hiver.

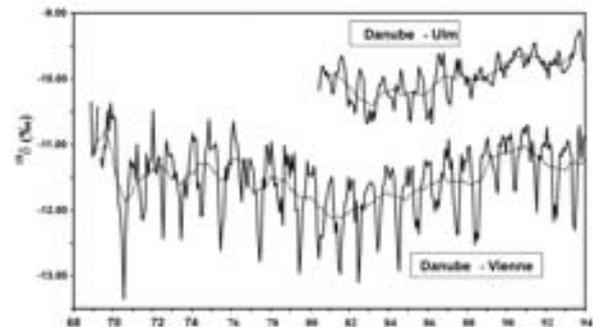


Fig. 2.6. Séries temporelles de $^{18}\delta$ pour le Danube à Vienne et Ulm, et courbes de tendance pour $^{18}\delta$, calculées en utilisant la moyenne mobile sur 12 mois (d'après [33]).

la Volga. La composition isotopique des précipitations sur son bassin se caractérise par une variabilité saisonnière prononcée (amplitude moyenne pour $^{18}\delta$ d'environ 8‰), qui suit les variations de la température de l'air. La Fig. 2.6 présente les séries temporelles en $^{18}\delta$ de l'eau du Danube à Ulm (1980–1993) et à Vienne (1968–1993) et les tendances à long terme calculées [33]. Le Danube est appauvri en ^{18}O à Vienne d'environ 1,5‰ par rapport à Ulm, du fait de la contribution des rivières alpines, dont les bassins versants se trouvent à plus hautes altitudes. Les régimes hydrologiques différents du Danube supérieur et des rivières alpines apparaissent clairement non seulement à partir des valeurs moyennes en $^{18}\delta$ mais aussi des évolutions saisonnières différentes sur le Danube à Ulm et Vienne, et dans le Inn à Schärding (Figs. 2.6 et 2.7).

L'amplitude saisonnière moyenne en $^{18}\delta$ observée sur l'eau du Danube à Ulm est relativement faible, environ 0,5‰ (de -10,2‰ en hiver à -9,7‰ en été), proche de la valeur moyenne sur le long terme des précipitations relevées sur les stations de basse latitude du bassin. Ceci indique une contribution limitée des précipitations qui tombent à haute altitude au niveau de la partie amont du Danube. C'est pourquoi, on pense que les précipitations dans la plaine et l'écoulement des eaux souterraines constituent la principale contribution à l'écoulement du fleuve dans cette partie du bassin. Il est intéressant de remarquer que la valeur maximum en $^{18}\delta$ apparaît dans le cours d'eau pendant l'été (Fig. 2.6), en phase avec la saisonnalité observée dans les précipitations.

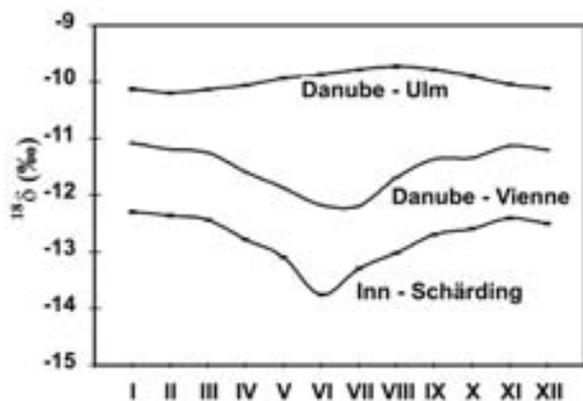


Fig. 2.7. Moyenne mensuelle en $^{18}\delta$ sur le Danube à Vienne (1968) et à Ulm (1980–1993) et la rivière Inn à Schärding (1975) (d'après [33]).

Malgré les différences sur les valeurs absolues de $^{18}\delta$ aux deux sites étudiés, Ulm et Vienne, la tendance similaire sur le long terme indique qu'un signal climatique commun, également visible sur la composition isotopique des précipitations, a été véhiculé à travers le bassin supérieur du Danube (cf. Chap.4). Des tendances similaires avaient également été observées dans le Rhône et le Rhin [34].

Les rivières alpines sont isotopiquement plus appauvries. La valeur moyenne sur le long terme de la rivière Inn, qui constitue l'affluent le plus important du Danube est -12,9‰ (Fig. 2.7), montrant la contribution des précipitations qui se produisent à beaucoup plus hautes altitudes. La différence de presque 3‰ par rapport au $^{18}\delta$ observé dans les précipitations à Vienne ou Stuttgart correspond à une différence d'altitude estimée à 1500 m, des zones de recharge, sur la base d'un gradient d'altitude moyen de -0,2‰ par 100 m. Dans la mesure où la fonte à haute altitude survient à la fin du printemps et en été, la saisonnalité en $^{18}\delta$ des rivières alpines ne coïncide pas avec les changements saisonniers observés sur les précipitations. Pour la rivière Inn, l'amplitude des changements saisonniers de $^{18}\delta$ atteint 1,5‰, avec un minimum (-13,8‰) en juin et un maximum (-12,3‰) en décembre. Cette tendance saisonnière inverse est encore visible à Vienne, quoique d'une amplitude réduite (environ 1,1‰). Les valeurs les plus négatives s'observent en été, en coïncidence avec une contribution plus forte de l'eau de fonte. La saisonnalité observée à Vienne est ainsi commandée principalement par la contribution significative (environ 60%) des rivières alpines à l'écoulement annuel à Vienne. Alors que l'écoulement de base reste approximativement constant tout au long de l'année, la contribution des rivières alpines est importante pendant l'été, masquant la contribution des précipitations isotopiquement enrichies, qui alimentent directement l'écoulement.

Les valeurs moyennes en $^{18}\delta$ des eaux du Danube et des précipitations à Vienne ont été utilisées pour séparer l'écoulement en trois composantes:

- (1) L'écoulement de base, avec $^{18}\delta$ de -10,8‰ à -11,0‰.
- (2) La précipitation directe, calculée en extrapolant les valeurs mensuelles observées à Vienne, en fonction de l'altitude estimée des

zones de recharge des rivières alpines (variant de -16‰ en hiver à -10‰ en été).

- (3) L'eau de fonte qui participe de manière prédominante entre avril et septembre (on suppose sa concentration constante aux environs de -16‰).

Les proportions relatives de ces trois composantes évoluent de manière significative au cours de l'année. L'écoulement de base représente plus de 90% pendant l'hiver, avec des valeurs de $^{18}\delta$ caractéristiques, autour de $-11,1\text{‰}$. Pendant l'été, la contribution de l'écoulement de base tombe à environ 50% [33].



Fig. 2.8. Situation géographique, localisations de l'échantillonnage, et schéma géologique du bassin versant du Rhin (d'après [35]).

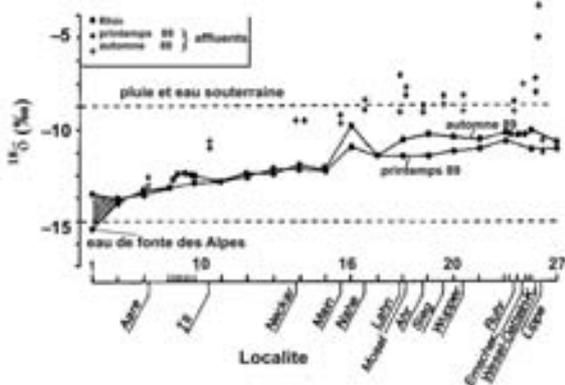


Fig. 2.9. Composition isotopique (oxygène) des eaux du Rhin et de ses affluents; La Fig. 2.8 indique la position des sites d'échantillonnage (d'après [35]).

Les eaux de l'amont de la plupart des fleuves et des rivières reflètent la composition isotopique des précipitations locales, mais dans les zones aval la quantité relative de toutes les sources d'eau contrôlera la composition isotopique. Ceci a pu être démontré par les résultats de l'étude isotopique du Rhin [35]. Son bassin versant (Fig. 2.8) d'environ 224 500 km² fournit un débit annuel d'environ 72 km³, ce qui le situe à la 40^{ème} place des rivières les plus grandes du monde. Le régime du cours d'eau se caractérise par deux périodes de pointe, février – mars du fait de la fonte des neiges en plaine, et juin – juillet de la fonte des neiges dans les Alpes. Ce deuxième pic diminue après Cologne. Un débit faible prévaut d'août à novembre.

La Fig. 2.9 montre que le débit au site No.1 est principalement soutenu par l'eau de fonte des alpes avec un $^{18}\delta$ d'environ $-12,5\text{‰}$. Au contraire, les affluents du Rhin au Nord du cours principal reflètent les valeurs $^{18}\delta$ des précipitations de plaine (environ -8‰). En utilisant ces valeurs, les calculs de bilan suggèrent qu'au niveau du Rhin inférieur l'eau de fonte correspond à environ 50% du total fin mai et 30% fin novembre. Dans la mesure où sa valeur en $^{18}\delta$, au niveau de Basel, est égale à $-11,5\text{‰}$, l'eau du Rhin supérieur fournit 57% du débit du Rhin inférieur au printemps et 43% à l'automne [35].

2.3.2.2. ^{18}O dans les rivières et les fleuves: décomposition de l'hydrogramme

Les petits cours d'eau répondent plus rapidement aux changements de la composition isotopique des pluies que les grands, car la composante eau de surface du débit est plus directe et plus importante. La Fig. 2.10 montre deux exemples typiques d'études de l'écoulement sur le bassin versant du ruisseau Lainbach dans les Alpes Bavaroises [36]. Dans les deux cas on observe dans l'écoulement une réponse rapide à une forte précipitation. La teneur en $^{18}\delta$ de la pluie du 7 août était de $-7,5\text{‰}$, i.e. la pluie était isotopiquement plus enrichie que l'écoulement avant cette averse. Elle a provoqué une augmentation rapide d'au maximum 1‰ dans l'écoulement. Au contraire, la pluie du 12 août était isotopiquement plus appauvrie ($^{18}\delta = -14\text{‰}$ à -16‰) que l'écoulement avant l'averse (Fig. 2.10B). En conséquence, la valeur de $\delta^{18}\text{O}$ dans l'écoulement a chuté d'environ 0,7‰.

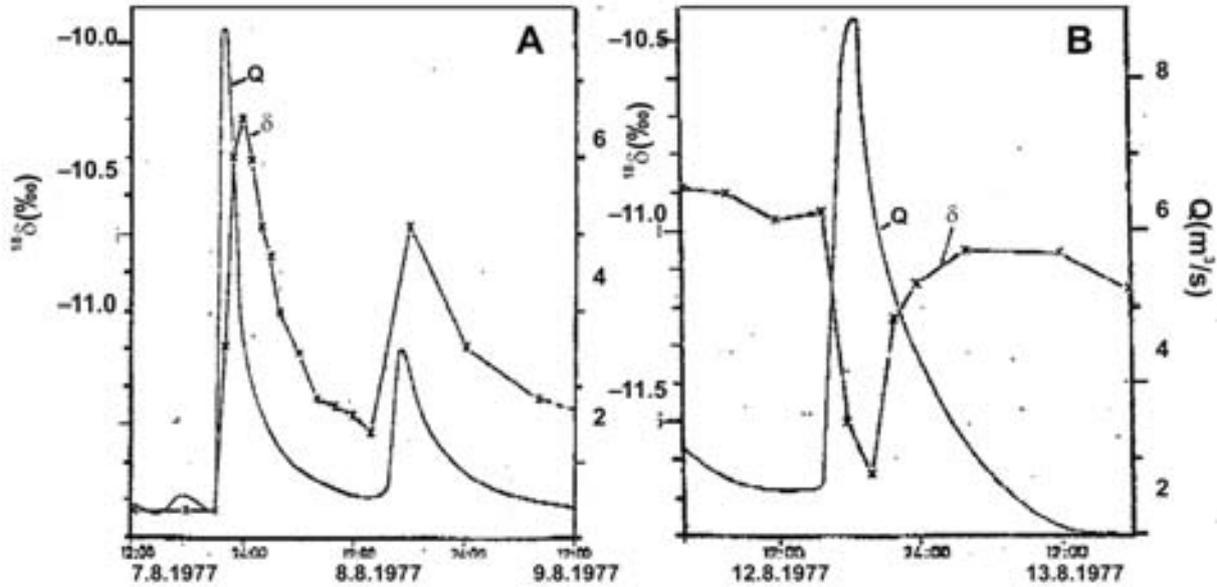


Fig. 2.10. Taux d'écoulement et concentrations en ^{18}O du ruisseau de Lainbach (Alpes Bavaroises) à la suite d'une forte pluie avec une valeur $^{18}\delta$ plus forte (A) plus faible (B) comparés à l'écoulement antérieur aux averses (d'après [36]).

La contribution de l'écoulement de surface à l'écoulement total sur les petits bassins versants peut être déterminée par ce que l'on appelle la *décomposition de l'hydrogramme*, pour laquelle les données chimiques et surtout isotopiques ont été utilement utilisées. Il s'agit souvent de séparer l'hydrogramme en deux parties, l'écoulement de surface et de subsurface (eau souterraine) lors d'événements orageux individualisés. Si les concentrations des composés solubles (éléments chimiques conservatifs ou isotope) sont significativement différentes au cours d'un événement orageux isolé comparées à l'écoulement antérieur, les proportions du mélange des deux composantes peuvent être estimées par les équations de continuité hydraulique et de bilan de masse.

Pour décomposer l'hydrogramme on utilise les équations de bilan suivantes:

$$Q_t = Q_s + Q_0 \quad (2.5)$$

et

$$\delta_t Q_t = \delta_s Q_s + \delta_0 Q_0 \quad (2.6)$$

Où Q_t représente le débit total, Q_s la composante écoulement de surface (Q_0 écoulement de base); δ_t est déduit des valeurs isotopiques ponctuelles (δ_i)

et du débit (Q_i) au cours de l'événement par la relation:

$$\delta_t = \frac{\sum \delta_i Q_i}{\sum Q_i} \quad (2.7)$$

δ_s est la composition isotopique de l'écoulement de surface (représentée par la composition isotopique de la pluie) et δ_0 celui de l'écoulement de base (représentée par la valeur de l'écoulement juste avant l'événement pluvieux).

La proportion relative de l'écoulement de surface Q_s/Q_t peut être calculée à partir des Eqs. 2.5 et 2.6:

$$Q_s / Q_t = \frac{\delta_t - \delta_0}{\delta_s - \delta_0} \quad (2.8)$$

Un autre exemple de décomposition d'hydrogramme, en utilisant ^{18}O , est présenté sur la Fig. 2.11. Pour le pic du 28 Novembre, on trouve un pourcentage d'écoulement direct (de surface) de 25%.

Dans les bassins versants montagneux humides de petits cours d'eau et l'amont des plus grands, qui ne sont pas significativement influencés par l'eau de fonte, la variation saisonnière en ^{18}O et ^2H des précipitations et des eaux de rivière sont souvent proches d'une fonction sinusoïdale. Dans

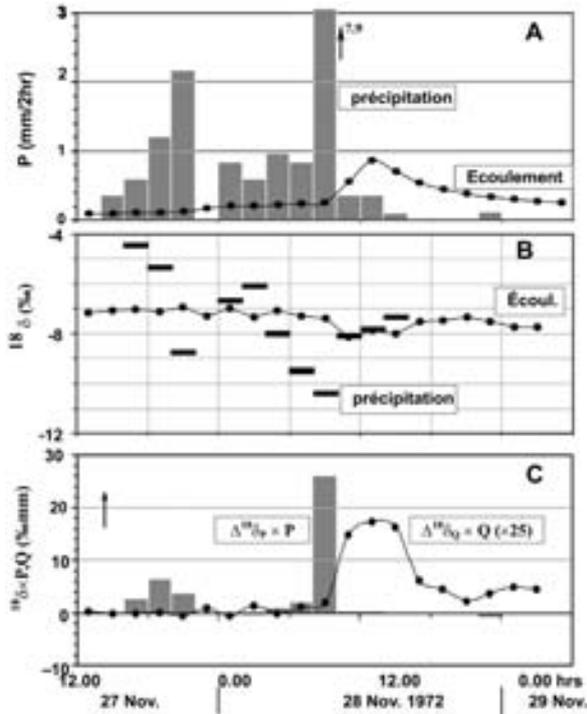


Fig. 2.11. Variations en ^{18}O des précipitations et de l'écoulement total (B) sur un petit bassin versant de 6 km^2 , dans l'Ouest des Pays Bas, par rapport à la précipitation (P en mm) et l'écoulement (Q en mm rapporté au bassin versant) (A). C représente l' ^{18}O dans la précipitation et l'écoulement calculé à partir de $(\delta_p - \delta_0) \times P = \Delta\delta_p \times P$ et $(\delta_i - \delta_0) \times Q = \Delta\delta_0 \times Q$. La valeur de l'écoulement de base (δ_0) a été prise égale à $-7,1\text{‰}$ (d'après [37]).

la mesure où le cours d'eau contient un mélange d'eaux avec différents temps de transit, l'amplitude et la phase diffèrent de celles des précipitations. L'amplitude de $^{18}\delta$ et $^{2}\delta$ dans l'eau du cours d'eau va décroître avec l'augmentation du temps de transit moyen. En supposant que le mélange d'eaux avec différents temps de transit se caractérise par la fonction exponentielle de distribution des temps de transit $g(t) = \exp[-t/T]/T$, le temps de transit moyen T et le rapport f de l'amplitude respectivement dans l'eau du cours d'eau et des précipitations, sont reliés par $T = \omega^{-1} (f^{-2} - 1)^{1/2}$ où $\omega = 2\pi/\text{an}$ [38]. Dans les régions alpines où les amplitudes de précipitation sont plus fortes, l'échelle de « datation » est également élevée. La limite supérieure de détermination du temps de transit moyen obtenue par cette approche est d'environ 5 ans [39]. Une application de cette méthode à l'étude des cours d'eau en Suède a été présentée par [40].

2.3.3. ^3H DANS LES COURS D'EAU

Dans une certaine mesure, la concentration en ^3H de l'eau de rivière représente celle des précipitations. Toutefois, (i) l'eau peut avoir séjourné relativement longtemps dans la région, en tant qu'eau souterraine ou de surface (lacs). Par ailleurs, (ii) l'eau peut provenir d'une région lointaine où les précipitations présentent des concentrations en ^3H plus faibles ou plus fortes.

La Fig. 2.12 représente quelques exemples de grands et de plus petits cours d'eau du NO de l'Europe. Elle montre que l'on doit considérer deux autres aspects concernant la concentration en ^3H des cours d'eau, (iii) le sol contient souvent, tout au moins dans l'hémisphère nord, de l' ^3H produit par ou issu des armes nucléaires, à un niveau supérieur aux concentrations actuelles, (iv) les rivières de certains pays subissent probablement, au moins périodiquement, des augmentations du taux de ^3H du fait des relargages par les centrales nucléaires. C'est manifestement ce qui s'est produit dans le Scheldt, cours d'eau belge.

Dans l'étude des bassins versants, le tritium présent dans l'environnement, et plus particulièrement celui produit par les bombes, a montré des

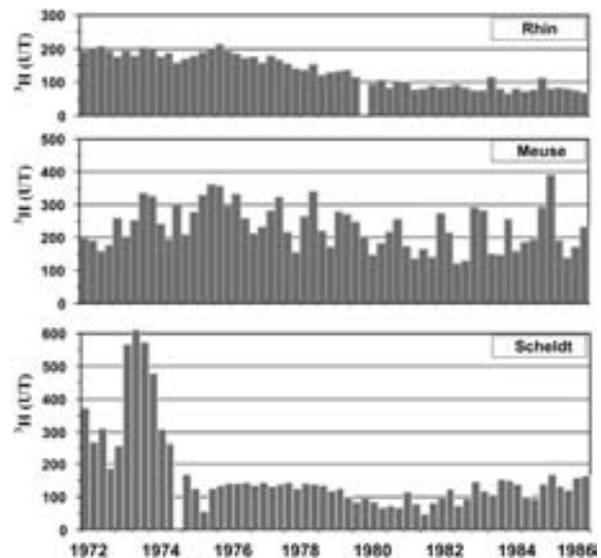


Fig. 2.12. Concentration en ^3H (UT) des eaux du Rhin (à Lobith), de la Meuse (à Eysden) et du Scheldt (à Schaar van Ouden Doel), à leur entrée dans le territoire Allemand. Chaque valeur correspond à la moyenne sur une période de 3 mois (données originales tirées des Rapports sur la Qualité des Eaux de Surface aux Pays Bas).

capacités spécifiques pour la détermination des échelles de temps des processus hydrologiques.

On doit noter, qu'il y a différents paramètres pour caractériser l'échelle de temps d'un système hydrologique. Ici nous nous référons au temps de transit moyen correspondant au temps nécessaire à un traceur pour aller de l'entrée à la sortie d'un système hydrologique. (Si le «flux de sortie» ne correspond pas au débit total d'une source ou d'une rivière, mais à celui mesuré sur un puits d'observation des eaux souterraines, le terme *temps de résidence* est alors plus approprié).

Les mesures de ^3H sur les cours d'eau peuvent être utilisées pour estimer le temps de *transit moyen* de l'eau dans un bassin versant. Un exemple typique, relatif aux petits cours d'eau, est montré par la Fig. 2.13, sur laquelle les mesures sur le long terme de ^3H dans le ruisseau Lainbach (voir aussi dans 2.3.2.2, Fig. 2.10) et les mesures correspondantes sur les précipitations sont reportées sur un graphe en fonction de l'époque d'observation. Les résultats ^3H ont été estimés à partir de modèles hydrologiques conceptuels, également connus comme «modèles à paramètres globaux», qui utilisent le temps moyen de transit comme paramètre. Dans le cas présent, deux modèles alternatifs («modèle exponentiel» et «modèle dispersif») ont été utilisés pour estimer le temps de transit

moyen. Les valeurs obtenues sont respectivement égales à 1,6 et 1,8 ans [38].

L'injection de ^3H par les bombes thermonucléaires dans le cycle global de l'eau a donné pour la première fois la possibilité de tracer les processus hydrologiques sur de grands bassins versants. Begemann et Libby [41] ont été les premiers à utiliser ce tritium pour établir le bilan hydrologique du continent nord-américain, en particulier celui du bassin du Mississippi. Ils ont trouvé un volume de stockage équivalent à une lame d'eau de 7,7 m, et un temps de renouvellement de 10 ans.

Depuis le début des années 1960, L'US Geological Survey entretient un réseau de stations pour l'échantillonnage et la mesure des concentrations en ^3H des précipitations et des cours d'eau. Les données ^3H sur les eaux des exutoires de bassins drainant 4500 à 75 000 km² ont été utilisées pour déterminer les temps de résidence moyens [42]. Les bassins des rivières suivantes ont été étudiés: Colorado, Kissimmee, Mississippi, Neuse, Potomac, Sacramento et Susquehanna (Fig. 2.14).

Les bassins ont été modélisés en faisant l'hypothèse que l'écoulement dans les rivières (concentration C_0) provient de deux sources — écoulement rapide (dans l'année) à partir des précipitations (concentration C_p , qui est équivalente à la moyenne pondérée des précipitations de l'année considérée), et l'écoulement issus des «réservoir

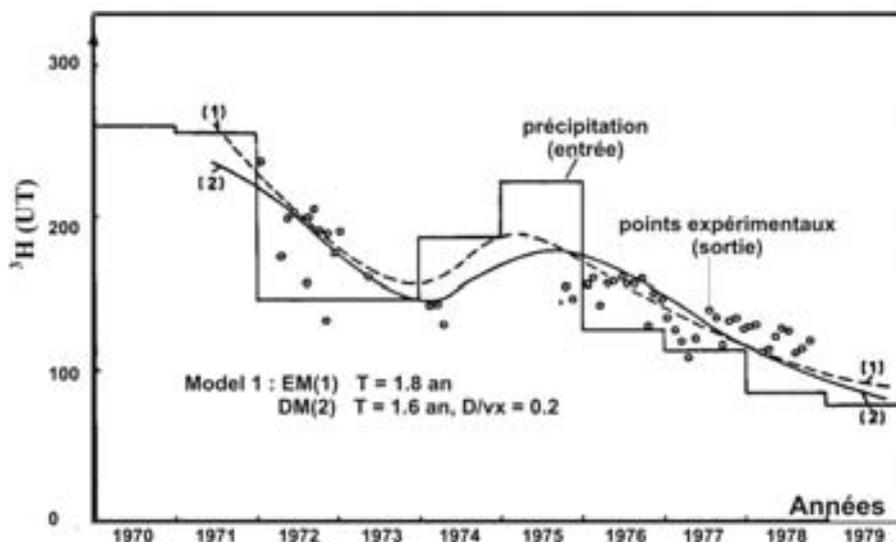


Fig. 2.13. ^3H dans les précipitations et l'écoulement sur le bassin du ruisseau de Lainbach dans les Alpes bavaroises à 1800 m au dessus du niveau de la mer (d'après [38]).

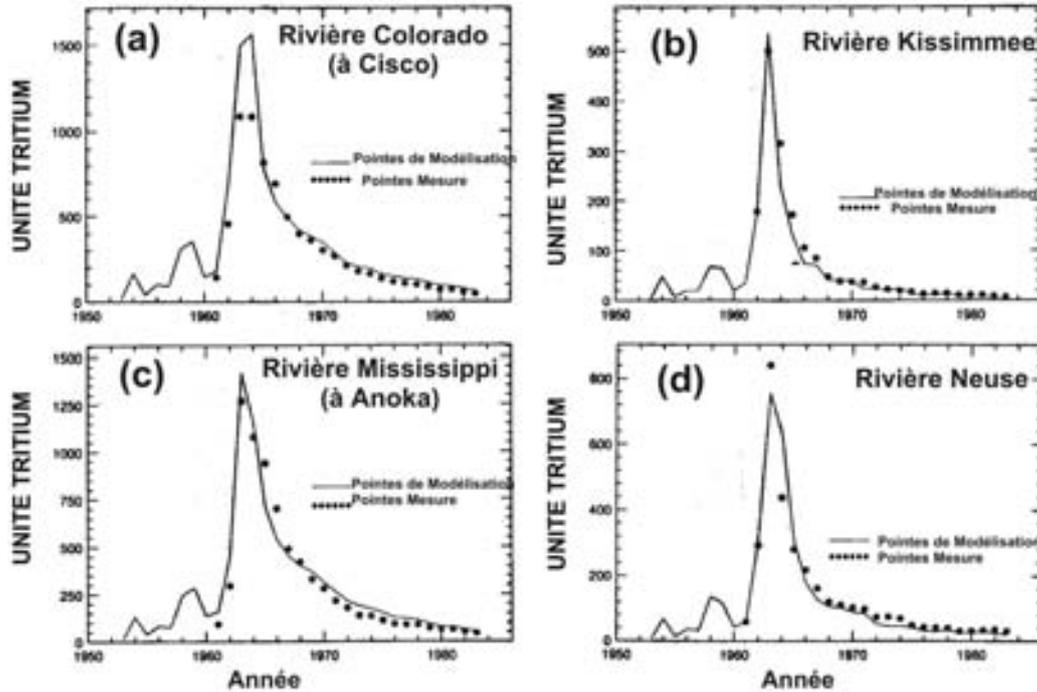


Fig. 2.14. Concentrations en ^3H mesurées et modélisées à l'exutoire des bassins du Colorado, Kissimmee et Neuse, USA (d'après [42]).

long-terme» du bassin comme, par exemple les eaux souterraines (concentration C_G).

La concentration en ^3H à l'exutoire de ces bassins correspond, ainsi au mélange de ces deux origines et peut être représentée par

$$C_0 = Q_P C_P + Q_G C_G \quad (2.9)$$

Où Q_P et Q_G correspondent au débit issu de chaque origine à l'exutoire ($Q_P + Q_G = 1$). C'est pourquoi, la concentration en ^3H de l'eau à l'exutoire du bassin va dépendre de trois facteurs:

- (1) La concentration en ^3H de l'écoulement issu du réservoir à long terme, dépendant du temps de transit de ce réservoir et des concentrations historiques en ^3H des précipitations.
- (2) La concentration en ^3H des précipitations (la composante écoulement de l'année)
- (3) Les contributions relatives des deux composantes de l'écoulement.

Des concentrations prévisionnelles en ^3H pour l'eau à l'exutoire des bassins (C_g) ont été calculées pour différents temps de transit et pour diffé-

rentes contributions relatives des deux réservoirs. Un modèle à boîte a été utilisé pour calculer les concentrations en ^3H dans le réservoir à long terme par la relation:

$$\frac{dC_g}{dt} = -\lambda C_g - k(C_g - C_p) \quad (2.10)$$

où λ est la constante de décroissance de ^3H ($= 0,08117/\text{ans}$) et k l'inverse du temps de transit apparent de l'eau dans le réservoir «long-terme». Les valeurs des temps de transit dans ces bassins et les proportions moyennes des différentes composantes à l'exutoire sont compilées dans le tableau 2.7. Les temps de transit s'échelonnent de 2.5 ans pour le bassin de la Kissimmee à 20 ans pour celui du Potomac. Les temps de transit indiquent à quelle échelle de temps le bassin va répondre aux apports anthropiques. Les concentrations en ^3H issues du modèle fournissent également des informations pour les aménagements urbains et agricoles lorsque l'eau de ces rivières est utilisée.

Une étude similaire sur la variation spatiale et temporelle de ^3H dans la pluie et l'eau des cours d'eau a été menée en Allemagne sur les fleuves

TABLEAU 2.7. RÉSULTATS, POUR PLUSIEURS COURS D'EAU DES ETATS-UNIS.

Bassin versant	Q_p	Q_G	$K \text{ an}^{-1}$	$1/k \text{ an}$
Colorado	0,40	0,60	0,07	14
Kissimmee	0,94	0,06	0,4	2,5
Mississippi	0,64	0,36	0,1	10
Neuse	0,73	0,27	0,09	11
Potomac	0,46	0,54	0,05	20
Sacramento	0,35	0,65	0,1	10
Susquehanna	0,80	0,20	0,1	10

Remarque: Des calculs par le modèle (Eq. 2.9) des parts respectives du ruissellement « direct » depuis les précipitations Q_p et de l'écoulement « ancien », principalement depuis les eaux souterraines Q_G , ainsi que la valeur inverse de k , $1/k$ étant le temps de transit apparent (Eq. 2.9).

d'Europe Centrale, Rhin, Weser, Elbe et leurs affluents Main, Moselle et Neckar [43, 44]. Les valeurs de ^3H mesurées sur le Rhin sont reportées sur la Fig. 2.15. Le modèle numérique utilisé pour exploiter les mesures [44] sépare l'écoulement en une composante de surface et une composante eau souterraine. L'eau souterraine a aussi été divisée en deux composantes correspondant à une taille de réservoir et des temps de transit différents, c'est-à-dire des composantes rapide et lente. Par ailleurs, le bilan ^3H nécessite un volume de stockage pour chaque composante beaucoup plus élevé que les valeurs calculées à partir du bilan. En conséquence, chaque composante eau souterraine est subdivisée en volume « mobile » et volume « immobile », entre lesquels ^3H est échangé.

Les calculs du modèle ont été effectués individuellement pour les différentes rivières (tableau 2.8). Puis, le bilan hydrologique de l'ensemble des 300 000 km² que recouvrent les bassins de ces rivières a été établi en utilisant les paramètres pondérés par rapport aux surfaces et les données de chaque rivière. On a trouvé qu'environ 6% des précipitations annuelles moyennes (780 mm) s'écoulent après un temps moyen de transit de 2 mois. Le reste des précipitations s'infiltré dans la Zone

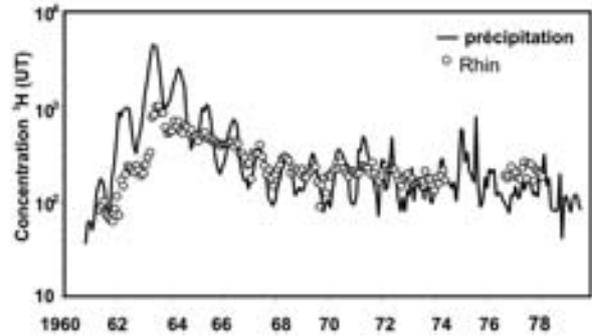


Fig. 2.15. Concentration en ^3H des eaux du Rhin à Emmerich et des précipitations sur le bassin versant (cf. Fig. 2.12) (d'après [44]).

Non Saturée, au niveau de laquelle 60% de la précipitation totale retourne à l'atmosphère via l'évapotranspiration. Ainsi, le taux de recharge moyen des eaux souterraines est d'environ 270 mm, également distribué pour le réservoir souterrain rapide (volume équivalent à une tranche moyenne de 400 mm, temps de résidence moyen de 3 ans) et le réservoir lent (tranche moyenne de 6000 mm, temps de résidence moyen de 40 ans). En prenant un temps de transit dans la Zone Non Saturée de 0,5 ans et en utilisant les valeurs moyennes de l'écoulement et des temps de résidence pour l'écoulement de surface et les deux composantes de l'écoulement souterrain, le temps de résidence moyen de l'écoulement dans l'ensemble de la zone étudiée a été estimé à 20 ans. Il faut noter que ce temps de résidence inclut l'échange de tritium entre les réservoirs mobiles et immobiles, tandis que les temps de transit indiqués sur le tableau 2.8 représentent le temps de transit de l'eau, qui est donné par le rapport (volume mobile) / (taux d'écoulement).

Les chroniques de mesures en continu de ^3H sur l'eau du Danube à Vienne, Autriche, sont parmi les plus longues (Fig. 2.16). Le bassin du Danube s'étend de Schwarzwald (Forêt Noire) en Allemagne jusqu'à la Mer Noire. A Vienne, le Danube draine une surface de 101 700 km².

Une interprétation récente des données ^3H [45] a considéré deux composantes de l'écoulement, un écoulement rapide (surface) et un écoulement lent (eaux souterraines). Les résultats suivants ont été obtenus pour le bassin en amont de Vienne: (i) temps de transit moyen de l'écoulement de surface: 10 mois; (ii) temps de transit moyen de

EAU DE SURFACE

TABLEAU 2.8. PARAMÈTRES DU BILAN D'APRÈS LES CALCULS DU MODÈLE NUMÉRIQUE POUR LES COURS D'EAU DE L'EUROPE CENTRALE, ELBE, WESER, RHIN ET MAIN (TIRÉS DE 44).

Paramètre	Elbe	Weser	Rhin	Main	Moselle	Neckar
Temps de transit (ans)						
Écoulement de surface runoff	0,17	0,08	0,17	0,08	0,08	0,04
Écoul. Souterrain rapide	0,25	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Écoul. Souterrain lent	1	1	1	1	1	1
Rapport de l'écoul. lent au total	0,47	0,45	0,51	0,38	0,31	0,35
Écoulement (mm/a)						
Écoulement de surface	20,4	17,0	71,2	15,1	36,5	44,0
Écoul. Souterrain rapide	82,2	138,0	185,9	128,5	216,5	181,0
Écoul. Souterrain lent	72,0	114,0	192,0	80,4	96,0	96,0
Taille du réservoir (mm)						
Écoulement de surface	3,4	1,4	11,9	1,3	3,0	1,8
Écoul. Souterrain rapide						
Volume mobile	20,5	11,5	15,5	10,7	18,0	15,1
Volume total	320,5	411,5	515,5	310,7	318,0	1015,0
Écoul. Souterrain lent						
Volume mobile	72,0	114,0	192,0	80,4	96,0	96,0
Volume total	7072	8114	4192	3080	2596	1596

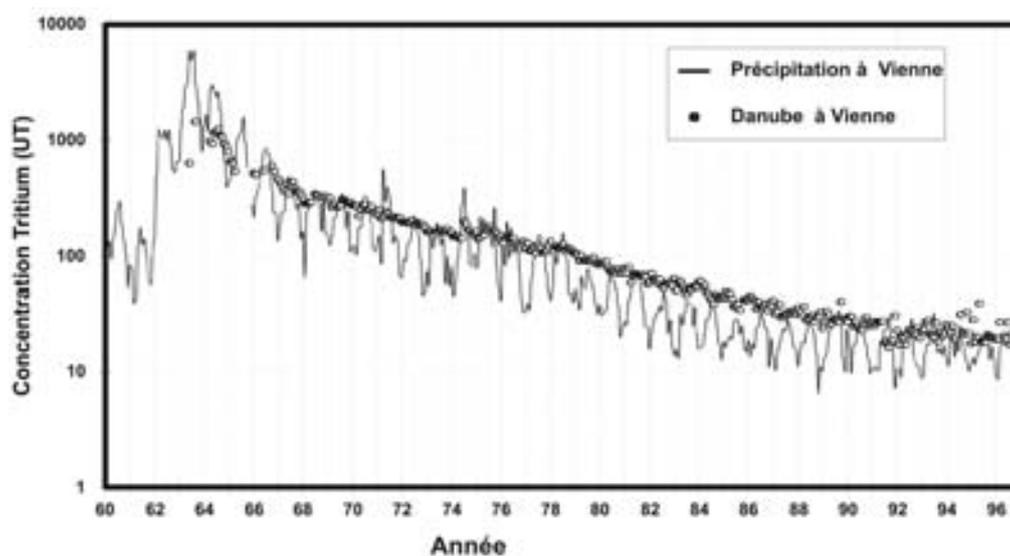


Fig. 2.16. ³H dans les précipitations et le Danube à Vienne (d'après [33]).

l'écoulement souterrain: 140 mois; (iii) participation de l'eau souterraine à l'écoulement total: 36%. Ainsi, le temps de trajet moyen (temps de transit du flux moyen pondéré) de l'eau dans l'ensemble du bassin est d'environ 57 mois. La participation de l'écoulement de sub surface estimée à 36% s'accorde tout à fait bien avec le régime d'écoulement observé. Le débit moyen de basses eaux du Danube à Vienne est de 804 m³/s et la moyenne sur le long terme à cette station est de 1943 m³/s.

En supposant que le débit lent représente la composante de sub surface moyenne, la contribution à l'écoulement total serait de 41,4%, proche de la valeur de la «composante lente» obtenue à partir des mesures de ³H. Cependant, les mesures ¹⁸O (partie 2.3.2.1) suggèrent des valeurs de l'écoulement de base plus fortes, en hiver jusqu'à 90%, en été environ 50% de l'écoulement du Danube à Vienne. Dans ce dernier cas, l'écoulement a été séparé en trois composantes (écoulement de base, pluie et eau de fonte). La détermination (identification) de la composition isotopique des ces composantes a une influence déterminante sur l'estimation de leur proportion relative dans l'écoulement total, et ainsi peut être considérée comme une des raisons d'une estimation plus forte du composant écoulement de base. En général, une comparaison précise des résultats obtenus à partir des trois approches est difficile, car la décomposition de l'écoulement repose sur des définitions différentes des composants de l'écoulement. Le «composant lent» de l'approche ³H ne correspond pas exactement au «composant de sub-surface» défini pour l'approche taux d'écoulement et/ou le composant écoulement de base de l'approche isotopes stables.

De la même façon que pour ¹⁸O (Sect. 2.3.2.2), ³H peut en principe être utilisé pour étudier l'hydrogramme. Comparé à ¹⁸O, le fait que les fluctuations de l'activité en ³H des précipitations soient plus faibles et généralement non corrélées avec l'intensité de la pluie, constitue un désavantage. Une comparaison entre la pluie et l'intensité du ruissellement peut être faite seulement pour des cours d'eau plus gros que des ruisseaux et des périodes de temps plus longues (Fig. 2.17). Le graphe inférieur contient aussi un paramètre défini ainsi: *Quantité de ³H des précipitations = concentration en ³H × quantité de précipitation*

= ³A × P, semblable à celui de la Fig. 2.11. Les «quantités» de ³H dans les précipitations (bloc diagramme du graphe E) peuvent être identifiées dans l'écoulement, toutefois souvent avec retard.

2.3.4. ¹³C DANS LES COURS D'EAU

Parmi les isotopes du carbone, le ¹³C est majoritairement utilisé pour l'étude des cours d'eau. Le ¹⁴C est particulièrement performant comme outil de datation; c'est pourquoi il est utile pour dater les sédiments et les épisodes de crues. Cette partie s'intéresse à l'utilisation du ¹³C.

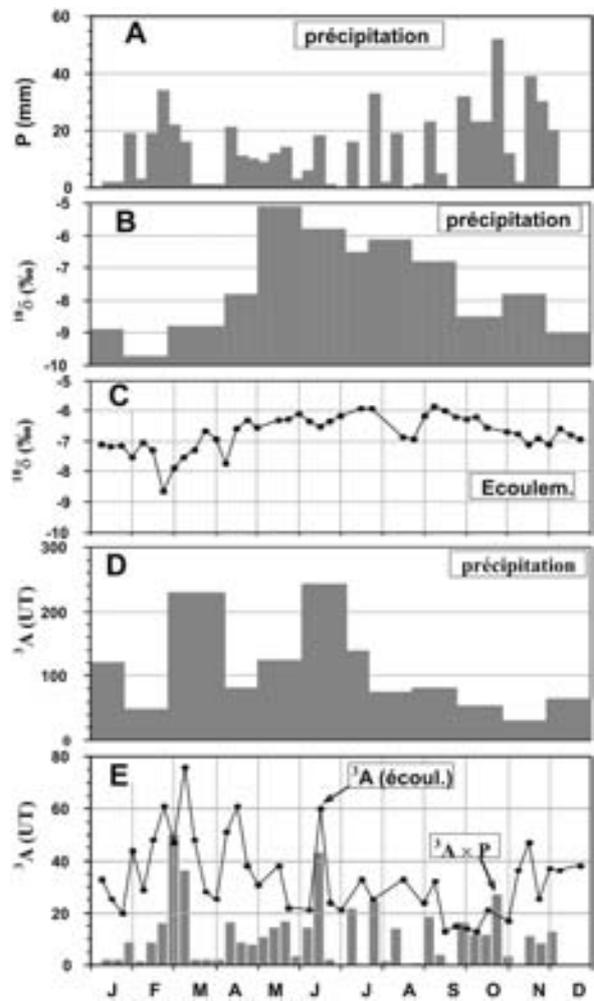


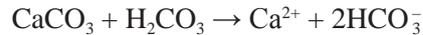
Fig. 2.17. Echantillonnage hebdomadaire de l'écoulement d'une petite rivière (Drentse A, Pays Bas) pendant un an: **A** hauteur de précipitation (P), **B** ¹⁸δ des précipitations, **C** ¹⁸δ de l'écoulement, **D** ³A des précipitations, **E** ³H de l'écoulement; le bloc diagramme du graphe E indique la «quantité» de ³H (= ³A × P) précipitée.

Les fleuves, reliant le système continental et l'Océan, transportent annuellement environ $0,3 - 0,6 \times 10^{15}$ g de carbone sous forme dissoute ou particulaire, et ainsi jouent un rôle important dans le cycle du carbone. En général, les contributions du *carbone inorganique dissous* (CID) et du *carbone inorganique particulaire* (CIP, essentiellement CaCO_3) au flux total de carbone transporté par les cours d'eau sont globalement respectivement estimées à 45% et 15%, le reste étant représenté par la matière organique.

Une étude couplée de la charge en carbone dissous et de la charge inorganique particulaire améliore la connaissance des processus de dissolution — précipitation à la fois dans les sols et le cours d'eau. 56 pour cent des ions bicarbonates de l'eau de rivière proviennent de l'atmosphère, 35% des minéraux carbonatés, et 9 pour cent de l'oxydation de la matière organique. Les réactions impliquant les minéraux silicatés correspondent à 30% des ions bicarbonates associés à la rivière (cf. Sect. 2.2.1).

La partie du cycle du carbone relative à la concentration en carbone de l'eau de rivière est représentée sur la Fig. 2.18. Généralement les rivières contiennent de l'eau souterraine, i.e. de l'eau issue des aquifères. C'est pourquoi, la concentration en carbone inorganique provient de la disso-

lution des carbonates dans le sol sous l'action du CO_2 du sol:



Avec les valeurs $^{13}\delta$ des fractions respectives (cf. Fig. 2.18):

$$\begin{aligned} & (+2\text{‰ to } 0\text{‰}) + (-26\text{‰ to } -22\text{‰}) \\ & = (-13\text{‰ to } -10\text{‰}) \end{aligned}$$

Les mesures directes ont montré que les valeurs de $^{13}\delta$ du CO_2 du sol varient entre -26 et -22‰ , lorsque l'enrichissement est dû aux processus de diffusion dans le sol au cours du passage du CO_2 des racines des plantes dans l'atmosphère. Le taux de diffusion dépend fortement des teneurs en eau du sol: plus il est sec et plus la diffusion de CO_2 est importante, mais plus la recharge en eau souterraine est faible. Les carbonates des sols issus d'anciens carbonates marins varient également comme indiqué. Le bicarbonate résultant dans l'eau souterraine possède généralement un $^{13}\delta$ de -11 à -12‰ .

Les processus associés à la rivière affectent la composition isotopique du carbone inorganique dissous, CID (Fig. 2.18) [46]. Ces processus sont plus prononcés dans les eaux stagnantes de surface comme les lacs. On peut les résumer ainsi.

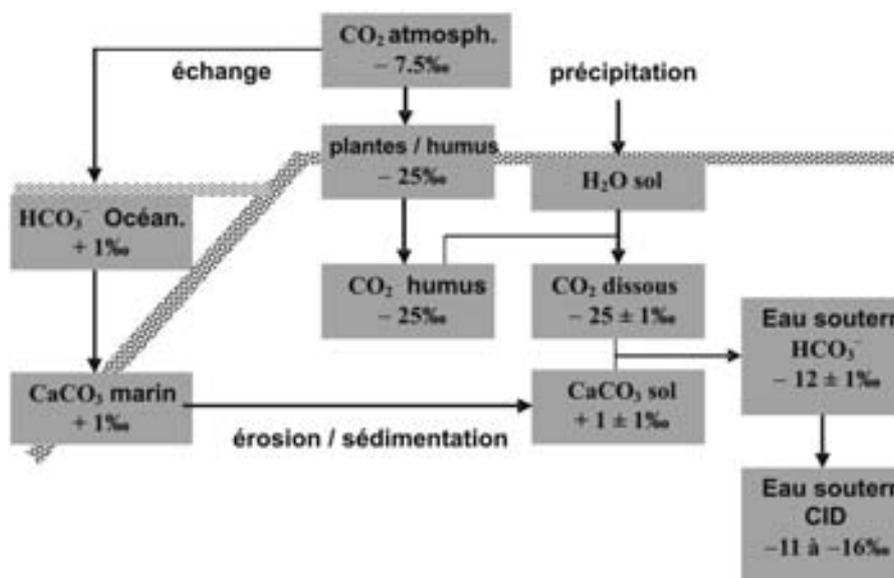


Fig. 2.18. Diagramme schématisant les sources de Carbone Inorganique Dissous (CID), de carbone organique (COP) et inorganique (CIP, principalement du carbonate) particulaire dans les cours d'eau et les estuaires. Les valeurs de $^{13}\delta$ représentent des moyennes. Les valeurs de fractionnement des isotopes du carbone sont indiquées dans le Vol. I, Chapit. 7.

- (1) Exposé à l'atmosphère, ou plutôt au CO_2 atmosphérique, le $^{13}\delta$ du CID de la rivière peut évoluer vers des valeurs plus fortes du fait de l'échange isotopique, en fin de compte vers des valeurs comparables aux valeurs marines qui sont légèrement positives. Cet échange isotopique se produit parallèlement avec l'échange chimique, qui aboutit finalement à des valeurs du pH d'environ 8,5 à 9,0.
- (2) L'oxydation directe de la matière organique produit du CO_2 biogénique appauvri avec une valeur de $^{13}\delta$ proche de celle de la matière organique labile, autour de -26‰ .
- (3) La photosynthèse entraîne un enrichissement de ^{13}C du CID de la rivière, car le fractionnement de l'isotope du carbone de la matière organique relatif à HCO_3^- est -23‰ , et produit donc du carbone organique particulaire (COP) avec des valeurs $^{13}\delta$ d'environ -35‰ . D'autre part, les cours d'eau peuvent contenir des restes de plantes terrestres et de tourbes dont les valeurs $^{13}\delta$ se situent autour de -26‰ .

Comme la concentration en carbone inorganique dissous des rivières est généralement éloignée de l'équilibre isotopique avec l'atmosphère, la caractérisation isotopique des sédiments en suspension permet généralement de distinguer le carbonate précipité des carbonates détritiques issus de l'altération et de l'érosion sur le bassin. En général, les valeurs $^{13}\delta$, aussi bien de la matière organique qu'inorganique, sont très utiles pour cerner les sources de carbone et les processus impliqués dans le cycle du carbone au niveau des rivières.

Une étude sur trois ans de 3 cours d'eau au NO de l'Europe a été conduite entre 1967 et 1969; les résultats sont indiqués sur la Fig. 2.5. En hiver les valeurs $^{13}\delta$ de HCO_3^- sont très proches du $^{13}\delta$ des eaux souterraines. Au cours de l'été, on considère que les processus (1) et (3) indiqués précédemment, en particulier pour les petits cours d'eau peu profonds, sont responsables de l'enrichissement en ^{13}C .

Une étude des isotopes du carbone a été récemment menée sur le réseau hydrographique du Rhône [47], à la fois sur le carbone inorganique dissous et particulaire. Les objectifs étaient (1) de comprendre la dynamique du carbone inorganique dans l'espace et dans le temps, et (2) de quantifier les sources et les flux de carbone inor-

ganique. Les mesures de $^{13}\delta$ du CID et du CIP ont été utilisées pour tracer les entrées dans le bassin et les processus fluviaux qui affectent le bilan du carbone inorganique. Les concentrations en CID mesurées et les valeurs de $^{13}\delta_{\text{CID}}$ varient entre 1 mM à -5‰ près de la source du Rhône et 3 mM à -10‰ près de son embouchure, tandis que les affluents qui drainent les plaines, zones essentiellement carbonatées, montrent des valeurs respectivement de 3,8 mM et -11‰ . Ainsi, une relation inverse entre la concentration en CID et le $^{13}\delta_{\text{CID}}$ a été trouvée (Fig. 2.19). Les eaux de l'amont se caractérisent par de fortes valeurs du $^{13}\delta_{\text{CID}}$ et un faible CID, ce qui indique un faible apport de CO_2 issu de la respiration. Le CID doit être principalement produit par la réaction du carbonate avec le CO_2 atmosphérique ou les acides organique ou sulfurique. A l'aval, dans des zones où les carbonates prédominent, des valeurs $^{13}\delta$ de -11‰ s'accordent avec la production de CID issue de la dissolution des calcaires ($^{13}\delta \approx -1\text{‰}$) avec du CO_2 issu de l'oxydation de la matière organique ($^{13}\delta \approx -21.5\text{‰}$). L'évolution du CID et du $^{13}\delta$ du

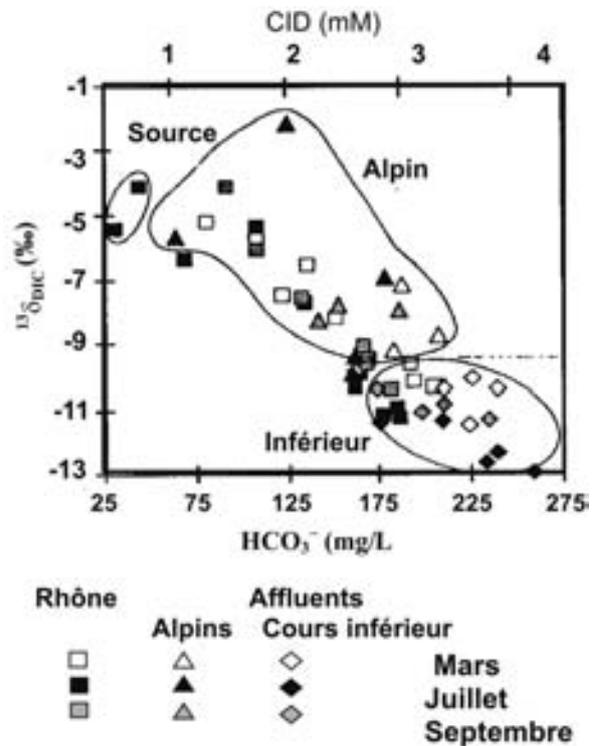


Fig. 2.19. Diagramme de dispersion du $^{13}\delta_{\text{DIC}}$ versus la concentration en HCO_3^- pour le Rhône et ses affluents, individualisant les affluents alpins et les affluents du cours inférieur (d'après [47]).

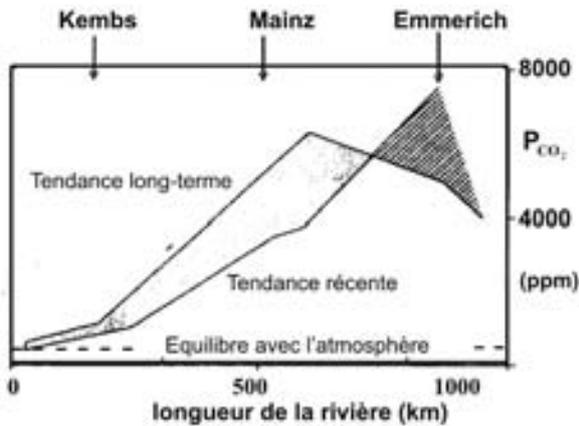


Fig. 2.20. Evolution vers l'aval de la P_{CO_2} pour le Rhin. La courbe marquée «long-terme» caractérise l'impact anthropique à long terme sur l'évolution de la P_{CO_2} , observée au cours des années 1960 et le début des années 1970, tandis que l'autre courbe représente la tendance observée vers la fin des années 1980 (d'après [35]).

Rhône apparaît largement déterminée par un mélange entre le Rhône et ses principaux affluents. Les flux de CO_2 et le bilan de masse de ^{13}C du CID, calculés pour différentes portions du Rhône, montrent un apport évident mais très limité de CO_2 fluviatile, issu de l'oxydation de la matière organique (< 5%). Le CIP représente une fraction faible mais tout à fait variable de la fraction de carbone inorganique (< 3%), excepté sur les bassins alpins ou au cours des crues où il peut dépasser 10% de la concentration en CID. On a trouvé que la com-

position isotopique du carbone et de l'oxygène du CIP du Rhône et de ses affluents alpins au cours d'une crue était de l'ordre de grandeur de celle des calcaires ($^{13}C \geq -2\text{‰}$; $^{18}O \geq -6\text{‰}$); une composition isotopique du CIP relativement légère indique un mélange entre les roches sédimentaires et le carbonate précipité in situ. Les données sur le réseau du Rhône sont typiques des bassins avec un fort taux d'altération chimique (pour HCO_3), et des conditions alpine/de plaine.

Une étude complète des espèces du carbone et de la composition isotopique du CID a été également réalisée sur le Rhin et ses affluents [35]. On savait d'après les études antérieures que le Rhin est une source de CO_2 , avec une P_{CO_2} augmentant vers l'aval d'un facteur de 10 à 15 fois la valeur atmosphérique de 340 ppm (Fig. 2.20). Les valeurs de ^{13}C mesurées dans le CID reflètent cette tendance (Fig. 2.21). ^{13}C décroît vers l'aval de -4 à environ -9‰ , atteignant un minimum de $-10,7\text{‰}$ après la confluence avec le Main. On peut également noter que les valeurs de $^{13}C_{CID}$ de la plupart des affluents sont significativement plus basses que celles du Rhin.

L'interprétation de ces résultats repose sur l'hypothèse que les sources de carbone organique donnent des valeurs de -25‰ , tandis que la dissolution des carbonates et l'échange avec le CO_2 atmosphérique fournissent un ^{13}C d'environ 0‰ . Les bilans utilisant ces deux pôles suggèrent que

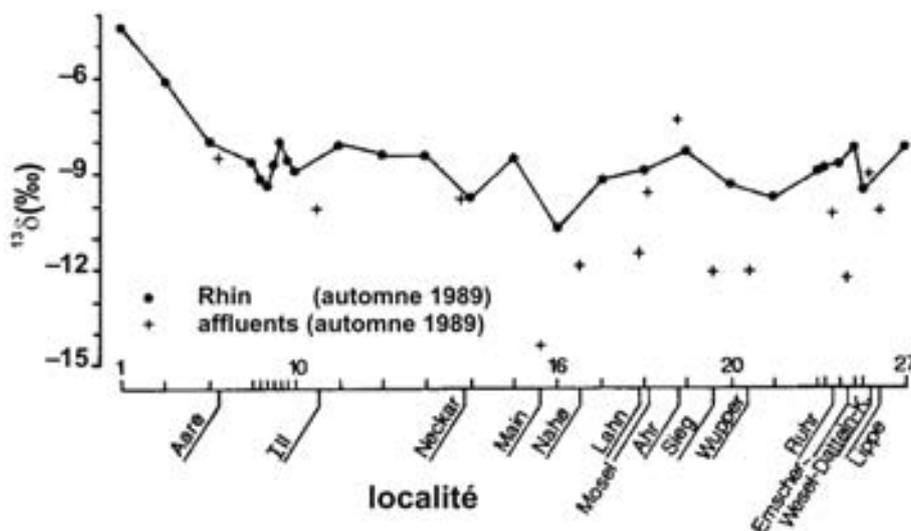


Fig. 2.21. ^{13}C du CID dans le Rhin et ses affluents (d'après Buhl et al., 1991).

les proportions de CID provenant des sources organiques augmentent d'au moins 18% dans la portion alpine du Rhin à 43% au niveau de la confluence avec le Main.

Cet affluent tire environ 60% de son CID d'une source organique. On notera que ceci correspond à une estimation minimale, du fait de l'équilibration continue avec le CO₂ atmosphérique qui tend à enrichir le ¹³δ_{CID} (Chapitre 3: Vol. I, partie 7.1.4.1). Par conséquent, les données sur les isotopes du carbone vont dans le sens d'une étude antérieure qui suggérait que la production d'un excès de CO₂ dans le cours d'eau était le résultat de la respiration microbienne alimentée par la pollution nutritive.

Etant donné les faibles valeurs de ¹³δ_{CID} de quelques affluents, il est aussi possible que les affluents contrôlent, ou au moins influencent fortement, le bilan CO₂ du Rhin.

Yang et al. [48] rapportent une découverte intéressante relative au système du St Laurent, qui comprend le St. Clair, Detroit, et le St.Laurent.. Ils ont trouvé que les valeurs δ¹³C_{DIC} dans le système du St Laurent se situent entre -4,7‰ et +0,7‰ et sont fortement plus enrichies que celles des affluents, qui s'étendent entre -16,5 et -6,7‰. Les valeurs faibles pour les affluents suggèrent que le CO₂ issu de la respiration bactérienne joue un rôle important dans la composition isotopique du CID de la rivière. Cependant, dans le cours principal le signal bactérien est masqué par l'équilibre isotopique avec le CO₂ atmosphérique du fait d'un séjour prolongé de l'eau dans les Grands Lacs. A ce propos on peut remarquer que les auteurs ont trouvé des valeurs de δ²H et δ¹⁸O dans le système du St Laurent (de -60,9 à -44,5‰ et de -8,5 à -6,1‰ SMOW, respectivement), qui sont plus enrichies que les valeurs correspondantes mesurées dans les affluents (-92,8 à -58,3‰ et -13,1 à -8,5). Ces valeurs sont compatibles avec un enrichissement lié à l'évaporation dans le système des Grands Lacs.

2.3.5. ISOTOPES DU SR DANS LES COURS D'EAU

La composition en isotopes du strontium de l'eau des cours d'eau est en premier lieu contrôlée par la géologie du bassin versant. L'isotope stable du strontium ⁸⁷Sr est un produit de la décroissance du radionucléide ⁸⁷Rb (demi vie = 4,8 × 10¹⁰ ans,

abondance naturelle moyenne de l'élément strontium = 27,83%). Ainsi, plus les roches du bassin versant seront anciennes et riches en Rb-silicates, et plus l'eau en contact avec ces roches aura des rapports ⁸⁷Sr/⁸⁶S élevés. En fait, les études des isotopes du strontium des cours d'eau ont montré que les variations du rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr et la concentration en Sr sont essentiellement issues du mélange d'eaux d'origines différentes avec des rapports ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr et des concentrations en Sr résultant d'une interaction avec différents types de roches. On s'est également aperçu [35] que le bruit de fond naturel, contrôlé par la géologie, pouvait être masqué par la pollution, provenant par exemple de l'exploitation de mines de sel sur le bassin versant.

Les isotopes de Sr, ainsi que les concentrations en ions majeurs dissous, en éléments trace (Rb et Sr) et isotopes stables de l'eau ont été mesurés au cours d'une étude récente sur le Maroni et ses affluents [49]. Le Maroni draine un bassin de 60 000 km² et s'écoule vers l'océan Atlantique entre la Guyane française et le Surinam. Les échantillons ont été prélevés durant la période de basses eaux. Les résultats reportés sur un diagramme ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr vs. 1/Sr (Fig. 2.22), permettent de discerner deux tendances de mélange sur le bassin, qui impliquent l'existence d'au moins trois pôles, l'un d'entre eux étant commun aux deux droites de mélange. Le premier correspond au drainage de la partie la plus basse du Paramaca, essentiellement volcanique (P, basaltes et amphibolites). Le second (rap-

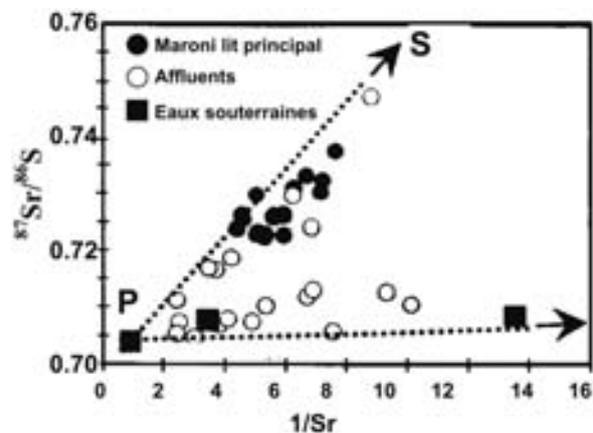


Fig. 2.22. ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr vs. 1/Sr des échantillons prélevés sur le Maroni et ses affluents. On notera que les concentrations en Sr sont données en μmol/L (d'après [49]).

port $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ le plus fort) peut correspondre à la partie haute du Paramaca (S, schistes et mica schistes). On a considéré que le troisième (rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ bas associé à une faible concentration en Sr) correspondait au drainage des intrusions granitiques.

Les affluents sont dispersés le long des droites de mélanges entre les trois pôles. Aucun échantillon ne se situe sur la droite de mélange entre le Paramaca supérieur (S) et les granitoïdes. Les

échantillons du Maroni se placent le long de la droite de mélange entre les pôles correspondant au drainage du Paracama inférieur (P) et celui du Paracama supérieur (S). Ainsi, c'est l'altération de ces deux unités géologiques qui contrôle principalement le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ du Maroni. Le déplacement des points vers la droite de mélange entre S et P traduit l'apport des affluents drainant des granites altérés. La Fig. 2.22 montre qu'environ 50% du Sr dans le Maroni provient de l'altération à la fois des unités P ou S.

3. LES ESTUAIRES ET LA MER

Les estuaires correspondent aux zones où les fleuves rejoignent la mer. Ils sont donc caractérisés par des processus de mélange entre l'eau du cours d'eau et l'eau de mer, qui fournissent des eaux *saumâtres*. Deux paramètres ont été choisis pour indiquer le degré de mélange, i.e. les pourcentages d'eau douce du fleuve et d'eau de mer salée:

- (1) la *chlorinité*, Cl , définie comme la concentration totale en *halides* (chlorure + bromure + iodure); On la mesure par titration et la concentration $Cl^- + Br^- + I^-$ est ensuite convertie en $NaCl$ et exprimée en g/kg d'eau ou en ‰; les océans ont une chlorinité moyenne de 19,1‰;
- (2) la *salinité*, S , définie comme la concentration en sel, également exprimée en g/kg ou ‰; en réalité, comme le contenu en sel est difficile à mesurer, elle est calculée à partir de la chlorinité en utilisant l'équation de conversion (Eq. 3.1); la salinité moyenne de l'eau de mer est de 34,5‰.

La composition chimique des eaux océaniques est très constante. Ceci pour dire que les concentrations relatives des différents constituants, sauf dilution par de l'eau pure, sont constantes pour les océans du globe. C'est pourquoi on a une relation entre chlorinité et salinité:

$$S = 1,80655 Cl \quad (3.1)$$

La méthode physique pour estimer la salinité de l'eau de mer consiste à mesurer la conductivité électrique et à utiliser des tables de conversion.

Pour les eaux saumâtres — le mot saumâtre est limité aux eaux ayant une salinité inférieure à 25‰ — cette façon de faire est moins précise, dans la mesure où l'eau de mer des estuaires n'est pas diluée par de l'eau pure. Ceci veut dire que la titration est alors la seule méthode précise.

3.1. LES ISOTOPES DANS L'EAU DE MER

3.1.1. ^{18}O ET 2H DANS L'EAU DE MER

Epstein et Mayeda [50] furent les premiers à analyser le rapport $^{18}O/^{16}O$ de l'eau de mer. A partir

de leurs résultats, Craig [5] a défini le « Standard Mean Ocean Water » (Volume I: partie.7.2.3). Les valeurs obtenues pour différentes masses d'eau sont données dans le tableau 3.1.

*Valeurs pour la composante eau douce; des valeurs plus fortes ont été trouvées après mélange avec de l'eau de mer

Par rapport à la valeur $^{18}\delta = 0‰$ des écarts plus élevés s'observent sur l'eau de surface des océans, lorsque:

- (1) l'eau de mer subit une évaporation (Golfe Persique: +2‰, eaux équatoriales: +0,7 ± 0,2‰);
- (2) au voisinage des côtes les eaux contiennent des quantités variables d'eau douce issue des cours d'eau; même dans l'océan Arctique, l'influence des grands cours d'eau de Sibérie peut être détectée;

TABLEAU 3.1. VALEURS DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DE L'HYDROGÈNE ET DE L'OXYGÈNE, AINSI QUE DE LA SALINITÉ DES EAUX PROFONDES DE DIFFÉRENTS OCÉANS ET BASSINS MARINS (DONNÉES D'APRÈS [5, 50–53]).

Océan	$^{18}\delta$ (‰)	$^2\delta$ (‰)	S (‰)
Arctique		+2,2 ± 1,0	
Atlantique N.	+0,12	+1,2 ± 0,8	34,9
Atlantique S.		-1,3 ± 0,6	
Pacifique	-0,2 ± 0,3	1,4 ± 0,4	34,7
Antarctique	-0,2 to -0,45	-0,9 to -1,7	34,7
Océan Indien	-0,2 ± 0,2		34,7 ± 0,2
Méditerranée	+1,5 ± 0,2		39,0 ± 0,2
Mer Baltique	> -7 ± 1*		> 4*
Mer Noire	-3,3 ± 0,2		
Mer Rouge	+2,5		

* Valeurs pour la composante eau douce; des valeurs plus fortes ont été trouvées après mélange avec de l'eau de mer

(3) les eaux polaires contiennent des quantités variables d'eau de fonte (Mer de glace polaire issue des cours d'eau sibériens).

Dans les deux derniers cas $^{18}\delta$ est linéairement corrélé à la salinité, comme dans les estuaires. Dans le premier cas, l'évaporation provoque un enrichissement en ^{18}O , qui est par conséquent également corrélé à la salinité. Par le passé, au cours des périodes glaciaires de grandes quantités d'eau océanique ont été piégées et figées sous forme de larges nappes de glace dans les régions polaires des continents nord-américain et eurasiatique. Les estimations disponibles suggèrent que cette glace présentait une concentration en ^{18}O entre -25‰ (couverture de glace des Laurentides, [54]) et -23‰ (couverture de glace Finno-scandinave, [55]). Par conséquent, le $^{18}\delta$ des océans glaciaires peut avoir été plus élevé. Des estimations récentes suggèrent que le $^{18}\delta$ de l'ensemble de l'Océan au cours du Dernier Maximum Glaciaire était de 1 à 1,3‰ plus élevé [56, 57].

3.1.2. ^{13}C DANS L'EAU DE MER

La valeur de $^{13}\delta$ du carbone inorganique dissous dans l'eau de mer varie entre 0 et $+2,5\text{‰}$, la plupart des données se situant entre $+1$ et $+2\text{‰}$. Les valeurs de $^{13}\delta$ de la fraction la plus importante, i.e. le bicarbonate, doivent être calculées en corrigeant d'environ $+1\text{‰}$ pour tenir compte des valeurs $^{13}\delta$ différentes pour les trois constituants (CO_2 , HCO_3^- et CO_3^{2-}).

La composition isotopique est très peu affectée par les changements saisonniers de température du CO_2 atmosphérique, du fait d'un taux d'échange relativement faible. Toutefois, l'activité biologique provoque des variations de $^{13}\delta$: la croissance des algues implique un fractionnement d'environ -20 à -23‰ , de telle manière que la consommation de 5% du C_T par les algues provoque un changement en $^{13}\delta$ de $+1\text{‰}$.

3.2. LES ISOTOPES DANS LES ESTUAIRES

3.2.1. ^{18}O ET ^2H DANS LES ESTUAIRES

Dans une zone de mélange entre de l'eau douce (f) et de l'eau de mer (m) les paramètres $^{18}\delta$ et $^2\delta$ se comportent de manière *conservative*, i.e. $^{18}\delta$ et $^2\delta$

dépendent seulement du rapport de mélange entre les deux composants, comme la salinité (S) et la chlorinité (Cl) (Volume I: partie 4.3). Pour $^{18}\delta$:

$$\delta = \frac{f \delta_f + m \delta_m}{f + m} \quad (3.2)$$

$$\text{et } S = \frac{f S_f + m S_m}{f + m} \quad \text{ou} \quad Cl = \frac{f Cl_f + m Cl_m}{f + m} \quad (3.3)$$

Avec $S = 1,80655 Cl$. Une relation linéaire entre $^{18}\delta$ (ou $^2\delta$) et la salinité peut alors être obtenue en éliminant f et m de ces équations ($f + m = 1$):

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{S(\delta_m - \delta_f) + S_m \delta_f - S_f \delta_m}{S_m - S_f} = \\ &= \frac{(S - S_f) \delta_m - (S - S_m) \delta_f}{S_m - S_f} = \\ &\approx 1 - \frac{S}{35} \delta_f \quad \text{ou} \quad \approx 1 - \frac{Cl}{19,3} \delta_f \end{aligned} \quad (3.4)$$

La salinité de l'eau douce peut être prise égale à 0‰, tandis que pour l'eau de mer $S_m = 34,9\text{‰}$ et $\delta_m = 0\text{‰}$; δ_f a une valeur plus ou moins spécifique pour chaque cours d'eau. Un mélange linéaire est présenté sur la Fig. 3.1A, à partir de données sur l'Ouest de l'estuaire de la Scheldt près d'Anvers, en Belgique sur la Mer du Nord.

La dépendance entre $^{18}\delta$ et $^2\delta$, et la salinité est obtenue de manière explicite en différenciant l'Eq. 3.4:

$$\frac{d\delta}{dS} = \frac{\delta_m - \delta_f}{S_m - S_f} \approx \frac{-\delta_f}{35} \quad (3.5)$$

Pour l'Atlantique Nord une droite de mélange de pente $d(^{18}\delta)/dS = 0,60$ a été trouvée. Ceci est obtenu avec un $^{18}\delta \approx -21\text{‰}$, pour le composant eau douce sensé représenter l'écoulement en provenance du continent Sibérien.

3.2.2. ^{13}C DANS LES ESTUAIRES

Une synthèse sur la composition isotopique du carbone organique et inorganique particulière, et l'acide carbonique dans les cours d'eau, dans la mer et dans les estuaires où se fait le mélange, est présentée sur la Fig. 3.2.

D'autres processus qui affectent le $^{13}\delta$ du CID sont discutés en partie 2.3.4 et partie 3.3.2. Les valeurs de $^{13}\delta$ portées sur le diagramme sont plus ou moins représentatives. Suivant les conditions naturelles des écarts de quelques ‰ peuvent exister, en particulier pour les données concernant la matière organique.

La concentration en $^{13}\delta$ du carbone inorganique total dissous dans un estuaire est déterminée par le rapport de mélange de l'eau du cours d'eau et de l'eau de mer, comme pour $^{18}\delta(\text{H}_2\text{O})$ et la chlorinité [58, 32] (Fig. 3.1B). Cependant, le mélange linéaire de deux types d'eau ne donne pas forcément une relation linéaire entre $^{13}\delta$ et le rapport de mélange. En effet, en général les valeurs de C_T de l'eau douce et de l'eau de mer ne sont pas égales.

La relation entre la concentration de carbone total, C_T , $^{13}\delta_T$, et $^{18}\delta$ à partir du bilan de masse du ^{13}C est la suivante:

$$^{13}\delta_T = \frac{(C_{Tf}^{13}\delta_f - C_{Tm}^{13}\delta_m)^{18}\delta + C_{Tm}^{13}\delta_m^{18}\delta_f - C_{Tf}^{13}\delta_f^{18}\delta_m}{(C_{Tf} - C_{Tm})^{18}\delta + C_{Tm}^{18}\delta_f - C_{Tf}^{18}\delta_m}$$

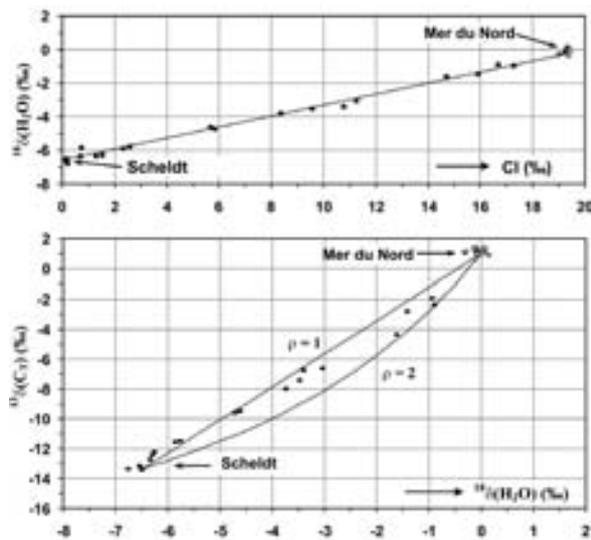


Fig. 3.1. **A.** Relation linéaire entre $^{18}\delta$ et la chlorinité (Cl) dans l'estuaire de la Scheldt, Pays bas, et les eaux côtières de la Mer du Nord.

B. Relation entre $^{13}\delta$ du carbone inorganique total (C_T) et $^{18}\delta$ de l'eau, ce dernier représentant le rapport de mélange entre l'eau du fleuve et l'eau de mer. La droite est calculée pour deux valeurs du rapport en C_T , ρ , de l'eau de rivière (f) et de l'eau de mer (m):

$$C_{Tm} = 2 \text{ mmole/kg}; C_{Tf} = 2 \text{ et } 4 \text{ mmole/kg} \text{ (Eq. 3.6)}$$

$$= \frac{(\rho^{13}\delta_f - ^{13}\delta_m)^{18}\delta + ^{13}\delta_m^{18}\delta_f - \rho^{13}\delta_f^{18}\delta_m}{(\rho - 1)^{18}\delta + ^{18}\delta_f - \rho^{18}\delta_m} \quad (3.6)$$

Avec f et m relatifs, respectivement, à l'eau douce et l'eau de mer et $\rho = C_{Tf} / C_{Tm}$, souvent comprise entre 1 et 2. Une comparaison entre les mesures sur l'estuaire de la Scheldt, Pays Bas, et les courbes calculées est illustrée sur la Fig. 3.1B.

Le mélange linéaire de l'eau ($^{18}\delta$) et du C_T qui donne l'Eq. 3.6 est valable seulement si le carbone total dissous ainsi que le ^{13}C sont conservatifs i.e. que l'on n'observe ni production ou consommation de carbone, ni échange isotopique et pas d'apport d'eau supplémentaire venant d'un autre affluent. Cependant, il faut souligner que dans ces conditions on obtiendra une relation linéaire entre $\delta^{13}\text{C}_T$ et $^{18}\delta$ (ou Cl) seulement si C_{Tf} et C_{Tm} sont égaux, en d'autres termes si la quantité de carbone total (inorganique) de l'eau du fleuve est égale à celle de l'eau de mer ($=2 \text{ mmole/kg}$).

3.3. DÉTAILS RELATIFS AUX ESTUAIRES

3.3.1. L'INTÉRÊT DE $^{13}\delta(\text{HCO}_3^-)$ VERSUS $^{13}\delta(C_T)$

Dans la partie précédente nous avons vu que sous certaines conditions les contenus en carbone de l'eau de mer et de l'eau du fleuve doivent se mélanger afin de calculer les valeurs de C_T et de $^{13}\delta(C_T)$. Cependant, étudier les processus qui se produisent dans l'eau des estuaires nécessite de porter son attention sur une des fractions qui constituent l'acide carbonique dissous ($=\text{CO}_2\text{aq} + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$). Par exemple, CaCO_3 est précipité à partir de CO_3^{2-} , les algues consomment du CO_2aq . Chaque processus a son fractionnement isotopique spécifique (thermo dépendant).

La question est cependant que, même si la composition isotopique du carbone total ne change pas avec la température, la composition isotopique d'une fraction peut le faire, car les concentrations relatives des fractions dépendent de la température. Cette assertion repose sur le fait que nous ne pouvons pas parler de fractionnement isotopique entre CaCO_3 ou le carbone organique (comme celui des algues) et le CID. C'est pourquoi, lorsqu'on étudie le processus, les $^{13}\delta$ des fractions spécifiques doivent être connus. Pour

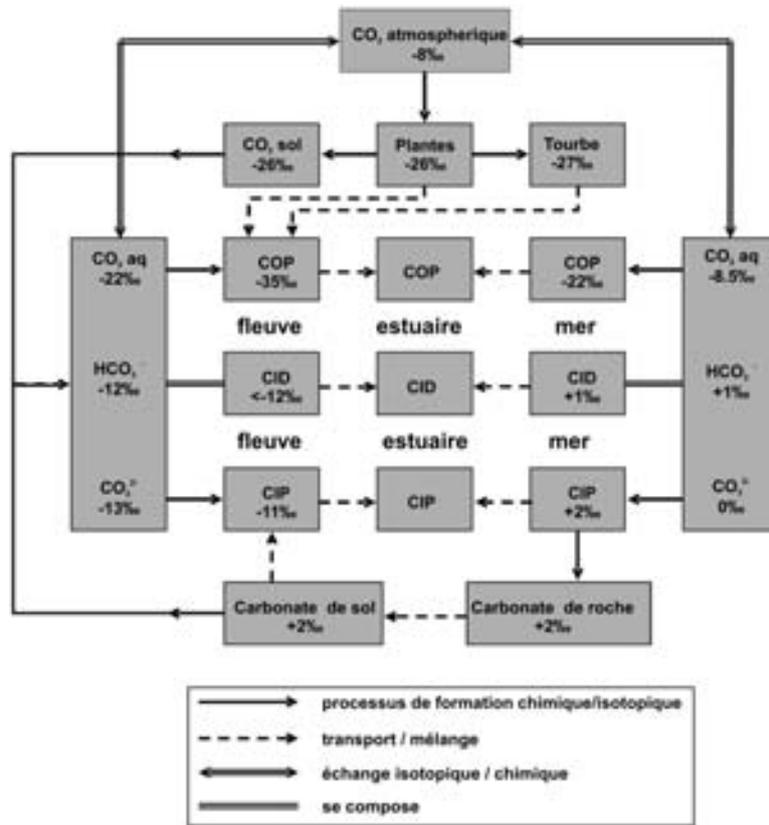


Fig. 3.2. Diagramme schématique des sources de carbone inorganique dissous (CID), de carbone organique particulaire (COP) et de carbone inorganique particulaire (CIP, essentiellement CaCO_3) dans les cours d'eau, les estuaires et la mer. Les valeurs $^{13}\delta$ représentent des moyennes. Les coefficients de fractionnement isotopique de l'acide carbonique et des carbonates sont donnés dans le Vol.I, Ch.7 (d'après [46]).

une température donnée ils peuvent être calculés avec les coefficients de fractionnement connus (ϵ) et les constantes de dissociation de H_2CO_3 . Les détails sont fournis dans le Volume I, partie 9.5.4. Les constantes nécessaires pour les eaux saumâtres sont données dans le tableau 9.1.

3.3.2. TEMPS DE RÉSIDENCE PROLONGÉ DE L'EAU

Spécifiquement dans les estuaires, le trajet et/ou le temps durant lesquels les composants de l'eau se mélangent peuvent être très longs. Les compositions isotopiques du carbone comme de l'oxygène peuvent changer, du fait, respectivement, de l'échange isotopique avec le CO_2 et l'évaporation.

3.3.2.1. Echange isotopique avec l'atmosphère

Broecker et Walton [59] furent les premiers à apporter une information quantitative sur ce

processus. Le taux d'échange dépend évidemment fortement de la turbidité et ainsi du vent. La Fig.3.3 montre le résultat d'une expérience

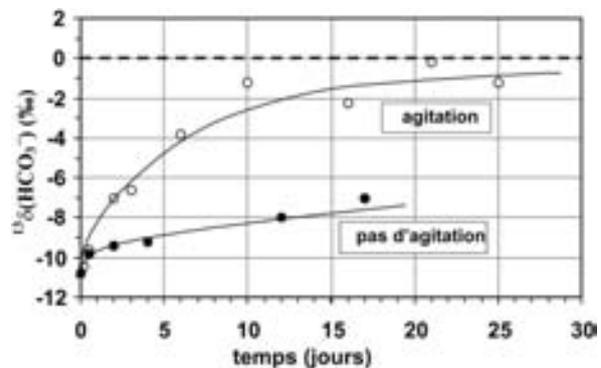


Fig. 3.3. Résultat d'une expérience simple d'échange entre l'eau du robinet et le CO_2 atmosphérique avec $^{13}\delta$ compris -8 et $-8,5\text{‰}$ à environ 20°C ; $^{13}\delta$ de HCO_3^- se déplace vers l'équilibre isotopique avec l'atmosphère CO_2 : $-8,5\text{‰} + ^{13}\epsilon_{b/g} \approx 0\text{‰}$. L'influence de la turbidité de l'eau est évidente [32].

simple, dans laquelle l'eau du robinet avec différents degrés de turbidité (agitation), est exposée à l'atmosphère [32].

3.3.2.2. Evaporation au cours de l'écoulement

La Fig. 3.4 montre un modèle simple de la modification de $^{18}\delta$ sous l'effet de l'évaporation. Pendant son écoulement vers la mer, l'eau est soumise à l'évaporation, modifiant à la fois sa composition

isotopique en oxygène et hydrogène (voir Volume I, Sect. 4.4.5). La figure reproduit le modèle de Rayleigh et indique le déplacement progressif de la relation ($^{18}\delta, ^2\delta$) le long de la droite d'évaporation.

Sur la Fig. 3.4 la « droite de mélange », applicable aux estuaires, i.e. le mélange entre l'eau du fleuve et l'eau de mer, est également tracée. Le caractère conservatif est valable aussi bien pour ^2H que pour ^{18}O .

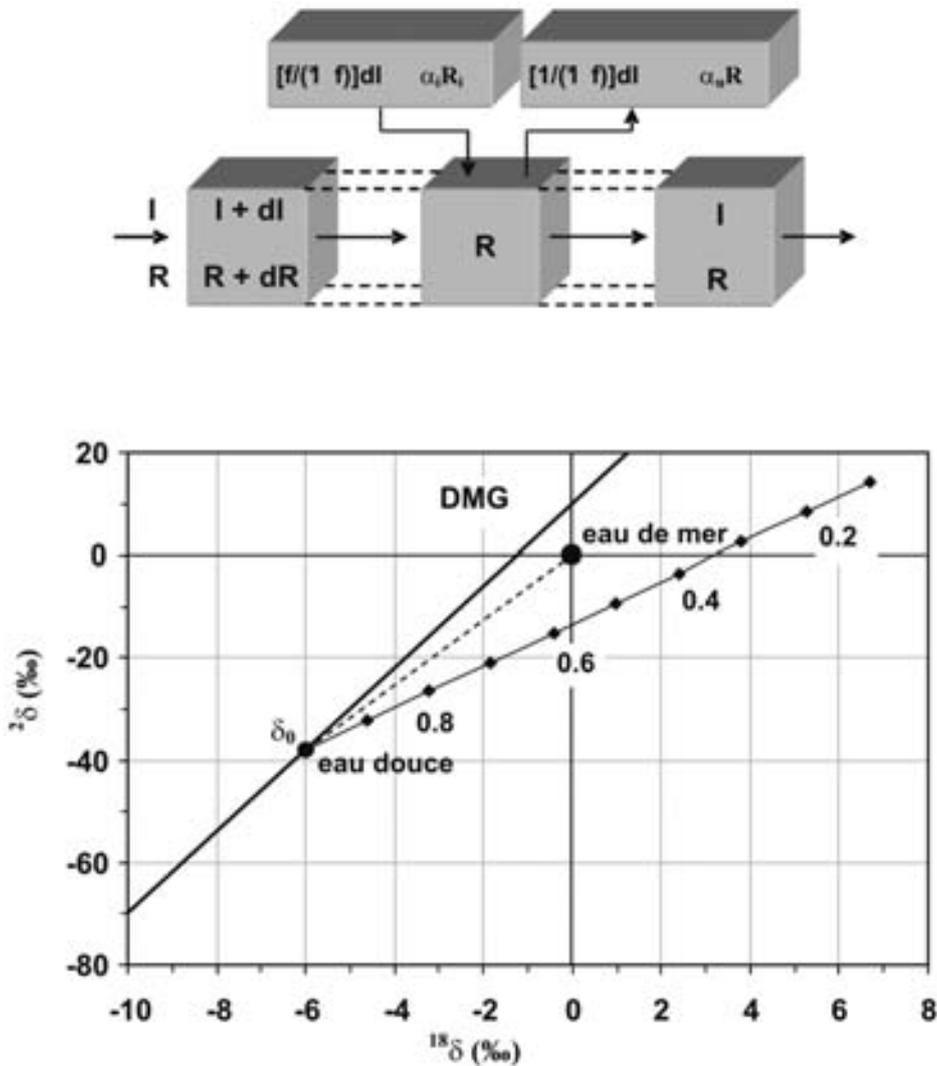


Fig. 3.4. Modèle pour calculer la modification de $^{18}\delta$ et $^2\delta$ de l'eau d'un fleuve qui présente un long temps de résidence dans son estuaire (voir Volume I, partie 4.4.5). Les paramètres concernés sont semblables à ceux de l'exemple de la Fig. 4.9 dans le Volume I. DMG représente la Droite Météorique Globale. Les valeurs le long de la « droite d'évaporation » correspondent aux fractions d'eau restant après évaporation. Le processus d'évaporation est discuté de manière quantitative dans le Chapitre 4 de ce volume. La droite en pointillé représente le mélange dans l'estuaire.

4. LACS ET RÉSERVOIRS

4.1. INTRODUCTION

Les lacs représentent la ressource en eau la plus facilement mobilisable, et ils sont largement utilisés en de nombreux points du globe. Avec les autres gisements d'eau de surface (marais et réservoirs artificiels) ils couvrent des millions de km² et constituent un composant essentiel du cycle de l'eau à l'échelle régionale ou globale. On considère à l'heure actuelle que les lacs contribuent largement aux cycles du carbone, de l'azote et du phosphore sur le continent, par le biais de processus variés comme la production sur place de matière organique, la sédimentation de matière organique détritique, et la précipitation des carbonates et des évaporites. Les sédiments lacustres font également partie des archives climatiques et des changements environnementaux parmi les plus importantes. Le matériel accumulé peut être utilisé pour déchiffrer l'évolution récente du climat dans différentes parties du globe avec un pouvoir de résolution égalé seulement par les carottes glaciaires.

L'impact anthropique qui s'accroît rapidement sur les systèmes d'eau de surface dans de nombreux endroits dans le monde, produit une forte charge en polluants de nature variée tels les composés du phosphore ou de l'azote, les métaux lourds et les produits agrochimiques, provoquant une détérioration rapide de la qualité des eaux. Ceci augmente tour à tour l'intérêt du public et la prise de conscience que cette ressource précieuse doit être préservée et protégée des activités humaines. Quelques pays ont à l'heure actuelle, pris des mesures importantes, améliorant considérablement la qualité des eaux de surface.

Ce chapitre s'intéresse aux applications, bien établies, des isotopes de l'environnement et des éléments en trace pour résoudre les problèmes relatifs à la dynamique des systèmes lacustres. On insiste en particulier sur les éléments du bilan de ces systèmes et la quantification des échanges avec les eaux souterraines voisines. Les traceurs utilisés pour les problèmes ci-dessus sont résumés et brièvement caractérisés dans le tableau 4.1. La discussion se concentrera sur les données de base et l'application des méthodes de traçage des sys-

tèmes lacustres, en insistant sur les aspects mathématiques, chimiques et physiques de base des différentes méthodes, les stratégies d'échantillonnage, etc.

La discussion qui suit n'est pas exhaustive. L'objectif est de fournir un guide général pour résoudre la plupart des problèmes pratiques en relation avec la gestion des lacs en utilisant les méthodes isotopiques. Le lecteur qui souhaite en savoir davantage sur les méthodes de traçage spécifiques appliquées aux lacs et aux réservoirs devra consulter la liste des publications à la fin de ce volume.

4.1.1. CLASSIFICATION ET DISTRIBUTION DES LACS

D'après la définition de l'«Encyclopaedia Britannica», un lac est un volume d'eau faiblement mobile ou immobile qui occupe un bassin continental. Une définition opérationnelle, avec un objectif de gestion, attribue pour un lac un volume inférieur limite de 1000 m³ [60]. Pour les lacs situés dans les plaines d'inondation, il y a une continuité entre les lacs et les autres volumes d'eau sans couverture végétale et les marais continus et permanents. A la limite supérieure de l'échelle des volumes, la mer Caspienne est ici également considérée comme un lac, mais pas la mer Baltique ou la mer Noire, dans la mesure où elles ont une communication directe avec l'océan. Dans ce chapitre nous considérerons à la fois les *lacs naturels* formés dans les dépressions naturelles, et les *volumes d'eau artificiellement* créés par les activités humaines, comme les mares, les zones de dragage et les réservoirs de barrages.

Pour caractériser la distribution régionale et/ou globale des lacs, deux paramètres sont généralement utilisés: la *densité des lacs* et le *rapport limnologique*. La densité est simplement définie comme le nombre de lacs d'une catégorie de taille donnée, trouvé dans la région concernée, divisé par sa surface totale (nombre/km²). Le rapport limnologique est défini comme le rapport entre la surface totale des lacs (toutes les catégories de taille) et la surface totale de la région étudiée

TABLEAU 4.1. TRACEURS CHIMIQUES ET ISOTOPIQUES UTILISÉS POUR ÉTUDIER LA DYNAMIQUE DES LACS.

Traceurs	Caractéristiques	Problèmes concernés	état
^2H , ^{18}O	– isotopes stables de l'hydrogène et de l'oxygène; – part de la molécule d'eau	– calcul du bilan – interaction avec les systèmes hydrogéologiques voisins	– souvent utilisé, principalement pour obtenir les débits d'entrée / sortie des eaux souterraines
$^3\text{H}/^3\text{He}$	– isotope radioactif de l'hydrogène (^3H) et son produit fils, ^3He (gaz noble)	– « datation » des eaux du lac – importance du mélange vertical	– application reconnue – nécessite un spectromètre de masse sophistiqué
CFCs: Freon-11 Freon-12	– gaz présents à l'état de trace dans l'atmosphère soluble dans l'eau	– « datation » des eaux du lac – importance du mélange vertical	– application reconnue – mesures par chromatographie gazeuse
SF_6	– gaz inerte, artificiellement introduit dans un lac	– quantification de mélange vertical et horizontal	– application reconnue – mesures par chromatographie gazeuse
Dyes	– substances injectées dans l'eau qui s'écoule vers les lacs (rivières, canaux, conduites)	– délimitation des panaches de pollution – identification des zones stagnantes et des écoulements préférentiels dans les lacs	– application reconnue

(km^2/km^2 ou %). Il varie sur plus de deux ordres de grandeur: depuis moins de 0,1% pour la partie non glaciaire des Etats-Unis, à plus de 10% sur quelques boucliers ou la glace a fondu. Le rapport

TABLEAU 4.2. RÉPARTITION GLOBALE DES LACS [60].

Type de Lac	Surface (10^3 km^2)	Volume (10^3 km^3)
Eau Salée		
Mer Caspienne	374	78,2
Autres lacs salés sans ouverture sur l'océan	204	4,2
Lacs salés côtiers	40	0,1
Eau Douce		
Tectonique	424	54,6
Glaciaire	1247	38,4
Fluviale	218	0,6
Cratère	3	0,6
Divers	88	0,1
Total	2598	177,7

limnologique dépend de trois facteurs indépendants: le climat, la tectonique et la lithologie. Le tableau 4.2 résume la distribution globale des lacs classés suivant leurs origines.

Les lacs ne sont pas des éléments permanents de la surface de la terre: ils se développent, se remplissent progressivement, et disparaissent. Le cycle de vie des lacs peut varier sur une large gamme: de quelques semaines pour des lacs créés par des barrages naturels (glissement de terrain) qui peuvent éventuellement se briser, jusqu'à plusieurs millions d'années pour les grands lacs d'origine tectonique. Toutefois, la plus grande partie des lacs du globe est associée à la dernière période de déglaciation et montre des âges entre approximativement 12 000 et 6 000 ans BP.

4.1.2. PROCESSUS DE MÉLANGE DANS LES LACS

Le Mélange se définit comme un processus qui conduit à la diminution des gradients spatiaux dans l'eau [61]. Il peut avoir pour origine un mouvement à l'échelle microscopique, contrôlé par la diffusion moléculaire, ou les phénomènes

d'advection et de turbulence à l'échelle macroscopique. Dans la plupart des cas, les processus de mélange dans les lacs sont fortement variables à la fois dans l'espace et dans le temps. Cette variabilité est principalement due à la structure temporelle et spatiale des forces motrices, i.e. les conditions météorologiques et le climat. La topographie du lac et de ses environs peut aussi être la cause d'un mélange hétérogène.

Les différences de densité associées aux différences de température et/ou de salinité jouent un grand rôle sur l'état du mélange vertical dans les lacs. Pour les lacs peu homogènes verticalement du fait de différences de densité, la partie supérieure moins dense s'appelle l'*épilimnion* (comparable à la couche de mélange dans les océans). Typiquement, cette zone suit les changements de températures régionaux et apparaît plus turbulente que l'*hypolimnion*, zone plus profonde, plus dense et relativement peu perturbée. La zone intermédiaire dans laquelle les paramètres (température, densité) évoluent relativement rapidement s'appelle le *métalimnion*. La limite d'inversion de température en profondeur est appelé le *thermocline*. Dans la plupart des lacs ce dernier s'établit en été du fait du réchauffement progressif des couches supérieures. Du fait d'une structure densitaire relativement stable, il constitue une barrière efficace contre le mélange vertical. Ce que l'on appelle le *renversement*, correspond au processus de mélange saisonnier qui survient en automne lorsque l'*épilimnion* se refroidit progressivement en profondeur jusqu'à une température plus faible que la température moyenne de l'*hypolimnion*. Quelques lacs sont continuellement stratifiés; ils sont dits *méromictiques*. La zone profonde, stable, de tels lacs, s'appelle *monolimnion*, tandis que la zone supérieure qui correspond à la majeure partie de l'écoulement est désigné sous le nom de *mixolimnion* [62].

4.2. BILAN DES LACS — APPROCHE PAR TRAÇAGE

Les lacs sont des systèmes dynamiques complexes, qui interagissent avec le milieu environnant et qui sont reliés au cycle de l'eau par les écoulements entrant ou sortant, issus des eaux de surface ou souterraines, auxquels il faut associer les flux liés aux précipitations ou l'évaporation. Les constituants

chimiques et les phases minérales transportés du bassin versant vers le lac via les eaux de surface ou souterraines font également partie de ce système. Ils quittent le lac avec l'eau qui se vidange, ou s'accumulent dans les sédiments. La Fig.4.1 montre schématiquement les principaux composants du bilan pour un système lacustre.

Tous ces composants subissent généralement des variations sur le court terme, provoqués, par exemple, par les fluctuations saisonnières des flux d'entrée et de sortie en surface. Ces variations se surimposent souvent aux tendances sur le long terme, induites par les changements climatiques ou des modifications (naturelles ou anthropiques) sur le bassin versant du système lacustre en question.

Pour gérer correctement un lac il est souvent important d'établir son bilan, en quantifiant l'ensemble des flux entrant et des flux sortant au cours de la période considérée.

Le bilan en eau d'un lac repose sur la loi de conservation de masse et a la forme d'une équation de bilan:

$$\frac{dV_L}{dt} = I_S + I_G + P - O_S - O_G - E \quad (4.1)$$

V_L est le volume du lac, I_S , I_G , O_S et O_G représentent, respectivement, le volume des flux entrant et sortant en eaux de surface et souterraine, P indique la précipitation sur le lac et E son flux d'évaporation. En principe, tous les paramètres listés dans

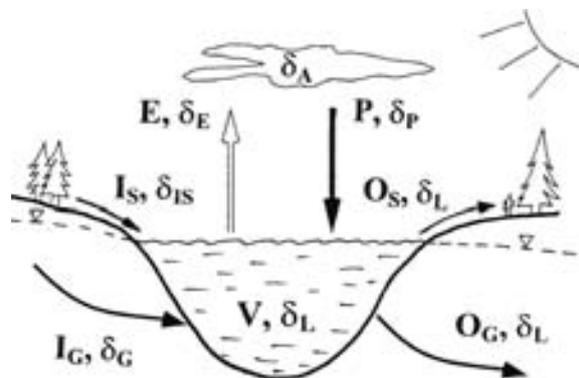


Fig. 4.1. Diagramme schématique représentant les composants des bilans hydrologique et isotopique d'un système lacustre. Les flux d'eau sont indiqués en lettres capitales et leur composition isotopique par les valeurs δ correspondantes.

l'Eq. 4.1 sont fonction du temps. La densité de l'eau est supposée constante. Pour obtenir un des composants du bilan (par ex. le pourcentage d'eau souterraine ou évaporée) à partir de l'Eq. 4.1, tous les autres paramètres doivent être connus ou obtenus à partir d'estimations indépendantes.

L'utilisation du traçage pour établir le bilan d'un lac repose sur le fait que la loi de conservation de masse s'applique également à tout élément constitutif de la molécule d'eau (isotopes de l'hydrogène ou de l'oxygène, par exemple) ou dissout dans l'eau (par ex. sels). En conséquence, l'équation du bilan de masse, pour le traceur choisi, aura la forme générale suivante:

$$C_L \frac{dV_L}{dt} + V_L \frac{dC_L}{dt} = C_{IS}I_S + C_{IG}I_G + C_P P - C_{OS}O_S - C_{OG}O_G - C_E E - S \quad (4.2)$$

ou C avec les exposants respectifs représente la concentration du traceur choisi pour le lac ainsi que pour les flux entrant et sortant. Le dernier terme de l'Eq. 4.2 représente le déplacement du traceur depuis le lac par des processus autres que celui des flux d'eau quittant le système. Cela peut être, par exemple, la décroissance radioactive (si un traceur radioactif est utilisé), une réaction chimique ou l'adsorption sur des particules en suspension. Si on a une bonne connaissance de la concentration en traceur au niveau de tous les composants fonctionnels du système lacustre, en fonction du temps, les Eqs. 4.1 et 4.2 peuvent se résoudre numériquement pour les couples de variables recherchés.

En pratique, on dispose rarement d'assez d'information pour appliquer directement les Eqs. 4.1 et 4.2. Par ailleurs, habituellement on ne s'intéresse pas aux variations à court terme, mais plutôt aux conditions moyennes des systèmes lacustres, caractérisées par les valeurs moyennes des paramètres concernés, sur de longues périodes. Si leur variabilité est suffisamment faible (i.e. de l'ordre de 10% de leurs valeurs respectives) et si le système lacustre est suffisamment «vieux» (cf. partie 4.2.1.3.1), on peut admettre que le système étudié est en régime permanent, à la fois par rapport à la masse d'eau et au traceur utilisé:

$$\frac{dV_L}{dt} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{dC_L}{dt} = 0 \quad (4.3)$$

4.2.1. ISOTOPES DE L'OXYGÈNE ET DE L'HYDROGÈNE

On a vu que les isotopes stables de la molécule d'eau, ^2H et ^{18}O étaient les plus performants pour déterminer un bilan lacustre, et en particulier ses composants de subsurface. La méthode repose sur le fait que le processus d'évaporation conduit à un enrichissement en $^2\delta$ et $^{18}\delta$ mesurable de l'eau du lac. Le niveau d'enrichissement est contrôlé par les variables météorologiques telles que l'humidité relative au dessus du lac et sa température de surface, et apparaît corrélé au bilan du lac. La composition isotopique de l'eau qui s'évapore va se déplacer le long d'une droite ($^{18}\delta, ^2\delta$), avec une pente inférieure à huit (cf. Fig. 4.2). L'équation du bilan de masse isotopique (Eq. 4.2) pour le traceur ^{18}O (^2H) sera de la forme:

$$\delta_L \frac{dV_L}{dt} + V_L \frac{d\delta_L}{dt} = \delta_{IS}I_S + \delta_{IG}I_G + \delta_P P - \delta_{OS}O_S - \delta_L O_G - \delta_E E \quad (4.4)$$

δ représente les concentrations en ^{18}O et ^2H des composants correspondants. On suppose ici, que la composition isotopique des pertes souterraines est égale à celle du lac ($\delta_{OG} = \delta_L$). Cette hypothèse se vérifie si le lac est bien mélangé. Dans ce cas la composition isotopique de l'écoulement en surface est également équivalente à celle de l'eau du lac ($\delta_{OS} = \delta_L$).

En supposant qu'un lac donné est, hydrologiquement et isotopiquement, en régime permanent (Eq. 4.3), les Eqs. 4.1 et 4.4 peuvent être résolues simultanément pour les couples de variables recherchés (par ex. l'apport et les pertes en eau souterraine), à condition que les autres paramètres soient connus et représentés par des moyennes sur de longues périodes:

$$I_G = I_S \left(\frac{\delta_{IS} - \delta_L}{\delta_L - \delta_{IG}} \right) + P \left(\frac{\delta_P - \delta_L}{\delta_L - \delta_{IG}} \right) + E \left(\frac{\delta_L - \delta_E}{\delta_L - \delta_{IG}} \right) \quad (4.5)$$

$$O_G = I_S + I_G + P - E - O_S \quad (4.6)$$

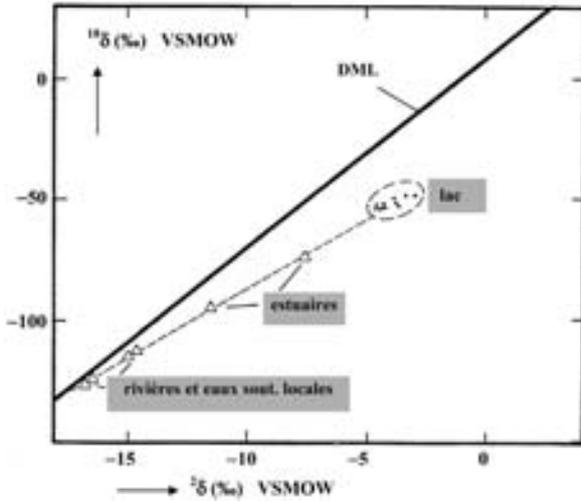


Fig. 4.2. Relation $^{2}\delta\text{-}^{18}\delta$ sur les échantillons d'eau du lac Titicaca et des rivières qui l'alimentent. Le Titicaca est un grand lac tropical, situé sur la frontière entre la Bolivie et le Pérou, à une altitude de 3800 m au dessus du niveau de la mer. On observe un enrichissement remarquable, de plus de 10‰ en $^{18}\delta$ de l'eau du lac, par rapport à l'eau des rivières (d'après [61], modifié).

Ces solutions peuvent être ensuite simplifiées en fonction de la situation spécifique du système étudié. Par exemple, si le lac ne possède pas d'apport ou de perte en surface, le premier terme des Eqs. 4.5 et 4.6 disparaît. Si le système possède seulement des apports et des pertes en surface, et si l'on veut connaître les pertes par évaporation, les équations de bilan donnent les solutions suivantes:

$$I_s = P \times \left(\frac{\delta_p - \delta_E}{\delta_E - \delta_{IS}} \right) + O_s \times \left(\frac{\delta_E - \delta_L}{\delta_E - \delta_{IS}} \right) \quad (4.7)$$

$$E = P + I_s - O_s \quad (4.8)$$

Le paramètre le plus difficile à quantifier dans les Eqs. 4.5 et 4.7 est la composition isotopique du flux d'évaporation δ_E . Il ne peut pas être mesuré directement. Habituellement il est calculé en utilisant l'Eq. 1.4 et les moyennes sur le long terme des variables correspondantes. En particulier, la composition isotopique de l'humidité atmosphérique (δ_A) est souvent obtenue à partir de la composition isotopique moyenne pondérée des précipitations locales, en supposant un équilibre isotopique à la température du niveau du sol. Toutefois, ce mode de calcul de la valeur moyenne de δ_E est valable

seulement lorsque la distribution saisonnière des précipitations est identique à la distribution saisonnière des flux d'évaporation du lac. En général, il est recommandé de calculer la valeur moyenne annuelle de δ_E à partir de la moyenne pondérée des valeurs de δ_E mensuelles (pondérée à partir du flux mensuel d'évaporation), obtenues en utilisant la composition isotopique de la précipitation mensuelle et les températures et humidités relatives mensuelles moyennes correspondantes.

4.2.1.1. Stratégie d'échantillonnage — collecte des informations nécessaires

Des études isotopiques bien préparées et bien menées visant à quantifier le bilan d'un lac et d'un réservoir, exigent une stratégie d'échantillonnage soignée, prenant en compte les informations déjà disponibles, les conditions locales, les coûts prévus etc. Généralement, il faut conduire des observations régulières pendant au moins une année de manière à quantifier la variabilité saisonnière des paramètres nécessaires aux calculs de bilan de masse isotopiques.

4.2.1.1.1. Précipitation (P , δ_p)

Pour les calculs de bilan de masse isotopique, les valeurs mensuelles des hauteurs de précipitation et leur composition isotopique au dessus du lac sont nécessaires. Pour des raisons de logistique il n'est souvent pas possible d'obtenir des données de précipitation sur le lac lui-même, et l'on doit se contenter des échantillons recueillis à proximité sur les stations météorologiques. Ou bien, on peut mettre en œuvre un échantillonnage régulier de la pluie à des emplacements choisis à proximité du lac. Le nombre de stations dépend de la taille du lac — pour des lacs relativement petits une station sera suffisante.

On doit respecter des règles spécifiques (voir aussi les règles générales d'échantillonnage données dans le Vol. I, chapitre 10) lorsqu'on échantillonne les précipitations en vue d'analyses isotopiques. Les échantillons doivent être récupérés rapidement après chaque événement pluvieux et conservés dans des récipients hermétiquement fermés. Ou bien, une petite quantité d'huile de paraffine doit être ajoutée dans le pluviomètre pour lutter contre l'évaporation de l'eau prélevée. En procédant ainsi, on peut récupérer l'eau à la fin de chaque mois. Il est essentiel de fermer cor-

rectement les flacons de manière à ce qu'aucune évaporation ne vienne modifier la composition isotopique de l'eau stockée. C'est la même chose pour tous les autres types d'échantillons récupérés au cours des campagnes d'échantillonnage. A la fin de chaque mois, une fraction aliquote de 20–50 ml doit être transférée du bidon dans une bouteille à double fermeture et mise de côté pour analyses isotopiques. Les échantillons devraient être conservés sous conditions contrôlées, loin de la lumière directe du soleil et des sources de chaleur, avec vérification périodique des bouteilles, de manière à prévenir les pertes par évaporation.

Si les stations météorologiques se situent au voisinage du lac, on recommande de se procurer les données statistiques des précipitations sur une longue période et de les comparer aux valeurs mesurées à l'époque actuelle. Si un échantillonnage régulier de la pluie locale n'est pas possible, des échantillons prélevés sur des petits ruisseaux ou des petites sources, à proximité du lac, peuvent fournir une première estimation grossière de la composition isotopique moyenne de la pluie locale.

4.2.1.1.2. Flux de surface, entrées et sorties (I_s , δ_{IS} , O_s , δ_{OS})

L'utilisation du bilan isotopique nécessite une bonne connaissance à la fois des flux d'eau entrant et sortant, ainsi que de leur composition isotopique. Ainsi, les déterminations systématiques de ces deux valeurs doivent être organisées sur les écoulements principaux (entrant ou sortant). Pour les flux entrant (rivières) avec des écoulements saisonniers différents, les débits et la composition isotopique devraient être mesurés chaque mois ou au moins au cours de l'étiage et des hautes eaux.

Même si on suppose habituellement que la composition isotopique à l'exutoire est la même que celle de l'eau du lac ($\delta_{OS} = \delta_L$), il est recommandé d'échantillonner l'eau de l'exutoire afin de vérifier cette hypothèse.

4.2.1.1.3. Composition isotopique de l'eau des lacs (δ_L)

Un bilan de masse suppose que le réservoir étudié est bien mélangé. Une fois encore, cette hypothèse doit être soigneusement vérifiée. L'homogénéité isotopique du système doit être vérifiée à la fois dans le sens vertical et le sens horizontal.

Généralement deux campagnes d'échantillonnage sont suffisantes: une en saison sèche et une en saison pluvieuse. Elles doivent comporter une investigation en surface et des profils verticaux aux endroits représentatifs du lac. Autant que possible, l'échantillonnage pour analyses isotopiques doit s'accompagner de la mesure des paramètres physico-chimiques de base (température, conductivité, oxygène dissous).

4.2.1.1.4. Composition isotopique de l'apport en eau souterraine (δ_{IG})

Il faut faire un inventaire des forages et des puits présents à proximité du lac en prenant en compte les directions probables de l'écoulement souterrain. Dans la mesure où la composition isotopique des eaux souterraines superficielles est relativement constante sur le court terme, il n'est pas nécessaire d'effectuer des observations mensuelles systématiques sur tous les points. Il suffit généralement de réaliser deux campagnes au cours de saisons opposées (par ex. au maximum des périodes sèches et humides, respectivement) de manière à déterminer la composition isotopique de la totalité de l'eau souterraine atteignant le lac. Pour les puits il faut s'assurer qu'ils sont en exploitation et que l'eau échantillonnée n'est pas soumise à l'évaporation.

4.2.1.1.5. Flux d'évaporation (E , δ_E)

Pour évaluer les apports et les pertes relatifs aux eaux souterraines à partir d'un bilan de masse isotopique, le taux d'évaporation du lac (E) doit être connu. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour estimer l'évaporation à partir d'une surface d'eau libre (voir par ex. [64–66]):

- (1) **Par la méthode du bilan;** on peut l'utiliser si les autres éléments du bilan lacustre (y compris les variations du stock d'eau du lac) sont connus et gérés avec suffisamment de précision; pour la période étudiée, l'évaporation est assimilée au déficit du bilan.
- (2) **À partir des bacs d'évaporation,** utilisés par les stations météorologiques; cette technique fournit une information, la plus facile à obtenir, sur l'ordre de grandeur du flux d'évaporation; toutefois, dans la mesure où les bacs Classe A installés sur les berges du lac surestiment habituellement l'évaporation de 10 à 50% [67], des facteurs de correction

doivent être utilisés; l'importance de cette correction va dépendre de conditions locales comme la taille du lac, les conditions météorologiques, etc.

- (3) **Par la méthode du bilan d'énergie;** elle est considérée comme la plus précise mais nécessite une instrumentation sophistiquée pour mesurer le bilan de chaleur de la surface évaporante; lorsque pour des raisons logistiques il n'est pas possible d'installer une instrumentation adéquate, on recommande d'utiliser un bac d'évaporation installé sur une plateforme flottante et rempli par de l'eau du lac; ceci permettra d'avoir des données certainement plus proches de la réalité que celles obtenues avec un bac de classe A posé sur le rivage; de plus, un tel bac peut être utilisé pour estimer δ_E (voir ci-dessous).
- (4) **À partir d'un profil aérodynamique;** Cette méthode implique la mesure des vitesses du vent, de la température de l'air et de l'humidité à au moins deux hauteurs différentes au dessus de la surface évaporante.
- (5) **Par la technique de corrélation des tourbillons;** C'est une méthode directe pour accéder au flux d'évaporation; elle repose sur les mesures des fluctuations au cours du temps des composants de la vitesse du vent, respectivement, la température de l'air et du réservoir humide; les mesures sont difficiles à réaliser et sont conduites uniquement sur des stations expérimentales.
- (6) **À partir de l'approche de Penman,** qui repose sur une formule empirique dérivée du bilan d'énergie et de la méthode aérodynamique.

Des études particulières, destinées à comparer les différentes méthodes d'estimation de l'évaporation (E) des lacs, suggèrent qu'elles s'accordent à 10–20% près [66, 68].

La composition isotopique du flux net d'évaporation (δ_E) ne peut pas être mesurée directement, c'est pourquoi elle doit être calculée à partir de l'Eq. 1.4. On recommande aussi de calculer le δ_E moyen à partir de la moyenne pondérée des valeurs de δ_E mensuelles (pondérée à partir des valeurs mensuelles du flux d'évaporation E). Le calcul de δ_E à partir de l'Eq.1.4 nécessite de

connaître les valeurs mensuelles moyennes de quatre paramètres que l'on peut mesurer: la composition isotopique de l'humidité atmosphérique (δ_A) et la température de l'air (T_{air}) au dessus du lac, la température de l'eau de surface (T_{water}) et l'humidité relative au dessus du lac (h).

Le plus souvent δ_A est calculé à partir des valeurs δ_p mensuelles, en admettant un équilibre isotopique à la température au niveau du sol. Les résultats publiés sur le contrôle simultané de la composition isotopique des précipitations et de l'humidité atmosphérique suggèrent que pour les climats tempérés cette condition est généralement remplie [69, 17]. Seulement au cours des mois d'hiver, lorsque le régime neigeux domine, les précipitations recueillies peuvent être isotopiquement appauvries par rapport à la valeur d'équilibre. Cette méthode pour estimer δ_A n'est pas satisfaisante dans les régions arides ou semi-arides, ou au cours des longues périodes de sécheresse sous les tropiques.

Une méthode alternative consiste à utiliser des bacs d'évaporation Classe A, à volume constant [70, 71], situés sur le rivage du lac ou, de préférence, des bacs submersibles placés sur des ponts flottants. De tels bacs d'évaporation à volume constant simulent le comportement d'un lac terminal sous des conditions climatiques analogues à celles du lac étudié. Pour un bac à volume constant protégé de la pluie $E = I$ et, lorsque le régime permanent isotopique est atteint, $\delta_I = \delta_E$. Ainsi, à partir de l'Eq. 1.4 on peut déduire, pour δ_A , la relation suivante:

$$\delta_A = [\alpha_{v/L} \delta_{LP} - \delta_I (1 - h_N - \varepsilon_{\text{diff}}) + \varepsilon_{\text{tot}}] / h_N \quad (4.9)$$

où, δ_{LP} est la composition isotopique, en régime permanent, de l'eau dans le bac d'évaporation et δ_I représente la composition isotopique de l'eau que l'on ajoute au bac pour maintenir le volume constant. Ainsi, pour obtenir δ_A à partir de l'Eq. 4.9 on doit connaître la valeur δ de l'eau que l'on doit ajouter au bac pour compenser les pertes par évaporation. De préférence, on prendra l'eau du flux d'entrée du lac étudié. Après avoir rempli le bac et attendu suffisamment longtemps pour que le régime permanent isotopique s'installe (cf. partie 4.2.1.3.1), l'eau doit être échantillonnée et analysée périodiquement (par ex. chaque semaine). Il faut mettre en place sur le site les

installations adéquates pour contrôler les paramètres météorologiques locaux (h_{air} , T_{air} , T_{water}). Les évaporomètres doivent être installés pour toute la période d'observation. L'inconvénient de cette technique est qu'une telle station de mesures doit être entretenue tous les jours (compensation des pertes par évaporation par de l'eau du flux d'entrée, protection pendant les épisodes pluvieux, mesure de la température de l'air et de l'humidité relative). Une protection permanente n'est pas recommandée, car elle peut créer un micro climat local sur le bac, différent de celui prévalant sur le lac. Toutefois, les opérations peuvent être automatisées assez facilement en installant des enregistreurs de température et d'humidité et des dispositifs permettant de maintenir le niveau de l'eau, et en protégeant le système contre la pluie. Les valeurs de δ_A moyennes mensuelles peuvent ensuite être introduites dans l'Eq. 1.4 pour calculer les valeurs moyennes mensuelles de δ_E pour le lac étudié.

Lorsqu'il est difficile d'accéder quotidiennement à la station on peut recommander une autre approche pour obtenir une information sur δ_A à l'aide d'un bac d'évaporation. On a pu montrer [72] que lorsque l'évaporomètre est rempli avec de l'eau du lac, la pente initiale de la droite d'évaporation est donnée par la relation approximative suivante:

$$s_{LP} \approx \frac{h_N (\delta_L - \delta_A) + \varepsilon_{\text{tot}}}{1 - h_N} \quad (4.10)$$

La pente initiale s_{LP} est déduite de la droite d'évaporation définie par les valeurs δ des volumes d'eau successifs prélevés dans le bac, portées sur un graphique en fonction de la fraction d'eau restante F . La fraction restante F est définie par $F = V/V_0$, avec V et V_0 les volumes actuel et initial d'eau dans le bac. δ_L représente la composition isotopique de l'eau du lac utilisée pour remplir le bac, δ_A la composition isotopique de l'humidité atmosphérique, h_N l'humidité relative normalisée et ε le fractionnement isotopique total.

La droite d'évaporation peut être établie en remplissant le bac avec l'eau du lac, en recueillant des échantillons journaliers et en notant les variations du volume de l'eau dans le bac les quelques premiers jours. Ce genre d'expérimentations sur l'évaporation devrait être conduit mensuellement.

Elles peuvent pour cela se servir des mêmes bacs que ceux utilisés pour contrôler les taux d'évaporations. Il faut se souvenir qu'avant chaque expérimentation le bac doit être complètement vide et rempli à nouveau par un nouveau volume d'eau du lac. On doit également se souvenir que l'Eq. 4.10 n'est valable que si il n'y a pas d'apport d'eau de pluie pendant l'expérience. Comme pour la méthode du bac à volume constant, on doit mettre en place un appareillage adéquat pour contrôler les paramètres météorologiques locaux (h_{air} , T_{air} , T_{water}) pendant chaque expérience d'évaporation.

Pour calculer les valeurs δ_E moyennes mensuelles à partir de l'Eq. 1.4, en plus de δ_A il faut connaître les valeurs mensuelles moyennes des paramètres météorologiques pertinents (température de l'air en surface, humidité relative et température de l'eau à la surface du lac). Habituellement, les données sur la température de l'air et l'humidité relative peuvent être récupérées à partir des stations météorologiques situées à proximité du lac. Cependant, les températures mensuelles moyennes de l'eau à la surface du lac ne sont généralement pas disponibles. Il est alors recommandé d'effectuer des relevés réguliers des températures de l'eau et de l'air sur le lac avec du matériel portable. Chaque fois que possible, l'humidité relative au dessus du lac devrait être mesurée. Des campagnes de mesures, réalisées au moins une fois par mois au cours de la période d'étude devraient faciliter la mise en évidence des différences entre la température mensuelle moyenne de l'air et de l'eau. De telles mesures ponctuelles ne peuvent cependant pas fournir des données précises. Par conséquent, chaque fois que la logistique le permet, une instrumentation adéquate doit être installée sur le site (sur une plateforme flottante) pour contrôler les paramètres nécessaires. Compte tenu de la technologie des capteurs et des techniques d'acquisition de données disponibles de nos jours, cette solution est à la portée d'un projet de budget classique.

Une autre méthode peut encore être utilisée pour évaluer δ_E si on a, à proximité du lac étudié, un autre lac n'ayant pas d'autre exutoire (surface et souterrain) que l'évaporation. Ce type de lac est appelé *lac terminal*. L'enrichissement isotopique d'un tel lac par rapport à la composition isotopi-

que du flux d'entrée total, peut être exprimé par l'équation approchée suivante [73]:

$$\Delta\delta = \delta_{LS} - \delta_{IN} \approx h_N (\delta_A - \delta_{IN}) - \varepsilon_{tot} \quad (4.11)$$

où δ_{LS} représente la composition isotopique en régime permanent du lac terminal, δ_{IN} la composition isotopique du flux d'entrée total, h_N l'humidité relative normalisée sur le lac et ε le fractionnement isotopique total tel que défini par l'Eq. 1.4. A partir de l'Eq. 4.11 on peut déduire la valeur de δ_A et l'introduire dans l'Eq. 1.4 qui donne δ_E pour le lac étudié. Une telle approche a été utilisée pour la première fois par Dinçer [74] sur plusieurs lacs en Turquie.

4.2.1.1.6. Approche simplifiée

Lorsque l'accès est difficile ou pour d'autres raisons logistiques, il est parfois impossible de mettre en oeuvre un programme d'observations et de mesures, complet, comme celui décrit ci-dessus. Toutefois, un échantillonnage de reconnaissance sur le système lacustre étudié (rivières, sources, puits, etc.) peut fournir une première estimation grossière des éléments du bilan. Pour utiliser les équations de bilan de masse isotopique, on doit faire quelques hypothèses simplificatrices:

- (1) Le système est en régime hydrologique et isotopique permanent.
- (2) La température annuelle moyenne de l'eau de surface du lac est identique à la température annuelle moyenne de l'air à son contact dans le secteur.
- (3) La composition isotopique annuelle moyenne pondérée de la pluie locale est égale à celle des eaux souterraines superficielles dans le secteur.
- (4) La composition isotopique de la vapeur atmosphérique au dessus du lac est en équilibre avec la précipitation locale.

L'humidité relative annuelle moyenne et la température de l'air peuvent être évaluées à partir des données de la station météorologique la plus proche. Si le taux d'évaporation annuel peut être estimé de manière indépendante (données du bac d'évaporation de la station météo la plus proche et/ou autres estimations), les équations du bilan de masse isotopique peuvent être utilisées pour déduire les composants nécessaires du bilan d'eau.

Si aucune indication n'est disponible sur l'ordre de grandeur du flux d'évaporation, le rapport entre les entrées totales et le flux d'évaporation, pour le système lacustre étudié peut être déduit de la relation approximative suivante, valable pour un système en régime hydrologique et isotopique permanent [73]:

$$\delta_{LS} - \delta_{IT} \approx \frac{\delta_A - \delta_{IT} - \varepsilon_{tot} / h_N}{1 + \frac{I_{tot}}{E} \frac{1 - h_N}{h_N}} \quad (4.12)$$

où:

- I_{tot} L'apport total d'eau au lac (flux de surface et souterrains plus la pluie)
- E l'évaporation
- h_N l'humidité relative au dessus du lac
- δ_A la composition isotopique de l'humidité au dessus du lac. Elle peut être calculée à partir de l'Eq. 4.13 en supposant que la composition isotopique de la pluie locale peut être représentée par les sources et les rivières proches du lac
- δ_{LS} la composition isotopique mesurée du lac
- δ_{IT} La composition isotopique du flux entrant total, estimée à partir de la composition isotopique des rivières, des sources, des puits et de la pluie

$\varepsilon_{tot} = \varepsilon_{V/L} + \varepsilon_{diff}$
le fractionnement isotopique total effectif tel que défini dans l'Eq. 1.4.

Si on suppose que la composition isotopique de la vapeur d'eau atmosphérique est en équilibre isotopique avec le flux d'entrée total, l'Eq. 4.12 peut être simplifiée [73]:

$$\delta_{LS} - \delta_{IT} \approx \frac{-(1 - h_N) \varepsilon_{V/L} - \varepsilon_{diff}}{h_N + (1 - h_N) \frac{I_{tot}}{E}} \quad (4.13)$$

où $\varepsilon_{L/V}$ représente le facteur de fractionnement entre l'eau liquide et la vapeur, tandis que ε_{diff} représente l'effet cinétique (diffusion) défini par l'Eq. 1.5.

A partir de l'Eq. 4.12 ou 4.13 on peut obtenir un aperçu de la dynamique du système étudié, même avec un nombre limité d'analyses. Ce genre d'estimation grossière issue d'un échantillonnage de reconnaissance servira de support pour préparer d'éventuelles investigations plus complètes.

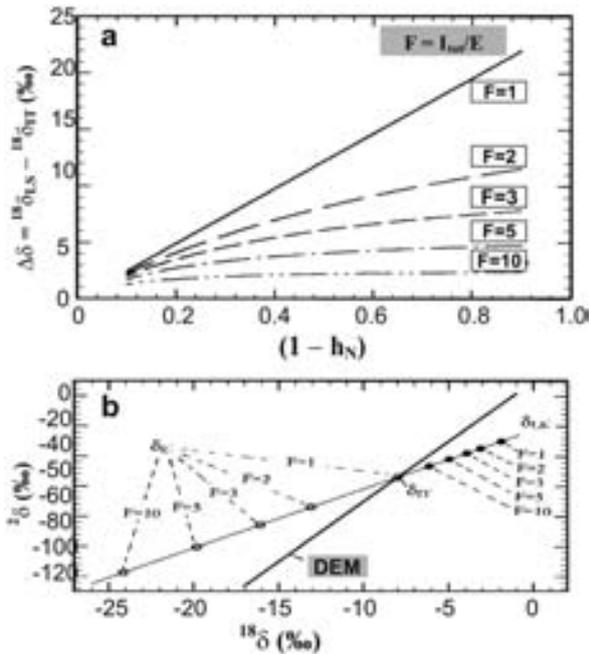


Fig. 4.3. a) Enrichissement isotopique (^{18}O) en régime permanent de l'eau d'un lac ($\Delta^{18}\delta = {}^{18}\delta_{\text{LS}} - {}^{18}\delta_{\text{TR}}$) en fonction du déficit d'humidité ($1 - h_N$) et du rapport entre les entrées totales et l'évaporation rate ($F = I_{\text{tot}}/E$). On suppose que la vapeur atmosphérique est en équilibre isotopique avec le flux d'entrée total.

b) Evolution de la composition isotopique de l'eau du lac et du flux net d'évaporation lorsque l'hydrologie du système évolue (variation du rapport entre le flux d'entrée et l'évaporation). On suppose que la vapeur d'eau atmosphérique est en équilibre isotopique avec le flux d'entrée total. Les calculs sont réalisés en utilisant l'Eq.4.13, avec la composition isotopique du flux d'entrée total située sur la Droite des Eaux Météoriques Globale (${}^{18}\delta_{\text{TR}} = -8\%$ et ${}^2\delta_{\text{TR}} = -54\%$) et l'humidité relative $h_N = 0,75$.

La Fig. 4.3a illustre le rôle de l'hydrologie du système et du climat local sur l'enrichissement isotopique de l'eau du lac; l'enrichissement isotopique pour ^{18}O , ${}^{18}\delta = \delta_{\text{LS}} - \delta_{\text{TR}}$, est porté sur le graphique en fonction du déficit d'humidité, pour différents rapports entre le flux d'entrée total et le taux d'évaporation (I_{tot}/E). Cette figure peut être utilisée pour identifier rapidement le type de bilan du système étudié (système sous contrôle de l'évaporation ou de l'écoulement). L'Eq.4.13 peut être modifiée pour déduire la composition isotopique en régime permanent d'un lac, en fonction de la composition isotopique du flux d'entrée total et de l'hydrologie du système. Si ${}^2\delta$ est porté sur un graphique versus ${}^{18}\delta$, la composition isotopi-

que en régime permanent de l'eau du lac (δ_{LS}) et celle du flux d'évaporation net (δ_{E}) se déplacent lors d'une modification du régime hydrologique (rapport I_{tot}/E) le long d'une droite appelée *droite d'évaporation* (Fig. 4.3b).

4.2.1.1.7. Choix du traceur: ^{18}O ou ${}^2\text{H}$

Comme indiqué plus haut, sur un diagramme les valeurs de ${}^2\delta$ et ${}^{18}\delta$ sont fortement corrélées, les points se regroupant le long de ce que l'on appelle la Droite des Eaux Météoriques. De même, les enrichissements pour les deux isotopes résultant de l'évaporation sont linéairement corrélés (cf. Fig. 4.3). En conséquence, les calculs de bilan de masse, avec les isotopes ^{18}O et ${}^2\text{H}$, devraient aboutir à des résultats identiques et le choix du traceur dépendra alors seulement des contraintes analytiques ou des préférences.

Les premières applications du bilan de masse isotopique ont déjà révélé des difficultés récurrentes pour accorder le bilan des lacs obtenus de manière indépendante à partir des données ^{18}O et ${}^2\text{H}$. Le désaccord est particulièrement net pour les systèmes contrôlés par l'évaporation [1]. L'expérience pratique acquise jusqu'ici suggère que ^{18}O fournit des résultats beaucoup plus fiables que ${}^2\text{H}$. De même, la comparaison des valeurs isotopiques estimées à partir des flux d'évaporation avec les mesures directes [68] montre que ^{18}O doit être le traceur privilégié. Toutefois, il est fortement recommandé de réaliser les deux mesures pour tous les échantillons recueillis, même si le bilan hydrologique doit ensuite être établi à partir des seules données ^{18}O .

4.2.1.2. Incertitudes de l'approche par le bilan de masse isotopique

Pour les réalisations pratiques, il est important d'estimer la précision des composants du bilan d'eau déduits du bilan de masse isotopique et d'évaluer leur sensibilité aux modifications des paramètres mesurés. En utilisant la *loi de propagation des erreurs* (voir Volume I, chapitre 13), une évaluation complète de l'ensemble des incertitudes standards sur les composants calculés du bilan hydrologique apparaît souvent difficile du fait d'une connaissance partielle des incertitudes impliquées. Par ailleurs, les incertitudes introduites par les suppositions que l'on fait en posant les équations du bilan de masse isotopique

sont souvent difficiles à quantifier. En pratique, une approche simplifiée basée sur une analyse de sensibilité est souvent suffisante pour approcher l'incertitude sur l'élément dérivé. Avec une telle approche, l'élément dérivé du bilan sera calculé pour un éventail choisi de paramètres mesurés, en utilisant les équations du bilan de masse isotopique. Les valeurs testées doivent être réalistes par rapport au système étudié. A la fois les plus fortes et les plus faibles valeurs devront être également testées, dans la mesure où leur impact sur le paramètre calculé est souvent asymétrique. Ce procédé permet d'identifier les variables clés qui contrôlent l'incertitude du paramètre dérivé et aide à estimer l'importance de cette incertitude. Le tableau 4.3. illustre cette approche dans le cas d'un petit lac de gravière alimenté par les eaux souterraines, en Autriche (cf. Fig. 4.9).

On peut trouver dans la littérature des tentatives de quantification de la véritable incertitude sur les composants du bilan hydrologique déduits du bilan de masse isotopique. Par exemple, Zimmerman et Ehhalt [75] rapportent que δ_E calculé à partir de l'Eq 1.4 devient moins précis si l'humidité relative au dessus du lac approche 80%. D'après leurs calculs, en utilisant les incertitudes classiques sur les autres paramètres du bilan, les calculs du flux d'évaporation ne peuvent pas fournir de résultats avec une précision supérieure à environ 30%. Par ailleurs, dans une étude récente, Gibson et al. [68] ont montré que les estimations des flux d'évaporation à partir de ^{18}O sur des petits lacs du Continent arctique au Canada se situaient dans une « fourchette » de $\pm 10\%$ par rapport aux valeurs obtenues à partir d'autres méthodes (bilan d'énergie et profil aérodynamique). Pour des petits lacs à faible capacité de stockage et un enrichissement isotopique relativement faible, le paramètre décisif qui contrôle la précision d'ensemble du bilan de masse, est la composition isotopique du lac et du flux d'entrée (cf. tableau 4.3). Dans de tels lacs, les composants de subsurface du bilan peuvent être estimés en utilisant les équations du bilan de masse ^{18}O avec une précision de l'ordre de 10–20% [76].

4.2.1.3 Cas particuliers

La méthode exposée dans la partie 4.2.1.1 repose sur un certain nombre d'hypothèses simplificatrices comme un régime hydrologique/isotopique

permanent et un parfait mélange des eaux du lac. La discussion qui va suivre concerne les cas où une ou plusieurs de ces hypothèses ne sont pas remplies dans le système étudié.

4.2.1.3.1. Systèmes en régime non permanent

Le volume et la composition isotopique de la plupart des lacs et réservoirs de surface sont soumis aux fluctuations saisonnières imposées par la saisonnalité des paramètres climatiques tels que la température ou l'humidité relative ou par les fluctuations des flux d'entrée ou de sortie. Habituellement, on s'intéresse au comportement du système sur le long terme; l'approche en régime permanent basée sur une moyenne correcte de

TABLEAU 4.3. MODIFICATION EN POURCENTAGE DU FLUX D'ENTRÉE D'EAU SOUTERRAINE DANS UN LAC DE DRAGAGE EN AUTRICHE, DÉDUIT DES CALCULS DE BILAN DE MASSE ISOTOPIQUE (^{18}O), POUR DES VARIATIONS DE $\pm 10\%$ DES PARAMÈTRES D'ENTRÉE RESPECTIFS [76].

Paramètre	Modification de l'apport calculé en eau souterraine (%) *
Précipitation	-2,0/ +2,0
Température de l'eau	-2,1/ +2,1
Humidité relative normalisée	-9,1/ +6,5
Evaporation	+13,1/ -13,1
Pertes depuis l'amont du lac	-1,8/ +1,8
Teneur en ^{18}O des précipitations	+17,4/ -17,4
Teneur en ^{18}O de l'eau du lac	-52,4/ +111,9
Teneur en ^{18}O des pertes à l'amont du lac	+24,1/ -24,1
Teneur en ^{18}O de l'apport en eau souterraine groundwater inflow	+86,0/ -31,6

* Le nombre inscrit dans les colonnes correspond à l'augmentation/diminution de 10% du paramètre d'entrée respectif.

ces fluctuations saisonnières, fournit alors à une solution pertinente.

Cependant, dans le cas où le système évolue dans le temps, à la fois hydrologiquement et isotopiquement, les équations de bilan de masse isotopique correspondant à un régime permanent ne peuvent pas être utilisées.

Les lacs issus de l'exploitation de matériaux de construction (gravier, sable) peuvent correspondre à un tel système évolutif. Typiquement, ces lacs n'ont pas d'apport ni de sortie en écoulement de surface, et sont directement liés au système souterrain local. Les lacs temporaires et les mares des régions arides, qui se remplissent pendant la saison des pluies et qui se vidangent progressivement pendant la saison sèche, sont un autre exemple de ce type de système.

Quand à la fois le volume et la composition isotopique du système étudié changent au cours du temps ($dV/dt \neq 0$ and $d\delta_L/dt \neq 0$), les équations différentielles 4.1 et 4.4 peuvent se résoudre numériquement pour les couples de variables recherchés, à condition que pour les pas de temps choisis, les modifications de tous les autres paramètres de ces équations soient connues.

On peut trouver dans la littérature des expressions analytiques pour exprimer l'évolution temporelle de la composition isotopique; elles découlent de la résolution des Eqs. 4.1 et 4.4. après quelques hypothèses simplificatrices. Par exemple, Zimmermann [77, 78], Gonfiantini [79] et Gibson et al. [68] donnent des expressions analytiques pour δ_L si les variations de volume du lac sont négligeables. Gonfiantini [79] et Phillips et al. [80] proposent aussi des solutions analytiques pour δ_L dans le cas où $dV/dt \neq 0$.

L'intégration de l'équation différentielle (Eq. 4.4) sur l'intervalle $t_0 \rightarrow t$, en utilisant les valeurs moyennes des autres paramètres et en admettant que $dV/dt = 0$, conduit, pour exprimer la composition isotopique du lac en fonction du temps, à l'équation générale suivante:

$$\delta_{L(t)} = \delta_{LS} - (\delta_{LS} - \delta_{LO})e^{-t/\tau} \quad (4.14)$$

Où δ_{LO} et δ_{LS} sont respectivement la composition isotopique initiale et en régime permanent de l'eau du lac, tandis que τ correspond à la constante de

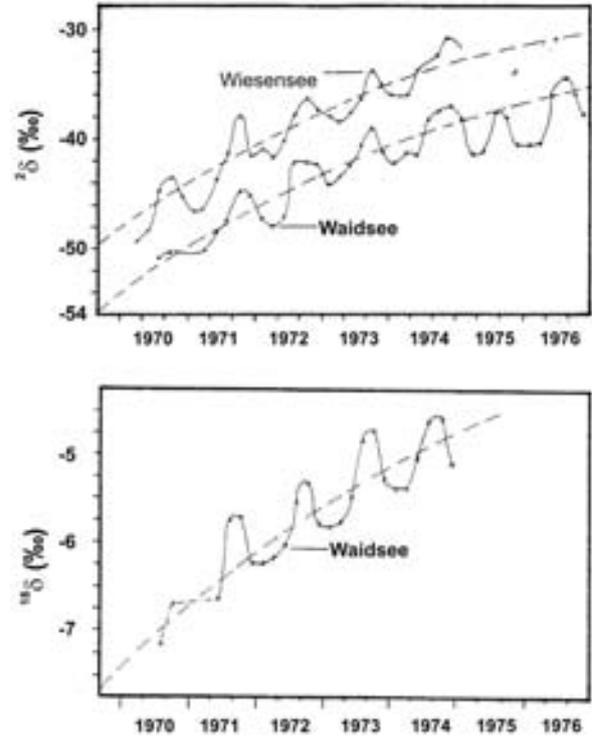


Fig. 4.4. Evolution temporelle de $^2\delta$ et $^{18}\delta$ dans deux lacs de dragage récemment créés, en Allemagne (d'après [77] modifié).

temps caractérisant l'évolution temporelle de la composition isotopique de l'eau du lac:

$$\tau = \frac{V/E}{h_N/(1-h_N) + I_{tot}/E} \quad (4.15)$$

Pour un lac terminal avec $I_{tot}/E = 1$, l'Eq.4.15 peut se simplifier:

$$\tau = (1 - h_N)V/E \quad (4.16)$$

Il ressort de cette Eq. 4.16 que la constante de temps isotopique est $(1 - h_N)$ fois le temps de renouvellement hydrologique du lac.

L'équation approchée suivante représente la composition isotopique en régime permanent de l'eau du lac (cf. Eq. 4.12):

$$\delta_{LS} = \frac{h_N \delta_A - \epsilon_{tot} + \delta_{IN}(1-h_N)(I_{tot}/E)}{h_N + (1-h_N)(I_{tot}/E)} \quad (4.17)$$

Si le système lacustre est mesuré à intervalles de temps réguliers (par ex. tous les mois), les éléments intéressants, par exemple les flux totaux d'entrée et de sortie, peuvent être obtenus

pour chaque intervalle de temps en résolvant les Eqs. 4.14, 4.15 et 4.17 par rapport à l'inconnue $X = I_{\text{tot}}/E$ et en déduisant le flux total de sortie: $O_{\text{tot}} = I_{\text{tot}} - E$, avec l'Eq. 4.6, pour l'intervalle de temps donné.

4.2.1.3.2. Lacs stratifiés

La stratification dans les lacs est liée à un gradient de densité, qui empêche le libre échange de matière entre la couche mixte supérieure (épilimnion) et la partie plus profonde du lac (hypolimnion). Comme indiqué dans le Chapitre 4.1.2, la plupart des lacs sont soumis à un cycle saisonnier distinct de mélange vertical avec une période de stratification thermique (été) et des phénomènes d'inversion (fin de l'automne, printemps), alors que l'ensemble du système devient bien mélangé. Quelques lacs très profonds et en particulier les lacs salés peuvent montrer une stratification sur le long terme (permanente) [81].

Si l'étude a pour objectif de préciser les variations à court terme des paramètres du bilan hydrologique sur un lac saisonnièrement stratifié, les équations du bilan doivent être modifiées dans ce sens [82, 83]. Pendant la période de stratification thermique, l'épilimnion peut être traité comme un sous système à part avec un volume V_E et une limite dynamique avec l'hypolimnion définie par la position exacte de la thermocline. Le caractère dynamique de cette limite est dû au fait que lorsque la thermocline se développe ou s'atténue, des couches d'eau plus profondes sont incorporées à l'épilimnion, modifiant son volume et sa composition isotopique. Pour prendre en compte ce processus, un terme supplémentaire doit être introduit dans les équations de bilan pour l'épilimnion. Ce terme devrait représenter les flux d'eau entrant ou sortant de l'épilimnion à la suite des déplacements de la thermocline. Pour évaluer ces flux, des observations fréquentes et régulières de la position de la thermocline sont nécessaires. De même, il faut suivre la répartition verticale de $^{18}\delta$ ($^{2}\delta$) dans le lac, de manière à affecter une composition isotopique appropriée aux flux d'échange.

4.2.1.3.3. Lacs interconnectés

Jusqu'à présent, la discussion a porté sur des petits systèmes lacustres, uniques et isolés. Toutefois, dans la pratique on a souvent affaire à des lacs ou des réservoirs interconnectés. On peut trouver une

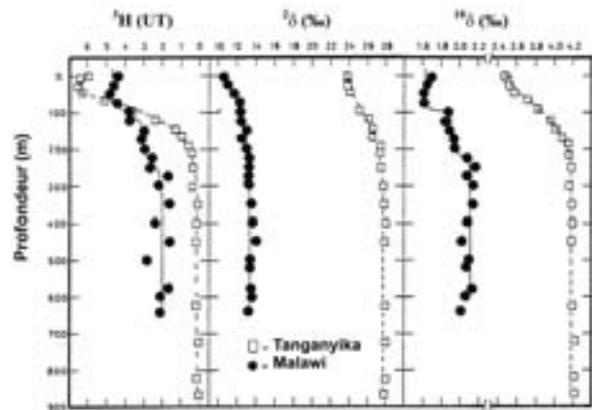


Fig. 4.5. Profils verticaux des concentrations en $^{18}\delta$, $^{2}\delta$ et ^3H dans les lacs Malawi et Tanganyika, Afrique de l'Est. Les échantillons ont été prélevés en 1973 pour le Tanganyika [84] et en 1976 pour le Malawi [81]. Le mélange suivant la verticale est extrêmement lent dans le lac Tanganyika, comme le montre l'absence de ^3H dans l'hypolimnion. Des valeurs plus enrichies pour $^{18}\delta$ et $^{2}\delta$ en profondeur, également observées dans le lac Malawi, reflètent probablement des changements climatiques dans la région, responsables de la diminution du rapport flux d'entrée/évaporation (cf. Fig. 4.3b).

discussion complète sur ces systèmes dans [73]. Un cordon de lacs dont l'exutoire de l'un d'entre eux sert, au moins partiellement, d'alimentation aux autres, est peut être le type d'interconnection, le plus courant. Le système «cordons de lacs» peut être, à la limite, considéré comme un système rivière dont l'eau se perd par évaporation le long de son cours [85].

Le bilan d'un lac recevant un flux de surface ou souterrain depuis un autre lac situé à l'amont peut être abordé de la même façon que pour un lac isolé, en utilisant les équations de bilan de masse isotopique appropriées présentées précédemment. La seule différence sera que le flux d'entrée aura nécessairement la composition isotopique de ce lac au lieu de celle de la pluie. En conséquence, s'il y a une possibilité de communication, le programme d'échantillonnage devra aussi inclure ce lac.

La Fig. 4.6 montre l'enrichissement en ^{18}O sur un système à deux lacs, calculé pour un large éventail de conditions aux limites [83].

Il est clair que l'enrichissement isotopique sur un système lacustre double est supérieur à celui d'un

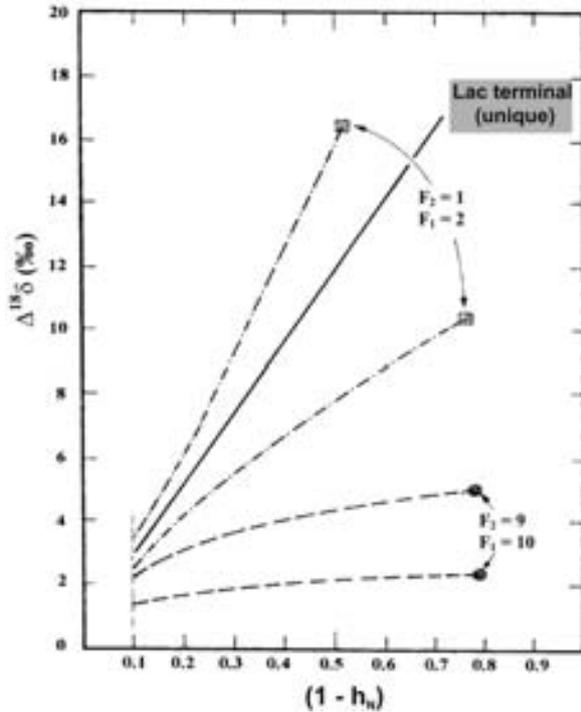


Fig. 4.6. Enrichissement isotopique, ^{18}O , à l'évaporation en régime permanent ($\Delta^{18}\delta = ^{18}\delta_{\text{LS}} - ^{18}\delta_{\text{IT}}$) pour un système lacustre double ou unique, tracé en fonction du déficit d'humidité pour différents rapports entre le volume d'entrée et l'évaporation ($F = I_{\text{tot}}/E$). On suppose que le lac unique subit le même taux d'évaporation que le système lacustre double. L'équilibre isotopique est supposé entre δ_A et δ_l ([83], modifié).

lac unique avec des caractéristiques hydrologiques identiques. On peut montrer, cependant, que si le nombre de lacs interconnectés augmente, l'enrichissement isotopique ne croît pas indéfiniment; du fait de l'échange isotopique avec l'humidité atmosphérique, on observe un « seuil limite » au dessus duquel l'enrichissement isotopique s'arrête [73]. Il est également évident sur la Fig. 4.6 que l'humidité relative joue un rôle majeur dans le contrôle de l'enrichissement isotopique, en particulier pour les systèmes essentiellement sous contrôle de l'évaporation.

4.2.1.3.4. Grands lacs

La formulation des équations de bilan de masse isotopique pour les petits lacs implique plusieurs hypothèses qui doivent être soigneusement reconsidérées dans le cas de systèmes plus importants. En particulier, deux questions devraient être examinées: (i) dans quelle mesure le système étudié peut-il être encore considéré comme homogène,

et (ii) l'accumulation d'humidité sur les grands volumes d'eau.

Les volumes d'eau libre constituent une source permanente d'eau pour l'atmosphère à la suite de l'évaporation. Si l'extension de la surface évaporante est assez grande, l'effet de l'accumulation de vapeur d'eau au dessus du lac peut être significative. L'accumulation de vapeur au dessus du lac dépend de manière critique du mélange turbulent au dessus du lac, qui à son tour est contrôlé par les paramètres météorologiques (insolation locale, direction et vitesse du vent etc.) et la morphologie des environs (région montagneuse ou plate). Si la contribution du flux évaporatoire issu du lac au volume de vapeur atmosphérique est significative, la composition isotopique de la vapeur d'eau au dessus du lac sera modifiée par rapport à celle de l'atmosphère libre. Ainsi, de grands volumes d'eau sous des conditions de régime permanent vont créer leur propre atmosphère avec un δ_A moyen et une humidité relative qui peuvent s'écarter de manière significative des valeurs mesurées au niveau du sol au voisinage du lac [86]. Si ces deux valeurs sont connues (mesurées) sur le système étudié, les équations du bilan de masse isotopique et en particulier l'expression de δ_E (Eq. 1.4) peuvent encore être utilisées.

La stratégie d'échantillonnage pour des investigations isotopiques sur des systèmes hydrologiques étendus devrait se concentrer sur deux problèmes soulignés précédemment, à savoir la vérification de l'homogénéité isotopique du système et l'obtention de paramètres pertinents sur l'atmosphère au dessus du lac étudié ($\delta_A, h, T_{\text{air}}$). En pratique, la façon la plus raisonnable d'explorer l'atmosphère au dessus du lac consiste à installer des stations d'échantillonnage et de mesures sur de petites îles. Il faudrait, à ce niveau récupérer la précipitation mensuelle, et mesurer la température de l'air et l'humidité atmosphérique. Cette méthode présente l'avantage supplémentaire de fournir des taux de précipitation réalistes sur le lac étudié. Sur les grands lacs, les hauteurs de précipitation diffèrent parfois fortement de celles mesurées autour du lac. La composition isotopique des précipitations récupérées sur les îles peut être utilisée pour évaluer la composition isotopique de l'humidité atmosphérique sur le lac en utilisant l'Eq. 1.10. De manière alternative, on peut utiliser des évaporomètres à volume constant situés sur des îles

ou des évaporomètres submersibles situés sur des plateformes flottantes pour obtenir δ_A comme discuté dans la partie 4.2.1.1.5. Si cette manière de procéder est impossible (par ex. absence d'îles), il y a encore deux manières possibles de traiter le problème.

Premièrement, on peut utiliser la valeur de δ_A calculée à partir de la composition isotopique de la pluie locale récupérée sur une station au voisinage du lac, à condition que le terme décrivant l'enrichissement cinétique soit modifié pour prendre en compte l'augmentation de l'humidité au dessus du lac. Pour des volumes d'eau étendus le paramètre Θ de l'Eq.1.5, rendant compte de l'accroissement d'humidité sur le lac ne peut pas être considéré comme unique. Il peut être estimé à partir de l'équation suivante [83]:

$$\Theta = \frac{1-h'_N}{1-h_N} \quad (4.18)$$

où h'_N est l'humidité relative, mesurée près de la surface du lac (quelques cm au dessus de la surface évaporante) et normalisée par rapport à la température de la surface du lac, tandis que h_N est l'humidité relative normalisée mesurée à une certaine distance de la surface (plusieurs mètres). Dans l'Eq.1.4 la valeur h'_N doit être utilisée.

Une autre approche consiste à mesurer directement l'humidité relative et la composition isotopique de la vapeur d'eau au dessus du lac étudié. Classiquement, deux méthodes peuvent être utilisées pour échantillonner l'humidité atmosphérique au dessus d'un lac pour l'analyse isotopique.

- (1) Des échantillons ponctuels d'air sont récupérés dans des sacs à échantillon spéciaux, gonflables (disponibles dans le commerce) et équipés de valves. Au laboratoire, l'humidité est extraite à l'aide d'une ligne à vide appropriée et de pièges cryogéniques. Le volume d'air prélevé doit être ajusté en fonction de la température et de l'humidité relative au dessus du lac et le volume minimum d'eau nécessaire pour l'analyse. Par exemple, 50 litres d'air avec une humidité relative de 85% à 25°C contient approximativement un mL d'eau.
- (2) L'air est pompé à l'aide d'une unité portable constituée d'une pompe à membrane, un débitmètre et un piège spécial en verre refroidi

approximativement à -70°C par un mélange de glace et d'alcool. Un tel système peut se trouver sur un petit bateau ou une barge. Le débit doit être ajusté pour le volume d'eau nécessaire. Le système doit être préalablement testé pour s'assurer de la récupération totale de l'humidité du courant d'air pompé, aux valeurs de température et d'humidité relative prévues.

Bien que de cette façon les échantillons de vapeur atmosphérique puissent être obtenus en différents endroits, les deux méthodes fournissent essentiellement des échantillons ponctuels; plusieurs campagnes d'échantillonnage devront être réalisées en différents endroits du lac et aux cours de saisons contrastées de manière à caractériser correctement la composition isotopique moyenne sur le système étudié.

4.2.1.3.5. Lacs salés

Le fractionnement isotopique et les équations de bilan de masse isotopique ne sont pas trop affectés par la salinité dans les lacs saumâtres ou modérément salés. Toutefois, quand les concentrations en sels dissous dépassent celles habituellement rencontrées dans l'eau de mer, certains aménagements sont nécessaires. On peut noter deux effets principaux des sels dissous sur la composition isotopique d'un volume d'eau en train de s'évaporer: (i) le sel dissous diminue l'activité thermodynamique de l'eau et son taux d'évaporation, et (ii) les ions en solution attirent dans leur sphère d'hydratation des molécules d'eau qui présentent une composition isotopique et un taux d'évaporation différents de ceux de l'eau libre de la masse d'eau. Cet effet est différent pour chaque sel.

Les sels dissous diminuent l'activité thermodynamique de l'eau, directement reliée à la concentration de vapeur saturante p_{SAT} , qui devient égale à $a_w p_{\text{SAT}}$, où $a_w < 1$ est le coefficient d'activité de l'eau. L'humidité relative de l'air, $h = p/p_{\text{SAT}}$, normalisée par rapport à la température et l'activité de l'eau, devient égale à h_N/a_w . Dans toutes les équations présentées ci-dessus h doit être remplacé par le terme h_N/a_w pour prendre en compte la présence de sels dissous. Le coefficient d'activité de l'eau de mer est d'environ 0,98. C'est pourquoi, l'effet des sels sur l'eau qui s'évapore devient important seulement pour les lacs salés et les sebkhas, et pour un lac en train de s'assécher

dans le dernier stade d'évaporation. Les coefficients d'activité de l'eau pour les sels les plus usuels sont présentés sous forme de tableau par Robinson et Stokes [87]. Si l'évaporation est le seul processus prélevant de l'eau au système, le coefficient d'activité peut être représenté par la relation empirique suivante [79]:

$$a_w = Af^{e-2} + Bf^{e-1} + C \quad (4.19)$$

où A , B et C sont des constantes empiriques et f la fraction d'eau restante dans le système (V/V_0), aussi égale au rapport de la molalité actuelle sur l'initiale, M/M_0 . Pour une solution chlorurée sodique avec une activité initiale correspondant à celle de l'eau de mer, l'activité de l'eau est:

$$a_w = -0,000543 f^{e-2} - 0,018521 f^{e-1} + 0,99931 \quad (4.20)$$

L'effet lié aux sphères d'hydratation des ions dissous provoque une modification de la composition isotopique de l'eau libre dans la solution salée et par voie de conséquence influence le fractionnement à l'équilibre entre le liquide et la phase vapeur:

$$\alpha_{(S,T)} = \Gamma_{(S,T)} \alpha_{(T)} \quad (4.21)$$

Où $\Gamma_{(S,T)}$ représente le facteur de correction empiriquement déterminé, qui est fonction de la molalité et de la température de la solution ainsi que des ions dissous. On a souvent essayé de déterminer l'importance de cet effet [88–90]. L'étude la plus complète a été réalisée par Horita et al. [91] qui ont déterminé les valeurs Γ d'une solution mono saline, pour ^{18}O et ^2H , sur une large « fourchette » de température et de molalités. Pour une saumure multi saline on considère que les effets des sels se cumulent [89].

Pour prendre en compte l'effet des sels dans les équations de bilan de masse isotopique, le facteur de fractionnement à l'équilibre pour l'eau pure (α) doit être remplacé par le facteur de correction corrigé (Eq. 4.21) chaque fois qu'il se rapporte à la solution saline (eau du lac). De même, lorsqu'on utilise le bilan de masse les valeurs de δ mesurées sont nécessaires pour représenter correctement la concentration isotopique des traceurs. Pour ^{18}O la technique de mesure habituelle, basée sur la réaction d'échange entre l'eau et le CO_2 , donne des va-

leurs de $^{18}\delta$ proportionnelles à l'activité plutôt qu'à la concentration. Il est alors nécessaire d'appliquer l'équation de correction appropriée [89, 91]:

$$\Delta\delta = -\sum_i \ln \Gamma_i \quad (4.22)$$

où Γ_i est le facteur de correction pour l'ion I dans la solution.

L'effet supplémentaire lié à la salinité devient important seulement dans les derniers stades de l'évaporation, lorsque les sels dissous atteignent leur concentration de saturation et commencent à cristalliser. Certains dépôts de sel renferment de l'eau de cristallisation dont la composition isotopique peut différer de celle de la masse d'eau. Le processus de cristallisation constitue une voie supplémentaire de retrait du traceur isotopique (^{18}O ou ^2H) de la solution en train de s'évaporer (c.f. le dernier terme de l'Eq. 4.2). Les facteurs de fractionnement entre l'eau de cristallisation et la masse d'eau ont été récapitulés par Gonfiantini [79].

4.2.2. AUTRES TRACEURS POUR L'ÉTUDE DU BILAN DES LACS

Les isotopes stables de la molécule d'eau, en particulier ^{18}O , sont devenus les traceurs les plus adaptés dans la plupart des études de bilan des lacs. Toutefois, le bilan des traceurs (Eq. 4.2) est en principe valable pour toutes sortes de traceurs, à condition que l'évolution dans le temps des flux de traceur entrant ou quittant le système lacustre étudié, ainsi que l'évolution temporelle de sa concentration, soient suffisamment bien caractérisées.

4.2.2.1. Isotopes radioactifs

L'isotope radioactif de l'hydrogène, ^3H (tritium), intégré à la structure de la molécule d'eau, paraît naturellement tout indiqué pour être un traceur presque idéal de l'eau. Il a une période $T_{1/2} = 12,32$ ans et peut effectivement être mesuré dans l'eau pour de très faibles concentrations à l'aide de techniques bien établies (voir Volume I pour les détails). Par le passé, ^3H a été utilisé pour l'étude du bilan des lacs de deux façons.

- (1) ^3H introduit dans l'atmosphère par les essais thermonucléaires vers le début des années

soixante a été utilisé comme un traceur « naturel » pour étudier le bilan et l'évolution des mélanges dans les lacs. Cette approche était efficace dans les années soixante et au début des années soixante dix, lorsqu'on avait un fort contraste de concentration en ^3H entre la pluie et les autres composants du cycle de l'eau [81, 82, 92]. Actuellement, cette façon de procéder est devenue impossible, car elle nécessite des mesures sur le long terme de ^3H sur tous les principaux composants du système lacustre étudié. Néanmoins cette approche a récemment été tentée combinée à d'autres traceurs sur le lac Baïkal [93] et le lac Van [94].

- (2) ^3H artificiel a été utilisé pour tracer l'ensemble du volume d'eau du système lacustre étudié. Pour ce type de traçage, ^3H est injecté dans le lac étudié, créant ainsi un fort contraste initial entre la concentration en ^3H dans l'eau du lac et les autres composants du bilan. En observant la diminution de la concentration en ^3H de l'eau du lac en fonction du temps et connaissant les autres paramètres du système comme le volume du lac, le flux d'évaporation et l'humidité relative sur le lac, on peut en principe en déduire les flux d'entrée et de sortie du système [95]. Le système doit être suivi sur plusieurs années de manière à obtenir une précision suffisante sur les paramètres déduits. Bien que cette approche puisse être utile, en particulier pour évaluer les composants souterrains du bilan de petits lacs, elle n'est pratiquement plus utilisée à l'heure actuelle, principalement du fait des contraintes administratives pour injecter des isotopes radioactifs dans l'environnement.

On a également essayé d'utiliser d'autres traceurs radioactifs à longue période pour étudier le bilan des lacs [1]. Cependant ces tentatives ont échoué à cause de la difficulté à quantifier les pertes importantes du traceur (^{60}Co sous la forme de $\text{K}_3\text{Co}(\text{CN})_6$) par des processus autres que la décroissance radioactive. Pour ce cas également, les préoccupations actuelles vis-à-vis de l'environnement ont pratiquement stoppé les études avec ce type de traceurs.

4.2.2.2. Sels dissous

L'expression générale du bilan d'un traceur (Eq. 4.2) est également valable pour les sels dissous. C'est pourquoi, si on connaît suffisamment les compositions ioniques des différents composants du système lacustre étudié, les équations de bilan appropriées peuvent être établies pour les ions choisis. On suppose habituellement que $C_E = 0$ (aucune perte en sels pour le système au cours de l'évaporation) et, pour les systèmes salés, $C_P = 0$ (dépôts issus de la pluie suffisamment faibles pour être négligeables). Dans quelle mesure les ions choisis peuvent être considérés comme conservatifs dans le système reste la question clé pour un bilan salin des lacs. Dans de nombreux cas le chlorure constitue un bon choix mais d'autres ions majeurs comme le calcium ou le magnésium peuvent aussi être utilisés, en fonction des caractéristiques du système (voir par ex. [96, 97]). Dans les études destinées à déterminer les éléments du bilan hydrologique on devrait toujours considérer la possibilité d'une approche combinée i.e. l'utilisation simultanée de différents traceurs, par exemple ^{18}O et sels dissous, pour mieux contraindre le système étudié [98].

4.3. TRAÇAGE DU DEPLACEMENT DE L'EAU ET DES POLLUANTS DANS LES LACS ET LES RÉSERVOIRS

Comme cela a été souligné dans la partie 4.1.2, le mélange dans les lacs est contrôlé à la fois par des forces internes et des forces externes, fortement variables dans le temps et dans l'espace. Les lacs peu profonds et les mares sont généralement bien mélangés verticalement, mais peu mélangés horizontalement. Dans ces lacs, la composition isotopique de l'eau qui entre se modifie progressivement du fait de l'évaporation et de l'échange avec la vapeur atmosphérique. Dans les lacs profonds, le mélange horizontal dans la couche supérieure (épilimnion) est généralement plus rapide du fait de l'agitation provoquée par le vent. Le taux de mélange décroît de manière substantielle avec la profondeur; on a pu montrer que dans l'épilimnion le coefficient de diffusion horizontale due aux remous est typiquement deux fois plus élevé qu'au niveau de la thermocline et dans l'hypolimnion [99]. Le mélange vertical dans les lacs profonds est plutôt lent, à l'exception de la période

de renversement. La stratification verticale densitaire liée à la température et/ou la salinité constitue une barrière efficace, qui gêne le transport de masse entre l'épilimnion et l'hypolimnion. Dans les systèmes lacustres constamment stratifiés ou très profonds, l'eau peut stationner dans l'hypolimnion pendant de longues périodes.

4.3.1. QUANTIFICATION DES TAUX DE REPARTITION DANS LES LACS PROFONDS

Les études de la dynamique de circulation dans les lacs sont conduites non seulement par pur intérêt scientifique, mais également pour des problèmes pratiques. En particulier pour les grands systèmes lacustres, qui constituent une précieuse ressource en eau potable, souvent exploitée de manière intensive, on doit se poser la question de savoir avec quelle vitesse les polluants de diverse nature rejetés dans les couches superficielles vont se répartir sur la colonne d'eau.

La quantification du mélange vertical dans les grands lacs profonds se fait généralement en résolvant les équations appropriées du bilan de masse décrivant le système étudié dans le cadre du modèle conceptuel choisi. Dans le cas le plus simple cela peut être un modèle à deux boîtes dans lequel l'épilimnion et l'hypolimnion sont traités comme des réservoirs bien mélangés, reliés par des flux d'échange. Pour résoudre les équations de bilan de masse et quantifier les flux d'échanges entre les parties superficielles et profondes du système étudié, plusieurs traceurs peuvent être utilisés simultanément, en fonction de sa complexité et des données disponibles. Par exemple, Peeters et al. [93] ont utilisé quatre traceurs (CFC-11, CFC-12, ^3H et ^3He) pour quantifier le renouvellement des eaux profondes du lac Baïkal, le plus grand et le plus profond lac du monde. Pour ce cas, un modèle à six boîtes a été utilisé. Pour les modèles à boîtes, le temps de résidence moyen de l'eau dans la couche profonde peut être calculé en divisant le volume de cette couche par le flux total d'échange correspondant avec la couche superficielle.

Une autre façon de calculer le degré de mélange vertical consiste à calculer l'âge d'un niveau d'eau donné en utilisant ^3H et son produit fils, ^3He [100, 101]. Cet âge est calculé en faisant l'hypothèse que tout l' ^3He en excès (au dessus de la valeur

d'équilibre avec l'atmosphère) dans un volume d'eau donné est issu de la décroissance radioactive de ^3H . Si un volume d'eau donné n'est pas influencé par un mélange avec une eau d'âge différent, la relation entre sa concentration en ^3He et ^3H (âge hélium/tritium, τ_{He}) définit le temps (âge) qui s'est écoulé depuis le dernier contact avec l'atmosphère. Ceci peut s'exprimer par l'équation suivante:

$$\tau_{\text{He}} = \frac{1}{\lambda} \ln \left(1 + \frac{^3\text{He}_T}{^3\text{H}} \right) \quad (4.23)$$

Où $^3\text{He}_T$ est la concentration en ^3He triogénique (i.e. le ^3He mesuré moins la concentration d'équilibre atmosphérique), ^3H est la concentration mesurée en ^3H et λ représente la constante radioactive de ^3H ($\lambda = 0,05626 \text{ yr}^{-1}$, rapporté à une période de 12,32 a).

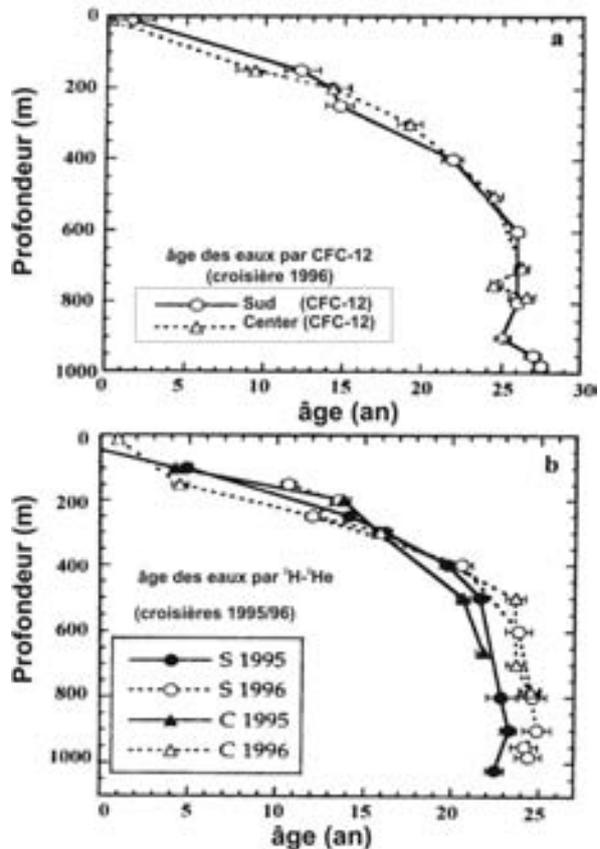


Fig. 4.7. Distribution verticale des âges apparents de l'eau de la mer Caspienne, à partir de (a) les concentrations en fréon et (b) les rapports ^3H - ^3He . Les données sont relatives à deux bassins majeurs du système (Bassins sud et Centre) et à deux campagnes d'échantillonnage consécutives en septembre 1995 et 1996 (102, 103).

L'âge d'un volume d'eau peut également être obtenu en comparant les concentrations en fréons (CFC-11 et CFC-12) mesurés dans l'eau, connaissant l'historique de leur séjour dans l'atmosphère (voir par ex. [104–108]).

La Fig. 4.7 montre la structure verticale des âges obtenus à partir de $^3\text{H} - ^3\text{He}$ et du fréon sur la Mer Caspienne [102, 103]. La mer Caspienne est la plus grande étendue d'eau continentale du monde avec une surface de 379 000 km², un bassin versant d'environ 3,5 millions de km², et un volume de 78 000 km³. Les âges $^3\text{H} - ^3\text{He}$ (Fig. 4.7b) obtenus pour les deux bassins majeurs du système (Sud et Centre) montrent la même structure verticale caractérisée par un accroissement progressif des âges jusqu'à environ 600 m suivi par un âge grossièrement constant d'environ 20 à 25 ans dans les couches les plus profondes. Il est intéressant de noter qu'on observe clairement un vieillissement des masses d'eau profondes si on compare les données de 1995 et 1996. La distribution des âges obtenue à partir des données du fréon (Fig. 4.7a) est pratiquement identique. Le temps de résidence moyen calculé de l'eau profonde donne des taux d'échange d'environ 7% par an pour chacun des deux bassins [103].

4.3.2. MISE EN EVIDENCE DES FUITES SUR LES BARRAGES ET LES RESERVOIRS DE SURFACE

La modification caractéristique de la composition isotopique d'un volume d'eau soumis à l'évaporation (cf. Fig. 4.2) offre la possibilité de distinguer une eau souterraine rechargée sous des conditions spécifiques et des eaux ayant subi l'évaporation. Cette distinction devient évidente sur un graphe $^{2}\delta$ versus $^{18}\delta$. Les eaux évaporées se situent en dessous de la droite météorique globale (locale). Cet outil simple est d'un grand intérêt pratique pour les études relatives aux fuites des barrages et des réservoirs. Les écoulements et les fuites que l'on observe à l'aval des barrages présentent toujours un risque potentiel pour ces gros ouvrages de génie civil. Dans ce contexte on doit se poser la question de savoir si un écoulement (source) véhicule de l'eau en provenance du réservoir ou s'il est une simple manifestation du système hydro(géo)logique local. L'identification de la première hypothèse nécessite souvent des mesures de génie civil très coûteuses pour localiser la fuite sur l'ouvrage.

La Fig. 4.8 présente les résultats d'une étude réalisée dans le secteur Nord Ouest du Brésil, conduite avec l'objectif d'identifier l'origine des fuites sous un dyke construit en relation avec la construction d'une centrale hydroélectrique [109]. Plusieurs

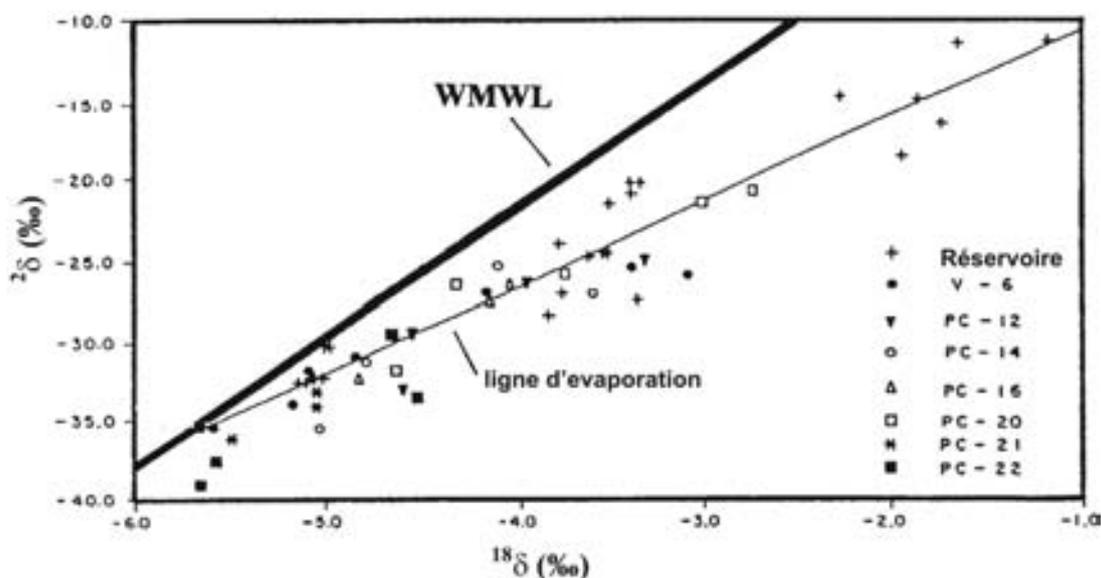


Fig. 4.8. Composition en isotopes stables de l'eau du réservoir et de sept puits d'observation situés à proximité d'une digue construite pour une centrale hydroélectrique dans le secteur Nord Ouest du Brésil (d'après [109] modifié.).

traceurs ont été utilisés simultanément (traceur fluorescents, ^3H artificiel, isotopes stables). Dans la mesure où le volume du réservoir a évolué de manière significative avec la saison (remplissage durant la période pluvieuse et assèchement progressif durant la saison sèche), la composition isotopique de l'eau du réservoir a aussi évolué. Cette évolution temporelle de la valeur δ de l'eau du réservoir a pu être suivie sur plusieurs puits d'observation situés derrière le dyke, fournissant ainsi en plus l'opportunité d'évaluer le temps de transit moyen de l'eau entre le réservoir et les points d'observation.

Dans quelques cas, l'eau en provenance d'une retenue peut être différenciée des infiltrations locales en utilisant le ^3H de l'environnement et/ou le $^{13}\delta$ du carbone inorganique dissous (CID, i.e. $\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$ dissous). Du fait de l'échange avec le CO_2 atmosphérique (voir Volume I) et de l'activité biologique dans le réservoir (production de phytoplancton avec un fractionnement $^{13}\epsilon$ matière organique par rapport à $\text{HCO}_3^- \approx -23\text{‰}$), le $^{13}\delta$ du CID est généralement significativement plus élevé que celui de la rivière et des eaux souterraines locales. Dans les fuites, des valeurs en ^3H significativement plus faibles ou plus fortes comparées aux valeurs caractéristiques du réservoir, peuvent également suggérer une origine différente de l'eau. La composition chimique de l'eau peut aussi fournir un lot de paramètres complémentaires pour la comparaison. Quelquefois, l'utilisation de traceurs colorés (Rhodamine WT) s'avère efficace. Dans tous les cas, il faut essayer d'utiliser, autant que possible, le maximum de traceurs.

Souvent, les sources apparaissant à l'aval d'un réservoir récemment rempli ne représentent pas réellement une fuite à travers le barrage ou les fondations, mais sont dues à l'augmentation de la pression hydrostatique qui comprime l'eau plus ancienne contenue dans les sédiments sous jacents. Les isotopes de l'environnement, stables ou radioactifs peuvent être très utiles pour identifier l'origine de ces venues d'eau au voisinage du nouveau réservoir.

La mise en place d'un traçage pour l'étude d'une fuite sur un barrage doit comprendre un examen des points d'eau au voisinage du barrage de manière à caractériser de manière complète la variabilité spatiale des caractéristiques isotopiques des

eaux souterraines (sources, forages, piézomètres). Si nécessaire, une station (s) météorologique doit être installée sur le secteur de manière à récupérer les précipitations mensuelles et caractériser sa composition isotopique. Plusieurs campagnes d'échantillonnage, y compris sur la retenue, doivent être réalisées au cours des saisons opposées pour quantifier la variation temporelle des caractéristiques chimiques et isotopiques des eaux du réservoir et du système souterrain local. On peut trouver des exemples récents de traçages relatifs aux fuites des barrages dans un mémoire AIEA [110].

4.3.3. QUANTIFICATION DES INTERACTIONS EAU DU LAC – EAU SOUTERRAINE

Il est souvent intéressant de déterminer l'importance de l'interaction entre un lac et les eaux souterraines voisines. Ceci peut se faire en délimitant la zone de mélange à l'aval du lac qui traduit le mélange entre la recharge locale et l'écoulement du lac. La caractérisation convenable de la zone de mélange est particulièrement importante pour les aquifères que l'on veut exploiter pour l'alimentation en eau. Dans ce cas, la vulnérabilité des puits à une pollution accidentelle des eaux du lac doit être évaluée. Pour cela, les paramètres physico-chimiques de l'eau du lac (par ex. conductivité, température) ne peuvent pas être utilisés seuls, car ils sont généralement insuffisamment conservés à l'aval dans l'aquifère.

L'enrichissement en isotope lourd dans les lacs peut être substantiel, en fonction des paramètres climatiques et hydrologiques du système. La différence entre la composition isotopique du flux d'entrée et l'eau du lac peut parfois atteindre 10‰ pour $^{18}\delta$ (cf. Fig. 4.2). Dans ce cas l'eau qui pénètre dans les systèmes hydrogéologiques peut facilement être distinguée de l'infiltration locale. Connaissant la composition isotopique des deux pôles (eau du lac et eau souterraine locale), on peut calculer le pourcentage d'eau du lac dans les puits situés à l'aval du lac. La Fig. 4.9. illustre l'utilisation de l'enrichissement isotopique pour délimiter la zone de mélange dans le système aquifère voisin, dans le cas de petits lacs de dragage en Autriche [76]. L'influence du lac a pu être identifiée plusieurs kilomètres à l'aval.

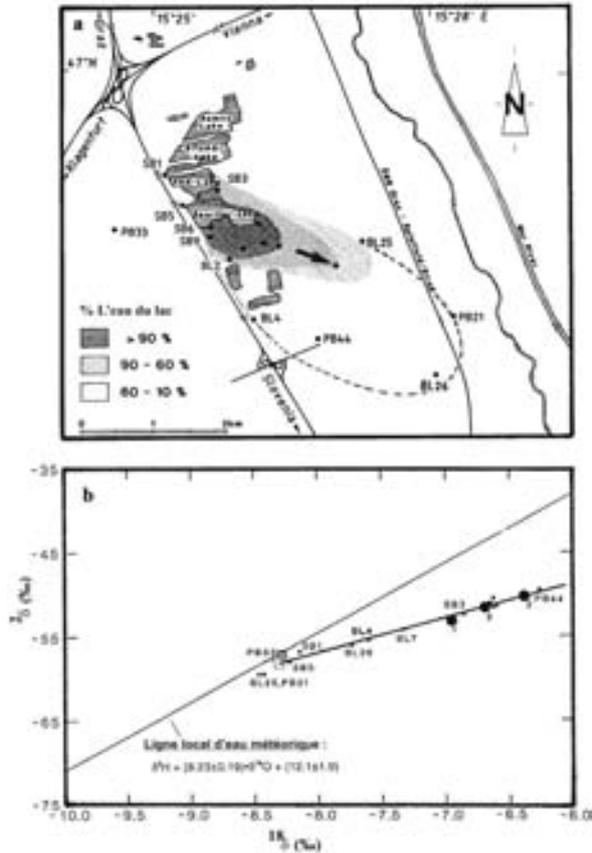


Fig. 4.9. Utilisation de l'enrichissement en isotopes stables de l'eau du lac pour délimiter la zone de mélange dans le système aquifère voisin, sur un groupe de petits lacs créés par dragage en Autriche. (a) carte schématique montrant la zone de mélange entre l'eau des lacs et les eaux souterraines locales, délimitée à partir de données isotopiques. (b) Diagramme ($^{18}\delta$, $^{2}\delta$) pour le système lacustre étudié. Les points marqués (1,2,3) représentent la composition isotopique moyenne de trois lacs consécutifs (lacs Samitz, Stuag et FKK-Sportler) (d'après [76], modifié).

Le développement d'un panache marqué en isotope stable à l'aval d'un lac donne également une possibilité de calibration de l'écoulement souterrain et du transport de soluté. En utilisant conjointement des modèles d'écoulement et de transport pour le processus de calibration, les paramètres supposés du modèle d'écoulement peuvent être vérifiés; on améliore ainsi la qualité des résultats du modèle d'écoulement [111–113]. Dans les cas

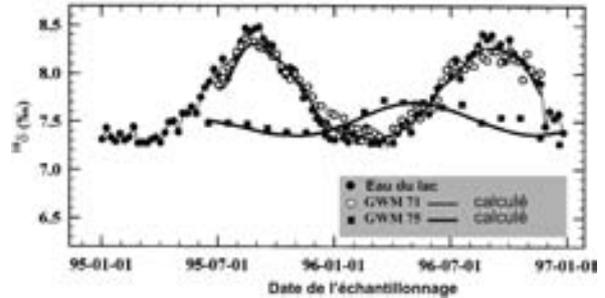


Fig. 4.10. Propagation vers l'aval des variations en $^{18}\delta$ de l'eau d'un lac dans l'aquifère adjacent. Les valeurs calculées sur les puits d'observation ont été obtenues en utilisant un modèle à paramètres globaux (d'après [111], modifié).

où l'écoulement et la composition isotopique de l'eau du lac peuvent être considérés constants dans le temps, le nuage sera proche d'une configuration régime permanent. Le temps nécessaire pour atteindre le régime permanent dépend de l'écoulement supposé, des paramètres de transport et de l'endroit concerné dans l'aquifère. C'est généralement le cas pour la plupart des systèmes naturels, à l'exception des lacs de dragage récemment creusés. Cependant, les fluctuations saisonnières des flux d'entrée et de sortie, ainsi que les variations de la composition isotopique de l'eau du lac vont perturber le nuage. Le signal isotopique saisonnier de l'eau du lac se propage à l'aval et peut être utilisé comme un moyen supplémentaire pour calibrer le modèle d'écoulement. La Fig. 4.10 montre un exemple d'une telle étude réalisée sur un petit lac en Allemagne [111]. Des variations saisonnières en $^{18}\delta$ de l'eau du lac, atteignant environ 1,2‰ dans le système étudié, ont été suivies dans un puits de pompage à environ une centaine de mètres du rivage du lac. Les auteurs ont utilisé une modélisation à paramètres globaux pour déterminer la vitesse et la proportion d'eau du lac dans les puits de pompage situés à proximité. Ils ont aussi montré qu'en n'utilisant pas les données isotopiques, il était possible de calibrer le modèle numérique avec une absence totale d'eau du lac dans les puits de pompage.

5. REPONSE DES SYSTEMES HYDROLOGIQUES AUX CHANGEMENTS CLIMATIQUES

Parmi les problèmes relatifs à l'influence de l'action de l'homme sur le climat, la prévision du réchauffement global, lié à l'augmentation des gaz à effet de serre dans l'atmosphère, est l'un des plus importants; il aura une influence sur le cycle de l'eau aussi bien à l'échelle régionale que locale. Les systèmes hydrologiques de surface devraient être particulièrement affectés par les changements climatiques. Du fait du lien étroit entre la composition isotopique des précipitations et les paramètres climatiques, on peut s'attendre à ce que les fluctuations à long terme des caractéristiques régionales des précipitations, induites par les changements climatiques, se répercutent sur les systèmes hydrologiques superficiels, fournissant un signal précoce sur le sens et l'amplitude possible de ces changements.

5.1. IMPACT DES CHANGEMENTS CLIMATIQUES SUR LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DES PRECIPITATIONS

Les données récupérées ces quelques dernières dizaines d'année, principalement grâce au réseau global AIEA/OMs (GNIP), fournissent une image assez détaillée de la variabilité spatiale et temporelle de la composition isotopique des eaux météoriques à travers le monde [114]. Cette variabilité apparaît contrôlée par de nombreux facteurs reliés entre eux, comme la température de l'air, l'humidité relative de l'atmosphère, la quantité de précipitations, la latitude, la distance à la côte et l'altitude de la région en question par rapport au niveau de la mer (voir Volume II de cette série). Il est aussi devenu clair que, comme beaucoup d'autres propriétés atmosphériques, la composition isotopique de la vapeur, et par conséquent, des précipitations montre des variations temporelles couvrant un large spectre.

On a démontré que les variations spatiales et temporelles en $^2\delta$ et $^{18}\delta$ des eaux météoriques avaient pour origine les effets du fractionnement isotopique accompagnant l'évaporation sur les océans et la condensation au cours du transport atmosphérique de la vapeur. On s'est également aperçu que la composition isotopique des précipitations

locales, en particulier aux moyennes et hautes latitudes, est contrôlée par des processus d'échelle régionale comme:

- (1) Les conditions d'évaporation sur la région d'origine de la vapeur atmosphérique et
- (2) Les tendances moyennes de transport de la vapeur d'eau sur les continents et l'histoire des processus de formation de la pluie dans les masses d'air, qui en résultent [8, 9, 115–118].

Le lien entre la composition isotopique des précipitations et les changements climatiques à une échelle de temps dépassant les enregistrements expérimentaux, peut être étudié de deux façons:

- (1) En utilisant les Modèles de Circulation Globale (MsCG) qui simulent les modifications isotopiques dans le cycle de l'eau provoqués par les mouvements climatiques majeurs [119–122], et
- (2) En explorant les archives environnementales pour lesquelles les variations des rapports isotopiques $^2\text{H}/^1\text{H}$ et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et des paramètres climatiques (par ex. température) sont enregistrés de manière indépendante. Dans la plupart des cas, les systèmes hydrologiques superficiels constituent un stade intermédiaire entre les précipitations et l'archive utilisée, comme les sédiments lacustres, l'eau souterraine ou la matière organique.

5.2. CHANGEMENTS CLIMATIQUES DE LA FONCTION ENTRÉE

Comme on le souligne dans la partie 1.3, la relation apparente entre la composition isotopique des précipitations et les eaux de surface et souterraine nouvellement formées dans un secteur donné est issue d'une profusion (déploiement ?) assez complexes de processus sélectifs globalement appelés: *effet isotopique de bassin versant*. Pour des échelles de temps adaptées aux mouvements climatiques on peut considérer plusieurs mécanismes susceptibles de modifier la signature isotopique moyenne de la pluie après qu'elle ait atteint le système sol -plantes. Pour les moyennes latitudes,

un changement associé à la sélection saisonnière de la pluie, sera probablement l'un des plus importants. Dans la mesure où sous les moyennes latitudes à la fois $^{18}\delta$ et $^2\delta$ montrent des fluctuations saisonnières importantes, les modifications liées au climat de la contribution relative des précipitations d'hiver et d'été aux eaux souterraines récentes peuvent conduire à de substantielles modifications de leurs caractéristiques isotopiques moyennes. Les taux d'infiltration différents en hiver et en été peuvent résulter soit de modifications de la saisonnalité des précipitations et/ou de la température, soit d'une évolution de la couverture végétale liée au climat (par ex. transition de la toundra à la forêt ou de la forêt à la savane). Ces effets se surimposent à l'effet climatique sur les précipitations régionales.

La Fig. 5.1 montre des séries temporelles des valeurs de $^{18}\delta$ pour le Danube à Ulm (Allemagne) et Vienne (Autriche), pour la période 1969–1994 [33]. Ces données sont comparées aux enregistrements de $^{18}\delta$ dans les précipitations, disponibles dans le District de Vienne. La saisonnalité distincte en $^{18}\delta$ du Danube, avec les valeurs les plus négatives à la fin du printemps et en été, est due à la fonte des neiges et des glaces dans les Alpes. Il est intéressant de noter que les modifications à long terme de la composition isotopique des précipitations sur le continent européen, visible sur

les données de Vienne, se transmettent avec une année de retard sur le bassin versant du Danube, sans perte substantielle (cf. Fig. 5.1b).

5.3. CHANGEMENTS CLIMATIQUES ENREGISTRÉS DANS LES SEDIMENTS LACUSTRES

Les sédiments lacustres font partie des matériaux continentaux parmi les plus performants pour les reconstitutions climatiques [123]. Ils peuvent fournir des archives à haute résolution, relativement continues des changements climatiques de la fin du Pléistocène et de l'Holocène. Les sédiments lacustres contiennent souvent des carbonates authigènes et des coquilles fossiles dont la composition isotopique est essentiellement contrôlée par celle de l'eau du lac et la température. Si on considère la discussion précédente, il est clair que $^{18}\delta$ et $^2\delta$ des lacs ouverts, situés aux moyennes latitudes et caractérisés par un renouvellement relativement rapide, répondent principalement aux changements de la composition isotopique des précipitations au dessus du bassin lacustre, qui est elle-même dépendante de la température. En conséquence, les périodes de climat froids et de climat doux sont indiquées par les valeurs en $\delta^{18}\text{O}$ minima et maxima des dépôts de calcite (par ex. [124, 125]). Pour les lacs fermés, la composition isotopique de l'eau est principalement déterminée par l'évapora-

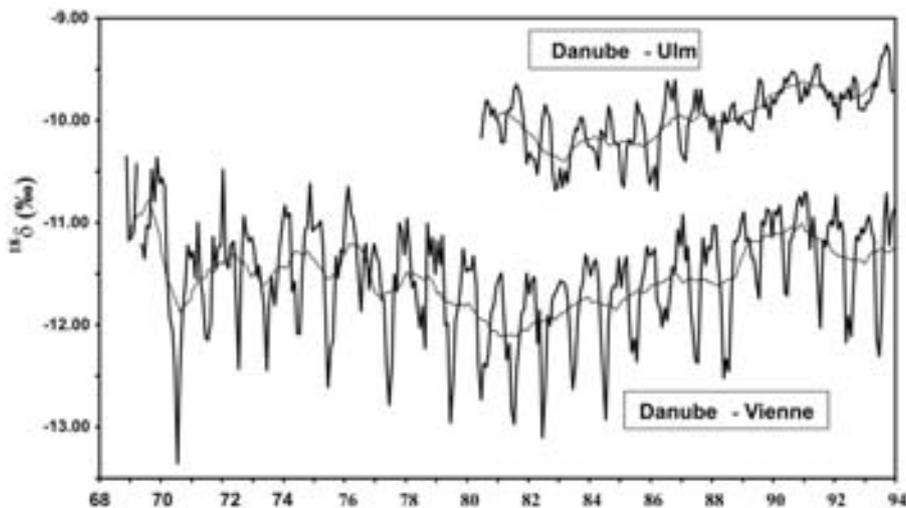


Fig. 5.1. Valeurs du $^{18}\delta$ sur le Danube à Ulm (Allemagne) et Vienne (Autriche), pour la période 1969-1994. Comparaison des courbes de tendance à long terme, exprimées en déviation des données $^{18}\delta$ lissées à partir de la moyenne à long terme pour le Danube et les précipitations à Vienne. Les deux sont décalés d'une année (d'après [33], modifié).

tion et l'échange avec la vapeur atmosphérique; les périodes sèches, généralement caractérisées par une augmentation du rapport évaporation sur flux d'alimentation, sont marquées par des fortes valeurs en $^{18}\delta$. Sous les tropiques, le $^{18}\delta$ de la calcite authigène déposée dans les lacs reflète en général le niveau d'enrichissement isotopique de l'eau du lac, lui-même relié au temps de résidence de l'eau dans un système lacustre donné. Par conséquent, $^{18}\delta$ reflète alors surtout les modifications du régime des précipitations. Dans les régions sous régime de mousson la composition isotopique des précipitations est principalement liée à la quantité de précipitation, et par conséquent, à l'intensité de la circulation de la mousson. Les valeurs $^{18}\delta$ et $^{2}\delta$ des précipitations anciennes conservées dans les différentes archives continentales de telles régions peuvent alors fournir une importante information sur l'étendue et l'intensité des systèmes de mousson majeurs dans le passé (par ex. [126, 127]).

Les archives lacustres qui contiennent des sédiments annuellement stratifiés sont particulièrement importantes pour les reconstitutions climatiques à haute résolution sur le continent. Dans certains lacs les variations saisonnières de sédimentation peuvent conduire à la formation

de varves, qui fournissent alors une chronologie des témoins climatiques préservés dans les sédiments, tels que les pollens et les isotopes stables de la matière organique et des isotopes stables. Dans la plupart des cas ces échelles de temps sont relatives, i.e. elles ne sont pas calées sur une échelle fixe, bien qu'elles puissent fournir une résolution annuelle pour différentes périodes. La calibration absolue de ces chronologies relative est possible seulement dans quelques rares cas, par exemple grâce à la datation ^{14}C des macro fossiles terrestres conservés dans ces sédiments. (par ex. [125, 128, 129]).

Toute tentative de quantification des informations paléoclimatiques obtenues à partir des enregistrements isotopiques conservés dans les sédiments lacustres devrait inclure la caractérisation complète du système lacustre actuel à partir duquel ces données sont récupérées. Un tel travail de calibration, comprenant un bilan hydrologique et la dynamique du système étudié, aideront à quantifier le rôle des différents facteurs conduisant à la formation ou la préservation du signal isotopique dans les archives lacustres, y compris l'«effet bassin versant».

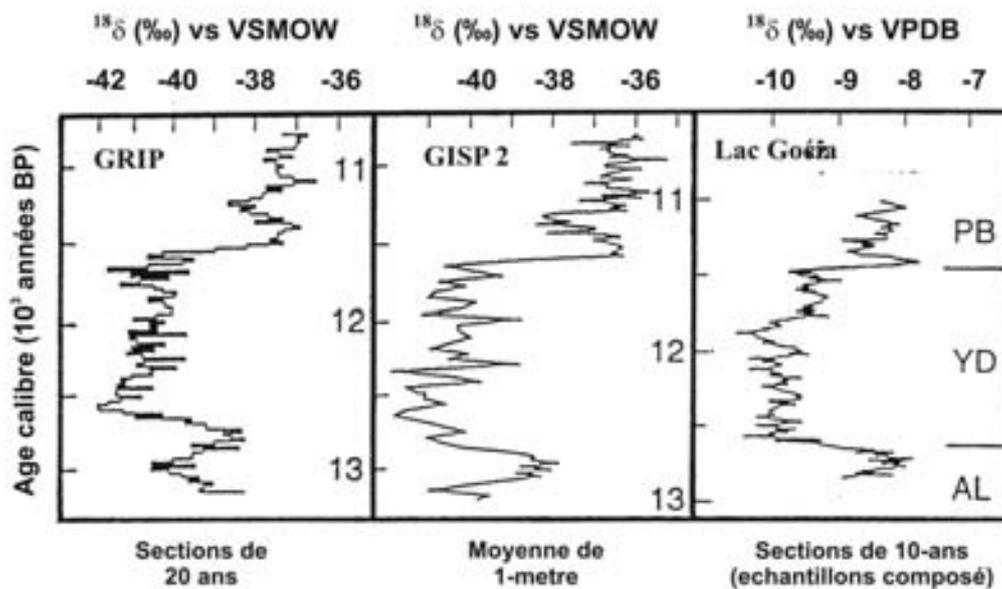


Fig. 5.2. Episode froid des « Younger Dryas », enregistré par les données $^{18}\delta$ des échantillons de glace carottés de GISP 2 et GRIP récupérés sur la partie sommitale de la calotte glaciaire du Groenland et $^{18}\delta$ du carbonate authigène déposé dans le lac Gosciąz, Pologne Centrale (d'après [130], modifié).

REFERENCES

- [1] ZUBER, A., On the environmental isotope method for determining the water balance components of some lakes, *J. Hydrol.* **61** (1983) 409–427.
- [2] COPLEN, T.B., New guidelines for reporting stable hydrogen, carbon and oxygen isotope-ratio data, *Geochim. Cosmochim. Acta* **60** (1996) 3359–3360.
- [3] DE WIT, J.C., VAN DER STRAATEN, C.M., MOOK, W.G., Determination of the absolute D/H ratio of VSMOW and SLAP, *Geostandards Newsletters* **4** (1980) 33–36.
- [4] BAERTSCHI, P., Absolute ^{18}O content of Standard Mean Ocean Water, *Earth Planet. Sci. Lett.* **31** (1976) 341–344.
- [5] CRAIG, H., Standards for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters, *Science* **133** (1961) 1833–1834.
- [6] CRAIG, H., Isotopic variations in meteoric waters, *Science* **133** (1961) 1702–1703.
- [7] MERLIVAT, L., CONTIAC, M., Study of mass transfer at the air-water interface by an isotopic method, *J. Geophys. Res.* **80** (1975) 3455–3464.
- [8] MERLIVAT, L., JOUZEL, J., Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation, *J. Geophys. Res.* **84** (1979) 5029–5033.
- [9] CRAIG, H., GORDON, L.I., “Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and marine atmosphere”, *Stable Isotopes in Oceanographic Studies and Paleo-Temperatures* (E. TONGIORGI, Ed.), Pisa, Lab. Geol. Nucl. (1965) 9–130.
- [10] GAT, J.R., Oxygen and hydrogen isotopes in the hydrological cycle, *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.* **24** (1996) 225–262.
- [11] MERLIVAT, L., Molecular diffusivities of H_2^{16}O , HD^{16}O , and H_2^{18}O in gases, *J. Chem. Phys.* **69** (1978) 2864–2871.
- [12] VOGT, H.J., Isotopentrennung bei der Verdunstung von Wasser, Thesis, Institute of Environmental Physics, University of Heidelberg (1978).
- [13] Majoube, M., Fractionnement en oxygène-18 et en deuterium entre l’eau et la vapeur, *J. Chim. Phys.* **68** (1971) 1423–1436.
- [14] HORITA, J., WESOLOWSKI, D.J., Liquid-vapor fractionation of oxygen and hydrogen isotopes of water from the freezing to the critical temperature, *Geochim. Cosmochim. Acta* **58** (1994) 3425–3437.
- [15] WARD, A.D., ELLIOT, W.J., *Environmental Hydrology*, CRC Lewis Publishers (1995).
- [16] SCHOCH-FISCHER, H., ROZANSKI, K., JACOB, H., SONNTAG, C., JOUZEL, J., ÖSTLUND, G., GEYH, M.A., “Hydrometeorological factors controlling the time variation of D, ^{18}O and ^3H in atmospheric water vapour and precipitation in the northern westwind belt”, *Isotope Hydrology 1983, Proc. IAEA Conf., Vienna* (1984) 3–31.
- [17] JACOB, H., SONNTAG, C., An 8-year record of the seasonal variations of ^2H and ^{18}O in atmospheric water vapour and precipitation at Heidelberg, Germany, *Tellus* **43B** (1991) 291–300.
- [18] GAT, J.R., TZUR, Y., “Modification of the isotopic composition of rainfall by processes which occur before groundwater recharge”, *Proc. IAEA Symp. on Isotope Hydrology, IAEA, Vienna* (1967) 49–60.
- [19] GAT, J.R., LISTER, G.S., The catchment effect on the isotopic composition of lake waters; its importance in palaeolimnological interpretations, *Paläoklimaforschung* **15** (1995) 1–15.
- [20] NIR, A., LEWIS, S., On tracer theory in geophysical systems in the steady and nonsteady state I., *Tellus* **27** (1975) 372–383.
- [21] ZUBER, A., “Mathematical models for the interpretation of environmental radioisotopes in groundwater systems”, *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, (FRITZ, P., FONTES, J.Ch. Eds), Vol. 2, The Terrestrial Environment B., Elsevier Publ. Comp. (1986) 1–55.
- [22] BERNER, E.K., BERNER, R.A., *The Global Water Cycle: Geochemistry and Environment*, Prentice Hall, Inc. (1987).
- [23] SIMPSON, H.J., CANE, M.A., HERCZEG, A.L., ZEBIAK, S.E., SIMPSON, J.F., Annual river discharge in South-eastern Australia related to El Nino-Southern Oscillation forecasts of sea surface temperatures. *Water Resour. Res.* **29** 11 (1993) 3671–3680.

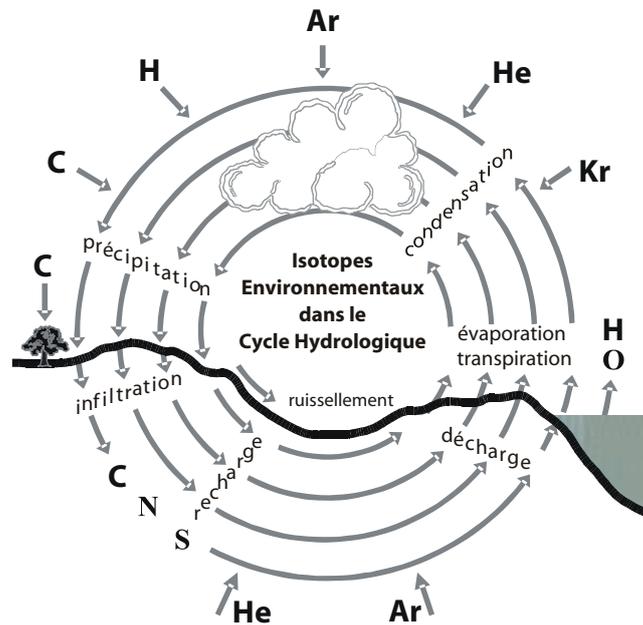
- [24] ELTAHIR, E.A.B., El Niño and the natural variability in the flow of the Nile river, *Water Resour. Res.* **32** 1 (1996) 131–137.
- [25] AMARASEKERA, N.A., LEE, R.F., WILLIAMS, E.R., ELTAHIR, E.A.B., ENSO and the natural variability in the flow of tropical rivers, *J. Hydrol.* **200** (1997) 24–39.
- [26] GARRELS, R.M., MACKENZIE, F.T., HUNT, C., Chemical cycles and the global environment, Kaufmann, Inc. (1975).
- [27] GAILLARDET, J., DUPRÉ, B., LOUVAT, P., ALLÈGRE, C.J., Global silicate weathering and CO₂ consumption rates deduced from the chemistry of large rivers, *Chem. Geol.* **159** (1999) 3–30.
- [28] SIMPSON, H.J., HERCZEG, A.L., Stable isotopes as an indicator of evaporation in the River Murray, Australia, *Water Res. Resour.*, **27** (1991) 1925–1935.
- [29] VRBKA, P., JACOB, H., FROEHLICH, K., SALIH, M., Identification of groundwater recharge sources in northern Sudan by environmental isotopes, *J. Environ. Hydrol.* **1** 4 (1993) 98–125.
- [30] MCKENNA, S.A., INGRAHAM, N.L., JACOBSON, R.L., COCHRAN, G.F., A stable isotopic study of bank storage mechanisms in the Truckee River Basin, *J. Hydrol.* **134** (1992) 203–219.
- [31] MOOK, W.G., The oxygen-18 content of rivers, *Mitt. Geol.-Paläont. Inst. Univ. Hamburg, SCOPE/UNEP Sonderband* **52** (1982) 565–570.
- [32] MOOK, W.G., “Stable carbon and oxygen isotopes of natural waters in the Netherlands”, *Proc. Isotope Hydrology, IAEA, Vienna* (1970) 163–189.
- [33] RANK, D., ADLER, A., ARAGUÁS-ARAGUÁS, L., FROEHLICH, K., ROZANSKI, K., STICHLER, W., “Hydrological parameters and climatic signals derived from long term tritium and stable isotope time series of the river Danube”, *Isotope Techniques in the Study of Environmental Change, International Atomic Energy Agency, Vienna* (1998) 191–205.
- [34] SCHOTTERER, U., FROEHLICH, K., STICHLER, W., TRIMBORN, P., “Temporal variation of ¹⁸O and deuterium excess in precipitation, river and spring waters in Alpine regions of Switzerland”, *Isotope Techniques in the Study of Past and Current Environmental Changes in the Hydrosphere and the Atmosphere, Proc. IAEA Symp., Vienna* (1993) 53–64.
- [35] BUHL, D. NEUSER, R.D., RICHTER, D.K., RIEDEL, D., ROBERTS, B., STRAUSS, H., VEIZER, J., Nature and nurture: environmental isotope story of the Rhine River, *Naturwissenschaften* **78** (1991) 337 – 346.
- [36] STICHLER, W., HERRMANN, A., Verwendung von Sauerstoff-18-Messungen für hydrologische Bilanzierungen, *Deutsche Gewässerkundliche Mitt.* **22** 1 (1978) 9–13.
- [37] MOOK, W.G., GROENEVELD, D.J., BROUWEN, A.E., VAN GANSWIJK, A.J., “Analysis of a runoff hydrograph by means of natural ¹⁸O”, *Proc. Isotope Techniques in Groundwater Hydrology, IAEA, Vienna* (1974) 145–153.
- [38] MALOSZEWSKI, P., RAUERT, W., STICHLER, W., HERRMANN, A., Application of flow models in an Alpine catchment area using tritium and deuterium, *J. Hydrol.* **66** (1983) 319–330.
- [39] RAMSPACHER, P., ZOJER, H., FRÖHLICH, K., STICHLER, W., “The recharge of late springs from a carbonate aquifer near Innsbruck, applying environmental tracers”, *Tracer Hydrolog, Balkema, Rotterdam* (1992) 251–257.
- [40] BURGMAN, J.O., CALLES, B., WESTMAN, F., “Conclusions from a ten-year study of the oxygen-18 in precipitation and runoff in Sweden”, *Isotope Techniques in Water Resources Development, Proc. IAEA Symp., Vienna* (1987) 579–590.
- [41] BEGEMANN, F., LIBBY, W.F., Continental water balance, groundwater inventory and storage times, surface ocean mixing rates and world-wide water circulation patterns from cosmic ray and bomb tritium, *Geochim. Cosmochim. Acta* **12** (1957) 277–296.
- [42] MICHEL, R.L., Residence times in river basins as determined by analysis of long-term tritium records, *J. Hydrol.* **130** (1992) 367–378.
- [43] WEISS, W., ROETHER, W., Der Tritiumabfluss des Rheins 1961–1973, *Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen* **19** (1975) 1–5.
- [44] ESSER, N., Bombtritium — Zeitverhalten seit 1963 im Abfluss mitteleuropäischer Flüsse und kleiner hydrologischer Systeme, PhD thesis, University of Heidelberg, Germany (1980).
- [45] YURTSEVER, Y., “Use of environmental tritium to study catchment dynamics: case study from the Danube River basin”, *Integrated Methods in Catchment Hydrology — Tracer, Remote Sensing and*

- New Hydrometric Techniques (LEIBUNDGUT, C., MCDONNELL, J., SCHULTZ, G., Eds.), IAHS Publication No. 258 (1999) 167–174.
- [46] MOOK, W.G., TAN, F.C., “Stable carbon isotopes in rivers and estuaries”, *Biogeochemistry of Major World Rivers* (Degens, E.T., Kemoe, S., Richey, J.E., Eds.), SCOPE Volume, John Wiley & Sons, London, New York (1991) 245–264.
- [47] AUCOUR, A.-M., SHEPPARD, S.M.F., GUYOMAR, O., WATTELET, J., Use of ^{13}C to trace origin and cycling of inorganic carbon in the Rhône river system, *Chem. Geol.* **159** (1999) 87–105.
- [48] YANG, C., TELMER, K., VEIZER, J., Chemical dynamics of the St. Lawrence riverine system: $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{34}\text{S}$ and dissolved $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, *Geochim. Cosmochim. Acta* **60** (1996) 851–866.
- [49] NÉGREL, P., LACHASSAGNE, P., *Geochemistry of the Maroni River (French Guiana) during low water stage: implications for water-rock interaction and groundwater characteristics*, *J. Hydrol.* **237** (2000) 212–233.
- [50] EPSTEIN, S., MAYEDA, T. Variations of O^{18} content of waters from natural sources, *Geochim. Cosmochim. Acta* **4** (1953) 213–224.
- [51] ANATI, D.A., GAT, J.R., “Restricted marine basins and marginal sea environments”, *Handbook of Environmental Isotope geochemistry*, Vol. 3, The Marine Environment A. (FRITZ, P., FONTES, J. Ch., Eds.), Elsevier (1989) 29–73.
- [52] FERROSKI, V.I., BREZGUNOV, V.S., *Handbook of Environmental Isotope geochemistry*, Vol. 2, The Terrestrial Environment B. (FRITZ, P., FONTES, J. Ch., Eds.), Elsevier, Amsterdam, New York (1989) 1–27.
- [53] REDFIELD, A., FRIEDMAN, I., “Factors affecting the distribution of deuterium in ocean”, *Symposium on Marine Geochemistry*, Univ. Rhode Isl. Occas. Publ. **3** (1965) 149–168.
- [54] REMEDA, V.H., CHERRY, J.A., EDWARDS, T.W.D., “Oxygen isotope variations in clay aquitards in the western glaciated plains of North America”, *Isotope techniques in the Study of Past and Current Environmental Changes in the Hydrosphere and the Atmosphere*, IAEA, Vienna (1993) 381–395.
- [55] VAIKMAE, R., KAUP, E., MARTMA, T., SAVITSKI, L., VALLNER, L., “Identification of glacial meltwater in the cambrian-vendian aquifer system (north Estonia) using isotope composition of groundwater”, *Isotope techniques in Water resources Development and Management*, IAEA, Vienna (1999) 189–190.
- [56] SHACKLETON, N.J., Oxygen isotopes, ice volume and sea level, *Quatern. Sci. Rev.* **6** (1987) 183–190.
- [57] SCHRAG, P.D., HAMPT, G., MURRAY, D.W., Pore fluid constraints on the temperature and oxygen isotopic composition of the glacial ocean, *Science* **272** (1996) 1930–1932.
- [58] SACKET, W.M., MOORE, W.S., Isotopic variations of dissolved inorganic carbon, *Chem. Geol.* **1** (1966) 323–328.
- [59] BROECKER, W.S., WALTON, A., The geochemistry of ^{14}C in fresh-water systems, *Geochim. Cosmochim. Acta* **16** (1959) 15.
- [60] MEYBECK, M., “Global distribution of lakes”, *Physics and Chemistry of Lakes* (LERMAN, A., IMBODEN, D.M., GAT, J.R., Eds), Springer-Verlag (1995) 1–35.
- [61] IMBODEN, D.M., WÜEST, A., “Mixing mechanisms in lakes”, *Physics and Chemistry of Lakes* (LERMAN, A., IMBODEN, D.M., GAT, J.R., Eds), Springer-Verlag (1995) 83–139.
- [62] HUTCHINSON, G.E., *A Treatise on Limnology*, Vol.I, Wiley, New York (1957).
- [63] FONTES, J.CH., BOULANGE, B., CARMOUZE, J.P., FLORKOWSKI, T., “Preliminary oxygen-18 and deuterium study of the dynamics of Lake Titicaca”, *Isotopes in Lake Studies*, IAEA, Vienna (1979) 145–150.
- [64] BRUTSAERT, W.H., *Evaporation into the Atmosphere*, D. Reidel, Dordrecht (1982).
- [65] IKEBUCHI, S., SEKI, M., OHTOH, A., *Evaporation from Lake Biva*, *J. Hydrol.* **102** (1988) 427–449.
- [66] SENE, K.J., GASH, J.H.C., MCNEIL, D.D., *Evaporation from a tropical lake: comparison of theory with direct measurements*, *J. Hydrol.* **127** (1991) 193–217.
- [67] KOHLER, M.A., “Lake and pan evaporation”, *Water-loss Investigations: Lake Hefner Studies*, US Geol. Survey Prof. Paper No. 269 (1954) 127–148.
- [68] GIBSON, J.J., EDWARDS, T.W.D., PROWSE, T.D., Development and validation of an isotopic method for estimating lake evaporation, *Hydrol. Process.* **10** (1996) 1369–1382.

- [69] ROZANSKI, K., Oxygen-18 and deuterium in atmospheric part of hydrological cycle, *Sci. Bull. Univ. Mining & Metallurgy*, No. 1098, Krakow (1987) 7–101.
- [70] ALLISON, G.B., LEANEY, F.W., Estimation of isotopic exchange parameters using constant-feed pans, *J. Hydrol.* **55** (1982) 151–161.
- [71] GIBSON, J.J., EDWARDS, T.W.D., PROWSE, T.D., Pan-derived isotopic composition of atmospheric water vapour and its variability in northern Canada, *J. Hydrol.* **217** (1999) 55–74.
- [72] FROELICH, K., Evaluating the water balance of inland seas using isotopic tracers: the Caspian Sea experience, *Hydrol. Process.* **14** (2000) 1371–1383.
- [73] GAT, J.R., BOWSER, C., “The heavy isotope enrichment of water in coupled evaporative systems”, *Stable Isotope Geochemistry: A Tribute to Samuel Epstein*, Spec. Publ. 3 of the Geochemical Society (1991) 195–168.
- [74] DINÇER, T., The use of oxygen-18 and deuterium concentrations in the water balance of lakes, *Water Resour. Res.* (1968) 1289–1306.
- [75] ZIMMERMANN, U., EHHALT, D., “The use of stable isotopes in the water balance of Lake Neusiedl — investigation on the reliability of the stable isotope method”, *Isotope Hydrology 1970*, IAEA, Vienna (1970) 129–139.
- [76] YEHDEGHO, B., ROZANSKI, K., ZOJER, H., STICHLER, W., Interaction of dredging lakes with the adjacent groundwater field: an isotope study, *J. Hydrol.* **192** (1997) 247–270.
- [77] ZIMMERMANN, U., *Isotopenhydrologie von Baggerseen*, *Steir. Beitr. Hydrogeol.* **30** (1978) 139–167.
- [78] ZIMMERMANN, U., “Determination by stable isotopes of underground inflow and outflow and evaporation of young artificial groundwater lakes”, *Isotopes in Lake Studies*, IAEA, Vienna (1979) 87–94.
- [79] GONFIANTINI, R., “Environmental isotopes in lake studies”, *Handbook of Environmental Isotope geochemistry*, Vol. 2, *The Terrestrial Environment B.* (FRITZ, P., FONTES, J. Ch., Eds), Elsevier, Amsterdam, New York (1986) 113–163.
- [80] PHILLIPS, F.M., PERSON, M.A., MULLER, A.B., A numerical lumped-parameter model for simulating the isotopic evolution of closed-basin lakes, *J. Hydrol.* **85** (1986) 73–86.
- [81] GONFIANTINI, R., ZUPPI, G.M., ECCLES, D.H., FERRO, W., “Isotope investigation of Lake Malawi”, *Isotopes in Lake Studies*, IAEA, Vienna (1979) 195–207.
- [82] GAT, J.R., “Environmental isotope balance of Lake Tiberias”, *Isotopes in Hydrology 1970*, IAEA, Vienna (1970) 109–127.
- [83] GAT, J.R., “Stable isotopes of fresh and saline lakes”, *Physics and Chemistry of Lakes* (LERMAN, A., IMBODEN, D.M., GAT, J.R., Eds), Springer-Verlag (1995) 139–165.
- [84] CRAIG, H., *Lake Tanganyika geochemical and hydrographic study: 1973 Expedition*, Scripps Institution of Oceanography, University of California, SIO Reference Series 75–5, La Jolla, California (1975).
- [85] FRITZ, P., “River waters”, *Stable Isotope Hydrology: Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle*. Tech. Rep. Series. No. 210, IAEA, Vienna (1981) 177–202.
- [86] FONTES, J.Ch., GONFIANTINI, R., *Composition isotopique et origine de la vapeur d’eau atmospherique dans la region du Lac Lemman*, *Earth Planet. Sci. Lett.* **7** (1970) 325–329.
- [87] ROBINSON, R.A., STOKES, R.U., *Electrolyte Solutions*. Butterworths, London (1959) 559 pp.
- [88] SOFER, Z., GAT, J.R., Activities and concentrations of oxygen-18 in concentrated aqueous salt solutions: analytical and geophysical implications, *Earth Planet. Sci. Lett.* **15** (1972) 232–238.
- [89] SOFER, Z., GAT, J.R., The isotope composition of evaporating brines: effect on the isotopic activity ratio in saline solutions, *Earth Planet. Sci. Lett.* **26** (1975) 179–186.
- [90] TRUESDELL, A.H., Oxygen isotope activities and concentrations in aqueous salt solutions at elevated temperatures: consequences for isotope geochemistry, *Earth Planet. Sci. Lett.* **23** (1974) 387–396.
- [91] HORITA, J., WESOLOWSKI, D.J., COLE, D.R., The activity-composition relationship of oxygen and hydrogen isotopes in aqueous salt solutions: I. Vapor-liquid water equilibration of single salt solutions from 50 to 100°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* **57** (1993) 2797–2817.
- [92] WEISS, W., “Tritium and helium-3 studies in Lake Constance”, *Isotopes in Lake Studies*, IAEA, Vienna (1979) 227–231.

- [93] PEETERS, F., KIPFER, R., HOHMANN, R., HOFER, M., IMBODEN, D.M., KODENEV, G.G., KHOZDER, T., Modeling transport rates in Lake Bajkal: Gas exchange and deep water renewal, *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997) 2979–2982.
- [94] DIRICAN, A., ÖZAYDIN, V., GÜLER, S., DEMİRÖZ, E., “Dynamics of Van Lake using environmental isotopes and hydrochemical data”, *Proc. IAEA Int. Symposium on Isotope Techniques in Water Resources Development and Management, Vienna 1999, CD-ROM* (1999).
- [95] PAYNE, B., Water balance of Lake Chala and its relation to groundwater from tritium and stable isotope data, *J. Hydrol.* **11** (1970) 47–58.
- [96] STAUFFER, R.E., Use of solute released tracers by weathering to estimate groundwater inflow to seepage lakes, *Environ. Sci. Technol.* **19** (1985) 405–411.
- [97] KRABBENHOFT, D.P., WEBSTER, K.E., Transient hydrogeological controls on the chemistry of a seepage lake, *Water Resour. Res.* **31** (1995) 2295–2305.
- [98] ASSOULINE, S., Estimation of lake hydrologic budget terms using simultaneous solution of water heat and salt balances and a Kalman filtering approach: Application to lake Kinneret, *Water Res. Res.* **29** (1993) 3041–3048.
- [99] QUAY, P.D., BROECKER, W.S., HESSLEIN, R.H., SCHINDLER, D.W., Vertical diffusion rates determined by tritium tracer experiments in the thermocline and hypolimnion of two lakes, *Limn. Oceanogr.* **25** (1980) 201–218.
- [100] TORGERSEN, T., TOP, Z., CLARKE, W.B., JENKINS, W.J., BROECKER, W.S., A new method for physical limnology. Tritium-helium-3 ages: results from Lakes Erie, Huron and Ontario, *Limnol. Oceanogr.* **22** (1977) 181–193.
- [101] TORGERSEN, T., CLARKE, W.B., JENKINS, W.J., “The tritium/helium-3 method in hydrology”, *Isotope Hydrology 1978, IAEA, Vienna* (1978) 917–930.
- [102] FROELICH, K., ROZANSKI, K., POVINEC, P., OREGIONI, B., GASTAUD, J., Isotope studies in the Caspian Sea, *Sci. Total Environ.* **237/238** (1999) 419–427.
- [103] PEETERS, F., KIPFER, R., ACHERMANN, D., HOFER, M., AESCHBACH-HERTIG, W., BEYERLE, U., IMBODEN, D.M., ROZANSKI, K., FROELICH, K., *Deep-Sea Research I* **47** (2000) 621–654.
- [104] KATZ, B.G., LEE, T.M., PLUMMER, L.N., BUSENBERG, E., Chemical evolution of groundwater near a sinkhole lake, northern Florida, 1. Flow patterns, age of groundwater, and influence of lake water leakage, *Water Res. Res.* **31** (1995) 1549–1564.
- [105] OSTER, H., SONNTAG, C., MÜNNICH, K.O., Groundwater age dating with chlorofluorocarbons, *Water Resour. Res.* **32** (1996) 2989–3001.
- [106] SOLOMON, D.K., COOK, P.G., SANFORD, W.E., “Dissolved gases in subsurface hydrology”, *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*, (KENDALL, C., MCDONNELL, J.J., Eds.). Elsevier (1998) 291–313.
- [107] SCHLOSSER, P., SHAPIRO, S.D., STUTE, M., AESCHBACH-HERTIG, W., PLUMMER, N., BUSENBERG, E., “Tritium/³He measurements in young groundwater”, *Proc. Isotope Techniques in the Study of Environmental Change, IAEA, Vienna* (1998) 165–189.
- [108] SOLOMON, D.K., COOK, P.G., “³H and ³He”, *Environmental Tracers in Subsurface Hydrology* (Cook, P.G., Herzeg, A.L., Eds), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London (2000) 397–425.
- [109] ROLDÃO, J., LOPES, N., STICHLER, W., ZUBER, A., “Artificial and environmental tracers in the study of leakage under a dike of the Samuel reservoir, Porto Velho, Brazil”, *Isotope Hydrology Investigations in Latin America, IAEA, Vienna, TECDOC 502* (1989) 103–111.
- [110] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Estudios de fugas de embalses, Final Report of the Proj. RLA/8/016 (ARCAL XVIII), IAEA, Vienna, Isotope Hydrology Section (2001).
- [111] STICHLER, W., MALOSZEWSKI, P., BERTLEFF, B., TRAPP, CH., WATZEL, R., WEINSZIEHR, R., “Modeling of lake – groundwater interaction based on environmental isotope data”, *Proc. IAEA Int. Symp. on Isotope Techniques in Water Resources Development and Management, Vienna 10–14 May, 1999, CD-ROM* (1999).
- [112] KRABBENHOFT, D.P., BOWSER, C.J., ANDERSON, M.P., VALLEY, J.W., Estimating groundwater exchange with lakes. 1. The stable isotope mass balance method, *Water Resour. Res.* **26** (1990) 2445–2453.

- [113] KRABBENHOFT, D.P., ANDERSON, M.P., BOWSER, C.J., Estimating groundwater exchange with lakes. 2. Calibration of a Three-Dimensional, Solute Transport to a Stable Isotope Plume, *Water Resour. Res.* **26** (1990) 2455–2462.
- [114] ROZANSKI, K., ARAGUÁS-ARAGUÁS, L., GONFIANTINI, R., “Isotopic patterns in modern global precipitation”, *Climate Change in Continental Isotopic Records*, Geophysical Monograph 78, American Geophysical Union (1993) 1–36.
- [115] DANSGAARD, W., Stable isotopes in precipitation, *Tellus* **16** (1964) 436–468.
- [116] ROZANSKI, K., SONNTAG, C., MÜNNICH, K.O., Factors controlling stable isotope composition of modern European precipitation, *Tellus* **34** (1982) 142–150.
- [117] SIEGENTHALER, U., MATTER, H., “Dependence of $\delta^{18}\text{O}$ and δD in precipitation on climate”, *Palaeoclimate and Palaeowaters: A Collection of Environmental Isotope Studies*, IAEA, Vienna (1983) 37–51.
- [118] JOHNSEN, S.J., DANSGAARD, W., WHITE, J.W.C., The origin of Arctic precipitation under present and glacial conditions, *Tellus* **41B** (1989) 452–468.
- [119] HOFFMANN, G., HEIMANN, M., “Water tracers in the Echem General Circulation Model”, *Isotope Techniques in the Study of Past and Current Environmental Changes in the Hydrosphere and the Atmosphere*, IAEA, Vienna (1993) 3–15.
- [120] JOUSSAUME, S., JOUZEL, J., Paleoclimatic tracers: An investigation using an atmospheric general circulation model under ice age conditions, *J. Geophys. Res.* **96** (1993) 7495–7507.
- [121] COLE, J., RIND, D., JOUZEL, J., WEBB, R.S., HEALY, W.S., Climatic controls on interannual variability of precipitation $\delta^{18}\text{O}$: The simulated influence of temperature, precipitation amount, and vapour source region, *J. Geophys. Res.* **104** (1999) 14223–14235.
- [122] HOFFMANN, G., JOUZEL, J., MASSON, V., Stable water isotopes in atmospheric General Circulation Models, *Hydrol. Process.* **14** (2000) 1385–1406.
- [123] STUIVER, M., Oxygen and carbon isotope ratios of freshwater carbonates as climatic indicators, *J. Geophys. Res.* **75** (1970) 5247–5257.
- [124] SIEGENTHALER, U., EICHER, U., OESCHGER, H., Lake sediments as continental $\delta^{18}\text{O}$ records from the glacial/post-glacial transition, *Ann. of Glaciology* **5** (1984) 149–152.
- [125] GOSLAR, T., ARNOLD, M., BARD, E., KUC, T., PAZDUR, M.F., RALSKA-JASIEWICZOWA, M., ROZANSKI, K., TISNERAT, N., WALANUS, A., WICIK, B., WIECKOWSKI, K., High concentration of atmospheric ^{14}C during the Younger Dryas cold episode, *Nature* **377** (1995) 414–417.
- [126] MORINAGA, H., ITOTA, C., ISEZAKI, N., GOTO, H., YASKAWA, K., KUSAKABE, M., LIU, J., CONG, S., Oxygen-18 and carbon-13 records for the past 14000 years from lacustrine carbonates of Siling-Co lake in the Qinghai-Tibetan Plateau, *Geophys. Res. Lett.* **20** (1993) 2909–2912.
- [127] LISTER, G.L., KELTS, K., CHEN KE ZAO, JUN-QING YU, NISSEN, F., Lake Qinghai, China: closed-basin lake levels and oxygen isotope record for ostracoda since the latest Pleistocene, *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.* **84** (1991) 141–162.
- [128] HAJDAS, I., IVY, S.D., BEER, J., BONANI, G., IMBODEN, D., LOTTER, A.F., STURM, M., SUTER, M., AMS radiocarbon dating and varve chronology of Lake Soppensee: 6000 to 12000 years BP, *Clim. Dyn.* **9** (1993) 107–116.
- [129] KITAGAVA, H., VAN DER PLICHT, J., Atmospheric radiocarbon calibration to 45000 years BP: Late Glacial fluctuations and cosmogenic isotope production, *Science* **279** (1998) 1187–1190.
- [130] ROZANSKI, K., JOHNSEN, S. J., SCHOTTERER, U., THOMPSON, L. G., Reconstruction of past climates from stable isotope records of palaeo-precipitation preserved in continental archives, *Hydrol. Sci. J.* **42** 5 (1997) 725–745.



VOLUME IV

EAU SOUTERRAINE

MEBUS GEYH

Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, Hannover

Contribution de

F.D'Amore, G.Darling, T.Paces, Z.Pang, J.Šila

PREFACE AU VOLUME IV

L'interprétation des données isotopiques en hydrologie est loin d'être directe. De nombreuses études de terrain ont conduit à la conclusion que l'origine des eaux souterraines ne peut être étudiée avec succès que si un ensemble de données isotopiques, chimiques, géologiques ou hydrogéologiques sont disponibles pour l'interprétation.

A la suite des précédents volumes sur les principes isotopiques, les précipitations et les eaux de surface, ce volume traite de l'application des méthodes isotopiques en hydrologie dans les études sur les eaux souterraines. Il présente les connaissances de base sur l'hydrodynamique et l'hydrogéologie, nécessaires à une interprétation cohérente des données isotopiques.

Ce volume débute par une brève discussion sur les caractéristiques et le comportement des eaux souterraines en tant que milieu de transport des gaz, des constituants dissous et des colloïdes. Les aspects hydrodynamiques des flux d'eaux souterraines en conditions de régime permanent sont décrites avec l'explication des termes les plus importants de l'hydrologie isotopique (eg temps de transit, temps de renouvellement, temps de résidence moyen, âge des eaux). Les conditions d'écoulement en régime non-permanent causées par les variations paléoclimatiques et les activités anthropiques telles que la surexploitation ou l'extraction d'eaux souterraines non renouvelables affectent sérieusement l'interprétation des données isotopiques. De plus, les interactions eaux-roches peuvent modifier la composition isotopique d'une roche carbonatée, en particulier, dans les systèmes à haute température.

Les techniques des isotopes environnementaux sont particulièrement adaptées à l'étude des zones

non-saturée et saturée, cette dernière impliquant en particulier les isotopes naturels stables et radioactifs. Les données des isotopes stables donnent surtout des informations sur l'origine des eaux souterraines. Les isotopes radioactifs permettent de les dater en relation avec les données hydrodynamiques. Dans des systèmes non-perturbés à haute température, la géothermométrie isotopique, i.e. l'étude de l'effet de température sur les abondances en isotopes stables, est appliquée pour obtenir des informations sur des mélanges d'eaux aussi bien que sur l'origine et l'histoire des fluides. Les changements anthropiques dus aux pertes de courants, la séparation souterraine liquide-vapeur et l'impact de la re-injection d'eaux usées sont également tracés par la composition isotopique des fluides géothermaux. En dernier point mais non le moindre, un bref éclairage est donné sur la planification et les performances des études environnementales multi-isotopes, ainsi que sur l'interprétation des résultats associés.

Des remerciements sincères sont dus à mes co-auteurs F. D'Amore, G. Darling, T. Paces, Z. Pang, J. Šilar, T. Paces et A. D'Amore, qui ont fourni des manuscrits préliminaires et suggestions de figures comme base fondamentale de ce volume. Yucel Yurtsever nous a gentiment guidés pour obtenir une série uniforme de volumes. La lecture finale, critique et substantielle, a été effectuée par Wim Mook ce qui a été hautement apprécié.

Hanovre, février 2000

Mebus A. Geyh

TABLE DES MATIÈRES DU VOLUME IV

1.	HYDROGEOLOGIE ET CARACTÉRISTIQUES DES AQUIFÈRES.....	325
1.1.	Definitions.....	325
1.2.	L'eau souterraine dans les roches.....	325
1.3.	Paramètres hydrodynamiques.....	326
1.3.1.	Porosité.....	326
1.3.2.	Emmagasinement, coefficient d'emmagasinement.....	327
1.3.3.	Perméabilité et conductivité hydraulique.....	327
1.3.4.	Filets liquides.....	327
1.4.	Hydrogéologie.....	329
1.4.1.	Propriétés hydrogéologiques des roches.....	329
1.4.1.1.	Les roches ignées.....	329
1.4.1.2.	Les roches métamorphiques.....	329
1.4.1.3.	Les roches sédimentaires consolidées.....	330
1.4.1.4.	Les sédiments non consolidés.....	330
1.4.2.	Structures hydrogéologiques: régimes de l'eau souterraine.....	331
1.4.3.	Les régions cristallines.....	331
1.4.3.1.	Les roches volcaniques.....	331
1.4.3.2.	Les séries plissées des roches sédimentaires.....	332
1.4.3.3.	Les roches karstifiées.....	332
1.4.3.4.	Les sédiments de plateforme.....	332
1.4.3.5.	Les plaines et les cônes alluviaux, les deltas et les sédiments fluvio-glaciaires.....	332
2.	TRACEURS ET TRANSPORT.....	335
2.1.	Différents types de traceurs.....	335
2.2.	Différents types de traçage.....	335
2.3.	Les isotopes dans les eaux souterraines.....	336
2.3.1.	Les isotopes stables.....	336
2.3.2.	Les isotopes radioactifs.....	337
2.3.3.	Éléments chimiques.....	338
2.3.4.	Les colloïdes.....	339
2.3.5.	Les gaz nobles.....	339
3.	ASPECTS HYDRODYNAMIQUES.....	341
3.1.	Écoulement en régime permanent.....	341
3.1.1.	Vitesse de Darcy et vitesse des traceurs.....	341
3.1.2.	Principaux modèles d'écoulement des eaux souterraines.....	342
3.1.3.	Considérations sur la modélisation.....	345
3.1.4.	Vidange des eaux souterraines.....	345
3.1.4.1.	Sources.....	346
3.1.4.2.	Puits d'exploitation.....	347
3.1.4.3.	Construction des puits et échantillonnage.....	347

3.2.	Ecoulement souterrain en régime non permanent	348
3.2.1.	Causes paléoclimatiques	348
3.2.2.	Causes anthropiques	349
4.	INTERACTIONS EAU-ROCHE.....	351
4.1.	Exclusion-adsorption des anions: absorption physique	351
4.2.	Absorption chimique	352
4.3.	Échange d'ions	352
4.4.	Interaction chimique entre les solutés	352
4.4.1.	Le système carbonate-co ₂	352
4.4.2.	Réactions avec la matière organique	353
4.4.3.	Devenir des composés du soufre dissous	354
4.4.4.	Sur la composition isotopique du strontium.....	355
5.	APPLICATIONS AUX SYSTÈMES BASSE-TEMPÉRATURE	357
5.1.	Zone non saturée	357
5.1.1.	Principaux paramètres de la zone non saturée	357
5.1.2.	Aspects hydrodynamiques	357
5.1.2.1.	Ecoulement permanent	357
5.1.2.2.	Mouvement des solutés	358
5.1.2.2.1.	Convection et advection.....	358
5.1.2.2.2.	Dispersion	358
5.1.2.2.3.	Ecoulement détourné (double écoulement, écoulement dans les macropores).....	359
5.1.3.	Transport des solutés.....	360
5.1.4.	Application.....	360
5.1.4.1.	Détermination du taux de recharge par le bilan de masse	360
5.1.4.2.	Détermination du taux de recharge par le déplacement du pic du traceur	361
5.1.4.3.	Taux d'évaporation	363
5.1.4.4.	Extraction d'eau par les plantes	366
5.2.	Zone saturée	366
5.2.1.	Origine de l'eau souterraine.....	367
5.2.1.1.	Oxygène (¹⁸ O/ ¹⁶ O) et hydrogène (² H/ ¹ H)	367
5.2.1.2.	Carbone (¹³ C/ ¹² C)	370
5.2.1.3.	Azote (¹⁵ N/ ¹⁴ N).....	372
5.2.1.4.	Soufre (³⁴ S/ ³² S).....	374
5.2.1.5.	Chlore (³⁷ Cl/ ³⁵ Cl).....	379
5.2.1.6.	Boron (¹⁰ B/ ¹¹ B).....	380
5.2.1.7.	Strontium (⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr).....	382
5.2.2.	Datation des eaux souterraines.....	383
5.2.2.1.	Tritium	384
5.2.2.2.	Méthodes ³ H/ ³ He et ³ He	386
5.2.2.3.	Radiocarbonate	387
5.2.2.4.	Silicium-32.....	391

5.2.2.5.	Chlore-36	391
5.2.2.6.	Argon-39	392
5.2.2.7.	Krypton-81	393
5.2.2.8.	Krypton-85	393
5.2.2.9.	Iode-129	394
5.2.2.10.	Les méthodes uranium/hélium et K/Ar	394
5.2.2.11.	Méthode de datation radium/radon	395
5.2.2.12.	Méthode de datation $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$	396
6.	APPLICATIONS AUX SYSTEMES HAUTE TEMPERATURE.....	399
6.1.	Processus naturels	400
6.1.1.	Interaction eau-roche à haute température	401
6.1.2.	Geothermométrie isotopique.....	403
6.1.3.	Traçage de l'origine et de l'histoire des fluides	406
6.1.4.	Mélange avec les fluides géothermiques	406
6.2.	Processus anthropiques	410
6.2.1.	Perte de vapeur	410
6.2.2.	Processus de séparation souterraine liquide-vapeur	412
6.2.3.	Techniques isotopiques pour les études de re-injection	414
6.2.4.	Variabilité de la composition isotopique dans le fluide géothermal	416
7.	CONCEPTION ET INTERPRETATION DES ETUDES ISOTOPIQUES MULTIPLES	421
	REFERENCES	425

1. HYDROGÉOLOGIE ET CARACTÉRISTIQUES DES AQUIFÈRES

1.1. DÉFINITIONS

L'eau souterraine fait partie des plus petits composants de l'Hydrosphère. L'écoulement souterrain et les processus hydrochimiques associés appartiennent cycle hydrologique et dépendent (a) du contexte géo-écologique et (b) de la composition pétrographique de la lithosphère. Cette dernière influence les processus hydrogéochimiques et la composition chimique de l'eau souterraine. Ces deux facteurs expliquent la vitesse d'écoulement relativement faible des eaux souterraines, leur temps de séjour relativement long, et une échelle de temps large, comparée à celle des eaux de surface, dans le cycle hydrologique (Volume II). La majeure partie de l'eau souterraine est d'origine atmosphérique (météorique) (Volume II). L'eau de pluie s'infiltre directement dans le sol ou indirectement par l'intermédiaire des eaux de surface (alimentation par les berges des fleuves). Une toute petite partie (eau juvénile) peut provenir du magma présent à l'intérieur de la terre.

1.2. L'EAU SOUTERRAINE DANS LES ROCHES

L'eau souterraine se trouve dans les interstices des roches qui ont une origine, des formes et des tailles variées. La capacité des roches à laisser circuler l'eau à travers ses interstices s'appelle la *perméabilité*. Celle-ci dépend de leurs propriétés physiques et de leur histoire génétique (facteurs et processus géologiques). Les interstices en tant

que parcours possible de l'écoulement souterrain (aquifère) peuvent être classés de la façon suivante:

Les pores sont des interstices entre les grains consolidés ou non consolidés des sédiments clastiques ou des tuffs volcaniques non consolidés (Fig. 1.1a),

Les fissures sont des cassures ou des craquelures dans les roches (Fig. 1.1b), et

Les cavités se rencontrent dans les roches carbonatées (Fig. 1.1c) et les coulées de laves dans les roches volcaniques.

L'organisation spatiale d'un aquifère contrôle la forme et le caractère hydrodynamique de l'écoulement, le temps de transit et le temps de séjour de l'eau souterraine. Dans les zones fissurées des circulations mixtes existent; elles peuvent contribuer de manière significative à la recharge ou permettre des communications entre plusieurs aquifères. La nature (lithologie) de l'aquifère et l'interface eau-roche contrôlent les réactions hydrochimiques et le comportement des éléments dissous dans les eaux souterraines. Le système calco-carbonique, parmi les plus importants, est un exemple qu'il faut prendre en compte pour les datations ^{14}C à partir du CID dans les eaux souterraines (partie 5.2.2.3; Volume I; [1]).

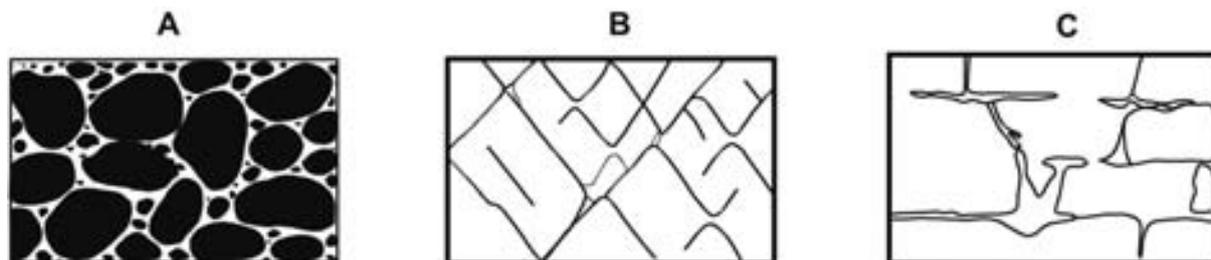


Fig. 1.1. Les différents types d'interstices et leur relation avec la texture et la porosité. (A) Dépôts sédimentaires à forte porosité, (B) Roches poreuses du fait de la fissuration, et (C) Roches poreuses du fait de la dissolution des fractures.

1.3. PARAMÈTRES HYDRODYNAMIQUES

1.3.1. POROSITÉ

Une portion de sol se caractérise par un volume total V_{tot} et une masse totale M_{tot} , un volume solide V_{sol} avec une masse M_{sol} , une phase liquide représentée par l'eau et les sels dissous, un volume V_{liq} et une masse M_{liq} et enfin le volume de la phase gazeuse V_{gas} (air et vapeur d'eau) avec une masse négligeable (Fig. 1.2).

Le volume des pores relatif au volume total de la roche correspond à la **porosité totale** n_{tot} définie par:

$$n_{tot} = \frac{V_{por}}{V_{tot}}$$

avec V_{por} le volume des pores, rempli de gaz (V_{gaz}) et de liquide (V_{liq}):

$$V_{tot} = V_{gas} + V_{liq}$$

Une partie seulement de l'eau interstitielle (V_{liq}) est libre et mobile (V_{mob}), le reste (V_{ret}) est contrôlé par les forces capillaires et hygroscopiques et a un temps de rétention élevé. En conséquence, l'eau libre (ou gravitaire) et l'eau liée (capillaire et hygroscopique) ont des temps de rétention différents qui peuvent être évalués en utilisant les isotopes. Le volume interstitiel disponible pour l'eau gravitaire (V_{eff}) par rapport au volume total correspond à la **porosité efficace** (également **porosité effective** voisin de la porosité cinématique):

$$n_{eff} = \frac{V_{eff}}{V_{tot}}$$

Le volume des pores contenant l'eau retenue par les forces capillaires (V_{ret}) par rapport au volume total (V_{tot}) correspond à la **rétention spécifique** (ou **porosité capillaire**)

$$n_{ret} = \frac{V_{ret}}{V_{tot}}$$

La **porosité totale** est la somme des porosités efficace et capillaire. Dans les sédiments clastiques, lorsque la taille des grains augmente, la porosité totale n_{tot} décroît généralement, la **porosité effec-**

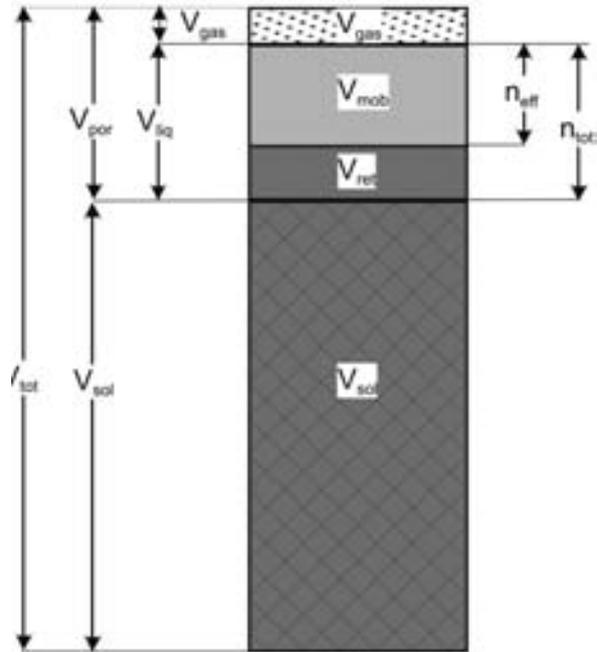


Fig. 1.2. Saturation des pores par l'eau. V_{tot} – volume global de la roche, V_{sol} – volume du matériau solide (matrice), V_{por} – volume des pores, V_{liq} – volume rempli par l'eau, V_{gas} – volume rempli par le gaz, V_{mob} – volume des pores disponible pour l'écoulement gravitaire de l'eau mobile, V_{ret} – volume des pores rempli par l'eau liée par les forces capillaires et hygroscopiques.

tive n_{eff} croît un peu, et la porosité n_{ret} diminue. (Fig. 1.3). La porosité efficace est un paramètre fondamental pour les calculs hydrodynamiques (modélisation du transport de masse) tandis que la porosité totale combine le transport de masse et le flux des traceurs. Dans la zone saturée, seules les phases solide et liquide existent. Dans la zone non saturée les pores de la roche sont en partie remplis par de l'eau et en partie par de l'air (milieu à trois phases).

L'**humidité volumique** ou teneur en eau volumique est le rapport entre le volume de l'eau et le volume total de la roche:

$$\phi = \frac{V_{liq}}{V_{tot}}$$

L'humidité volumique maximum possible, indépendante de la gravité est appelée **capacité au champ**.

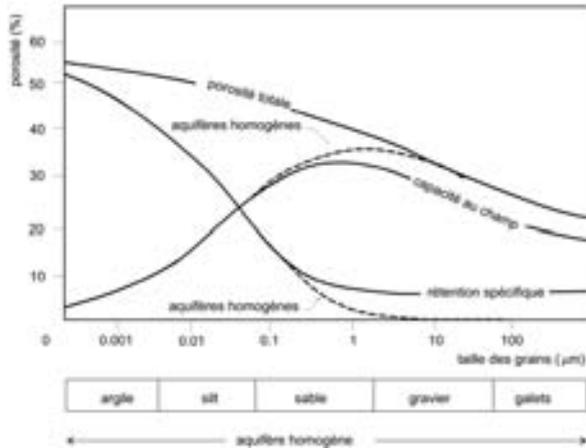


Fig. 1.3. Relation entre taille moyenne des grains et propriétés d'emménagement (porosité totale, porosité efficace et rétention spécifique) des alluvions des grandes vallées (d'après [2]).

1.3.2. EMMAGASINEMENT, COEFFICIENT D'EMMAGASINEMENT

Il y a deux sortes d'aquifères: L'*aquifère* libre dont la surface est ouverte sur l'atmosphère, l'*aquifère confiné* limité par un toit imperméable. Si la pression hydrostatique d'un aquifère confiné est réduite, par ex. par exploitation de l'eau souterraine, la charge de l'aquifère augmente, et la compression résultante expulse de l'eau. En même temps, la diminution de la pression provoque une petite expansion et une libération subséquente d'eau. La capacité d'un aquifère confiné à fournir de l'eau s'exprime en terme de coefficient d'emménagement.

Le *coefficient d'emménagement* S se définit comme le volume d'eau qu'un aquifère emmagasine ou relargue par unité de variation de charge. Il correspond au volume d'eau libéré par un aquifère lorsque le niveau piézométrique diminue d'un mètre. Il est quantifié et s'exprime ainsi,

$$S = gd (n_{\text{eff}}\beta_{\text{liq}} + \beta_{\text{rock}})$$

où g est l'accélération de la pesanteur, d l'épaisseur de l'aquifère, n_{eff} la porosité efficace; β_{liq} et β_{rock} , respectivement, les coefficients de compressibilité de l'eau et de la roche.

Dans la plupart des aquifères captifs, les valeurs de S sont de l'ordre de 5×10^{-5} à 5×10^{-3} . Ceci indique qu'un changement important de pression sur de grandes surfaces est nécessaire pour fournir

une production d'eau substantielle. S est déterminé par les essais de pompage. Dans les aquifères libres, le coefficient d'emménagement S correspond à la porosité efficace n_{eff} dans la mesure où presque toute l'eau est libérée par l'abaissement du niveau statique libre, du fait du drainage gravitaire. Dans les aquifères libres des plaines alluviales S varie de 0,15 à 0,25, valeurs nettement plus élevées que celles des aquifères captifs (Fig. 1.3).

1.3.3. PERMÉABILITÉ ET CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE

La Perméabilité est la propriété des roches et des sols de conduire l'eau ou d'autres fluides. Elle détermine la relation entre la vitesse et le gradient hydraulique, sous l'effet duquel l'eau s'écoule à travers les roches ou les sols.

1.3.4. FILETS LIQUIDES

Dans un grand système aquifère l'écoulement peut être représenté comme un ensemble de filets liquides. En trois dimensions, les lignes d'écoulement s'étendent perpendiculairement aux surfaces équipotentielles, en deux dimensions les lignes d'écoulement sont perpendiculaires aux lignes équipotentielles et forment un filet de rectangles curvilignes (Fig. 1.4). Les lignes équipotentielles sont souvent appelées courbes isopièzes ou hydroisohypses.

Le tracé des hydroisochrones représentant un âge identique des eaux souterraines est souvent le même que celui des courbes piézométriques; Il y a cependant des déviations systématiques reflétant des particularités spatiales du système d'écoulement des eaux souterraines ou des perturbations géohydrauliques dues à leur exploitation. Les lignes équipotentielles diffèrent des hydroisochrones dans les régions où les lignes équipotentielles sont très denses, i.e. le gradient hydraulique est élevé et donc la vitesse d'écoulement plus forte qu'ailleurs (Fig. 1.5). C'est aussi le cas si l'écoulement actuel est différent de celui du passé. Par exemple, une augmentation plus rapide de l'âge des eaux souterraines peut traduire une ancienne augmentation du taux de recharge.

Les filets liquides ne sont significatifs que pour des conditions de régime permanent (Fig. 1.5). Tout changement de la situation hydrodynamique

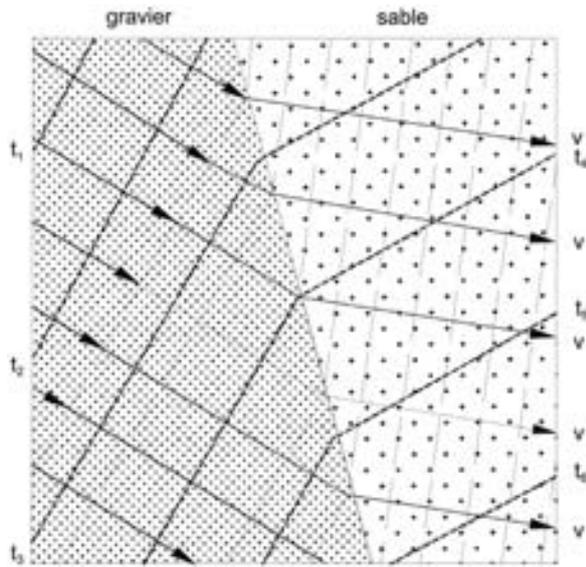


Fig. 1.4. Courbes équipotentielles (réseau de lignes longues), axes d'écoulement (lignes avec des flèches -v) et hydroisochrones (réseau de lignes pointillés, en gras - t_1 to t_6) à la limite et dans un aquifère avec différentes conductivités hydrauliques (d'après [3]). Les courbes équipotentielles et les lignes de courant sont perpendiculaires entre elles.

modifie le schéma d'écoulement. Ceci doit être considéré si les données isotopiques sur des eaux souterraines rechargées dans le passé doivent être corrélées à l'écoulement actuel qui peut, en outre, être également modifié par l'exploitation (partie 3.2.2).

Un réseau d'écoulement est généralement construit à travers des sections verticales d'un système hydrogéologique, ou sous forme de projection verticale sur un plan horizontal (par ex. pour illustrer l'écoulement horizontal des eaux souterraines à l'échelle régionale sur une carte). Dans un milieu homogène et isotrope, la forme du réseau d'écoulement est contrôlée par le niveau des eaux souterraines, qui dans les régions humides où la recharge se fait directement par les précipitations, suit généralement la morphologie.

Tóth [4] a utilisé le réseau d'écoulement pour illustrer l'écoulement souterrain à l'échelle régionale. Beaucoup de systèmes aquifères peu profonds peuvent recouvrir des systèmes d'extension régionale, intermédiaire ou profond. Les lignes équipotentielles d'un aquifère isotrope montrent que le potentiel hydraulique sous les dépressions

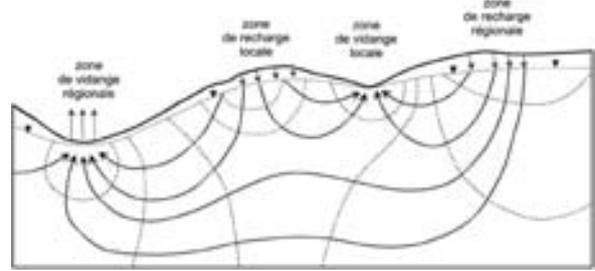


Fig. 1.5. Réseau d'écoulement sur une section verticale. Lignes en gras: lignes d'écoulement, lignes pointillées: lignes équipotentielles (d'après [4]).

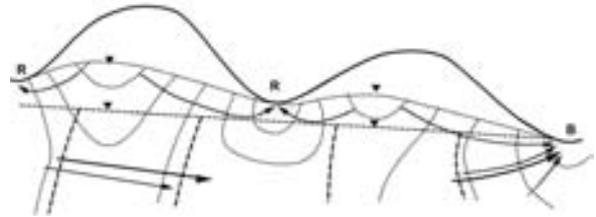


Fig. 1.6. Réseau d'écoulement dans les régions humides et arides. La recharge dans les régions humides se traduit par des équipotentielles (lignes pointillées) suivant la morphologie. Dans les régions arides, la surface piézométrique est aplatie, R = vidange vers les rivières en zones humides; B vidange dans les bassins ou les oasis dans les régions arides (d'après [3]).

de la surface diminue vers l'amont. Ainsi l'eau souterraine se vidange au niveau de ces dépressions. Dans les piézomètres profonds, la pression hydraulique au fond est plus forte que vers la surface (écoulement artésien) ce qui n'est pas forcément en relation avec la succession géologique des systèmes aquifères et aquicludes.

La conductivité hydraulique des aquifères est plusieurs ordres de grandeur plus élevée que celle des niveaux imperméables (aquitard). Ainsi, pour un niveau d'écoulement donné, la perte de charge le long d'une ligne de courant, par unité de distance est beaucoup plus faible dans un aquifère que dans un niveau imperméable. En conséquence, l'écoulement latéral dans les niveaux imperméables est hydrodynamiquement négligeable, tandis que la composition isotopique peut être affectée, du fait d'une contribution longue et permanente d'une drainance lente participant à la recharge d'un aquifère captif [5]. Dans les aquifères les lignes de courant tendent à se resserrer et à tangenter les limites de l'aquifère. En conséquence, le

réseau d'écoulement d'un système peut être très complexe. Dans la mesure où le réseau d'écoulement est contrôlé par la recharge et la vidange, son aspect pour les régions arides ou humides sera très différent (Fig. 1.6).

Sur les cartes hydrogéologiques, la représentation du réseau d'écoulement reflète l'écoulement des eaux souterraines à l'échelle régionale et peut aider à résoudre des problèmes pratiques de recherche ou d'exploitation des eaux souterraines. Elle est fiable seulement si on a mesuré le potentiel hydraulique sur un grand nombre de piézomètres. Une modélisation mathématique peut faciliter la construction d'un réseau d'écoulement.

1.4. HYDROGÉOLOGIE

1.4.1. PROPRIÉTÉS HYDROGÉOLOGIQUES DES ROCHES

Les roches peuvent être caractérisées en fonction de leur propriétés hydrogéologiques, hydrodynamiques (stockage de l'eau, perméabilité hydraulique) et pédologiques.

L'équation de Darcy (partie 3.11) est valable seulement pour un écoulement laminaire que l'on rencontre dans les aquifères plus ou moins homogènes et isotrope, par ex. dans les *sédiments clastiques (granulaires)* et les *roches sédimentaires* (sable, gravier ou grès). Dans les *roches fissurées*, la répartition spatiale des fissures est généralement discrète, bien que souvent une orientation spatiale préférentielle puisse provoquer une anisotropie vis à vis de la perméabilité. Pour cette raison, le réservoir peut être considéré comme homogène et isotrope seulement à une très large échelle. En conséquence, les termes porosité et perméabilité hydraulique s'appliquent difficilement à l'hydrodynamique des milieux fissurés.

La perméabilité des systèmes fissurés reflète l'histoire géologique des roches, en particulier leur exposition au stress tectonique. Des modifications peuvent aussi être liées à l'altération et/ou à d'autres processus survenus au cours de l'histoire géologique. Les systèmes fissurés récents, liés à une tectonique tardive sont souvent plus perméables que les systèmes anciens qui peuvent être colmatés par des minéralisations secondaires. Des analyses sur l'Uranium (Sects. 5.2.2.10

to 5.2.2.12) peuvent aider à distinguer des fissures jeunes ou anciennes.

Dans les *roches karstifiées* et les *coulées de lave*, l'écoulement souterrain est rarement laminaire; l'organisation spatiale des cavités se fait de manière aléatoire. En conséquence, l'utilisation de la loi de Darcy pour représenter l'écoulement souterrain peut produire des résultats douteux. Du fait des connections hydrauliques entre les cavités karstiques, les résultats des expériences de traçage sont quelquefois ambigus, mais fournissent toujours le temps de transit minimum à l'époque du traçage. Les études utilisant les isotopes de l'environnement permettent des estimations de temps de séjour moyens, beaucoup plus longs, de l'écoulement de base des eaux souterraines (partie 5.2.2).

1.4.1.1. Les roches ignées

Les roches ignées (plutoniques et volcaniques) sont perméables au niveau de leurs fissures ouvertes. Habituellement, la largeur des fissures et donc la perméabilité diminuent avec la profondeur.

Les *roches plutoniques* dures (par ex. le granite) riches en quartz sont prédisposées à la fissuration. Par altération mécanique elles produisent des alluvions sableuses perméables près de la surface, alors que les roches pauvres en quartz sont davantage soumises à l'altération chimique, et ainsi se transforment en minéraux argileux qui sont moins perméables et souvent bouchent les fissures du bedrock sous-jacent.

Les *roches volcaniques* contiennent souvent des fractures issues du refroidissement des laves. Dans les coulées de lave, des zones fracturées perméables, étendues horizontalement, existent à la surface et sur le fond. Elles constituent souvent des aquifères importants et existent dans les systèmes de grandes coulées de laves des plateaux basaltiques.

1.4.1.2. Les roches métamorphiques

Les roches métamorphiques sont généralement perméables le long des fissures ouvertes formées par l'altération jusqu'à une certaine profondeur. Les gneiss acides contenant du quartz, comme le granite, sont susceptibles de s'altérer en sable alluvial. Les calcaires cristallins métamorphiques sont soumis à

la karstification de telle sorte qu'ils contiennent souvent des eaux souterraines karstiques.

1.4.1.3. Les roches sédimentaires consolidées

En considérant leurs propriétés, il y a une grande variété de roches sédimentaires, mais elles constituent les aquifères les plus importants. Elles peuvent comporter plusieurs types d'interstices et présentent un large éventail de perméabilités. La perméabilité peut être anisotropique; c'est pourquoi modéliser l'écoulement souterrain régional et le transfert des polluants et des traceurs, est très difficile. La *Double porosité* doit être prise en compte quand on évalue l'écoulement souterrain et le déplacement des polluants et des traceurs dans de tels milieux (partie 5.1.2.2.3). Elle prend en compte les déplacements lents et rapides.

L'écoulement des eaux souterraines dans les roches sédimentaires dépend de la composition des roches, de la lithologie et des faciès de l'ensemble de la séquence sédimentaire, i.e. de la taille des grains et de leur composition dans les directions horizontale (latérale) et verticale. Généralement, la perméabilité du sédiment dans le sens horizontal (latéral) est de plusieurs ordres de grandeur plus élevée que dans le sens vertical. Dans les roches sédimentaires consolidées l'écoulement des eaux souterraines dépend aussi de la fissuration liée aux désordres tectoniques et aux altérations exogènes secondaires (altération, karstification, etc.). En résumé:

Les roches sédimentaires riches en carbonates et sulfates peuvent être divisées en plusieurs groupes. Les processus géochimiques peuvent influencer la composition isotopique des eaux souterraines (par ex. ^{14}C). Les grès constituent généralement de bons aquifères tandis que les arkoses et les grauwackes non.

Les roches argileuses, marneuses et schisteuses présentent habituellement une faible perméabilité. C'est pourquoi, elles constituent souvent des aquicludes séparant des aquifères et déterminent l'orientation du système d'écoulement.

Les roches carbonatées (calcaires et dolomies) constituent d'excellents aquifères dans la mesure où il sont généralement karstifiés. L'oxyde de carbone de l'eau dissout la roche, élargit les fissures et crée des cavités karstiques souvent très

grandes. Du fait d'une capacité de filtration très faible, l'eau souterraine est souvent polluée et son écoulement très rapide.

Les roches sédimentaires très solubles (évaporites) sont représentées par le gypse, l'anhydrite, le chlorure de sodium (halite) et d'autres sels. Lorsqu'elles sont en contact avec l'eau souterraine de grandes cavités karstiques se forment rapidement, provoquant l'effondrement de la surface, et causant de sérieux problèmes comme le jaillissement de l'eau dans les mines de sel. Les isotopes stables permettent d'identifier l'origine de l'eau souterraine ainsi que des saumures, et aident à prendre des mesures contre de telles catastrophes.

Les sédiments organiques de type biolite (charbon, lignite, tourbe, argilites carbonneuses) forment des aquifères de peu d'importance, mais ont une forte influence sur la composition chimique et isotopique de l'eau souterraine, en fournissant des composés carbonés. L'utilisation du ^{14}C pour dater l'eau souterraine peut être perturbée (partie 5.2.2.3).

1.4.1.4. Les sédiments non consolidés

Les sédiments non consolidés sont représentés par différentes sortes de gravier, sable et argiles, avec quelquefois de la matière organique. Ils apparaissent sous forme d'alluvions dans les vallées, de sédiments lacustres dans les bassins lacustres, ou de sédiments de plateforme le long des côtes. On les trouve aussi sous forme de sédiments deltaïques, de cônes alluviaux dans les vallées de montagnes, ou de sédiments fluviaux-glaciaires érodés à partir des moraines. Habituellement les sédiments non consolidés sont d'excellents aquifères, au rendement le meilleur. Leur porosité et leur perméabilité sont généralement élevées, à moins que de l'argile soit présente, et dépendent de la distribution des différentes tailles de grains (Fig. 1.3) plutôt que de leur taille absolue. Le facteur décisif est la présence de fines particules d'argiles. La perméabilité augmente avec l'augmentation de la porosité efficace. Des dépôts épais peuvent s'affaisser considérablement si la pression hydraulique décroît à la suite d'une exploitation intensive.

Dans les régions humides les sables de dunes polis par le vent et bien classés, constituent des aquifères

fères significatifs, avec des propriétés de filtration importantes.

1.4.2. STRUCTURES HYDROGÉOLOGIQUES: RÉGIMES DE L'EAU SOUTERRAINE

La structure hydrogéologique correspond à la configuration des aquifères et des aquicludes avec et dans l'environnement géologique. Elle détermine la circulation des eaux souterraines depuis la *zone de recharge*, le long de leur trajet (*le réservoir d'eau souterraine*), jusqu'à la *zone de drainage*. Les *lignes de partage des eaux*, déterminées par l'orographie ou la géologie de la région, séparent les zones de recharge des systèmes hydrogéologiques voisins. Ainsi, une structure hydrogéologique est délimitée à la fois par la géomorphologie et la structure géologique.

Le taux d'écoulement dans un système hydrogéologique dépend du gradient hydraulique ou la pente de la surface piézométrique. Cette dernière change généralement avec la recharge saisonnière variable (dans la mesure où la fluctuation du niveau des nappes est contrôlée par les précipitations) ou du fait des influences anthropiques (par ex. pompage de l'eau de l'aquifère; partie 3.2.2).

Dans des conditions favorables, une structure hydrogéologique contient *une ressource en eau souterraine* utilisable. La valeur économique dépend du débit (taux de vidange de l'eau souterraine utilisable) et du volume stocké (*réserve en eau* ou *emmagasinement*).

L'ensemble des conditions qui gouverne le changement des facteurs quantitatifs et qualitatifs de l'écoulement, dans l'espace et dans le temps, s'appelle le *régime des eaux souterraines*. Ce régime peut être étudié à partir de l'analyse des isotopes de l'environnement, en complément des méthodes classiques, comme par exemple:

La datation par les radio-isotopes (partie 5.2.2) combinée avec l'analyse des isotopes stables peut préciser les conditions climatiques à l'époque de la recharge (*datation des eaux souterraines* et *paléohydrologie*; partie 3.2.1). En particulier, les études isotopiques aident à déterminer l'origine des eaux souterraines, à préciser des problèmes écologiques en relation avec le cycle de l'eau, et à fournir des informations nécessaires à la protection et la gestion durable de l'eau sou-

terraïne. Pour interpréter les données isotopiques, la structure hydrogéologique réelle et le système d'écoulement doivent être simplifiés, afin de développer un modèle qui peut décrire le comportement hydrodynamique (partie 3.1.2; Volume VI). Dans cette optique, une connaissance de base des principaux types de structures hydrogéologiques est nécessaire.

1.4.3. LES RÉGIONS CRISTALLINES

Les structures hydrogéologiques dans les régions cristallines (roches plutoniques et métamorphiques) sont caractérisées par des eaux souterraines peu profondes circulant dans la zone altérée et fissurée, qui correspond seulement à une profondeur de quelques dizaines de mètres. Ces systèmes d'écoulement de subsurface peuvent être considérés comme des réservoirs complètement mélangés. Dans la zone de vidange de nombreuses petites sources et points humides se rencontrent à la surface au niveau des failles ou discontinuités tectoniques. Leur répartition spatiale reflète la géomorphologie et la structure, dans la mesure où les zones tectonisées et les failles commandent l'écoulement régional des eaux souterraines. Toute circulation profonde, séparée du système local d'écoulement superficiel, se caractérise par un temps de résidence long (par ex. eaux thermales).

1.4.3.1. Les roches volcaniques

Des ressources abondantes et significatives (par ex. dans le bassin de Columbia vers le NO des Etats-Unis, et en certains endroits du Plateau du Dekkan en Inde) peuvent exister dans des structures similaires à des bassins, qui se développent parfois dans les régions volcaniques avec des coulées de lave basaltiques étendues. Certains ensembles effusifs fournissent seulement de petites ressources en eau souterraine. Dans les parties profondes, un écoulement latéral de type piston peut survenir. Une forte exploitation de l'eau des aquifères profonds artésiens peut baisser leur niveau piézométrique et provoquer un mélange avec les eaux souterraines superficielles. Dans les terrains géomorphologiquement disséqués, de telles nappes superficielles prévalent dans la partie supérieure des aquifères.

1.4.3.2. Les séries plissées des roches sédimentaires

Dans les séries plissées des roches sédimentaires (par ex. calcaires et grès) l'écoulement de l'eau souterraine dépend du type, de l'épaisseur et de l'extension des aquifères et des aquicludes. Dans les structures tectoniques, des systèmes à circulations profondes étendus peuvent exister sous les systèmes superficiels (Fig. 1.7) mis en évidence par des températures anormales des eaux de source et une forte concentration en sels dissous. L'eau souterraine est souvent composée d'éléments à temps de résidence différents ce qui complique l'interprétation des données isotopiques ([6–9], Volume VI). Chaque système doit être considéré individuellement.

1.4.3.3. Les roches karstifiées

Dans les roches karstifiées, l'organisation spatiale des écoulements diffère d'un endroit à l'autre et se trouve contrôlée par l'évolution géologique et géomorphologique permanente; l'écoulement souterrain se fait pour partie sous forme de large rivières souterraines et de sources, fournissant d'une part d'excellentes conditions d'exploitation, mais, d'autre part, la forte perméabilité des cavités accroît le risque de contamination depuis la surface. En génie hydraulique, les systèmes karstiques posent souvent des problèmes de fuite [10]. Les processus géochimiques produisant la karstification doivent être pris en compte dans l'interprétation des mesures isotopiques.

L'écoulement souterrain répond rapidement aux précipitations. La vitesse d'écoulement de la composante à court terme est forte (de l'ordre de centaines de mètres par jours, et en conséquence, le temps de résidence de l'eau du karst est habituellement court. L'écoulement de base, peut avoir cependant un temps de résidence de l'ordre de plusieurs années ou même de décades. Pour interpréter les données isotopiques on doit considérer un mélange complet dans le réservoir (modèle exponentiel) (Volume VI). Dans les systèmes peu profonds la fluctuation de la recharge se propage dans le système, tandis qu'elle s'amortit dans les systèmes étendus et profonds. L'évolution géologique et géomorphologique du massif rocheux dans le passé détermine le degré et la profondeur de la karstification du système actuel. La karstifi-

cation des roches carbonatées débute habituellement à partir de la surface et se poursuit en profondeur. Un réseau d'écoulement profond a pu se développer de la même façon qu'un réseau hydrographique de surface.

Dans les structures en forme de bassin, sous d'épaisses coulées volcaniques, ou le long de failles profondes, des roches carbonatées karstifiées peuvent être confinées.

1.4.3.4. Les sédiments de plateforme

Dans les sédiments de plateforme (sédiments déposés sur des surfaces plates d'un « bedrock » préalablement plissé et consolidé) des bassins étendus, qui dépassent les plateaux et les escarpements qui les bordent, peuvent se développer. Souvent, d'importantes ressources en eau souterraine existent en accord avec l'extension lithologique et la structure géologique (Fig. 1.7). On peut citer, par exemple, le bassin du dakota, le Grand bassin Artésien d'Australie, le Bassin des Grès Nubiens en Afrique du nord, le Bassin Sibérien et le Bassin Parisien. La qualité de l'eau dépend de la nature lithologique des roches et des processus géochimiques. Dans les régions à climat humide, tempéré, l'eau souterraine est habituellement de bonne qualité et rechargée continuellement. Dans les aquifères captifs, l'eau est protégée de la contamination. Dans les aquifères profonds des zones arides des eaux souterraines anciennes et fortement minéralisées sont également présentes; elles ont été rechargées dans le passé sous des conditions climatiques plus humides. L'extraction de telles ressources non renouvelables correspond à une exploitation de type minier. Les méthodes de l'hydrologie isotopique permettent d'identifier de telles ressources (partie 5.2.1). Sous de telles conditions de recharge-vidange en régime non permanent, dater les eaux souterraines ou estimer les vitesses d'écoulement n'est plus possible (partie 3.1.2).

1.4.3.5. Les plaines et les cônes alluviaux, les deltas et les sédiments fluvio-glaciaires

Les plaines et les cônes alluviaux, les deltas et les dépôts fluvio-glaciaires, généralement d'âge quaternaire, sont formés de sédiments non consolidés, et contiennent souvent d'importantes res-

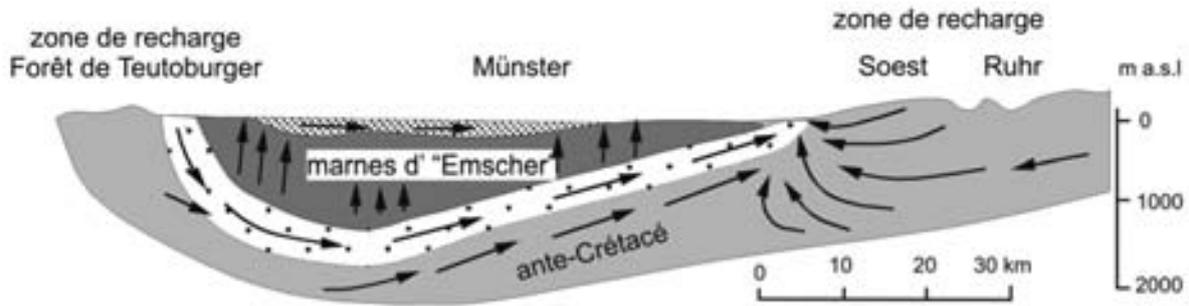


Fig. 1.7. Coupe hydrogéologique schématique à travers le bassin confiné de Münster (d'après [11]), un exemple de bassin profond. Les niveaux ante-Crétacé et les marnes d'«Emscher» forment l'aquifère et l'aquitard. Les flèches indiquent l'écoulement des eaux souterraines.

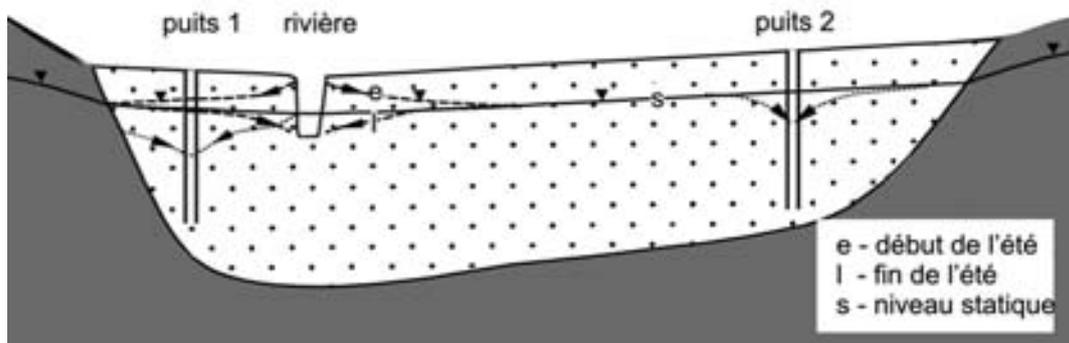


Fig. 1.8. Relation hydrodynamique entre l'eau souterraine des sédiments alluviaux et l'eau du fleuve. Le niveau statique traduit la situation hydrodynamique moyenne sur l'année sans exploitation. Le puits 2 pompe l'eau souterraine des sédiments alluviaux et baisse le niveau statique (lignes pointillées). L'infiltration à travers les berges peut survenir à la suite de la fonte des neiges et d'un niveau élevé de la rivière (début de l'été). En automne la rivière est basse, et l'eau souterraine l'alimente. Le puits pompe l'eau souterraine et l'eau de la rivière.

sources en eau souterraine. Le sable et le gravier dominant avec des intercalations de silt de boue et d'argile. La taille du grain dépend de l'évolution du lit des rivières et de la sédimentation dans le bassin. Dans les régions humides de tels aquifères sont souvent recouverts par des limons apportés par les inondations, qui protègent contre la pollution. Des alluvions quaternaires étendues, épaisses souvent de plusieurs centaines de mètres se rencontrent dans les zones de subsidence tectonique par ex. dans les plaines alluviales des rivières Amazone, Ganges et Danube.

Les alluvions offrent habituellement d'excellentes conditions pour le développement des eaux souterraines. Pendant les périodes pluvieuses, le niveau de la rivière est élevé elle recharge indirectement le réservoir d'eau souterraine. Si le niveau de la rivière est bas, cette dernière est alimentée

par l'eau souterraine (Fig. 1.8). La réponse du niveau de la nappe aux précipitations est rapide, et le temps de résidence de l'eau souterraine est court. A grande échelle, les plaines alluviales sont considérées comme des réservoirs ouverts.

Dans les régions arides, des inondations interviennent occasionnellement dans des chenaux remplis de sédiments (wadi, oued) souvent mal classés, quelquefois peu perméables, du fait d'un mélange avec du matériel boueux. Des zones perméables se développent là où l'écoulement subsiste suffisamment longtemps pour classer les débris les plus grossiers dans le lit de la rivière. Ils s'étendent seulement sur quelques petites parties du lit, sont difficiles à localiser et sont responsables de la recharge à partir des eaux de ruissellement, qui est le processus dominant de la recharge dans les régions arides.

2. TRACEURS ET TRANSPORT

L'eau souterraine contient une quantité plus ou moins grande de substances organiques ou inorganiques, principalement en solution mais aussi sous forme colloïdale ou en suspension. Les matières en suspension ne se rencontrent généralement pas dans les eaux souterraines, car elles sont filtrées, du fait de l'écoulement lent à travers les interstices des aquifères. Elles peuvent cependant représenter un élément significatif, dans les systèmes à écoulement rapide, comme dans les karsts. Les éléments dissous, et dans une certaine mesure les colloïdes des eaux souterraines ont été souvent étudiés. L'étude de la chimie de l'eau souterraine pour prévoir la qualité de l'eau, est loin d'être simple – l'adsorption, la désorption et la dispersion peuvent modifier les concentrations au cours du transport (Chapitre 4; [1]).

Les traceurs colloïdaux ou dissous peuvent être *d'origine naturelle ou anthropique*. Ces deux origines peuvent fournir une information sur différents aspects du déplacement des eaux souterraines.

2.1. DIFFÉRENTS TYPES DE TRACEURS

Tout traceur a des qualités générales. Ils doivent être *mobiles, solubles* et ne doivent pas être fortement retardés par les sols où la matrice de l'aquifère. Ceci implique qu'ils ne doivent pas être *réactifs (donc conservatifs)*, et bien sûr doivent être facilement mesurables.

On distingue *les traceurs historiques et les traceurs de l'environnement*.

Les traceurs historiques sont ceux dont la forte concentration est liée à un événement historique. Il évolue sur le long terme et est utilisé pour déterminer le niveau de déplacement ou pour estimer le taux de recharge. Les événements historiques peuvent être divers, depuis un changement des pratiques agricoles à une pollution industrielle. Les traceurs historiques les plus importants pour les études d'Hydrologie isotopique et habituellement utilisés, sont les traceurs des bombes (^3H , ^{14}C , ^{36}Cl , ^{137}Cs); pour ceux là, le pic d'injection est intervenu en 1963/1964 (Fig. 2.1).

Un traceur environnemental existe naturellement; son évolution spatiale et/ou son bilan global de masse sont utilisés pour déterminer les taux de recharge et de vidange. Leur inconvénient majeur est qu'il est généralement difficile de définir avec exactitude leur fonction d'entrée exacte (durée et amplitude). Par ailleurs, la distribution spatiale de l'entrée du traceur n'est pas bien définie. On peut citer, par exemple, les radio nucléides ^{14}C , ^3H , et ^{36}Cl (Volume I; [12]), mais aussi les rapports isotopiques des isotopes stables de l'oxygène et de l'hydrogène (Volume I; [13]).

2.2. DIFFÉRENTS TYPES DE TRAÇAGE

Le choix précis de l'utilisation des isotopes de l'environnement dépend de la géométrie du système et de l'échelle de temps.

Les techniques concernant les paramètres de terrain sont en rapport avec de petites surfaces par ex. les lysimètres. Avec celles ci, les effets de la recharge par les précipitations et l'évapotranspiration peuvent être estimés sous des conditions naturelles. Le lysimètre rempli de sol remanié peut ne pas reconstituer la structure réelle du sol et ceci constitue un effet limitant. Habituellement la composition en isotope stable est contrôlée.

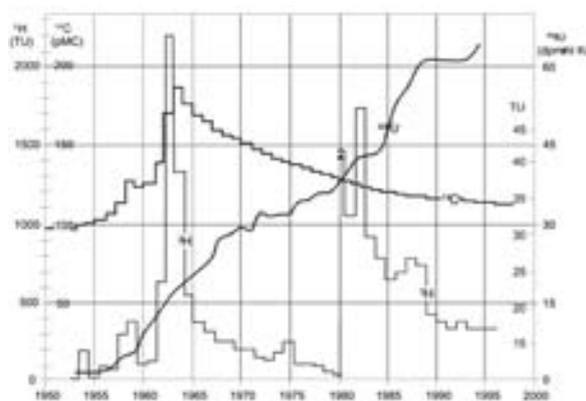


Fig. 2.1. Courbes d'entrée des traceurs radioactifs (^{14}C , ^3H) à partir des essais thermonucléaires, avec un pic d'injection en 1963/1964 et à partir de l'émission permanente de l'industrie nucléaire (^{85}Kr).

A l'échelle régionale la variation naturelle de la composition en isotope de l'environnement fournit de grandes possibilités pour les études hydrogéologiques. Les taux de tritium élevés, issus des essais thermonucléaires sont utilisés pour comprendre les systèmes aquifères (partie 5.2.2.1 et 5.2.2.2). Les études utilisant les isotopes stables (partie 5.2.1) reposent sur les différentes trajectoires régionales, et les modèles de circulation des orages et leurs compositions isotopiques variées (Volume II). Contrôler la concentration du traceur naturel de l'eau des rivières, des sources, des puits et de la zone non saturée permet d'estimer la contribution des différents processus de recharge des eaux souterraines [14].

2.3. LES ISOTOPES DANS LES EAUX SOUTERRAINES

Tracer les eaux souterraines en utilisant les isotopes de l'environnement offre une information unique et supplémentaire sur l'origine et le déplacement des eaux souterraines ainsi que des éléments dissous; ceci permet également une évaluation quantitative des mélanges (partie 3.2.1; Volume VI) et d'autres processus physiques tels l'évaporation et les échanges isotopiques dans les systèmes géothermiques (Chapitre 6). Souvent, des interactions eaux-roches, secondaires, (Chapitre 4; Volume I), décisives pour déterminer si un isotope se comporte comme un traceur conservatif ou non, peuvent être étudiées. Sous des conditions géochimiques et hydrochimiques convenables il est possible de dater les eaux souterraines (par ex. par la méthode ^{14}C ; partie 5.2.2.3).

Une introduction complète sur la physique la chimie et les techniques de mesures des isotopes, ainsi que les produits standards utilisés est donnée dans le Volume I. Il est recommandé de lire différents manuels (par ex. [1, 15–17]).

2.3.1. LES ISOTOPES STABLES

Les isotopes du même élément chimique ont des propriétés physique et chimique presque identiques. Cependant, du fait de leur faible différence de masse, ils présentent des niveaux de réactions différents et des abondances différentes dans deux composés chimiques ou phases en état d'échange isotopique. Egalement, les processus physiques comme l'évaporation, la diffusion, la condensa-

tion, la fonte, etc. produisent des différenciations isotopiques. Toutes ces variations de la composition isotopique, issues des processus chimique et physique, dans les composés ou phases, présents dans le même système, s'appellent le *fractionnement isotopique* (Volume I).

Les variations du rapport atomique R de l'isotope rare à l'isotope abondant d'un échantillon est généralement déterminé à l'aide d'un spectromètre de masse et exprimé en valeur delta par rapport à un matériel de référence (standard, std):

$$\delta = \frac{R_{\text{spl}}}{R_{\text{std}}} - 1 \quad (\times 1000 \text{‰}) \quad (2.1)$$

Les constituants atomiques de la molécule d'eau les plus importants sont ^{16}O et ^{18}O ($\Rightarrow \delta^{18}\text{O}$) et ^1H et ^2H ($\Rightarrow \delta^2\text{H}$). Ces derniers possèdent le plus vaste champ d'application pour l'étude des eaux souterraines, par exemple, tracer l'origine de l'eau, le mode de recharge, déterminer l'âge, à court terme du fait de la variation saisonnière ou à long terme du fait de la différence entre les eaux souterraines de l'Holocène et du Pléistocène (partie 5.2.1.1.; Volume I).

Il faut garder en mémoire que la valeur $\delta^{18}\text{O}$ est très faible et que ‰ n'est pas une unité. ‰ signifie 1 sur 1000. En conséquence, la valeur delta est toujours plus petite que 1, quoique des nombres en pour mille, par ex. 25‰, soient élevés: 25‰ est équivalent à 0,025.

Les isotopes du carbone ^{13}C ^{12}C ($\Rightarrow \delta^{13}\text{C}$) jouent un rôle important pour la quantification des réactions eau-roche dans le cas de l'estimation de l'âge ^{14}C des eaux souterraines (partie 5.2.2.3). Leur rapport permet aussi d'identifier dans l'eau le CO_2 d'origine biogénique ou issu des carbonates et de déterminer le contexte géologique de la recharge (partie 5.2.1.2).

Les isotopes de l'Azote ^{15}N et ^{14}N ($\Rightarrow \delta^{15}\text{N}$) sont des traceurs anthropiques utiles. Les fractionnements isotopiques biogéniques sont complexes, mais permettent souvent de déterminer l'origine d'une pollution organique des eaux (par ex. [18–19]; partie 5.2.1.3).

Le rapport isotopique des isotopes stables du soufre ^{32}S et ^{34}S ($\Rightarrow \delta^{34}\text{S}$) permet de différencier l'ori-

gine marine, évaporitique et volcanique du sulfate dans l'eau souterraine [20]. Les processus biochimiques modifient la composition isotopique et peuvent ainsi être identifiés (partie 5.2.1.4).

Récemment, les rapports isotopiques $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ (partie 5.2.1.5) et $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ (partie 5.2.1.6) ont été utilisés pour l'étude de la pollution des eaux souterraines [21, 22]. Le rapport isotopique du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$; partie 5.2.1.7) est un traceur précieux pour les études du mélange et de l'origine des eaux souterraines minéralisées.

2.3.2. LES ISOTOPES RADIOACTIFS

L'autre groupe important de méthodes de l'Hydrologie isotopique est celui relatif aux isotopes radioactifs de l'environnement (partie 5.2.2). La datation isotopique est leur principal champ d'application. Les horloges commencent à fonctionner dès que le radionucléide rejoint l'eau souterraine i.e. lors de la recharge. L'unité de temps est donnée par la demi-vie au cours de laquelle toute l'activité d'un isotope décroît de 50%. Après 10 demi-vies l'activité reste de seulement 1% de l'activité initiale. L'éventail des demi-vies pour les différents isotopes de l'environnement est large, de 300 000 ans (^{36}Cl), à 5730 ans (^{14}C) et 12,43 ans (^3H).

Il y a deux grands principes pour dater les eaux souterraines: dans le cas de radionucléides cosmogéniques l'activité initiale spécifique A_{init} de tout radionucléide donné, dans l'eau souterraine qui s'infiltré, est connue ou peut être estimée. Elle décroît alors selon la loi de la décroissance radioactive, de laquelle l'âge de l'échantillon se déduit:

$$t = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \ln \left(\frac{A_{\text{init}}}{A_{\text{spl}}} \right) \quad (2. 2)$$

où $T_{1/2}$ est la demi-vie du radionucléide donné (Fig. 2.2). La méthode ^{14}C est la représentante la plus importante de ce type d'application des traceurs. Elle fournit un âge de l'eau souterraine ancienne en datant le carbone inorganique dissout (DIC, partie 5.2.2.3). L'application aboutit souvent à des recherches complexes sur les interactions eau-roche des isotopes du carbone (Volume I; partie 4.4). Les eaux souterraines beaucoup plus anciennes, dans des bassins très étendus, peuvent être datées par ^{36}Cl (partie 5.2.2.5), ^{81}Kr (par-

tie 5.2.2.7) et ^{129}I (partie 5.2.2.9) (voir aussi Volume I). Des âges jusqu'à 1000 a sont déterminés par la méthode ^{39}Ar (partie 5.2.2.6), si le contexte géologique exclut la production de cet isotope dans les terrains. Les isotopes de l'uranium sont utiles pour étudier les mélanges et sont prometteurs en ce qui concerne la datation des eaux souterraines (parties 5.2.2). La datation au moyen de ^{32}Si est encore au stade expérimental (Sect. 5.2.2.4). Des études multi-isotopes associées aux analyses hydrochimiques sont recommandées dans tous les cas.

Le deuxième principe de la datation des eaux souterraines repose sur le traçage avec des isotopes à fonction d'entrée variable avec le temps. Ce sont les radionucléides anthropiques adaptés, produits par les essais thermo-nucléaires (Fig 2.1) comme ^3H (parties 5.2.2.1), $^3\text{H}/^3\text{He}$ (5.2.2.2), ^{14}C (partie 5.2.2.3), et ^{36}Cl (partie 5.2.2.5). Quelques autres sont produits par l'industrie de l'énergie nucléaire (^{85}Kr ; partie 5.2.2.8).

Comme pour les expériences de traçage, pour ce mode de datation des eaux souterraines, ce qu'on appelle *la fonction d'entrée* doit être connue ou déterminée, i.e. l'évolution de l'activité de certains radio-nucléides dans les précipitations ou l'atmosphère au moment de la recharge des aqwi-

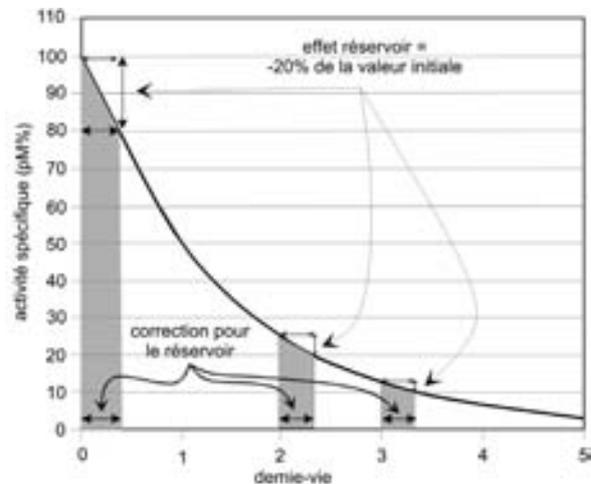


Fig. 2.2. Décroissance de l'activité spécifique A_{spl} d'un échantillon par décroissance radioactive en unité de demi-vie et pour deux états correspondant à des activités initiales différentes A_{init} : 100 pMX et 80 pMX. Evidemment l'âge apparent du matériel dont l'activité A_{init} est la plus basse est plus élevé. Les différences relatives d'activité des deux matériaux (effet réservoir) exactement comme la différence d'âge (correction liée au réservoir) restent constantes et indépendantes de l'âge.

fères. En fonction du milieu atmosphérique d'où provient le radio-nucléide donné, la fonction d'entrée est reliée aux précipitations (pour ^3H), au dioxyde de carbone atmosphérique (pour ^{14}C), et l'air (pour ^{85}Kr ; Fig. 2.1). En utilisant les modèles hydrodynamiques appropriés (Volume VI; partie 3.1.2) il peut être possible d'estimer l'âge ou le temps de résidence moyen d'un échantillon d'eau souterraine à partir de sa composition isotopique. La précision des résultats dépend de manière significative de la fiabilité de la fonction d'entrée et de la validité du modèle utilisé.

Quand on traite les données isotopiques par les modèles mathématiques, en plus de la décroissance radioactive, il peut y avoir d'autres processus qui affectent l'évolution spatio-temporelle des teneurs en radionucléides dans les eaux souterraines. Ces processus sont principalement les *mélanges hydrauliquement contrôlés* (Volume VI; partie 3.2.1). Lorsque seulement deux composants sont concernés, les valeurs mesurées se situent sur une droite de mélange, à partir de laquelle les propriétés des composés d'origine (pôles) peuvent être déterminés. Des évolutions contrôlées par l'hydrochimie surviennent pour les isotopes, comme le radiocarbone, qui sont liés à un composé en solution (dans le cas du carbone, principalement sous la forme bicarbonate et dioxyde de carbone) qui peuvent réagir avec la roche résér-

voir. Un tel processus affectant le ^{14}C pourrait être une précipitation ou une re-dissolution des carbonates de l'aquifère survenant à l'équilibre [1].

2.3.3. ELEMENTS CHIMIQUES

On doit parler brièvement des composés chimiques dans la mesure où ils sont souvent nécessaires à une interprétation sans ambiguïté des résultats isotopiques. Le traçage chimique naturel, le plus simple, du mouvement des eaux souterraines, consiste à mesurer la concentration en chlorure. Cl^- est un traceur conservatif, qui n'est soumis ni à l'adsorption ni à la désorption au cours du transport. En conséquence, la relation entre la concentration en chlorures et les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ ou $\delta^2\text{H}$ reflète l'effet de processus variés comme par exemple, le mélange des eaux souterraines (Fig. 2.3), la dissolution de halite ou le mélange avec des eaux salées, eau de mer ou saumure (partie 3.2.1.1; Fig. 5.16).

Au cours de l'évolution hydrochimique, la concentration d'une espèce ionique, croît, reste constante ou décroît. Par exemple, dans le cas d'une interaction eau roche, une augmentation de Na^+ le long d'une ligne de courant, associée à une diminution des concentrations en Ca^{2+} et Mg^{2+} , est attribuée à un échange ionique avec les minéraux argileux (par ex. [1]; des modifications de Ca^{2+} , Mg^{2+} et

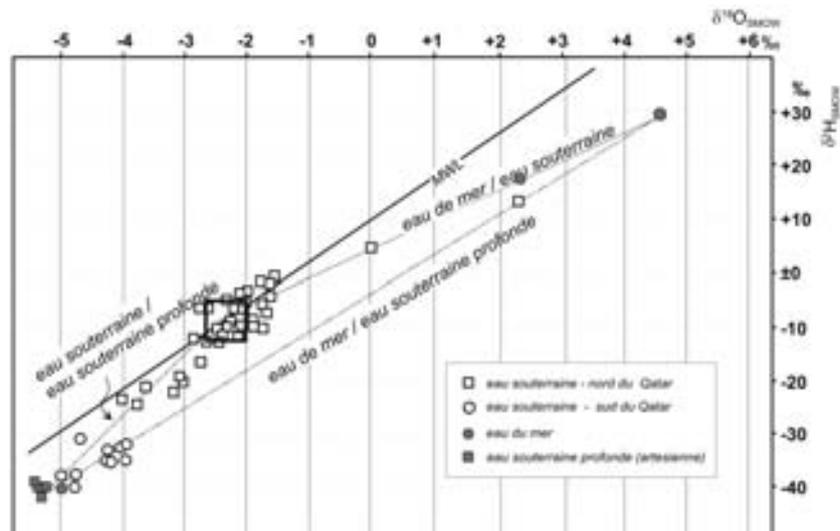


Fig. 2.3. Triangle de mélange à trois composants. Trois droites de mélange à deux composants chacune, eau de mer/eau souterraine profonde, eau de mer/eau souterraine et eau souterraine profonde/eau souterraine pour le Qatar [23]. L'hypothèse du mélange à trois composants est confirmée dans la mesure où la plupart des points se trouvent dans le triangle.

SO_4^{2-} sont dues à la dissolution de l'anhydrite et à la dédolomitisation (par ex. [24]). Le processus de dissolution incongruente peut avoir des effets complètement différents sur la chimie des eaux souterraines en fonction du type de roche concerné (par ex. [25]). Dans d'autres cas des réactions redox catalysées par les bactéries peuvent intervenir, provoquant habituellement une augmentation de Fe^{2+} et Mn^{2+} dissous le long des lignes de courant, peu sensible à la lithologie de l'aquifère (par ex. [26, 27]). L'identification de ces processus est fondamentale pour la datation des eaux souterraines avec le ^{14}C . Ces réactions modifient également les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{34}\text{S}$ et $\delta^{15}\text{N}$.

2.3.4. LES COLLOIDES

Les particules colloïdales ont un diamètre inférieur à $10\ \mu\text{m}$ et peuvent avoir une origine minérale ou organique. Elles peuvent résulter de la cassure de particules plus grosses ou plus fréquemment de l'agrégation de particules plus petites. Du fait de leur surface relativement grande et réactive, elles peuvent absorber des métaux lourds, des radionucléides et des composés organiques. De plus, elles peuvent être hydrophobe ou hydrophile, et tendent à flocculer lorsque la force ionique augmente [28]. Les colloïdes peuvent influencer la composition isotopique de différents isotopes par adsorption, bien qu'aucune étude ne soit connue sur ce sujet. Dans les eaux souterraines des roches cristallines et de quelques grès, la complexation colloïdale des métaux lourds provient de la silice et des minéraux argileux, affectant également la composition isotopique de l'uranium.

Les colloïdes sont plus abondants près des sources de recharge, et également dans les systèmes karstiques ou ils peuvent traduire les variations de la chimie ou du débit causés par les orages. Alors que beaucoup de travaux ont été orientés sur l'impact des colloïdes sur la migration des radionucléides dans les formations de faible perméabilité (par ex. [29, 30]), on est beaucoup moins informé sur les colloïdes dans les aquifères utilisés pour l'eau potable [31].

L'importance de la présence des colloïdes dans les eaux souterraines varie, mais les concentrations n'excèdent pas $100\ \text{mg/L}$ excepté sous des conditions extrêmes [30]. Ceci implique que leur présence est significative seulement lorsqu'elle

est en rapport avec des espèces fortement toxiques, en principe certains radionucléides et parfois quelques composés organiques.

2.3.5. LES GAZ NOBLES

Les gaz nobles ont attiré l'attention dans les études hydrogéologiques, en particulier lorsqu'il s'agit d'eaux souterraines plus anciennes. Les gaz nobles sont chimiquement inertes. Dans les recherches hydrogéologiques ils sont en fait utilisés de deux façons:

Détermination des *températures de recharge*: les solubilités dans l'eau de Ar, Kr et Xe changent de manière spécifique avec la température, avec pour conséquence que chaque rapport Ar/Kr/Xe peut être interprété en terme de température de recharge absolue avec une précision de $\pm 1,5^\circ\text{C}$ ([32, 33]; Volume I, partie 2.3.5). L'excès d'Ar produit par la décroissance radioactive de ^{40}K et la présence d'Ar atmosphérique peut être corrigée à partir du rapport $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$.

La température des eaux souterraines reflète les conditions climatiques sous lesquelles un aquifère a été rechargé et donne une estimation grossière

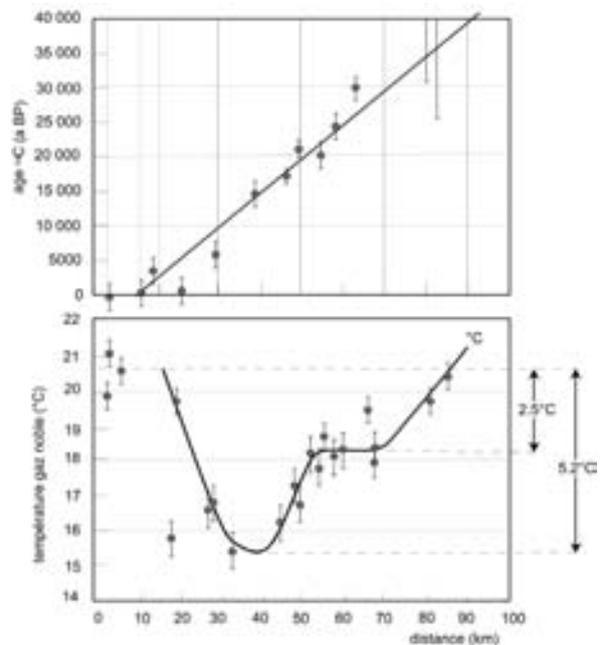


Fig. 2.4. Température absolue de la recharge de l'eau souterraine dans le bassin de Budapest, au cours des 30 000 dernières années, déterminée à partir de l'analyse des gaz nobles dissous [34].

de l'âge (Fig. 2.4). Il faut avoir une idée de la minéralisation de l'eau, car de fortes salinités ont un effet significatif sur les gaz (par ex. [35]). La température de recharge déterminée par les gaz nobles et les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ sont linéairement corrélées [36].

Pour l'analyse des gaz nobles, l'échantillonnage est relativement facile, mais quelques laboratoires seulement possèdent les spectromètres de masse adéquats pour faire des analyses précises.

L'estimation du *temps de résidence* repose sur la décroissance des isotopes de période courte comme ^{39}Ar cosmogénique (partie 5.2.2.6) ou longue comme ^{81}Kr (partie 5.2.2.7), et la production d'un isotope à période longue comme ^4He (partie 5.2.2.10). Le radon, gaz noble radioactif (^{222}Rn) avec une demie-vie de seulement 3,8 jours est utilisé pour étudier, sur une période courte, le

mélange entre les eaux de surface et les eaux souterraines (Sect. 5.2.2.11).

Un échantillonnage difficile constitue le principal inconvénient de l'utilisation de ces isotopes [37, 38] par ailleurs, les possibilités d'analyse sont limitées, et les taux de production *in situ* sont mal définies.

Les Chlorofluorocarbones comme les CFC-11, CFC-12 (CCl_3F et CCl_2F_2) et SF_6 correspondent aux gaz les plus largement utilisés par les industries du froid. Bien que leur utilisation ait débuté dès 1931, la majeure partie de la production s'est effectuée au cours de la période d'après guerre. Ils sont bien mélangés dans l'atmosphère (leur effet sur l'ozone de la haute atmosphère est bien documenté) et présentent ainsi, un fort potentiel de traçage à la place de ^3H [38, 39].

3. ASPECTS HYDRODYNAMIQUES

La gravité est la force externe principale qui contrôle l'écoulement de l'eau souterraine dans les interstices des roches; l'écoulement peut être laminaire ou turbulent. L'*écoulement laminaire* se caractérise par des lignes de courant individualisées, avec en tout point une direction d'écoulement constante dans le temps. En *écoulement turbulent* les lignes de courant sont mal définies et se mélangent de manière hétérogène. Sous des conditions naturelles l'écoulement laminaire prévaut dans les sédiments non consolidés considérés comme un milieu perméable et homogène, quoique partiellement anisotrope. Un écoulement laminaire et/ou turbulent se rencontre dans les roches fissurées, les cavités karstiques et les tunnels de lave. L'écoulement de l'eau souterraine peut se

faire principalement suivant trois systèmes schématisés sur la Fig. 3.1.

3.1. ECOULEMENT EN RÉGIME PERMANENT

3.1.1. VITESSE DE DARCY ET VITESSE DES TRACEURS

En 1856 Darcy a déterminé empiriquement que pour un écoulement laminaire dans un milieu poreux et sous un faible gradient, le débit spécifique Q/A (*vitesse de filtration = vitesse de DARCY = v*) est proportionnel au gradient hydraulique $\Delta h/z$ (Fig. 3.2). A correspond à la section de l'aquifère. K est la perméabilité ou conductivité hydraulique.

$$v = \frac{Q}{A} = q = K \frac{\Delta h}{\Delta z} \quad (3.1)$$

Fig. 3.2. Répartition de la pression et perte de charge (Δh) sur un écoulement dans une colonne de sable pour démontrer la loi de Darcy (d'après [40]) (Eq. 3.1).

La *perméabilité* ou *conductivité hydraulique* a une dimension de vitesse, tandis que le gradient hydraulique est sans dimension (par ex. m/s, m/d). K peut revêtir un large éventail de valeurs (Fig. 3.3)

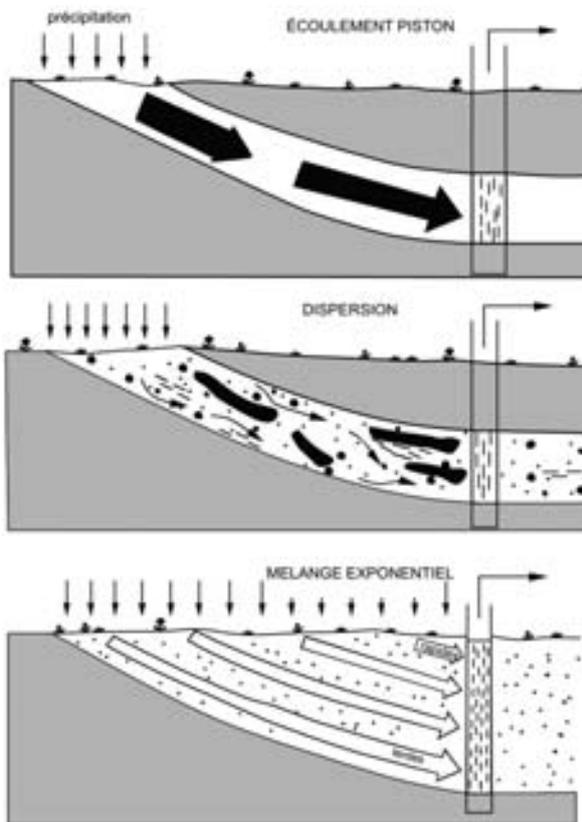


Fig. 3.1. Trois cas de déplacement de l'eau souterraine, par écoulement piston avec ou sans dispersion dans un aquifère captif, et écoulement dans un système libre où différents écoulement rapides se trouvent mélangés au niveau du puits ou de la source.

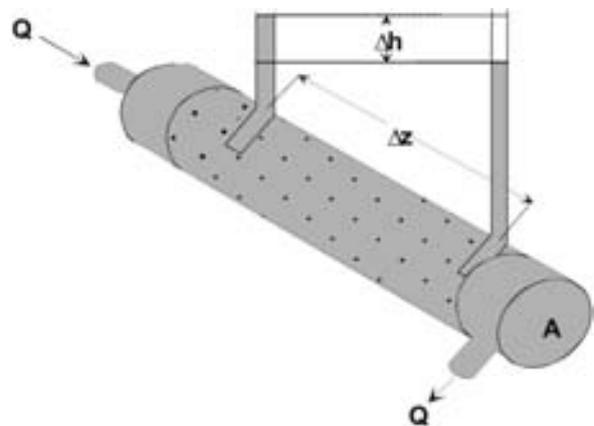


Fig. 3.2. Répartition de la pression et perte de charge (Δh) sur un écoulement dans une colonne de sable pour démontrer la loi de Darcy (d'après [40]) (Eq. 3.1).

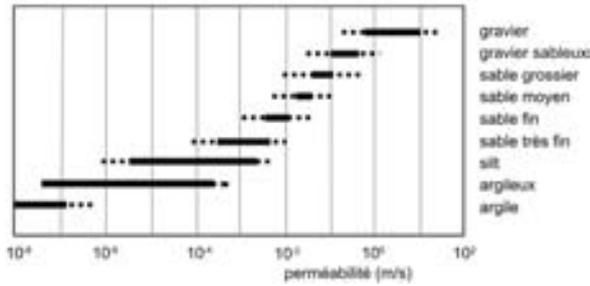


Fig. 3.3. Valeurs de la perméabilité (Eq. 3.1; coefficient de filtration) dans différents sédiments (d'après [41]).

Dans un milieu poreux et perméable l'eau souterraine coule selon des trajectoires courbes avec une *vitesse réelle* ou *vitesse du traceur* v_{trac} ; cette dernière change avec la taille des pores dans le réservoir.

Entre deux sections d'écoulements de distance z la *vitesse du traceur (transit)* v_{trac} est donnée par

$$v_{\text{trac}} = \frac{z}{t}$$

t est le temps nécessaire pour qu'une particule d'eau franchisse cette distance. Cette vitesse est déterminée à l'aide de traceurs colorés ou par datation avec les isotopes de l'environnement. Elle caractérise le transport de tout traceur (ou contaminant) dans un aquifère.

La *vitesse de filtration* v (vitesse de Darcy) et la *vitesse du traceur* v_{trac} sont reliées entre elles par la porosité n_{tot}

$$v_{\text{trac}} = \frac{v}{n_{\text{tot}}} \quad (3.2)$$

La vitesse de filtration et la vitesse du traceur doivent être distinguées de la vitesse liée à une impulsion hydrodynamique qui peut être produite par une averse orageuse. Cette vitesse ne peut pas être déduite simplement de la différence de temps qui sépare le pic de précipitation du pic de crue des sources ou d'un forage artésien.

Exemple

On a une vitesse de filtration calculée de 6,3 m/an pour une conductivité hydraulique de 10^{-3} m/s, et un gradient de 2 m pour une distance de 1000 m. Ceci implique que 2×10^{-6} m³ s'écoulent par m² et par seconde ou 6,3 m³ par mètre carré par an. La

vitesse de traceur est 63 m/an pour une porosité totale de 10%. Dans le cas d'un transport de masse par ex. pour une expérience de traçage la porosité totale est plus importante que la porosité efficace dans la mesure où il y a suffisamment de temps pour un échange hydrochimique ou isotopique entre les épontes et l'eau souterraine mobile.

Pour un aquitard avec une valeur K de 10^{-10} m/s, une porosité totale de 50% et un gradient vertical total de 4 m/50 m, les vitesses de filtration et du traceur sont, respectivement, beaucoup plus petites que $1,6 \times 10^{-9}$ m/s ou 5 cm/an,

3.1.2. PRINCIPAUX MODÈLES D'ÉCOULEMENT DES EAUX SOUTERRAINES

Pour toute évaluation hydrologique quantitative des résultats d'une étude de traçage (par ex. isotopes de l'environnement) l'écoulement de l'eau souterraine dans le système hydrodynamique doit être conceptualisé, en tenant compte des propriétés physiques des isotopes utilisés (par ex. décroissance radioactive) et des caractéristiques d'écoulement du vecteur, i.e. celle de l'eau souterraine. Pour l'utilisation des données de l'hydrologie isotopique, des modèles conceptuels et à paramètres globaux ont été spécifiquement développés. Une description détaillée est donnée dans le Volume VI pour les eaux souterraines récentes [6-9]. Dans cette partie, nous donnons seulement un bref résumé.

La situation hydrogéologique la plus simple correspond au *modèle piston* (Fig. 3.1). Dans ce cas, l'écoulement souterrain est semblable à celui d'un tube et peut être représenté par la loi de Darcy (Eq. 3.1; Fig. 3.2). Les compositions, à la fois en éléments chimiques et en isotopes stables sont constantes. L'activité des isotopes radioactifs de l'environnement décroît avec le temps ou avec la distance d'écoulement en accord avec la loi de décroissance radioactive. La quantité d'eau souterraine dans le système reste constante dans la mesure où la recharge et la vidange sont en équilibre. Le modèle piston décrit habituellement assez bien l'écoulement dans un aquifère captif. Lorsque la recharge en eau souterraine dure plus longtemps que le temps de résidence maximum de l'eau dans l'aquifère, la vitesse du traceur est

proportionnelle à la vitesse de Darcy, et la porosité totale régionale peut être estimée par l'Eq. 3.2.

Dans les systèmes naturels, qui comportent plus d'un aquifère ou sous l'influence des eaux de surface, un mélange d'eaux souterraines d'âges ou d'origine différents est fréquent. Les cas les plus simples peuvent être représentés par les *modèles de mélange à deux ou trois composants*. Sur le diagramme à deux paramètres, des droites permettent de lire les proportions des deux pôles. Dans le cas d'un mélange à trois composants on obtient un triangle limité par trois droites de mélanges (Fig. 2.3). Par exemple, un diagramme Chlorure — $\delta^{18}\text{O}$ permet de déterminer si on a ou non du sel dissous, ou s'il s'agit d'un mélange d'eau douce et de saumure ou d'eau de mer. On peut aussi citer l'exemple d'un mélange issu d'un retour d'irrigation (partie 5.2.1.1).

Deux pôles I et II avec des propriétés X_I et X_{II} sont mélangés en proportions x_I et x_{II} . L'équation du bilan de masse donne

$$x_I X_I + x_{II} X_{II} = Y \quad \text{avec} \quad x_I + x_{II} = 1 \quad (3.3)$$

La proportion x_I du pôle I est calculée à partir des propriétés des pôles I and II et celle de l'échantillon X_{spl} par

$$x_I = \frac{X_{spl} - X_{II}}{X_I - X_{II}} \quad (3.4)$$

La précision des proportions ainsi déterminées est supérieure à $\pm 10\%$ pour un mélange eau de mer-eau douce, mais plus mauvaise que $\pm 25\%$ pour une eau douce avec une eau minéralisée en utilisant les données isotopiques et hydrochimiques [42]. Si un système est suivi sur de longues périodes ou sur des intervalles de temps très courts, plusieurs composants de l'eau de surface est de l'eau souterraine peuvent être séparés [14].

Une version modifiée du modèle Piston considère aussi la *dispersion* (Fig. 3.1; partie 5.1.2.2.2). Ce procédé décrit le mélange de différents composants d'eau souterraine ancienne se déplaçant sur de courtes distances dans l'aquifère, avec des vitesses différentes. Le signal isotopique est lissé. Ce procédé est important pour l'interprétation de la composition isotopique, si l'eau souterraine a une vitesse élevée, comme dans les systèmes karstiques mais il est généralement négligeable

pour les eaux souterraines qui se déplacent lentement et pouvant être datées par la méthode ^{14}C (partie 5.2.2.3).

On suppose un mélange de beaucoup de composants d'eau ancienne pour des eaux peu profondes en cours de pompage et plus particulièrement pour l'eau des sources issues d'aquifères fissurés (par ex. sources karstiques). La distribution des âges peut être approchée par une fonction exponentielle (*modèle exponentiel*; Volume VI). Le modèle exponentiel correspondant repose sur l'hypothèse d'un mélange d'un nombre théoriquement infini de composants anciens différents, dont les proportions décroissent exponentiellement avec l'augmentation de l'âge. Chaque composant a sa composition isotopique spécifique, conformément à la fonction d'entrée (Fig. 3.4A). La fonction d'entrée ^3H pour le karst dans le Sud de l'Allemagne est indiquée sur la Fig. 3.4B. Ce

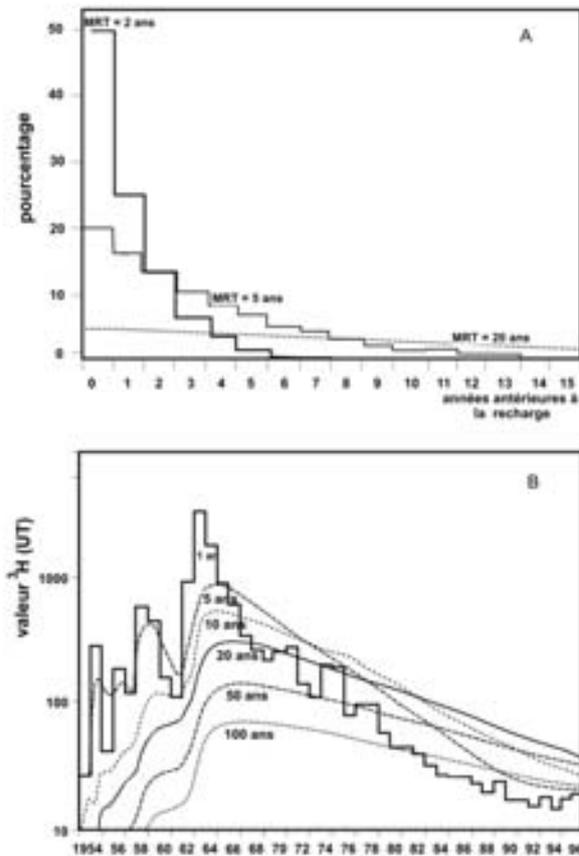


Fig. 3.4. (A) Composition de l'eau souterraine karstique représentant le mélange de différents composants anciens et (B) relation entre la composition isotopique (par ex. ^3H) du mélange et le temps de résidence moyen (MRT).

concept a été couramment confirmé en particulier pour les sources karstiques.

Pour les aquifères phréatiques étendus avec un taux de recharge direct diffus Q_{rec} , l'âge moyen de l'eau a été calculé par le modèle exponentiel [43], en admettant une porosité homogène et une épaisseur aquifère d :

$$t_{avg} = \frac{n_{tot} d}{q_{rec}}$$

Pour un aquifère de roches compactes avec une épaisseur constante et une porosité décroissant de manière exponentielle nous obtenons

$$t_{avg} = \frac{n_{tot}(0) d_{char}}{q_{rec}}$$

$n_{tot}(0)$ est la porosité totale à la surface et d_{char} est la profondeur caractéristique pour laquelle la porosité a diminuée d'un facteur 2,72 (= e).

Exemples: Modèles Boîte Noire

Théoriquement les modèles *piston-flow*, *dispersifs* et *exponentiels* peuvent être représentés par le modèle *Boîte Noire* [7, 9].

Ces modèles appelés *modèles globaux ou boîte noire* [7, 9] utilisent la fonction temps de résidence $f(\bar{t}, P)$ avec \bar{t} comme temps de résidence moyen (temps de renouvellement) d'un élément d'un volume d'eau souterraine et P comme des paramètres hydrogéologiquement pertinents. C décrit la concentration (activité) du traceur (isotope). $C_{in}(t)$ est l'activité spécifique des composants mélangés, de temps de transit différents. L'activité spécifique de l'échantillon du mélange $C_{out}(t)$ est donnée par l'intégrale

$$C_{out}(t) = \int_0^{\infty} C_{in}(t-t') f(\bar{t}, P) e^{-\lambda t'} dt' \quad (3.5)$$

t correspond au moment de l'échantillonnage; $\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$ est la constante de décroissance de l'isotope de l'environnement (pour les isotopes stables $\lambda = 0$); t' est l'espace de temps entre l'entrée de l'isotope depuis l'atmosphère dans la zone non saturée et son arrivée dans la zone saturée. La fonction d'entrée $C_{in}(t-t')$ représente la concentration ou l'activité à laquelle l'isotope pertinent devient impliqué dans la recharge des

eaux souterraines (par ex. distribution du signal d'entrée de ^3H des précipitations). Les processus géochimiques ne sont pas considérés.

Les différents modèles à paramètre globaux se caractérisent par leur fonction de distribution du temps de résidence $f(\bar{t}, P)$ [7, 9] Pour le *modèle piston-flow (PFM)* (Fig. 3.1)

$$f(t', P) = \delta(t' - \bar{t})$$

$\delta(t' - t)$ fonction Dirac. La solution de l'Eq. 3.5 donne pour une C_{init} constante

$$C_{out}(t) = C_{init} e^{-\lambda t} \quad (3.6)$$

La fonction réponse temps de résidence $f(\bar{t}, P)$ du *modèle exponentiel (EM)* (Fig. 3.1) est donnée par

$$f(t', P) = \frac{1}{t'} e^{-\frac{t'}{\bar{t}}} \quad (3.7)$$

Quand C_{init} ne varie pas avec le temps (par ex. ^{14}C , ^3H , ^{32}Si cosmogéniques) t étant le temps d'écoulement de l'eau depuis la surface de la nappe vers tous les points de l'aquifère, le modèle exponentiel donne pour un isotope avec une constante de décroissance λ :

$$C_{out}(t) = \frac{C_{init} e^{-\lambda t}}{1 + \lambda t_{avg}} \quad (3.8)$$

La fonction réponse $f(\bar{t}, P)$ du *modèle dispersif (DM)* est donnée ci-dessous:

$$f(t', P) = \frac{1}{t' \sqrt{4\pi \frac{D}{v_{trac} z} \frac{t'}{\bar{t}}}} \exp \left(-\frac{(1 - \frac{t'}{\bar{t}})^2}{4D \frac{t'}{v_{trac} z \bar{t}}} \right) \quad (3.9)$$

Avec z la distance de déplacement (partie 3.1.1). Les *modèles compartimentés* ou *multi-boîtes*, spécifiques d'un système, constituent une autre approche pour interpréter les résultats d'hydrologie isotopique. Dans ce cas, le système aquifère est divisé en boîtes géohydrauliquement plausibles, avec une concentration du traceur supposée uniforme (bien mélangé) et des paramètres hydrodynamiques bien définis. Les volumes, les paramètres, etc. sont adaptés de manière itérati-

ves jusqu'à ce que les courbes d'entrée et de sortie s'ajustent le mieux. Adar [44] a perfectionné cette approche par une procédure d'optimisation quadratique en vue de déterminer les paramètres hydrodynamiques en utilisant les données chimiques et isotopiques. Ces approches sont d'autant plus pertinentes que la connaissance hydrodynamique du système aquifère étudié est faible. Il est essentiel d'utiliser des chroniques de données isotopiques avec des isotopes de demi vie différente et d'essayer d'interpréter les données à partir de modèles variés. Des âges et des temps de résidence moyens apparemment contradictoires peuvent être obtenus. Les écarts, cependant, permettent de déchiffrer les systèmes aquifères étudiés. Dans tous les cas, une adéquation entre les résultats empiriques et ceux issus des modèles ne veut pas automatiquement dire que le modèle appliqué reproduit la réalité [6, 8, 45].

Des *modèles conceptuels (Conceptional)* sont développés individuellement pour les systèmes hydrodynamiquement plus compliqués par ex. les aquifères non étanches. Par exemple [5] ont modélisé les fuites depuis un aquifère phréatique vers un aquifère captif. En utilisant les ages ^{14}C du CID, la perméabilité K de la couche imperméable intermédiaire et le taux de recharge diffuse de l'aquifère captif ont pu être estimés. Un autre modèle conceptuel a été développé pour l'interprétation des données isotopiques décrivant le passage des eaux du Nil vers la nappe phréatique [46].

3.1.3. CONSIDÉRATIONS SUR LA MODÉLISATION

L'évolution de la composition isotopique dans un système hydrodynamique peut être modélisée en utilisant les équations du mouvement des solutés, à condition de connaître les conditions aux limites initiales et les paramètres appropriés. Ceci s'appelle la *modélisation directe*. Le processus opposé qui consiste à estimer les paramètres à partir des données du terrain s'appelle la *modélisation inverse*. L'objet des méthodes isotopiques est de partir des données terrain en vue d'estimer les taux de recharge, l'âge des eaux, les vitesses des traceurs ou les temps de résidence moyens.

En partant des données du terrain, il est nécessaire de considérer deux types d'erreurs. Le premier concerne les *erreurs de mesure*. Elles sont asso-

ciées à l'échantillonnage et à la variabilité spatiale des données terrain, aux erreurs associées aux analyses chimiques et isotopiques, à celles liées à l'estimation de la fonction d'entrée et à d'autres paramètres. La plupart de ces erreurs peuvent être quantifiées.

Le second type d'erreurs est associé aux *hypothèses du modèle*. Si pour un modèle en régime permanent on suppose un modèle piston flow unidimensionnel et on exclut un double cheminement, mais si d'une certaine manière toutes ou parties de ces hypothèses sont fausses, on commettra une erreur en appliquant le modèle aux données terrain. Généralement, ce second type d'erreurs est plus difficile à quantifier et ne peut être abordé que par des expérimentations sous conditions contrôlées ou en comparant les estimations obtenues à partir de différentes méthodes.

Si on utilise la modélisation inverse, l'erreur sur l'estimation des taux de recharge dépendra en partie de ces deux types d'erreurs, mais aussi de la sensibilité des données mesurées du modèle sur le taux de recharge calculé. Si le profil final d'un traceur est faiblement lié aux flux d'eau, la reconstitution du profil du traceur sera très sensible aux erreurs de mesure et du modèle. Dans ces cas, on dit que l'inversion est mal posée. L'objectif de toutes les méthodes isotopiques est d'étudier des modèles qui permettent d'obtenir des taux de recharge, l'âge des eaux et des informations hydrodynamiques.

3.1.4. VIDANGE DES EAUX SOUTERRAINES

L'eau souterraine s'écoule à la surface lorsque la zone saturée affleure. Elle peut **percoler**, être **drainée** par le lit des fleuves ou se déverser au niveau des **sources**.

La vidange des eaux souterraines ou *le ruissellement de surface* se produisent habituellement à la sortie du bassin d'alimentation longtemps après l'événement qui a produit la recharge.

L'écoulement intermédiaire (ou de *subsurface* ou *hypodermique*) se met en place par infiltration des eaux de pluie, mais ne rejoint pas les eaux souterraines. Il se produit dans le sol à faible profondeur et s'interrompt très peu de temps après

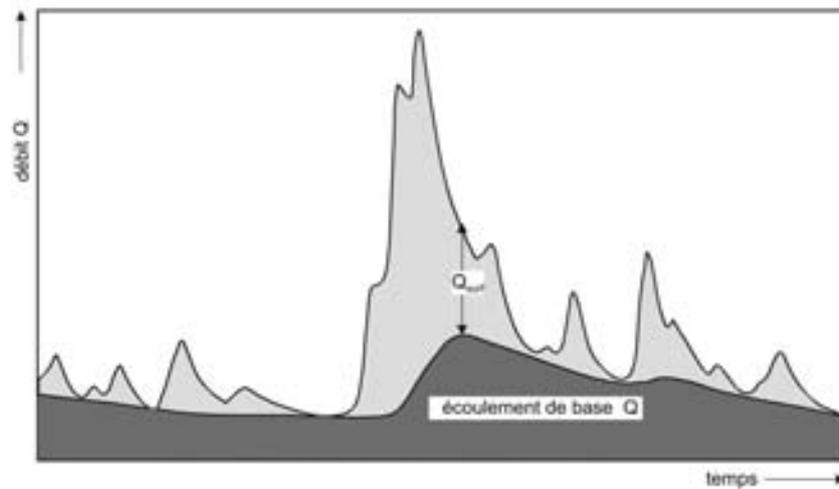


Fig. 3.5. Hydrogramme de l'écoulement total du bassin. Les zones blanches et grises représentent respectivement le ruissellement de surface fortement variable Q_{surf} et l'écoulement souterrain (de base) Q_{base} (d'après [47]).

l'événement pluvieux. Il s'individualise clairement du ruissellement superficiel (Volume III).

La vidange des eaux souterraines peut être mise en évidence ou même mesurée seulement si elle intervient à la surface par ex. au niveau de sources. De grandes quantités d'eau souterraine s'écoulent, cependant, dans le lit des fleuves et participent à leur débit. Ceci est mis en évidence par un écoulement pérenne durant de longues périodes de sécheresse (**écoulement de base**). La proportion d'eau souterraine dans le débit d'un fleuve peut être déterminée par les techniques de décomposition de l'hydrogramme en suivant la variation du débit au cours du temps (Fig. 3.5). Les techniques utilisant les isotopes de l'environnement constituent un outil particulièrement performant [47].

3.1.4.1. Sources

Une source est un endroit où l'eau souterraine émerge naturellement des roches ou du sol pour former un écoulement superficiel. La vidange se produit dans une mare, une rivière, un lac ou la mer. Le débit des sources dans les régions humides fluctue généralement avec le taux de précipitation durant l'année.

Les sources sont séparées et classées en fonction du comportement de leur débit saisonnier (amplitudes et fluctuations), la durée de leur écoulement au cours de l'année, les conditions hydrauliques,

les caractéristiques géologiques et topographiques, la composition chimique et isotopique, et la température de l'eau.

En fonction de la durée d'écoulement, trois catégories de sources peuvent être distinguées:

- (1) **Les sources pérennes** avec un écoulement permanent;
- (2) **les sources périodiques** avec des taux d'écoulement évoluant périodiquement. Elles doivent être distinguées des geysers dont les éruptions sont provoquées par l'expansion périodique de la vapeur;
- (3) **les sources intermittentes** avec un écoulement qui s'interrompt à certains moments de l'année par ex. pendant la saison sèche.

Les sources les plus importantes se rencontrent généralement dans les calcaires karstifiés, les coulées de lave fissurée, les grès poreux et les grandes dépôts de sables et de graviers. Le débit d'une source permet d'estimer l'étendue de la zone de recharge, si les conditions géologiques sont connues. La composition isotopique de l'eau fournit des informations sur son origine et le temps de résidence moyen.

Les sources ascendantes ou artésiennes proviennent d'un niveau inférieur à l'émergence ou au niveau de base de l'érosion, le long de circuits perméables, par ex. le long de fissures ou de failles. Souvent le débit peut être amélioré en creusant un

forage. La composition isotopique de l'eau évolue alors car elle contient une proportion plus importante d'eau ancienne.

Les sources descendantes s'écoulent au dessus du niveau de base de l'érosion. Elle jaillissent d'aquifères perchés et de structures géologiques tronquées avec une aire de recharge limitée. Leur débit est faible et variable (par ex. sources de contact).

Les sources de débordement (sources de barrage) émergent dans des endroits où la composante latérale dominante de l'écoulement dans un aquifère est barrée par un niveau imperméable et dirigée vers la surface. Ceci peut se rencontrer le long d'un contact incliné entre un niveau aquifère et un niveau imperméable le surmontant, et le long de l'affleurement de failles ou de structures synclinales. Les sources de barrage drainent parfois l'eau souterraine de bassins à fortes ressources. L'eau présente un temps de résidence important, tandis que le débit est tamponné par rapport aux fluctuations des précipitations. Les compositions isotopiques ne peuvent pas être interprétées avec un simple modèle de mélange (modèle exponentiel; Sect. 3.1.2; Volume VI). Les isotopes à demie vie courte ou longue tels que ^{14}C et ^3H donneront des temps de résidence moyens très différents.

3.1.4.2. Puits d'exploitation

La construction des puits doit être prise en compte quand on interprète les résultats isotopiques. Des informations détaillées se trouvent dans [48]. Les puits sont des conduits ou des trous foncés, creusés ou forés dans le sol pour en extraire l'eau souterraine [49].

Les puits creusés sont habituellement peu profonds, sont de grand diamètre et sont construits manuellement. Ils captent habituellement les eaux souterraines peu profondes.

Les puits forés sont construits comme les forages et ont généralement un plus petit diamètre. Ils peuvent atteindre une profondeur de plus de 1000 mètres. Ils captent une couche bien déterminée si des crépines sont installées.

Les puits artésiens captent les aquifères captifs [50]. Le niveau de l'eau se trouve au dessus de la nappe phréatique ou même au dessus du niveau du sol. Si l'eau souterraine est pompée pour dénoyer

des galeries de mines ou pour la construction de tunnels, l'hydrodynamique naturelle du système est modifiée et se cale doucement sur l'état de drainage anthropiquement perturbé. Ce processus s'accompagne souvent de la disparition de sources et toujours d'un abaissement du niveau piézométrique. L'eau souterraine est mobilisée depuis différentes parties de l'aquifère et mélangée. On peut même observer une modification du régime des eaux souterraines. De telles interférences vont généralement se traduire par des changements de compositions chimiques et isotopiques des eaux. Ils peuvent également être dus à un mélange avec l'eau de surface issue du lit d'un fleuve (*infiltration à travers la berge*) ou avec de l'eau souterraine superficielle issue d'une plaine alluviale (Volume III).

Dans les régions arides où la recharge est nulle ou limitée, pomper l'eau souterraine revient souvent à une exploitation de type minier avec diminution de la ressource (partie 3.2.2; Volume V).

Les compositions en isotopes stables, oxygène et hydrogène (partie 5.2.1.1) de l'eau souterraine sont un bon traceur des nouvelles connections hydrauliques. Le mélange avec une eau très récente sera détecté par le tritium (partie 5.2.2.1 et 5.2.2.2). Les activités en radiocarbone (partie 5.2.2.3) se modifient après de nombreuses années de pompage (partie 3.2.2). En conséquence, la surveillance isotopique des changements hydrauliques à court terme à la suite de pompages d'essai ou d'exploitation doit débuter par la mesure de $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ et ^3H *avant les premières perturbations hydrauliques*.

3.1.4.3. Construction des puits et échantillonnage

Différentes techniques sont utilisées pour creuser les puits: *forage percussion*, *forage rotary*, *forage à augets* et *construction manuelle*. Au cours d'une foration au rotary, un fluide est utilisé pour remonter les cuttings, refroidir et lubrifier l'outil de forage, et soutenir les parois du trou par pression hydrostatique pour éviter les éboulements. L'eau est un fluide couramment utilisé dans les roches dures. Il est habituellement éliminé à la fin du travail par une opération de développement, i.e. en éliminant la boue bentonitique avec l'eau ou les boues polymères par biodégradation. Malgré cela, les échantillons d'eau d'un puits récemment

construit contiennent souvent des restes de fluide de forage ou de nettoyage qui peuvent fausser la composition isotopique naturelle de l'eau. La décomposition bactérienne des stabilisateurs organiques utilisés dans les fluides peut modifier la valeur ^{14}C du CID, tandis que l'utilisation d'eau de surface peut modifier l'activité du tritium.

Au cours ou à la fin du forage, un tube métallique (casing) est descendu dans le forage pour éviter l'effondrement des parois. Seulement dans les terrains cristallins et consolidés, le forage peut se dispenser d'un support. Le tube est perforé ou muni d'une crépine, avec éventuellement un massif de gravier au niveau de l'aquifère exploité.

Les puits de production sont construits pour un rendement maximum. Les parties perforées couvrent la totalité de l'épaisseur aquifère et même différents aquifères. Dans ce cas, des eaux souterraines de compositions isotopiques différentes peuvent être mélangées. Les diagraphies peuvent aider à localiser les venues d'eau. Des échantillons sont collectés à différentes profondeurs en utilisant des packers ou des échantillonneurs. **Les échantillonneurs de profondeur** sont des cylindres que l'on descend à la profondeur choisie avant de les ouvrir et d'emprisonner l'eau. Si une circulation verticale existe dans le puits les échantillons ne sont pas représentatifs. Dans ce cas l'utilisation des packers est recommandée. Ce sont des tubes en caoutchouc remplis d'air pour étanchéifier le tube au dessus et au dessous de la section d'eau choisie. A la place de cette technique coûteuse, des **pompes immergées de petit diamètre peuvent fournir** des échantillons représentatifs à la profondeur désirée. Le courant électrique peut être obtenu à partir d'un générateur ou d'une batterie de voiture.

Echantillonner un **puits artésien** pour les isotopes ne pose pas de problème. Les échantillons sont préservés de toute contamination secondaire du fait d'une pression hydrostatique élevée qui protège les aquifères. **Les puits de production** sont échantillonnés pendant leur fonctionnement. Les eaux traitées (par ex. chloration) ne doivent pas être prélevées. Les puits présentant un rabattement significatif peuvent aussi pomper de l'eau issue des aquifères supérieurs. **Les puits d'observation** doivent être pompés avant l'échantillonnage jusqu'à ce que les valeurs de la conductivité

électrique (CE) et du pH tendent à être constantes, ou au moins jusqu'à ce que trois fois le volume du puits soit exhauré.

3.2. ECOULEMENT SOUTERRAIN EN RÉGIME NON PERMANENT

Dans la plupart des études d'hydrologie isotopique on suppose que la recharge et la vidange des eaux souterraines sont équilibrées, comme c'est habituellement le cas dans les régions humides. Ainsi, la vitesse d'écoulement, la direction de l'écoulement et les valeurs régionales de la porosité et de la perméabilité ainsi que les conditions aux limites pour la modélisation numérique, peuvent être déterminées à partir des résultats des mesures isotopiques. Le problème souvent cité de l'incertitude sur la correction de l'échelle de temps du ^{14}C du CID est surévalué pour les ressources en eaux souterraines récentes. Les corrections d'âge en résultant sont souvent constantes.

Pour les hydrogéologues l'identification de conditions hydrodynamiques non permanentes est un sujet important. Dans les études à court terme la périodicité annuelle des processus climatiques et météorologiques, produit une perturbation permanente des processus hydrologiques. La périodicité de la recharge et les phénomènes hydrodynamiques associés tels que les fluctuations du niveau des nappes, le débit des sources, peuvent être utilisés pour évaluer les paramètres hydrodynamiques. Ils se reflètent dans la variation des compositions isotopiques des eaux de surface et des aquifères superficiels (Volume III). Dans les études sur le long terme, des changements climatiques peuvent avoir interrompu la recharge des aquifères au cours des périodes glaciaires, dans des régions humides à l'heure actuelle. Dans les régions arides et semi-arides, les conditions de régime non permanent prédominent. La vidange actuelle des nappes dépasse la recharge et une grande proportion de la ressource est fossile. Les eaux fossiles ont été rechargées au cours d'anciennes périodes pluvieuses. Des conditions de régime non permanent sont aussi provoquées par l'exploitation intensive des nappes.

3.2.1. CAUSES PALÉOCLIMATIQUES

Dans les régions arides et semi-arides les hydrogéologues isotopistes distinguent les conditions

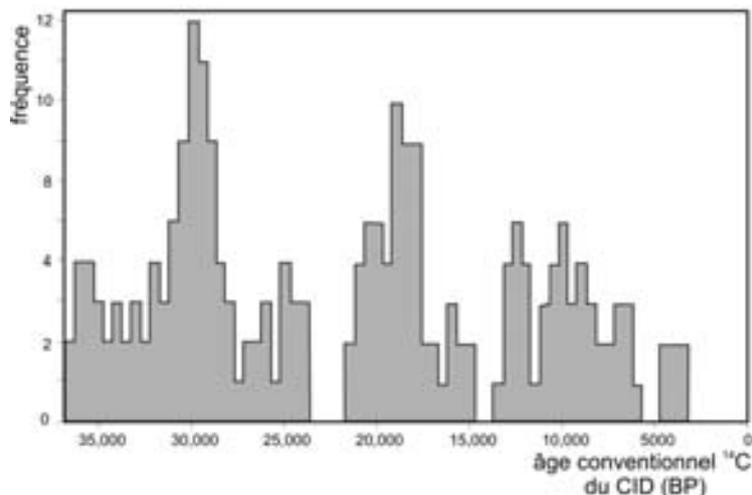


Fig. 3.6. Situation paléohydrologique dans les déserts de la région de Hamad [51]. Si on suppose, de manière erronée, des conditions de régime permanent, et si on ne tient pas compte de périodes limitées de recharge dans le passé, les taux de recharge sont fortement surestimés [46, 52].

de recharge/vidange en régime permanent ou non permanent. Dans les systèmes à régime non permanent la recharge a été interrompue à la suite du changement des conditions paléohydrologiques, par ex. après la fin des périodes humides de la fin du Pleistocène et du début de l'Holocène (Fig. 3.6; [51]). Après chaque interruption de la recharge le niveau des nappes commence à baisser [53]. Le gradient des nappes, leur vitesse et le taux de vidange diminuent. Les âges des eaux souterraines dans ces régions, par ex. déterminés par la méthode ^{14}C (partie 5.2.2.3), reflètent encore les conditions de régime permanent des périodes pluvieuses anciennes, quand les nappes étaient rechargées. La différence d'âge ^{14}C entre l'eau de deux puits est reliée à la vitesse et la direction anciennes et ne correspond pas à la vitesse actuelle (Fig. 3.7), à l'inverse de la surface piézométrique actuelle. Les pentes entre les courbes piézométriques sont plus fortes que celles attendues compte tenu de la recharge actuelle. Ce dernier gradient se surimpose au gradient du reliquat des eaux souterraines fossiles. Cependant, les périodes de recharge peuvent être évaluées avec précision, ce qui est essentiel pour modéliser numériquement les ressources et pour les études paléohydrologiques.

3.2.2. CAUSES ANTHROPIQUES

Des conditions de régime non permanent peuvent aussi être provoquées par l'exploitation intensive

des eaux souterraines. Les fuites des réservoirs, la recharge artificielle et d'autres processus peuvent perturber les conditions hydrodynamiques naturelles. Aussi longtemps que les conditions pié-

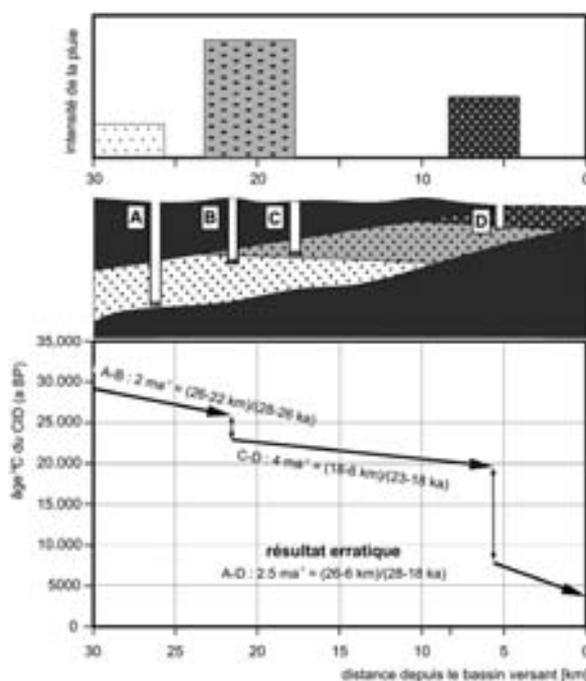


Fig. 3.7. Schéma permettant d'estimer la vitesse du traceur dans les eaux souterraines du proche orient aride dans le passé [51]. Des résultats erratiques sont obtenus à partir des données ^{14}C issues des périodes pluviales différentes (par ex. pour les puits A et D). Les vitesses de traceur A-B et C-D correspondent aux dernières périodes pluviales.

zométriques ne sont pas adaptées aux conditions hydrodynamiques perturbées, les systèmes restent en régime non permanent. Les critères sont par ex. un niveau baissant de manière continue, une évolution des compositions chimiques et isotopiques de l'eau pompée. La conséquence peut être une augmentation de la percolation à travers les aquitards séparant deux aquifères. Des modifications des âges ^{14}C dans les puits d'exploitation sont de fortes indications d'une surexploitation et quelquefois d'une exploitation de type « minier » (Fig. 3.8; [46, 54]).

Sous des conditions hydrodynamiques simples, l'évolution des âges ^{14}C (conventionnel) peut être utilisée pour quantifier les modifications résultan-

tes du mélange de différentes eaux souterraines anciennes comme cela a pu être montré dans la région d'Azraq area, Jordanie [46]. Une évolution à long terme des âges ^{14}C dans un aquifère fortement exploité indique une stratification complexe. On ne comprend pas encore très bien quels paramètres du pompage (taux d'extraction, volume extrait, conditions météorologiques, profondeurs de la crépine et de la pompe) sont importants pour expliquer les modifications ^{14}C observées et pour savoir quelle information peut être tirée de toute similarité dans les tendances ^{14}C à long terme. Elles peuvent comporter des informations intéressantes pour optimiser l'exploitation des champs captants et éviter les pollutions par mélanges d'eaux récentes et anciennes.

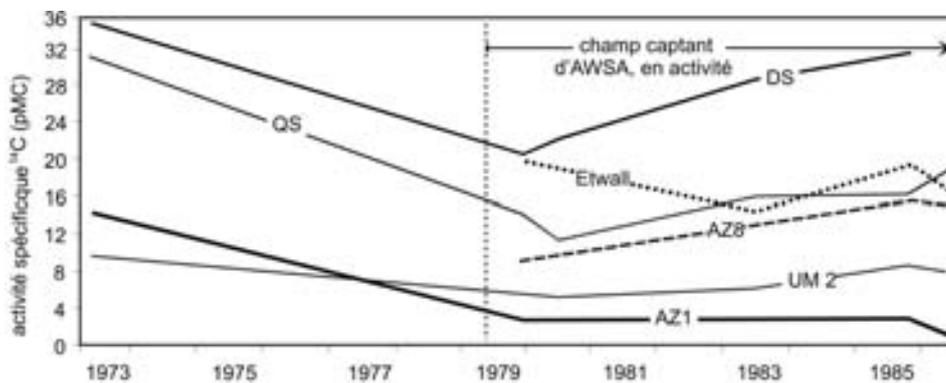


Fig. 3.8. Evolution des âges ^{14}C à la suite de la surexploitation des eaux souterraines dans la zone d'Azraq [46]. La proportion d'eau récente issue des basaltes a augmenté par rapport à celle du Crétacé.

4. INTERACTIONS EAU-ROCHE

L'échange isotopique entre l'eau souterraine et les minéraux est lent, à température normale, pour les eaux non thermales [55]. Les réactions hétérogènes entre l'eau et les minéraux, avec des cinétiques complexes, sont généralement irréversibles à basse température. C'est pourquoi, les eaux souterraines froides atteignent rarement l'équilibre chimique ou isotopique avec les minéraux de l'aquifère. Il y a cependant des exceptions. La réaction entre l'eau, le CO₂ et la calcite en est une. On peut citer d'autres exemples comme l'oxydation de corps organiques tels que la tourbe, et des processus métaboliques micro biologiques qui ne changent pas seulement la composition chimique et les états d'oxydation des principaux nutriments (O₂, C et S), mais s'accompagnent aussi de larges modifications de la composition isotopique (fractionnement isotopique) (Volume I).

La composition chimique et isotopique des eaux souterraines reflète la composition minéralogique des roches de l'aquifère et peut être utilisée pour localiser les aires de recharge, l'origine des eaux souterraines (météorique, marine, fossile, magmatique et métamorphique) et des différents composés chimiques (par ex. carbonate, sulfate, nitrate et ammonium). Les compositions chimiques de l'eau peuvent aussi donner des informations sur les processus d'interaction eau-roche et microbiens.

Trois processus majeurs s'accompagnent d'un fractionnement isotopique de la molécule d'eau et des composés dissous dans les systèmes hydrogéologique à l'échelle de temps de la percolation des eaux souterraines.

- (1) **évaporation et condensation** qui produisent un fractionnement de ²H/¹H et ¹⁸O/¹⁶O (Sect. 5.2.1.1) entre la vapeur et l'eau liquide;
- (2) **réactions chimiques** entre le CO₂ gazeux, les espèces carbonatées dissoutes et les minéraux carbonatés précipités, produisant le fractionnement de ¹³C/¹²C (partie 5.2.1.2), et ¹⁴C/¹²C (partie 5.2.2.3).
- (3) processus **métaboliques micro biologiques** comme la désulfurisation [20], la dénitrifi-

cation et la nitrification [56], conduisant au fractionnement de ¹⁵N/¹⁴N (partie 5.2.1.3), ³⁴S/³²S (partie 5.2.1.4) et ¹⁸O des anions, entre la solution et la matière organique.

Dans les systèmes géothermiques un échange isotopique significatif pour l'hydrogène et l'oxygène intervient entre l'eau et la roche (Chapitre 6), du fait d'un effet filtre à travers les couches d'argile semi perméable, ainsi que de l'hydratation ou la déshydratation des minéraux secondaires.

Du fait d'un échange isotopique lent entre l'eau souterraine froide et le réservoir, les eaux souterraines d'origine différente peuvent conserver leurs compositions isotopique au cours des temps géologiques. C'est pourquoi, il est possible d'estimer les mélanges d'eaux souterraines différentes et *l'origine des composés dissous*, en utilisant δ²H, δ¹⁸O, δ³⁴S et le rapport ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr (partie 5.2.1.7), ainsi que les ions conservatifs tels que le chlorure ou le bromure. Dans le cas d'un mélange à plus de trois composants il peut être difficile de déterminer les compositions chimique et isotopique des pôles correspondants. Dans la zone non saturée plusieurs processus peuvent guider l'évolution qualitative de l'eau interstitielle.

4.1. EXCLUSION-ADSORPTION DES ANIONS: ABSORPTION PHYSIQUE

Les anions et autres solutés ne se déplacent pas dans les sols de la même façon que l'eau du fait de l'interaction entre les charges ioniques et les charges que l'on trouve à la surface des minéraux argileux (et de la matière organique) qui constituent le sol ou le réservoir. Les charges trouvées sur différents minéraux sont très variables. Très souvent elles peuvent dépendre du pH, ainsi que de la concentration et des constituants de la solution du sol. Dans le sol, des charges positives et négatives peuvent exister à différents endroits du même minéral aussi bien qu'entre différents minéraux.

Généralement, les minéraux argileux présentent une charge négative, excluant de manière effective les anions de la proximité de la surface minérale. Le volume d'exclusion dépend à la fois de

la composition de l'eau et de la concentration de la solution du sol. Les anions sont expulsés de la matrice au niveau de la porosité principale tandis que les cations sont absorbés. Ce phénomène peut provoquer un retard sur les courbes de restitution entre les traceurs anionique ou isotopique.

Une adsorption significative des anions peut aussi se rencontrer dans les sols comportant des surfaces en oxydes hydratés. Les principaux composés concernés sont les oxydes d'aluminium et de fer (y compris les hydroxydes et oxyhydroxydes) ainsi que les bordures des couches silicatées. Les charges de surface de ces minéraux dépendent du pH des solutions du sol. Une charge positive augmente quand le pH diminue. La kaolinite est un minéral qui se comporte ainsi. L'adsorption des anions cause un retard de ces derniers par rapport au mouvement de l'eau. Ceci peut aussi avoir un effet sur les isotopes de l'environnement.

Johnston [57] a montré qu'ignorer l'adsorption du chlorure, à pH bas, peut conduire à surestimer sa concentration d'un facteur 2.

4.2. ABSORPTION CHIMIQUE

La différence entre absorption chimique et absorption physique est difficile à estimer dans le cas de l'argile. Une distinction peut être faite en étudiant la possibilité de désorption et les cinétiques de la réaction.

4.3. ÉCHANGE D'IONS

Le phénomène est associé à la structure cristalline des particules argileuses, qui ont une charge de surface négative. La capacité d'échange dépend de la nature de l'argile.

4.4. INTERACTION CHIMIQUE ENTRE LES SOLUTÉS

Les processus chimiques peuvent être séparés en deux principaux phénomènes:

- (1) précipitation chimique contrôlée par la solubilité d'un corps, et
- (2) altération chimique par par ex. les processus d'oxydo-réduction et de complexation.

Ces interactions peuvent être renforcées par la présence de micro-organismes comme les bactéries, les algues ou les champignons microscopiques.

4.4.1. LE SYSTÈME CARBONATE-CO₂

La détermination de la composition isotopique du carbone (¹⁴C et ¹³C) (partie 5.2.1.2 et 5.2.2.3; Volume I), de la température et des paramètres chimiques tels que le pH et l'alcalinité ainsi que la connaissance des gaz et minéraux associés peuvent permettre de déchiffrer les réactions chimiques dans les systèmes carbonatés, leurs bilans de masse et isotopique. L'âge des eaux souterraines peut être déterminé précisément par la méthode ¹⁴C (partie 5.2.2.3; Volume I; [1, 58]). Ce n'est pas une procédure simple et directe. Le CO₂ gazeux et dissous, les composants du carbone organique et inorganique, les minéraux et la matière organique fossile, (partie 4.4.2) impliqués dans ces réactions entre l'eau et la roche peuvent avoir des compositions isotopiques différentes. Par ailleurs, les équilibres chimiques et isotopiques ne sont pas forcément approchés dans les conditions définies de systèmes ouverts ou fermés.

La composition isotopique du CID des systèmes carbonate inorganique sièges de multiples sources et cheminements du carbone, et dans lesquels l'équilibre chimique et isotopique prévaut, peut être très précisément modélisée en utilisant le programme informatique NETPATH [24]. L'établissement de ces conditions intervient au cours de la recharge des eaux souterraines. La précipitation atmosphérique s'infiltré dans le sol, les équilibres chimique et isotopique s'établissent entre le gaz carbonique du sol, les espèces carbonées dissoutes dans l'eau (H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻ et les carbonates marins dans le sol. Les facteurs de fractionnement et les constantes d'équilibre, fonctions de la température, déterminés expérimentalement, sont utilisés (Chapitre 6 et Volume I). Des complications surviennent si du CO₂ d'origine magmatique, du CO₂ issu des inclusions fluide, du CO₂ organique et du CH₄ interviennent. Par ailleurs, des minéraux d'origine hydrothermale ou terrestre, plutôt que marine peuvent intervenir dans les réactions carbonate-CO₂ dans l'eau douce. Une autre difficulté intervient pour la modélisation hydrochimique si du carbonate formé à partir de la décomposition du feldspath intervient [59]. Ce carbonate est formé à partir du CO₂ at-

mosphérique et renferme une activité ^{14}C et une composition isotopique nettement différentes de celles d'un carbonate marin.

Dans ces conditions, la modélisation est souvent impossible, du fait de l'absence de données fiables. L'interprétation des données de l'isotope stable du carbone peut, cependant, permettre encore une évaluation qualitative des conditions de l'interaction eau-roche.

4.4.2. RÉACTIONS AVEC LA MATIÈRE ORGANIQUE

L'interaction chimique entre l'eau souterraine et la matière organique a une influence importante sur la composition en isotope du carbone des composés dissous de carbone inorganique. Les principaux processus sont

- (1) oxydation de la matière organique, avec formation de CO_2 et réactions chimiques successives avec le carbonate de la roche réservoir, et
- (2) méthanogénèse.

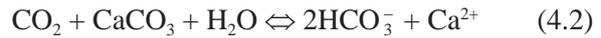
L'*oxydation de la matière organique* (restes de plantes, charbon, tourbe, lignite) peut survenir avec l'oxygène dissous d'une eau souterraine récemment rechargée ou à partir de la réduction du sulfate. Le système $\text{CO}_2 - \text{HCO}_3^-$ se comporte

comme un système fermé, de sorte que les valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et ^{14}C sont modifiées.

Le carbone organique dans le sol ou plus profondément sous le sol s'oxyde suivant

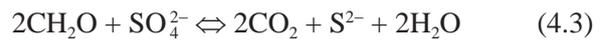


Ce CO_2 peut dissoudre le carbonate augmentant la concentration de carbone dissous (CO_2 et HCO_3^-) jusqu'à un facteur 2 par:



Dans des sols renfermant de la matière organique, les eaux souterraines contiennent typiquement 12 à 24 mg de C par litre sous forme de carbone inorganique dissous (Volume I).

La réduction du sulfate peut intervenir de la façon suivante



100 mg/L de SO_4 peut donner 91 mg/L de CO_2 correspondant à une augmentation maximum du bicarbonate d'un facteur 3. Une description détaillée de l'évaluation quantitative du bilan isotopique est donnée dans le Volume I et dans [1].

Dans un premier temps l'oxydation augmente le CID du fait de la formation de CO_2 tandis que HCO_3^- reste constant. Les valeurs de ^{14}C $\delta^{13}\text{C}$ di-

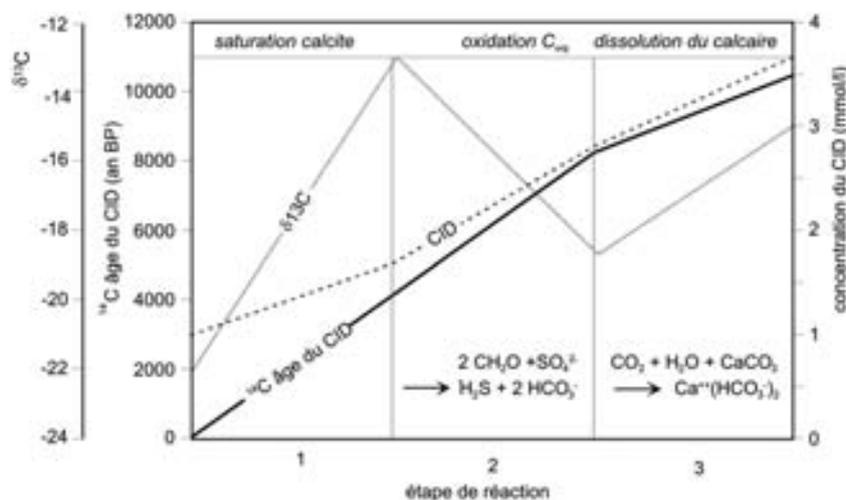


Fig. 4.1. Schéma simplifié de la modification des concentrations en CO_2 et HCO_3^- (CID) ainsi que de l'âge ^{14}C et de la valeur $\delta^{13}\text{C}$ au cours des réactions hydrochimiques jusqu'à la saturation en calcite de l'eau souterraine. Trois niveaux de réactions pour la recharge des eaux souterraines, l'oxydation de la matière organique et l'approche successive de la saturation en calcite secondaire, doivent être distingués (d'après [60]).

minuent et l'âge ^{14}C augmente. Dans un deuxième temps les concentrations en CO_2 diminuent et le CID augmente. La valeur de ^{14}C décroît tandis que l'âge ^{14}C et le $\delta^{13}\text{C}$ augmentent (Fig. 4.1). Une description détaillée de ces processus est donnée dans le Volume I.

Un schéma de correction proposé en 1972 par Oeschger fournit une solution acceptable à ce problème. Le calcul de l'âge ^{14}C est fait à partir du produit de l'activité ^{14}C et de la concentration en CID (plutôt qu'à partir de l'activité ^{14}C). Ceci veut dire qu'on utilise l'activité ^{14}C par litre d'eau plutôt que par gramme de carbone.

Le processus de *méthanogénèse* à partir de la matière organique est plus compliqué. Il suit la réaction [1].



Le CO_2 et le méthane sont formés et ce dernier peut développer des réactions identiques à celles décrites précédemment. Le déplacement simultané du $\delta^{13}\text{C}$ est important mais peu prévisible dans la mesure où un fractionnement isotopique cinétique important mais variable est impliqué. Généralement le CO_2 s'enrichit en ^{13}C ce qui permet d'identifier qualitativement le processus.

Le mélange avec du méthane thermocatalitique, non biogénique ou fossile du manteau est souvent

associé à du CO_2 fossile. Le gaz sera expulsé après échange avec le CO_2 dissous, produisant une perte de ^{14}C incontrôlable. En tout cas, le méthane est rarement présent dans les eaux souterraines récentes [61].

4.4.3. DEVENIR DES COMPOSÉS DU SOUFRE DISSOUS

Le soufre se trouve dans les eaux souterraines sous forme d'anion *sulfate*, SO_4^{2-} . En présence de conditions réductrices, comme dans les tourbières, les sédiments organiques, les aquifères des champs pétrolifères ou les régions à volcanisme actif, l'eau souterraine peut aussi contenir des concentrations appréciables en *sulfure* (HS^- ou H_2S).

Les sources usuelles du soufre sont les particules atmosphériques de SO_2^- et H_2SO_4 , sèches et dissoutes, le mélange avec le sulfate de l'eau de mer, l'oxydation de la pyrite et des autres minéraux sulfurés, la dissolution du gypse, de l'anhydrite et d'autres sels sulfatés des évaporites continentales ou marines, l'apport de soufre à partir de pétrole et de charbon et enfin l'infiltration de sulfate depuis les eaux de surface. Si on excepte l'eau de mer, la composition isotopique du soufre provenant de ces différentes sources varie fortement (Fig. 4.2).

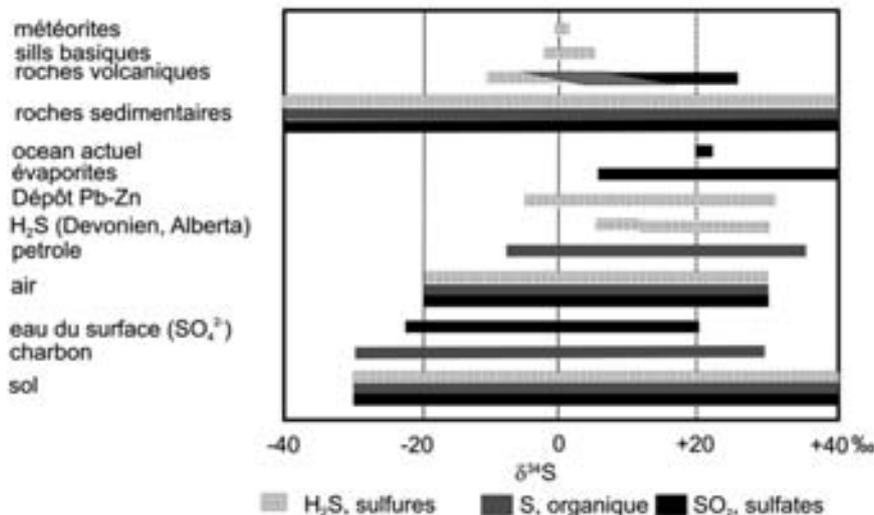


Fig. 4.2. Abondances de l'isotope du soufre dans la nature (d'après [20]).

Quand le soufre de différentes origines, naturelles ou anthropiques, se dissout dans l'eau froide, il n'y a pas de fractionnement significatif à moins que le sulfate dissout ne soit réduit par les micro organismes. La composition isotopique du soufre dissous peut être utilisée comme traceur de son origine. Des modèles de simple mélange sont quelquefois suffisants pour interpréter les données [62]. Pour les cas plus compliqués, les sulfates dissous sont caractérisés par le $\delta^{34}\text{S}$ et les valeurs correspondantes du $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$ de l'oxygène du sulfate. L'échange de l'oxygène entre SO_4^{2-} et H_2O est extrêmement lent à la température peu élevée des eaux souterraines [63]. C'est pourquoi, la composition isotopique de l'oxygène du sulfate reflète ou un mélange ou une réduction microbienne en sulfures.

Le *fractionnement* de l'isotope du soufre est dû à des *processus géochimiques et biochimiques* variés comme la formation des évaporites, la réduction microbienne des ions sulfates en hydrogène sulfuré, l'oxydation inorganique des minéraux sulfurés et dans une moindre mesure à l'adsorption des ions sulfates sur les particules colloïdales dans les aquifères et les sols [20]. Les variations en $\delta^{34}\text{S}$ provoquées par ces processus peuvent être de l'ordre de plusieurs dizaines de pour mille. Le

minéral sulfuré provenant de la libération d' H_2S aura un $\delta^{34}\text{S}$ très négatif. D'autre part, les minéraux sulfatés provenant d'ions sulfates résiduels isotopiquement lourds auront un $\delta^{34}\text{S}$ positif [65].

Exemple

Le diagramme $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$ vs $\delta^{34}\text{S}$ (Fig. 4.3) représente la distribution de $\delta^{34}\text{S}$ du sulfate dissous dans l'eau souterraine du Massif Bohémien en Europe centrale [64].

Les données décrivent quatre types d'eau différents. Ce sont des eaux souterraines captées par une mine d'uranium, Vitkov II. Les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ et $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$ correspondent à des eaux souterraines peu profondes et indiquent un mélange entre du sulfate issu de l'oxydation de minéraux sulfurés (pyrite et sfalerite) et de l'eau de pluie. Le soufre le plus lourd isotopiquement a été trouvé dans des saumures Ca-Cl-SO_4 captées, dans la mine, à une profondeur de 500m. Cette saumure a été échantillonnée deux fois entre 1972 et 1980 et entre 1986 et 1989, respectivement. Le soufre et l'oxygène se sont enrichis isotopiquement. Ceci peut être dû à deux phases d'oxydation de soufre réduit d'origine volcanique, préservé sous forme de saumure fossile dans un lac volcanique d'âge miocène. L'existence de ce lac a été établie géologiquement, paléontologiquement et à partir de données géochimiques et isotopiques [66]. La connexion entre l'eau souterraine récente et la saumure, représentée par la ligne de pente 3.2 est probablement fortuite (Fig. 4.3). Ces deux types d'eau ne se mélangent probablement pas et n'ont aucun lien génétique.

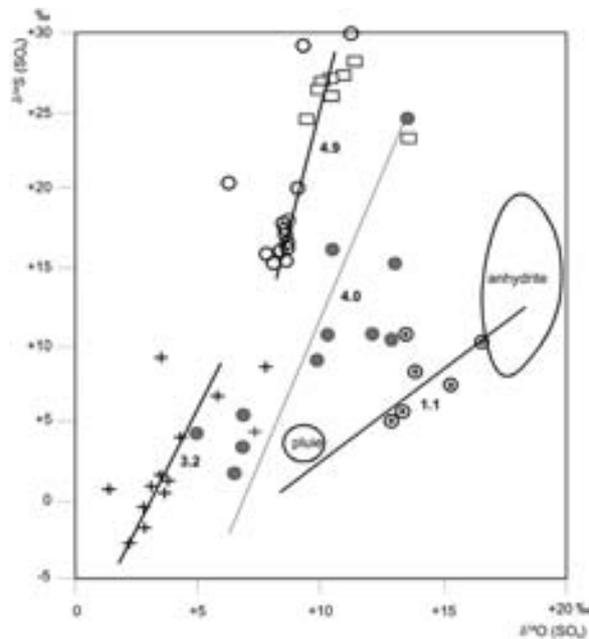


Fig. 4.3. Evolution des valeurs $\delta^{34}\text{S}$ et $\delta^{18}\text{O}$ du sulfate dissous dans l'eau souterraine du massif Bohémien par mélange et réduction microbienne des sulfures (d'après [64]).

4.4.4. SUR LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DU STRONTIUM

Les isotopes du Strontium (partie 5.2.1.7) ne fractionnent pas au cours de la dissolution, puisque l'enrichissement biologique n'est pas connu. Cependant, du fait de sa faible concentration dans les eaux souterraines, l'inter-action au-roche peut approcher l'équilibre isotopique vis à vis du strontium. Ce processus peut parfois être quantifié en comparant les valeurs de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des minéraux primaires de la roche réservoir, celles des minéraux secondaires à la surface des fractures, des joints et des pores avec celles des constituants du strontium dissous dans l'eau souterraine.

Le rapport isotopique du strontium $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans l'eau salée échantillonnée en surface et dans les forages profonds du bouclier Précambrien Canadien, et celui des minéraux et roches associées sont identiques [67], indiquant un équilibre isotopique. Au contraire, le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio de l'eau d'un gisement pétrolifère trouvée dans des roches sédimentaires diffère de celui de la roche réservoir. Ceci indique que cette matière organique n'est peut être pas assez ancienne pour permettre la réalisation de l'équilibre isotopique.

Exemple

On observe une large échelle de valeurs du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des minéraux du granite de la mine de Stripa en Suède, des eaux souterraines et des minéraux hydrothermaux à la surface des fractures. Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ atteint 1,8958 et

0,74529 respectivement dans du microcline avec le plagioclase du granite réservoir et à la surface d'une fracture avec du quartz, du microcline, du plagioclase et de la chlorite. La valeur la plus basse, 0,74056, se rencontre dans les eaux souterraines peu profondes [68]. Dans la mesure où le rapport dans l'eau de mer est de 0,70906 et le rapport Rb/Sr (= 0,007) dans l'eau souterraine la moitié de celui de l'eau de mer (= 0,0145), l'eau souterraine serait plutôt d'origine météorique que d'origine océanique. Elle a réagi davantage avec la surface des fractures qu'avec les minéraux de la roche réservoir. La connaissance des interactions eau-roche à la surface des fractures est importante dans un système géologique que l'on considère comme un site potentiel de stockage de déchets radioactifs.

5. APPLICATIONS AUX SYSTÈMES BASSE-TEMPÉRATURE

Lorsqu'on utilise les méthodes isotopiques, on doit distinguer les systèmes basse température ($<90^{\circ}\text{C}$), température moyenne ($90 < T < 150^{\circ}\text{C}$) et haute température ($>150^{\circ}\text{C}$). Dans les systèmes basse température beaucoup de réactions et de processus modifiant les compositions isotopiques sont trop lents pour avoir des effets sensibles. Les systèmes basse température offrent un large champ d'applications en hydrogéologie et en hydrologie:

- identification de l'origine des eaux souterraines et de leurs constituants d'origines géologique ou anthropique (par ex. pollution);
- tracer les processus hydrochimiques et de mélange dans les eaux souterraines (communication entre aquifères, mélanges entre eaux souterraines, lacs et rivières (Volume III), saumure, eau de mer), et
- datation de l'eau souterraine pour étudier leur mouvement (organisation des écoulements).

Des aspects différents doivent être considérés pour les Zones Saturées et Non Saturées.

Une description détaillée des prélèvements pour différentes sortes d'échantillonnage et d'analyses isotopiques est donnée par [1] et dans le Volume I.

5.1. ZONE NON SATURÉE

Des études utilisant les isotopes de l'Environnement ont été menées dans la zone non saturée pour obtenir des informations sur des points particuliers du cycle hydrologique. On s'est particulièrement attaché à identifier:

- le taux de recharge des eaux souterraines (en utilisant le tritium et les isotopes stables),
- le taux d'évaporation à partir du sol et des eaux souterraines superficielles (à partir des compositions isotopiques de l'oxygène et de l'hydrogène) et
- l'origine de l'eau utilisée par les plantes.

5.1.1. PRINCIPAUX PARAMÈTRES DE LA ZONE NON SATURÉE

On distingue trois types d'eau dans la zone non saturée:

- (1) *l'eau mobile* (eau libre ou eau gravitaire), circulant dans les macropores principalement sous l'effet de la gravité. La mobilisation de cette eau correspond à la *capacité au champ*;
- (2) *l'eau de rétention ou eau* adsorbée qui reste agglomérée sous l'effet des forces capillaires après écoulement de l'eau gravitaire. Cette pellicule est fortement associée à la matrice du sol par les forces électrostatiques et l'attraction moléculaire;
- (3) *l'eau de constitution*, partie intégrante des composés chimiques de la matrice et théoriquement non échangeable, au moins au cours de la percolation. Elle résiste à une chaleur allant jusqu'à 105°C à l'exception du gypse dont la déshydratation commence à 60°C . Quelques eaux adsorbées par l'argile résistent à une chaleur supérieure à 105°C .

Les paramètres pour décrire la zone non saturée et étudier le mouvement de l'eau du sol sont liés aux caractéristiques du sédiment matriciel. Les plus importants sont

- (1) la *texture* décrivant la répartition suivant la taille des grains des particules du sol;
- (2) la *structure* décrivant l'arrangement des particules en agrégats, isolées ou cimentées;
- (3) la *surface spécifique* qui prend en compte le phénomène d'adsorption de surface de l'eau et des solutés; elle se définit comme la surface totale des particules par unité de masse;
- (4) la *composition minéralogique* du sol.

5.1.2. ASPECTS HYDRODYNAMIQUES

5.1.2.1. Ecoulement permanent

Les modèles de bilan de masse en régime permanent sont particulièrement robustes lorsqu'on

les applique à des *profondeurs intermédiaires*. C'est la partie de la Zone Non saturée à la profondeur en dessous de laquelle l'eau s'écoule suivant des voies préférentielles (partie 5.1.2.2.3) et le prélèvement par les racines affecte le flux des traceurs, et au dessus de la surface de la nappe où l'écoulement n'est plus vertical.

Les techniques de traçage en régime permanent dépendent complètement de l'estimation du flux de soluté sur le profil de la région concernée. Dans de nombreux cas, cependant, la redistribution de l'eau et des flux de solutés le long du profil produit des incertitudes sur ces estimations. Le ruissellement de surface et les écoulements horizontaux en milieu saturé perché dans les couches peu perméables peuvent perturber le flux dans les profils en profondeur. Le « piston flow » vertical (l'eau qui descend déplace totalement l'eau plus ancienne) peut se décrire par des équations de convection – dispersion du transport de soluté. Une situation particulière survient dans la zone non saturée quand la perméabilité et la charge hydraulique dépendent de l'humidité du sol.

Des difficultés surviennent si la distribution du traceur à tout moment ne représente pas les conditions moyennes sur le long terme. Dans ce cas les flux d'eau peuvent être plus grand que la moyenne (régime permanent) de plusieurs ordres de grandeur. Les flux dispersif-diffusifs des solutés sont probablement fortement sous estimés si le flux d'eau moyen est utilisé dans ces portions du profil où un écoulement double régule le flux du traceur.

5.1.2.2. Mouvement des solutés

Le modèle conceptuel eau mobile-eau immobile a été utilisé pour résumer ces processus dans lesquels une partie de la phase eau est relativement immobile comparée à l'autre. En conséquence, tout soluté entrant dans la phase immobile va être retardé par rapport au mouvement de l'eau. Les processus qui peuvent correspondre à ce modèle sont l'exclusion anionique, le mélange avec l'eau des pores fermés et la dispersion globale (partie 5.1.2.2.2). L'interaction entre les phases mobiles et moins mobiles a pu être approchée car elle est proportionnelle à la différence de leurs concentrations. Dans le cas d'une forte interaction, les concentrations des deux phases seront

égales, tandis que pour une faible interaction il y a peu de temps pour un mélange ou un échange. Un mélange complet peut être supposé pour les eaux souterraines qui se déplacent lentement et d'un âge supérieur à 1000 ans. C'est pourquoi la porosité totale est mieux adaptée que la porosité efficace (partie 1.3.1; Eq. 2.1).

Un exemple de modification secondaire de la composition isotopique de l'eau peut être produit par effet retard/exclusion anionique (Sect. 4.1). La plupart des argiles sont chargées négativement en surface. Ceci implique qu'un certain volume d'eau contenant quelques anions, reste sur la surface des argiles. Cette eau est généralement considérée comme immobile. On aura ainsi un comportement différent des isotopes de l'eau. Il va se produire une réaction d'échange avec les molécules d'eau de ce volume à part et en conséquence ces isotopes seront retardés en fonction du mouvement de l'eau liée. Ainsi, la composition isotopique de la phase mobile différera de la composition moyenne de l'eau du sol (Fig. 5.1).

5.1.2.2.1. Convection et advection

Une injection instantanée de traceur chimique ou isotopique, dans un écoulement laminaire en régime permanent, au point A, au temps initial t_0 (Fig. 5.1) va produire un pic de déplacement à une distance l (point B) au temps t . Le flux J entre ces points est le produit de la concentration du traceur c par la vitesse moyenne du traceur v_{trac}

$$J = v_{\text{trac}} c = \frac{lc}{t - t_0}$$

Si le volume d'eau relatif ($<$ capacité au champ) Φ , présent dans le profil, change au cours du déplacement de l'eau, l'équation de conservation devient

$$\frac{\partial J}{\partial t} = \frac{\partial(\Phi c)}{\partial t} = \frac{\partial(v_{\text{trac}} c)}{\partial z} \quad (5.1)$$

5.1.1.2.2 Dispersion

On observe toujours une atténuation de la courbe de déplacement avec le temps et la distance du fait de la *dispersion* (Fig. 5.1). Dans ce cas, la vitesse d'un traceur est obtenue à partir du temps de *transit moyen* \bar{t} au lieu de t . La dispersion par diffusion moléculaire, qui se produit même dans

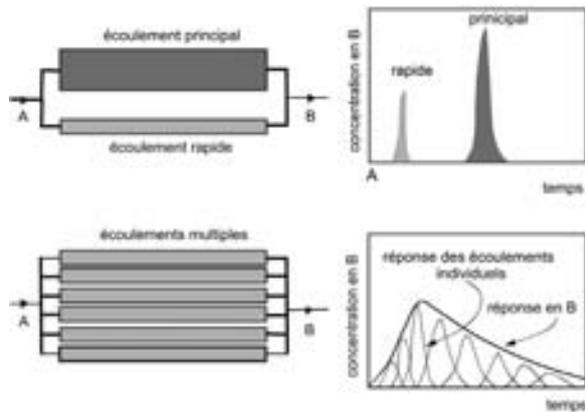


Fig. 5.1. Schéma du déplacement du traceur par advection pour un écoulement double ainsi que pour un écoulement à conduits multiples, montrant les effets de la dispersion.

un liquide moins mobile, est proportionnelle au gradient de concentration $\partial c/\partial z$ et suit la loi de Fick

$$J = -D_{\text{diff}} \frac{\partial c}{\partial z}$$

où J est le flux vertical du traceur et D_{diff} [$\times 10^{-5}$ cm²/s] le coefficient de diffusion moléculaire. D_{diff} dépend de la nature et de la concentration de la solution ainsi que du type de sol.

La **dispersion cinématique** est contrôlée par

- (1) les vitesses différentes des particules d'eau (Fig. 5.1) dans le même circuit poreux, de pratiquement 0 près de la surface des particules à un maximum au milieu,
- (2) la taille différente des pores et des canalicules, et
- (3) la déviation des trajectoires à partir de la direction principale du fait de la tortuosité. Ceci veut dire que la vitesse réelle est plus forte que la vitesse moyenne du traceur.

Considérant à la fois le transport convectif et diffusif du traceur, et en supposant que l'exclusion anionique, l'écoulement dans les macropores et l'eau immobile sont négligeable, nous obtenons à la place de l'Eq. 5.1.

$$\Phi \frac{\partial c}{\partial t} = -v_{\text{trac}} \frac{\partial c}{\partial z} + \frac{\partial}{\partial z} (\Phi D_{\text{diff}} \frac{\partial c}{\partial z}) \quad (5.2)$$

Le premier et le second terme sur le côté droit représentent respectivement les transports convectifs et diffusifs.

5.1.2.2.3. *Écoulement détourné (double écoulement, écoulement dans les macropores)*

Les trajectoires du mouvement de l'eau et des solutés correspondent à des cheminements doubles (double porosité) [69], conséquence des structures et discontinuités présentes dans le sol et la matrice aquifère. Ces structures fortement perméables correspondent à une échelle plus large que le volume élémentaire représentatif habituel, utilisé pour représenter la moyenne des processus à l'échelle des pores microscopiques et obtenir une représentation continue du transport d'eau et de soluté. Le nombre de macropores connectés à la surface décroît avec la profondeur. Ainsi leur rôle diminue généralement dans les six premiers mètres. Les conduits racinaires et la structure en agrégats des matériaux sont reconnus pour être des voies de double écoulement.

Les macropores et autres structures doivent être en contact avec la zone saturée ou d'autres sources d'eau libre pour fonctionner en écoulement préférentiel. C'est pourquoi la présence de niveaux perchés dans le profil ou broyés sur le sol est nécessaire pour qu'un écoulement préférentiel existe. Un élément décisif du double écoulement, est qu'il permet à l'eau souterraine et aux solutés de contourner la matrice du sol ou de l'aquifère (double écoulement) avec peu ou pas d'interaction (Fig. 5.1). L'écoulement en double porosité peut être supérieur de plus de deux ordres de grandeur à celui à travers la matrice. Une grande part s'écoule à l'interface. Ceci réduit d'une part la recharge des eaux souterraines, et diminue d'autre part l'apport d'éléments polluants depuis la surface.

L'écoulement d'eau souterraine et de soluté dans le profil est essentiellement multidimensionnel. Les équations convection-diffusion de transport de soluté pour un système piston flow (Volume VI) ne rendent plus bien compte du flux de traceur. Ceci veut dire que les techniques transitoires qui consistent à mesurer le taux de déplacement ne peuvent être appliquées à de telles situations. Les trajectoires des doubles écoulements peuvent être identifiées en utilisant directement les

traceurs qui marquent les écoulements et permettent de les visualiser. Cependant, la présence de processus autres que le « piston flow » peut être établie à partir des différences entre les temps de transit estimés par les méthodes de traçage en régimes transitoire et permanent.

5.1.3. TRANSPORT DES SOLUTÉS

Il y a principalement deux approches quantitatives pour décrire le transport de soluté :

- (1) la *méthode du bilan de traceur* et
- (2) la *méthode du déplacement du pic du traceur*.

Les travaux de traçage sont faits davantage pour déterminer les taux de recharge que les flux d'eau. Ils permettent des estimations de la recharge, en particulier, avec les isotopes à partir d'observations à long terme du flux d'eau du sol. Les méthodes classiques sont conduites à des échelles de temps plus courtes et sont moins sensibles.

Le choix du traceur dépend de la durée de passage dans la zone racinaire. Ce temps t peut être estimé par

$$t = z \frac{\Phi}{q_{\text{rec}}} \quad (5.3)$$

Avec z – profondeur de la zone racinaire autour de 1 m, Φ – volume d'eau (ca. 0,1) et q_{rec} – taux de recharge. Pour q_{rec} entre 10–100 mm/a le temps d'observation nécessaire devient 1–10 ans.

Le choix du traceur dépend du taux probable de recharge. Pour des taux élevés, pour lesquels l'échelle de temps liée au lessivage de la zone racinaire (Eq. 5.3) est inférieure à une année, une méthode avec un traceur artificiel est la plus appropriée. Les techniques de traçage du sol impliquent que son échantillonnage soit fait sans utilisation de fluide de forage. Dans le cas d'un échantillonnage avec un auget, chaque échantillon de sol doit être pesé, de préférence sur le site, et immédiatement enfermé dans des boîtes ou des sachets plastiques, et soigneusement référencés. L'humidité du sol est mesurée au laboratoire par des méthodes gravimétriques sur une fraction aliquote de sol. La position du traceur est généralement détectée par échantillonnage de l'eau interstitielle sur échantillons carottés, à différents niveaux. Si possible,

des mesures comparatives à l'aide d'une sonde à neutron sont utiles. La granulométrie, la minéralogie et d'autres paramètres de sol devraient aussi être déterminés. Pour les *analyses en isotopes* stables l'humidité du sol doit être extraite quantitativement pour éviter tout fractionnement isotopique (partie 5.2.1.1; Volume I), bien que cela prenne beaucoup de temps. Seulement quelques pour cent d'eau perdue peuvent fausser la composition isotopique. La distillation azéotropique sous vide de l'échantillon est la méthode la plus appropriée. L'extraction directe à partir de bougies poreuses ou de tensiomètre constitue une technique alternative [70]. La vapeur d'eau du sol est pompée à travers la bougie, emprisonnée dans un tamis moléculaire, et extraite au laboratoire par chauffage à 400°C dans un système sous vide. Allison et al. [71] ont également testé une méthode qui consiste à utiliser le CO₂ du sol. $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ sont mesurés par spectrométrie de masse.

Des mesures de tritium complémentaires (^3H) permettent de différencier le transport de vapeur (suivi par ^3H) et le transport de la phase liquide (suivi par les isotopes stables). Cette technique est particulièrement utile pour les études dans les régions arides.

La végétation a une faible influence sur la composition isotopique de l'eau du sol. En dehors de cela, l'eau interstitielle issue de différentes profondeurs peut être isotopiquement enrichie de manière différente du fait d'une évaporation variable au cours de l'année. Dans tous les cas, pour des estimations fiables du taux de recharge, les échantillons de sol doivent être prélevés en dessous de la zone d'extraction par les racines.

5.1.4. APPLICATION

5.1.4.1. Détermination du taux de recharge par le bilan de masse

La première estimation des taux de recharge de l'eau souterraine a été réalisée à partir d'une étude du bilan de ^3H anthropique [72]. Le modèle *HETP* (Height Equivalent Theoretical Plates) a été développé pour une meilleure modélisation du profil ^3H dans la zone non saturée. Il s'agit d'un modèle simple mono-dimensionnel à plusieurs boîtes qui décrit la zone non saturée comme une série de couches contenant de l'eau bien mélan-

gée. Le principal paramètre de ce modèle est l'épaisseur de la couche sur le plateau supérieur théorique, contrôlant la simulation de la dispersion longitudinale du déplacement du traceur. La quantité d'eau initiale est habituellement considérée comme constante et égale à la capacité au champ le long du profil de sol. Pour les calculs numériques le mélange de l'eau est supposé complet et instantané. Le bilan de mélange est modélisé pour chaque boîte. Ce modèle peut simuler le mouvement du traceur dans la Zone Non saturée sous des conditions naturelles [72, 73].

Exemple

Les mesures du ³H des bombes nucléaires [73] sur des échantillons d'eau de percolation prélevés mensuellement sur un lysimètre montrent que la réponse est en moyenne retardée de 5 mois dans des niveaux sableux et de 2.5 ans dans des niveaux de loess. Le modèle HETP qui adapte une capacité au champ variable, appliqué conjointement à un bilan évaporation/infiltration basé sur les données météorologiques montre un bon ajustement entre la concentration en ³H simulée et celle de l'eau percolée.

5.1.4.2. Détermination du taux de recharge par le déplacement du pic du traceur

Le modèle «Piston Flow» s'appuie sur l'hypothèse que l'eau et le traceur se déplacent simultanément dans le sol. Le pic de traceur au niveau z et à l'instant t correspond aux effets conjugués du mouvement descendant (infiltration) et du mouvement ascendant (évaporation) qui interviennent au cours de la période $t - t_0$ (t_0 = temps de départ). La quantité d'eau stockée dans la portion de sol entre z et z_0 représente la véritable recharge (ou la perte par évaporation si on se trouve au dessus de la position initiale z_0). Bien que ce modèle «Piston flow» corresponde à une forte simplification, il a souvent été appliqué avec succès.

Une complication peut survenir du fait de la présence fréquente d'un double écoulement (Sect. 5.1.2.2.3). [74] ont calculé le déplacement de l'eau interstitielle par «Piston Flow», à partir de la position du pic de tritium thermonucléaire dans la zone non saturée de la craie à différents endroits en Angleterre (Fig. 5.2). Le faible taux d'infiltration obtenu à partir de la vitesse de dé-

placement du pic s'explique par la présence d'un double écoulement rapide, non mesuré, à travers les macro-fissures de la craie.

En pratique, la recharge des eaux souterraines peut avoir été très faible et la zone non saturée suffisamment profonde pour que le pic anthropique thermonucléaire n'ait pas encore atteint la zone saturée. Si on considère que l'époque d'injection du tritium thermonucléaire dans l'hydrosphère, en 1963, est relativement éloignée, il est peu probable que l'on puisse encore observer le pic de tritium dans la Zone Non saturée [75]. Sous certaines conditions, l'activité ¹⁴C issue des bombes thermonucléaires [76] peut fournir une information complémentaire intéressante sur le taux de recharge des eaux souterraines, même si les interactions avec la matrice (partie 4.4) doivent être prises en compte.

Exemple

Dincer et al. [77] ont retrouvé la position du *pic ³H de 1963* dans un forage creusé dans les sables dunaires de la zone aride de Dahna, en Arabie Saoudite, et estimé un taux de recharge de 23 mm/a. C'est relativement fort comparé à la pluie annuelle de 60-70 mm à Ryad. Des forages réalisés postérieurement au même endroit ont cependant confirmé ce résultat en utilisant un modèle d'infiltration - évaporation [78].

On suppose que les méthodes de déplacement du traceur peuvent aussi être utilisées avec les **isotopes stables**. Dans les régions tempérées la

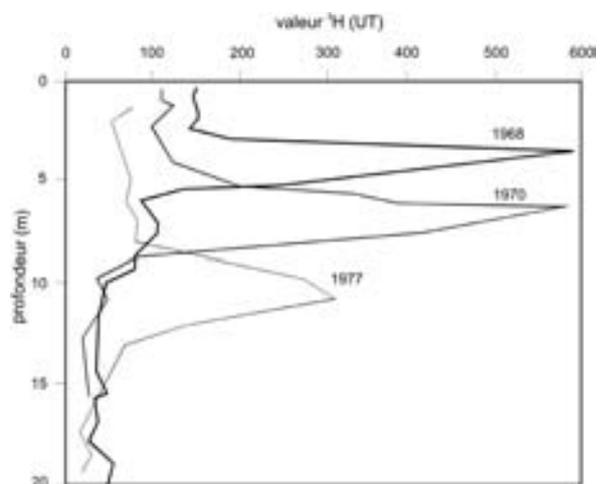


Fig. 5.2. Déplacements successifs du tritium thermonucléaire dans la zone non saturée (d'après [74]).

composition isotopique des précipitations varie saisonnièrement et peut être utilisée pour tracer l'évolution des taux de recharge au cours de l'année. On suppose pour cela que cette variation se conserve dans la zone non saturée (Fig. 5.3). Les modifications de la composition isotopique peuvent aussi être dues à l'infiltration d'eaux de pluie d'origines différentes, à la condensation, à l'évaporation ou le gel partiels de l'eau du sol, bien que le fractionnement isotopique au cours du gel soit faible.

Exemple

Les études sur la recharge utilisant les variations saisonnières de la composition isotopique sont les meilleures lorsque le taux de recharge est relativement élevé (>200 mm/a; [70]) (Fig. 5.3). Ceci implique que cette technique est surtout applicable pour les secteurs humides tempérés. Des études sur les dunes sableuses de Pelat, en Israël, ont aussi utilisées les variations saisonnières de $\delta^{18}\text{O}$. Les résultats ont été confirmés par un profil ^3H . Un taux de recharge de 800 mm a^{-1} à travers les dunes a été trouvé, soit presque la totalité de la pluie [73].

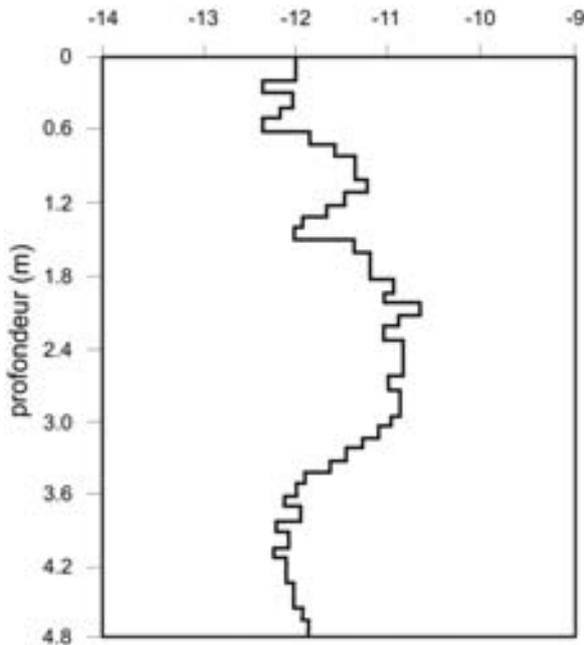


Fig. 5.3. Profil vertical de la teneur en $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau interstitielle. L'évolution annuelle de la composition isotopique permet d'estimer le taux de recharge à environ 260 mm/a (d'après [70]).

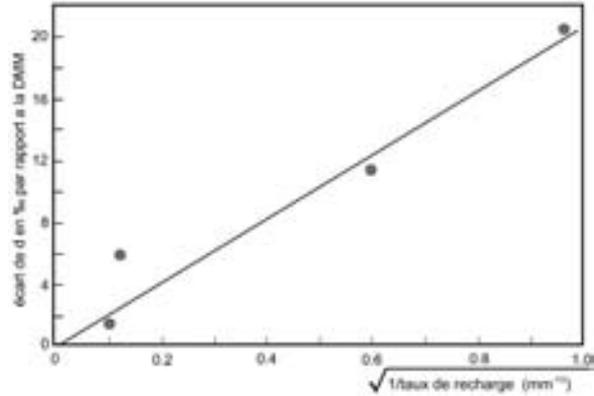


Fig. 5.4. Corrélation entre l'écart des valeurs de delta de l'eau interstitielle profonde par rapport à la Droite Météorologique et les estimations indépendantes de la recharge pour 4 sites dunaires dans le Sud de l'Australie [79].

Dans les *régions arides* et *semi-arides* la composition en isotopes stables ne varie généralement pas saisonnièrement, cependant des précipitations appauvries peuvent s'infiltrer après de courts, mais forts événements pluvieux (effet de masse; Volume I, partie 5.2.1.1). Ce type de pluies contribue de manière plus efficace à la recharge que les nombreuses pluies de faible intensité. L'évaporation de l'eau du sol au cours de la saison sèche enrichit l'eau interstitielle même en dessous du front d'évaporation. On a supposé que le déplacement répété vers le bas du pic enrichi au cours de la saison des pluies, devrait produire une séquence de pics isotopes lourds dans la zone non saturée [80]. Ces pics devraient représenter une certaine quantité d'eau équivalente à la contribution de la recharge et devrait tracer le mouvement de l'eau souterraine au cours de l'infiltration après les événements pluvieux. Toutefois ces pics ne sont pas observés. En conséquence, la composition en isotopes stables de l'eau interstitielle n'apparaît pas comme un bon traceur de la recharge dans les régions sèches.

Allison et al. [79] ont montré que dans les secteurs peu végétalisés où la transpiration est relativement peu importante et où le taux de recharge est faible ($<10\text{ mm/a}$), on a une relation linéaire entre le déplacement par rapport à la droite météorologique (excès en deutérium) et l'inverse de la racine carré de la recharge. Cette relation n'a cependant pas encore été vérifiée ailleurs (Fig. 5.4). Ces données limitées s'accordent avec cette relation.

Etude de cas: Comparaison des méthodes par le bilan et le déplacement de ^3H

Sukhija et Shah [81] ont trouvé que la méthode du déplacement du pic ^3H , donnait des estimation 20– 40% plus élevées que la méthode du bilan de masse de ^3H , sur des sites du Nord de l’Inde. Ceci suggère ou bien: (a) que la diminution de ^3H a été surestimée de manière significative, (b) que du ^3H est perdu dans les profils de sol, ou (c) que trop d’eau est prise en compte dans la méthode de déplacement du pic. Cette dernière raison pourrait être due soit (i) à la présence d’eau immobile, (ii) soit à la prise en compte de l’eau dans la zone racinaire, qui peut ne pas fournir de drainage.

Exemple: déplacement du pic – ^3H , et méthodes du bilan de masse de ^3H et des chlorures

Pour des taux de recharge approximativement supérieur à 20 mm/a les résultats des études des bilans de masse de ^3H et des chlorures, et du déplacement du pic apparaissent en accord à 30–50%. Les résultats des méthodes utilisant le déplacement du pic ^3H s’accordent aussi assez bien avec celles utilisant les bilans de masse du chlorure. La comparaison avec les données piézométriques correspondantes a montré un accord qualitatif dans la zone aride du Botswana [82].

5.1.4.3. Taux d’évaporation

Les compositions isotopiques de l’oxygène et de l’hydrogène dans la zone non saturée varient essentiellement en relation avec les compositions isotopiques des pluies et sous l’effet de l’évaporation. Zimmermann et al. [83] ont les premiers montré que si un sable saturé en eau est soumis à l’évaporation, $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ de l’eau interstitielle décroissent exponentiellement vers le bas à partir d’un maximum près de la surface. Barnes et Allison [84] ont proposé leurs modèles mathématiques décrivant la forme des profils de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ dans des sables saturés pour une évaporation en régime permanent et à température constante, sous des conditions non saturées et de température variable, et enfin pour une évaporation en régime non permanent. Ceci comprend les effets isotopiques d’une évaporation partielle d’eau interstitielle sur un sol sec. La température de l’air, l’humidité relative et la composition isotopique de l’humidité atmosphérique contrôlent le processus d’enrichissement en isotopes lourds. Le fractionnement isotopique en régime permanent

ou le fractionnement cinétique participent tous les deux.

Un profil de sol est généralement divisé en deux parties: dans la partie supérieure, en direction du pic d’enrichissement (front d’évaporation) seule la vapeur se déplace vers la surface en s’opposant au flux diffusif de l’humidité atmosphérique isotopiquement appauvrie. Dans la partie inférieure, le transport liquide est significatif. Les valeurs de δ diminuent approximativement exponentiellement jusqu’à approcher la valeur correspondant à celle des eaux souterraines (Fig. 5.5). Sous des *conditions de régime permanent* le flux d’humidité ascendant alimenté par la remontée capillaire est égal à la perte de vapeur par évaporation. En conséquence, la composition isotopique de la vapeur relarguée dans l’atmosphère doit être la même que celle de l’eau souterraine évaporée.

Au niveau du front d’évaporation (ou interface sec-humide) l’eau liquide est transformée en vapeur. Il reste à la même place en dessous de la surface du sol. La composition isotopique du front d’évaporation s’écarte de celle de l’humidité atmosphérique et de l’eau souterraine, et dépend des paramètres suivants:

- (1) la température de l’atmosphère (supposée équivalente à celle de l’eau),
- (2) le fractionnement à l’équilibre entre le liquide et la vapeur,
- (3) le déficit d’humidité de l’atmosphère,
- (4) la composition isotopique de la vapeur atmosphérique,
- (5) le fractionnement cinétique dans le niveau de sol sec au dessus du front d’évaporation,
- (6) la composition isotopique du réservoir d’eau en dessous de la frange capillaire.

Au dessus du front d’évaporation (eva) dans la zone de transport de la vapeur la valeur delta est donnée par

$$\delta_{eva} = \alpha^{-1} \left\{ \delta_{atm} + \epsilon + [\eta(1 + \delta_{res}) + (\delta_{res} - \delta_{atm})] \frac{z}{z + H_{atm} z} \right\}$$

avec l’exposant «res» l’eau souterraine entrant (réservoir d’eau), l’excès du rapport de diffusion $\eta = (D_{liq}/D_{isot})^n - 1$ ($n = 1$ sous régime permanent) avec D_{liq} et D_{isot} coefficients de diffusion de l’eau

et de l'isotope correspondant, H_{atm} l'humidité relative de l'atmosphère avec $H_{\text{atm}} = 1 - z_{\text{eva}}/z$ et z_{eva} la profondeur du front d'évaporation (pic d'enrichissement), et la profondeur de pénétration z

$$\underline{z} = \frac{\rho_{\text{sat}}}{\rho_{\text{liq}}} \frac{(n_{\text{tot}} - \Phi) \omega D_{\text{vap}}}{q_{\text{eva}}}$$

avec D_{vap} la diffusivité réelle de l'eau dans l'air, ρ_{liq} la densité de l'eau, et q_{eva} l'évaporation.

En dessous du front d'évaporation, là où le transfert ascendant de liquide est prédominant, les isotopes lourds s'enrichissent par évaporation et diffusent vers le bas dans la phase liquide. Ceci induit une relation exponentielle entre la composition isotopique et la profondeur.

Les valeurs de δ le long du profil de sol en dessous du front d'évaporation sont, d'après [85], données par

$$\frac{(\delta^2\text{H} - \partial^2\text{H}_{\text{res}})}{(\delta^{18}\text{O}_{\text{eva}} - \partial^{18}\text{O}_{\text{res}})} = \left[\frac{(\delta^{18}\text{O} - \partial^{18}\text{O}_{\text{res}})}{(\delta^{18}\text{O}_{\text{eva}} - \partial^{18}\text{O}_{\text{res}})} \right]^v$$

avec $v = \frac{D(^2\text{H})}{D(^{18}\text{O})} \approx 1$

$D(^2\text{H})$ et $D(^{18}\text{O})$ sont les diffusivités isotopiques dans la phase liquide.

Barnes et Allison [86] ont montré que l'effet de température sur un profil réel était assez faible mais pouvait expliquer un deuxième minimum sur le profil, qui est souvent observé sur le terrain. Une explication possible à ce phénomène réside dans le fait que, sous des conditions non isothermales, la vapeur d'eau isotopiquement légère produite au niveau du front d'assèchement, se déplace à la fois vers le haut et vers le bas sous l'effet des gradients de température et d'humidité. L'appauvrissement observé est dû à la condensation de cette vapeur sous le front d'assèchement. Dans les sols un gradient de température appréciable existe souvent. Il est dû aux fluctuations annuelles et diurnes de la température de surface.

Les conditions de régime permanent du profil isotopique correspondent à un état final suivant l'humidification par infiltration des eaux de pluie. Dans un premier temps l'eau est librement disponible à la surface et le taux d'évaporation est relativement constant. Par la suite, l'évaporation va

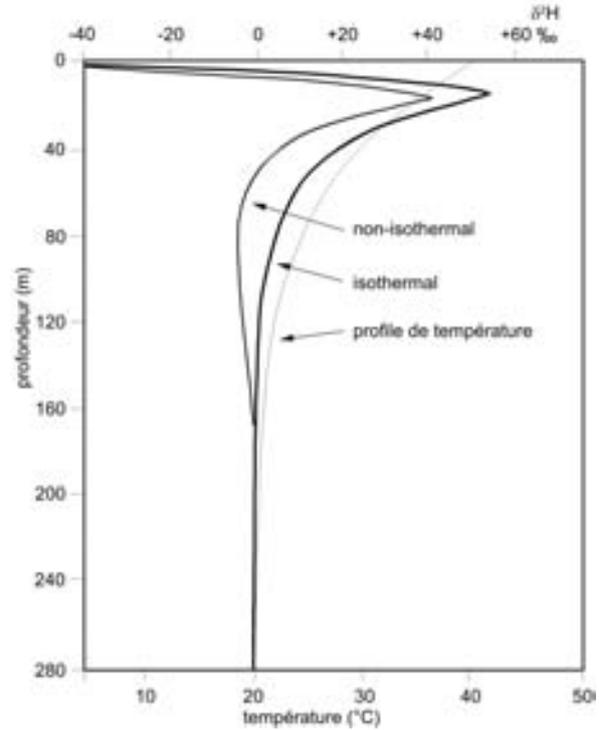


Fig. 5.5. Comparaison des profils deutérium en régimes permanents théoriques isothermal et non isothermal (d'après [84]).

décroître. L'évaporation cumulée est inversement proportionnelle à la racine carré du temps (Eq. 34 dans [84]). Walker et al. et Barnes et Walker [87, 88] ont aussi modélisé les conditions de régime non permanent. Ce modèle est maintenant capable de représenter le cas le plus général du mouvement de l'eau et de l'isotope dans un sol soumis à l'évaporation et l'infiltration. Le **temps caractéristique** t pour que se développe un **profil en régime permanent** est donné par

$$t = \frac{D}{q_{\text{eva}}^2}$$

Pour des taux d'évaporation extrêmement faibles (q_{eva}) il se compte en millénaires [89], tandis que pour une évaporation $q_{\text{eva}} = 10 \text{ mm/j}$ une valeur de l'ordre d'un jour peut être obtenue. Sur le terrain, en particulier dans les zones plus tempérées, les profils atteignent rarement le régime permanent à moins que le niveau statique soit très proche de la surface. Cependant, dans les régions plus arides, si la pluie ne pénètre pas jusqu'à des profondeurs significatives, il peut se produire une perte par évaporation sans interrompre le profil isotopique.

En accord avec [85] trois méthodes sont possibles pour déterminer le taux d'évaporation en utilisant les isotopes stables:

- (1) interprétation de la *zone de décroissance exponentielle sous le front d'évaporation*. Le facteur limitant est alors la diffusivité de l'eau du sol qui peut présenter un comportement plus complexe avec une faible teneur en eau;
- (2) utiliser la *position du maximum sur le profil isotopique* (profondeur du front d'évaporation) associée à la diffusivité de la vapeur d'eau. Cette technique est préférable pour les faibles taux d'évaporation;
- (3) Utiliser la *forme du profil isotopique en dessous du front d'évaporation*. On n'est pas sur d'obtenir de bons résultats si on considère les problèmes d'échantillonnage et analytiques liés aux très petites quantités d'eau habituellement rencontrées à ce niveau.

Ces méthodes présentent l'inconvénient de correspondre à des approches ponctuelles et sont assujetties à l'hétérogénéité spatiale de la zone et des taux d'évaporation correspondant.

Allison [90] a montré expérimentalement que la pente de la droite δ^2H vs $\delta^{18}O$ peut descendre jusqu'à 2 pour l'eau du sol dans des sables non saturés sujets à l'évaporation sous une couche sèche. C'est considérablement plus faible que les valeurs de 4 à 5 obtenue lors de l'évaporation

d'une nappe d'eau libre. Barnes and Allison [85] ont développé un modèle pour prévoir l'enrichissement. Cet effet s'explique en considérant l'augmentation d'épaisseur de la couche à travers laquelle les molécules, qui s'évaporent, s'échappent. Pour les zones arides, ce travail suggère que l'eau souterraine réalimentée par une recharge locale va se caractériser par des pentes $\delta^{18}O - \delta^2H$ faibles.

La pente de la droite est donnée par

$$s = \frac{\delta^2 H^{init} - \delta^2 H^\infty}{\delta^{18} O^{init} - \delta^{18} O^\infty} \quad (5.4)$$

avec pour δ^∞

$$\delta^\infty = \frac{\epsilon^{vap} + h\delta^{atm} + (1-h)[\eta + (1 + \frac{q^{vap}}{q_{eva}})(1+\eta)\delta^{res}]}{1 + (\frac{q^{vap}}{q_{eva}})(1-h)(1+\eta)\epsilon^{vap}}$$

δ^{init} and δ^{res} correspondent aux valeurs delta de l'hydrogène et de l'oxygène, respectivement, de l'eau souterraine dans la zone saturée et de l'eau d'infiltration à différentes profondeurs, et les valeurs delta de l'humidité atmosphérique. q^{eva} est le taux d'évaporation au niveau du front d'évaporation, ϵ est le fractionnement isotopique à l'équilibre. h l'humidité relative de l'air et η le rapport de diffusivité de la vapeur d'eau isotopiquement lourde et légère dans la phase gazeuse.

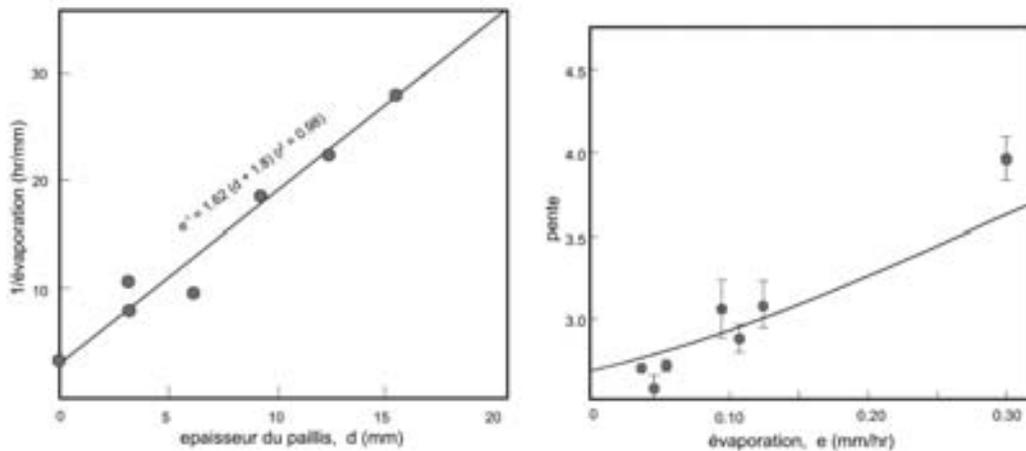


Fig. 5.6. Partie supérieure: Relation entre le taux d'évaporation q_{eva} et la pente de la droite $\delta^{18}O/\delta^2H$ (Eq. 5.4). La ligne pleine est calculée à partir des données indiquées. Partie inférieure: relation entre l'épaisseur de la couche sèche et l'inverse du taux d'évaporation (d'après [79]).

Il y a une relation entre le taux d'évaporation q_{eva} et la pente de la droite d'évaporation sur un diagramme $\delta^{18}O - \delta^2H$ ainsi que l'épaisseur de la couche sèche (Fig. 5.6).

Chaque fois que l'évaporation intervient, deux types de fractionnement provoquent l'enrichissement isotopique sur la surface évaporante. Ce sont:

- (1) l'effet d'équilibre du à de petites différences de potentiel chimique entre les espèces isotopiques,
- (2) l'effet cinétique du à la diffusion différente des espèces isotopiques dans la phase vapeur. Dans ce cas les deux espèces isotopiques se comportent de la même manière [91].

Au fur et à mesure que le front d'évaporation se déplace dans le profil, l'importance de l'effet cinétique s'accroît du fait du développement d'une couche superficielle sèche où le transport de la vapeur d'eau par diffusion domine, conduisant à une diminution de la pente de la droite $\delta^2H / \delta^{18}O$ (Eq. 5.4; [79]).

Ces résultats ont été confirmés par Sonntag et al. [80] qui on trouvé (Fig. 5.7) que:

- (1) la pente de la droite $\delta^{18}O / \delta^2H$ augmente avec l'humidité dans la chambre climatique,
- (2) et avec l'augmentation de la taille des grains,
- (3) la pente de la droite d'évaporation pour des grains de taille > 1 mm correspond à celle des volumes d'eau ouverts.

Exemple

La décharge diffuse est souvent un composant important du bilan des systèmes souterrains - par exemple, les aquifères du Sahara [92] et le Grand bassin artésien d'Australie (GAB; [93]). Il peut être nécessaire de l'évaluer pour estimer la ressource durable de quelques systèmes hydrogéologiques. La décharge diffuse d'une partie du GAB est à peu près quatre fois le débit des sources, exutoires de cet aquifère généralement reconnus.

5.1.4.4. Extraction d'eau par les plantes

Les racines des plantes ne peuvent pas provoquer un fractionnement isotopique sous des conditions saturées ou non saturées [83, 94]; Volume I).

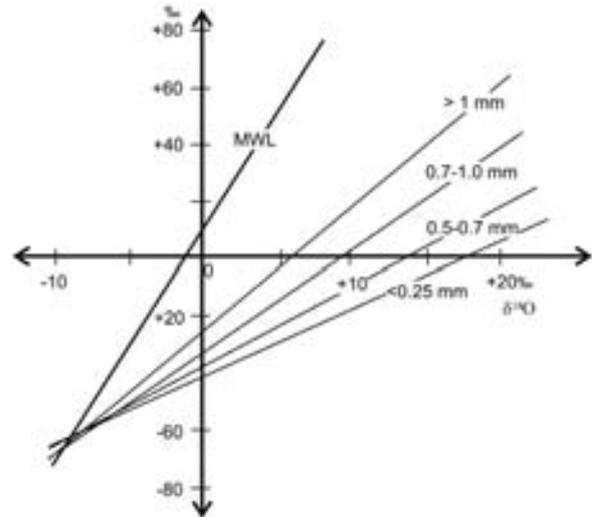


Fig. 5.7. Différentes pentes des droites d'évaporation dans le diagramme $\delta^{18}O / \delta^2H$ pour des sables de granulométrie différente. L'eau interstitielle s'est évaporée dans l'air sec (d'après [80]).

L'utilisation des isotopes stables est la seule manière de déterminer l'origine de l'eau utilisée par la végétation dans la nature. La composition isotopique de l'eau dans les petits rameaux, par exemple, est représentative de celle prélevée par les racines. Toutefois, généralement l'eau interstitielle a des valeurs de delta plus positives que les eaux souterraines (Volume I, partie 5.2.1.1).

Thornburn et Walker [95] ont montré que les Eucalyptus adultes puisent davantage l'eau du sol profonde plutôt que celle qui s'est infiltrée dans les couches proches de la surface après une crue, même si l'inondation a duré plusieurs mois. A la fois ces données et celles indiquées dans le paragraphe précédent montrent que au moins pour la végétation adulte les racines ne s'approchent pas de la zone saturée.

Une approche quantitative a été tentée par Adar et al. [96]. Il a étudié deux Tamaris en Israël et a trouvé, de manière surprenante, que les proportions d'eau soutirées aux zones saturées et non saturées restaient remarquablement similaires au cours des saisons sèche et humide, bien que l'extraction totale varie d'un facteur deux.

5.2. ZONE SATURÉE

Les techniques isotopiques possèdent un large champ d'application au niveau de la zone saturée. Les Compte Rendus des nombreuses conférences

internationales sur l'application des techniques isotopiques en hydrologie organisées par l'AIEA depuis le début des années soixante, constituent la meilleure source d'informations sur ce genre d'études (voir la bibliographie recommandée).

5.2.1. ORIGINE DE L'EAU SOUTERRAINE

Les nombreuses applications des méthodes isotopiques en hydrologie utilisant les isotopes stables concernent l'hydrosphère dans son ensemble. Un des principaux champs d'application concerne l'origine et le mélange des eaux souterraines et de ses éléments dissous naturels ou anthropiques. Une information plus détaillée est obtenue à partir des abondances en isotopes stables. Elles peuvent être mesurées rapidement et à faible coût, et interprétées de manière fiable comme un traceur largement conservatif ([13]; Volume I).

5.2.1.1. Oxygène ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) et hydrogène ($^2\text{H}/^1\text{H}$)

Principes physiques

(Voir Volume I). Les isotopes de l'oxygène les plus abondants, ^{16}O (ca 99,7%) et ^{18}O (ca. 0,2%), et ceux de l'hydrogène, ^1H and ^2H (ou deutérium; D), se combinent et donnent des molécules d'eau de masse moléculaire différente entre 18 et 22, parmi lesquelles les plus abondantes sont $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$, $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$, et $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$. En tant que constituants des molécules d'eau, ils peuvent se comporter comme des traceurs conservatifs. Les rapports atomiques naturels sont $^2\text{H}/^1\text{H} = ^2R \cong 1,5 \times 10^{-4}$ et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O} = ^{18}R \cong 2 \times 10^{-3}$. Ces rapports sont exprimés en valeurs deltas (Eq. 2.1; partie 2.3.1). L'eau océanique avec des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ de $\pm 0\%$, V-SMOW (Vienna-Standard Mean Ocean Water) a été choisie comme standard. La plupart des eaux douces présentent des valeurs négatives.

Occurrence

La majeure partie des ressources en eaux souterraines est d'origine météorique (*eaux souterraines météoriques*). Une forte relation qui se reflète sur la Droite des Eaux Météoriques (DEM, [97]) existe entre $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ des précipitations. La pente est de 8 et ce que l'on appelle l'excès en deutérium de +10‰ (Fig. 5.8). L'excès en deutérium (d) est défini par

$$d_{\text{excès}} + \delta^2\text{H} - 8\delta^{18}\text{O}$$

L'excès en deutérium (d *excès*) est inférieur à +10‰ au voisinage des côtes et approximativement de 0‰ seulement en Antarctique. Dans les secteurs où les périodes pour lesquels l'humidité relative immédiatement au dessus du niveau de l'océan est ou était inférieure à la valeur moyenne actuelle d est supérieur à +10‰ [98]. On peut citer par exemple l'excès en deutérium de +22‰ en méditerranée orientale [99]. La valeur de d est en premier lieu fonction de l'humidité relative moyenne de l'atmosphère au dessus de l'océan [98]. C'est pourquoi, d peut être considéré comme un indicateur paléoclimatique.

Processus

L'évaporation des eaux de surface peut induire une pente aussi faible que 4. Elle peut atteindre 2 pour l'eau du sol dans la zone non saturée (Sect. 5.1.4.3). L'eau souterraine préalablement évaporée peut ainsi être caractérisée.

Les déviations par rapport à la DEM indiquent différents processus d'échange et de fractionnement isotopiques. Les meilleurs exemples connus concernent les pertes due à l'évaporation observée sur les saumures des aquifères sédimentaires marins, l'échange d'oxygène entre les molécules d'eau et les minéraux silicatés observés sur les systèmes géothermaux (Chapitre 6), et le mélange entre les eaux souterraines météoriques et les saumures résiduelles fossiles des roches cristallines (Fig. 5.8).

L'effet à l'évaporation qui produit un enrichissement en isotopes lourds de la phase liquide par rapport à la vapeur permet d'identifier quantitativement l'apport d'eaux de surface depuis les lacs et les rivières aux eaux souterraines (par ex. [100]). Les études du bilan des lacs ont été effectuées avec succès avec une précision de moins de $\pm 20\%$ [101]. Dans les régions arides il est possible d'estimer le taux d'évaporation depuis la zone non saturée (partie 5.1.4.3).

L'effet de température: Dans la mesure où les molécules d'eau de différentes masses ont des pressions de vapeur différentes, les isotopes les plus légers vont se concentrer dans la phase la plus volatile, et inversement pour la phase la moins volatile, au cours d'un changement de phase (évaporation, condensation, sublimation). Cet

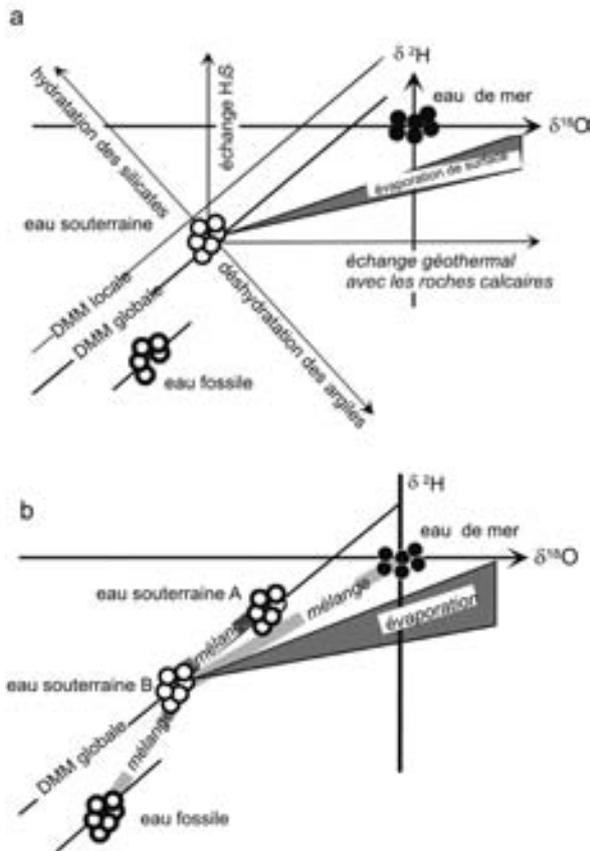


Fig. 5.8. (a) Différents processus qui écartent les $\delta^{18}O$ et δ^2H de la DEM: l'évaporation déplace à la fois $\delta^{18}O$ et δ^2H ; le premier est déplacé à la suite de l'échange isotopique avec le CO_2 volcanique et du calcaire, le deuxième, de l'échange avec H_2S et lors de l'hydratation des silicates. (b) diagramme $\delta^{18}O/\delta^2H$ pour les précipitations continentales (DEM = Droite des Eaux météoriques; local correspond aux précipitations méditerranéennes) avec des exemples de différentes droites de mélange. La DEM des eaux souterraines fossiles du Pléistocène peut s'écarter de la DEM.

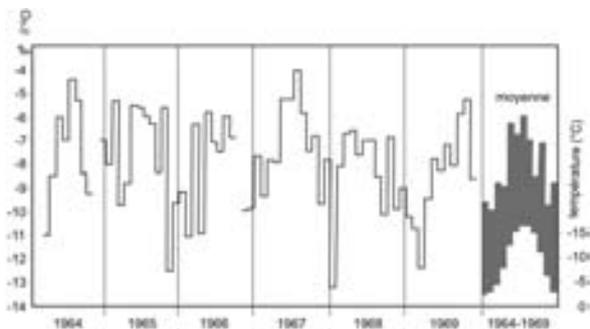


Fig. 5.9. Variation saisonnière de $\delta^{18}O$ dans les précipitations à Groningen et corrélation des valeurs moyennes avec la moyenne mensuelle de température (d'après [102]).

effet, appelé le fractionnement isotopique, dépend fortement de la température (Volume I).

En hiver les précipitations sont isotopiquement plus légères qu'en été (Fig. 5.10). Le coefficient de température de $\delta^{18}O$ pour les précipitations continentales est $\approx 0,7\text{‰}$ par $^\circ C$ ou moins, celui de δ^2H est d'environ $5,6\text{‰}$ par $^\circ C$ ou moins. Dans les zones côtières, ce gradient peut être beaucoup plus petit, $0,2\text{‰}$ par $^\circ C$ pour $\delta^{18}O$ ([13]; Volume II).

L'évolution isotopique saisonnière des précipitations peut être représentée par une sinusoïde, qui peut être observée au niveau des eaux souterraines très jeunes, quoique la réponse soit atténuée et la phase décalée. Cet effet permet d'estimer le temps de résidence moyen de l'eau souterraine peu profonde et de l'eau des karsts jusqu'à environ 5 ans selon le modèle exponentiel [103]:

$$\bar{t} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{A_{in}^2}{A_{out}^2} - 1}$$

où A_{in} et A_{out} sont respectivement les amplitudes de l'évolution sinusoïdale de $\delta^{18}O$ des précipitations et de l'eau souterraine (eau d'un puits superficiel, d'une source). Le décalage de phase des deux courbes est au maximum de 3 mois (Fig. 5.10).

Dans les régions tropicales, une forte corrélation existe entre les faibles $\delta^{18}O$ et l'intensité de la pluie (effet de masse), induisant une variation saisonnière des valeurs de $\delta^{18}O$ dans les eaux souterraines peu profondes.

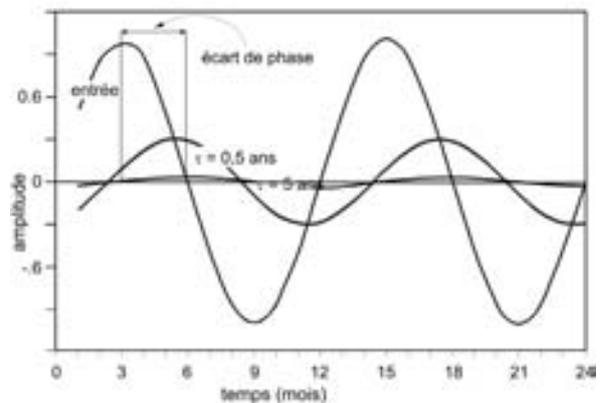


Fig. 5.10. Relation entre l'amplitude des variations saisonnières en $\delta^{18}O$ de l'eau souterraine et des précipitations et temps de résidence moyen (TRM) selon le modèle exponentiel. Le décalage de phase atteint trois mois avec le TRM.

La variabilité spatiale et temporelle de la composition isotopique des précipitations (effet de température, effet d'altitude) peut être utilisée pour l'étude de systèmes hydrologiques encore plus compliqués. Ceci a été fait pour décomposer l'*hydrogramme* des *écoulements de surface* et du *ruissellement* en composants hydrologiques individualisés d'eau souterraine infiltrée [47, 104]. Behrens et al. [1989] ont même séparé quatre composants différents: écoulement de base = eau souterraine, eau de fonte des neiges, eau de fonte des glaces et eau de fonte retenue plus longtemps sur les glaciers.

La thermodépendance de la composition isotopique est préservée dans les eaux souterraines fossiles du Pléistocène et de l'Holocène (Fig. 5.11), rechargées sous des conditions climatiques différentes. Au cours de la période glaciaire les précipitations étaient isotopiquement plus légères du fait de températures plus basses d'environ 5°C [34]. En Europe le $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau souterraine de ces deux périodes diffère de 1,5 à 2,0‰ [105]. Ceci peut être utilisé comme un outil préliminaire de datation.

Effet d'altitude: Comme la température diminue généralement avec l'altitude, les valeurs de delta vont également chuter. On observe des gradients $\delta^{18}\text{O}$ de $-0,15$ à $-0,40\text{‰}/100\text{ m}$ ([13]; Fig. 5.12), alors que, en accord avec l'Eq. 2.1 les gradients pour $\delta^2\text{H}$ sont environ 8 fois plus forts. En utilisant l'effet d'altitude, il est possible de localiser les aires de recharge des sources. L'altitude des

aires de recharge des sources a pu être estimée à partir du gradient orographique de $\delta^{18}\text{O}$. Il est important de noter que l'altitude du bassin estimée hydrogéologiquement se compare avec la valeur $\delta^{18}\text{O}$ de la source correspondante plutôt que l'altitude de l'émergence. Une estimation de l'effet d'altitude peut être erronée si on utilise les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau de source et de précipitation à partir de sites éloignés. L'effet continental peut tronquer l'information liée à l'altitude (par ex. [106]).

Effet continental: Pendant leur déplacement sur le continent les nuages produisent de la pluie; les molécules lourdes se condensent de manière préférentielle dans la phase condensée. $\delta^{18}\text{O}$ $\delta^2\text{H}$ diminuent également. Des évolutions isotopiques complexes apparaissent [107], qui reflètent la morphologie des paysages et le trajet des cyclones. Les précipitations actuelles et les eaux fossiles sont isotopiquement différentes (Fig. 5.13), dans la mesure où la situation climatique a changé [34].

A l'aide de l'effet continental, la recharge diffuse directe des eaux souterraines se distingue des recharges localisées. Dans le désert saharien on observe ainsi une recharge diffuse, tandis que la recharge du Grand Bassin Artésien d'Australie se limite aux chaînes de montagnes de l'Est [108].

Etudes météorologiques: L'analyse des isotopes stables des précipitations et de l'humidité a apporté des informations sur leur distribution spatiale

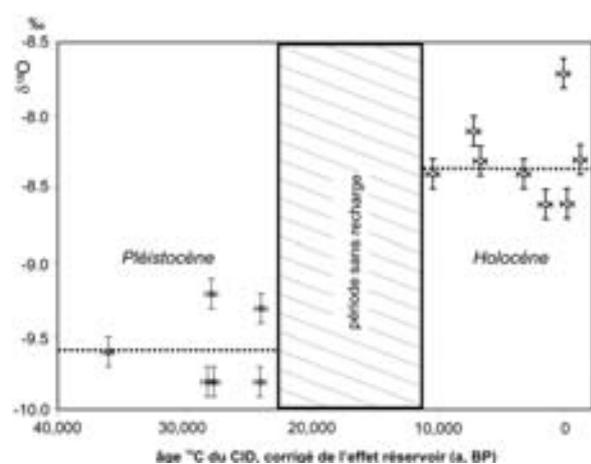


Fig. 5.11. Écarts en $\delta^{18}\text{O}$ pour les eaux souterraines du Pléistocène et de l'Holocène du Sud de l'Angleterre (d'après [105]).

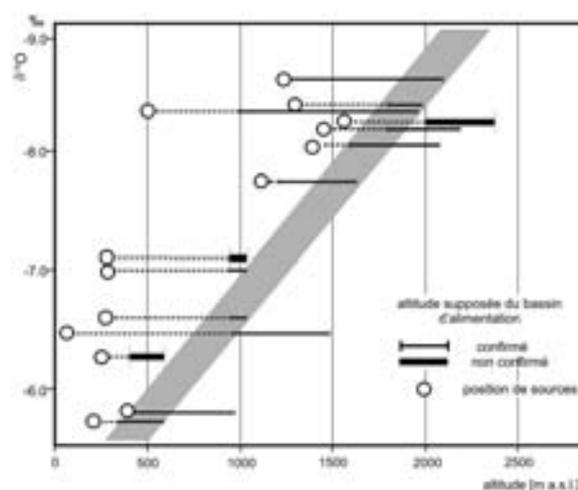


Fig. 5.12. Effet d'altitude sur les montagnes de l'Anti-Liban, Syrie. L'altitude des émergences est inférieure à celles des zones de recharge. Dans plusieurs cas la zone supposée géologiquement doit être reconsidérée.



Fig. 5.13. Courbes d'égal δ^2H pour les eaux souterraines de l'Holocène en Europe et de celles du Pleistocène en Afrique du Nord. Le schéma isotopique traduit une recharge directe par des orages locaux issus de l'océan Atlantique (d'après [107]).

temporelle, leur origine, et les trajectoires de la vapeur atmosphérique dans la troposphère [109]. Une information semblable a aussi été obtenue pour le passé ([110]; Volume II).

Etudes des mélanges: L'eau souterraine est généralement un mélange de deux composants ou plus, génétiquement et chimiquement distincts, souvent d'âge différent. Les analyses isotopiques combinées aux analyses chimiques (de préférence sur les traceurs conservatifs comme le chlorure ou le rapport bromure/chlorure) permettent de distinguer différentes sortes d'eaux souterraines et souvent d'établir les proportions du mélange (Fig. 2.3). Des modèles à deux ou trois composants sont utilisés pour obtenir des estimations grossières. Dans le cas de séries temporelles des modèles plus complexes peuvent être utilisés [6–9].

Au cours des **essais de pompage**, parfois la question se pose de savoir si des eaux souterraines séparées par un aquitard horizontal, peuvent communiquer via une « fenêtre », en d'autres termes si la drainance peut jouer un rôle. On peut répondre à cette question si les deux niveaux présentent des $\delta^{18}O$ différents et sont hydrochimiquement distincts [111].

Le **mélange d'une eau de surface** (barrage, lac) avec une **eau souterraine** (Volume III) a été étu-

dié sur des alluvions à Chypre. Le signal isotopique était fourni par une eau isotopiquement enrichie derrière un barrage, vidangé une fois par an. Le déplacement de ce signal (Fig. 5.14) a été utilisé pour déterminer la vitesse du traceur dans cette vallée et l'extension de cette décharge artificielle [112].

La fuite d'une conduite d'eau dans un aquifère local urbain a été tracée à l'aide des compositions isotopiques de l'oxygène et de l'hydrogène [113].

La **source de salinisation** des eaux souterraines saumâtres ou fortement salées, et des eaux thermales peut être précisément déterminée à partir d'un diagramme $\delta^{18}O/Cl^-$. Les processus tels que la dissolution et la lixiviation des sels, l'enrichissement par évaporation ou le mélange d'eau douce et d'eau salée ou d'eau de mer peuvent être clairement et quantitativement distingués (Fig. 5.15).

5.2.1.2. Carbone ($^{13}C/^{12}C$)

Principes physiques

Les isotopes stables du carbone, ^{13}C et ^{12}C , ont un rapport moyen d'environ 1:100. La valeur réelle joue un rôle important pour la correction de l'âge ^{14}C en permettant de quantifier l'interaction eau-

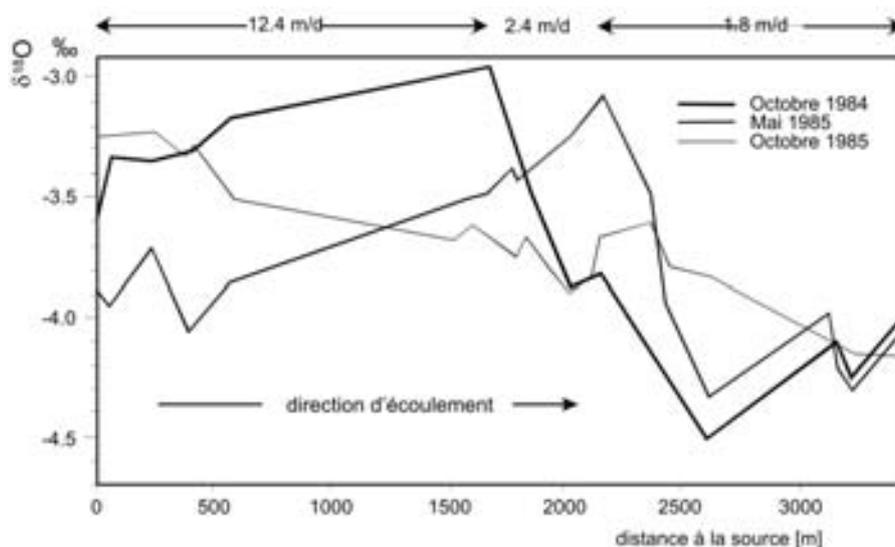


Fig. 5.14. Déplacement de l'eau souterraine d'un aquifère alimenté par un réservoir superficiel dans une vallée de Chypre (d'après [112]) et estimation de la vitesse de traceur en utilisant l'enrichissement en $\delta^{18}O$ de l'eau évaporée du barrage.

roche (Sect. 4.4.1; Volume I). De plus, elle permet d'identifier les sources du CO_2 impliqué dans le système carbonate- CO_2 .

L'assimilation de CO_2 provoque un fractionnement isotopique très important du carbone. Les processus de fractionnement sont également appropriés à l'étude du système calco-carbonique dans l'eau. Le $\delta^{13}C$ du CO_2 provenant des végétations C_3 et C_4 montre un écart de 12‰.

Occurrence

La composition isotopique du carbone dans les constituants carbonés dissous dans l'eau est très variable. Les sources de carbone sont le CO_2 du sol, le CO_2 d'origine géogénique ou magmatique (de la croûte ou du manteau) ou issu des inclusions fluides, la matière organique morte ou vivante des sols et des roches, et les minéraux carbonatés. Chacune de ces sources présente une composition isotopique différente et contribue au carbone total dissous en proportions variables. C'est pourquoi, la composition isotopique ($\delta^{13}C$) des composés carbonés dissous dans l'eau souterraine présente un large éventail de valeurs. Le dioxyde de carbone du sol présente en général une valeur de -22 ‰, mais dans les sols tropicaux il peut être plus positif, jusqu'à environ -11 ‰. D'origine endogène ou magmatique, le $\delta^{13}C$ est d'environ -6 ‰, alors que le carbone du CO_2 issu des roches sédimentaires métamorphisées est généralement voisin de zéro

s'il provient de carbonates marins. Le carbone organique des plantes terrestres a un $\delta^{13}C$ entre -30 et -20 ‰. La composition isotopique en carbone la plus lourde, de l'ordre de $+10$ ‰ se trouve dans les carbonates des évaporites. De tels carbonates se rencontrent dans les bassins sédimentaires où le $\delta^{13}C$ du CID des eaux souterraines peut avoir des valeurs élevées (Volume I).

Applications

La mesure du rapport d'abondance des isotopes stables du carbone, $^{13}C/^{12}C$ est indispensable pour la datation ^{14}C des eaux souterraines [59]. Les

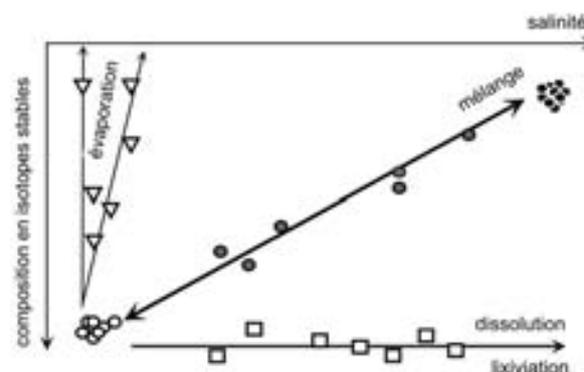


Fig. 5.15. Composition en isotope stable vs. Salinité, pour identifier les différents processus de minéralisation: mélange (cercles gris) d'eau douce (cercles creux) et d'eau minéralisée (cercles noirs), dissolution de sel et lixiviation (carrés creux), et évaporation (triangles creux).

valeurs du $\delta^{13}\text{C}$ reflètent l'interaction chimique avec le réservoir. Ceci doit être pris en compte pour interpréter les mesures du ^{14}C (partie 5.2.2.3; Volume I). La condition préalable est que les réactions doivent être limitées au CO_2 du sol supérieur et au carbonate de la zone non saturée. On doit distinguer les systèmes ouverts ou fermés [114].

De nombreux modèles hydrochimiques ont été développés pour déterminer l'activité initiale du ^{14}C , C_{init} (Eq. 2. 2) à partir de $\delta^{13}\text{C}$ du CID nécessaire pour calibrer l'échelle de temps ^{14}C pour l'eau souterraine [58]. Le modèle NETPATH [24] comprend l'ensemble de la chimie de l'eau souterraine et fournit les âges absolus de l'eau souterraine les plus fiables (par ex. [115, 116]). Son application est, cependant, limitée dans la mesure où seules les données relatives aux échantillons d'eau d'une même ligne de courant peuvent être utilisées. Quelque soit le modèle utilisé la correction des âges ^{14}C à partir de $\delta^{13}\text{C}$ du CID introduit de fortes incertitudes (Sect. 5.2.2.3).

Bien que théoriquement peu approprié, le modèle de correction le plus souvent utilisé est celui proposé par Gonfiantini [117]:

$$A_{\text{init}} \approx \frac{(\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{lime}})}{\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_{\text{lime}} + \varepsilon_{\text{CO}_2\text{-lime}}} \times 100 \text{ pMC} \quad (5.5)$$

Il prend en compte le mélange de CO_2 et du carbonate du sol, et la différence isotopique entre CO_2 et CaCO_3 . On suppose des conditions de système fermé.

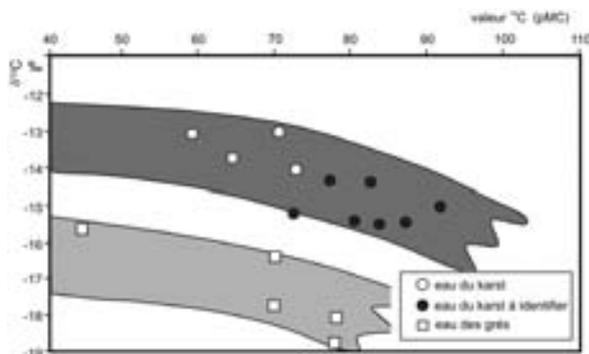


Fig. 5.16. Distinction entre une eau pompée dans des aquifères gréseux et carbonaté à Höxter, Allemagne, à partir des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ et ^{14}C du CID (d'après [118]) et identification de l'origine karstique d'une eau utilisée.

Geyh et Michel [118] ont utilisé le $\delta^{13}\text{C}$ du CID de l'eau souterraine pour distinguer l'eau d'un aquifère gréseux de celle d'un aquifère carbonaté (Fig. 5.16). Le $\delta^{13}\text{C}$ de l'eau souterraine de l'aquifère gréseux est généralement plus négatif.

5.2.1.3. Azote ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$)

Principes physiques

Deux isotopes stables de l'azote existent dans la nature: ^{14}N ($\approx 99,6\%$) et ^{15}N ($\approx 0,36\%$). Pour les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ le standard correspond à l'azote de l'air (Eq. 2.1).

Occurrence

Les compositions isotopiques de l'azote et de l'oxygène des trois composés azotés les plus importants sont indiquées dans le tableau 5.1. L'azote des eaux souterraines peut être d'origine atmosphérique ou provenir des pollutions sèches ou humides (par N_2 et NO_x), issues des engrais, et de la matière organique vivante ou inerte (déchets animaux et eaux usées domestiques). Habituellement, l'interaction eau-roche n'est pas impliquée dans le cycle biogéochimique de l'azote.

Processus

La nitrification, la dénitrification, la fixation biologique et la minéralisation de la matière organique azotée sont des mécanismes microbiologiques importants. Du fait de la complexité du cycle biogéochimique de l'azote, une interprétation quantitative de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3)$, $\delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3)$ et $\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_4)$ est rarement possible. Il est toujours difficile de relier la composition isotopique du nitrate dans les eaux souterraines avec les intrants agricoles et atmosphériques sans prendre en compte les processus de nitrification et de dénitrification ainsi que le mélange des nitrates avec l'ammonium issu du sol et de l'atmosphère. La Fig. 5.17 montre que la composition isotopique de l'azote du nitrate dissous dans l'eau souterraine est plus fréquemment semblable à celle de l'azote du sol qu'à celle des engrais ($\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3) < +2,5\%$), des déchets animaux ou domestiques. Le nitrate des engrais est consommé par la matière vivante du sol, et enrichi en ^{15}N ($\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3) > +5\%$). D'autre part, le nitrate résultant de la **nitrification** des déchets domestiques ou animaux est isotopiquement plus lourd ($\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3) > +9\%$).

Trois processus principaux contrôlent la composition isotopique des composés azotés: les fractionnements à l'équilibre ou cinétique, et le mélange.

Le fractionnement isotopique à l'équilibre contrôle la dissolution de l'ammonium. La réaction réversible $\text{NH}_3(\text{gaz}) + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+$ a un facteur de fractionnement à l'équilibre $\epsilon(\text{NH}_4 - \text{NH}_3)$ de 25 et 35‰ [119] tandis que la dissolution irréversible de l'ammoniaque dans l'eau a un facteur de fractionnement isotopique négatif [120].

Le fractionnement isotopique cinétique n'est pas important lors de la fixation de l'azote organique. La dénitrification bactérienne (NO_3^- à N_2) fractionne de manière substantielle ($\epsilon(\text{N}_2 - \text{NO}_3) \approx -25$ à -35% ; [19]) et peut être représentée par l'équation de distillation de Rayleigh pour un système ouvert. Le nitrate résiduel a une valeur de $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3)$ plus forte que celle du composé initial. La minéralisation dans le sol de l'azote organique en ions nitrates s'effectue par étapes via les ions ammonium et nitrite. Le facteur de fractionnement de l'ensemble $\epsilon(\text{NO}_3 - \text{N}_{\text{org}})$ de cette réaction

complexe se situe entre 0 and -35% , en fonction de l'étape qui contrôle [18, 19].

Un mélange d'eaux souterraines avec différentes sources de nitrate peut être détecté sur un diagramme $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3) / \delta^{18}\text{O}(\text{NO}_3)$ qui montre une droite de mélange. Une courbe hyperbolique est obtenue lorsqu'on traite $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3)$ versus la concentration en NO_3 [119]. La relation supposée est indiquée sur la Fig. 5.18 [19]. Il n'y a pas de tendance simple autre qu'un mélange complexe de sources variées et de dénitrification microbologique. Le fractionnement isotopique de l'azote de l'ammonium du sol est contrôlé par la nitrification, la dilution avec l'ammonium atmosphérique et les processus d'adsorption-désorption dans le système sol-eau (Fig. 5.19, [121]). Les ions ammonium dans le sol sont nitrifiés augmentant ainsi le $\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_4^+)$ (facteur de fractionnement $\epsilon(\text{NO}_3^- - \text{NH}_4^+) \approx -10$ à -24%). L'ammonium résiduel est isotopiquement dilué par l'ammonium atmosphérique plus léger ($\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_4^+)$ entre -12 et 3%). Dans la mesure où la concentration de l'ammonium adsorbé du sol est faible après dénitrification, le $\delta^{15}\text{N}(\text{NH}_4^+)$ dans l'ammonium résiduel

TABLEAU 5.1. ABONDANCE ISOTOPIQUE DES COMPOSÉS AZOTÉS EN FONCTION DE LEUR ORIGINE. $\delta^{15}\text{N}$ EST DONNÉ EN FONCTION DE L'AIR (STANDARD), $\delta^{18}\text{O}$ PAR RAPPORT AU SMOW. SOURCES: O_2 : $\delta^{18}\text{O} = +23.5\%$, H_2O : $\delta^{18}\text{O} = -10,5\%$, N_2 : $\delta^{15}\text{N} = 0\%$.

Molécule	Origine	$\delta^{15}\text{N}$ attendu	$\delta^{15}\text{N}$ mesuré	$\delta^{18}\text{O}$ attendu	$\delta^{18}\text{O}$ mesuré
N_2	Air	0‰	0‰		
	Dénitrification	-3 à $+15\%$ ^c	-5 à $+2\%$		
	NO_x émission	-5 à $+5\%$			
N lié	Matière organique du sol		$+4$ to $+9\%$		
	Matière particulaire des rivières		0 to $+3\%$		
NO_3^-	Engrais de synthèse		-5 à $+7\%$		
	Nitrification		-30 à $+10\%$	$+18 \pm 2\%$ ^a	$+17$ à 23%
	Eau de pluie	0‰	-12 à $+2\%$	1% ^b	$-1,5\%$
	Eau de surface	<-10 – $+10\%$	-4 à $+15\%$	$>+23.5\%$	$+50$ à 60%
	Eau souterraine	0‰	$+1$ à $+15\%$		
	Déchets animaux et effluents		-4 à $+5\%$		
N_2O	dénitrification/nitrification	$>0\%$		$>>0\%$	$+36$ to $+5\%$
		$>0\%$		0 to $+2\%$	$+22\%$
NH₄	Pluie		-15 to 0%		
	Engrais		-4 to $+5\%$		

^a Calculé sur la base de: $\text{N}_2 + 2,5 \times \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_3^-$

^b en considérant H_2O comme la principale source d'oxygène

^c en supposant un déplacement de 18% par rapport à NO_3^- d'origine.

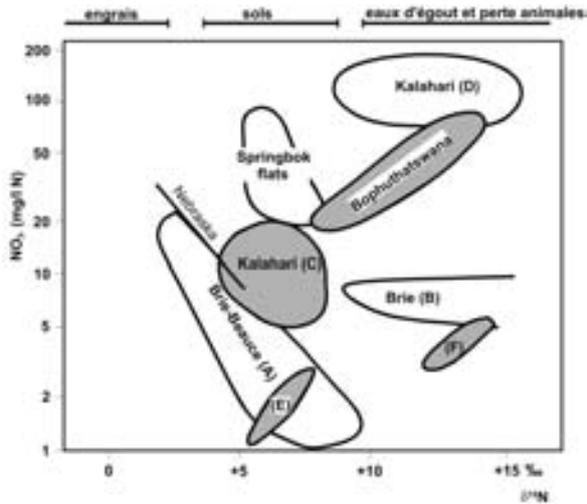


Fig. 5.17. Différentiation des différentes sources de nitrate à partir de ses $\delta^{15}\text{N}(\text{NO}_3)$ et ses concentrations dans les eaux souterraines (d'après [19]).

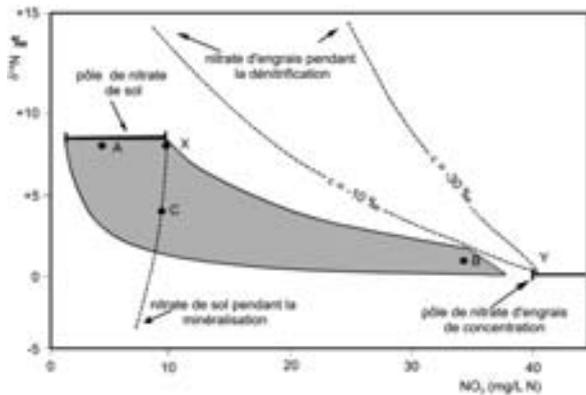


Fig. 5.18. Relation hypothétique entre $\delta^{15}\text{N}$ et la concentration du nitrate dissous provenant du sol et des engrais (d'après Mariotti 1984). Les lignes pleines (X et Y) représentent les pôles de mélange sol et engrais. La zone grisée correspond au mélange. La ligne pointillée a été calculée et représente le fractionnement au cours de la dénitrification du nitrate des engrais ($\epsilon(\text{N}_2 - \text{NO}_3^-) = -30$ et -10% avec le point initial Y) due à la minéralisation de l'azote organique du sol (droite X - C utilisant $\epsilon(\text{NO}_3^- - \text{N}_{\text{org}}) = -30\%$). A, B, C sont les compositions hypothétiques du nitrate résultant du mélange et/ou de la minéralisation de l'azote (d'après [19]).

chute du fait du mélange avec l'azote atmosphérique isotopiquement plus léger.

Application

Les analyses combinées des isotopes de l'azote et de l'oxygène de NO_3^- traduisent les empreintes des sources naturelles et anthropiques du nitrate, de la dénitrification biologique, des processus de

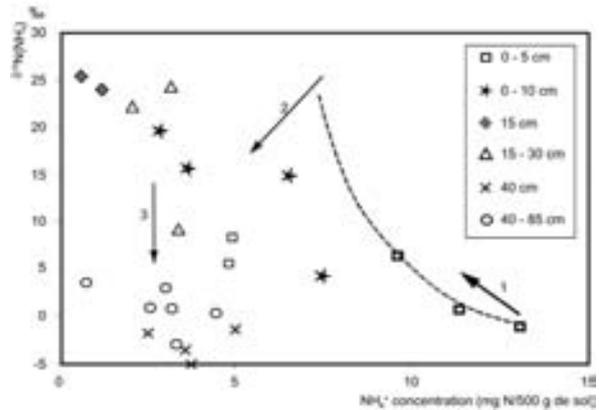


Fig. 5.19. Modification de la composition isotopique des ions ammonium dans l'eau de subsurface à la suite de mélanges et de la dénitrification au cours de l'infiltration (1 - 2 - 3) dans un sol forestier (d'après [121]).

nitrification et de la fixation biologique, et du bilan d'azote dans l'eau souterraine (Volume I; [19, 122, 123]). C'est pourquoi, le $\delta^{15}\text{N}$ des nitrates dissous, de l'ammonium et de l'azote organique de l'eau des sols se distingue bien d'une région à l'autre (Fig. 5.19).

La composition isotopique des nitrates qui percolent jusqu'aux eaux souterraines résulte de processus complexes. C'est pourquoi, il est difficile de relier la composition isotopique des différents composés azotés dans les eaux souterraines et les intrants atmosphériques et agricoles sans considérer le fractionnement du aux processus de nitrification et de dénitrification, ainsi que les mélanges des nitrates et de l'ammonium issu du sol et de l'atmosphère.

5.2.1.4. Soufre ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$)

Principes physiques

Le soufre possède quatre isotopes stables: ^{32}S (95,02%), ^{33}S (0,75%), ^{34}S (4,21%), et ^{36}S (0,02%). Le rapport d'abondance de ^{34}S et ^{32}S est habituellement donné sous la forme $\delta^{34}\text{S}$, comme définie par l'Eq. 2.1. Par convention, le standard utilisé correspond au sulfure de fer de la phase troilite de la météorite ferrugineuse de Diablo Canyon (DCT) (avec un rapport $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ de 22,220) (Volume I).

Occurrence

Trois principaux réservoirs de soufre: les évaporites sulfatées (avec $\delta^{34}\text{S}$ de +10 à +30‰, moyenne +17‰), le sulfate dissous dans les océans ($\delta^{34}\text{S}$

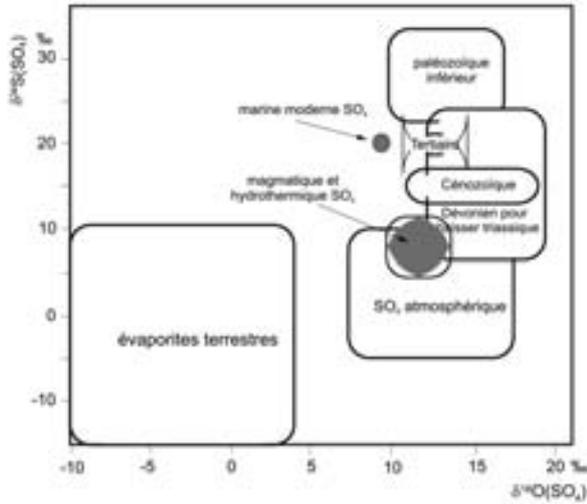


Fig. 5.20. Valeurs de $\delta^{34}S$ et $\delta^{18}O$ des sulfates de différentes origines, dissous dans l'eau souterraine (d'après [1]).

de +21‰), équilibrés par le plus important des trois, les sulfures sédimentaires (approximativement -12‰). Dans les systèmes volcaniques fossiles ou récents la source de soufre est constituée par les gaz. Le soufre organique joue généralement un rôle mineur dans les eaux souterraines ordinaires. La composition isotopique des sources de soufre les plus importantes est indiquée sur la Fig. 5.20 [124].

Au cours de l'histoire de la terre, la valeur de $\delta^{34}S$ des océans, et par conséquent, du sulfate des évaporites marines a varié entre +10‰ (Permien) et +35‰ (Cambrien) (Fig. 5.21). Les fractionnements isotopiques du soufre et du carbone ($\delta^{34}S$ et $\delta^{13}C$) apparaissent inversement corrélés sur le long terme.

Les concentrations en *sulfate dissous* dans les eaux souterraines vont de quelques mg/L dans les eaux des aquifères superficiels à des dizaines de g/L dans les saumures fossiles. Parmi les sources de soufre on peut distinguer la contribution atmosphérique, l'apport des roches et des minéraux, les apports marins et des lacs côtiers, les origines volcaniques et les contributions biologiques. Les sources atmosphériques comprennent les précipitations humides (H_2SO_4), les dépôts secs (SO_2) et les aérosols marins. La contribution minérale correspond aux sulfates récents ou fossiles des évaporites (gypse et anhydrite), à la barytine en filons et remplissage de fracture, à la pyrite et autres minéraux sulfurés. Leurs compositions isotopiques exprimées en $\delta^{34}S_{CTD}(SO_4)$ et $\delta^{18}O_{SMOW}(SO_4)$ constituent des caractéristiques importantes pour discuter de l'origine de l'eau et des sulfates.

La composition isotopique du sulfate atmosphérique est déterminée à l'heure actuelle par les aé-

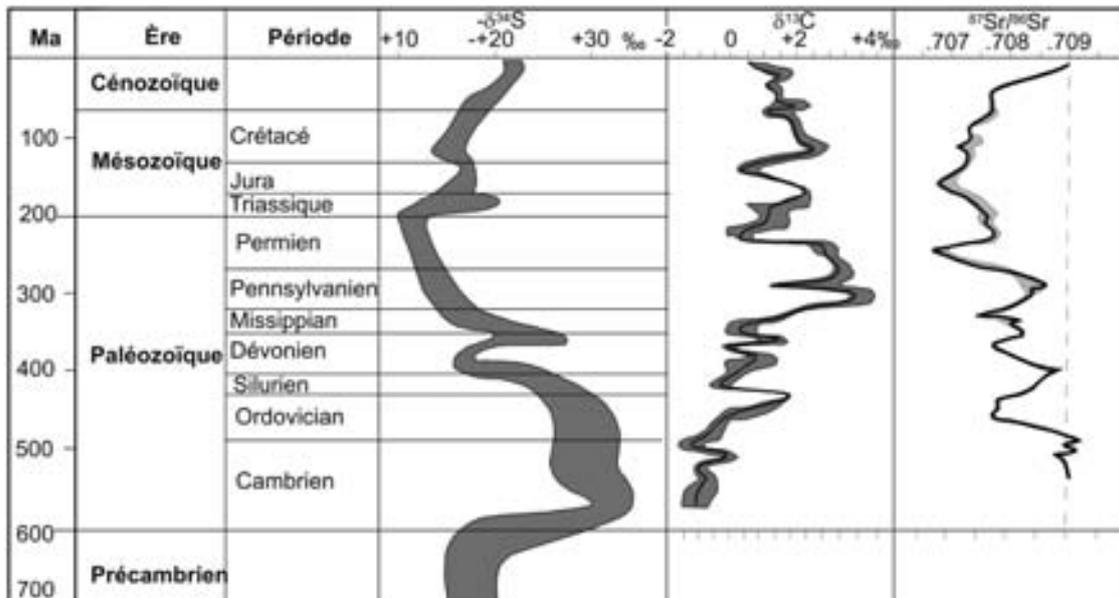


Fig. 5.21. Courbe de la composition en $\delta^{34}S$ du sulfate issu des évaporites marines (d'après [125]) et des valeurs correspondantes de $\delta^{13}C$, ainsi que de $^{87}Sr/^{86}Sr$ du carbonate et de l'apatite des sédiments marins (d'après [126]).

rosols marins près des côtes ou la composition du soufre des combustibles fossiles. $\delta^{34}\text{S}$ du pétrole, du gaz naturel et du charbon se situe principalement entre -5 et $+10\text{‰}$ tandis que le soufre marin présente un $\delta^{34}\text{S}$ uniforme de $+21\text{‰}$. La composition isotopique de l'oxygène du **sulfate atmosphérique** résulte d'un mélange de l'oxygène atmosphérique moléculaire ($\delta^{18}\text{O} = +23,5\text{‰}$), de l'oxygène des molécules d'eau ($\delta^{18}\text{O}$ est négatif et orienté vers la droite météorique) et du **sulfate marin** ($\delta^{18}\text{O} \approx +9,5\text{‰}$). Une oxydation complexe de $\text{SO}_2(\text{g})$ en SO_4^{2-} peut s'accompagner d'un faible fractionnement isotopique de l'oxygène. En relation avec ces trois sources, $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$ des sulfates atmosphériques varie généralement entre des valeurs faiblement négatives et $+10\text{‰}$ (voir aussi Volume I).

Processus

Les rapports isotopiques du sulfate sont fortement affectés par le fractionnement isotopique lié à l'activité microbienne ainsi qu'aux interactions eau-roche (Chapitre 4).

Au cours des transformations géochimiques et biochimiques complexes du sulfate, les processus de fractionnement modifient les compositions des isotopes stables du soufre ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) et de l'oxygène ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$). Ces transformations sont: l'**oxydation** et la **réduction** du soufre, la **crystallisation** de minéraux sulfatés et l'**adsorption** des ions sulfates sur les sédiments. La température relativement faible de l'eau souterraine empêche la plupart des processus de fractionnement d'atteindre l'équilibre isotopique et des échanges significatifs d'oxygène entre SO_4^{2-} et H_2O .

La tendance des évolutions isotopiques dues au fractionnement est représentée sur la Fig. 5.22 [127].

Le sulfate et H_2S formés, respectivement, par **oxydation** des **sulfures** ou réduction bactérienne, sont significativement isotopiquement plus léger, de l'ordre de $+10\text{‰}$. Le fractionnement le plus significatif est celui causé par la **réduction** microbienne transformant le **sulfate dissous** en **sulfure**. Le facteur de fractionnement $\varepsilon(\text{SO}_4/\text{H}_2\text{S})$ est d'environ $+30\text{‰}$. Après une décomposition bactérienne majeure en H_2S , le sulfate résiduel a un $\delta^{34}\text{S}$ souvent bien au dessus de $+20\text{‰}$.

Le sulfate terrestre ainsi que le sulfate des précipitations atmosphériques a un $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4) < +10\text{‰}$ et $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4) < +4\text{‰}$. La réduction microbienne du sulfate enrichit à la fois le soufre et l'oxygène résiduel. Le déplacement du à la réduction microbienne a une pente de

$$2 < \frac{\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_{\text{résiduel}} - \delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_{\text{initial}}}{\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4)_{\text{résiduel}} - \delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4)_{\text{initial}}} < 4$$

dans le diagramme $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ vs. $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$ [128]. Le sulfure formé a un $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4) < 7\text{‰}$. L'oxydation du sulfure donne du sulfate avec un $\delta^{18}\text{O}$ plus grand que celui de l'oxygène des molécules d'eau de $+4$ à $+20\text{‰}$ [129]. Ceci traduit le mélange de l'oxygène léger de la molécule d'eau ($^{18}\text{O} < 0\text{‰}$) et de l'oxygène isotopiquement plus lourd de l'atmosphère ($\delta^{18}\text{O} \approx +23,5\text{‰}$). Au cours de l'oxydation biologique des minéraux sulfurés ^{32}S réagit plus vite ce qui abaisse la valeur $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ de $+2$ à $+5,5\text{‰}$ [130].

La cristallisation du gypse augmente la teneur en isotopes lourds de S et O dans le précipité. Dans les eaux des champs pétrolifères la réduction du sulfate par le méthane et d'autres hydrocarbures produit aussi un fractionnement isotopique.

Dans les eaux souterraines, le sulfate est dilué par les précipitations et éliminé lors de la précipitation de minéraux sulfatés dans les évaporites, par réduction microbienne en produits volatils ou hydrogène sulfuré dissous, COS , CS_2 ou précipités et minéraux sulfurés amorphes. Les sols fins et les particules de sédiments adsorbent de petites quantités d'ions sulfates tandis que la végétation capte du soufre, aliment indispensable.

Le mélange d'eau souterraine avec de l'eau de mer actuelle, avec les saumures de lacs côtiers et des eaux connées, modifie la composition isotopique du sulfate le long d'une droite entre les pôles de mélange. La dissolution des minéraux évaporitiques ne change pas la signature isotopique. Toutefois, la réduction du sulfate peut se produire et exclure l'utilisation d'un simple modèle de mélange pour expliquer précisément la composition isotopique observée.

Le mélange d'eau de mer récente et fossile ou de saumures fossiles de lac côtiers est difficile à interpréter bien que le pôle eau de mer récente soit bien connu ($\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4) = +21\text{‰}$; $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$

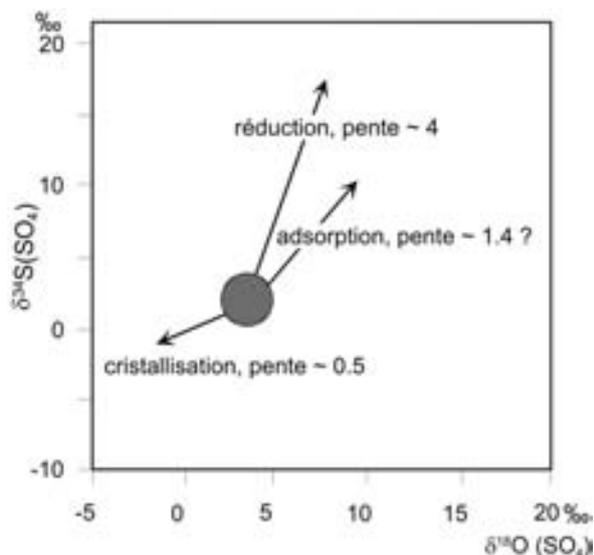


Fig. 5.22. Sens du déplacement isotopique pour le soufre et l'oxygène sous l'effet des principaux mécanismes qui se produisent dans la nature (d'après [127]).

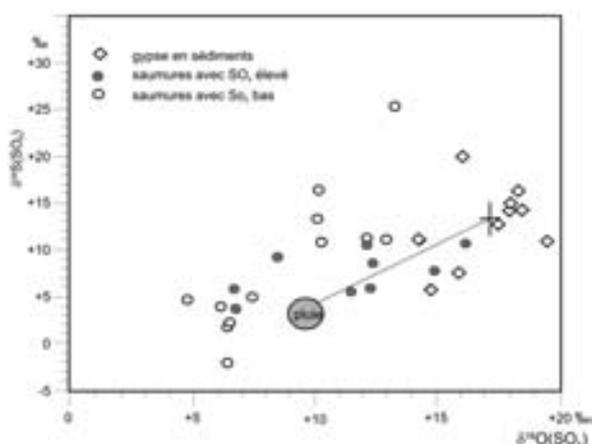


Fig. 5.23. La droite corrélant $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ et $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$ indique un mélange d'eau de pluie avec l'eau souterraine et les saumures contenant du sulfate évaporitique dissous dans le bassin crétacé du Massif Bohémien (Europe Centrale) (d'après [64]).

= +9.5‰). La composition de l'eau de mer fossile dépend de l'histoire géologique complexe du sulfate marin (Fig. 5.22).

Application

La composition isotopique du soufre et de l'oxygène des sulfates permet de différencier les origines volcanique, évaporitique ou marine du sulfate dissous [20, 131] et de préciser son devenir dans les eaux souterraines. La variété des sources

possibles, les mécanismes complexes de fractionnement, l'état de non équilibre et les incertitudes sur le degré d'ouverture des systèmes souterrains rendent, cependant difficile l'interprétation de la composition isotopique du soufre et de l'oxygène associé.

Exemples

La composition isotopique des sulfates dans les eaux souterraines est illustrée par une rapide discussion concernant trois systèmes aquifères.

Etude de cas n° 1: Simple mélange

L'eau souterraine des sédiments de Zechstein, dans la montagne de Harz en Allemagne indique un mélange simple avec fractionnement négligeable [62]. Quatre sources (FOR 1 à FOR 4) ont été échantillonnées et $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ a été mesuré sur les ions sulfates ainsi que sur le gypse et l'anhydrite des roches sédimentaires correspondantes. Les évaporites ont montré un écart très faible pour $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ entre +9,9 et +12,4‰. Les ions sulfates de trois des sources (FOR 1 à FOR 3) ont des compositions isotopiques dans les limites de celles des minéraux (+10,6 à +11,6‰) indiquant que le sulfate dissous provient de la roche. D'autre part, $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ de la source FOR 4 est moins positive (+8,3‰), indiquant un mélange avec du sulfate d'une source isotopiquement plus légère. Une hypothèse évidente est le mélange avec la pluie locale la fonte des neiges avec $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ égal à +4,5‰. A partir de ces valeurs de $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$, les proportions de mélange entre les sulfates atmosphériques et évaporitiques, pour la source FOR 4, sont estimés respectivement à 46 et 54%.

Etude de cas n°2: Mélange de sulfates de différentes origines et processus d'interférence

La composition isotopique du soufre dans les aquifères du permo-Carbonifère et du socle cristallin du bassin crétacé dans le massif de Bohême (Europe centrale) traduit une évolution complexe du sulfate. La relation $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ et $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$ est indiquée sur la Fig. 5.23.

Les saumures chlorurées, issues du socle du bassin crétacé, avec des concentrations faibles et élevées en sulfate, ont été analysées [64]. Les points correspondant aux saumures avec de fortes concentrations en sulfate se situent sur une droite entre la

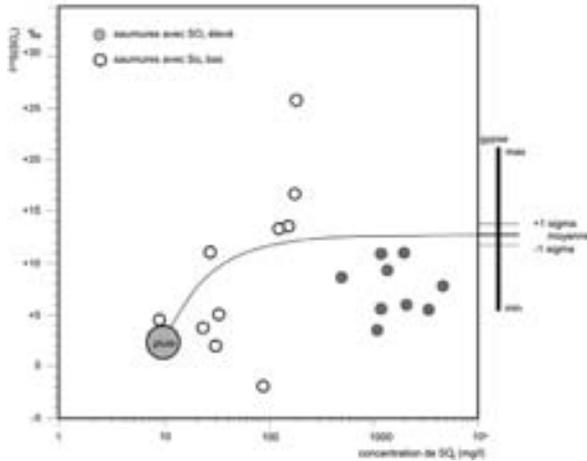


Fig. 5.24. Relation entre $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ et la concentration en ions sulfates (échelle log) dans l'eau souterraine et les saumures issues du socle du bassin crétaé du massif de Bohême, Europe Centrale. Dans la mesure où la droite de mélange $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4) = \{[c(\text{SO}_4)_{\text{rain}} \times (\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_{\text{rain}} - \delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_{\text{evaporite}})] / c(\text{SO}_4)\} + \delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_{\text{evaporite}}$ ne s'ajuste pas sur les données, le sulfate doit avoir une évolution plus complexe (données de [64]).

pluie locale et le gypse et peuvent être interprétés comme une dissolution d'évaporites locales. Les valeurs $\delta^2\text{H}$ et $\delta^{18}\text{O}$ montrent que l'eau des saumures est d'origine météorique.

Les saumures avec de faibles concentrations en sulfate contiennent du sulfate isotopiquement plus lourd. Une pente proche de 4 pour le diagramme $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ vs. $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$ pourrait indiquer une réduction bactérienne et le départ de ^{32}S via H_2S . Cette interprétation est en contradiction avec une augmentation de la concentration en sulfate (Fig. 5.24). C'est pourquoi, on doit envisager une histoire plus complexe pour ces saumures. Une explication possible serait la dissolution du gypse et de l'anhydrite présents dans les sédiments Permo-carbonifères. Le sulfate des saumures qui ont été en contact avec la matière organique est réduit et sa concentration a diminué. La composition isotopique s'est déplacée vers du soufre et de l'oxygène de sulfates plus lourds.

La composition isotopique du sulfate dans l'aquifère des granodiorites de Variscian Bor dans le massif bohémien (V. Smejkal, données inédites) indique qu'une saumure fossile est restée dans les fractures bien que la concentration en sulfate et la composition isotopique puissent avoir été modi-

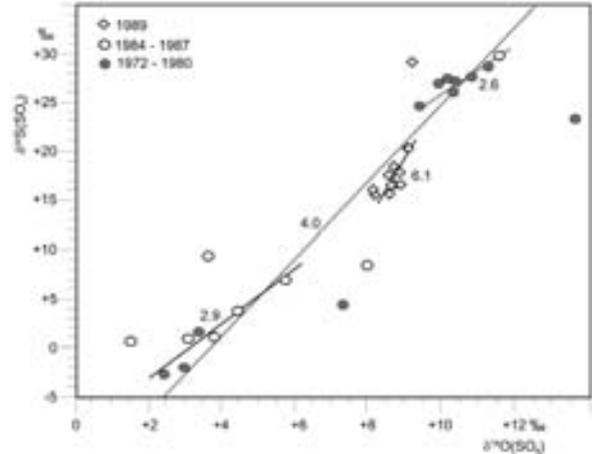


Fig. 5.25. Graphique $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ vs. $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$ pour les eaux souterraines et les saumures dans les granodiorites de Variscian Bor (massif Bohémien) (V. Smejkal, données inédites).

fiées par une réduction microbienne. Les points ont tendance à s'aligner le long d'une droite de pente comprise entre 2,6 and 6,1 qui peut s'expliquer par un processus de distillation de Rayleigh en système fermé suivant (Fig. 5.25; Volume I).

$$\frac{R_s(\text{SO}_4)_t}{R_s(\text{SO}_4)_{t=0}} = f_s(\text{SO}_4)^{\alpha-1}$$

avec un facteur de fractionnement $\alpha = \text{RS}(\text{H}_2\text{S}) / \text{RS}(\text{SO}_4)$ et celui du sulfate résiduel

$\varepsilon = 1 - \alpha (\times 10^3\text{‰}) f_s(\text{SO}_4)$ est la fraction résiduelle du sulfate dissous. En substituant par $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ on obtient

$$\begin{aligned} \delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_t &= \delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_{t=0} + (\alpha - 1) \ln f_s(\text{SO}_4) \\ &= \delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_{t=0} - \varepsilon \ln f_s(\text{SO}_4) \end{aligned}$$

La Fig. 5.26 présente les résultats de ce schéma hydrogéologique. Deux pôles sont considérés: la saumure sulfatée fossile tertiaire du Massif Bohémien avec 800 mg/L SO_4^{2-} et $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_{t=0} = 5,4\text{‰}$ (courbe A) et celle du bassin tertiaire de Cheb avec une concentration en sulfate maximum de 54 g/L et $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_{t=0} = 5,4\text{‰}$ (courbe B). Le facteur d'enrichissement de 22‰ correspond relativement bien à la composition isotopique du soufre observée et la concentration de celle du premier pôle. La composition isotopique du second pôle ne peut pas être expliquée par une réduction du sulfate ou tout autre processus de fractionnement connu.

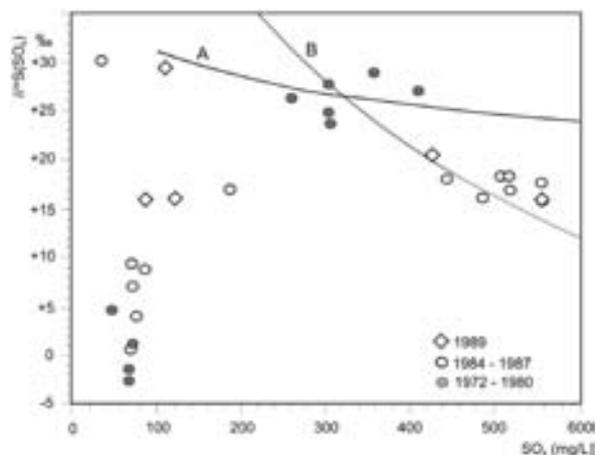


Fig. 5.26. Diagramme $\delta^{34}S(SO_4)$ vs. $c(SO_4)$ pour les eaux souterraines et les saumures des granodiorites de Variscian Bor granodiorite (massif Bohémien) (V. Smejkal, données non publiées). La courbe A représente le fractionnement isotopique par réduction du sulfate dans une saumure fossile avec 800 mg/L SO_4^{2+} et $\delta^{34}S(SO_4) = +5,4\%$. La courbe B reflète le fractionnement isotopique après la réduction du sulfate dans une saumure fossile du bassin tertiaire voisin, de Cheb, République Tchèque, avec 56 g/L SO_4^{2+} $\delta^{34}S(SO_4) = +5,4\%$ (d'après [66]).

Etude de cas n°3: Pollution anthropique

La composition isotopique du sulfate peut aussi être indicateur d'une pollution anthropique des eaux souterraines. Le sulfate formé au cours d'une oxydation à haute température par des processus industriels contient du sulfate lourd issu de l'atmosphère. La composition isotopique du sulfate a été déterminée sur une eau souterraine prélevée dans un aquifère à proximité d'un bassin de décantation pour des cendres issues d'une centrale électrique à Sulkov, République Tchèque [64].

Trois sources de sulfate ont été identifiées (Fig. 5.27):

- (1) Une forte concentration de sulfate enrichi en isotopes lourds de l'oxygène et du soufre provient des cendres,
- (2) Des concentrations en sulfate élevées enrichies en isotopes légers de l'oxygène et du soufre proviennent d'une pyrite locale oxydée.
- (3) le sulfate en faible concentration, enrichi en isotope léger du soufre et $\delta^{18}O(SO_4)$ entre +1 et +7‰ appartient aux eaux souter-

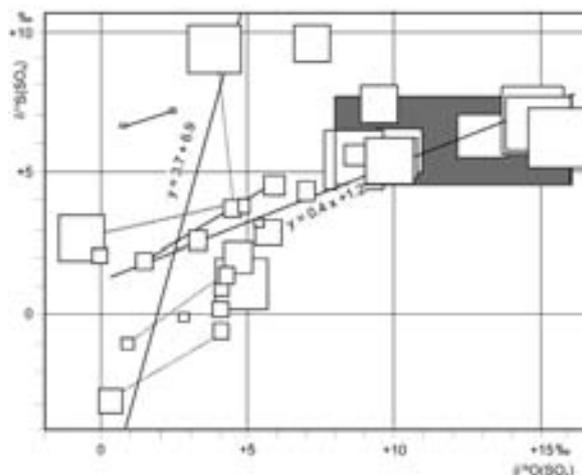


Fig. 5.27. Différentes droites de mélange des compositions isotopiques du soufre et de l'oxygène des sulfates, indiquant des pollutions anthropiques dans les eaux souterraines. La surface des carrés est proportionnelle à la concentration en sulfate. La zone en grisé représente les échantillons provenant de la région du bassin de décantation des cendres de l'usine hydroélectrique de Sulkov, République Tchèque. Les points correspondant aux échantillons des mêmes puits ou forages mais à différentes profondeurs sont reliés par une ligne brisée. La droite de régression $y = 0,4x + 1,2$ est une droite de mélange entre l'eau souterraine douce et l'eau non contaminée par le sulfate des cendres. La pente de la droite de régression $y = 3,7x - 6,9$ indique une réduction microbienne du sulfate (d'après [64]).

raines contenant du sulfate atmosphérique. Beaucoup d'échantillons, sur la Fig. 5.27, représentent des mélanges de ces trois types d'eau.

En conclusion, les analyses isotopiques du soufre et de l'oxygène du sulfate dissous dans les eaux souterraines peuvent fournir une information sur l'origine de l'eau et de ses constituants. L'interprétation nécessite de prendre soigneusement en considération les différents processus hydrochimiques et biologiques, y compris les mélanges à deux ou plusieurs composants. Les données chimiques et hydrogéologiques sur les aquifères peuvent être un complément très utile.

5.2.1.5. Chlore ($^{37}Cl/^{35}Cl$)

Principes physiques

Le chlorure possède deux isotopes stables: ^{35}Cl ($\approx 75,7\%$) et ^{37}Cl ($\approx 24,2\%$). Ils ne participent pas aux processus biologiques et se compor-

tent comme des traceurs conservatifs. Les données s'expriment en $\delta^{37}\text{Cl}$ par rapport au Chlorure Moyen Océanique standard (CMOS). Le rapport $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ est mesuré à l'aide d'un Spectromètre de Masse (SMIR) La précision peut être supérieure à $\pm 0,1\text{‰}$ (Volume I).

Occurrences

Les valeurs de $\delta^{37}\text{Cl}$ renferment une information sur l'origine de l'ion chlorure dans les eaux souterraines douces et polluées ainsi que sur les saumures de subsurface [21, 22, 132, 133]. Elles ne sont pas toujours bien différenciées et se répartissent entre $-1,6$ et $+2\text{‰}$ (Fig. 5.28). C'est pourquoi, les principales sources de chlore ne peuvent pas être facilement distinguées à partir de leur composition isotopique (Volume I).

Processus

Le fractionnement isotopique des isotopes du chlore intervient dans les systèmes géothermiques (Chapitre 6) sous des pressions et des températures crustales [134]. La filtration ionique, la diffusion, l'ébullition géothermique, l'évaporation et la précipitation des sels semblent être les processus les plus importants [21].

Applications

Exemple

Les concentrations en chlorure croissent depuis les eaux souterraines superficielles jusqu'aux eaux profondes et les saumures dans la mine de Stripa en Suède (Fig. 5.28). Parallèlement, $\delta^{37}\text{Cl}$ augmente. La présence de valeurs intermédiaires indique un mélange entre des eaux souterraines superficielles et profondes [132]. Les données disponibles ne permettent pas encore de dire de manière définitive si l'utilisation de la composition isotopique du chlorure peut être performante pour de telles études sur les eaux souterraines.

5.2.1.6. Boron ($^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$)

Principes physiques

Le bore naturel comporte deux isotopes stables ^{11}B ($\approx 80\%$) et ^{10}B ($\approx 20\%$). La variation du rapport entre ces isotopes s'exprime en $\delta^{11}\text{B}$ (‰) par rapport au standard SRM-951 NBS [135]. $\delta^{11}\text{B}$ est

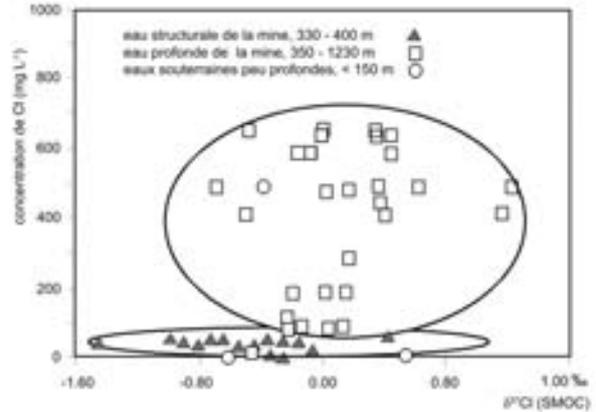


Fig. 5.28. Echelle des concentrations en chlorure et de la composition en isotopes stables du chlore des eaux souterraines douces et saumâtres et d'une saumure issue des roches cristallines de la mine de Stripa, Suède (d'après [132]).

mesuré par un spectromètre de masse à ionisation thermique (SMIT) (voir aussi Volume I).

Occurrence

Le Bore est un constituant mineur de l'eau souterraine avec des concentrations généralement inférieures à $0,1 \text{ mg/L}$; dans l'eau de mer elle est de $4,6 \text{ mg/L}$, et $>100 \text{ mg/L}$ dans les saumures des champs pétrolifères [136]. Une augmentation des concentrations dans l'eau souterraine est généralement associée à un apport de substances marines et volcaniques ou liée à une pollution anthropique. Le perborate de sodium étant un composant des détergents, le bore est présent dans les effluents et les déchets industriels [137]. C'est aussi un constituant des engrais [135].

Les sources naturelles de Bore dans les eaux souterraines sont constituées par les dépôts atmosphériques, la tourmaline, la biotite et les amphiboles dans les roches cristallines, la colemanite, la kernite et le borax dans les évaporites, l'illite dans les argilites marines, l'eau de mer résiduelle dans les aquifères confinés et les gaz magmatiques dans les zones volcaniques actives et géothermales.

On observe une large échelle de valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ dans les pluies, entre $+0,8$ et $+35\text{‰}$ [135]. $\delta^{11}\text{B}$ dans l'eau douce est contrôlée par les dépôts atmosphériques, constitués d'aérosols, de gaz volcaniques et de particules de sol. L'isotope lourd du bore provient de la mer ($\approx +39\text{‰}$), le bore isotopiquement léger des sources volcaniques ainsi

que des minéraux (+1,5 to +6,5‰). Les poussières terrestres fournissent de petites quantités et leur $\delta^{11}\text{B}$ se situe entre -6,6 et +15,0‰. Les saumures contiennent du bore très riche en isotope lourd (+25 à +60‰) [138]. Les sources anthropiques se caractérisent par le bore isotopiquement léger ce qui permet leur différenciation (+10 to -15‰; [135]).

La composition isotopique du bore dans les eaux souterraines indique un effet continental. Les eaux souterraines non polluées des plaines côtières d'Israël possèdent un $\delta^{11}\text{B}$ d'environ +30‰, l'eau des lacs alpins entre +0,9 et +6,2‰ [139]. Le $\delta^{11}\text{B}$ le plus faible s'observe dans les eaux souterraines du Grand Bassin Australien d'Australie, entre -16 et +2‰ [140].

Une vue d'ensemble des sources possibles de bore dans les eaux souterraines est donnée sur la Fig. 5.29. L'écart important des valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ entre -20 et +60‰ et plusieurs ordres de grandeurs de différence dans le rapport B/Cl indiquent que la composition isotopique du bore pourra être un outil performant pour l'identification des sources naturelles ainsi que des sources de pollution dans les systèmes aquifères (voir aussi Volume I).

Processus

L'espèce dissoute la plus usuelle dans l'eau souterraine est l'acide borique non dissocié (H_3BO_3). Les ions et les molécules de polyborate se forment dans les solutions fortement minéralisées. L'organisation cristallographique du bore dissout est triangulaire, tandis que la structure du cristal suit un arrangement tétraédrique. Le passage à un

arrangement atomique symétrique s'accompagne d'un fort fractionnement avec un facteur d'enrichissement $\epsilon_{\text{tri-tetra}}$ -20‰. Dans les eaux souterraines les isotopes lourds se répartissent préférentiellement dans l'acide borique non dissocié. L'adsorption de bore sur les minéraux argileux peut aussi extraire ^{10}B de la solution [141]. Le bore est extrait de l'eau du sol par l'activité biologique.

En dépit du large éventail de $\delta^{11}\text{B}$ dans l'eau souterraine (de -7 à +60‰, [135]), une interprétation quantitative est souvent difficile et incertaine du fait des *mélanges* de différentes sources et du fractionnement isotopique. L'utilisation d'un diagramme représentant la relation $\delta^{11}\text{B}$ vs. B ou B/Cl fournit une interprétation graphique convenable des mélanges (voir aussi Volume I).

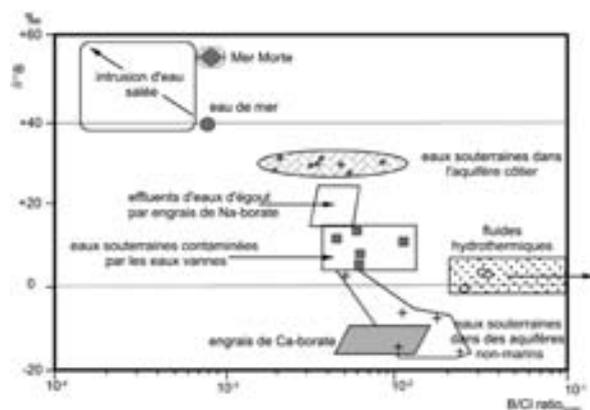


Fig. 5.29. Composition isotopique du bore et rapport molaire B/Cl pour différentes sources de bore dans les eaux souterraines (d'après [135]).

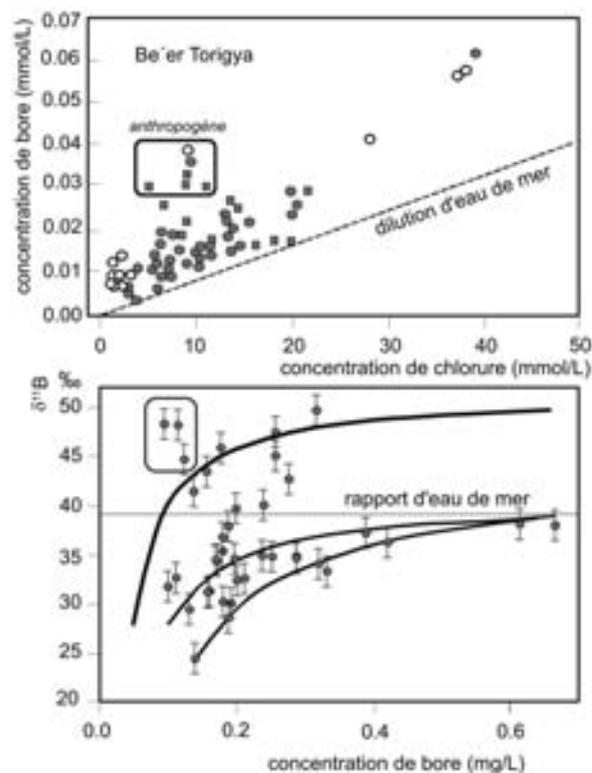


Fig. 5.30. Bore et chlorure dans les eaux saumâtres des intrusions salines de l'aquifère côtier en Israël. Le mélange entre le bore des eaux continentale et marine est suggéré par la relation linéaire entre les concentrations en bore et chlorure et par la relation hyperbolique entre les concentrations en bore et $\delta^{11}\text{B}$ (d'après [135]).

Applications

Les rapports des isotopes stables du bore peuvent être utilisés dans les études sur la pollution (par ex. [142]). Ils peuvent aussi être utilisés pour caractériser les saumures et les eaux géothermales ([143]; Chapitre 6).

Étude de cas

La Fig. 5.30 montre deux droites de mélange. L'une se situe entre l'eau souterraine douce et l'eau de mer dans la plaine côtière d'Israël. La deuxième reflète un mélange entre l'eau souterraine douce et des eaux usées [135]. Les fortes valeurs de $\delta^{11}\text{B}$ dans les eaux des intrusions salées de Be'er Toviyya et Shiller, Israël, s'expliquent par l'adsorption du bore et le fractionnement qui enrichit la solution en ^{11}B lourd.

5.2.1.7. Strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)

Principes physiques

Les rapports atomiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ se mesurent par spectrométrie de masse (TIMS). Celui de l'eau de mer est de 0,70906 et sert de référence (Volume I).

Occurrence

Le strontium est un constituant mineur des eaux souterraines. Il remplace facilement les ions calcium dans les minéraux calciques, sulfatés, les feldspaths et d'autres roches. Par conséquent il participe aux réactions eau-roche (Chapitre 4; Volume I).

Processus

Aucun fractionnement naturel de l'isotope stable du strontium n'est observé au cours des processus naturels. De ce fait, le rapport isotopique du strontium représente une possibilité fiable pour tracer le strontium de différentes *origines*, pour estimer les mélanges dans les eaux souterraines et pour étudier la situation de l'équilibre isotopique entre l'eau souterraine et les minéraux et roches contenant du strontium. Un bilan de mélange précis peut être établi pour deux pôles aqueux avec des valeurs de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ différentes. Une information sur ce processus et l'importance de l'interaction eau-roche est obtenue en comparant les valeurs $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des minéraux primaires de la roche avec celles de l'eau souterraine et des minéraux

secondaires sur la surface des fractures, des joints et des pores. Le strontium et le calcium ont des propriétés géochimiques semblables. Par conséquent, la composition isotopique du strontium est utilisée pour étudier l'altération des roches contenant du calcium et son recyclage biogéochimique (Volume I).

Applications

C'est un traceur de l'origine de la salinité, du déplacement des eaux souterraines et des interactions eaux roches (chapitre 4).

Étude de cas 1: Origine de Sr dans l'eau d'une source

Le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau d'une source dans la région du Mont-Dore dans le Massif Central, France, dépend de la roche d'origine et se situe entre 0,704408 et 0,714226 [144]. Les roches granitiques contiennent plus de ^{87}Sr radiogéniques (0,722282 et 0,733804) les roches basaltiques moins (0,703844 à 0,704215). Les eaux souterraines avec peu de strontium radiogénique ont apparemment dissous du strontium des roches basaltiques. Le fait que le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de l'eau de la source issue des roches granitiques ne soit pas proche de la valeur caractéristique peut s'expliquer par un équilibre isotopique avec la roche pas encore atteint, par l'existence d'un mélange, ou par l'hypothèse que l'équilibre isotopique est relatif à un minéral soluble inconnu.

Étude de cas 2: Études de l'altération

Dans les études de l'altération [145, 146] le strontium est utilisé comme équivalent chimique du calcium. Le taux de relargage du calcium des roches est calculé à partir du bilan de masse du strontium, en appliquant un modèle de mélange simple à deux composants conformément à l'Eq. 5.5 [146]. Les indices $_{\text{runoff}}$, $_{\text{weath}}$, et $_{\text{atm}}$ représentent les rapports isotopiques du strontium de l'apport du ruissellement, de l'altération, et des dépôts atmosphériques; x_{weath} et x_{atm} sont les proportions des apports par altération et depuis l'atmosphère. On obtient pour le taux d'altération q_{weath}

$$q_{\text{weath}} = \frac{\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{runoff}} - \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{atm}}}{\left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{weath}} - \left(\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}\right)_{\text{atm}}} \quad (5.6)$$

On suppose que le taux d'altération du strontium Q_{Sr} ($\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$) est proportionnel à celui du calcium de sorte que l'on puisse se référer à celui de (Q_{Ca}). Alors

$$Q_{\text{weath}} = Q_{\text{atm}} \frac{q_{\text{weath}}}{1 - q_{\text{weath}}}$$

Où Q_{atm} est le taux du dépôt atmosphérique de calcium en ($\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$).

Par exemple, les rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des précipitations, des rivières et des sols du bassin de Svartberget, au Nord de la Suède, sont 0,7168, 0,7398, et 0,7402. Ainsi, 98% du strontium du ruissellement sont dus à l'altération. Comme le taux apporté par les dépôts atmosphériques s'élève à 0,76 ($\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$), le taux correspondant pour le calcium est 38 ($\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}\cdot\text{yr}^{-1}$).

Etude de cas 3

Les effets de l'interaction entre les eaux météoriques infiltrées dans les sols et les plantes et le système calcium-strontium ont été étudiés à partir des modifications de la composition isotopique du strontium sur un profil de sol dans les forêts du Triangle Noir en Tchécoslovaquie [147]. La Fig. 5.31 montre comment le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ évolue du fait des dépôts atmosphériques acides en suivant l'augmentation de la concentration en calcium et la diminution du pH. Les précipitations continentales contiennent plus de ^{87}Sr radiogénique (0,70999) que le strontium marin (0,70906).

Les précipitations qui traversent le feuillage des sapins (0,71013) dissolvent un mélange de poussières du sol (augmentant avec la profondeur de 0,71379 à 0,740425) et de calcaire (0,707859). L'eau qui s'infiltrate dans le sol a un rapport de 0,71197 et celle du ruissellement dans les petits cours d'eau locaux se situe entre 0,72095 et 0,72160. L'augmentation progressive du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ depuis la valeur la plus faible dans l'eau atmosphérique jusqu'à la plus forte dans le ruissellement indique qu'un équilibre isotopique ne peut pas être atteint au cours du séjour, relativement court, de l'eau dans le sol.

Une autre étude de cas concernant l'interaction eau-roche dans les granites fracturés de la mine de Stripa en Suède est donnée dans la partie 4.4.4.

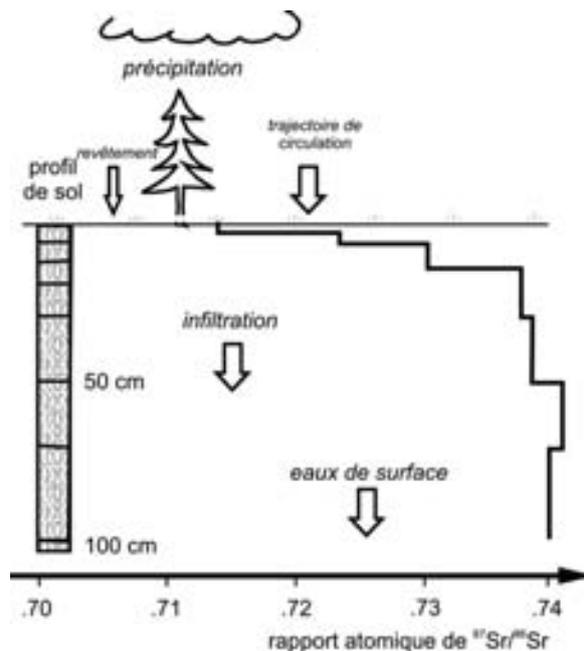


Fig. 5.31. Evolution du rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans un profil de sol sous une forêt endommagée par les dépôts acides dans le Triangle Noir de l'Europe, République Tchèque. La concentration en calcium augmente et le pH diminue. L'évolution reflète les différents rapports $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ des précipitations continentales (= 0,70999) et des sources marines (0,70906) (d'après [147]).

5.2.2. DATATION DES EAUX SOUTERRAINES

Le temps de résidence ou âge des eaux souterraines dans un aquifère est un paramètre important pour toute étude hydrodynamique ou paléohydrologique. Les compositions chimique et isotopique des eaux souterraines représentent en général des conditions de régime permanent qui se développent au bout d'un certain temps. Les interactions eau-roche (chapitre 4) interviennent au moment de la recharge pendant des jours/des semaines et au cours de l'écoulement de l'eau dans l'aquifère pendant des années et même des millions d'années. Les études d'hydrologie isotopique donnent au moins une idée de l'âge approximatif des différentes eaux souterraines.

Les isotopes radioactifs de l'hydrogène (^3H – tritium; parties 5.2.2.1 et 5.2.2.2) et du carbone (radiocarbone ^{14}C ; partie 5.2.2.3) et dans certains cas du krypton (^{81}Kr ; partie 5.2.2.7, ^{85}Kr ; partie 5.2.2.8), de l'argon (^{39}Ar ; partie 5.2.2.6) et du chlore (^{36}Cl ;

partie 5.2.2.5) avec des périodes très différentes, sont utilisés pour évaluer les âges relatifs ou absolus des eaux souterraines (voir Volume I).

Datation à partir de la décroissance radioactive:

Le processus physique de la décroissance radioactive est la base de la détermination de l'âge des eaux. La décroissance radioactive d'un élément est complètement indépendante des paramètres environnementaux comme la pression, la température, le pH ou les liaisons chimiques, et dépend seulement d'un degré d'instabilité caractéristique, exprimé par une demie vie. Il y a, cependant, des processus physiques et des réactions chimiques qui modifient de manière indirecte l'activité spécifique (= activité par L ou par g) (Volume I; Chapitres 3 et 5).

Complications

Réactions hydrochimiques: L'activité initiale A_{init} de l'isotope radioactif présent dans l'eau souterraine au moment de la recharge peut ne pas être les 100% définis pour l'atmosphère (par ex. ^{14}C , ^{39}Ar) (cf. Volume I, Chapitre 8: pour ^{14}C défini comme l'activité relative ^{14}a en % ou pMC). Les processus hydrochimiques comme la dissolution de calcaire fossile sans ^{14}C diminuent l'activité indépendamment de la décroissance radioactive. Ainsi, les âges apparents calculés de manière conventionnelle avec $A_{\text{init}} = 100\%$ sont trop grands. L'activité initiale réelle A_{init} de l'eau souterraine doit être utilisée dans l'Eq. 2.2 (voir Volume I).

Production profonde: La plupart des neutrons produits par la décroissance de l'uranium et du thorium et les produits fils, provoquent des réactions nucléaires avec les éléments chimiques de la matrice rocheuse. Des noyaux radioactifs comme ^{39}Ar , ^{36}Cl et d'autres peuvent se former [148]. Si cette production souterraine d'isotopes de l'environnement n'est pas prise en compte, on obtiendra des âges apparents trop faibles.

Interaction eau-roche (Chapitre 4): L'échange entre les constituants dissous de l'eau souterraine et la matrice, les précipitations et dissolutions congruentes ou incongruentes peuvent avoir diminué l'activité de l'isotope utilisé pour la datation et induire des âges apparents trop grands [149].

Le traçage anthropique de l'hydrosphère: L'hydrosphère a été polluée par du radiocarbone

anthropique, du tritium, du ^{36}Cl et d'autres isotopes au moment des essais nucléaires des années 1950 et du début des années 1960, et plus tard par les rejets d'isotopes de l'environnement comme le ^{85}Kr par l'industrie nucléaire, et l'utilisation des isotopes dans les applications industrielles. La présence de ces isotopes « artificiels » dans la nature peut être utilisée pour estimer les temps de *résidence moyens* (Volume VI) ou les âges absolus des eaux souterraines (partie 5.2.2.3).

Pour toute détermination d'âge on admet au préalable que les échantillons datés appartiennent à des ressources hydrogéologiques qui se comportent comme des systèmes fermés. Dans les systèmes d'eau douce, cette hypothèse est sérieusement remise en cause par le *mélange hydrodynamique*. L'infiltration d'une eau de surface dans un aquifère phréatique et les communications avec des aquifères adjacents provoquent un mélange d'eaux souterraines d'âge différent. Dans ces cas les données isotopiques doivent être interprétées à partir de modèles conceptuels ou à paramètres globaux (Chapitre 3; Volume VI).

5.2.2.1. Tritium

Principes physiques

Le tritium, isotope radioactif de l'hydrogène, a une période de 12,43 ans. L'activité du tritium est donnée en unités tritium [UT]. Un UT correspond à un atome ^3H pour 10^{18} atomes d'hydrogène ou 1,185 Bq/L (Volume I).

^3H fonctionne comme un traceur conservatif dans la mesure où il est un constituant de la molécule d'eau. Seulement dans les eaux souterraines fortement salées avec de fortes concentrations en uranium, thorium, et lithium, la production profonde via le bore, fournit une activité pouvant atteindre 0,5 UT [148]. Un léger ralentissement du déplacement de ^3H a été observé dans les argiles du fait de l'exclusion d'anions (partie 4.1).

Occurrence

La teneur naturelle en ^3H d'origine cosmique dans les précipitations est de quelques UT. Pendant les années cinquante, la concentration dans les précipitations a augmenté jusqu'à environ 2000 TU du fait des essais thermonucléaires, principalement dans l'hémisphère nord jusqu'en 1963/1964.

Après le moratoire sur la bombe atomique, elle a chuté de manière exponentielle pour atteindre environ 10 UT à l'heure actuelle dans l'hémisphère nord (Fig. 2.1). Dans l'hémisphère sud l'évolution temporelle a été similaire bien qu'à des concentrations plus basses et avec un retard d'environ 2 ans. Les variations saisonnières sont moins importantes pour la datation des eaux, peut-être parce que les pluies d'été contribuent fortement à la recharge des eaux souterraines.

De manière à suivre cette évolution des teneurs dans les précipitations l'AIEA a mis en place un réseau global de 125 stations d'échantillonnage de la pluie pour analyses isotopiques. Les quantités mesurées ont été régulièrement publiées dans la Série des Rapports Techniques IAEA depuis 1969 [150]. Pour les séries les plus récentes consulter <http://www.iaea.org/worldatom>. Cette banque de données fournit des courbes du signal d'entrée suffisamment fiables pour une extrapolation à presque tous les sites du globe. Les échantillons qui sont restés dans un système fermé au cours des siècles passés, comme la glace, les eaux souterraines profondes et l'eau océanique profonde, peuvent rendre compte de ces archives.

On observe un effet continental marqué. Des valeurs de ^3H plus basses se rencontrent dans les zones côtières.

Pour les conditions d'échantillonnage et les techniques de mesure le lecteur se reportera au Volume I. La quantité d'eau nécessaire se situe entre 2000 et 15 mL. La limite de détection est 0,1 TU en procédant à l'enrichissement électrolytique.

Applications

La datation avec ^3H s'applique aux temps de résidence inférieurs à environ 150 ans des eaux souterraines superficielles et des eaux de source des roches fracturées. La méthode ^3H classique [151] était basée sur l'activité en ^3H naturel dans la pluie. Elle a été peu appliquée du fait de l'augmentation drastique jusqu'à 4 ordres de grandeur, entre le début des années cinquante et 1963/64 à la suite des essais nucléaires militaires (Fig. 2.1). Cet apport de ^3H dans l'hydrosphère peut, cependant, être utilisé pour estimer le Temps de Résidence Moyen, en utilisant des modèles à paramètres globaux (modèles exponentiels, dispersifs, linéaires; partie 3.1.2; Volume VI). Dans tous les cas, l'ac-

tivité ^3H des eaux souterraines superficielles et de l'eau des sources est interprétée avec le modèle exponentiel (partie 3.1.2; Fig. 3.5; Volume VI). On suppose que l'eau de source est constituée de composants d'âges différents dont les proportions décroissent exponentiellement avec l'âge. Le TRM peut se situer entre quelques années et plusieurs décades, impliquant un temps de renouvellement des eaux souterraines court. Des séries de données temporelles donnent les résultats les plus précis et les plus fiables et permettent de vérifier si un modèle est capable ou non de décrire le système [9, 152]. L'utilisation de l'analyse de quelques isotopes comme ^{85}Kr (partie 5.2.2.8) [9, 153] constitue une alternative. Des modèles appropriés pour l'évaluation des données ^3H en routine sont disponibles dans le commerce (par ex. MULTIS; [154]). Des valeurs de ^3H isolées donnent souvent des temps de résidence moyens ambigus, que l'on doit rejeter en considérant l'analyse hydrodynamique.

L'étude de la dynamique des lacs, et l'estimation de la **recharge** des nappes dans les régions humide, aride et semi-aride, constituent d'autres applications du ^3H . Dans les régions où les précipitations sont faibles des échantillons récupérés dans les puits offrent une possibilité unique d'estimer la limite supérieure de la recharge. Si la nappe a une épaisseur d , une valeur mesurée ^3H éch., la recharge q_{rec} est donnée par

$$q_{\text{rec}} = \frac{{}^3H_{\text{éch}} d n_{\text{tot}}}{\sum_{1955}^{\text{act}} {}^3H_{\text{in}}(t) e^{-\lambda(\text{act}-t)}}$$

La méthode **^3H -interface** est un exemple de détermination de la recharge dans des zones fortement urbanisées possédant une forte densité de puits (Fig. 5.32; [155–157]).

La mise en évidence du mélange d'eaux souterraines d'origine et d'âge différents — une eau souterraine ancienne sans ^3H avec une eau souterraine récente contenant du ^3H — est une application de routine. Elle concerne le problème hydrologique habituel de l'estimation de la pollution potentielle des ressources aquifères utilisées pour la consommation en eau potable. On s'est rendu compte que la présence de concentrations en nitrate élevées rendait inutile les analyses de ^3H , du fait de l'existence beaucoup plus récente du nitrate.

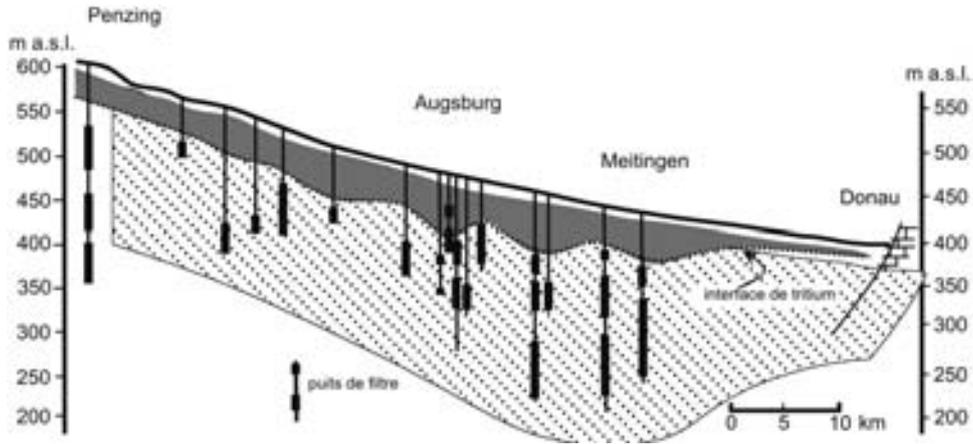


Fig. 5.32. Application de la méthode ^3H - interface pour estimer la recharge dans un aquifère sous des zones très peuplées dans le Sud de l'Allemagne (d'après [155]).

Études de cas

La forme de la fonction d'entrée de ^3H depuis 1963/1964 indiqué sur la Fig. 2.1 est préservée dans le mouvement rapide de l'eau dans les alluvions du Danube, Hongrie, depuis plus de 30 ans. L'écoulement est radial depuis la rivière sur une distance horizontale de 12 à 15 km et à une profondeur verticale d'environ 140 m. Du fait de la décroissance radioactive et de l'infiltration préférentielle des pluies d'hiver avec une concentration en ^3H relativement faible, le pic d'activité dans l'eau souterraine devrait être de 200 à 300 TU. Les valeurs mesurées de 80 à 90 UT sont dues à la dispersion hydrodynamique (Fig. 5.33).

5.2.2.2. Méthodes $^3\text{H}/^3\text{He}$ et ^3He

Principes physiques

^3H se désintègre avec une période de 12,43 ans et donne l'isotope fils ^3He . En mesurant à la fois l'activité de la mère et de la fille un âge réel de l'eau peut être calculé, à condition que les échantillons ne soient pas issus de mélanges et prélevés dans un aquifère avec un écoulement de type piston (Chapitre 3). Il n'est pas nécessaire de connaître la fonction d'entrée de ^3H .

L'activité de ^3H est donnée par (Volume I):

$$^3\text{H}_{\text{spl}} = ^3\text{H}_{\text{init}} e^{-\lambda t} \quad (5.7)$$

La croissance de ^3He dans un échantillon est donné par

$$^3\text{He}_{\text{spl}} = ^3\text{H}_{\text{init}} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (5.8)$$

En combinant les Eq. 5.7 et 5.8 l'activité initiale inconnue et variable de ^3H , $^3\text{H}_{\text{init}}$ est éliminée, et l'âge absolu est obtenu par

$$^3\text{He}_{\text{spl}} = ^3\text{H}_{\text{spl}} (e^{-\lambda t} - 1)$$

La concentration en ^3He doit être corrigée pour l'apport de ^3He depuis la croûte terrestre et l'atmosphère.

Jusqu'à présent, le coût élevé de l'analyse au spectromètre de masse s'oppose à une large utilisation. La perte de gaz par diffusion, due à des processus naturels ou pendant l'échantillonnage ou le stockage, pose également un problème méthodologique (Volume I; [158, 159]).

La mesure nécessairement très précise de ^3H et obtenue par la méthode que l'on appelle « ^3H -in-growth technique » (Volume I). L'activité de ^3H est déterminée en mesurant le ^3He stable produit par la décroissance de ^3H . Les échantillons d'eau (classiquement ca. 45 ml) sont complètement dégazés et stockés ensuite pour au moins la moitié d'une année dans un bidon sous vide en aluminosilicate et fortement scellé. La valeur de ^3H , $C(^3\text{H})$ est calculée à partir de la concentration $c(^3\text{He})$ de ^3He produit pendant la durée du stockage, par l'Eq. 5.7. La limite de détection par cette méthode est $> 0,005$ UT (Volume I).

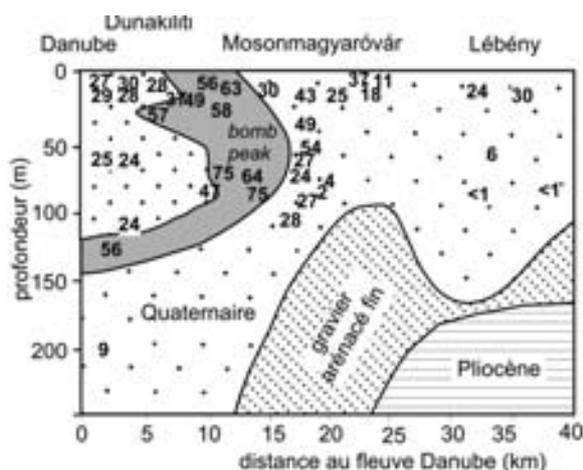


Fig. 5.33. Distribution spatiale de ^3H sur un profil vertical dans la vallée du Danube, Hongrie. Le pic nucléaire (zone grisée) se déplace d'environ 500 m/a d'Ouest en Est et s'approfondit à une profondeur de 50–100 m en 1993 (d'après [156]).

Application

Schlosser et al. [158] ont utilisé cette méthode pour dater de manière absolue *les eaux souterraines superficielles* dans un aquifère alluvial d'Allemagne. La précision était de $\pm 10\%$, la perte de ^3H par diffusion a été estimée $\approx 20\%$. C'est suffisamment faible pour considérer ^3H comme un traceur conservatif. Cette méthode est considérée comme un outil complémentaire très précieux pour les datations avec les CFC et SF_6 .

Du fait de sa sensibilité, la méthode $^3\text{H}/^3\text{He}$ est utilisée pour la *datation absolue* jusqu'à environ 40 ans [158]. Cette application pourrait se développer dans l'avenir dans la mesure ou l'utilisation de la méthode ^3H conventionnelle est limitée dans le temps [75] du fait de la très forte diminution de l'activité en ^3H dans les précipitations.

5.2.2.3. Radiocarbone

Principes physiques

Le radiocarbone (^{14}C) est l'isotope radioactif du carbone avec une période de 5730 ans. Il est présent dans le CO_2 atmosphérique, la biosphère vivante et l'hydrosphère après sa production par les radiations cosmiques. La production profonde est négligeable. L'activité ^{14}C est souvent exprimée par rapport à une activité standard, à peu près équivalente à l'activité du carbone récent ou mo-

derne. C'est pourquoi, la concentration en ^{14}C du carbone contenu dans les matériaux est souvent donnée en pour cent de carbone moderne (pMC): 100% ou 100 pMC (ou 100% Carbone Moderne) correspond par définition à l'activité ^{14}C du carbone des années 1950 AD (Volume I).

Les retombées ^{14}C (sous forme dioxyde de carbone) des tests nucléaires (Fig. 2.1) offrent la possibilité — comme pour ^3H — de dater les eaux souterraines récentes avec un temps de résidence moyen allant jusqu'à 150 ans pour les composantes à long terme de l'eau des sources karstiques et des aquifères superficiels en appliquant des modèles d'interprétation fiables (Volume VI).

^{14}C est mesuré par radiométrie avec des échantillons contenant l'équivalent de 25 mg à 5 g de carbone (correspondant à environ 5 à 100 L d'eau souterraine) et par spectrométrie de masse (AMS, accelerator mass spectrometry) avec moins de < 1 mg de carbone (détails dans le Volume I).

Occurrence

Le ^{14}C ne peut pas se comporter comme un traceur conservatif puisque c'est un constituant des composés du Carbone Inorganique Dissous (CID) subissant des réactions chimiques avec la matrice rocheuse de l'aquifère (partie 4.4; Volume I; [1]).

^{14}C est aussi présent dans les composés du carbone organique dissous (COD). Le carbone organique dissous (COD) correspond aux liquides organiques, les hydrocarbures le méthane et les composés humiques. Il est produit par l'activité microbienne sur la matière humique, dans la partie supérieure des sols, les couches de tourbe et le lignite. Les constituants dissous les plus jeunes dans l'eau souterraine sont les acides fulviques (AF) qui sont les plus prometteurs pour la datation des eaux souterraines [160, 161]. Les acides humiques (AH) sont moins appropriés.

La concentration en AF dans l'eau souterraine est faible, de l'ordre de 1 mg/L de carbone. Comme les acides fulviques sont composés de carbone organique d'origine pédogénique et géogénique, d'âge variable, de plusieurs centaines à des milliers d'années, A_0 est généralement plus faible que 100 pMC. Geyer et al. [160] ont trouvé des écarts de 34 à 100 pMC mais il est plus fréquemment situé entre 75 et 100 pMC. L'activité ^{14}C initiale peut seulement être estimée empiriquement.

L'espoir que la datation à partir du ^{14}C du COD pouvait résoudre les problèmes de la datation avec le CID a été déçu, même si quelquefois la contribution de carbone organique sédimentaire ancien peut être estimée [162]. Pour dater, le ^{14}C du COD est, cependant, un complément utile du ^{14}C du CID (Volume I).

Processus et Réactions

Dater l'eau souterraine, considéré à l'origine comme le principal but de l'hydrologie isotopique, utilise la méthode ^{14}C développée par Libby [163] pour les échantillons organiques avec des âges allant jusqu'à environ 50 000 ans. D'après le modèle de Libby, le ^{14}C produit par les rayons cosmiques est oxydé en CO_2 dans l'atmosphère et introduit dans le cycle du CO_2 . Grâce à l'assimilation par les plantes et leur consommation par les animaux et les hommes, le ^{14}C pénètre dans le cycle biologique et ainsi dans les différents réservoirs terrestres (atmosphère, biosphère et hydrosphère), pour chacun desquels on aura une activité initiale spécifique différente, A_{init} (effet réservoir). Durant l'intervalle de temps couvert par la méthode de datation ^{14}C le taux de production et par conséquent également le réservoir global de ^{14}C , est considéré comme approximativement constant. La production cosmogénique de ^{14}C est contrebalancée par la décroissance radioactive. Dès qu'un organisme meurt l'assimilation de ^{14}C cesse et l'activité spécifique (valeur ^{14}C) décroît avec une période de 5730 ans. Pour déterminer un âge avec l'Eq. 2.2 il est par conséquent nécessaire de mesurer l'activité spécifique d'un matériau de référence A_{init} d'âge connu (standard) et de l'échantillon A_{spl} à dater.

Münnich [164, 165] a déterminé que l'eau souterraine peut être datée sur la base de la chimie des carbonates. Le ^{14}C est présent dans les eaux souterraines sous la forme de CO_2 , et principalement HCO_3^- . Le CO_2 dans l'air du sol (jusqu'à 3 vol. %), qui est produit par la respiration des racines et la décomposition de la matière organique récemment morte (^{14}C activité = 100 pMC, $\delta^{13}\text{C} = -25\text{‰}$) est dissous par l'eau de pluie qui s'infiltre; sous forme d'acide carbonique, il dissout les carbonates marins et fossiles de la partie supérieure du sol (supposés être à 0 pMC, $\delta^{13}\text{C} = 0\text{‰}$) en formant le bicarbonate (Eq. 4.1). On observe

une grande différence entre les systèmes ouverts et les systèmes fermés (Volume I; [1]).

Une fois que l'équilibre hydrochimique entre le CO_2 et le carbonate a été atteint A_{init} dans l'eau souterraine fraîchement régénérée se situe autour de 55 à 65 pMC, correspondant à une correction réservoir de -4500 à -3500 a. Ainsi, A_{init} diminue avec l'augmentation du CID.

Il existe des modèles variés pour estimer A_{init} en utilisant les concentrations en bicarbonate et CO_2 ou la composition isotopique du carbone y compris le fractionnement isotopique et le mélange (partie 4.4.1; Volume I; [1, 58]). La démarche la plus fréquente est l'estimation de l'activité ^{14}C initiale (C_{init}) à l'aide du modèle de Gonfiantini ([117]; Eq. 5.5). Il relie le $\delta^{13}\text{C}$ du CID de l'eau souterraine ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} = 0 \pm 0,3\text{‰}$) au mélange du carbone issu de la calcite ($\delta^{13}\text{C}_{\text{calc}} = 0 \pm 2\text{‰}$) avec le carbone du CO_2 du sol ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -22 \pm 1,5\text{‰}$); le facteur de fractionnement isotopique ε entre le bicarbonate dissous et le gaz CO_2 dissous est fonction de la température et du pH et s'élève de 8 à 9‰. Le modèle donne l'activité initiale en ^{14}C pour les systèmes carbonate- CO_2 fermés, et l'âge calculé t selon l'Eq. 5.9.

A l'expérience, on s'aperçoit qu'en utilisant les mêmes informations hydrochimiques et isotopiques ces modèles fournissent des corrections variant jusqu'à plusieurs milliers d'années [116]. Les meilleurs résultats sont obtenus avec le programme NETPATH, dans la mesure où des données chimiques et isotopiques sont disponibles sur des échantillons récupérés le long d'une même ligne de courant. Cette condition ne peut pas être facilement remplie. Un des problèmes majeurs de toute modélisation reste que la composition isotopique des composants chimiques — calcaire et CO_2 — n'est pas connue avec précision tandis que l'équilibre isotopique n'est généralement pas atteint [116]. Dans tous les cas, les échelles de temps des différents modèles pour la plupart des ressources en eau souterraine douce sont linéairement corrélées entre elles (Fig. 5.34). C'est pourquoi, les nombreuses modifications secondaires possibles des valeurs ^{14}C de l'eau souterraine douce, du fait des interactions eau-roche dans la zone saturée et indépendantes de la décroissance radioactive (Chapitre 4), semblent jouer un rôle mineur. Les valeurs ^{14}C du CID représentent ainsi

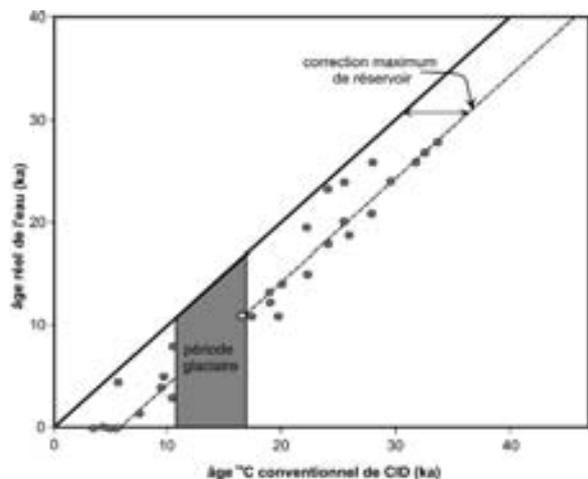


Fig. 5.34. Exemple d'une relation entre les âges véritables et les âges ^{14}C conventionnels du CID dans le centre des Etats-Unis. Il montre que les modifications secondaires du ^{14}C au cours de l'écoulement des eaux souterraines ne joue pas un rôle prédominant dans la mesure où la pente de la meilleure droite d'ajustement est proche de l'unité. Par ailleurs, l'interruption de la recharge au cours de la dernière période glaciaire est bien identifiée (zone grise) par l'absence de dates ^{14}C . La correction pour le réservoir s'élève au maximum à 5000 ans (données de [115]).

des différences de temps fiables fournissant des vitesses d'écoulement fiables lors de la modélisation du transport en solution.

Un des problèmes de l'estimation de A_{init} , à partir des modèles hydrochimiques ou isotopiques, réside dans le fait qu'une analyse minutieuse de l'erreur analytique, prenant en compte les variations d'activité initiale ^{14}C et les $\delta^{13}\text{C}$ des composants impliqués hydrochimiquement, conduit à diminuer considérablement la précision de la datation des eaux souterraines. Ceci devient d'autant plus important qu'on utilise plus de composants dans le modèle. Dans le cas du modèle relativement simple de Gonfiantini (Eq. 5.5) la précision passe ainsi de ± 100 à $\pm 2700\text{a}$. Heureusement, les résultats de beaucoup d'études de cas montrent que les âges ^{14}C de l'eau souterraine s'écartent de moins de ± 500 ans [116]. On peut l'expliquer par le fait que l'écart des valeurs initiales du $\delta^{13}\text{C}$ des constituants qui participent aux réactions hydrochimiques, sur des aires de recharge localisées, est plus faible que les écarts globaux bien qu'ils ne soient pas précisément connus.

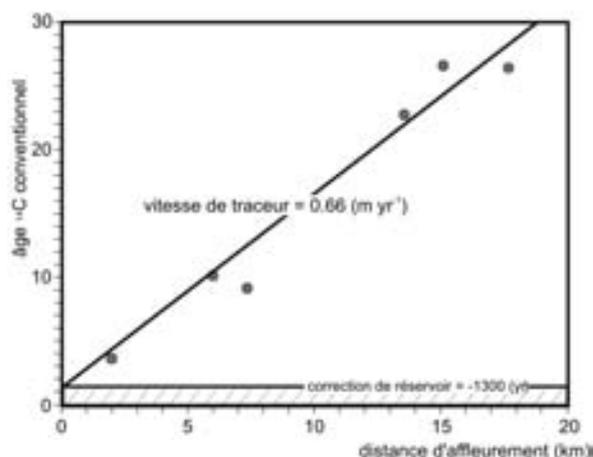


Fig. 5.35. Utilisation de l'augmentation de l'âge ^{14}C (DIC) des eaux depuis la zone de recharge, pour estimer l'activité initiale de 85 pMC ou la correction correspondante de -1300 a (d'après [43]).

Pour surmonter le problème du choix du modèle de correction approprié et de la détermination des paramètres représentatifs on peut utiliser des approches empiriques pour estimer A_{init} et calibrer les âges ^{14}C du CID. Souvent, la **valeur de correction fixe** de 85 pMC [59] est utilisée. Geyh [166] a proposé des valeurs différenciées de A_{init} pour différents contextes géologiques de la zone de recharge (tableau 5.2).

Une manière très efficace consiste à représenter graphiquement les âges ^{14}C du CID le long des directions d'écoulement et de les extrapoler vers la zone de recharge où l'âge est supposé égal à zéro ([43]; Fig. 5.35).

TABLEAU 5.2. VALEURS DE L'ACTIVITÉ INITIALE ^{14}C , A_{INIT} ESTIMÉE EMPIRIQUEMENT ET CORRECTIONS RÉSERVOIR CORRESPONDANTES POUR DIFFÉRENTES SITUATIONS GÉOLOGIQUES [166].

Géologie du bassin	A_{init} (pMC)	reservoir correction (ans)
Cristallin	90 à 100	-1000 à 0
Recouvrement de loess	85	-1300
Karst non couvert, dunes	55 à 65	-5000 à -3500

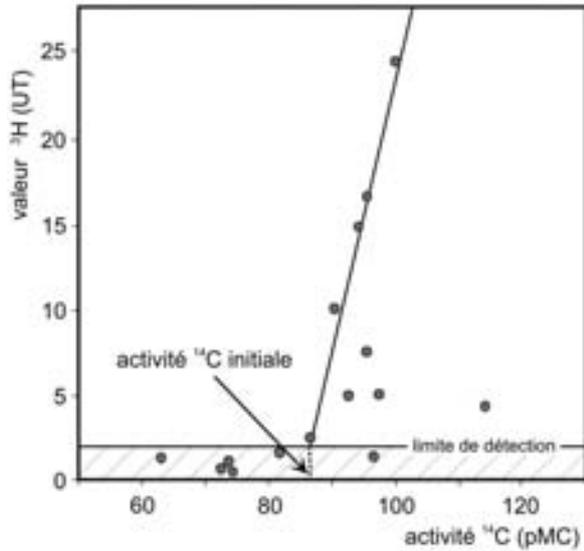


Fig. 5.36. Diagramme ^{14}C - ^3H pour estimer l'activité ^{14}C initiale de l'eau souterraine au nord du Kalahari (d'après [167]). Les échantillons sur ou en dessous du seuil de détection ^3H ne devraient pas contenir de ^{14}C issu des bombes.

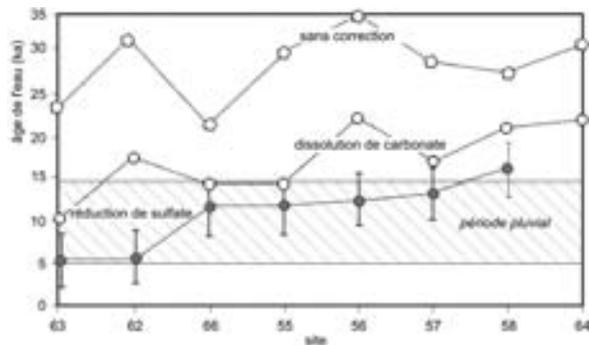


Fig. 5.37. Application de différents modèles de correction hydrochimiques pour estimer la valeur ^{14}C initiale de l'eau souterraine de l'aquifère d'Ad Rhuma, Oman. La validité des résultats est confirmée par l'accord avec la situation paléohydrologique (d'après [168]).

Une approche très fiable consiste à corrélérer la valeur de ^3H (alternativement ^{85}Kr) avec l'activité ^{14}C (Fig. 5.36; [46]). L'activité ^{14}C initiale est choisie au niveau où la courbe atteint la limite de détection de ^3H . Cette approche repose sur l'hypothèse que l'eau souterraine qui ne contient pas de ^3H thermonucléaire (bombe) ne peut pas contenir non plus de ^{14}C thermonucléaire (Fig. 2.1).

Les informations paléohydrologique, paléoclimatique et préhistorique [116, 168] peuvent aussi être utilisées pour vérifier la fiabilité des activités

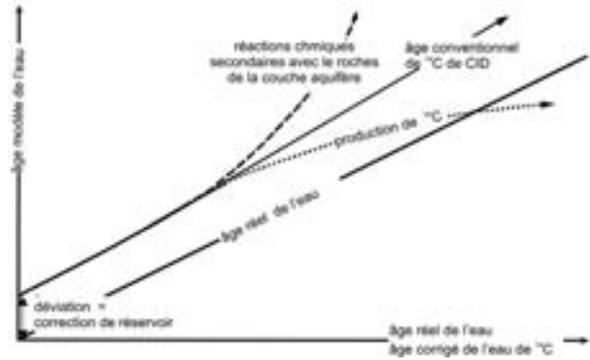


Fig. 5.38. Modifications de l'échelle de temps ^{14}C du CID résultant de la décroissance radioactive (âges conventionnels), des réactions hydrochimiques dues à l'interaction eau-roche et de la production de ^{14}C après la recharge des eaux souterraines.

initiales ^{14}C estimées ou leur précision. Clark et al. [168] montrent un exemple qui utilise des modèles de correction supplémentaires pour la dissolution des carbonates et la réduction des sulfates [1] jusqu'à ce que les âges ^{14}C (DIC) s'ajustent sur la situation paléohydrologique (Fig. 5.37).

Plusieurs réactions hydrochimiques, liées à l'interaction eau-roche (Sect. 4.4.1), et processus peuvent modifier la valeur du ^{14}C après la recharge; ils induisent des âges apparents trop élevés. Parmi eux on peut citer les processus opposés de dissolution et de précipitation de la calcite [149], la diffusion matricielle et l'échange isotopique dans l'aquifère, et de manière plus importante l'oxydation de la matière organique fossile par réduction des sulfates qui peut conduire à la dissolution supplémentaire de carbonate, ainsi que l'apport du CO_2 magmatique et crustal (Sect. 4.4.1). Tous ces processus diminuent l'activité ^{14}C , qui s'accompagne d'une augmentation de la concentration en CID, C_T . Comme indiqué dans la partie 5.2.2.3 la dissolution de l'activité ^{14}C qui en résulte ne peut pas être corrigée à l'aide des variations en $\delta^{13}\text{C}$. La solution nommée correction d'Oeschger peut être utilisée à la place de l'Eq. 2.2 pour la détermination de l'âge:

$$t = \frac{5730}{\ln 2} \ln \frac{A_{\text{init}} C_{T\text{init}}}{A_{\text{spl}} C_{T\text{spl}}} \quad (5.9)$$

En résumé, les réactions hydrochimiques avant et après la recharge ainsi que plusieurs processus physiques peuvent modifier l'activité ^{14}C et la

concentration en CID, et influencer l'échelle de temps ^{14}C de l'eau souterraine. Ceci est indiqué sur la Fig. 5.38.

Applications

L'ensemble des applications de la méthode de datation ^{14}C pour les problèmes hydrologiques et l'interprétation des résultats sont largement couverts par les Comptes rendus des conférences internationales sur l'hydrologie organisées par l'AIEA et discutées dans de nombreuses publications référencées dans la partie de et ouvrage sur la littérature conseillée. Les aspects paléohydrologiques et hydrodynamiques ont été traités dans [46]. En dépit des limitations de la méthode indiquées plus haut, les déterminations de l'âge ^{14}C sur le CID des eaux souterraines sont nécessaires dans différents domaines. Ces derniers concernent la détermination de l'âge pour les études paléohydrologiques et paléoclimatiques [51], la détermination de la direction et des vitesses de l'écoulement des eaux souterraines (Fig. 5.35), la recherche des périodes arides ou pluviales dans les régions actuellement arides ou semi-arides (Fig. 3.7), l'estimation des taux de recharge dans les aquifères phréatiques profonds [46], la détermination des paramètres hydrodynamiques régionaux comme la porosité et la perméabilité [5], et une vérification et une amélioration des concepts hydrologiques [46].

5.2.2.4. Silicium-32

^{32}Si est l'isotope radioactif du silicium avec une période d'environ 140 a. Il est d'origine cosmogénique et montre de fortes variations en fonction des saisons [169]. Les processus biochimiques provoquent un prélèvement incontrôlé de silicium par les plantes dans la zone non saturée et accélèrent la diminution de l'activité de ^{32}Si avec le temps, en dehors de la décroissance radioactive. De plus, le mélange avec les sources naturelles dans la partie supérieure du sol complique l'évaluation de l'activité ^{32}Si . Les processus chimiques et biochimiques dans le sol, modifiant l'activité de ^{32}Si ne sont pas encore bien connus. Ils empêchent son utilisation comme traceur conservatif. Ainsi, on n'a pas réussi (encore) à dater les eaux souterraines dans l'échelle théorique de 100 à 1500 ans (Volume I).

5.2.2.5. Chlore-36

Principes physiques

^{36}Cl est l'isotope radioactif du chlore et a une période de 300 000 ans. Son activité spécifique est donnée en désintégrations par minute et litre d'eau (dpm/L) ou en rapport atomique entre ^{36}Cl et Cl. Le $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ initial varie de 5 à 30×10^{-15} pour l'eau souterraine récente (Volume I).

Si ^{36}Cl est mesuré par AMS, 1 à 2 mg AgCl sont analysés. Ceci peut être obtenu à partir de quelques litres [170].

Occurrence et processus

^{36}Cl a pour origine le cosmos, la production naturelle profonde et les essais nucléaires. La production de sub-surface par les flux de neutrons issus des radionucléides sur le ^{35}Cl dépend fortement des conditions géologiques (par ex. [171]). Comme il y a interférence d'une part entre la décroissance radioactive et la production profonde, et d'autre part la dissolution du sel ou son enrichissement par évaporation, l'interprétation en termes d'âge des eaux souterraines reste ambiguë [172]. Si des minéraux contenant du chlore ou riches en uranium sont présents des âges apparents trop faibles peuvent être obtenus [170].

L'abondance relative de ^{36}Cl dans les eaux souterraines n'est pas modifiée par l'évaporation, les interactions minérales ou la formation de minéraux secondaires, mais elle est influencée par la dissolution du chlorure. C'est pourquoi, la teneur totale en chlorure doit toujours être déterminée. Le diagramme $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ versus la concentration en chlorure nous informe sur le mélange des eaux souterraines, l'évaporation, la re-mobilisation du chlorure, et la décroissance radioactive et la production en sub-surface de ^{36}Cl [148]. La complexité de l'interprétation de l'isotope du chlore est illustrée sur la Fig. 5.39.

Applications

^{36}Cl s'utilise pour les aquifères avec un temps de transit $>40\ 000$ a et jusqu'à $3\ 000\ 000$ a [173]. ^{36}Cl est aussi un traceur des bombes thermonucléaires et a été utilisé pour dater les eaux récentes dans la zone non saturée et les aquifères libres rechargés au cours des quatre dernières décades. Toutefois,

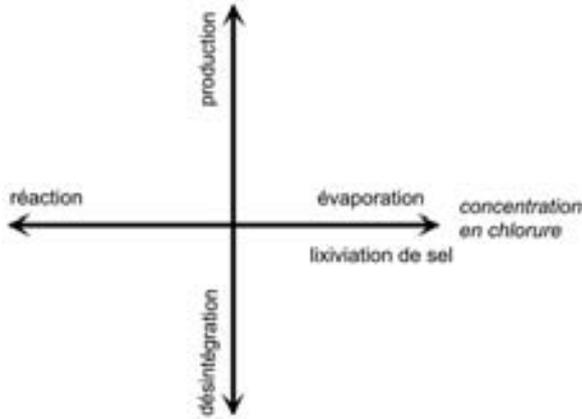


Fig. 5.39. Processus physiques qui modifient l'activité du chlore-36 dans les eaux souterraines et compliquent l'interprétation des données isotopiques (d'après [172]).

les analyses AMS sont coûteuses comparées aux mesures ^3H et ^{14}C .

Étude de cas 1: Grand Bassin Artésien, Australie

La datation ^{36}Cl se limite à la ressource en eau douce dans les grands bassins tels que le Grand bassin Australien. Les résultats confirment les âges allant jusqu'à 1 Ma estimés par l'hydrodynamique (Fig. 5.40). Le rapport $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}_{\text{init}}$ initial a été estimé à environ 100 à 120×10^{-5} [170, 174]. Il y a, toutefois, une forte différence avec l'âge des eaux estimé avec ^{81}Kr qui n'a pas encore été expliquée (Sect. 5.2.2.7; [175]).

Étude de cas 2: Aquifère de Milk River, Canada

La problématique des études hydrogéologiques avec ^{36}Cl a été abordée par des essais de datation dans l'aquifère de Milk River en Alberta, dans lequel les concentrations en chlorure couvrent un éventail de deux ordres de grandeur [176]. C'est la raison générale pour laquelle l'application de la méthode ^{36}Cl reste encore très limitée.

Étude de cas 3: Etudes de mélanges

Il est possible d'utiliser ^{36}Cl pour différencier des composants d'un mélange, pour établir un bilan de chlorure dans les fluides des systèmes hydrothermaux (Chapitre 6), dans les systèmes d'eaux souterraines anciennes avec des interactions eau-roche intenses ainsi qu'avec des apports importants de CO_2 endogène [177–180].

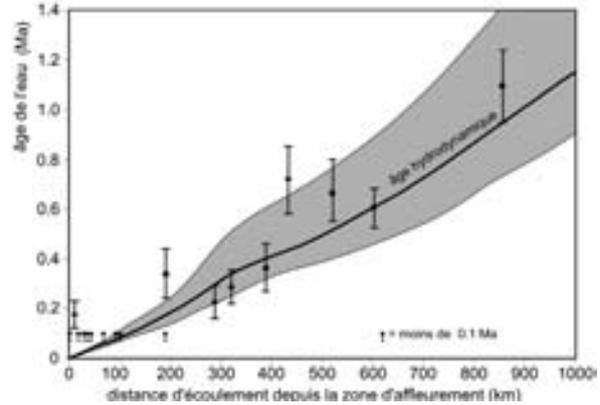


Fig. 5.40. Concordance des âges ^{36}Cl et des âges hydrodynamiques le long d'une ligne d'écoulement dans les eaux souterraines au Sud du Grand Bassin Artésien en Australie (d'après [170]).

Étude de cas 4: Eaux souterraines récentes

^{36}Cl produit par les tests nucléaires a aussi été utilisé pour déterminer la vitesse verticale de l'eau du sol. Des valeurs raisonnables de 2,5 mm/a ont été trouvées dans les régions arides [1, 181–183]. Cette application est probablement inutilisable, dans la mesure où ces eaux récentes se sont déjà écoulées.

5.2.2.6. Argon-39

Principes physiques

^{39}Ar est l'isotope radioactif de l'argon et a une période de 269 ans. Son activité est donnée en pMAR (définition équivalente à celle du ^{14}C : % Argon Moderne) se référant à l'activité de ^{39}Ar dans l'atmosphère qui est par définition 100 pMAR. ^{39}Ar est produit par le rayonnement cosmique. Les âges des eaux souterraines sont calculés à partir de l'Eq. 2.2 de manière analogue au ^{14}C si le système aquifère fonctionne en système fermé, dans un éventail de quelques décades à environ 1000 ans [184]. L'interaction hydrochimique eau-roche du gaz noble peut être exclue. L'existence de production profonde, cependant, peut augmenter considérablement l'activité de ^{39}Ar [148].

L'extraction sur le terrain des échantillons à partir d'environ 15 m^3 d'eau est compliquée et la mesure radiométrique nécessite 5 à 30 jours de comptage (Volume I).

Occurrence and processus

Dans les roches granitiques ou qui renferment de fortes concentrations en uranium, la production de ^{39}Ar par des réactions neutroniques avec ^{39}K [$^{39}\text{K}(n, p)^{39}\text{Ar}$] [148] explique les âges ^{39}Ar trop faibles [184]. Dans les systèmes aquifères connectés, l'eau interstitielle saturée en ^{39}Ar des aquitards peut fausser la datation ^{39}Ar de l'eau souterraine [5]. La mesure de ^{37}Ar ($T_{1/2} = 35$ d) donne une indication sur la production profonde de ^{39}Ar . Pour les eaux anciennes, la contribution de ^{40}Ar produit de la décroissance de ^{40}K doit être prise en compte.

Applications

Etude de cas 1: Concordance entre les âges ^{14}C et ^{39}Ar

Forster et al. [185] ont présenté des âges ^{39}Ar , ^{14}C , ^3H , ^{39}Ar , et ^{85}Kr concordant pour des eaux souterraines, entre 120 et 800 ans. Dans ces deux aquifères gréseux en Allemagne, la production profonde pouvait être exclue. Dans tous les cas un âge maximum a été obtenu avec ^{85}Kr et ^3H , tandis que le ^{14}C a donné un âge minimum.

Etude de cas 2: Désaccord entre les âges ^{39}Ar et ^{14}C (DIC)

Les âges ^{39}Ar diffèrent de plus d'un ordre de grandeur de ceux obtenus avec le ^{14}C du CITD des eaux d'un aquifère gréseux confiné au Sud de l'Allemagne. La production profonde de ^{39}Ar dans l'aquifère gréseux a été exclue. En dépit de cela, une activité ^{39}Ar spécifique a été trouvée pur les eaux d'un âge supérieur à quelques milliers d'années. Ceci a été expliqué par des contributions d'eaux issues par drainance de l'aquifère superficiel, se saturant en ^{39}Ar pendant son passage à travers l'aquitarde. La forte teneur en thorium provoque une production profonde élevée [5]. Ce processus peut être en partie responsable d'autres déviations des âges ^{14}C et ^{39}Ar [184, 186].

5.2.2.7. Krypton-81

Principes physiques

^{81}Kr est l'isotope radioactif à longue vie du gaz noble krypton, il a une période de 230 000 ans. Il est produit par le rayonnement cosmique et est considéré comme un traceur conservatif. Sa pro-

duction profonde est très probablement négligeable. La concentration est donnée en dpm/L ^{81}Kr [187]. Le rapport $^{81}\text{Kr}/\text{Kr}$ atmosphérique est d'environ 5×10^{-13} et indépendant des conditions climatiques du passé.

Le Krypton est dégazé à partir de 15 m³ d'eau et obtenu par des techniques de vide fractionné. La mesure est faite par AMS. Il faut éviter toute contamination avec le krypton atmosphérique actuel pendant l'échantillonnage (Volume I; [188]).

Occurrence

^{81}Kr rejoint les eaux souterraines lors de la recharge par dissolution des gaz atmosphériques.

Application

^{81}Kr offre la possibilité de dater les eaux souterraines anciennes et salées pour des âges entre 50 ka et 1 Ma [188, 189]. Les premières datations sur de l'eau douce ont été réalisées sur le Grand Bassin Artésien, Australie [188]. Les résultats ont été comparés avec les données du ^{36}Cl (partie 5.2.2.5; [175]). L'accord est raisonnable dans une fourchette d'âge de 1 000 000 d'années, bien que pour les deux méthodes des problèmes méthodologiques puissent exister.

5.2.2.8. Krypton-85

Principes physiques

^{85}Kr est l'isotope radioactif à vie courte du gaz noble krypton, avec une période de 10,76 a. L'activité spécifique de ^{85}Kr est donnée en dpm/L de ^{85}Kr . La limite de détection est d'environ 100 dpm/L de Kr, alors que le niveau actuel est d'environ 5500 (Fig. 2.1). En tant que gaz chimiquement inerte, le krypton offre des possibilités presque idéales pour étudier les mouvements hydrodynamiques et les mélanges des eaux souterraines dans lesquelles il a diffusé [190].

Pour l'analyse, le ^{85}Kr est extrait d'environ 100 L d'eau souterraine dans un récipient sous vide et mesuré dans un petit compteur proportionnel pendant une semaine (Volume I; [190]).

Occurrence

L'activité spécifique de ^{85}Kr dans l'atmosphère a augmenté de manière monotone à travers le globe

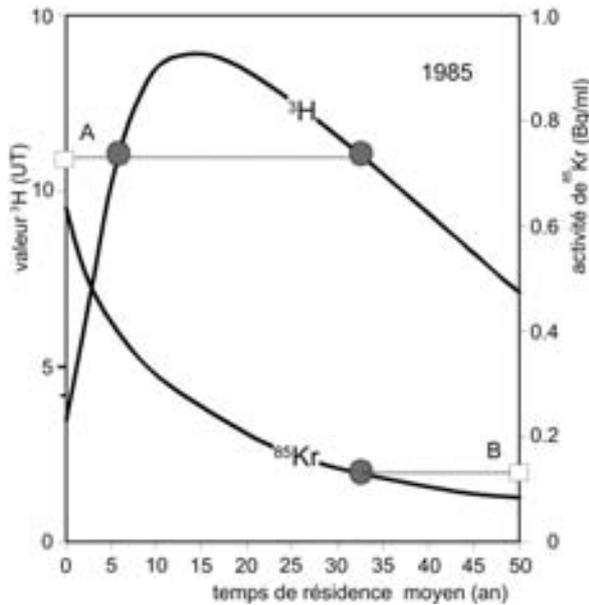


Fig. 5.41. Relation théorique entre le temps de résidence moyen (TRM) de ^3H et ^{85}Kr calculés avec le modèle exponentiel des eaux souterraines pour 1985 (Fig. 3.5) au Sud de l'Allemagne. La valeur ^3H A donne deux TRM de 6 et 32 ans, la valeur ^{85}Kr B donne même un TRM plus précis de 33 ans (d'après [190]).

depuis le début des années 1950 (Fig. 2.1; [191]). La principale source de ^{85}Kr est l'industrie de retraitement nucléaire.

Applications

La méthode ^{85}Kr permet d'estimer des temps de résidence moyens de l'ordre de 10 à 50 ans à l'aide de modèles à paramètres globaux. Les résultats sont plus précis et moins ambigus que ceux obtenus avec la méthode ^3H [190] (Fig. 5.41). On suppose que l'analyse correspond à des échantillons préservés des mélanges. Le facteur limitant de cette méthode est que la fonction d'entrée n'est pas connue précisément [185], mais l'analyse de cet isotope fournit un complément précieux aux études avec d'autres traceurs comme CFC, SF_6 , ^3H , $^3\text{He}/^3\text{H}$.

Des études de cas sont données par [185]; Les potentialités de la méthode sont discutées par [159].

5.2.2.9. Iode-129

Principes physiques

^{129}I est radioactif et a une période de 15,7 Ma. Il est d'origine cosmique dans la haute atmosphère

et d'origine anthropique à la suite des tests nucléaires [192]. De plus, ^{129}I est présent dans les émissions gazeuses issues des réacteurs nucléaires et des usines de retraitement. Sa concentration est généralement donnée en rapport atomique avec ^{127}I stable.

Les échantillons sont extraits de quelques litres d'eau et mesurés par AMS (Volume I).

Applications

Des applications hydrogéologiques ont été proposées pour des âges compris entre 3 et 80 Mas (par ex. [173]), ^{129}I est utilisé pour dater et tracer les mouvements lents de l'eau souterraine mais aussi pour détecter les eaux souterraines récentes. Comme pour les autres isotopes de l'environnement, le mélange d'eau provenant de différentes sources peut être contrôlé [173]. Le pic de ^{129}I associé aux bombes nucléaires a aussi été détecté [192].

Dans les eaux souterraines, le rapport atomique $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ est principalement contrôlé par le taux de recharge, le lessivage des roches et l'importance de la fission in situ de l'uranium. Excepté dans le cas de la production profonde, le rapport $^{129}\text{I}/^{127}\text{I}$ est tout à fait constant.

Très probablement à cause du coût très élevé de la technique analytique, aucun cas d'étude n'est connu.

5.2.2.10. Les méthodes uranium/hélium et K/Ar

Principes physiques

Les noyaux pères des séries de décroissance radioactive ^{238}U , ^{235}U , et ^{232}Th et beaucoup de nucléides fils subséquents (Volume I) sont des émetteurs α , i.e. producteurs de ^4He . Par exemple, pendant la décroissance de ^{238}U en ^{206}Pb , 8 atomes d'hélium sont produits, sept sont produits par la décroissance de ^{235}U en ^{207}Pb et 6 par la décroissance ^{232}Th en ^{208}Pb . En conséquence la teneur en hélium augmente dans un système fermé (par ex. dans un aquifère captif) en fonction de la concentration en uranium et de l'âge. Si aucune perte ou gain d'hélium ne se produit, l'âge de l'eau peut être calculé à partir des taux de production de ^4He par ^{235}U , ^{238}U et ^{232}Th . Si l'équilibre radioactif dans la roche a été établi, $1,19 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ STP}$

He/ μg U et $2,88 \times 10^{-14}$ cm³ STP He/ μg Th sont produit annuellement (Volume I).

La concentration en hélium de l'eau souterraine est déterminée en utilisant des échantillons de 100 L. Après dégazage et séparation des gaz nobles, l'hélium est isolé par distillation fractionnée. La concentration en argon est utilisée pour corriger les perturbations apportées par l'hélium atmosphérique.

Applications

La méthode U/He est recommandée pour déterminer les âges des eaux souterraines de plusieurs milliers d'années à 400 Ma [193]. L'augmentation de ⁴He peut être utilisée pour estimer les temps de résidence jusqu'à 100 000 ans en comparant le rapport Ne/He de l'eau souterraine à celui de l'eau de recharge équilibré avec l'atmosphère (par ex. [194]).

Pour la datation de l'eau souterraine, les concentrations en uranium et thorium sont grossièrement estimées via leurs activités α , parce que l'erreur due à la perte d'hélium prédomine. Ceci est quelquefois corrigé en mesurant les isotopes ²⁰Ne ou ⁴⁰Ar.

Etudes de cas en Angleterre et en Autriche

Les résultats ont montré une augmentation linéaire de la concentration en hélium avec l'âge ¹⁴C de l'eau souterraine. Toutefois, cette croissance était plus forte que l'excès attendu suite à la décroissance de l'uranium et du thorium. Ceci est certainement dû à la migration d'hélium depuis les couches adjacentes. Le rapport ³He/⁴He devrait avoir donné une information sur la proportion d'hélium crustal, qui s'échappe souvent des zones de fractures dans les régions à tectonique active [195, 196].

Une méthode de datation similaire repose sur la croissance de ⁴⁰Ar par décroissance de ⁴⁰K ($T_{1/2} = 1,28$ Gyr) fréquemment présent dans les roches [12].

Etude de cas: Le Grand Bassin Artésien, Australie

Dans le Grand Bassin Artésien la concentration en ⁴He augmente du fait de la production in situ, déterminant un âge qui peut atteindre 50 kas. Pour

les âges supérieurs à 100 kas, un flux d'hélium supplémentaire équivalent à l'ensemble de la production crustale a été pris en compte [197, 198].

5.2.2.11. Méthode de datation radium/radon

Principes physiques

Le ²²²Rn fils du ²²⁶Ra, est un gaz noble radioactif avec une période de 3,6 jours. Le radium est facilement soluble dans l'eau où il se concentre par dissolution des roches et recul alpha de ²³⁰Th. L'enrichissement en ²²⁶Ra dans les eaux souterraines approche l'équilibre radioactif après environ 8000 ans (Volume I) ([189], et permet théoriquement une datation jusqu'à 5000 ans [199]).

L'échantillonnage pour Rn est simple, et des appareils de comptage simples peuvent mesurer les activités. Du fait de sa période courte, Rn doit être analysé dans les quelques jours qui suivent l'échantillonnage pour obtenir la meilleure précision possible (Volume I).

Applications

La présence de radon à durée de vie courte, dans l'eau souterraine, signifie toujours que la source radium n'est pas très éloignée. Un renouvellement rapide de l'eau dans le système aquifère peut être supposé. La concentration en Rn approche l'équilibre radioactif après quelques semaines. Le radon se dégage complètement à son arrivée à la surface. Ceci permet la détection des zones d'écoulements des eaux souterraines dans les rivières et les lacs (par ex. [200]). Les essais de pompage peuvent aussi tirer profit des mesures de radon.

La méthode radon peut aussi s'appliquer aux écoulements karstiques et dans les roches fracturées. Si la concentration en Rn de l'eau souterraine est connue et si le flux à partir des roches de surface peut être estimé pour un système d'écoulement particulier, la largeur moyenne de la fracture dans le système peut être estimée [32].

Etudes de cas: Recharge artificielle

Hoehn et al. [201] ont obtenu des temps de résidence de jusqu'à 15 jours pour de l'eau de rivière artificiellement rechargée dans un aquifère utilisé pour l'alimentation en eau potable de la ville de Dortmund, Allemagne. De même, la proportion

de mélange avec de l'eau de lac et les fuites d'une conduite pourraient être estimées.

Dans les *systèmes hydrothermaux* on a montré que le rapport d'activité [$^{226}\text{Ra}/^{222}\text{Rn}$] était un indicateur sensible des interactions à basse température des solutions hydrothermales avec les roches de la croûte le long du Rift des Galapagos. Des informations ont été obtenues sur le mélange et l'histoire de l'écoulement de ces solutions hydrothermales [202].

5.2.2.12. Méthode de datation $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$

Principes physiques

^{234}U est produit par la décroissance radioactive ($T_{1/2} = 247\ 000\ \text{a}$) de ^{238}U , l'isotope de l'Uranium le plus abondant.

L'Uranium est extrait de 2–10 L d'eau souterraine soit par précipitation avec $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ou du phosphate d'aluminium, soit par adsorption sur une résine échangeuse d'anions fortement basique [203]. Les activités des isotopes de l'uranium sont déterminées par spectrométrie alpha ou spectrométrie de masse (Volume I).

Processus

Dans les cristaux solides ^{234}U est moins fortement lié que ^{238}U . Sous la forme U^{VI} il est plus facilement soluble [204]. Ainsi les rapports d'activité $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ montrent des écarts importants, entre 0,5 et 40 dans les sédiments et les roches et par conséquent également dans les eaux souterraines avec des concentrations en uranium entre 0,1 et 25 ppb.

La chimie de l'uranium se différencie suivant trois zones. Dans la zone oxydante près du bassin versant, l'uranium existe sous le degré d'oxydation +6, forme chimiquement stable et fortement soluble. Ici l'uranium se comporte comme un traceur conservatif et s'enrichit comme ^{234}U . Ceci est dû à l'éjection de α ^{234}Th par recul α (à partir de la désintégration de ^{238}U : Volume I) à l'interface eau-roche et à la lixiviation préférentielle de ^{234}U du fait de l'altération du cristal par la radiation. La lixiviation de l'uranium à partir des roches de l'aquifère donne une augmentation presque linéaire de la concentration en uranium et une augmentation du rapport d'activité $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ [205].

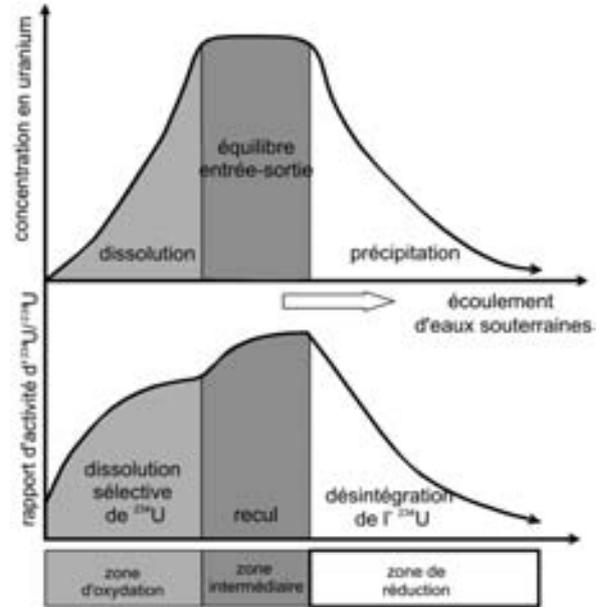


Fig. 5.42. Illustration des modifications de la concentration en uranium et du rapport d'activité $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ dans les zones oxydante, de transition et réductrice d'un aquifère (d'après [206–208]). L'élévation dans la zone d'oxydation semble convenable pour la détermination de l'âge des eaux (Fig. 6.43; [205]).

Dans la zone de transition (à l'aval de la zone d'oxydation) à la fois le rapport et la concentration en uranium passent par un maximum (Fig. 5.42). Plus loin à l'aval, dans la zone réductrice, le rapport d'activité $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ diminue lentement et plus ou moins linéairement en fonction du temps de résidence, tandis que la concentration en uranium reste relativement constante à un niveau très bas [207].

Andrews et al. [193] ont développé un modèle pour les systèmes fermés afin de calculer l'évolution du rapport d'activité $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ et la concentration en uranium de l'eau en fonction de la densité, de la surface eau-roche et de la concentration en uranium lixiviable de la roche. L'ouverture des fractures est le paramètre le plus sensible. L'hétérogénéité de la distribution correspondante ne permet pas la détermination des âges absolus mais donne des informations précieuses sur les modifications du régime d'écoulement.

Applications

Les premières tentatives pour dater l'eau souterraine avec le rapport d'activité $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ se sont focalisées sur la partie des aquifères exempts d'oxy-

gène. Elles ont toutes échoué principalement du fait des réactions chimiques de l'uranium avec les roches réservoirs, trop compliquées et incomplètement comprises [193]. Toutefois, le rapport d'activité $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ permet d'étudier les processus de mélange hydrodynamique à partir des joints de la roche et des régimes d'écoulement [206]. De plus, il fournit des informations intéressantes sur l'histoire hydrogéologique de l'aquifère. Des valeurs voisines de un confirment que l'aquifère n'a pas été tectoniquement perturbé depuis

plusieurs centaines de millier d'années. Des valeurs plus fortes indiquent des surfaces rocheuses relativement jeunes qui se sont formées après des tremblements de terre ou des mouvements tectoniques [209].

Les datations des eaux souterraines sur des échantillons de la zone oxydante dans un aquifère de calcaire et de grès en Israël ont été réussies. Un accord raisonnable a été trouvé entre les ages ^{14}C de l'eau et ceux obtenus avec l'excès en ^{234}U [205] (Fig. 5.43).

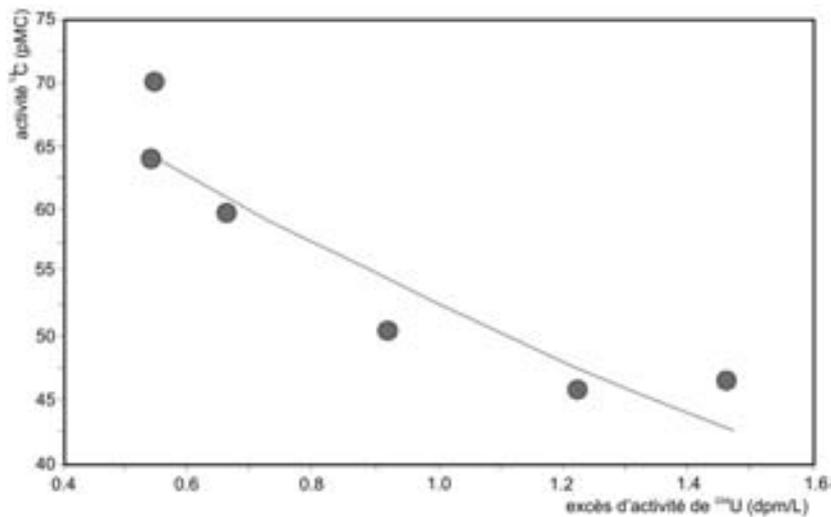


Fig. 5.43. Ajustement exponentiel entre l'activité spécifique du CID de l'eau souterraine dans les aquifères du Judea Group, Israël, et l'excès d'activité ^{234}U spécifique correspondante (d'après [205]).

6. APPLICATIONS AUX SYSTÈMES HAUTE TEMPÉRATURE

Dans les systèmes naturels (ensembles gaz-eau-roche) les variations de la composition isotopique sont le résultat de processus naturels ou anthropiques. Dans les systèmes géothermaux les rapports isotopiques des quatre éléments — hydrogène, oxygène, carbone et soufre — sont particulièrement intéressants (Volume I). Ces éléments sont des constituants importants des fluides et des roches.

Lors des prospections géochimiques, au cours des phases d'exploration et d'exploitation de la ressource géothermale, les techniques qui s'appuient sur les variations de la composition isotopique sont devenues des outils classiques. Deux propriétés opposées des isotopes sont utilisées:

- (1) La modification de la composition isotopique du fait de la thermodépendance, de processus rapides, incomplets ou unidirectionnel associés aux interactions eaux-roches, à la séparation de la vapeur, les mélanges ou les dilutions;
- (2) La stabilité de la composition isotopique, très peu affectée par les processus physiques et chimiques au cours du déplacement de l'eau entre la zone d'origine et le point d'échantillonnage.

Le traçage isotopique est utilisé pour résoudre des problèmes hydrologiques. La connaissance de la valeur et de la thermodépendance des facteurs de fractionnement α entre les minéraux usuels et les fluides (gaz et eau) est essentielle pour l'interprétation des modifications de la composition en isotopes stables.

Du fait d'un taux d'échange élevé entre les phases liquide et vapeur [210], on suppose généralement que la composition isotopique est proche de l'équilibre et, donc, fortement déterminée par la constante d'équilibre isotopique α . Les valeurs isotopiques delta (Eq. 2.1) δ_{liq} et δ_{vap} déterminées pour l'oxygène et l'hydrogène des phases liquide et vapeur sont liées à α par

$$\delta_{\text{liq}} - \delta_{\text{vap}} \approx \varepsilon_{\text{lv}} = (\alpha_{\text{lv}} - 1)10^3\text{‰} \approx \ln \alpha_{\text{lv}} (\times 10^3\text{‰}) \quad (6.1)$$

Les facteurs de fractionnement correspondants sont compilés dans le tableau 6.1. Les facteurs de fractionnement thermodynamiques ε concernant ^2H et ^{18}O pour les températures $>100^\circ\text{C}$ et $<100^\circ\text{C}$ sont tirées respectivement de [211, 212]. Les facteurs de fractionnement α sont obtenus de trois manières: (i) des calculs semi empiriques

TABLEAU 6.1. THERMODÉPENDANCE DU FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE À L'ÉQUILIBRE (ε EN‰) ENTRE L'EAU LIQUIDE ET LA VAPEUR (LIQ-VAP) POUR ^{18}O ET ^2H .

Temp. °C	$\varepsilon(^{18}\text{O}_{\text{liq-vap}})$ ‰	$\varepsilon(^2\text{H}_{\text{liq-vap}})$ ‰	H_{liq} J/g	H_{vap} J/g	x_{vap}	
					300°C	260°C
0	11,68	112,3	0	2499	0,538	0,454
20	9,81	85,1	84	2538	0,513	0,428
40	8,22	64,5	168	2574	0,489	0,402
60	6,95	48,6	251	2610	0,463	0,374
80	6,03	36,8	355	2644	0,437	0,346
100	5,25	28,2	419	2676	0,410	0,317
120	4,53	21,5	504	2706	0,382	0,286
140	3,91	16,3	589	2734	0,352	0,254
160	3,37	11,7	676	2758	0,321	0,220
180	2,90	7,4	763	2778	0,288	0,184
200	2,48	3,5	853	2793	0,253	0,145
220	2,10	0,1	944	2802	0,215	0,102
240	1,77	-2,2	1037	2804	0,174	0,055
260	1,46	-3,6	1134	2797	0,126	0,000
280	1,19	-4,0	1236	2780	0,070	-
300	0,94	-3,4	1344	2749	0,000	-
320	0,70	-2,2	1462	2700	-	-
340	0,45	-1,3	1594	2622	-	-
360	0,19	-0,5	1761	2481	-	-

Note: Les enthalpies de l'eau liquide, H_{liq} , et la vapeur, H_{vap} , sont données en J/g. Les fractions de vapeur x_{vap} sont données pour des mélanges de fluides à la température du début d'ébullition à 300° et 260°C en fonction de la température: données $>100^\circ\text{C}$ [211] et $<100^\circ\text{C}$ [212].

qui utilisent les données spectroscopiques ou les méthodes de la mécanique statistique, (ii) des études de calibration en laboratoire, et (iii) des mesures sur échantillons naturels dont les conditions de formation sont bien connues ou fortement contraintes.

Les analyses isotopiques des eaux de source ou de puits fournissent des informations sur l'origine et l'évolution des fluides géothermaux comme, par exemple, les mélanges entre des eaux d'origines différentes, les effets de l'interaction eaux-roches (Chapitre 4), la géothermométrie isotopique (partie 6.1.2), et les processus de séparation de la vapeur (Sect.6.2.2). Étudier les compositions en isotopes stables des gaz d'origine géothermale peut apporter des éléments complémentaires par rapport aux fluides, dans la mesure où les gaz et leurs isotopes stables sont moins affectés par les conditions qui prévalent près de la surface. À partir de la composition chimique et isotopique du fluide géothermal des informations peuvent être obtenues sur son origine, les aires de recharge et le schéma d'écoulement, sur la température en profondeur, la fraction molaire de vapeur et la saturation en vapeur. Le mécanisme de refroidissement subi par le fluide au cours de sa remontée, y compris la conduction thermique, le mélange avec les eaux souterraines peu profondes, et la perte de vapeur, peuvent être estimés quantitativement. Enfin, les effets de la réinjection et l'évolution des champs géothermiques peuvent être étudiés.

Les stratégies et les techniques d'échantillonnage, ainsi que les problèmes qu'elles posent sont discutées par [213].

6.1. PROCESSUS NATURELS

L'eau météorique de différentes zones géothermales a généralement une composition isotopique différente. Les valeurs moyennes annuelles de δ sont, en fait, largement liées à la température annuelle moyenne locale de l'air — plus la température est basse, plus la teneur en isotope lourd est faible, ce qui correspond à des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ plus négatives dans les régions plus froides. Ceci se retrouve aussi dans l'*effet d'altitude* (partie 5.2.1.1). La pluie aux plus hautes altitudes est isotopiquement plus légère que dans les plaines (Volume II). Enfin, et pas de manière la moins importante, l'*effet de continentalité* peut jouer un

rôle si la distance entre les zones étudiées est importante.

L'origine des eaux souterraines dans les systèmes géothermiques haute température peut être déterminée à partir de leurs compositions chimiques et isotopiques. Les principaux types d'eau suivants peuvent être trouvés dans les systèmes géothermiques à travers le monde:

- **Eau andésitique** — eau de mer recyclée dans les zones de subduction à volcanisme andésitique ou volcanisme de plaques convergentes [214]. Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ sont respectivement d'environ $+10 \pm 2$ et $+20 \pm 10$ ‰, tandis que la concentration en chlorure est semblable à celle de l'eau de mer.
- **Eau juvénile** — eau en provenance du manteau ou du noyau, qui n'a jamais participé au cycle hydrosphérique. Du fait des interactions croûte-manteau et des processus de subduction, l'eau juvénile n'a jamais été identifiée avec certitude.
- **Eau magmatique** — eau en équilibre avec le magma, indépendamment de son origine;

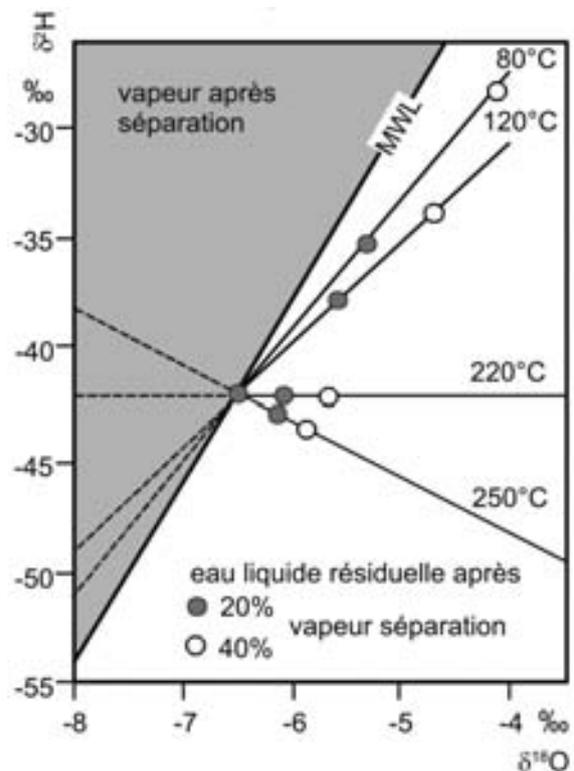


Fig. 6.1. Schéma du décalage des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ entre l'eau résiduelle et la vapeur après séparation.

seule la phase aqueuse extraite est de l'eau magmatique, mais pas l'eau physiquement dissoute dans le magma.

- **Eau météorique** — issue des précipitations et de tous âges (pluie, neige, glace, eau de rivière, eau de lac, eau souterraine),
- **Eau océanique** ou eau de mer — eau des océans qui peut s'introduire dans le système géothermal.

Dans la plupart des champs géothermiques la composition isotopique de l'eau est relativement constante et égale à celle de l'eau météorique locale. Le $\delta^{18}\text{O}$ montre souvent un enrichissement caractéristique («*oxygen-isotope shift*») par rapport à l'eau météorique locale. Ce décalage de l'oxygène est une propriété importante de tous les systèmes d'eaux thermales à hautes températures. Deux processus physiques peuvent produire une telle évolution:

- (1) **Echange isotopique liquide-vapeur** à 220°C (Fig. 6.1). A cette température les deux phases à l'équilibre ont la même composition isotopique en hydrogène tandis que l'isotope de l'oxygène présente encore un fractionnement significatif. La phase liquide devient enrichie en isotope lourd. Ce phénomène s'observe seulement si la température de l'eau a dépassé 220°C.
- (2) Décalage de l'isotope de l'oxygène du fait de l'**échange isotopique** avec les minéraux de la matrice rocheuse dans laquelle l'eau a circulé. L'eau météorique qui s'est infiltrée pour former un aquifère géothermal est en déséquilibre isotopique avec la roche: l'échange isotopique de l'oxygène avec le réservoir provoque un enrichissement par rapport à l'eau initiale, contrôlé par la température. Le départ continu et rapide des isotopes lourds conduit à un appauvrissement permanent en ^{18}O de la roche ([213]; Fig. 6.2). La valeur $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau souterraine en équilibre avec le quartz ou l'albite à 300°C est respectivement $\approx +3\text{‰}$ et $\approx +4.5\text{‰}$. Une approche quantitative pour estimer le décalage isotopique de l'oxygène de l'eau a été proposée par Taylor [216].

Tous les systèmes géothermiques ne sont pas exclusivement alimentés par les eaux météoriques.

Dans certains systèmes des eaux fossiles marines profondes (connées) peuvent être présentes (par ex. Mer de Salton, Californie). Des systèmes proches de la côte peuvent être remplis à la fois par de l'eau météorique et de l'eau de mer (par ex. Svartsengi, Islande). D'autres champs géothermiques peuvent être alimentés par des eaux déjà évaporées. Dans ce cas le décalage de l'isotope de l'oxygène est encore présent selon une ligne horizontale, mais l'intersection avec la DEM sera moins négative que pour les eaux météoriques.

Exemple

La pente de la droite $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}$ est contrôlée par la température de séparation de la vapeur (Fig. 6.1): les points noirs et les cercles représentent l'eau initiale et le liquide résiduel après la perte respectivement de 20% et 40% de vapeur. Les droites en tiret représentent la composition isotopique de la vapeur libérée.

6.1.1. INTERACTION EAU-ROCHE À HAUTE TEMPÉRATURE

Le facteur de fractionnement à l'équilibre thermodynamique α pour les réactions d'échange en ^{18}O minéral-eau, augmente avec la force des liens oxygènes pour un minéral spécifique. Matsuhisa et al. [217] ont déterminé les valeurs de α en fonction de la température pour les principaux minéraux «géothermiques» quartz, calcite et deux feldspaths [218]. Le fractionnement le plus fort concerne l'oxygène fortement lié dans le quartz; le facteur de fractionnement pour les feldspaths est considérablement plus faible.

La Fig. 6.2 montre les compositions isotopiques de l'oxygène et de l'hydrogène pour l'eau en surface et les eaux thermales profondes ainsi que celles des roches saines et altérées du système. Les valeurs de $\delta^2\text{H}$ des roches sont semblables à celles de l'eau thermale correspondante et ne traduisent celle d'aucun des minéraux hydratés réellement présents. Les droites parallèles à la droite météorique correspondent à des fractions de vapeur andésitiques qui peuvent contribuer à la formation d'eaux thermales. La Fig. 6.2 permet de comparer le fractionnement isotopique réellement observé entre l'eau et la roche altérée et celui prévu dans le cas d'un équilibre isotopique avec les princi-

paux minéraux à la température mesurée des eaux souterraines profondes.

L'échange en isotope de l'oxygène entre l'eau et la roche décroît rapidement avec la diminution de la température. La présence d'un décalage en ^{18}O de l'eau est, par conséquent, généralement considérée comme l'évidence d'une haute température actuelle ou antérieure ($> 250^\circ\text{C}$) dans un système géothermal. Toutefois, l'importance de ce décalage dépend, au delà de la température, des proportions et des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau et de la roche en contact.

Études de cas

A *Ngawha*, Nouvelle Zélande, les compositions isotopiques des roches altérées ou saines ne peuvent être distinguées, indiquant un très faible degré d'échange [219]. L'eau la moins diluée a une valeur de $\delta^{18}\text{O}$ d'environ +6‰, ce qui est environ 5‰ plus faible que pour la roche. La différence de 5‰ correspond à une température d'échange isotopique $>350^\circ\text{C}$ ou 300°C si on admet respectivement un équilibre avec le quartz ou l'albite. Les températures observées dans un forage profond (2255 m) étaient de 320°C . Le décalage important de l'isotope de l'oxygène dans l'eau suggère que

les proportions relatives d'eau et de roche impliquées dans l'échange isotopique étaient faibles. L'eau s'est presque complètement équilibrée avec les roches sédimentaires dominantes à la température mesurée au niveau des parties profondes de ce système essentiellement stagnant [220].

L'inverse est observé à *Wairakei*. Le décalage $\delta^{18}\text{O}$ est seulement de 1,2‰ [221] ce qui est interprété comme une indication du passage à travers le système de grandes quantités d'eau météorique locale [213, 219]. Les roches altérées sont isotopiquement considérablement plus légères (+2,5 à +5‰) que les roches saines (+7 à +9‰; [213]). La température dans le système de Wairakei est de 260°C , correspondant à un décalage observé en $\delta^{18}\text{O}$ d'environ 8,5‰ pour un équilibre avec le quartz, minéral dominant.

En considérant l'élément dominant le plus vraisemblable du processus d'interaction eau-roche, les exemples de la Fig. 6.2 peuvent être séparés en deux groupes:

- (1) Des systèmes essentiellement stagnant avec prédominance des roches montrant un fort décalage en $\delta^{18}\text{O}$ qui indique un ajustement de la composition isotopique de l'eau sur

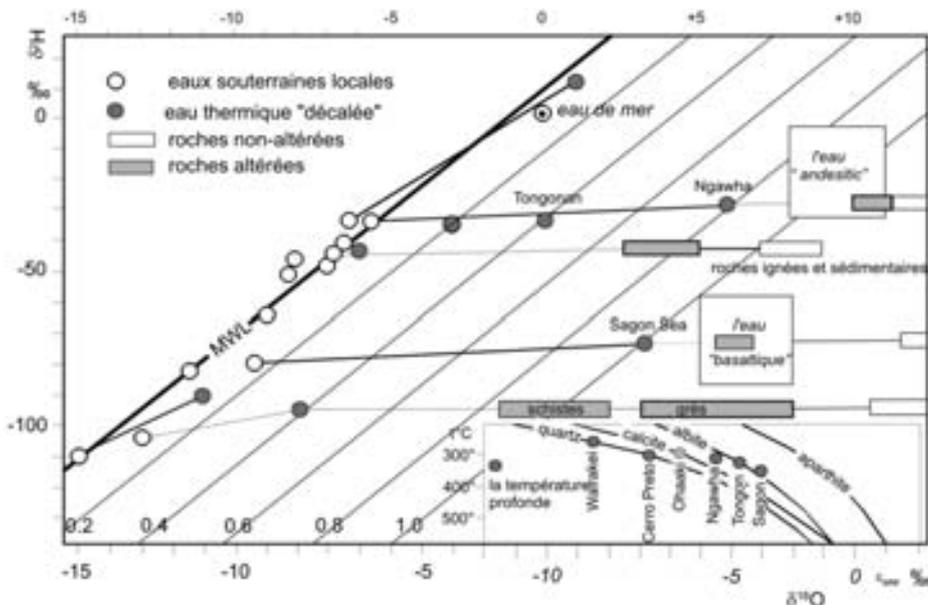


Fig. 6.2. Compositions isotopiques de l'oxygène et de l'hydrogène de l'eau de surface et des eaux thermales profondes, ainsi que des roches altérées ou non du système. Les valeurs $\delta^2\text{H}$ des roches correspondent à celles des eaux thermales et ne représentent pas celles des minéraux hydratés réellement présents. Les droites parallèles à la droite météorique représentent les fractions de vapeur andésitiques qui pourraient contribuer à la formation de l'eau thermale (d'après [220]).

- celle de la roche saine, généralement sédimentaire (Ngawha, New Zealand; Mer de Salton),
- (2) Des systèmes dynamiques à fluides prédominants, avec un décalage $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau comparativement faible. La composition isotopique des roches altérées, généralement ignées, reflète l'équilibre isotopique avec l'eau souterraine ascendante.

Les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ des roches altérées, rencontrées à des niveaux comparativement peu profonds dans les forages sont donc vraisemblablement le produit d'une interaction avec des eaux déjà isotopiquement modifiés par un décalage $\delta^{18}\text{O}$. L'échange isotopique eau-roche dominant, reflété par la composition isotopique de l'eau souterraine ascendante, peut s'être déjà produit bien en dessous de la profondeur forée, par exemple dans les zones de neutralisation primaire des fluides magmatiques ou d'autres zones profondes à hautes températures où s'effectue l'essentiel de l'équilibration eau-roche [222].

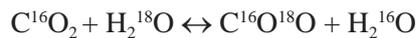
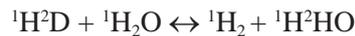
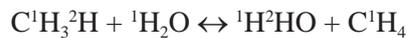
Cet exemple est représentatif de beaucoup de systèmes géothermiques. Les processus les plus importants responsables du décalage $\delta^{18}\text{O}$ dans l'eau se produisent bien en dessous des profondeurs actuellement accessibles. La grande variété des décalages effectivement observés peut, dans beaucoup de cas, refléter simplement différents degrés de dilution d'un pôle fortement décalé par l'eau souterraine locale d'origine météorique.

6.1.2. GEOTHERMOMETRIE ISOTOPIQUE

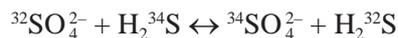
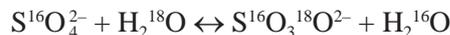
Le composant gazeux des fluides géothermaux contient toujours du dioxyde de carbone, du méthane, de l'hydrogène et, bien sûr de la vapeur d'eau. Dans la mesure où la distribution relative des isotopes entre les composants est seulement fonction de la température, toute paire de ces composés peut en principe être utilisée comme géothermomètre isotopique. Pour mettre ceci en application, le facteur de fractionnement à l'équilibre α des réactions d'échange isotopique doit être connu. Le décodage du passé thermal d'un système à partir de n'importe quel géothermomètre isotopique exige d'examiner de manière critique si oui ou non l'équilibre isotopique entre les espèces considérées a été approché. Les conditions suivantes doivent être remplies:

- (1) Dans le champ des températures qui nous intéressent, le gradient de température régulier du facteur de fractionnement α doit être assez fort pour être facilement mesurable; le mélange avec les espèces chimiques identiques doit être exclu.
- (2) l'équilibre isotopique atteint dans le réservoir géothermal n'est pas altéré au niveau de l'échantillonnage, l'échange isotopique est suffisamment lent pour prévenir une ré-équilibration isotopique entre l'échantillonnage et l'analyse.

Les géothermomètres suivants sont souvent utilisés:



Dans les systèmes où la concentration en espèces gazeuses est trop faible pour déterminer la température avec les isotopes, l'échange sulfate de l'eau/sulfate-sulfure peut être utilisé:



Si la température de l'eau reste constante suffisamment longtemps pour que l'équilibre isotopique s'établisse, tous les géothermomètres devraient donner la même température isotopique. Toutefois, une modification de la température en direction du point d'émergence induira des températures isotopiques différentes données par les différents géothermomètres.

Exemple

La cinétique de la réaction $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ est, par exemple, très rapide. La rééquilibration isotopique permanente ne permet pas alors de déterminer la température maximum du système. La réaction la plus lente correspond au géothermomètre $\text{CO}_2\text{-CH}_4$.

Les meilleurs géothermomètres sont ceux qui présentent les coefficients de température du facteur

TABLEAU 6.2. COEFFICIENTS DES GÉOTHERMOMÈTRES LES PLUS COMMUNS D'APRÈS L'EQ. 6.2.

		niveau de température range (°C)	phase		A	B	C
quartz–magnétite	$\delta^{18}\text{O}$	>500		empirique			4,8
$\text{CO}_2\text{--CH}_4$	$\delta^{13}\text{C}$	100 – 400		théorique	-9,560	15,25	2,432
$\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$	$\delta^2\text{H}$	100 – 400	vapeur	théorique	-217,4	396,8	11,76
			liquide		-294,0	396,8	25,196
$\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$	100 – 400	vapeur	théorique	-8,87	7,849	2,941
			liquide		1961	18,29	7,626
$\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$	$\delta^{18}\text{O}$	0 – 300	quartz	[231]	-5,6	0	3,251
				[232]	-4,1	0	2,880

de fractionnement les plus forts. Le quartz et la magnétite constituent un bon choix. Le quartz est le minéral stable isotopiquement le plus riche en ^{18}O et la magnétite est le minéral le plus pauvre [223]. D'autre part, le quartz et le feldspath ne sont pas convenables car le gradient de température pour $\delta^{18}\text{O}$ est faible et, en particulier, le feldspath est susceptible d'échange isotopique avec les fluides post-formation.

Il existe une relation générale avec la température pour tous les géothermomètres pour une paire de composés I et II (T en ° Kelvin):

$$\ln \alpha_{\text{I-II}} = \ln \frac{R_{\text{I}}}{R_{\text{II}}} = A + \frac{10^3 B}{T} + \frac{10^6 C}{T^2} \quad \text{‰} \quad (6.2)$$

Sur le tableau 6.2 les coefficients A, B et C de l'Eq. 6.2 sont donnés pour les géothermomètres les plus usuels.

Le facteur de fractionnement isotopique à l'équilibre du géothermomètre *dioxyde de carbone – méthane* à différentes températures (Fig. 6.3) a été calculé à partir de données spectroscopiques par Richet et al. [224]. Lyon et Hulston [225] ont trouvé que la température en °C pouvait être estimée avec une précision d'environ 2°C pour un niveau de température de 150 à 500°C par:

$$T = -173 + \frac{15,79}{\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} + 9} \quad \text{‰}$$

où les valeurs δ sont de petits nombres (en ‰; 9‰ \equiv 0,009). Cette méthode géothermale a depuis été appliquée à la plupart des principaux champs géothermiques dans le monde (par ex. [225, 226]).

Dans la mesure où la réaction d'équilibration du ^{13}C est de plusieurs ordres de grandeur plus lente que celle du géothermomètre silice [227], la température déduite du ^{13}C reflète probablement des périodes de l'histoire du gaz antérieure aux conditions actuelles du réservoir exploité [225]. Les demi vies de réaction déterminées expérimentalement pour le géothermomètre $\text{CO}_2\text{--CH}_4$ sont 3, 75, 3000 et 10×10^6 ans aux températures de 600°C, 500°C, 400°C et 300°C. Du fait de la lenteur des réactions, la température déterminée par les géothermomètres correspond à une profondeur de corps magmatique en train de se refroidir bien en dessous du niveau productif actuel.

Etudes de cas

Gunter et Musgrave [228] ont utilisé le géothermomètre $\text{CO}_2\text{--CH}_4$ pour un système vapeur dans le parc du Yellowstone à Broadlands, Panichi et al. [229] sur le champ géothermique de Larderello, Italie, et Nuti et al. [226] sur les champs de Phlegraean. Les températures obtenues sont généralement plus élevées que celles observées, probablement du fait des conditions de température d'équilibration des horizons profonds, sous la zone productive.

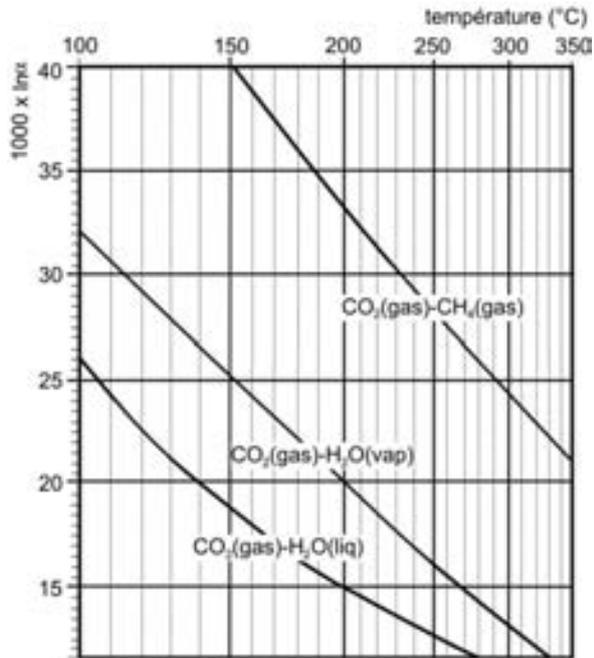


Fig. 6.3. Facteur isotopique à l'équilibre $100 \times \ln \alpha$ des géothermomètres $\text{CO}_2 - \text{CH}_4$ et $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ en fonction de la température calculé par [224].

Le géothermomètre *hydrogène-eau* basé sur les données théoriques de Richet et al. [225] est bien calibré expérimentalement et théoriquement, et donne le meilleur ajustement entre les températures souterraines estimées et observées lors des explorations géothermales. Ceci pourrait être dû à l'échange relativement rapide entre l'eau et l'hydrogène qui peut atteindre 90% en moins d'un an [230].

Etude de cas: champ de Palinpinon, Philippines

La Fig. 6.4 montre la bonne corrélation entre les températures calculées à partir des couples $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ et CO_2-CH_4 pour le champ de Palinpinon, Philippines, bien que la température calculée pour CO_2-CH_4 soit plus forte de plus de 70°C. Les températures calculées à partir de la teneur en silice et du couple $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ s'accordent bien.

Pour le champ de Larderello dominé par la vapeur le géothermomètre *dioxyde de carbone-eau* [225] fournit une température comparable à celle observée sur la tête de puits. Ceci est dû à une réaction d'échange isotopique élevée.

L'utilisation du *géothermomètre sulfate-eau* lorsque la composante eau domine est bien éta-

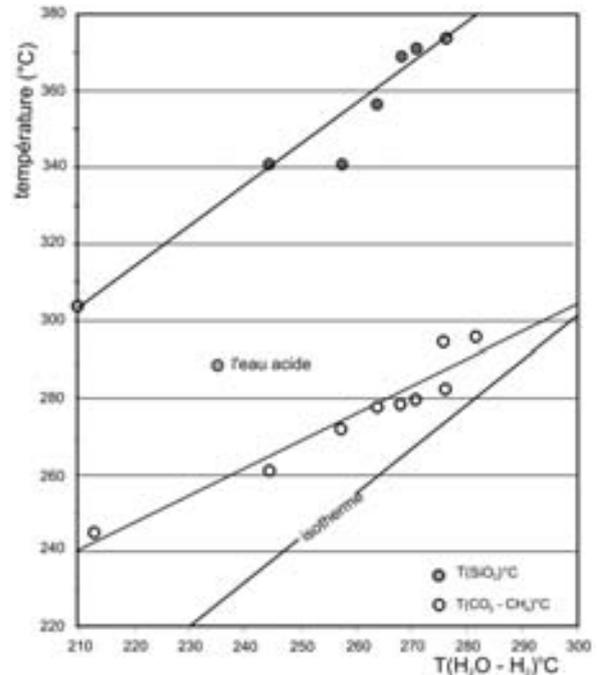


Fig. 6.4. Températures calculées à partir des isotopes du couple CO_2-CH_4 et la teneur en silice (quartz) versus celles du couple $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ pour le champ de Palinpinon, Philippines.

blie. Deux équations, fournies par Lloyd [231], et Mizutani et Rafter [232], sont valables pour une température comprise entre 0 et 300°C. Les résultats diffèrent d'environ 10°C. L'importance de la réaction d'échange isotopique correspondante est inversement proportionnelle au pH. Sous des conditions de neutralité le temps nécessaire pour atteindre 90% de l'équilibre isotopique est respectivement de 500 et 2 ans à 100°C et 300°C. Les temps de résidence de l'eau dans la plupart des réservoirs géothermiques sont plus longs.

L'inconvénient de ce géothermomètre c'est que le mélange avec de l'eau souterraine peu profonde contenant du sulfate issu de l'oxydation de H_2S par O_2 atmosphérique et l'évaporation peuvent modifier la composition isotopique du sulfate dissous. Dans ces cas la signature isotopique ne peut pas refléter longtemps celle du géothermomètre sulfate profond.

Etude de cas: champ de Zhangzhou, Chine

le champ géothermique de Zhangzhou se situe dans un bassin quaternaire faillé reposant sur un socle granitique du Mésozoïque. L'eau thermale qui circule en profondeur a une température de

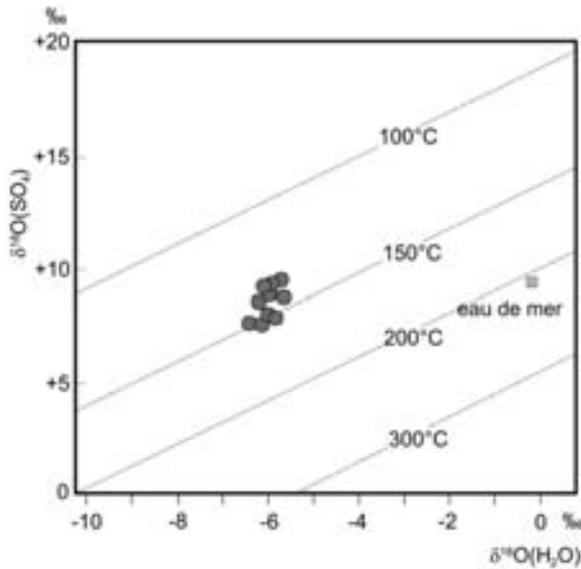


Fig. 6.5. Géothermomètre isotope de l'Oxygène à partir du couple $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ [232]. Les cercles représentent des échantillons d'eau géothermale issus du champ de Zhangzhou, Chine (d'après [233]).

114°C au niveau de la tête de puits et 122°C à une profondeur de 90 m. L'eau est fortement minéralisée: 12g/L de TDS et 6g/L de Cl⁻. SO_4 est principalement d'origine marine. La Fig. 6.5 montre les résultats géothermométriques reposant sur les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ du couple $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$. La température du réservoir estimée (140–150°C) [232] s'accorde bien avec celle obtenue par le modèle géochimique [234].

6.1.3. TRAÇAGE DE L'ORIGINE ET DE L'HISTOIRE DES FLUIDES

En dehors de la géothermométrie, la composition isotopique des isotopes stables dans les fluides chauds et leurs constituants peut quelquefois être utilisée pour reconstituer leur origine et leur histoire.

Le ^{13}C du dioxyde de carbone en provenance des systèmes géothermiques et volcaniques, généralement entre -8‰ et -3‰ peut se distinguer de celui du CO_2 issu des sédiments organiques ($< -20\text{‰}$) ou du calcaire marin ($0 \pm 1\text{‰}$). Le $\delta^{13}\text{C}$ du méthane géothermique se situe généralement entre -25‰ et -35‰ , bien au dessus de celui du gaz naturel d'origine organique (-100 à -40‰). D'après [235] la composition isotopique en carbone du méthane dépend du degré de coalification de la

matière organique. Le méthane avec des $\delta^{13}\text{C}$ plus négatifs que -35‰ pourrait provenir de la matière carbonée du dernier stade de la catagenèse.

Les valeurs $\delta^{34}\text{S}$ de H_2S et SO_4 d'un écoulement géothermal contiennent aussi des informations sur leurs origines. Le soufre du manteau primitif, provenant généralement des basaltes, a un $\delta^{34}\text{S} \approx 0\text{‰}$ proche de celui du soufre météorique [236]. Le soufre issu de la croûte a des valeurs $\delta^{34}\text{S}$ situées entre $+2$ et $+6\text{‰}$; les valeurs les plus basses et les plus hautes correspondent respectivement à des sources andésitiques et rhyolitiques [237]. En Islande, dans les systèmes géothermiques, dont le soufre provient pour partie de l'eau de mer, des valeurs plus fortes de $\delta^{34}\text{S}$ ont été trouvées [238].

6.1.4. MÉLANGE AVEC LES FLUIDES GEOTHERMIQUES

Les écarts entre la composition isotopique des eaux géothermales et des eaux météoriques résultent généralement d'un mélange d'eaux de différentes origines. Un apport d'eau de formation fortement salée est fréquemment mis en évidence dans les sources minérales à plus basse température, mais peut également jouer un rôle dans les systèmes haute température des roches sédimentaires. L'eau métamorphique expulsée des sédiments, et isotopiquement mal définie, peut constituer un autre composant [136].

Etude de cas

Pour les champs de *Larderello*, Italie, et *Les Geysers* essentiellement concernés par la vapeur un modèle schématisé des principaux processus qui produisent les compositions isotopiques observées pour la vapeur et l'eau a été construit (Fig. 6.6). Il peut aussi être utilisé pour les autres champs géothermiques.

L'eau magmatique est une source fréquente des systèmes géothermiques avec des associations volcanisme-magmatisme étroites. A cause d'un facteur de fractionnement isotopique très faible pour l'échange isotopique aux températures magmatiques, la valeur $\delta^{18}\text{O}$ de n'importe quelle eau magmatique doit très probablement être proche de celle du magma d'origine ($+5$ à $+10\text{‰}$). Les valeurs $\delta^2\text{H}$ de l'eau basaltique associée à l'activité le long des limites de plaques divergentes se situent entre -60‰ et -90‰ [239].

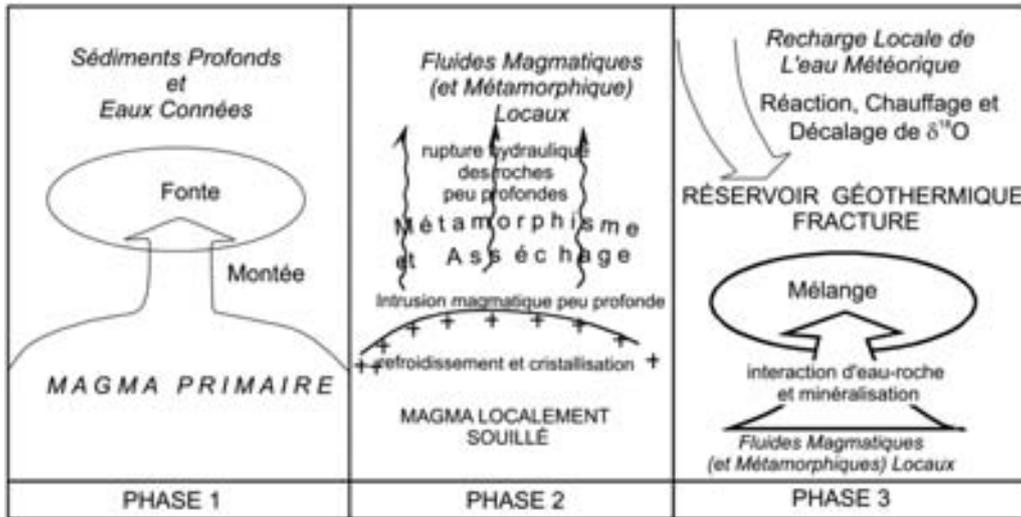


Fig. 6.6. Modèle schématique des principaux processus proposés, qui génèrent les compositions isotopiques observées sur les vapeurs à Larderello et les systèmes de type Geysers.

L'eau andésitique typique des écoulements volcaniques le long des lignes de convergence des plaques montre des valeurs de $\delta^2\text{H}$ comprises entre -10 et -30‰ [240, 241]. Le décalage de l'oxygène est souvent du seulement à un simple mélange entre l'eau souterraine locale et les eaux « magmatiques » enrichies en ^{18}O (Fig. 6.7; [242]).

Dans les zones montagneuses volcaniques, avec une topographie fortement variable, les eaux géothermiques et météoriques peuvent provenir d'altitudes différentes, et par conséquent avoir des compositions isotopiques différentes. Une droite de mélange $\delta^{18}\text{O}$ -chlorure peut permettre de différencier le pôle eau douce rechargée localement sur les parties les plus hautes des structures volcaniques associé au pôle eaux thermales en provenance des eaux de pluie relatives aux zones de basse altitude environnantes (Fig. 6.7).

En supposant que le décalage de l'isotope de l'oxygène d'un système géothermal sur les limites de plaques convergentes est dû à l'apport d'eau andésitique, sa fraction x_{and} peut être estimée. La valeur δ_{and} est supposée connue (X_i ; par ex. $\delta^2\text{H} \approx -20\text{‰}$ et $\delta^{18}\text{O} \approx +10\text{‰}$) et les valeurs δ_{met} (Y) et δ_{therm} (X_{II}) respectivement de l'eau météorique et de l'écoulement géothermal sont mesurées. Le modèle de mélange à deux composants donne x_{and} (Eq. 3.4).

Etude de cas: Tongonan, Philippines

La pente de la droite $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$ est si faible qu'on l'explique par un mélange plutôt que par l'évaporation liée aux fortes températures ($250\text{--}300^\circ\text{C}$) de l'eau pompée dans les puits (Fig. 6.8).

D'après l' Eq. 3.4, la fraction x_{and} dans les eaux les moins diluées issues d'El Ruiz, Amatitlan, Wairakai, Philippines, et Ohaaki, Japon, va de 5 à 12%, jusqu'à environ $+20\%$ pour Zunil et

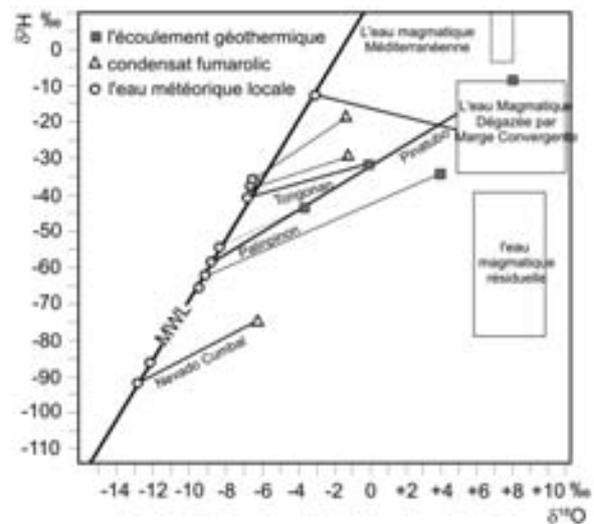


Fig. 6.7. Le décalage de l'isotope de l'oxygène de la vapeur issu des fumarolles à hautes températures est souvent seulement le résultat d'un mélange à deux composants simples illustré pour différentes régions.

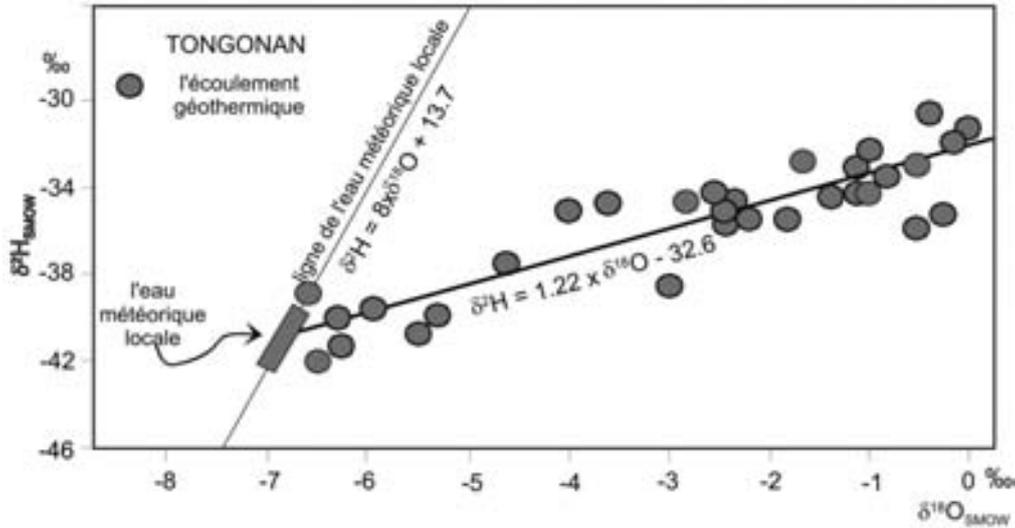


Fig. 6.8. Compositions isotopiques des vapeurs sur les puits du champ géothermique de Tongonan, Philippines (d'après [243]).

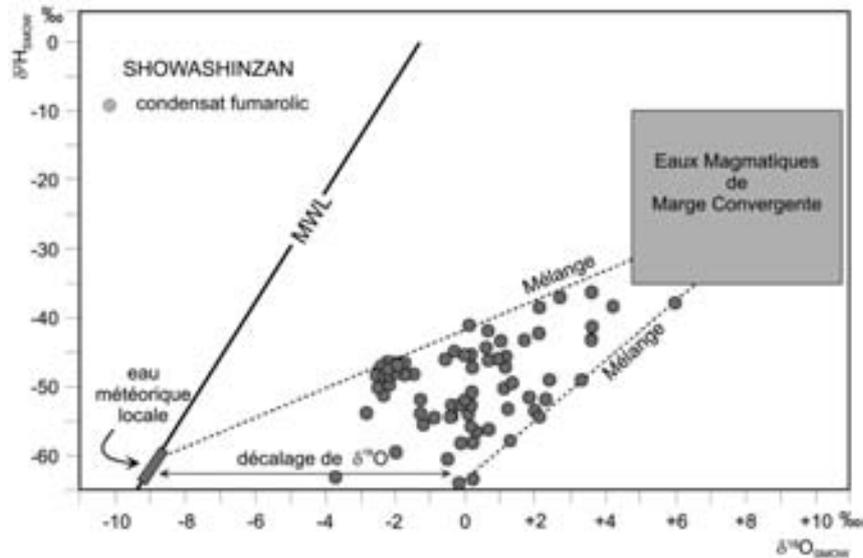


Fig. 6.9. Composition isotopique de vapeur fumarolienne à haute température («Eaux magmatiques de marge convergente») volcan Showashinzan, Japon.

Miravalles, et environ +40‰ pour Tongonan, Philippines.

Plus loin de la zone de recharge vers l'aval tous les paramètres varient régulièrement: $\delta^{18}\text{O}$ se déplace vers des valeurs moins négatives, les rapports gaz/vapeur décroissent fortement et la température calculée augmente. La fraction molaire de vapeur descend près de zéro, ce qui correspond à une saturation en eau de presque 100%. La présence d'eau liquide dans la matrice rocheuse à une température jusqu'à 250°C est interpré-

tée comme un niveau de condensation. D'après la composition isotopique de la vapeur issue du chapeau de gaz et de celle du niveau de condensation, la séparation intervient à environ 200°C. En dessous de ce niveau, les fluides de différentes caractéristiques appartiennent à un réservoir à deux phases typique: (i) un rapport gaz/vapeur de plus de 3 fois la valeur observée pour la couche de condensation, (ii) une fraction molaire de vapeur plus forte témoin de la saturation liquide résultant du mélange entre les niveaux de condensation et

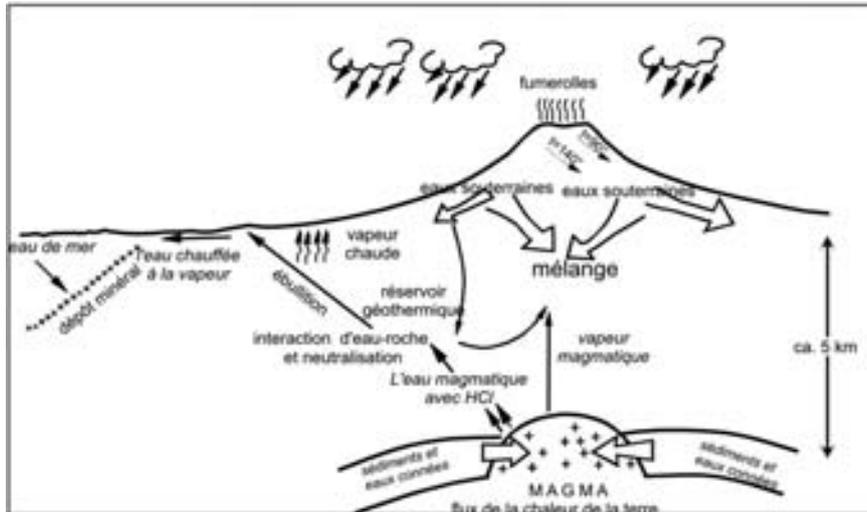


Fig. 6.10. Coupe schématique (pas à l'échelle) montrant les types de fluides, les processus et les régions de mélange dans le système volcanique hydrothermal de l'île Vulcano.

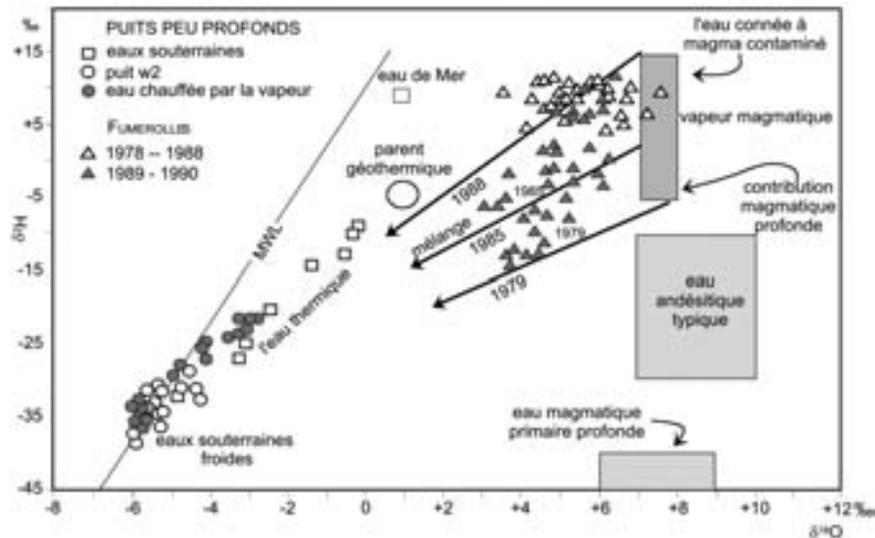


Fig. 6.11. Compositions isotopiques de l'eau de puits peu profonds (les triangles représentent le condensat des fumeroles du Vieux Cratère). Trois droites de mélanges « d'eau magmatique primaire » et d'eau andésitique sont indiquées pour différentes années d'observation [214]. La composition isotopique du condensat des fumeroles du Vieux Cratère pour la période 1978–1990 reflète les modifications de la température à l'exutoire due à la dilution de vapeur magmatique [244].

à deux phases. La composition isotopique correspond à celle de l'eau météorique locale.

Etude de cas: le volcan Showashinzan, Japon

La composition isotopique de la vapeur fume-rolleuse à haute température issue du volcan Showashinzan est cohérente avec le décalage $\delta^{18}O$ du à l'interaction eau roche et l'apport d'eau andésitique locale de marge convergente (Fig. 6.9). Une situation identique existe dans les champs à

dominante vapeur à Larderello, Italie et dans les systèmes geysers.

La coupe schématique de l'île de Vulcano en Sicile (Fig. 6.10), indique les différents types de fluides et les mélanges dans le système hydrothermal. La Fig. 6.11 montre, pour différentes années les compositions isotopiques de l'oxygène et de l'hydrogène sur l'eau de puits superficiels et le condensat de fumeroles à haute température (jusqu'à 500°C) situées sur le bord du cratère. Le

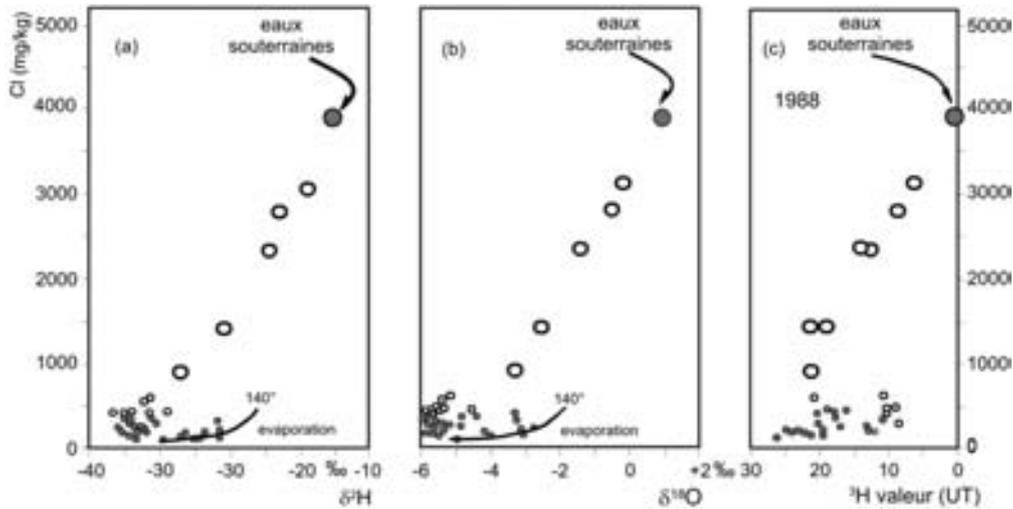


Fig. 6.12. Concentration en Cl^- versus les valeurs $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ et ^3H dans l'eau de puits de l'île Vulcano en Sicile. Les cercles gris représentant les compositions isotopiques de l'eau géothermale d'origine ont été obtenus par extrapolation linéaire par rapport à zéro UT.

décalage au cours du temps des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ permet d'expliquer la modification de la température par dilution de vapeur magmatique. L'idée d'un mélange à deux pôles, eau thermique et eau douce infiltrée sur le site repose sur la relation linéaire entre les valeurs du tritium et la teneur en chlorure ainsi que les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ (Fig. 6.12).

6.2. PROCESSUS ANTHROPIQUES

6.2.1. PERTE DE VAPEUR

L'ébullition et la perte de vapeur constituent les processus de refroidissement les plus importants dans les systèmes géothermiques à large surface d'écoulement. La quantité de chaleur perdue lors d'un changement de phase est plus importante que celle due à la conduction qui est souvent contrariée par le dépôt de minéraux dans les circuits supérieurs descendants de l'eau souterraine froide. Dans les milieux à basse température deux processus physiques sont principalement responsables du fractionnement isotopique:

- (1) L'évaporation de subsurface et
- (2) L'évaporation à la surface.

L'évaporation de subsurface a été discutée par [210, 211]. Dans les systèmes naturels la remontée par convection de l'eau chaude vers la surface produit de la vapeur alors que la pression décroît.

La production de vapeur provoque à son tour une diminution de la température. Les compositions isotopiques des phases vapeur et liquide qui en résultent dépendent fortement du mode de séparation de phase. «*La séparation de vapeur en une seule étape*» produit l'effet isotopique le plus fort. Pendant que le fluide monte, la vapeur coexiste avec la phase liquide. Les deux se séparent à la surface dans le puits au niveau du séparateur. Ceci est également valable pour les sources chaudes et les fumeroles. «*La séparation de vapeur en continue*» nécessite l'élimination continue de la vapeur aussitôt après sa formation [245]. L'effet du fractionnement isotopique est minimal.

Les deux modes de séparation peuvent être considérés comme des situations extrêmes. Beaucoup d'exemples de processus naturels intermédiaires ont été discutés pour Yellowstone [211] et El Tatio [246] bien que la séparation de vapeur en une étape soit prédominante. Les effets intermédiaires sont aussi appelés «*séparation de vapeur en plusieurs étapes*» [245].

La composition isotopique de la vapeur isolée (δ_{vap}) et de l'eau (δ_{liq}) pour un processus en une seule étape peut être évaluée par l'équation du bilan isotopique (Eq. 3.3) avec les proportions x_{vap} et x_{liq} :

TABLEAU 6.3. MODIFICATION DES VALEURS $\delta^{18}\text{O}$ ET $\delta^2\text{H}$ LORS DE LA SÉPARATION EAU/VAPEUR EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE ET DU POURCENTAGE DE VAPEUR EXTRAITE.

temp. °C	liquide résiduel		pente	fraction de vapeur extraite			
	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	$\delta^2\text{H}$ ‰		20% $\delta^{18}\text{O}$	40%	20% $\delta^2\text{H}$	40%
80	6,03	36,8	5,8	-5,3	-4,1	-34,8	-27,6
120	4,54	21,7	4,6	-5,6	-4,7	-37,7	-33,4
220	2,10	0,1	0,0	-6,1	-5,7	-42,0	-42,0
260	1,46	-3,6	-2,4	-6,2	-5,9	-42,7	-43,5

$$\begin{aligned} \delta_{\text{vap}} x_{\text{vap}} + \delta_{\text{liq}} x_{\text{liq}} &= \delta_{\text{vap}} x_{\text{vap}} + \delta_{\text{liq}} (1 - x_{\text{vap}}) = \delta_{\text{init}} \\ x_{\text{vap}} + x_{\text{liq}} &= 1 \end{aligned} \quad (6.3)$$

Où δ_{init} représente la composition isotopique initiale du fluide à une seule phase liquide avant la séparation de la fraction de vapeur x_{vap} . Au départ (avant l'évaporation) x_{vap} peut aussi être calculé par le bilan correspondant d'enthalpie du fluide (H) et pour la température de séparation de l'eau et de la vapeur.

$$x_{\text{vap}} = \frac{H_{\text{init}} - H_{\text{liq}}}{H_{\text{vap}} - H_{\text{liq}}} \quad (6.4)$$

En combinant l' Eq. 6.1 avec l' Eq. 6.3 on peut calculer les compositions isotopiques δ_{liq} et δ_{vap} des phases liquide et vapeur pour différentes fractions x_{vap} de vapeur après sa séparation (voir aussi Eq. 6.7).

Exemple

La séparation liquide-vapeur en profondeur dans les systèmes à phase liquide dominante, est effectivement un processus à une seule étape [247], dans la mesure où l'équilibration isotopique entre l'eau et la vapeur s'effectue rapidement [210]. La pente de la relation entre $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ peut être approchée par

$$s = \frac{(\alpha^2 \text{H} - 1)(\delta^2 \text{H} + 1)}{(\alpha^{18} \text{O} - 1)(\delta^{18} \text{O} + 1)} \quad (6.5)$$

Nous supposons une infiltration d'eau météorique dans le sous-sol. Les valeurs initiales $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ sont respectivement $-6,5\text{‰}$ et -42‰ . Les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ calculées après la séparation de va-

peur à différentes températures sont compilées dans le Tab. 6.3. Un exemple est donné. Sur le diagramme $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}$ les valeurs delta du liquide résiduel et de la vapeur séparée après la perte d'une fraction à 80°C s'alignent sur une droite de pente 5,8. $\delta^{18}\text{O}$ du liquide résiduel sera $-5,3\text{‰}$ et $-4,1\text{‰}$ pour respectivement 20% ou 40% de vapeur séparée.

La colonne 1 indique la température de séparation de la vapeur; les colonnes 2 et 3 donnent respectivement $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ du liquide résiduel. La colonne 4 compile la pente et les colonnes 5 et 6 ainsi que 7 et 8 indiquent $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ pour les fractions de vapeur séparée de 20% et 40%, respectivement.

A 220°C et au dessus, le facteur de fractionnement pour les isotopes de l'hydrogène montre une « inversion » tandis que le fractionnement isotopique de l'oxygène décroît davantage.

Truesdell et al. [211] et Henley et al. [245] ont développé une approche pour la situation plus complexe d'une séparation continue de la vapeur, afin de calculer l'enrichissement isotopique de l'eau liquide résiduelle par rapport à l'eau initiale. La composition isotopique de l'eau liquide résiduelle est différente pour les deux modes de séparation de la vapeur si les températures finales diffèrent de plus de 150°C .

Alors que l'évaporation de subsurface est gouvernée par la constante d'équilibre α , l'évaporation de l'eau de surface est contrôlée par le fractionnement cinétique (Volume I). Les compositions isotopiques de l'eau thermale qui s'écoule rapidement, comme c'est habituellement le cas pour les sources thermales, ne sont pas fortement affectées

par l'évaporation. Pendant la phase d'exploration préliminaire, on peut observer des mares chauffées par la vapeur dont la composition isotopique est indirectement reliée à celle de l'eau d'alimentation profonde. L'eau chauffée par la vapeur est également fréquente dans la zone superficielle des systèmes géothermiques où l'ébullition existe dans le réservoir, phénomène indiqué par les rapports sulfate chlorure élevés et un pH faible. Cette eau provient de la condensation de la vapeur en provenance d'un réservoir inférieur qui se vidange dans les eaux souterraines profondes. Cette eau chauffée par la vapeur peut bouillir et subir une perte de masse. Un modèle en régime permanent permet de calculer la composition isotopique.

Une mare alimentée à l'origine avec une eau souterraine superficielle froide peut être chauffée par la vapeur géothermale. La composition isotopique de cette eau souterraine (δ_{init}) et celle de l'eau s'échappant de la mare (δ_{dis}) permet de calculer la valeur delta de la vapeur (δ_{vap}) qui atteint et chauffe la mare:

$$\delta_{vap} = \delta_{init} + (\delta_{dis} - \delta_{init})x_{vap} + (1 - \beta) \quad (6.6)$$

où x_{vap} est la fraction de vapeur entrant dans la mare (considérée égale à celle la quittant) β le facteur de fractionnement de l'ensemble donné par:

$$\beta = \alpha_{liq-vap} \left(\frac{D_{H_2O}}{D_{isot}} \right)^n$$

où α est le facteur de fractionnement à l'équilibre entre l'eau liquide et la vapeur, D/D_{isot} le rapport entre les coefficients de diffusion dans l'air respectivement de H_2O et $^1H^2HO$ ou $H_2^{18}O$; n est un exposant relatif à la distillation de Rayleigh. Pour une température inférieure à $100^\circ C$ $\alpha = 1,024$ et $= 1,028$ respectivement pour O et H, [248]. L'exposant n va de 0 (équilibre) à 0,578 pour le fractionnement cinétique [249]. Des modèles plus complexes considérant la distillation de Rayleigh et même des processus plus compliqués sont discutés par Giggenschbach et Stewart [247].

6.2.2. PROCESSUS DE SÉPARATION SOUTERRAINE LIQUIDE-VAPEUR

Durant l'élévation de température jusqu'à des valeurs supérieures à $100^\circ C$ la pression de vapeur à un certain niveau va dépasser la pression hy-

drostatique, et l'eau géothermale va commencer à bouillir. Les processus de séparation de la vapeur liés à ce phénomène s'accompagnent d'un fractionnement isotopique. Les isotopes lourds, 2H et ^{18}O , se trouvent enrichis dans la phase liquide, et la vapeur extraite isotopiquement appauvrie. Pour le deutérium ceci reste vrai pour les températures en dessous de $220^\circ C$. Aux températures plus élevées 2H reste préférentiellement dans la phase vapeur.

En dehors de la température, les compositions isotopiques du liquide dépendent de la fraction x_{vap} de vapeur formée, et elles peuvent être calculées pour une séparation simple de la vapeur à une température donnée, une séparation continue, un processus de séparation décrit par le fractionnement de Rayleigh ou l'évaporation isothermale séquentielle [247]. Ce dernier processus est actif lors d'une soudaine décompression ou dans les systèmes dominés par la vapeur avec une petite fraction de liquide retenue dans les pores [250].

Etudes de cas: Le champ géothermique de Wairakei, Nouvelle Zélande

La Fig. 6.13 illustre les effets théoriquement attendus et réellement observés de la séparation de la vapeur, dans les eaux naturelles et la vapeur qui s'échappe du champ géothermique de Wairakei [247].

Les compositions isotopiques de l'eau résiduelle après le départ de la vapeur à 220° , 180° , 140° et

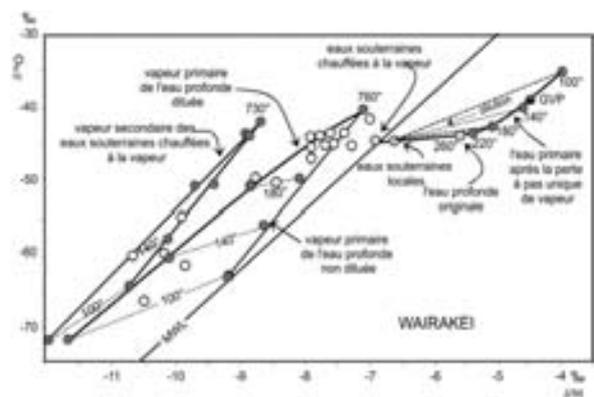


Fig. 6.13. Compositions isotopiques de la vapeur et de l'eau formées à partir d'une eau souterraine profonde chaude initialement à $260^\circ C$ à différentes températures après dilution par des eaux souterraines locales, sur le champ de Wairakei (Nouvelle Zélande). On suppose un niveau unique de séparation de vapeur. Les cercles correspondent à la vapeur fumarolienne [247].

100° pour une eau profonde de température initiale 260°C sont représentées par la courbe marquée «primary water» après la perte de vapeur en une étape. L'effet de la dilution par l'eau de surface est indiqué par les droites joignant l'eau séparée à l'eau souterraine locale. La composition isotopique de l'écoulement naturel d'eau chlorurée sur le champ de Wairakei, Geysir Valley Pool, GVP, avant l'exploitation, se situe sur la droite de perte de vapeur à une température d'environ 135°C. Pour une telle surface d'écoulement, on s'attendrait à une température de séparation d'environ 100°C. La préservation de la composition associée à une séparation en profondeur est probablement due à un refroidissement convectif, réduisant la quantité de vapeur produite à partir de la mare en ébullition.

Les valeurs plus basses pour les fumeroles correspondent à des processus secondaires comme par ex. la séparation de vapeur à partir d'eau pré diluée. Dans ce cas, la température de séparation est probablement plus basse, bien que la composition isotopique de l'eau avant la séparation de vapeur soit déplacée vers des valeurs δ plus basses (droite de «dilution» reliant l'eau profonde primaire et l'eau souterraine locale). La droite de «vapeur primaire issue d'eau profonde diluée» représente la composition isotopique de la vapeur formée à partir d'une eau pré diluée. La plupart des points se situent dans la zone représentative de la vapeur issue d'eau primaire non diluée à diluée. Les quelques échantillons avec un appauvrissement isotopique quand même élevé représentent une vapeur secondaire séparée d'une eau bicarbonatée chauffée par la vapeur qui se forme fréquemment sur les bordures des champs géothermiques [251].

La Fig. 6.14 montre l'effet d'une perte de vapeur à 280–290°C pour une eau thermale primaire sur le diagramme Cl/ $\delta^{18}\text{O}$ pour quelques puits du **champ géothermique Berlin**, Salvador. Le mélange avec l'eau souterraine superficielle douce est évident.

Les exemples ci-dessus mettent en évidence le large éventail de compositions isotopiques des écoulements géothermiques naturels de surface. Elle peuvent provenir d'une seule source d'eau souterraine profonde et être déterminées par séparation de vapeur et dilution sous le sol. Le large éventail des valeurs fournit les éléments de base

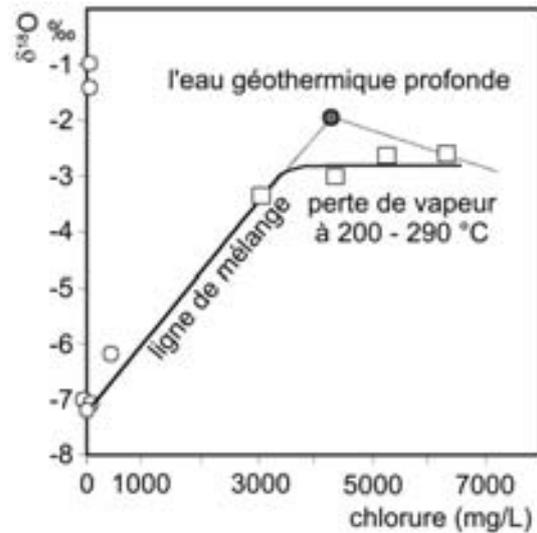


Fig. 6.14. La relation entre concentration en chlorure et $\delta^{18}\text{O}$ du fluide géothermal sur le champ géothermique de Berlin, Salvador, peut être interprétée comme un mélange entre une eau souterraine superficielle et une eau andésitique profonde.

d'un outil puissant, pour reconstituer les processus hydrologiques profonds actifs dans un système géothermal au premier stade de l'exploration lorsqu'on peut prélever et analyser seulement les eaux de surface.

L'eau souterraine géothermale de forte température se refroidit en montant à la surface par conduction, mélange et ébullition. Chacun de ces processus est tracé séparément par la composition isotopique (chimique). Le processus d'ébullition peut être facilement suivi à partir d'un changement de la composition isotopique.

Perte de chaleur par conduction. Au cours de la remontée de l'eau liquide accompagnée de perte de chaleur par conduction la composition en hydrogène ne change pas puisqu'il n'y a pas d'autre matériau contenant de l'hydrogène. La composition isotopique en oxygène peut changer doucement du fait de l'interaction eau-roche avec des roches contenant de l'oxygène (par ex. carbonate, sulfate) à une température bien inférieure à 220°C. Le refroidissement conductif est supposé important pour les sources avec des débits de moins de 1 L/sec.

Mélange avec de l'eau froide. Un apport d'eau froide peut être identifié par une composition isotopique située le long de la droite météorique.

Ceci est très courant dans les systèmes de sources chaudes avant ou après l'ébullition. L'origine peut être des eaux souterraines de grande profondeur locales ou lointaines (jusqu'à 100 km).

L'ébullition et la perte de vapeur sont les processus de refroidissement les plus importants dans les systèmes géothermique à haute température et large surface d'écoulement. La perte de chaleur est plus forte que par conduction, et du fait de la précipitation de minéraux peut colmater les circuits d'écoulement vis-à-vis de l'apport d'eau souterraine froide.

Pour le calcul de l'effet de la séparation en une seule étape pour une eau de source à 100°C nous supposons une température de l'eau du réservoir de 260°C et des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ respectivement de -5‰ et -40‰. En considérant le tableau 6.1 on déduit que $1000 \times \ln \alpha_{100^\circ\text{C}}$ égale 5,24 et 27,8 respectivement pour les isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène.

L'enthalpie et les bilans isotopiques sont déterminés de la même façon que pour l' Eq. 3.3 par:

$$H_{1260^\circ\text{C}}^* = x_{\text{vap}} H_{1100^\circ\text{C}}^* + (1 - x_{\text{vap}}) H_{1100^\circ\text{C}}^*$$

$$\delta_{1260^\circ\text{C}} = x_{\text{vap}} \delta_{1100^\circ\text{C}} + (1 - x_{\text{vap}}) \delta_{1100^\circ\text{C}}$$

On calcule la fraction de vapeur x_{vap} à la surface en combinant les équations de bilan isotopique avec les équations obtenues plus tôt et on obtient

$$\delta_{\text{liq}}(100^\circ\text{C}) = \delta_{\text{liq}}(260^\circ\text{C}) + x_{\text{vap}} \ln \alpha \quad (\times 1000\text{‰}) \quad (6.7)$$

A partir de la valeur de x_{vap} et $\ln \alpha$ nous obtenons respectivement $\delta^{18}\text{O}_{\text{liq}}(100^\circ\text{C})$ et $\delta^2\text{H}_{\text{liq}}(100^\circ\text{C}) = -3,33\text{‰}$ ($\equiv -0,00333$) et $-31,3\text{‰}$ ($\equiv -0,0313$).

6.2.3. TECHNIQUES ISOTOPIQUES POUR LES ETUDES DE RE-INJECTION

La composition chimique des eaux usées produites en grande quantité par les centrales géothermiques est telle (fortes concentrations en ammoniac, acide borique et sulfures) qu'il n'est pas possible de les rejeter dans les rivières. Le problème de l'élimination de ces effluents polluants a été résolu en ré injectant l'eau usée dans le sous-sol sur des zones appropriées du champ géothermique. Ceci peut également servir à la recharge artificielle du champ. Elle compense en partie la

chute de pression du réservoir engendrée par un bilan négatif entre l'eau souterraine exploitée et la recharge naturelle souvent limitée.

De manière à éviter d'éventuels effets négatifs irréversibles, quelques essais doivent être effectués avant de commencer la réinjection complète. Indépendamment des isotopes radioactifs les isotopes stables de l'oxygène et de l'hydrogène sont appropriés pour tracer quantitativement le parcours souterrain de l'eau usée réinjectée dans le champ géothermique. [252].

La vapeur de la turbine est partiellement condensée dans les tours de refroidissement mais une partie considérable est perdue dans l'atmosphère. Au cours de ce processus l'eau résiduelle est enrichie en isotopes lourds ^2H et ^{18}O . Comme la composition isotopique de l'eau injectée est différente de celle de l'eau souterraine locale le système peut être systématiquement contrôlé pendant le test de réinjection.

Les compositions isotopiques de l'eau souterraine non influencée variant au cours du temps du fait des contributions variables des sources de vapeur (niveau de condensation, niveau à deux phases) et de la redistribution du fluide sur la zone. Dans les secteurs non exploités auparavant, l'effet isotopique de la réinjection est masqué par l'évolution temporelle naturelle de $\delta^{18}\text{O}$ vers des valeurs plus négatives, et du rapport gaz/vapeur (= *saturation en vapeur G/S*) vers des valeurs plus élevées [253].

Les compositions isotopiques de l'autre composant, l'eau usée injectée, est également variable (perte de masse dans les tours de refroidissement et fractionnement isotopique du à la ré évaporation partielle de l'eau réinjectée). Dans une situation aussi complexe on obtiendra probablement des données qui ne s'ajustent pas sur une simple droite de mélange (Fig. 6.15).

^2H est le paramètre le moins affecté par le fractionnement (le facteur de fractionnement α est voisin de 1 aux températures d'ébullition près de 220°C), par les différentes sortes d'interaction eau roche, ou par le déplacement du fluide. En conséquence, les valeurs $\delta^2\text{H}$ permettent d'évaluer la contribution relative de la vapeur originelle et de celle provenant de l'injection. Elles tracent aussi le cheminement de la vapeur produite par l'eau injectée et la contribution relative de cette vapeur à la production [25].

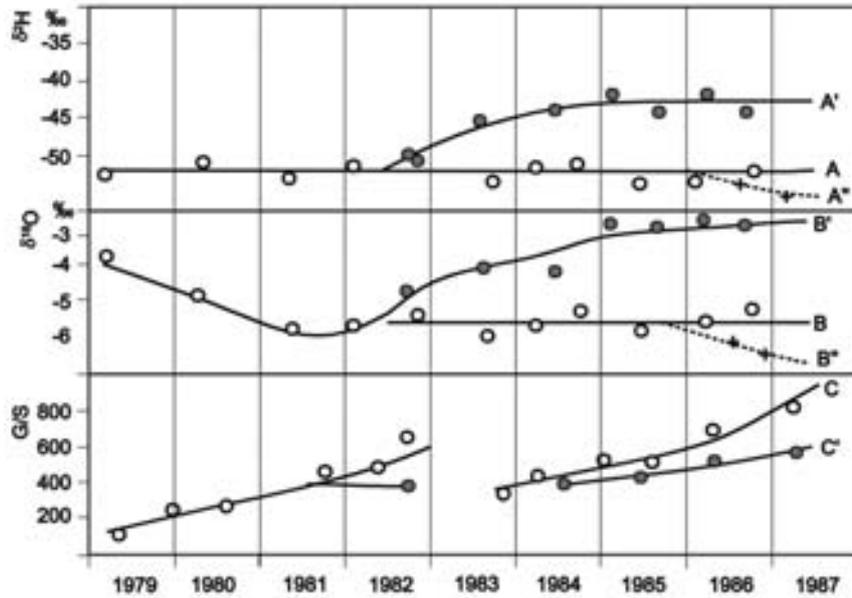


Fig. 6.15. Variations temporelles et induites par la réinjection de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ ainsi que du rapport G/V. Les droites A, B et C (cercles creux) représentent la variation dans les puits non affectés par la réinjection. Les droites A', B' et C' (cercles pleins) représentent la variation provoquée par le refroidissement.

D'Amore et al. [254] ont étudié les phénomènes suivant dans un réservoir:

- (1) Mélange de vapeur originelle avec la vapeur réinjectée, et le fractionnement isotopique au

cours de la production de vapeur à partir de l'eau réinjectée;

- (2) Les effets de la redistribution des fluides (déplacement), où des gradients de la composition isotopique et du rapport gaz/vapeur existent;
- (3) Refroidissement de la matrice rocheuse.

Tous ces processus doivent être pris en compte lorsqu'on estime la proportion d'eau injectée dans les puits voisins. En fonction du nombre de mesures disponibles, les diagrammes $\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}$ et gaz/vapeur/ $\delta^2\text{H}$ peuvent permettre un calcul quantitatif de la contribution des vapeurs issues de différentes sources et une estimation des éventuels effets du refroidissement dans le réservoir.

Etudes de cas: Champ de Larderello; Italie

La variation temporelle des compositions isotopiques et du rapport gaz/vapeur à Larderello au cours de trois expériences de réinjection est indiquée sur la Fig. 6.16. Ces expérimentations fournissent des lignes de mélange pour les valeurs $\delta^2\text{H}$ et $\delta^{18}\text{O}$ de l'eau initiale et de la vapeur extraite à partir du condensat réinjecté (Fig. 6.17).

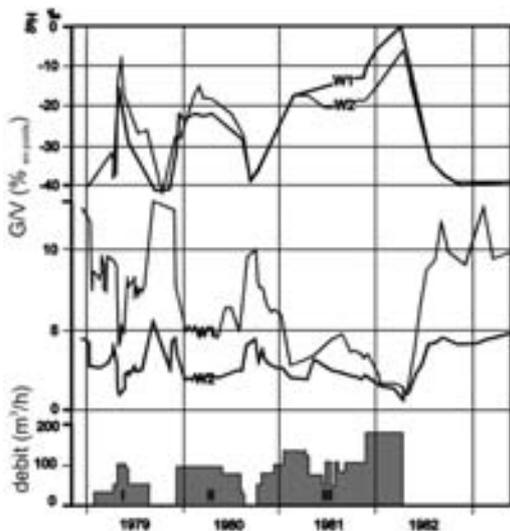


Fig. 6.16. Variation temporelle de $\delta^2\text{H}$ et $\delta^{18}\text{O}$ ainsi que le rapport gaz/vapeur suivis dans deux puits W1 et W2 de la zone centrale pendant et après les tests de réinjection. Les valeurs non perturbées avant l'injection et le faible taux d'eau injectée sont indiqués. I, II et III se rapportent aux trois périodes de réinjection.

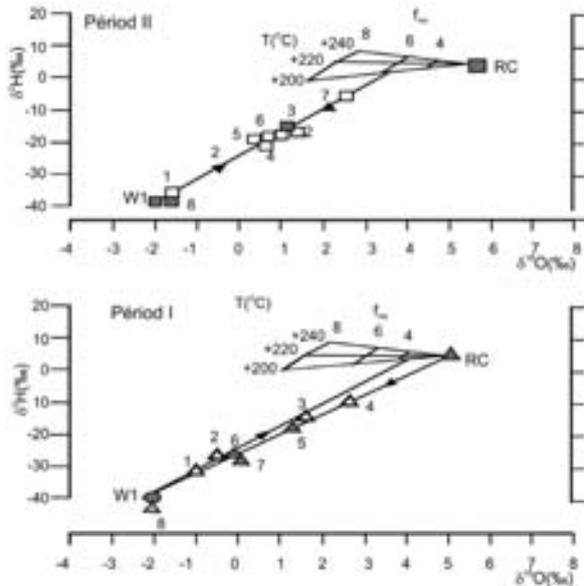


Fig. 6.17. Variation de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ du fluide pompé sur le puits W1 au cours de trois périodes de tests successifs montrés sur la Fig. 6.16 pour le puits RC (zone centrale). Les différentes compositions isotopiques des eaux étudiées sont reportées avec le schéma isotopique théorique de la vapeur produite par l'eau réinjectée en supposant une séparation continue de la vapeur en profondeur:

$$\delta_{\text{vap}} = \delta_{\text{init}} + \{(1-f_{\text{res}})^{\alpha-1} - 1\}$$

Dans la mesure où la température réelle d'évaporation et la fraction d'eau résiduelle sont inconnues, les calculs ont été faits pour trois températures et trois fractions f_{res} différentes, d'eau résiduelle liquide après ébullition. Les nombres successifs indiquent l'ordre chronologique d'échantillonnage au cours du test (symboles vides) et après le test (symboles pleins).

6.2.4. VARIABILITÉ DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE DANS LE FLUIDE GÉOTHERMAL

Dans n'importe quel champ géothermique, la composition isotopique de l'eau qui s'écoule et/ou de la vapeur varie localement. L'eau de pluie qui s'est infiltrée dans les roches perméables, l'eau des sources et les eaux souterraines pompées dans les puits ont généralement une origine météorique. Le long de l'écoulement souterrain dans un champ géothermique, $\delta^{18}\text{O}$ peut augmenter du fait d'un échange progressif lorsqu'on s'éloigne de la zone de recharge. Des différences dans les compositions isotopiques à différents endroits du champ géothermique de Larderello ont été inter-

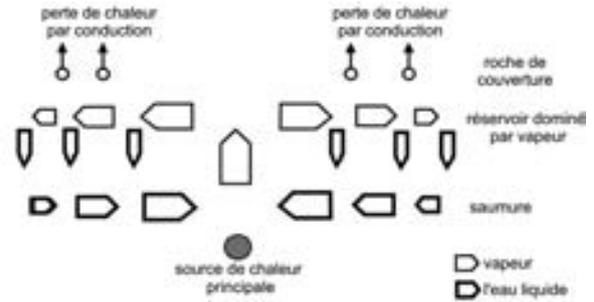


Fig. 6.18. Mouvement latéral de vapeur et condensation dans des systèmes géothermiques à vapeur dominante.

prétées de cette manière pour un écoulement latéral de vapeur depuis les zones d'ébullition au centre (points d'écoulement vertical) vers les bords du système avant le début de l'exploitation.

La Fig. 6.18 montre un schéma du mouvement latéral de la vapeur et de sa condensation dans les systèmes à vapeur dominante. Pendant cet écoulement latéral une condensation partielle intervient, ainsi qu'une perte de chaleur par conduction au niveau de la surface. Les gaz se concentrent dans la vapeur résiduelle, tandis que les sels volatils sont lentement déplacés dans le condensat. (H_3BO_3 , HCl). Ce processus est modélisé comme une condensation de Rayleigh suivant l'équation:

$$c_{\text{vap}} = c_{\text{init}} \left(\frac{r_{\text{vap}}}{r_{\text{init}}} \right)^{\frac{1}{k-1}} \quad (6.7)$$

Où $c_{\text{vap}}/c_{\text{init}}$ est le rapport de concentration d'un composant vapeur à sa concentration originelle en tout point, et $r_{\text{vap}}/r_{\text{init}}$ le rapport des fractions correspondantes de vapeur condensée. k est le coefficient de distribution du composant entre la vapeur et l'eau ($c_{\text{vap}}/c_{\text{liq}}$).

Pour $\delta^{18}\text{O}$ l'équation de condensation peut s'exprimer ainsi:

$$\delta_{\text{vap}} - \delta_{\text{liq}} = \left[\left(\frac{r_{\text{vap}}}{r_{\text{liq}}} \right)^{\alpha_{\text{liq-vap}} - 1} - 1 \right] \times 1000\text{‰}$$

La Fig. 6.19 montre le résultat des calculs (Eq. 6.7) pour $k = 0,05$ à 1000. L'amplitude de variation sur le champ géothermique de Larderello, Italie, (-3‰ pour $\delta^{18}\text{O}$, 5 et 3 fois pour les concentrations en CO_2 et NH_3) suggère que le champ pro-

ductif est limité par un excès d'eau liquide et de

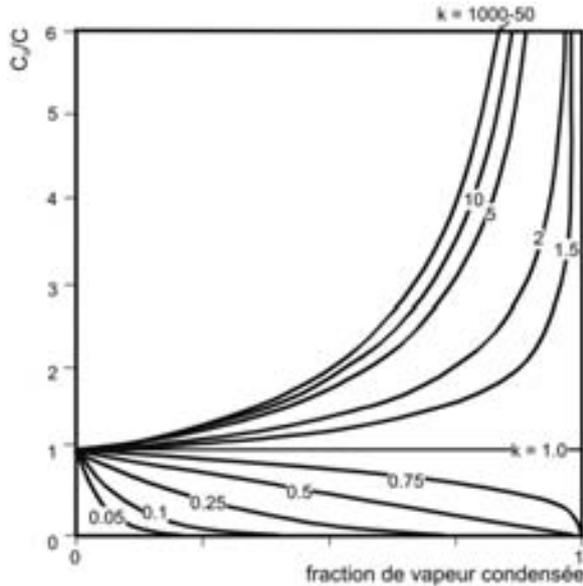


Fig. 6.19. Résultats obtenus à partir de l'équation de condensation de Rayleigh pour k compris entre 0,05 et 1000 sur le champ géothermique de Larderello.

gaz non condensables après que 80% du flux de vapeur originelle se soient condensés. Sur les Geysers, une diminution de 7‰ de $\delta^{18}O$ et un accroissement de 17 fois en CO_2 sont prévisibles pour 95% de condensation.

La Fig. 6.20 montre les profils de concentration observés pour différentes espèces dans la vapeur le long d'un transect à travers la partie nord du

champ de Larderello, loin des zones de recharge.

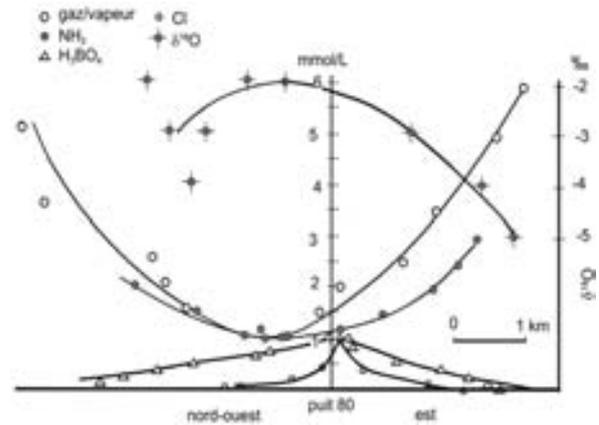


Fig. 6.20. Profil de concentrations de différents éléments de la vapeur, le long d'une section à travers la partie nord du champ de Larderello, loin des zones de recharge.

Elle illustre la perturbation provoquée par l'extraction de l'eau des puits.

Le mélange de l'eau géothermale ascendante avec des proportions variables d'eau souterraine locale, constitue un autre processus fréquent dans les systèmes de sources géothermales. La première sera enrichie en isotopes lourds du fait décalage $\delta^{18}O$ et/ou de la perte de vapeur, comme décrit précédemment. Un processus supplémentaire provoquant des modifications isotopiques est mis en jeu artificiellement par la réinjection d'eau usée issue d'une centrale géothermique (partie 6.2.3).

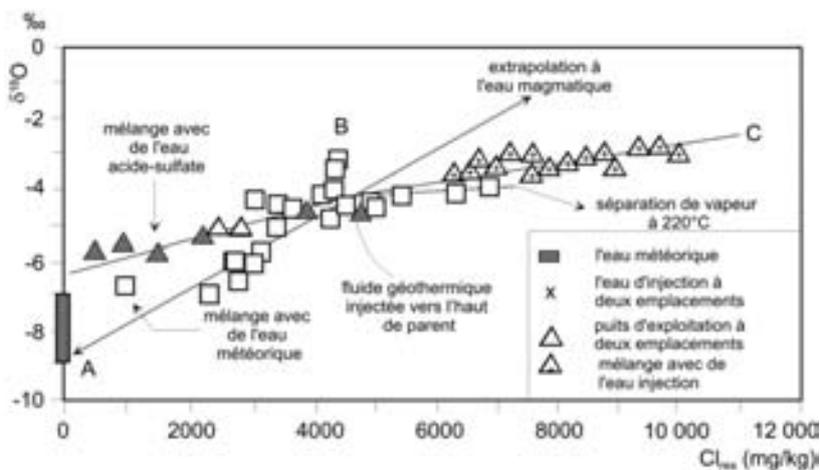


Fig. 6.21. Relation chlorure/ $\delta^{18}O$ de l'eau géothermale reflétant un apport d'eau « mère » ascendante (près de B), la dilution et la séparation de vapeur avant l'exploitation du champ géothermique des Geysers. L'eau « mère » est à l'origine un mélange d'eau météorique (présence de 3H décelable) et d'eaux magmatiques (droite de tendance AB: $\delta^{18}O = 8,16 \times 10^{-4} Cl - 7,9$). Au cours de l'exploitation un mélange entre des fluides géothermiques, de l'eau injectée (droite de tendance BC: $\delta^{18}O = 3 \times 10^{-4} Cl - 5,8$), et des fluides sulfaté acide, se produit.

Une variation de la composition isotopique de la vapeur au cours du temps s'observe dans les champs géothermiques exploités, principalement du fait de la réinjection. Elle peut, cependant, être aussi provoquée par le mode de production du fluide. Comme dans les champs géothermiques on observe de fortes variations spatiales de la composition isotopique, l'extension de la zone concernée par la production de vapeur peut produire le même effet.

La relation $\delta^{18}\text{O}/\text{Cl}$ sur les eaux du champ de Palinpinon, Philippines (Fig. 6.21) après plusieurs années d'exploitation reflète les processus de mélange entre l'eau météorique et de l'eau sulfatée-acide, dus à la réinjection.

Au cours de la foration dans les parties exploitées et les parties non exploitées antérieurement sur le champ géothermique des geysers, la chimie des vapeurs a été contrôlée dans six nouveaux puits à différentes profondeurs jusqu'à 2000 m. Des échantillons ont été prélevés au niveau des arrivées de vapeur sur des zones de fractures non connectées. Une zonation verticale des compositions chimiques et isotopiques a été trouvée (Fig. 6.22).

Dans le bref intervalle de la première arrivée de vapeur, à la fois $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ étaient plus négatifs que pour les puits productifs voisins. Le rapport gaz/vapeur et la température ont été mesurés sur

la tête de puits. La fraction molaire de vapeur a été calculée à partir des analyses chimiques de gaz [255]. Le rapport gaz/vapeur était au moins un ordre de grandeur plus fort que celui des fluides normalement fournis par les puits de production. La température calculée était $< 200^\circ\text{C}$, tandis que la fraction molaire de vapeur était voisine de 100%, indiquant une saturation liquide extrêmement faible. Les gaz réactifs sont en équilibre chimique à une température relativement basse. Cette observation a été interprétée comme un chapeau de gaz local.

Plus loin en dessous des arrivées de vapeur, tous les paramètres varient très régulièrement: $\delta^{18}\text{O}$ se déplace vers des valeurs moins négatives, les rapports gaz/vapeur décroissent fortement et les températures calculées augmentent. La fraction molaire de vapeur chute à près de zéro, ce qui correspond à une saturation en liquide de Presque 100%. La présence d'eau liquide dans la matrice rocheuse à une température pouvant atteindre 250°C est interprétée comme un niveau de condensation. D'après la composition isotopique de la vapeur du chapeau de gaz et de celle du niveau de condensation, la séparation de la vapeur intervient à environ 200°C . En dessous de ce niveau des fluides de caractéristiques différentes correspondent à un réservoir à deux phases typique: (i) un rapport gaz/vapeur plus de trois fois la valeur observée pour le niveau de condensation,

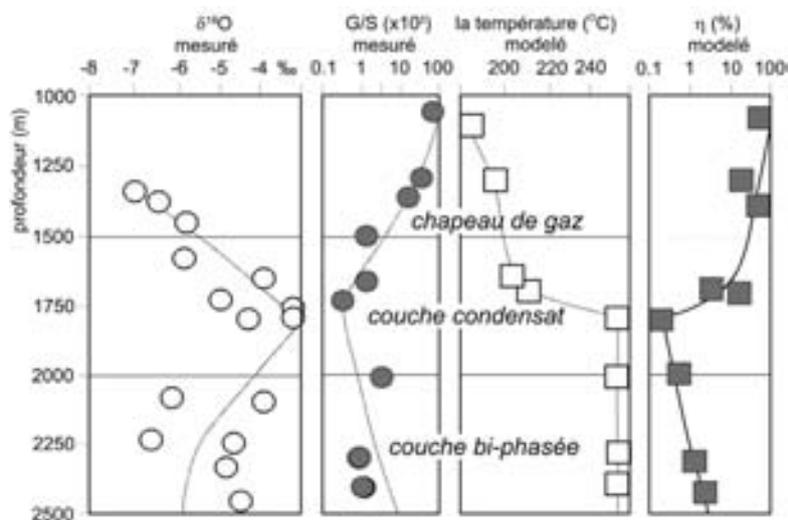


Fig. 6.22. Distributions verticales mesurées et calculées de $\delta^{18}\text{O}$, du rapport gaz/vapeur, de la température T et de la fraction molaire de vapeur relative η sur le champ géothermique des Geysers.

(ii) une fraction molaire de vapeur plus forte indiquant une saturation liquide qui provient d'un mélange entre le niveau à deux phases et le niveau de condensation. La composition isotopique correspond à celle de l'eau météorique locale.

D'Amore et Truesdell [250] ont émis l'hypothèse de différentes sources de fluides à différentes profondeurs qui peuvent participer dans différentes proportions, en fonction du temps, à la production totale. Habituellement le chapeau de gaz s'épuise

rapidement. Comme la contribution du niveau de condensation décroît dans les nouveaux puits de la zone déjà en exploitation, le réservoir à deux phases devient progressivement le niveau productif le plus important. La variation temporelle des compositions isotopiques de la vapeur des puits situés dans la partie sud est du champ géothermique des Geysers est interprétée comme le résultat d'une modification de la contribution de fluide issu d'un mélange de différentes sources.

7. CONCEPTION ET INTERPRETATION DES ETUDES ISOTOPIQUES MULTIPLES

Sur la Fig. 3.1 (Chapitre 3) les conditions hydrodynamiques les plus simples, décrites par les modèles "piston" et exponentiel, sont utilisées. Dans la nature les conditions sont généralement plus compliquées. Des eaux récentes peuvent être mélangées avec des eaux très anciennes. La drainance entre aquifères peut provoquer des mélanges d'eaux souterraines d'âge différent. Dans ces conditions les données isotopiques mesurées et modélisées diffèrent souvent. Pour résoudre ce problème on applique des approximations successives en utilisant différents types de modèles (par ex. en appliquant un MULTI programme; [154]). Un ajustement final entre ces deux valeurs ne signifie pas que le modèle reproduit correctement les conditions naturelles [6, 8, 45].

On compte de nombreuses tentatives pour formuler un bon ajustement entre les données isotopiques modélisées et mesurées, afin d'obtenir une bonne approximation de la situation réelle. On peut citer l'exemple de l'enregistrement sur le long terme de la composition en isotope stable de la source Fijeh sur les monts de l'Anti Liban [256]. Même une légère différence indique que le modèle ne peut pas être appliqué. Dans ce cas, l'estimation approximative du temps de résidence moyen est hydrogéologiquement trompeuse.

L'explication proposée pour l'écart entre le modèle et la composition isotopique observée n'est alors pas satisfaisante (Fig. 7.1).

Pour comprendre le système hydrogéologique, deux, ou même davantage de mesures isotopiques indépendantes, associées à des analyses hydrochimiques, sont nécessaires. Le fait est que la fiabilité du modèle n'est pas prouvée par un accord apparent entre le résultat du modèle et les données obtenues. L'exemple ci-dessus démontre qu'un suivi à long terme sur un isotope plutôt que des analyses sur plusieurs isotopes peut témoigner d'un tel désaccord. D'autre part, il peut encore ne pas permettre de comprendre la situation hydrodynamique véritable du système. En conséquence, les études de cas sérieuses en hydrogéologie isotopique comprennent généralement un large spectre de techniques (par ex. ^3H , ^{14}C , ^{36}Cl , ^{85}Kr ; [46, 105, 115, 186]), de manière à décrire une situation hydrodynamique réaliste avec plus d'un composant pour l'eau souterraine. La présence d'eaux souterraines d'âges différents dans le même système hydraulique, nécessite une information indépendante sur différentes échelles de temps. C'est pourquoi les *analyses multi isotopes* sont généralement essentielles. On peut citer l'exemple de la détermination du temps de résidence moyen

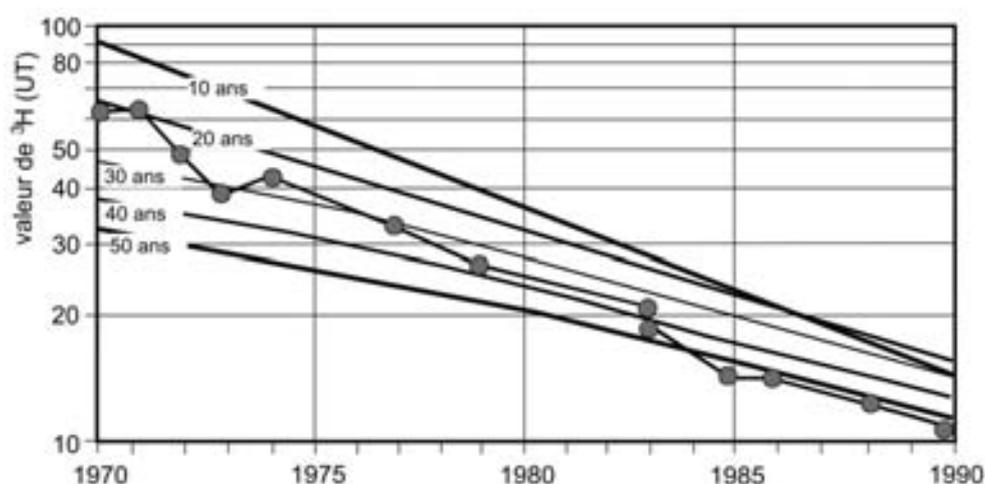


Fig. 7.1 . Evolution dans le temps de la valeur ^3H de l'eau souterraine émergeant de la source Fijeh dans les monts de l'Anti Liban. L'écart entre les valeurs de δ modélisées (droites) et mesurées (cercles) montre que [256] le modèle exponentiel ne peut pas être appliqué pour estimer un temps de résidence moyen qui serait hydrodynamiquement trompeur.

(TRM) d'une eau souterraine récente à l'aide d'un modèle exponentiel ou tout autre modèle à paramètres globaux (partie 3.1.2; Volume VI). En utilisant des analyses ^{14}C et ^3H complémentaires sur les mêmes échantillons, deux inconnues existent — le temps de résidence moyen (TRM) et l'activité ^{14}C initiale (C_{init}). Des séries temporelles fournissent des estimations plus précises et plus fiables. De plus, il est recommandé d'analyser des échantillons du plus grand nombre possible de sites sur le même bassin, de manière à vérifier avec les données du modèle d'interprétation le meilleur ajustement aux données.

Toute étude hydrologique multi isotopes peut donner sa pleine mesure seulement s'il y a un manque d'information hydrogéologique ou si les conditions hydrogéologiques sont très spécifiques. Quand on prépare une telle *étude hydrologique appliquée*, la première question est de savoir si l'on dispose d'assez d'argent et de temps.

Dans le cas d'une *étude scientifique* autant d'analyses chimique et isotopique que possible doivent être réalisées et la durée de l'échantillonnage doit couvrir au moins un cycle hydrologique de 12 mois. Le but est généralement de comprendre l'ensemble du système sans répondre à des questions hydrologiques spécifiques. L'étude multi isotopes la plus détaillée qui a été réalisée sur les grès marneux du Sud de l'Angleterre [186] constitue un des meilleurs exemples. L'objectif était d'évaluer les teneurs en isotopes de l'environnement pour déterminer les données hydrogéologiques. Les résultats ont confirmé que les mesures de l'activité en ^3H et ^{14}C avec la détermination de la composition en isotopes stables du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène donnent pratiquement toutes les informations hydrogéologiques intéressantes que l'on doit attendre des méthodes isotopiques, pourvu que les analyses chimiques soient réalisées.

Les études d'hydrologie isotopique appliquées sont généralement pénalisées par des périodes d'échantillonnage courtes et aussi souvent du fait de ressources financières réduites [46]. D'autre part, les questions intéressantes d'un point de vue hydrogéologique sont souvent bien définies.

Ces contraintes nécessitent une planification serrée comprenant l'acquisition de toute information sur le site à étudier:

L'étendue de la région et la distance séparant les sites d'échantillonnage déterminent la résolution nécessaire pour caractériser l'âge des eaux et l'influence possible de l'effet continental sur $\delta^{18}\text{O}$ (Sect. 5.2.1.1).

La *morphologie* détermine si l'effet d'altitude peut ou non jouer un rôle sur $\delta^{18}\text{O}$ (partie 5.2.1.1), permettant une estimation grossière de la vitesse du traceur dans les eaux souterraines en relation avec la résolution nécessaire pour l'âge des eaux.

Les *sites d'échantillonnage* peuvent être des puits ou des forages. Le taux de pompage et la quantité d'eau souterraine prélevée peuvent être importants pour estimer si de l'eau souterraine de type minier est présente, ce qui peut avoir modifié l'âge ^{14}C de l'eau souterraine (partie 5.1.2.3). Dans le cas des sources la variation du débit au cours du cycle hydrologique peut permettre de décider si un échantillonnage ponctuel est suffisant ou si on doit échantillonner et analyser sur de courtes périodes (par ex. mois ou semaines).

La *situation hydrogéologique* de la région étudiée (sédiments non consolidés, roches fracturées, aquifères libres ou captifs, systèmes aquifères multicouches) permet d'estimer l'ordre de grandeur de l'âge des eaux souterraines, combien on peut avoir d'eaux souterraines différentes et leur âge de manière à décider combien et quels isotopes il va falloir analyser.

Les conditions hydrodynamiques sont traduites par la surface piézométrique des nappes souterraines; elles permettent des estimations fiables de la vitesse du traceur et des directions d'écoulement. A partir de là, la distance minimum et maximum entre les sites d'échantillonnage peut être déterminée.

Les conditions paléohydrologiques de l'étude sont importantes pour établir la distribution spatiale des points d'échantillonnage, et ceci pour savoir si des conditions hydrodynamiques en régime permanent ou non permanent doivent être considérées pour l'interprétation des datations isotopiques [46].

L'hydrochimie de la ressource en eau souterraine est importante pour déterminer si les analyses hydrochimiques sont indispensables pour la correction des compositions isotopiques (^{14}C , ^{13}C)

(Volume I; [1]), de manière à corriger et calibrer l'échelle de temps des eaux souterraines.

Un échantillonnage et un programme analytique optimum, reposant sur cette information et les données hydrogéologiques, doivent être établis.

Les principaux objectifs sont de déterminer:

(1) *L'âge de l'eau souterraine* lorsque la connaissance des âges relatifs de l'eau est suffisante pour vérifier et calibrer les résultats du modèle hydrodynamique. Les vitesses du traceur, les taux de recharge, les paramètres régionaux de l'aquifère (perméabilité, porosité totale) proportions des mélanges, ou éléments du bilan des eaux souterraines peuvent être obtenus à partir des âges ^{14}C déterminés sur le CID. L'information paléoclimatique utilisée pour la calibration du modèle numérique nécessite des âges absolus. Il faut alors estimer l'activité initiale ^{14}C et réaliser

une analyse chimique complète de manière à vérifier et corriger si nécessaire des modifications secondaires de la composition isotopique. Ceci doit aussi être fait si on doit vérifier la vulnérabilité à la pollution d'un aquifère.

(2) *L'origine de l'eau souterraine*, permettant si possible de faire des calculs de bilan de mélange, pour localiser les aires de recharge ou déterminer et séparer les composants de l'eau souterraine.

En comparant les coûts estimés de l'échantillonnage et des analyses, et si possible de l'interprétation des données, un *programme multi isotope* optimal peut être établi. Sa qualité déterminera en fin de compte l'intérêt hydrogéologique de la contribution des isotopes.

REFERENCES

- [1] CLARK, I.D.,FRITZ, P., Environmental Isotopes in Hydrogeology, Lewis Publishers, New York (1997) 328 pp.
- [2] DAVIS, S.N., DEWIEST, R.M., Hydrogeology, J. Wiley, New York, London, Sydney (1966) 463 pp.
- [3] SEILER, K.P., RODRÍGUEZ, C.O., “Geological and hydraulic boundary conditions for the interpretation of isotope data”, Proc. Interamerican Symp. on Isotope Hydrology, Fondo Colombiano de Investigaciones Cientificas y Proyectos Especiales, Bogota (1980) 43–59.
- [4] TÓTH, J., A theoretical analysis of groundwater flow in small drainage basins, J. Geophys. Res. **68** (1963) 4795–4812.
- [5] GEYH, M.A., BACKHAUS, G., ANDRES, G., RUDOLPH, R., RATH, H.K., “Isotope study on the Keuper sandstone aquifer with a leaky cover layer”, Isotope Hydrology 1983, IAEA, Vienna (1984) 499–513.
- [6] MALOSZEWSKI, P., ZUBER, A., Principles and practice of calibration and validation of mathematical models for the interpretation of environmental tracer in aquifers, Adv. Water Resour. **16** (1993) 173–190.
- [7] MALOSZEWSKI, P., ZUBER, A., “Lumped parameter models for the interpretation of environmental tracer data”, Manual on Mathematical Models in Isotope Hydrology, IAEA, Vienna (1996) 9–58.
- [8] MALOSZEWSKI, P., ZUBER, A., Discussion: A general lumped parameter model for the interpretation of tracer data and transit time calculation in hydrologic systems, J. Hydrol. **179** (1996) 1–21), Comments: J. Hydrol. **204** (1998) 297–300.
- [9] ZUBER, A., “Mathematical models for the interpretation of environmental radioisotopes in groundwater systems”, Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol. 2, (FRITZ, P., FONTES, J.Ch., Eds), Elsevier, Amsterdam (1986) 1–59.
- [10] DREYBROTH, W., Processes in Karst Systems, Springer, Heidelberg (1988) 288 pp.
- [11] MICHEL, G., STRUCKMEIER, W., The Cretaceous Basin of Münster — a regional groundwater system in response to multiple impacts (water supply, spas, deep mining), Mem. 18th IAH Congr., Cambridge (1985) 150–159.
- [12] GEYH, M.A., SCHLEICHER, H., Absolute Age Determination. Physical and Chemical Dating Methods and Their Application, Springer, Berlin Heidelberg New York (1990) 503 pp.
- [13] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Stable Isotope Hydrology: Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle (GAT, J., GONFIANTINI, R., Eds), Technical Report Series No 210, IAEA, Vienna (1981) 337 pp.
- [14] BEHRENS, H., MOSER, H., OERTER, H., RAUERT, W., STICHLER, W., AMBACH, W., KIRCHLECHNER, P., “Models for the runoff of a glaciated catchment area using measurements of environmental isotope contents”, Isotope Hydrology 1978, Vol. II, IAEA, Vienna (1979) 829–845.
- [15] MOSER, H., RAUERT, W. (Eds), Isotopenmethoden in der Hydrologie, Borntraeger, Berlin Stuttgart (1980) 400 pp.
- [16] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology, Technical Report Series No 91 (1983) 456 pp.
- [17] MAZOR, E., Applied Chemical and Isotopic Groundwater Hydrology, John Wiley, New York (1991) 274 pp.
- [18] HEATON, T.H.E., Sources of the nitrate in phreatic groundwater in the western Kalahari, J. Hydrol. **67** (1984) 249–259.
- [19] HEATON, T.H.E., Isotopic study of nitrogen pollution in the hydrosphere and atmosphere: a review, Chem. Geology (Isot. Geosci. Sect.) **59** (1986) 87–102.
- [20] KROUSE, H. R., “Sulphur isotopes in our environment”, Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol. I, The Terrestrial Environment (FRITZ, P., FONTES, J.C., Eds), Elsevier, Amsterdam (1980) 435–471.
- [21] EGGENKAMP, H.G.M., The geochemistry of Chlorine isotopes, Geologica Ultraiectina, Mededelingen van de Faculteit Aardwetenschappen, Rijksuniversiteit Utrecht (1994) 116 pp.

- [22] FRAPE, S.K., BRYANT, G., BLOMQUIST, R., RUSKEENIEMI, T., “Evidence from stable chlorine isotopes for multiple sources of chlorine in groundwaters from crystalline shield environments”, *Isotopes in Water Resources Management Vol. I*, IAEA, Vienna (1995) 19–30.
- [23] YURTSEVER, Y., PAYNE, B.R., “Application of environmental isotopes to groundwater investigations in Qatar”, *Isotope Hydrology 1978*, Vol. II, IAEA, Vienna (1979) 465–490.
- [24] PLUMMER, L.N., PRESTEMON, E.C. AND PARKHURST, D.L., An interactive code (NETPATH) for modeling Net Geochemical Reactions along a Flow Path, Version 2.0, Water-Resources Investigation Report, 94-4169, U.S. Geol. Survey, Reston (1994) 227 pp.
- [25] GISLASON, S.R., EUGSTER, H.P., Meteoric water-basalt interactions, II: A field study in N.E. Iceland. *Geochim. Cosmochim. Acta* **51** (1987) 2841–2855.
- [26] EDMUNDS, W.M., COOK, J.M., DARLING, W.G., KINNIBURGH, D.G., MILES, D.L., BATH, A.H., MORGAN-JONES, M., ANDREWS, J.N., Baseline geochemical conditions in the Chalk aquifer, Berkshire, UK: a basis for groundwater quality management, *Appl. Geochem.* **2** (1987) 251–274.
- [27] MARIOTTI, A., LANDREAU, A., SIMON, B., ¹⁵N isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: Application to the chalk aquifer of northern France, *Geochim. Cosmochim. Acta* **52** (1988) 1869–1878.
- [28] DREVER, J.I., *The Geochemistry of Natural Waters* (3rd Edition), Prentice Hall, N.J. (1997) 436 pp.
- [29] GRINDROD, P., The impact of colloids on the migration and dispersal of radionuclides within fractured rock, *J. Contaminant Hydrol.*, **13** (1993) 167–181.
- [30] DEGUELDRE, C., PFEIFFER, H.R., ALEXANDER, W., WEHRLI, B., BREUTSCH, R., Colloid properties in granitic groundwater systems, I: Sampling and characterisation, *Appl. Geochem.* **11** (1996) 677–695.
- [31] STAGG, K.A., KLEINERT, U., TELLAM, J.H., LLOYD, J.W., “Colloidal populations in urban and rural groundwaters, UK”, *Groundwater in the Urban Environment*, Vol. I (CHILTON, P.J., Ed.), Problems, Processes and Management Balkema, Rotterdam (1997) 187–192.
- [32] ANDREWS, J.N., “Noble gases and radioelements in groundwaters”, *Applied Groundwater Hydrology: A British Perspective* (DOWNING, R.A., WILKINSON, W.B., Eds), Clarendon Press, Oxford (1991) 243–265.
- [33] ANDREWS, J.N., “Mechanisms for noble gas dissolution by groundwaters”, *Isotopes of Noble Gases as Tracers in Environmental Studies*, IAEA, Vienna (1992) 87–110.
- [34] STUTE, M., DEAK, M., Environmental isotopic study (¹⁴C, ¹³C, ¹⁸O, D, noble gases) on deep groundwater circulation systems in Hungary with reference to paleoclimate, *Radiocarbon* **31** 3 (1989) 902–918.
- [35] SUCKOW, A., SONNTAG, C., “The influence of salt on the noble gas geothermometer”, *Isotopic Techniques in the Study of Past and Current Environmental Changes in the Hydrosphere and the Atmosphere*, IAEA, Vienna (1993) 307–318.
- [36] DEÁK, J., STUTE, M., RUDOLPH, J., SONNTAG, C., “Determination of the flow regime of Quaternary and Pleistocene layers in the Great Hungarian Plain (Hungary) by D, ¹⁸O, ¹⁴C and noble gas measurements”, *Isotope Techniques in Water Resources Development*, IAEA, Vienna (1987) 335–350.
- [37] LEHMANN, B.E., LOOSLI, H.H., RAUBER, D., THONNARD, N., WILLIS, R.D., ⁸¹Kr and ⁸⁵Kr in groundwater, Milk River aquifer, Alberta, Canada, *Appl. Geochem.* **6** (1991) 419–423.
- [38] COOK, P.G., SOLOMON, D.K., Recent advances in dating young groundwater: chlorofluorocarbons, ³H/³He and ⁸⁵Kr, *J. Hydrol.* **191** (1997) 245–265.
- [39] BUSENBERG, E., PLUMMER, L. N., The use of chlorofluorocarbons (CCl₃F and CCl₂F₂) as hydrologic tracers and age-dating tools: the alluvium and terrace system of central Oklahoma, *Water Resour. Res.*, **28** (1992) 2257–2283.
- [40] TODD, D.K., *Groundwater Hydrology*, Wiley, New York (1959) 336 pp.
- [41] DÜRBAUM, H.J., “Der Durchlässigkeitsbeiwert von Lockergesteinen und seine Bestimmung”, *Lehrbuch der angewandten Geologie*, Vol. 2 (2), (BENTZ, A., MARTINI, H.J., Eds), Ferdinand-Enke Verlag, Stuttgart (1969) 1474–1513.
- [42] GEYH, M.A., MICHEL, G., Isotopen- und hydrochemische Betrachtungen über die Süßwasser/Salzwasser-Zone am Nordostrand des Münsterländer Beckens, *Z. Dtsch. Geol. Ges.* **132** (1981) 597–611.
- [43] VOGEL, J.C., “Carbon-14 dating of groundwater”, *Isotope Hydrology 1970*, IAEA, Vienna (1970) 225–240.

- [44] ADAR, E.M., “Quantitative evaluation on flow systems groundwater recharge and transmissivities using environmental tracers”, *Manual on Mathematical Models in Isotope Hydrogeology*, IAEA-TECDOC-910, IAEA, Vienna (1996) 113–154.
- [45] ORESKES, N., SHRADER-FRECHETTE, K., BELITZ, K., Verification, validation, and confirmation of numerical models in the earth sciences, *Science* **263** (1994) 641–646.
- [46] VERHAGEN, B.Th., GEYH, M.A., FRÖHLICH, K., WIRTH, K., *Isotope Hydrological Methods for the Quantitative Evaluation of Ground Water Resources in Arid and Semi-arid Areas: Development of a Methodology*, Ministry of Economic Cooperation, Bonn (1991) 164 pp.
- [47] FRITZ, P., CHERRY J.A., WEYER R.V., SKLASH M.G., “Runoff analyses using environmental isotopes and major ions”, *Interpretation of Environmental Isotope and Hydrochemical Data in Groundwater Hydrology*, IAEA, Vienna (1976) 111–130.
- [48] CLARK, L., *The Field Guide to Water Wells and Boreholes*, Open University Press, Milton Keynes and Halsted Press, John Wiley and Sons, New York, Toronto (1988) 155 pp.
- [49] UNITED NATIONS EDUCATIONAL, SCIENTIFIC AND CULTURAL ORGANIZATION, WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION, *International Glossary of Hydrology*, WMO/OMM/BMO, Geneva, No. 12 (1998) 343 pp.
- [50] BATES, R.L., JACKSON, J.A. (Eds), *Glossary of Geology* (2nd edition), American Geological Institute, Falls Church, Virginia (1980) 751 pp.
- [51] GEYH, M.A., “The paleohydrology of the eastern Mediterranean”, *Late Quaternary Chronology and Paleoclimates of the Eastern Mediterranean* (BAR-YOSEF, O., KRA, R.S., Eds), *Radiocarbon*, Tuscon (1994) 131–145.
- [52] GEYH, M.A., BENDER, H., RAJAB, R., WAGNER, W., “Application of ^{14}C -groundwater dating to non-steady systems”, *Application of Tracers in Arid Zone Hydrology* (ADAR, E.M., LEIBUNDGUT, CH., Eds), IAHS Press, Wallingford, Oxfordshire, IAHS Publ. No. 232 (1995) 225–234.
- [53] BURDON, D.J., Flow of fossil groundwater, *Q. J. Eng. Geol.*, **10** (1977) 97–124.
- [54] GEYH, M.A., BACKHAUS, G., “Hydrodynamic aspects of carbon-14 groundwater dating”, *Isotope Hydrology 1978 Vol. II*, IAEA, Vienna (1979) 631–643.
- [55] O’NEIL, J.R., “Preservation of H, C, and O isotopic ratios in the low temperature environment”, *Stable Isotope Geochemistry of Low Temperature Processes* (Kyser, T.K., Ed.), *Mineral. Soc. Canada Short Course* **13** (1987) 85–128.
- [56] HÜBNER, H., “Isotope effects of nitrogen in the soil and biosphere”, *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry Vol. II* (FRITZ, P., FONTES, J.CH., Eds), Elsevier, Amsterdam (1986) 361–425.
- [57] JOHNSTON, C.D., *Water and Solute Movement in Deeply Weathered Lateritic Soil Profiles Near Collie Western Australia*, M. Sc. Thesis, Dept Soil Science and Plant Nutrition, Univ. Western Australia (1988).
- [58] MOOK, W.G., “Carbon-14 in hydrogeological studies”, *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol. I*, (FRITZ, P., FONTES, J.CH., Eds), Elsevier, Amsterdam (1980) 49–74.
- [59] VOGEL, J.C., EHHALT, D., “The use of the carbon isotopes in groundwater studies”, *Radioisotopes in Hydrology*, IAEA, Vienna (1963) 383–395.
- [60] GEYH, M.A., KANTOR, W., “Zusammenspiel zwischen Isotopenhydrologie und numerischer Strömungsmodellierung am Beispiel der Dübener Heide”, *Proc. 4. GBL-Kolloquium*, 26–28 Nov. 1997, *Ergebnisse und Empfehlungen*, Hannover, GBL-Heft 5 (1998) 111–121.
- [61] GEYH, M.A., KÜNZL, R., Methane in groundwater and its effect on ^{14}C groundwater dating, *J. Hydrol.* **52** (1981) 355–358.
- [62] SCHAEFER, R.W., USDOWSKI, E., “Application of stable carbon and sulfur isotope models to the development of groundwater in a limestone-dolomite-anhydrite-gypsum area”, *Progress in Hydrogeochemistry* (G. MATTHESS, G.F. FRIMMEL, P. HIRSCH, H.D., SCHULZ, H.-E., USDOWSKI, E., Eds), Springer, Berlin (1992) 157–163.
- [63] CHIBA, H., SAKAI H., Oxygen isotope exchange rate between dissolved sulfate and water at hydrothermal temperatures, *Geochim. Cosmochim. Acta* **49** (1985) 993–1000.
- [64] SMEJKAL, V., JETEL, J., Isotopic and geochemical indications of a drainless sulfate lake in the Permo-Carboniferous of the Krkonose-piedmont basin, *Vestnik Ustredniho ustavu geologickeho* **65** (1990) 339–352.

- [65] SMEJKAL V., Isotope geochemistry of the Cypris formation in the Cheb Basin, West Bohemia, I: Sulphur isotopes in sulphates and pyrites, *Vestník Ustředního ústavu geologického* **53** (1978) 3–18.
- [66] PACES, T., “Hydrochemical evolution of saline wastewaters from crystalline rocks of the Bohemian Massif (Czechoslovakia)”, *Saline Water and Gases in Crystalline Rocks* (Fritz, P., Frapce, S.K., Eds), Geol. Assoc. of Canada, Special Paper 33 (1987) 145–156.
- [67] MCNUTT, R.H., “ $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ as indicators for water-rock interactions: applications to brines found in Precambrian age rocks from Canada”, *Saline Water and Gases in Crystalline Rocks*, (Fritz, P., Frapce, S.K., Eds), Geol. Assoc. of Canada, Special Paper 33 (1987) 81–88.
- [68] FRITZ, B., CLAUER, N., SAM, M., “Strontium isotopic data and geochemical calculations as indicators of the origin of saline waters in crystalline rocks”, *Saline Water and Gases in Crystalline Rocks* (Fritz, P., Frapce, S.K., Eds), Special Paper 33, Geol. Assoc. of Canada: 121–126.
- [69] BLACK, J.H., KIPP, K.L., Jr., Movement of tracers through dual porosity media — Experiments and modelling in the Cretaceous Chalk, England, *J. Hydrol.* **62** (1983) 287–312.
- [70] SAXENA, R.K., DRESSIE, Z., “Estimation of groundwater recharge and moisture movement in sandy formations by tracing natural oxygen-18 and injected tritium profiles in the unsaturated zone”, *Isotope Hydrology 1983*, IAEA, Vienna (1984) 139–150.
- [71] ALLISON, G.B., COLIN-KACZALA, C., FILLY, A., FONTES, J.Ch., Measurement of isotopic equilibrium between water, water vapour and soil CO_2 in arid zone soils, *J. Hydrol.* **95** (1987) 131–141.
- [72] DATTA, P.S., GOEL, P.S., RAMA, F.A., SANGAL, S.P., Groundwater recharge in western Uttar Pradesh, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, Vol. LXXVIII (1A) (1973) 1–12.
- [72] MÜNNICH, K.O., “Moisture movement in the unsaturated zone”, *Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology*, Technical Report Series No 91, IAEA, Vienna (1983) 109–118.
- [73] THOMA, G., ESSER, N., SONNTAG, C., WEISS, W., RUDOLPH, J., “New technique of in-situ soil-moisture sampling for environmental isotope analysis applied at Pilot sand dune near Bordeaux — HETP modelling of bomb tritium propagation in the unsaturated and saturated zones”, *Isotope Hydrology 1978*, Vol. II, IAEA, Vienna (1979) 191–204.
- [74] FOSTER, S.S.D., SMITH-CARRINGTON, A., The interpretation of tritium in the chalk unsaturated zone, *J. Hydrol.* **46** (1980) 343–364.
- [75] CARMI, I., GAT, J.R., Estimating the turnover time of groundwater reservoirs by the helium-3/tritium method in the era of declining atmospheric tritium levels: Opportunities and limitations in the time bracket 1990–2000, *Israel J. Earth Sci.* **43** (1992) 249–253.
- [76] OUSMANE, B., FONTES, J.-C., ARANYOSSY, J.-F., JOSEPH, A., “Hydrologie isotopique et hydrochimie des aquifères discontinus de la bande sahélienne et de L’Aïr (Niger)”, *Isotope Hydrology 1983*, IAEA, Vienna (1983) 367–395.
- [77] DINCER, T., AL-MUGRIN, W., ZIMMERMANN, V., Study of the infiltration and recharge through the sand dunes in arid zones with special reference to the stable isotopes and thermo-nuclear tritium, *J. Hydrol.* **23** (1974) 79–109.
- [78] SONNTAG, C., THOMA, G., MÜNNICH, K.O., DINCER, T., KLITZSCH E., “Environmental isotopes in North African groundwaters and the Dahna sand-dune study, Saudi Arabia”, *Arid-Zone Hydrology: Investigations with Isotope Techniques*, IAEA, Vienna (1980) 77–84.
- [79] ALLISON, G.B., BARNES, J.B., HUGHES, M.W., LEANEY, F.W.J., The distribution of deuterium and ^{18}O in dry soils, 2. Experimental, *J. Hydrol.* **64** (1983) 377–397.
- [80] SONNTAG, C., CHRISTMANN, D., MÜNNICH, K.O., “Laboratory and field experiments on infiltration and evaporation of soil water by means of deuterium and oxygen-18”, *Stable and Radioactive Isotopes in the Study of the Unsaturated Zone*, IAEA-TECDOC-357, IAEA, Vienna (1985) 145–160.
- [81] SUKHIJA, B.S., SHAH, C.R., Conformity of groundwater recharge rate by tritium method and mathematical modelling, *J. Hydrol.* **30** (1976) 167–78.
- [82] BEEKMAN, H.E., GIESKE, A., SELAULO, E.T., GRES — groundwater recharge studies in Botswana (1987–1996), *Botswana J. Earth Sci.* **III** (1996) 1–17.
- [83] ZIMMERMANN, U., EHHALT, D., MÜNNICH, K.G., “Soil water movement and evapotranspiration: changes in the isotopic composition of the water”, *Isotopes in Hydrology*, IAEA, Vienna (1967) 567–584.
- [84] BARNES, C.J., ALLISON, G.B., Tracing of water movement in the unsaturated zone using stable isotopes of hydrogen and oxygen, *J. Hydrol.* **100** 1–3 (1988) 143–176.

- [85] BARNES, C.J., ALLISON, G.B., The distribution of deuterium and oxygen-18 in dry soils: 1. Theory, *J. Hydrol.*, **60** (1983) 141–156.
- [86] BARNES, C.J., ALLISON, G.B., The distribution of deuterium and oxygen-18 in dry soils: 3. Theory for non-isothermal water movement. *J. Hydrol.* **74** (1984) 119–135.
- [87] WALKER, G.R., HUGHES, M.W., ALLISON, G.B., BARNES, C.J., The movement of isotopes of water during evaporation from a bare soil surface, *J. Hydrol.* **97** (1988) 181–197.
- [88] BARNES, C.J., WALKER, G.B., The distribution of deuterium and oxygen-18 during unsteady evaporation, *J. Hydrol.* **112** (1989) 55–67.
- [89] FONTES, J.-C., YOUSFI, M., ALLISON, G.B., Estimation of the long term, diffuse groundwater discharge in the Northern Sahara using stable isotope profiles in soil water, *J. Hydrol.* **86** (1986) 315–327.
- [90] ALLISON, G.B., The relationship between ^{18}O and deuterium in water and sand columns undergoing evaporation, *J. Hydrol.* **55** (1982) 163–169.
- [91] MERLIVAT, L., Molecular diffusivities of H_2^{16}O , HDO and H_2^{18}O in gases, *J. Chem. Phys.* **69** (1978) 2864–2871.
- [92] ARANYOSSY, J.F., FILLY, A., TANDIA, A.A., OUSMANE, B., LOUVAT, D., FONTES, J.C., “Estimation du flux d’évaporation sous couvert sableux en climat hyper aride (erg de Bilma, Niger)”, *Isotope Techniques in Water Resources Development*, IAEA, Vienna (1991) 309–324.
- [93] WOODS, P.H., Evaporative discharge of groundwater from the margin of the Great Artesian Basin near Lake Eyre, South Australia, unpubl. PhD Thesis, Flinders University, South Australia (1990).
- [94] ALLISON, G.B., BARNES, J.B., HUGHES, M.W., LEANEY, F.W.J., “The effect of climate and vegetation on oxygen-18 and deuterium profiles in soils”, *Isotope Hydrology 1983*, IAEA, Vienna (1983) 105–123.
- [95] THORBURN, P.J., WALKER, G.R., Variations in stream water uptake by *Eucalyptus camaldulensis* with differing access to stream water, *Oecologia* **100** (1994) 293–301.
- [96] ADAR, E.M., GEV, I., BERLINER, P., ISSAR, A.S., The effect of forestation on a shallow groundwater reservoir in an arid sand dune terrain, *J. Arid Studies* **55** (1995) 259–262.
- [97] DANSGAARD, W., Stable isotopes in precipitation, *Tellus* **16** (1964) 436–468.
- [98] MERLIVAT L., JOUZEL J., Global climatic interpretation of the deuterium-oxygen 18 relationship for precipitation, *J. Geophys. Res.* **84** (1979) 5029–5033.
- [99] GAT, J.R., CARMI, I., Evolution of the isotopic composition of atmospheric waters in the Mediterranean Sea area, *J. Geophys. Res.* **75** (1970) 3039–3048.
- [100] DARLING, W.G., GIZAW, B., ARUSEI, M.K., Lake-groundwater relationships and fluid-rock interaction in the East African Rift Valley: an isotopic study, *J. African Earth Sci.* **22** (1996) 423–431.
- [101] ZUBER, A., On the environmental isotope method for determining the water balance components of some lakes, *J. Hydrol.* **61** (1983) 409–427.
- [102] MOOK, W.G., “Stable carbon and oxygen isotopes of natural waters in the Netherlands”, *Isotope Hydrology 1970*, IAEA, Vienna (1970) 163–190.
- [103] STICHLER, W., HERRMANN, A., “Application of environmental isotope techniques in water balance studies of small basins”, *New Approaches in Water Balance Computations*, IAHS, Hamburg, IAHS-148 (1983) 93–112.
- [104] MOOK, W.G., GROENEVELD, D.J., BROUWEN, A.E., VAN GANSWIJK, A.J., “Analysis of a run-off hydrograph by means of natural ^{18}O ”, *Isotope Techniques in Ground-Water Hydrology*, IAEA, Vienna (1974) 145–153.
- [105] BATH, A.H., EDMUNDS, W.M., ANDREWS, J.N., “Palaeoclimatic trends deduced from the hydrogeochemistry of a Triassic sandstone aquifer, United Kingdom”, *Isotope Hydrology 1978*, Vol. II, IAEA, Vienna (1979) 545–567.
- [106] KATTAN, Z., “Chemical and environmental isotope study of precipitation in Syria: Isotope Field Applications for Groundwater Studies in the Middle East”, IAEA-TECDOC-890, IAEA, Vienna (1996) 185–202.
- [107] SONNTAG, C., THORWEIHE, U., RUDOLF, J., LÖHNERT, E.P., JUNGHANS, C., MÜNNICH, K.O., KLITZSCH, E., EL SHAZLY, E.M., SWAILEM, F.M., Paleoclimatic evidence in apparent ^{14}C ages of Saharian groundwaters, *Radiocarbon* **22** III (1980) 871–878.

- [108] CALF, G.E., HABERMEHL, M.A., “Isotope hydrology and hydrochemistry of the Great Artesian Basin, Australia”, *Isotope Hydrology* 1983, IAEA, Vienna (1984) 397–414.
- [109] HÜBNER, H., KOWSKI, P., HERMICHEN, W.-D., RICHTER, W., SCHÜTZE, H., “Regional and temporal variations of deuterium in the precipitation and atmospheric moisture of Central Europe”, *Isotope Hydrology* 1978, IAEA, Vienna, Vol. 1 (1979) 289–305.
- [110] ROZANSKI, K., Deuterium and Oxygen-18 in European groundwaters — links to atmospheric circulation in the past, *Chem. Geology (Isot. Geosci. Sect.)* **52** (1985) 349–363.
- [111] BERTLEFF, B., STICHLER, W., STOBBER, I., STRAYLE, G., *Geohydraulische und isotopehydrologische Untersuchungen im Mündungsbereich zwischen Donau und Iller*, Abh. geol. Landesamt Baden-Württemberg **11** (1985) 7–44.
- [112] PLÖTHNER, D., GEYH, M.A., $\delta^{18}\text{O}$ values as tracer of artificial groundwater recharge downstream of a reservoir, *Memoires XXII (Part 2)*, IAH, Lausanne (1991) 533–539.
- [113] BUTLER, M.J., VERHAGEN, B.T., “Environmental isotopic tracing of water in the urban environment of Pretoria, South Africa”, *Groundwater in the Urban Environment*, Vol. 1 (CHILTON I, P.J., Ed.), Problems, Processes and Management, Balkema, Rotterdam (1997) 101–106.
- [114] FONTES, J.C., “Chemical and isotopic constraints on ^{14}C dating of groundwater”, *Radiocarbon after Four Decades: An Interdisciplinary Perspective* (TAYLOR, R.E., LONG, A., KRA, R.S., Eds), Springer, New York (1992) 242–275.
- [115] PHILLIPS, F.M., TANSEY, M.K., PEETERS, L.A., An isotopic investigation of groundwater in the central San Juan Basin, New Mexico: carbon 14 dating as a basis from numerical flow modeling, *Water Resour. Res.* **25** (1989) 2259–2273.
- [116] GEYH, M.A., “The ^{14}C time-scale of groundwater: Correction and linearity”, *Isotope Techniques in Water Resources Development* 1991, IAEA, Vienna (1992) 167–177.
- [117] SALEM, O., VISSER, J.M., DEAY, M., GONFIANTINI, R., “Groundwater flow patterns in the western Libyan Arab Jamahitiya evaluated from isotope data”, *Arid Zone Hydrology: Investigations with Isotope Techniques*, IAEA, Vienna (1980) 165–179.
- [118] GEYH, M.A., MICHEL, G., Isotopical differentiation of groundwater of different hydrogeologic origin, *J. Hydrol.* **59** (1982) 161–171.
- [119] MARIOTTI, A., “Utilisation des variations naturelles d’abondance isotopique en ^{15}N pour tracer l’origine des pollutions des aquifères par les nitrates”, *Isotope Hydrology* 1983, IAEA, Vienna (1984) 605–633.
- [120] FREYER, H.D., Seasonal trends of NH_4^+ and NO_3^- nitrogen isotopic composition in rain collected at Jülich, Germany, *Tellus* **30** (1978) 83–92.
- [121] BUZEK, F., KADLECOVÁ, R., ZÁK, K., “Nitrate pollution of a karstic groundwater system”, *Isotope Techniques in the Study of Environmental Change*, IAEA, Vienna (1998) 453–464.
- [122] BÖTTCHER J, STREBEL, O., VOERKELIUS, S., SCHMIDT, H.L., Using isotope fractionation of nitrate nitrogen and nitrate oxygen for evaluation of nitrate in a sandy aquifer, *J. Hydrol.* **114** (1990) 413–424.
- [123] ARAVENA, R., EVANS, M.L., CHERRY, J.A., Stable isotopes of oxygen and nitrogen in source identification of nitrate from septic systems, *Ground Water* **31** (1996) 180–186.
- [124] FRITZ, P., FRAPE, S.K., DRIMMIE, R.J., APPELYARD, E.C., HATTORI K., Sulfate in brines in the crystalline rocks of the Canadian Shield, *Geochim. Cosmochim. Acta* **58** (1994) 57–65.
- [125] CLAYPOOL, G.E., HOLSER, W.T., KAPLAN, I.R., SAKAI, H., ZAK, I., The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation, *Chem. Geology* **28** (1980) 199–260.
- [126] HOLSER, W.T., MAGARITZ, M., WRIGHT, J., “Chemical and isotopic variations in the world ocean during Phanerozoic time”, *Lecture Notes in Earth Sciences*, Vol. 8, (WALLISER, O., Ed.), Global Bio-Events, Springer, Heidelberg (1986) 63–74.
- [127] KRAUSE, H. R., “Relationships between the sulphur and oxygen isotope composition of dissolved sulphate”, *Studies on Sulfur Isotope Variations in Nature*, Panel Proc. Series, IAEA, Vienna (1987) 31–47.
- [128] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, *Studies on Sulfur Isotope Variations in Nature: Chemistry, Geology and Raw Materials / Hydrology* (Proc. Advisory Group Meeting), Vienna, 17–20 June, 1985, IAEA (1987) 124 pp.
- [129] TAYLOR, B.E., WHEELER, M.C., NORDSTROM, D.K., Isotopic composition of sulfate in acid mine drainage as measure of bacterial oxidation, *Nature* **308** (1984) 538–541.

- [130] TORAN, L., HARRIS, R.F., Interpretation of sulphur and oxygen isotopes in biological and abiological sulfide oxidation, *Geochim. Cosmochim. Acta* **53** (1989) 2341–2348.
- [131] PEARSON, F.J., Jr., RIGHTMIRE, C.T., “Sulfur and oxygen isotopes in aqueous sulfur compounds”, *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry* (FRITZ, P., FONTES, J.Ch., Eds), Elsevier, Amsterdam (1980) 227–258.
- [132] FRAPE, S.K., BRYANT, G., DURANCE, P., ROPCHAN, J.C., DOUPE, J., BLOMQUIST, R., NISSINEN, P., KAIJA, J., “The source of stable chlorine isotopic signatures in groundwaters from crystalline shielded rocks”, *Water-Rock Interaction* (AREHART, G.B., HULSTON, J.R., Eds), Balkema, Rotterdam (1998) 223–226.
- [133] VAN WARMERDAM, E.M., FRAPE, S.K., ARAVENA, R., DRIMMIE, R.J., FLATT, H., CHERRY, J.A., Stable chlorine and carbon isotope measurements of selected organic solvents, *Appl. Geochem.* **10** (1995) 547–552.
- [134] EASTOE, C.J., GUILBERT, J.M., Stable chlorine isotopes in hydrothermal processes, *Geochim. Cosmochim. Acta* **56** (1992) 4247–4255.
- [135] VENGOSH, A., KOLODNY, Y., SPIVACK, A.J., “Ground-water pollution determined by boron isotope systematics”, *Application of Isotope Techniques to Investigate Groundwater Pollution*, IAEA-TECDOC-1046, IAEA, Vienna (1998) 17–38.
- [136] WHITE, D.E., BARNES, I., O’NEIL, J.R., Thermal and mineral waters of nonmeteoric origin, California Coast Ranges, *Geol. Soc. Am. Bull.* **84** (1973) 547–560.
- [137] HEM, J., *Study and interpretation of Chemical Characteristics of Natural Water* (3rd ed.), US Geol. Survey Water Supply, Paper 2254 (1985) 263 pp.
- [138] BARTH, S., Boron isotope variations in nature: a synthesis, *Geol. Rundsch.* **82** (1993) 1177–1188.
- [139] JURASKE, S., Diploma Thesis, University of Regensburg, Germany (1994).
- [140] VENGOSH, A., CHIVAS, A.R., MCCULLOCH, M.T., STARINSKY, A., KOLODNY, Y., Boron-isotope geochemistry of Australian salt lakes, *Geochim. Cosmochim. Acta* **55** (1991) 2591–2606.
- [141] VENGOSH, A., HEUMANN, K.G., JURASKE, S., KASHER, R., Boron isotope application for tracing sources of contamination on groundwater, *Environ. Sci. Technol.* **28** (1994) 1968–1974.
- [142] DAVIDSON, G.R., BASSETT, R.L., Application of boron isotopes for identifying contaminants such as fly ash leachate in groundwater, *Environ. Sci. Technol.* **27** (1993) 172–176.
- [143] EGGENKAMP, H.G.M., COLEMAN, M.L., “Heterogeneity of formation waters within and between oil fields by halogen isotopes”, *Water-Rock Interaction* (AREHART, HULSTON, J.R., Eds), Balkema, Rotterdam (1998) 309–312.
- [144] PAUWELS, H., FOUILLAC, C., GOFF, F., VUATAZ, F.-D., The isotopic and chemical composition of CO₂-rich thermal waters in the Mont-Dore region (Massif-Central, France), *Appl. Geochemistry* **12** (1997) 411–427.
- [145] ABERG, G.G., JACKS, G., HAMILTON, P.J., Weathering rates and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios: An isotopic approach. *J. Hydrol.* **109** (1989) 65–78.
- [146] WICKMAN, T., JACKS, G., “Strontium isotopes in weathering budgeting”, *Water-Rock Interaction KHARAKA, Y.K., MAEST, A.S., Eds*, (1992) 611–614.
- [147] BENDL, J., A study of ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios in the exogene zone of the Krusne Hory Mts. (W. Bohemia), *Casopis pro mineralogii a geologii* **37** (1992) 339–347.
- [148] FLORKOWSKI, T., MORAWSKA, L., ROZANSKI, K., Natural production of radionuclides in geological formations, *Nucl. Geophys* **2** (1988) 1–14.
- [149] WIGLEY, T.M.L., PLUMMER, L.N., PEARSON, F.J., Jr., Mass transfer and carbon isotope evolution in natural water systems, *Geochim. Cosmochim. Acta.* **42** (1978) 1117–1139.
- [150] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Environmental isotope data, Nos 1–10: World Survey of Isotope Concentration in Precipitation, *Tech. Rep. Ser. Nos 96, 117, 129, 147, 169, 192, 226, 264, 311, 371.* IAEA, Vienna (1969, 1970, 1971, 1973, 1975, 1979, 1983, 1986, 1990, 1994).
- [151] LIBBY, W.F., The potential usefulness of natural tritium, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **39** (1953) 245–247.
- [152] MALOSZEWSKI, P. *Mathematical Modelling of Tracer Experiments in Fissured Aquifers*, *Freiburger Schriften zur Hydrologie* **2**, Freiburg (1994).
- [153] GRABCZAK, J., ZUBER, A., MALOSZEWSKI, P., ROZANSKI, K., WEISS, W., SLIWKA, I., New mathematical models for the interpretation of environmental tracers in groundwaters and the combined

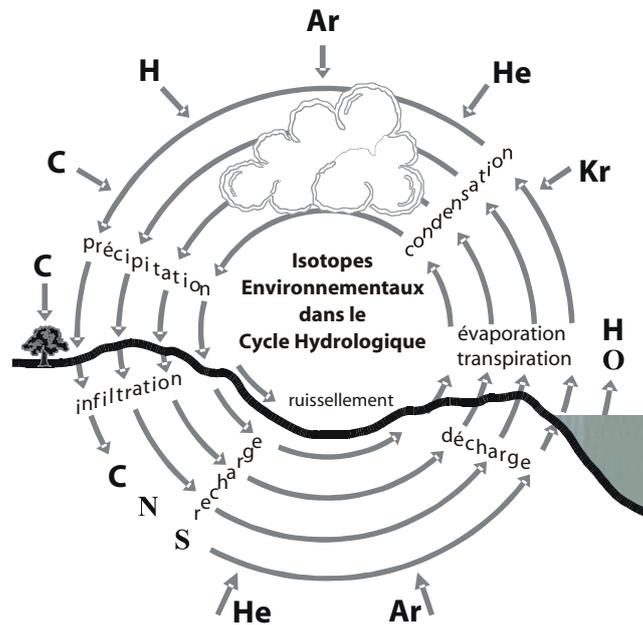
- use of tritium, C-14, Kr-85, He-3, and freon-11 for groundwater studies, *Beiträge zur Geologie der Schweiz – Hydrologie* **28 II** (1982) 395–406.
- [154] RICHTER, J., SZYMCZAK, P., ABRAHAM, T., JORDAN, H., Use of combinations of lumped parameter models to interpret groundwater isotopic data, *J. Contaminant Hydrol.* **14** (1993) 1–13.
- [155] ANDRES, G., EGGER, R., A new tritium interface method for determining the recharge rate of deep groundwater in the Bavarian Molasse basin, *J. Hydrol.* **82** (1985) 27–38.
- [156] DEÁK, J., DESEÖ, E., BÖHLKE, J.K., RÉVÉSZ, R., “Isotope hydrology studies in the Szigetköz region, northwest Hungary”, *Isotopes in Water Resources Management Vol. I*, IAEA, Vienna (1995) 419–432.
- [157] BERTLEFF, B., WATZEL, R., EICHINGER, L., HEIDINGER, M., DCHNEIDER, K., LOOSLI, H.H., STICHLER, W., “The use of isotope based modelling techniques for groundwater management in a Quaternary aquifer system”, *Isotope Techniques in the Study of Environmental Change*, IAEA, Vienna (1993) 437–452.
- [158] SCHLOSSER, P., STUTE, M., SONNTAG, C., MÜNNICH, K.O., Tritiogenic ^3He in shallow groundwater, *Earth Planet. Sci. Lett.* **94** (1989) 245–256.
- [159] EKWURZEL, B., SCHLOSSER, P., SMETHIE, W.M., Jr., PLUMMER, L.N., BUSENBERG, E., MICHEL, R.L., WEPPEINIG, R., STUTE, M., Dating of shallow groundwater: comparison of the transient tracers $^3\text{He}/^3\text{H}$, chlorofluorocarbons, and ^{85}Kr , *Water Resour. Res.* **30** (1994) 1693–1708.
- [160] GEYER, S., WOLF, M., WASSENAAR, L.I., FRITZ, P., BUCKAU, G., KIM, J.I., “Isotope investigations an fractions of dissolved organic carbon from ^{14}C dating”, *Isotope Techniques in the Study of Past and Current Environmental Changes in the Hydrosphere and Atmosphere*, IAEA, Vienna (1993) 359–380.
- [161] WASSENAAR, L., ARAVENA, R., HENDRY, J., FRITZ, P., Radiocarbon in dissolved organic carbon, a possible groundwater dating method: Case studies from western Canada, *Water Resour. Res.* **27** (1991) 1975–1986.
- [162] ARAVENA, R., WASSERNAAR, L.I., Dissolved organic carbon and methane in a regional confined aquifer: Evidence for associated subsurface sources, *Appl. Geochem.* **8** (1993) 483–493.
- [163] LIBBY, W.F., Atmospheric helium three and radiocarbon from cosmic radiation, *Phys. Rev.* **69** (1946) 671–672.
- [164] MÜNNICH, K.O., Messung des ^{14}C -Gehaltes von hartem Grundwasser, *Naturwiss.* **34** (1957) 32–33.
- [165] MÜNNICH, K.O., Isotopen-Datierung von Grundwasser, *Naturwiss.* **55** (1968) 158–163.
- [166] GEYH, M.A., “Basic studies in hydrology and ^{14}C and ^3H measurements”, *Proc. XXIV Int. Geol. Congr.*, Montreal (1972) 227–234.
- [167] VERHAGEN, B.Th., MAZOR, E., SELLSHOP, J.P.F., Radiocarbon and tritium evidence for direct recharge to groundwaters in the Northern Kalahari, *Nature* **249** (1974) 643–644.
- [168] CLARK, I.D., BAJJALI, W.T., PHIPPS, G. Ch., “Constraining ^{14}C ages in sulphate reducing groundwaters: two case studies from arid regions”, *Isotope in Water Resources Management*, IAEA, Vienna (1996) 43–56.
- [169] MORGENSTERN, U., TAYLOR, C.B., PARRAT, Y., GÄGGELER, H.W., EICHLER, B., ^{32}Si in precipitation: evaluation of temporal and spatial variation and as dating tool for glacial ice, *Earth Planet. Sci. Lett.* **144** (1996) 289–296.
- [170] BENTLEY, H. W., PHILLIPS, F. M., DAVIS, S. N., “Chlorine-36 in the terrestrial environment”, *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Vol. IIB, *The Terrestrial Environment* (FRITZ, P., FONTES, J.C., Eds), Elsevier, Amsterdam New York (1986) 427–480.
- [171] ANDREWS, J.N., FONTES, J.C., “Importance of the in situ production of ^{36}Cl , ^{36}Ar and ^{14}C in hydrology and hydrogeochemistry”, *Isotope Techniques in Water Resources Development*, IAEA, Vienna (1992) 245–269.
- [172] MAZOR, E., Reinterpretation of Cl-36 data: physical processes, hydraulic interconnections, and age estimates in groundwater systems, *Appl. Geochem.* **7** (1992) 351–360.
- [173] FABRYKA-MARTIN, J., DAVIS, S.N., ELMORE, D., Application of ^{129}I and ^{36}Cl in hydrology, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **B 29** (1987) 361–371.
- [174] HERCZEG, A.L., LOVE, A.J., SAMPSON, L., CRESSWELL, R.G., FIFIELD, L.K., “Flow velocities estimated from Cl-36 in the South-West Great Artesian basin, Australia”, *Int. Symp. on Isotope Techniques in Water Resources Development and Management*, IAEA, Vienna (1999).
- [175] LEHMANN, B.E., PURTSCHERT, R., LOOSLI, H.H., LOVE, A., SAMPSON, L., COLLON, P.A.E., KUTSCHERA, W., BEYERLE, U., AECHBACH-HERTIG, W., KIPFER, R., “ ^{81}Kr , ^{36}Cl and ^4He

- dating in the Great Artesian basin, Australia”, *Isotope Techniques in Water Resources Development and Management*, IAEA, Vienna (1999).
- [176] PHILLIPS, M., BENTLEY, H.W., DAVIS, S.N., ELMORE, D., SWANICK, G.B., Chlorine-36 dating of very old groundwater 2; Milk River aquifer, Alberta, Canada. *Water. Resour. Res.* **22** 13 (1986) 2003–2016.
- [177] PHILLIPS, F.M., GOFF, F., VUATAZ, F., BENTLEY, H.W., ELMORE, D., GOVE, H.E., ^{36}Cl as a tracer in geothermal systems: example from Valles Caldera, New Mexico, *Geophys. Res. Lett.* **11** 12 (1984) 1227–1230.
- [178] BALDERER W., “Conclusions on the possible variations of chemical and isotopic composition of groundwater systems in response to changed hydrodynamic conditions”, *Isotopic and geochemical precursors of earthquakes and volcanic eruptions*, IAEA-TECDOC-726, IAEA, Vienna (1993) 87–107.
- [179] BALDERER W., SYNAL A., “Characterization of the groundwater circulation of tectonically active areas in western Turkey by the ^{36}Cl method”, *Isotopes in Water Resources Management*, Vol. 2, IAEA, Vienna (1995) 164–167.
- [180] YECHIELI, Y., RONEN, D., KAUFMAN, A., The source and age of groundwater brines in the Dead Sea area, as deduced from ^{36}Cl and ^{14}C , *Geochim. Cosmochim. Acta* **60** (1996) 1909–1916.
- [181] BENTLEY, H.W., PHILLIPS, F.M., DAVIS, S.N., GIFFORD, S., ELMORE, D., TUBBS, L., GOVE, H.E., The thermonuclear ^{36}Cl pulse in natural water, *Nature* **300** (1982) 737–740.
- [182] ELMORE, D., TUBBS, L.E., NEWMAN, D., MA, X.Z., FINKEL, R., NISHIIZUMI, K., BEER, J., OESCHGER, H., ANDREE, M., ^{36}Cl bomb pulse measured in a shallow ice core from Dye 3, Greenland, *Nature* **300** (1982) 735–737.
- [183] PHILLIPS, F.M., TROTMAN, K.N., BENTLEY, H.W., DAVIS, S.N., ELMORE, D., “Chlorine-36 from atmospheric nuclear weapons testing as a hydrologic tracer in the zone of aeration in arid climates”, *Proc. RIZA Symp*, Munnich (1984) 47–56.
- [184] LOOSLI, H.H., “Applications of ^{37}Ar , ^{39}Ar and ^{85}Kr in hydrology, oceanography and atmospheric studies”, *Isotopes of Noble Gases as Tracers in Environmental Studies*, IAEA, Vienna (1992) 73–85.
- [185] FORSTER, M., LOOSLI, H., WEISE, S., “ ^{39}Ar , ^{85}Kr , ^3He and ^3H isotope dating of groundwater in the Bocholt and Segeberger Forest Aquifer Systems”, *Progress in Hydrogeochemistry* (MATTHESS, G., et al., Eds), Springer, Berlin (1992) 467–475.
- [186] ANDREWS, J.N., BALDERER, W., BATH, A.H., CLAUSEN, H.B., EVANS, G.V., FLORKOWSKI, T., GOLDBRUNNER, J.E., IVANOVICH, M., LOOSLI, H., ZOJER, H., “Environmental isotope studies in two aquifer systems: A comparison of groundwater dating methods”, *Isotope Hydrology 1983*, IAEA, Vienna (1984) 535–576.
- [187] ROZANSKI, K., FLORKOWSKI, T., “Krypton-85 dating of groundwater”, *Isotope Hydrology 1978 Vol.II*, IAEA, Vienna (1979) 949–959.
- [188] COLLON, P.A.E., KUTSCHERA, W., LEHMANN, B.E., LOOSLI, H.H., PURTSCHERT, R., LOVE, A., SAMPSON, L., DAVIDS, B., FAUERBACH, M., HARKEWICZ, R., MORRISSEY, D., SHERRILL, B., STEINER, M., PARDO, R., PAUL, M., “Development of Accelerator Mass Spectrometry (AMS) for the detection of ^{81}Kr and its first application to groundwater dating”, *Int. Symp. on Isotope Techniques in Water Resources Development and Management*, IAEA, Vienna (1999).
- [189] ANDREWS, J.N., HUSSAIN, N., YOUNGMAN, M.J., Atmospheric and radiogenic gases in groundwaters from the Stripa Granite, *Geochim. Cosmochim. Acta* **53** (1989) 1831–1841.
- [190] SALVAMOSER, J., “Quantitative separation of admixed young groundwater and surface water with the ^3H - ^{85}Kr method”, *Conjunctive Water Use*, IAHS Publ. 156 (1986) 355–363.
- [191] WEISS, W., SITTKUS, A., STOCKBURGER, H., SARTORIUS, H., MÜNNICH, K.O., Large-scale atmospheric mixing derived from meridional profiles of krypton-85, *J. Geophys. Res.* **88** C 13 (1983) 8574–8578.
- [192] PAUL, M., FINK, D., HOLLOS, G., KAUFMAN, A., KUTSCHERA, W., MAGARITZ, M., Measurement of ^{129}I concentrations in the environment after the Chernobyl reactor accident, *Nucl. Instr. Meth. Phys. Rev.* **B 29** (1987) 341–345.
- [193] ANDREWS, J.N., GILES, I.S., KAY, R.L.F., LEE, D.J., OSMOND, J.K., COWART, J.B., FRITZ, P., BARKER, J.F., GALE, J., Radioelements, radiogenic helium and age relationships of groundwaters from the granites at Stripa, Sweden, *Geochim. Cosmochim. Acta* **46** (1982) 1533–1543.

- [194] BOTTOMLEY, D.J., GASCOYNE, M., KAMINENI, D.C., The geochemistry, age and origin of groundwater in a mafic pluton, East Bull Lake, Ontario, Canada, *Geochim. Cosmochim. Acta* **54** (1990) 993–1008.
- [195] ANDREWS, J.N., The isotopic composition of radiogenic helium and its use to study groundwater movement in confined aquifers, *Chem. Geology* **49** (1985) 339–351.
- [196] TORGERSEN, T., CLARKE, W.B., Helium accumulation in groundwater. III: Limits on helium transfer across the mantle-crust boundary beneath Australia and the magnitude of mantle degassing, *Earth Planet. Sci. Lett.* **84** (1987) 345–355.
- [197] TORGERSEN, T., CLARKE, W.B., Helium accumulation in groundwater. I: An evaluation of sources and the continental flux of crustal ^4He in the Great Artesian Basin, Australia, *Geochim. Cosmochim. Acta* **49** (1985) 1211–1218.
- [198] TORGERSEN, T., IVEY, G.N., Helium accumulation in groundwater. II: A model for the accumulation of the crystal ^4He degassing flux, *Geochim. Cosmochim. Acta* **49** (1985) 2445–2452.
- [199] HILLAIRE-MARCEL, C., GHALEB, B., “Thermal ionization mass spectrometry measurements of ^{226}Ra and U isotopes in soils, surface and groundwaters: Analytical aspects and pore water–matrix interactions revisited”, *Isotope Techniques in the Study of Past and Current Environmental Changes in the Hydrosphere and Atmosphere*, IAEA, Vienna (1997) 727–743.
- [200] CORBETT, D.R., BURNETT, W.C., CABLE, P.H., CLARK, S.B., Radon tracing of groundwater input into Par Pond, Savannah River Site, *J. Hydrol.* **203** (1997) 209–227.
- [201] HOEHN, E., WILLME, U., HOLLERUNG, R., SCHULTE-EBERT, U., GUNTEN, H.R., “Application of the ^{222}Rn technique for estimating the residence times of artificially recharged groundwater”, *Isotope in Water Resources Development*, IAEA, Vienna (1992) 712–714.
- [202] DYMOND, J., COBLER, R., GORDON, L., BISCAYE, P., MATHIEU, G., ^{226}Ra and ^{226}Rn contents of Galapagos Rift hydrothermal waters — the importance of low-temperature interactions with crustal rocks, *Earth Planet. Sci. Lett.* **64** (1983) 417–429.
- [203] GASCOYNE, M., A simple method of uranium extraction from carbonate groundwater and its application to $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ disequilibrium studies, *J. Geochem. Explor.* **14** (1981) 199–207.
- [204] PETIT, J.-C., LANGEVIN, Y., DRAN, J.-C., $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ disequilibrium in nature. theoretical reassessment of the various proposed models. *Bull. Mineral.* **108** (1985) 745–753.
- [205] ROGOJIN, V., CARMÍ, I., KRONFELD, J., ^{14}C and ^{234}U -excess dating of groundwater in the Haifa Bay region, Israel, *Radiocarbon* **40** 2 (1998) 945–951.
- [206] OSMOND, J.K., COWART, J.B., IVANOVICH, M., Uranium isotopic disequilibrium in ground water as an indicator of anomalies, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.* **34** (1983) 283–308.
- [207] PEARSON, F.J., Jr., NORONHA, C.J., ANDREWS, R.W., Mathematical modeling of the distribution of natural ^{14}C , ^{234}U , and ^{238}U in a regional groundwater system, *Radiocarbon* **25** (1983) 291–300.
- [208] FRÖHLICH, K., GELLERMANN, R., On the potential use of uranium isotopes for groundwater dating. *Isot. Geosci. Sect.* **65** (1986) 67–77.
- [209] WAKSHAL, E., YARON, F., “ $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ disequilibrium in waters of the Judea Group (Cenomanian-Turonian) aquifer in Galilee, northern Israel”, *Isotope Techniques in Groundwater Hydrology*, Vol. II, IAEA, Vienna (1974) 151–177.
- [210] GIGGENBACH, W.F., Isotopic composition of waters of the Broadlands geothermal field (New Zealand), *N.Z. J. Sci.* **14** (1971) 959–970.
- [211] TRUESDELL, A.H., NATHENSON, M., RYE, R.O., The effects of subsurface boiling and dilution on the isotopic composition of Yellowstone thermal waters, *J. Geophys. Res.* **82** (1977) 3694–3704.
- [212] MAJOUBE, M., Fractionnement en oxygene-18 et en deuterium entre l’au et sa vapeur, *J. Chim. Phys.* **68** (1971) 1423–1436.
- [213] PACES, T. (Ed.), *Fluid Sampling for Geothermal Prospecting*, UNITAR/UNDP Centre on Small Energy Resources, Rome (1991) 93 pp.
- [214] GIGGENBACH, W., Isotopic shifts in water from geothermal and volcanic systems along convergent plate boundaries and their origin, *Earth Planet. Sci. Lett.* **113** (1992) 495–510.
- [215] CLAYTON, R.N., STEINER, A.S., Oxygen isotope studies of the geothermal system at Wairakei, New Zealand, *Geochim. Cosmochim. Acta* **39** (1975) 1179–1186.
- [216] TAYLOR, H.P., Jr., Water/rock interaction and the origin of H_2O in granitic batholits, *J. Geol. Soc. London* **133** (1977) 509–558.

- [217] MATSUHISA, Y., GOLDSMITH, J.R., CLAYTON, R.N., Oxygen isotope fractionation in the system quartz-albite-anorthite-water, *Geochim. Cosmochim. Acta* **43** (1979) 1131–1140.
- [218] GIGGENBACH, W., “Isotopic composition of geothermal water and steam discharges”, *Application of Geochemistry in Geothermal Reservoir* (D’AMORE, F., Ed.), UNITAR-UNDP (1991) 119–144.
- [219] BLATTNER P., Isotope shift data and the natural evolution of geothermal systems, *Chem. Geol.* **49** (1985) 187–203.
- [220] GIGGENBACH, W.F., LYON G.L., The chemical and isotopic composition of water and gas discharges from the Ngawha geothermal field, Northland (Dept. Sci. Ind. Res., Chem. Div.), *Geotherm. Circ. CD 30/555/7-WFG* (1977) 37 pp.
- [221] STEWART, M.K., “Stable isotopes in waters from the Wairakei geothermal system, New Zealand”, *Stable Isotopes in the Earth Sciences*, N.Z. DSIR Bull. **220** (1978) 113–119.
- [222] GIGGENBACH, W.F., Geothermal solute equilibria: Derivation of Na-K-Mg-Ca geoindicators, *Geochim. Cosmochim. Acta* **52** (1988) 2749–2765.
- [223] BECKER R.H., CLAYTON R.N., Oxygen isotope study of a Precambrian banded iron formation. Hamersley Range, Western Australia, *Geochim. Cosmochim. Acta* **40** (1976) 1153–1165.
- [224] RICHET, P., BOTTINGA, Y., JAVOY, M., A review of hydrogen, carbon, nitrogen, oxygen, sulfur and chlorine stable isotope fractionation among gaseous molecules, *Ann. Reg. Earth Planet. Sci.* (1977) 65–110.
- [225] LYON, G.L., HULSTON, J.R., Carbon and hydrogen isotopic compositions of New Zealand geothermal gases. *Geochim. Cosmochim. Acta* **48** (1984) 116–1171.
- [226] NUTI S., CAPRAI A., NOTO P., “Hypothesis on the origin of steam and on the deep temperatures of the fluids of Pozzuoli Solfatara (Campania, Italy)”, *Proc. 9th Geothermal Energy Annual Meeting, Geothermal Resources Council Transactions* (1985).
- [227] TRUESDELL A.H., HULSTON J.R., “Isotopic evidence on environments of geothermal systems”, *Handbook of Environmental isotope Geochemistry*, Vol. I (FRITZ. P., FONTES, J.Ch., Eds), (1980) 179–226.
- [228] GUNTER, B.D., MUSGRAVE, B.C., New evidence on the origin of methane in hydrothermal gases, *Geochim. Cosmochim. Acta* **35** (1971) 113–118.
- [229] PANICHI, C., NUTI, S., NOTO P., “Remarks on the use of isotopic geothermometers in the Larderello geothermal field”, *Isotope Hydrology Vol. II, IAEA, Vienna* (1979) 613–630.
- [230] HULSTON J.R., “Estimation of underground temperature distribution in active hydrothermal systems using stable isotope equilibria”, *Proc. 2nd Conf. Australian and New Zealand Society for Mass Spectrometry, Melbourne* (1973).
- [231] LLOYD, R.M., Oxygen isotope behaviour in the sulfate-water system, *J. Geophys. Res.* **73** (1968) 6099–6110.
- [232] MIZUTANI Y., RAFTER T.A., Oxygen isotopic composition of sulphates, Part 3: Oxygen isotopic fractionation in the bisulphate ion-water system, *N.Z.J. Sci.* **12** (1969) 54.
- [233] PANG ZHONGHE, WANG JIYANG, “Application of isotope and geochemical techniques to geothermal exploration — the Zhangzhou Case”, *Proc. 1995 World Geothermal Congress, International Geothermal Association, Vol. 2* (1995) 1037–1042.
- [234] PANG ZHONGHE, REED, M.H., Theoretical chemical geothermometry on geothermal waters: Problems and methods, *Geochim. Cosmochim. Acta* **62** (1998) 1083–1091.
- [235] GALIMOV, E.M., *Carbon Isotopes in Petroleum Geology*, Nedra, Moscow (1973).
- [236] RYE R.O., OHMOTO H., Sulphur and carbon isotopes in ore genesis, *Econ. Geology* **69** (1974) 910.
- [237] GIGGENBACH, W.F., The isotopic composition of sulphur in sedimentary rocks bordering the Taupo Volcanic Zone, *Geochemistry 1977, N.Z. DSM Bull.* **218** (1977) 57–64.
- [238] SAKAI, H., GUNNLAUGSSON, E., TÖMASSON, J., ROUSE, J.E., Sulphur isotope systematics in Icelandic geothermal systems and influence of seawater circulation at Reykianes, *Geochim. Cosmochim. Acta* **44** (1980) 1223–1231.
- [239] ALLARD P., “The origin of hydrogen, carbon, sulphur, nitrogen and rare gases in volcanic exhalations: evidence from isotope geochemistry”, *Forecasting Volcanic Events* (TAZIEFF, H., SABROUX, J.C., Eds), Elsevier, Amsterdam, New York (1983) 337–386.

- [240] SAKAI H., MATSUBAYA O., Stable isotope studies of Japanese geothermal systems, *Geothermics* **5** (1977) 97–124.
- [241] TARAN, Y.A., POKROVSKY B.G., ESIKOV, A.D., Deuterium and oxygen-18 in fumarolic steam and amphiboles from some Kamchatka volcanoes, “Andesitic” waters, IAVCEI, Commission on the Chemistry of Volcanic Gases, Newsletter **1** (1988) 15–18.
- [242] GIGGENBACH, W.F., The chemical and isotopic position of Ohaaki field within the Taupo Volcanic Zone. Proc. Eleventh N.Z. Geothermal Workshop, Auckland (1989) 81–88.
- [243] ALVIS-ISIDRO, R.R., SOLANA, R.R., D’AMORE, F., NUTI, S., GONFIANTINI, R., Hydrology of the greater Tongonan Geothermal System, Philippines, as deduced from geochemical and isotopic data, *Geothermics* **22** (1993) 435–449.
- [244] TAYLOR H.P., The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition, *Econ. Geol.* **69** (1974) 843–883.
- [245] HENLEY R.W., TRUESDELL, A.H., BARTON, P.B., Fluid-mineral equilibria in hydrothermal systems. Soc. of Econ. Geol., Reviews in Economic Geology **1** (1984) 267 pp.
- [246] GIGGENBACH, W.F., The isotopic composition of waters from the El Tatio geothermal field, Northern Chile, *Geochim. Cosmochim. Acta* **42** (1978) 979–988.
- [247] GIGGENBACH, W.F., STEWART M.K., Processes controlling the isotopic composition of steam and water discharges from steam vents and steam-heated pools in geothermal area, *Geothermics* **11** (1982) 71–80.
- [248] MERLIVAT L., “L’etude quantitative de bilans de lacs a l’aide des concentrations en deuterium et oxygene-18 dans l’eau”, *Isotope Hydrology*, IAEA, Vienna (1970) 89–107.
- [249] STEWART, M.K., Stable isotope fractionation due to evaporation and isotopic exchange of falling water drops: application to atmospheric processes and evaporation of lakes, *J. Geophys. Res.* **80** (1975) 1133–1146.
- [250] D’AMORE F., TRUESDELL, A.H., “Models for steam chemistry at Larderello and The Geysers”, Proc. Fifth Stanford Geothermal Reservoir Engineering Workshop (1979) 283–297.
- [251] HEDENQUIST, J.W., The thermal and geochemical structure of the Broadlands-Ohaaki geothermal system. *Geothermics* **19** (1990) 151–185.
- [252] NUTI S., CALORE C., NOTO P., “Use of environmental isotopes as natural tracers in a reinjection experiment at Larderello”, Proc. 7th Stanford Geothermal Reservoir Engineering Workshop (1981) 85–89.
- [253] BOX W.T., D’AMORE F., NUTI S., “Chemical and isotopic composition of fluids sampled during drilling at The Geysers (CA, USA)”, Proc. Int. Symp. on Development and Exploitation of Geothermal Resources, CFE-CEE, Cuernavaca, Mexico (1987) 172–177.
- [254] D’AMORE, F., NUTI, S., FANCELLI, R., “Geochemistry and reinjection of waste waters in vapor dominated fields”, Proc. Int. Symp. on Geothermal Energy, Kumamoto and Beppu, Japan (1988) 244–248.
- [255] D’AMORE, F., TRUESDELL, A.H., Calculation of geothermal reservoir temperatures and steam fraction from gas compositions, *Geotherm. Res. Coun. Trans.* **9** (1985) 305–310.
- [256] KATTAN, Z., “Environmental isotope study of the major karst springs in Damaskus limestone aquifer systems: case of the Fijeh and Barada springs”, *Isotope Field Applications for Groundwater Studies in the Middle East*, IAEA-TECDOC-890 (1996) 127–150.



VOLUME V

IMPACT ANTHROPIQUE SUR LES SYSTEMES HYDROGÉOLOGIQUES

KLAUS-PETER SEILER

GSF-Institute of Hydrology, Neuherberg, Germany

Contribution de

E.Müller, A.Hartmann, P.Trimborn, GSF-National Research Centre, Neuherberg, Germany

F.Decarli, J.Alvarado Rivas, Ministerio del Ambiente y de los Recursos Naturales Renovables (MARNR) Caracas, Venezuela

A. Jiriez, University of Muta, Jordan

I. Sajjad, Pakistan Institut of Nuclear Technology, Rawalpindi, Pakistan

PREFACE AU VOLUME V

L'eau est un élément essentiel des écosystèmes et de la santé humaine. Avec l'augmentation de la population mondiale et du besoin en nourriture, le déplacement des hommes vers les zones urbaines et l'industrialisation progressive, les ressources en eau sont affectées d'un point de vue qualitatif et quantitatif. En liaison avec ce développement, les problèmes suivants ont vu le jour:

- L'exploitation de l'eau se concentre de façon croissante dans des zones localisées à forte demande et à faible coût;
- L'urbanisation contribue au déséquilibre de la recharge des eaux souterraines, par l'imperméabilisation des surfaces qui empêche l'infiltration, ou par les processus de diminution des flux à partir des systèmes d'exploitation des eaux souterraines;
- La qualité des eaux souterraines est affectée par les pertes et déversements accidentels des déchets liquides ou solides sur des zones localisées, généralement non traités ou relâchés sans conditionnement, présentant par la même de sérieux dangers de pollution;
- L'utilisation excessive de produits agrochimiques influence le fonctionnement naturel à la fois des sols et des aquifères, et donc empêche les processus d'autoépuration;
- Les émissions issues de la combustion des hydrocarbures et des déchets sont concentrées dans quelques endroits, autour des zones d'émission et provoquent une contamination forte et quasi-immédiate; également sur un périmètre plus large elles augmentent doucement les impacts sur les ressources en eau et les écosystèmes par dépôts secs ou humides;
- L'expansion des activités humaines dans les régions arides et semi-arides conduit souvent à la détérioration des ressources, soit par la surexploitation soit par la désertification;
- La déforestation perturbe le bilan et la qualité de l'eau et augmente l'érosion.

Puisque l'eau réagit en fonction des changements de la terre et l'utilisation de l'eau avec un temps de réponse relativement long, les activités humaines devraient être mieux adaptées aux conditions hydrodynamiques de base de façon à satisfaire les besoins en une production d'eau potable saine, la protection contre les crues, et les productions alimentaires et industrielles. De telles conditions hydrodynamiques de base comprennent par ex. la recharge de la ressource, l'état permanent ou la stratification dynamique et chimique transitoire, qui tous contribuent au développement et aux stratégies d'exploitation qui garantissent une disponibilité en eau aussi bien qualitative que quantitative.

Il est bien connu que les techniques de remédiation des ressources en eau impliquent des efforts coûteux mais cruciaux avec souvent une faible efficacité pour restaurer la santé des écosystèmes et apporter de l'eau saine sur la base des critères existants. Pour éviter de tels efforts, la recherche fondamentale et appliquée vers les processus sur le comportement physique, chimique, microbiologique et hydraulique des ressources en eau doit avancer et produire des stratégies efficaces et à long terme de protection des ressources en eau.

La recherche en hydrogéologie est fortement interdisciplinaire et basée sur des études géologique, hydraulique, hydrochimique, microbiologique et isotopique, chacune avec son efficacité spécifique et son domaine d'application.

- Les investigations géologiques apportent les conditions aux limites essentielles pour mettre en place et développer les modèles conceptuels pour une modélisation mathématique stratégique,
- Les investigations en hydraulique apportent les paramètres inhérents au système, généralement basés sur des informations locales qui doivent être extrapolées dans le temps et l'espace, et qui donc, nécessitent des séries de données à long terme; elles doivent être statistiquement étudiées par des modèles mathématiques pour avoir une meilleure compréhension de la dynamique du système;

- Les isotopes environnementaux introduisent des informations intégrales dans l'espace et dans le temps qui peuvent aider à refermer les discontinuités et recréer le lien manquant entre des séries de données;
- L'hydrochimie apporte des informations sur le comportement réactif des constituants de l'eau et certains composés dans le réservoir d'eau;
- Les études de microbiologie et de chimie sont nécessaires pour comprendre la résilience (capacité d'atténuation naturelle) des ressources en eau.

Dans la mesure où à travers le monde on manque souvent de données fiables relatives aux ressources en eau, sur le long terme, les méthodes iso-

topiques traditionnelles combinées à la modélisation mathématique apportent souvent des réponses aux questions concernant l'origine des eaux souterraines, les réactions chimiques, les flux, l'âge et les mélanges dans les réservoirs, naturellement ou suite à l'action de l'homme. Sur cette seule base, il est possible de développer des stratégies adaptées pour l'exploration, l'exploitation et la protection des eaux de subsurface.

Ce volume vise à démontrer comment on doit appliquer les méthodes combinées dans le cas de perturbations spécifiques, naturelles ou dues à l'homme, sur l'environnement.

Neuherberg, Mars 2000

K.-P. Seiler

TABLE DES MATIÈRES DU VOLUME V

1.	VULNERABILITÉ DES AQUIFÈRES ET EVALUATION DE LA POLLUTION	443
1.1.	Introduction	443
1.2.	Role de l'eau souterraine pour l'homme et l'écosystème	444
1.3.	Capacité de transport des composants de l'écoulement	445
1.4.	Propriétés des roches et sensibilité des aquifères aux polluants	446
1.5.	Comportement réactifs des polluants dans les aquifères.....	448
1.6.	Activités microbiennes dans les aquifères	449
1.7.	Dynamique de l'eau souterraine dans les systèmes aquifères	449
1.8.	Sources de pollution.....	453
2.	EXPLOITATION ET SUREXPLOITATION DES EAUX SOUTERRAINES	455
2.1.	Exploitation de l'eau souterraine dans le bassin molassique du sud de l'Allemagne à partir de puits profonds	460
2.1.1.	Introduction.....	460
2.1.2.	La DTN dans la zone d'étude	460
2.1.3.	Champ d'écoulement hydrodynamique au voisinage des puits profonds	461
2.2.	Origine des eaux souterraines salées dans la région du lac Valencia, Venezuela.....	462
2.2.1.	Introduction.....	462
2.2.2.	Aperçu hydrogéologique.....	463
2.2.3.	Origine des eaux souterraines	463
2.2.3.1.	Hydrochimie et isotopes à l'est et au sud est du lac	463
2.2.3.2.	L'eau souterraine à l'ouest et au nord du lac	465
2.2.4.	Bilan hydrologique de la zone étudiée	465
3.	L'IRRIGATION ET SON IMPACT SUR LA QUALITÉ DE L'EAU SOUTERRAINE	467
3.1.	Impact de l'irrigation sur la percolation en terrains secs avec différents sédiments	469
3.1.1.	Conditions aux limites expérimentales et performance	469
3.1.2.	Discussion des résultats sur la percolation.....	470
3.1.3.	Contribution de l'eau d'irrigation et des canaux dans la zone entre Chenab et Ravi, Punjab, aux eaux souterraines	474
4.	IMPACT DE L'URBANISATION SUR LES EAUX SOUTERRAINES.....	475
4.1.	Gestion des eaux souterraines de la ville de Caracas, Venezuela	476
4.1.1.	Géologie de la vallée de Caracas	476
4.1.2.	Bilan hydrologique et origine des eaux souterraines sous la ville	477
4.1.3.	Concentrations en isotopes stables dans les eaux souterraines	477
4.1.4.	Dynamiques des eaux souterraines	478
4.1.5.	Polluants dans les eaux souterraines	479

5.	IMPACT DE L'OCCUPATION DES SOLS SUR LA QUALITE DE L'EAU SOUTERRAINE	481
5.1.	Role de la nature des sediments sur le stockage et la decomposition des produits agrochimiques dans le karst du sud de l'Allemagne	481
5.1.1.	Introduction	481
5.1.2.	Les carbonates du malm de Franconian Alb	482
5.1.3.	Resultats des experiences de traçage	482
5.1.4.	Dilution des traceurs colores.....	483
5.1.5.	Tritium dans les eaux souterraines des facies en bancs et recifaux	484
5.1.6.	Devenir des nitrates dans les facies recifaux	485
5.1.7.	Populations bacteriennes dans le sous-sol	486
5.1.8.	Experiences de dénitrification en laboratoire	486
6.	ECHANTILLONNAGE DE L'EAU-QUANTITÉS, MÉTHODES, PRÉCAUTIONS	489
6.1.	Construction des puits et echantillonnage	489
6.2.	Systèmes d'échantillonnage	490
6.3.	Quantité d'échantillon et conservation de l'eau	491
6.4.	Échantillonnage des eaux d'infiltration	492
7.	PERSPECTIVES POUR DE FUTURES APPLICATIONS	495
	REFERENCES	497

1. VULNERABILITÉ DES AQUIFÈRES ET EVALUATION DE LA POLLUTION

1.1. INTRODUCTION

Sur la terre, les plus grands réservoirs d'eau sont constitués par l'eau souterraine, les océans et l'atmosphère; pour la plus large part, l'atmosphère et, dans une certaine mesure, l'eau souterraine assurent le transit et les océans reçoivent finalement la majeure partie des polluants.

Dans beaucoup d'endroits du globe, l'eau souterraine est la seule ressource disponible pour l'irrigation, pour les domaines industriel et agricole, pour la production d'énergie et la consommation domestique. C'est particulièrement vrai pour les régions arides et semi-arides (zones sèches) avec leur grands bassins caractéristiques, ainsi que pour les régions où les capacités d'infiltration (par ex. roches solubles et graviers du Quaternaire) dominent le ruissellement. Le tableau 1.1 présente une synthèse de la répartition moyenne de l'eau sur les continents.

Si on compare le volume des eaux souterraines avec l'écoulement sur les continents (tableau 1.1) et si on suppose, à la fois qu'il correspond à l'apport des eaux souterraines et que l'ensemble de ces dernières participe régulièrement au cycle superficiel de l'eau, le temps de renouvellement minimum serait d'environ 180 ans; si la recharge est plus faible ce temps de renouvellement va augmenter. Sur la base de ces hypothèses, le réservoir souterrain sur les continents possède une énorme capacité de dilution et ne devrait pas encore mon-

trer des effets mesurables de la pollution produite depuis le début de l'ère industrielle. Bien que ceci soit vrai pour certaines régions, ce n'est en général pas le cas. Bien sûr, l'impact des contaminations sera systématiquement différent sur le court terme et le long terme. Les raisons sont diverses et résident dans

- le potentiel de transport et d'exportation du ruissellement, l'écoulement hypodermique et la recharge en eau souterraine,
- l'intensité avec laquelle l'eau des différents aquifères, à différentes profondeurs, est restituée au réseau de surface et est exploitée par l'homme,
- les propriétés hydrodynamiques et de dilution des systèmes aquifères,
- les mécanismes favorisant le transport des particules,
- le comportement physique ou chimique des polluants à l'interface solide-liquide,
- les activités microbiennes sur les couches biologiques dans le sous-sol et
- l'intensité de la pollution.

Tous ces paramètres et leur influence sur la pollution des eaux souterraines doivent être considérés du point de vue du long et du court terme de manière à élaborer des stratégies concrètes et durables de gestion et de protection. Ces informations doivent être obtenues en utilisant conjointement les méthodes classiques de l'hydrogéologie, de l'hydrochimie, du traçage artificiel et naturel, qui doivent être associées à la modélisation mathématique.

Lors de l'acquisition de ces paramètres, les informations à petite et grande échelle doivent être distinguées. A échelle réduite les processus sont généralement étudiés de manière très détaillée; à échelle plus large on considère des processus pondérés; seuls ces derniers résultats peuvent être régionalisés.

TABLEAU 1.1. RÉPARTITION APPROXIMATIVE DES VOLUMES D'EAU DOUCE SUR LA TERRE.

La glace n'est pas prise en compte.

Eau souterraine	96,3%	8 000 000 km ³
Eau de lac	2,7%	226 000 km ³
Humidité du sol	0,8%	62 000 km ³
Humidité de l'air	0,2%	15 000 km ³
Eau de rivière	0,01%	1 000 km ³
Débit annuel moyen depuis les continents		45 000 km ³

1.2. ROLE DE L'EAU SOUTERRAINE POUR L'HOMME ET L'ECOSYSTEME

L'importance de l'eau souterraine devient évidente si on considère son utilisation sur les différents continents (tableau 1.2); ceci inclut l'utilisation de l'eau de surface. Le tableau 1.2 montre (ensemble de l'année 2000), que dans les pays en développement la demande en eau d'irrigation est la plus forte, tandis que dans les nations industrialisées c'est la demande pour la production industrielle et l'énergie; à travers le monde, la quantité d'eau destinée à l'alimentation humaine est la plus faible. En 1980 la demande moyenne totale d'environ 3000 km³/an s'élève à seulement 6%, la demande en eau de boisson à seulement 0,5%, de l'écoulement annuel moyen issu des continents. Des statistiques récentes montrent un accroissement de la demande en eau globale jusqu'à 5500 km³ en 1996 correspondant à une demande en eau totale *per capita* de 1000 m³/an. Comparée à ce nombre, la demande en eau individuelle pour les usages domestiques est d'environ 55 m³/an et la demande pour la consommation alimentaire est d'environ 5 m³/an. Bien sûr, ces statistiques ne prennent pas en compte la distribution inégale des eaux renouvelables dans les différentes zones climatiques et géologiques du globe. Il serait, toutefois, abusif d'importer de l'eau sur une grande échelle dans les régions déficitaires ou de produire de manière excessive des eaux douces obtenues par désalinisation, car ceci créerait de nouveaux problèmes liés aux eaux usées et aux modifications des volumes d'eau infiltrés.

En dehors des problèmes quantitatifs on est souvent confronté à des problèmes de **qualité de l'eau**. La qualité de l'eau dépend principalement de facteurs géologiques et se trouve aussi actuellement fortement influencée par des facteurs anthropiques. Il existe des normes internationales [1] pour la qualité des eaux d'irrigation, d'alimentation et de surface de manière à préserver

- (1) La fertilité du sol, la croissance des plantes et la biodiversité,
- (2) la santé humaine et
- (3) le potentiel d'autoépuration des eaux de surface et de sub-surface.

Ces standards contribuent aussi dans une certaine mesure à protéger l'atmosphère et les océans de la pollution issue des eaux de sub-surface. Les exigences de qualité des eaux souterraines sont les plus fortes pour les eaux de boisson et de cuisine, et un peu plus faibles pour les autres usages. Quelques unes des principales raisons de la pollution anthropique des eaux souterraines sont que

- l'eau usée ne peut pas (par ex. après irrigation) ou souvent n'est pas traitée (par ex. l'eau usée d'origine industrielle ou domestique) ou rejoint le cycle hydrologique accidentellement,
- des eaux de qualité médiocres sont déplacées par surexploitation et
- les engrais sont utilisés de manière excessive.

A travers le monde, ceci conduit à diminuer la qualité de l'eau sur les continents, en particulier dans les régions côtières, agricoles et urbaines. Dans beaucoup de régions du monde, la forte demande en eau pour des usages autres que domestiques, a détourné l'attention de la préservation de la qualité et conduit ainsi à une compétition déséquilibrée entre l'utilisation de l'eau pour la production et la consommation, et le maintien des éléments écologiques naturels et des processus d'autoépuration dans les ressources en eau.

Par nature, l'eau souterraine proche de la surface du sol contient peu de nutriments et d'éléments rares. Du fait des impacts anthropiques, cependant, l'eau souterraine peut s'altérer considérablement. Généralement ceci apparaît lentement sous le sol et une fois commencés, ces processus nécessitent beaucoup plus de temps pour s'effacer que pour se développer.

Les techniques perfectionnées actuelles d'utilisation de l'eau souterraine, la priorité donnée à la production plutôt qu'à un usage adapté à l'écosystème et l'absence de traitement des eaux d'égouts dans beaucoup de pays, ont réduit de manière significative les eaux disponibles pour le secteur privé et l'alimentation. C'est pourquoi, il est devenu important d'évaluer la sensibilité et la vulnérabilité des réservoirs d'eau souterraine, quand on développe, on exploite, on protège et on gère cette ressource.

TABLEAU 1.2. STATISTIQUES SUR LA DEMANDE EN EAU POUR DIFFÉRENTES RÉGIONS EN km³ (2000).

	Irrigation	Production d'énergie	Production industrielle	Usages domestiques	Σ
Asie	1400	68	31	98	1597
Afrique	61	11	4	12	88
Australie	13	8	6	2	29
Amérique Sud	35	6	4	11	56
Amérique Nord	205	232	77	38	552
Europe	116	176	184	40	516
Σ(1980)	1830	501	306	201	2838
Σ(1996)					5500

1.3. CAPACITE DE TRANSPORT DES COMPOSANTS DE L'ÉCOULEMENT

Les transferts d'eau sur les continents se composent au maximum de quatre composants (Fig. 1.1)

- (1) l'évapotranspiration,
- (2) le ruissellement,
- (3) l'écoulement hypodermique et
- (4) la recharge de l'eau souterraine.

Tous ces composants interviennent dans les sédiments consolidés, fissurés et non consolidés. Ils transportent des polluants dissous ou, après re-mobilisation, des polluants adsorbés avec des cinétiques d'adsorptions faibles (Fig. 1.2). Les impacts sur les eaux de surface et souterraines sont tout à fait variables. Les principaux regroupements de

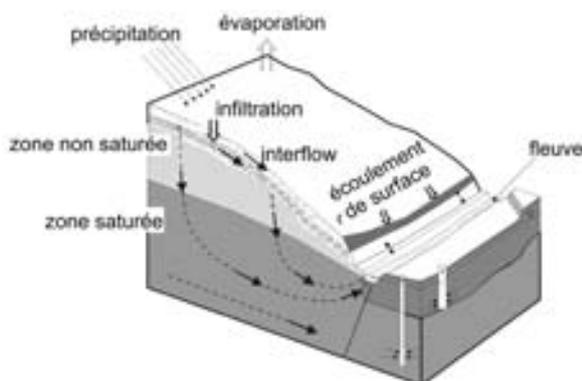


Fig. 1.1. Bloc diagramme d'un paysage avec les quatre composants de l'écoulement les plus importants.

polluants disponibles pour ces écoulements se situent dans les dépôts d'ordure, les sols cultivés et la zone racinaire active qu'ils surmontent [2].

Le ruissellement et l'écoulement hypodermique se rencontrent principalement dans les sédiments et les sols des terrains à forte pente dont la capacité d'infiltration est limitée; ils apparaissent rarement sur les zones plates. Sous des conditions normales de précipitation ces deux écoulements développent des vitesses du décimètre à plusieurs mètres par jour. Au contraire, la recharge (écoulement matriciel) dans les sédiments non fissurés montre des vitesses d'écoulement inférieures à quelques millimètres par jour; à cet égard, les vitesses d'écoulement dans la matrice de la zone

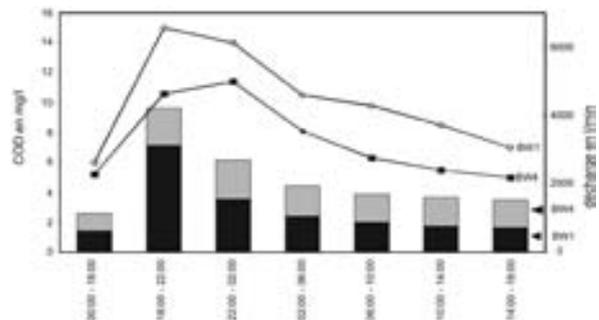


Fig. 1.2. Petit écoulement après un événement pluvieux. BW1 = 100% sapins, BW4 = 80% sapins et 20% agriculture. Les COD de l'écoulement sont plus élevés que ceux de la Zone Non Saturée sous la zone racinaire active, mais égaux au COD de l'eau du sol de cette zone. Le transport des métaux lourds, engrais et éléments organiques est fortement associé à celui du COD.

d'infiltration et dans la zone de recharge passive (Sect. 1.7) sont dans une certaine mesure similaires.

L'infiltration comporte toujours un écoulement lent de matrice (millimètres par jour) [3, 4] et un écoulement détourné rapide (préférentiel) (mètres à décimètres par jour) [5–8]. Ce dernier se transforme souvent en écoulement matriciel du fait des gradients capillaires — dans les terrains en pente avec des discontinuités de perméabilité parallèles à la morphologie — ou donne un écoulement hypodermique avec un temps de résidence moyen proche de celui du ruissellement. Cet écoulement hypodermique peut véhiculer une quantité considérable de polluants et particules du sol [9, 10] et de la zone racinaire efficace contribuant ainsi, dans une certaine mesure, à la protection de l'eau souterraine. D'autre part, il a souvent un impact brutal sur (Fig. 1.2)

- les rivières, les mares et les lacs sur les terrains en pente ainsi que
- les nappes des plaines avec un niveau statique proche de la surface. Les composants de l'écoulement sont séparés sur un hydrogramme classique [11] ainsi que par les méthodes chimiques et isotopiques [12–14]. La comparaison des deux méthodes montre qu'elles reposent sur des hypothèses de base différentes et, ainsi, ne produisent pas nécessairement des résultats concordants. La séparation sur l'hydrogramme est basée seulement sur les différences de vitesse ou de temps de résidence moyens; au contraire, les méthodes chimique et isotopique prennent aussi en compte les processus de mélange entre les eaux de l'événement pluvieux et les eaux préexistantes chimiquement ou isotopiquement équilibrées provenant à la fois des zones saturée et non saturée. Ce mélange se produit dans une certaine mesure indépendamment des vitesses d'écoulement suivant des gradients de concentration induisant des échanges moléculaires par diffusion. C'est pourquoi, la séparation sur l'hydrogramme fournit habituellement des débits plus immédiats (ruissellement + écoulement hypodermique) que les méthodes chimiques et isotopiques.

La séparation sur l'hydrogramme est un outil fiable si seulement quelques composants, avec des temps de résidence moyens très différents, produisent un écoulement au cours d'un événement pluvieux, sur un bassin versant; Il permet surtout de séparer les écoulements rapides et lents et ne se rapporte clairement à aucun processus spécifique, comme peut le faire la décomposition chimique et isotopique.

1.4. PROPRIÉTÉS DES ROCHES ET SENSIBILITÉ DES AQUIFÈRES AUX POLLUANTS

Les roches renfermant de l'eau sont appelées aquifères, généralement séparés en réservoirs consolidés et non consolidés (voir Volume IV). Les réservoirs non consolidés sont généralement poreux, mais la distribution de la taille des pores peut être très variable, ce qui conduit à des différences significatives entre les porosités totales et efficaces. Les réservoirs consolidés, d'autre part, se sont solidifiés (processus physiques ou chimiques) après la sédimentation (roches sédimentaires) ou se sont cristallisés (roches cristallines) après métamorphisme ou après fusion complète. Ils se sont fissurés (porosité secondaire) à la suite du processus de refroidissement, mais pour la plus grande partie, cependant, sous l'effet des contraintes tectoniques. Dans les roches solubles, les fissures peuvent s'agrandir en cavité de dissolution (karst carbonaté ou gypseux). Quelques réservoirs consolidés ont aussi une porosité primaire, comme beaucoup de grès, les récifs carbonatés, ou la craie [15–18]. Les roches fissurées avec une porosité de matrice sont considérées comme des milieux poreux hétérogènes ou à double porosité, dans lesquels l'écoulement n'est pas continu, mais a généralement une distribution bi ou plurimodale prononcée, induisant souvent des temps de résidence très courts et assez longs site à l'autre.

Le rôle des porosités (pores, fissures, cavités) par rapport au comportement de tout polluant et ainsi de la vulnérabilité des aquifères est fortement corrélé aux vitesses d'écoulement de l'eau souterraine et à la dispersion hydrodynamique. Le mouvement de l'eau souterraine est positivement corrélé avec la recharge et la forme des pores. En général, la perméabilité des roches évolue

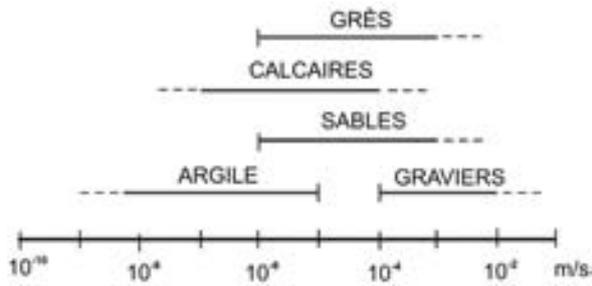


Fig. 1.3. Aperçu des perméabilités de différents types de roche.

proportionnellement au carré de la porosité. La constante de proportionnalité est fortement associée à la genèse des sédiments et leur diagenèse. La Fig. 1.3 présente quelques perméabilités souvent rencontrées.

Les pollutions se diluent dans les aquifères du fait de la dispersion hydrodynamique ou des processus de mélange. Plus les pores sont larges et moins la structure du sédiment est un obstacle à l'écoulement souterrain, et plus la dispersion hydrodynamique latérale est faible. Des exemples de dispersion hydrodynamique pour des traceurs non réactifs sont montrés sur la Fig. 1.4 [19–23].

Tous ces paramètres sont soit déduits des tests hydrauliques soit mesurés avec des traceurs non réactifs. Les deux méthodes, cependant, donnent

seulement des aperçus locaux ou sectoriels dans le système de sub-surface et doivent être appliquées sur beaucoup de points pour fournir une information représentative pour l'ensemble du bassin.

Dans les milieux à double porosité (milieux poreux hétérogènes), en plus de la dispersion hydrodynamique, on note aussi un composant latéral préférentiel [24, 25] activé par la diffusion moléculaire. Celle-ci augmente le processus de dilution

- aussi longtemps qu'un gradient de concentration existe entre les zones drainantes (fissures) et de stockage (matrice poreuse),
- plus les différences de perméabilité sont fortes et plus les distances d'écoulement obtenues sont longues et
- plus la porosité de matrice est forte et plus la vitesse d'écoulement est faible.

Les conditions aux limites des milieux poreux hétérogènes peuvent conduire à une pollution progressive, qui ne peut pas être découverte à temps en utilisant seulement les investigations hydrogéologiques conventionnelles. Avec une combinaison appropriée d'investigations hydrogéologiques classiques, géochimiques et isotopiques naturelles (partie 5.1), le processus de contamination

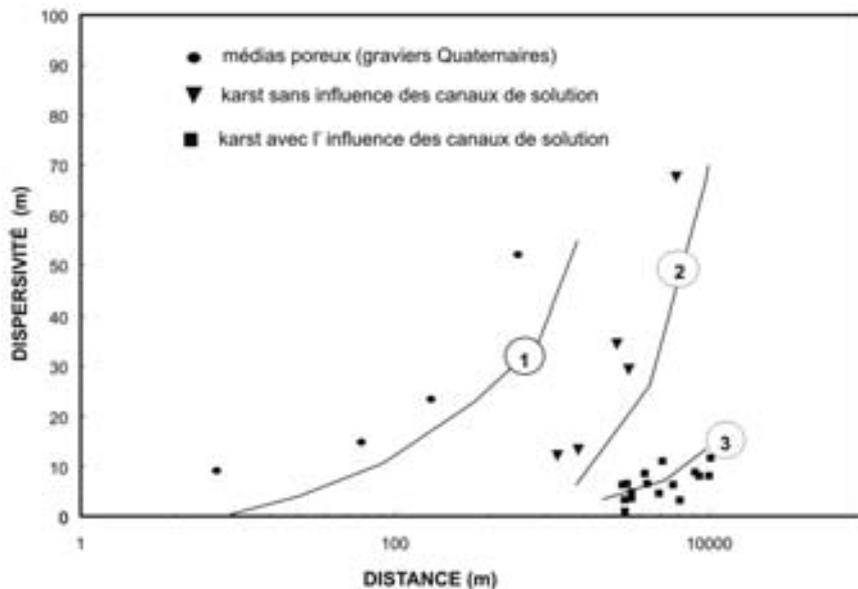


Fig. 1.4. Dispersivité de traceurs non réactifs dans des cavités (courbe inférieure), dans des graviers (courbe intermédiaire) et dans des roches récifales poreuses fissurées.

de la matrice peut être déterminé et son évolution numériquement modélisée [18, 25, 26].

1.5. COMPORTEMENT REACTIFS DES POLLUANTS DANS LES AQUIFERES

Les polluants non réactifs ou conservatifs n'interagissent pas avec la matrice rocheuse et ne sont pas transformés ou détruits par les réactions chimiques ou biologiques; ils se déplacent comme l'eau. La plupart des isotopes de l'environnement, en particulier ceux de la molécule d'eau (^2H , ^3H , ^{18}O), appartiennent à ce groupe.

Au contraire, les polluants réactifs subissent des réactions physiques, chimiques ou microbiologiques dans la zone non saturée et les aquifères. Ils peuvent changer d'espèce chimique, ou sont vaporisés ou adsorbés sur la surface de la matrice rocheuse, ce qui diminue ainsi leur concentration dans la phase liquide. Tous ces processus peuvent intervenir soit de manière instantanée soit avec des cinétiques lentes; ils dépendent de l'environnement chimique, en particulier du pH et du Eh, et peuvent ou non être réversibles.

Les aquifères poreux, avec une très forte surface spécifique contribuent beaucoup plus à l'adsorption que les aquifères fissurés sans porosité matricielle. Par rapport à la minéralogie des aquifères, les minéraux argileux, en particulier les montmorillonites, et les oxydes mixtes de Fe-, Mn- et Al- favorisent la rétention des polluants cationiques et anioniques. Dans la mesure où sous des conditions naturelles la migration des substances d'origine géologique, qui peuvent altérer la qualité de l'eau n'est pas fréquente dans la zone active de recharge des aquifères, les capacités d'adsorption n'ont jamais été épuisées sur des échelles de temps très longues.

Ceci peut changer, en fin de compte, avec les rejets anthropiques de polluants à fortes concentrations. Les processus d'adsorption instantanés peuvent être décrits en comparant la vitesse du traceur (v_{traceur}) et la vitesse du polluant (v_{polluant}); ce rapport se définit comme le facteur de retardement R_f et peut s'utiliser pour autant que l'adsorption est un phénomène instantané.

$$R_f = \frac{v_{\text{traceur}}}{v_{\text{polluant}}} \quad (1.1)$$

Le facteur de retardement égale ou dépasse 1; seulement dans les cas d'un mouvement propre par ex. des bactéries [27], de diffusion moléculaire importante, ou d'exclusion ionique, il peut chuter à des valeurs comprises entre 0,9 et 1.

L'adsorption instantanée peut aussi être caractérisée par le coefficient de distribution K_d , reliant la concentration du polluant fixé sur le solide C_{solide} à sa concentration dans la phase liquide C_{liquide} :

$$K_d = \frac{C_{\text{solid}}}{C_{\text{liquid}}} \quad [\text{cm}^3/\text{g}] \quad (1.2)$$

Le facteur de retardement et le coefficient de distribution dans les systèmes eau-roche sont reliés par

$$R_f = 1 + \frac{K_d \gamma}{p} \quad (1.3)$$

En plus des réactions instantanées ce concept de retardement pour la modélisation numérique suppose des isothermes d'adsorption linéaires ou des concentrations très faibles en polluant pour approcher une adsorption linéaire. Très souvent cependant, l'adsorption suit les isothermes de Langmuir ou Freundlich (Fig. 1.5) ou même des isothermes plus compliqués. En règle générale, les eaux souterraines fortement polluées ne suivent pas ce concept simple et les cinétiques de réaction devraient être introduites dans les modèles numériques en utilisant principalement les réactions de premier ordre. Souvent, toutefois, les données sont insuffisantes et l'évolution des réactions peut seulement être approchée.

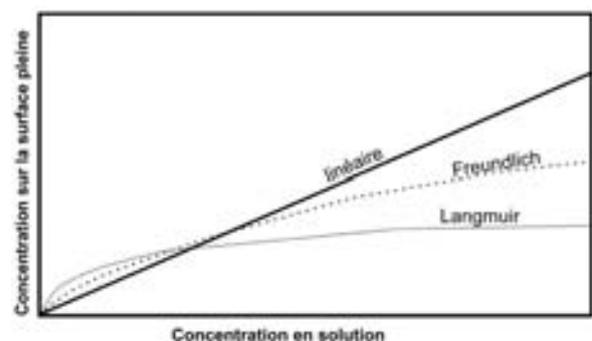


Fig. 1.5. Isothermes typiques pour décrire l'adsorption instantanée.

1.6. ACTIVITES MICROBIENNES DANS LES AQUIFERES

L'enseignement scientifique habituel stipule que les aquifères et la plus grande partie de la zone non saturée sont pauvres en micro-organismes. Au contraire, le sol avec un matériel organique abondant possède un potentiel de décomposition microbienne très élevé. Dans la mesure où le sol a une capacité de rétention limitée du fait de l'écoulement rapide qui exporte les polluants du sol vers la nappe et les eaux de surface (partie 1.3), les processus d'auto épuration devraient devenir lents lorsqu'on descend sous le sol, diminuant ainsi la capacité des systèmes de sub-surface à digérer les polluants. Une récente recherche, cependant, laisse apparaître qu'environ 92% de tous les microorganismes vivent en sub-surface et 8% sur la surface des continents et dans les océans [28].

De récentes investigations ont montré, que la zone saturée sous le sol et au dessus de la frange capillaire a une capacité de filtration élevée vis-à-vis des microorganismes [29] avec une taille par ex. des bactéries comprise entre 0,5 et 5 μm ; c'est pourquoi cette zone a une activité microbienne faible, en particulier lorsque la teneur en eau est faible. Une activité microbienne existe, cependant, de nouveau dans la frange capillaire [30] et dans les aquifères à écoulement lent, ainsi que dans les aquifères poreux hétérogènes comme le karst (partie 5.1), le grès, la craie et les aquifères graveleux avec une répartition irrégulière de la taille des grains [31]. Le lien entre le sol et la frange capillaire pour le transport des microbes est très probablement établi par l'infiltration rapide qui transporte rapidement 20–50% des eaux infiltrées soit vers les eaux souterraines soit vers les eaux de surface (partie 1.3).

La plupart des aquifères semblent avoir à l'origine une population microbienne peu nombreuse, qui peut augmenter dans son ensemble ou de manière sélective, dès que des sources de nutriment (N, C, P) et d'énergie sont disponibles. Ceci peut aisément arriver suite à l'apport de polluants organiques ou inorganiques, se décomposant après un certain temps d'incubation parallèlement à cette augmentation de la population microbienne (partie 4.1 et 5.1).

La plupart des microorganismes est fixée sur des surfaces solides (>90%) et devient active dans les

environnements réducteurs des biofilms (quelques dizaines de micromètres d'épaisseur et principalement d'apparence discontinue). Les processus continus de réduction dans les biofilms peuvent souvent ne pas être identifiés par les mesures du redox dans l'écoulement des eaux souterraines. Toutefois, en utilisant les isotopes stables ^{34}S , ^{15}N et ^{18}O de SO_4^{2-} et NO_3^- , le processus de décomposition dans les biofilms est reflété par un fractionnement isotopique respectif, avec un accroissement et une diminution des concentrations isotopiques respectivement dans la phase basse énergie et la phase haute énergie (partie 5.1.8).

En règle générale, les activités microbiennes augmentent la résistance du système souterrain. L'importance de ce comportement

- dépend de l'intensité du travail de la terre et
- de la décharge de la source de pollution, et
- deviendra limitée par un accroissement trop rapide des concentrations en polluant.

1.7. DYNAMIQUE DE L'EAU SOUTERRAINE DANS LES SYSTÈMES AQUIFÈRES

Nous devons clairement distinguer l'infiltration issue des précipitations et la recharge des eaux souterraines (partie 1.3), bien que l'infiltration puisse contribuer à cette dernière aussi. Toutefois, dans les régions arides à semi-arides du globe l'infiltration alimente souvent seulement la zone non saturée et pour une grande part n'atteint pas la nappe.

Une partie de l'eau souterraine (tableau 1.1) est directement rechargée par l'infiltration des pluies ou reçoit une recharge indirecte (filtration à travers les berges, recharge artificielle, voir Volume III); la majorité de l'eau souterraine correspond à une réserve sur le long terme [32–36]. En fin de compte, seule la partie renouvelée de l'eau souterraine est disponible pour les objectifs de gestion comprenant l'alimentation en eau ainsi que la sauvegarde des fonctions écologiques importantes de la partie de l'eau souterraine qui s'écoule en surface. Toute gestion de la réserve sur le long terme (exploitation de type minier), qui a débuté récemment dans de nombreux pays, implique une

consommation irrémédiable qui s'accompagne souvent d'une dégradation de la qualité

L'eau souterraine de toutes les régions des continents bénéficie d'une recharge; les régions désertiques [37] reçoivent de très faibles quantités de manière très irrégulière (< 5 mm/a), les régions tropicales une moyenne annuelle inférieure à 150 mm et les régions humides une moyenne annuelle de moins de 300 mm. Des investigations récentes ont même montré que la recharge, bien que très faible, peut aussi exister à travers le permafrost.

Toutefois, cette recharge en eau souterraine, qui peut aussi véhiculer des polluants, ne s'effectue pas sur la totalité de l'épaisseur des aquifères. Dans les systèmes aquifères elle s'écoule principalement à proximité du niveau statique [35].

L'eau souterraine s'écoule dans des systèmes aquifères qui ont chacun leurs caractéristiques hydrodynamiques. Dans les aquifères non consolidés, la perméabilité et la porosité diminuent généralement avec la profondeur; statistiquement, la perméabilité des fissures décroît aussi avec la profondeur. Une forte perméabilité de fissure peut encore se rencontrer à quelques milliers de mètres de profondeur, seulement dans les zones de failles tectoniques profondes. Cette diminution générale et discontinue des perméabilités avec la profondeur est due à des causes mécaniques liées

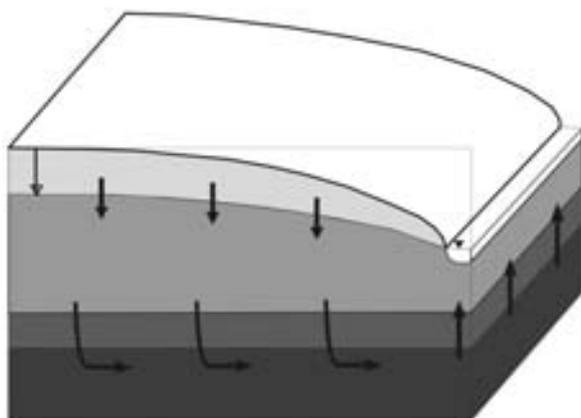


Fig. 1.6. Modélisation 2D pour représenter l'influence de la distribution des perméabilités dans les roches sur la répartition de la recharge dans chaque couche. On a supposé une recharge de 150 mm/a, sans ruissellement de surface, ni écoulement préférentiel, ni écoulement hypodermique, ni sous écoulement au niveau du cours d'eau récepteur.

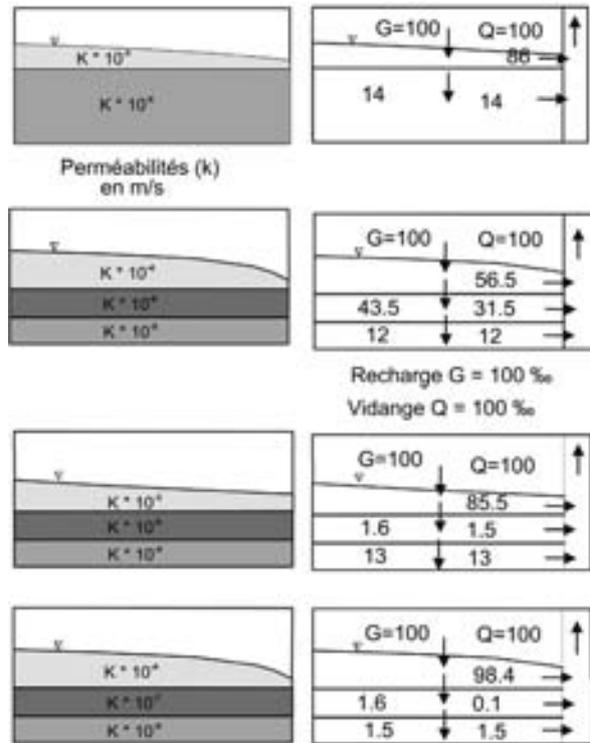


Fig. 1.7. Exemples sélectionnés de séries de perméabilités, comme on en rencontre fréquemment dans la nature (colonnes de gauche) et distribution de la recharge (en pour cent de recharge) sur chaque couche. G = recharge, Q = vidange.

aux sols et aux roches. C'est pourquoi, la recharge n'est pas répartie de manière égale entre tous les aquifères: elle se concentre sur les couches très perméables près de la surface.

Pour représenter le renouvellement quantitatif de la recharge sur des sections individualisées des systèmes aquifères, avec des couches de perméabilité différentes (Fig. 1.6), le mouvement de l'eau souterraine entre la ligne de partage des eaux et le cours d'eau récepteur a été numériquement simulé en deux dimensions ($z = 400$ m, $x = 15000$ m). Dans ces exemples, la surface de la nappe reçoit une recharge de 150 mm/a, qui peut atteindre toutes les couches géologiques. Enfin, l'eau souterraine rejoint l'écoulement de surface au niveau du cours d'eau. La simulation de scénarii, connaissant les distributions des perméabilités avec la profondeur (Fig. 1.7) et avec des valeurs du renouvellement calculées (en pour cent de la recharge en eau souterraine) conduit à la conclusion que plus de 85% de la recharge intervient dans les couches proches de la surface

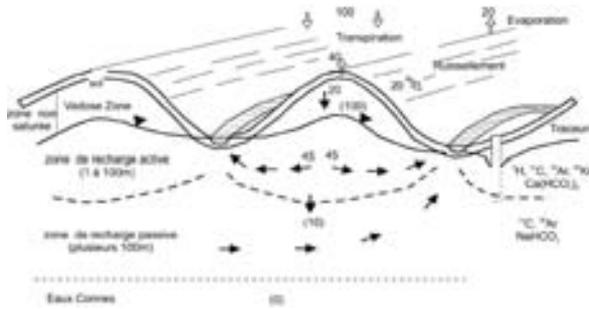


Fig. 1.8. Subdivision des systèmes aquifères en zones de recharge active et passive et eaux connées (pas à l'échelle). 100 = 100% de la précipitation, (100) = 100% de la recharge en eau souterraine.

et que moins de 15% atteint également les couches aquifères plus profondes. Par rapport à cela, les eaux souterraines sont relativement jeunes dans les aquifères proches de la surface et anciennes dans les aquifères plus profonds (>100 ans). Ainsi, la recharge peut se décomposer en une zone active près de la surface et une zone passive en profondeur (Fig. 1.8), les deux existant dans le monde entier. Toutefois, dans les zones sèches, la recharge est souvent inégale et les zones active et passive ne sont pas faciles à distinguer. Dans les régions semi-arides, la zone de recharge active a une épaisseur de quelques mètres ou décimètres, elle passe sous les tropiques à quelques mètres ou décimètres et dans les zones humides elle est épaisse de moins de 100 m; l'épaisseur de la zone de recharge active dépend finalement de la recharge effective et de l'emmagasinement, et des propriétés de drainage du système aquifère.

La zone de recharge passive peut atteindre une épaisseur de plusieurs 100 m et surmonte les eaux connées ou les eaux de formation (v. [38]). Ce sont des eaux qui ne sont pas retournés dans la biosphère depuis des millions d'années (Fig. 1.8).

En conséquence des considérations ci-dessus, la recharge de l'eau souterraine que l'on mesure sur le terrain se réfère principalement aux systèmes aquifères proches de la surface; la recharge effective diminue avec la profondeur. Si lors de l'exploitation de l'eau souterraine profonde on ne prend pas en compte cette distribution de la recharge en fonction de la profondeur, des modifications transitoires significatives et sur le long terme peuvent intervenir sur le champ d'écoulement souterrain.

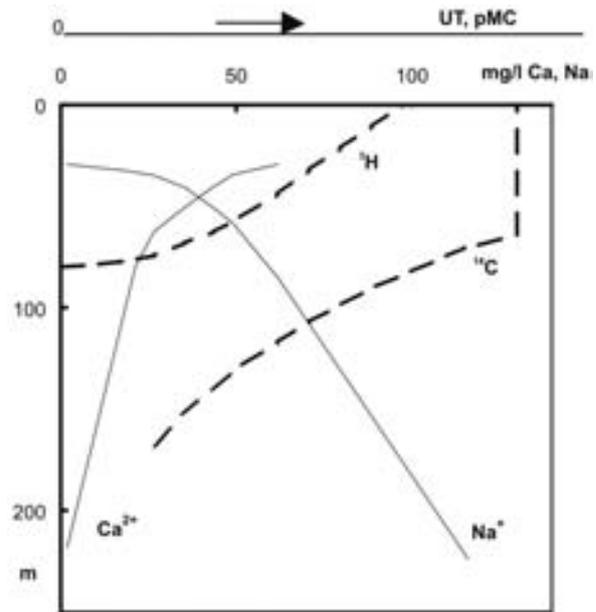


Fig. 1.9. Evolution des concentrations en ^3H , ^{14}C , Ca^{2+} , Na^+ avec la profondeur de l'eau souterraine; ^3H en UT, ^{14}C en pMC (Modifié d'après [39]).

Pour autant que la pollution soit concernée, les aquifères proches de la surface offrent un accès facile, tandis que les aquifères profonds sous jacents bénéficient d'une capacité de dilution significative sur le long terme et d'une capacité de réaction couvrant des centaines et des milliers d'années. Cet aspect est souvent négligé lorsqu'on planifie l'extraction de l'eau souterraine, ce qui peut conduire à établir des communications hydrauliques significatives entre différents aquifères, et provoquer ainsi un apport indésirable d'eau polluée ou fortement salée vers les systèmes profonds.

L'interface entre les zones de recharge active et passive peut être identifiée par un changement brusque des concentrations en ^3H , ^{14}C et les échanges de base (Ca^{2+} remplacé par Na^+) (Fig. 1.9), qui marquent un changement abrupt de l'âge de l'eau souterraine. Si les isochrones sont incorporés dans des scénarii de simulation numérique (Fig. 1.10), on peut voir que les âges de l'eau changent effectivement rapidement des aquifères proches de la surface aux aquifères profonds, i.e. de la zone de recharge active à la zone de recharge passive. Il est possible de définir la limite entre ces deux zones avec ^3H . Pour ce faire, la DTN (Droite-Tritium-Nul, Droite Tritium zéro) est définie comme l'interface en dessous de laquelle les

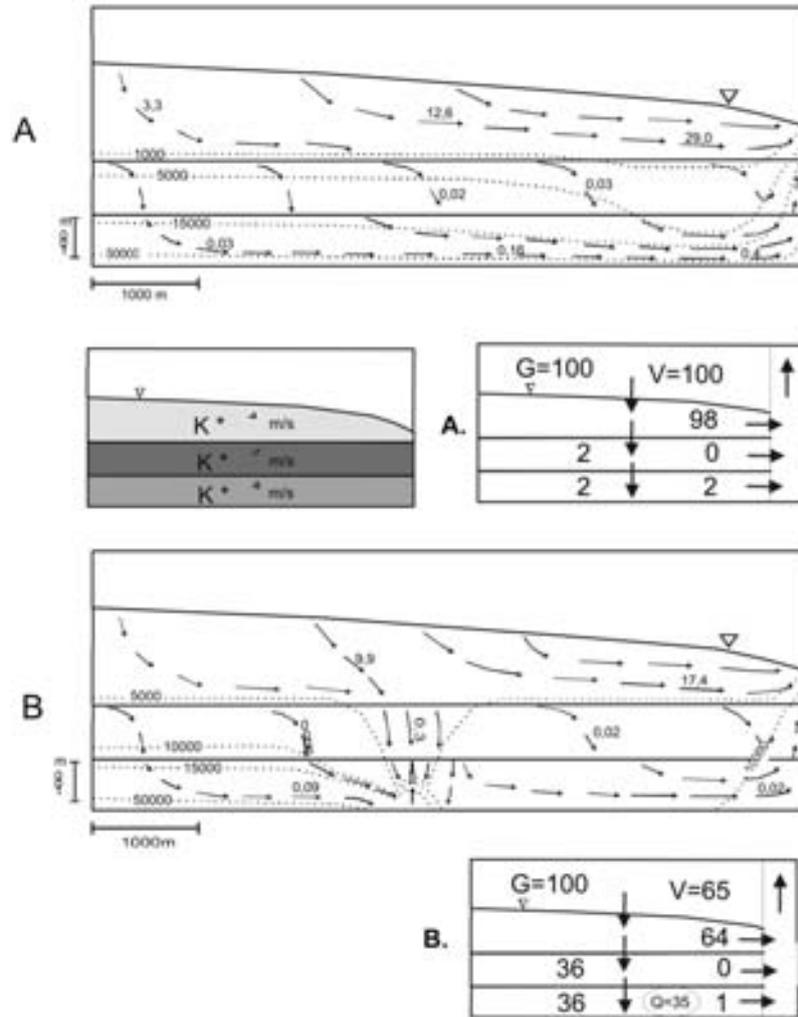


Fig. 1.10. Lignes de courant, vitesses de parcours de l'eau souterraine (m/j) et répartition des âges (années) pour une certaine distribution des perméabilités (m/s) dans les systèmes aquifères. A. sans et, B. avec une exploitation de 35 % de la recharge dans la zone de recharge passive.

concentrations en ^3H ont chuté vers des valeurs inférieures au seuil limite de détection [35] de $\pm 0,5$ UT. Fréquemment cette limite est aussi définie par l'interface eau salée/eau douce sous les continents [40]. Ceci nécessite, cependant, que des roches salines existent dans la séquence lithologique et s'étendent depuis les niveaux inférieurs jusqu'à la zone de recharge active.

Au contraire des sels ou de la minéralisation des eaux souterraines, ^3H est un traceur externe. Il est produit par la radiation cosmique et est radioactif avec une période de 12,43 ans. Il est introduit dans les eaux souterraines sous des concentrations importantes seulement par l'intermédiaire du cycle de l'eau. Quoique sous des concentrations différentes, il est présent dans les précipitations du

monde entier [41]. Sous des conditions naturelles on le rencontre à des concentrations de 5 et 20 UT respectivement dans les zones tropicales et polaires. Ainsi, les âges de l'eau souterraine dans la zone de recharge active sont de quelques dizaines d'années et chutent rapidement sous la DTN à quelques centaines ou milliers d'années.

La zone de recharge active est mince (< 100 m) et les vitesses de l'écoulement souterrain sont fortes (vitesses $> 0,1$ m/jour). La zone de recharge passive est plus épaisse (le plus souvent > 300 m) et les vitesses d'écoulement sont inférieures à quelques millimètres par jour.

Du fait d'une importante dilution, liée aux vitesses d'écoulement faibles et à la grande épaisseur de

l'aquifère, la zone de recharge passive réagit plus lentement aux apports de polluants que la zone de recharge active. Seule l'eau connée reste, en principe, exempte de polluant. Les eaux souterraines connées (v. [38]), cependant, ne sont habituellement pas utilisées comme eau industrielle ou de consommation, du fait de leur composition chimique. En revanche, elles seront utilisées pour la balnéothérapie.

Dans la zone de recharge passive les faibles vitesses d'écoulement s'accompagnent aussi de capacités de lixiviation faibles. C'est pourquoi, la minéralisation de eaux souterraines en dehors de la zone de recharge passive montre souvent des concentrations plus élevées, y compris pour les éléments rares spécifiques (par ex. As, I, F), absents en tant que composants d'origine géologique (lixiviation) dans la zone de recharge active.

Suivant l'accroissement de l'approvisionnement en eau au cours des 150 dernières années, il est apparu que dans beaucoup de pays on a utilisé tout d'abord les eaux de rivières, puis les eaux de source et des puits superficiels et enfin l'eau des puits profonds, qui recourent la zone de recharge passive. La raison de cette évolution a été, parmi d'autres, l'altération de la qualité de l'eau souterraine destinée à la consommation. Pour une grande part, les sources de contamination ont été négligées; creuser les puits plus profondément ou fournir des volumes plus dilués ne résout pas les problèmes de qualité de l'eau sur le long terme. Au contraire, cela produit tout d'abord une dilution plus forte des polluants suivie par un accroissement progressif de la pollution de la zone de recharge passive, pour des années ou des siècles, en fonction de la profondeur captée et des volumes exploités.

Considérant ces récentes réflexions, lors du creusement des puits, on ne devrait pas seulement se référer aux perméabilités des aquifères mais aussi prendre en compte le rôle des zones de recharge active et passive. La plupart des prélèvements dans la zone de recharge passive ne se fait pas sur la base de la recharge faible, encore disponible ou effective (< 15%). Au lieu de cela, on se base sur la recharge calculée au niveau des terrains de surface. La conséquence d'une telle exploitation des couches profondes a été aussi calculée pour différents scénario (Fig. 1.10). Il a été ainsi

montré qu'une telle exploitation devait conduire à des connections hydrauliques entre les différents aquifères, si l'extraction d'eau souterraine est plus forte que la recharge de l'aquifère ou de la profondeur correspondante. Le déficit qui s'en suit doit être alors compensé [42, 43]. Ce processus de compensation atteint son équilibre après plusieurs années ou décades et même siècles, maintenant ainsi le système hydrodynamique en conditions transitoires sur une longue période. Il apparaît qu'un approvisionnement en eau quantitativement et qualitativement sécurisé, à partir de la zone de recharge passive est possible si on le réalise en accord avec la recharge spécifique. Sinon, il conduit à une contamination sur le long terme d'une partie des eaux souterraines qui sans cela aurait été naturellement protégée.

Les processus de communication entre les zones de recharge active et passive peuvent être surveillés d'une manière déterministe (système d'alerte préventive), en utilisant la stratification naturelle en isotopes de l'environnement et éléments chimiques (voir Chapitre 2) et sa désorganisation lors de l'exploitation. Cette surveillance, cependant, devient déterministe seulement si ses résultats alimentent les modèles mathématiques [44].

1.8. SOURCES DE POLLUTION

Les sources de pollution usuelles sont:

- (1) Les zones urbaines,
- (2) les activités agricoles ou industrielles,
- (3) les eaux usées rejetées dans les rivières et les égouts,
- (4) les dépôts d'ordure et
- (5) l'eau salée ou géologiquement contaminée, attirée par la surexploitation des ressources en eau souterraine.

De plus, certaines activités dans les zones urbaines et agricoles sont difficiles à contrôler dans la mesure où elles coïncident souvent avec des risques comme

- les rejets accidentels,
- le transport privilégié des particules,

- les fuites non détectées ou non localisables et
- des conditions météorologiques imprévisibles après, respectivement, des incidents ou des activités.

Dans les eaux souterraines, de tels incidents sont directement détectables par une étude chimique. Les conséquences possibles de tels incidents sont, cependant, mieux identifiées par une étude isotopique combinée à des investigations hydrogéologiques et de la modélisation numérique.

La surveillance chimique se rapporte habituellement au contaminant lui-même ou à ses dérivés; elle est ainsi limitée à la contamination et ne s'intéresse pas au processus des modifications hydrodynamique du système. La connaissance de ces dernières, cependant, est essentielle car par ex. parmi les polluants organiques moins de 15% de leurs dérivés sont connus et beaucoup de ces dérivés de taille moléculaire plus petite peuvent être plus toxiques et même plus mobiles que l'élément d'origine. Ceci démontre que la surveillance chimique peut délivrer une information incomplète. A l'opposé, les méthodes isotopiques sont indépendantes des espèces et permettent soit directement (^{15}N , ^{34}S , ^{13}C , ^{18}O de SO_4^{2-} ou NO_3^-) soit indirectement (^{39}Ar , ^{18}O , ^2H , ^3H), ou en association avec des traceurs chimiques non réactifs (Cl^- , quelquefois SO_4^{2-} et NO_3^-) d'identifier tout impact potentiel ou existant d'un contaminant sur les eaux souterraines. D'une manière générale, les isotopes offrent une interprétation complète et statistiquement solide, là où les études de pollution conduisent souvent à une interprétation secto-

rielle et souvent incomplète du système. De telles études devraient aussi inclure des considérations microbiologiques, car l'activité microbiologique de sub-surface, dépendant aussi des changements d'utilisation des sols, peut gêner l'évaluation de la contamination réelle.

L'incidence des eaux résiduaires en provenance des cours d'eau (les contraintes de qualité pour les rivières ne sont pas aussi fortes que pour les eaux souterraines) et l'invasion des eaux potables ou d'irrigation par des eaux salées nécessitent une maîtrise particulière de la gestion de l'eau souterraine. Les résultats analytiques de cette surveillance devraient alimenter les modèles mathématiques qui permettent une prédiction déterministe de l'évolution du régime de l'eau souterraine (système d'alerte précoce). De telles études doivent s'appuyer sur les traceurs artificiels et de l'environnement en vue d'obtenir de l'information sur le transport de masse dans les systèmes aquifères (voir Chapitre 2). A l'opposé, la prise en compte exclusive de l'hydrodynamique qui englobe à la fois le transport de masse et les variations de pression, peut conduire à négliger des problèmes comme les états transitoires ou le colmatage des interfaces.

Contrairement aux sources de contamination précédemment citées, les dépôts d'ordure ont des impacts uniquement locaux sur les systèmes aquifères. La surveillance chimique et l'investigation minimum du champ découlement des eaux souterraines à l'aide des traceurs naturels ou artificiels constitue la meilleure approche pour rendre compte de cet impact.

2. EXPLOITATION ET SUREXPLOITATION DES EAUX SOUTERRAINES

Si on la compare à l'utilisation des eaux de rivière ou de source, l'exploitation des eaux souterraines à partir des puits pour l'alimentation en eau potable, présente l'avantage d'être largement indépendante des variations à court terme

- des précipitations et de leurs conséquences immédiates sur les débits ou le stockage dans les réservoirs de surface et
- de la composition chimique et microbiologique des eaux.

L'alimentation en eau à partir des lacs naturels ou artificiels occupe une position intermédiaire entre l'exploitation des eaux de surface et des eaux souterraines.

La pollution atteint plus rapidement les rivières et les sources que l'eau souterraine mais peut affecter plus longtemps ces dernières. Cette différence dépend du temps de résidence moyen qui est important pour l'élimination physique, chimique ou microbiologique et les processus de décomposition à cinétique lente. Le temps de résidence moyen de l'eau des lacs est plus élevé que celui des rivières- et des eaux de source, mais plus court que celui des eaux souterraines. Bien que les pollutions de surface affectent facilement les lacs, les processus d'élimination et les techniques de réhabilitation sont généralement très efficaces, car les processus microbiologiques sont favorisés par la lumière (processus photolytiques).

Les temps de résidence moyens peuvent être déterminés en utilisant les traceurs artificiels ou environnementaux. Généralement les premiers donnent une information sectorielle du système [41, 45]. Au contraire, les techniques utilisant les isotopes stables, fournissent des données globales et pour la plupart invariables dans le temps, sur le temps de résidence moyen.

- Dans les rivières et les sources les teneurs en isotopes de l'environnement sont comparées à l'entrée et la sortie pour déterminer des temps de résidence moyens. Avec les isotopes stables ^2H et ^{18}O , le temps de résidence moyen peut être calculé en utilisant les effets d'amortissement entre les fonctions d'entrée

et de sortie [46] ou leur décalage de phase. Cette méthode est limitée par la précision analytique (en routine $\delta^{18}\text{O}$: $\pm 0,1\%$, $\delta^2\text{H}$: $\pm 1\%$) et ainsi ne permet pas le plus souvent de couvrir une période supérieure à 4 ans.

- Pour déterminer des temps de résidence moyens un peu plus longs, les isotopes radioactifs de l'environnement à périodes courtes sont plus appropriés (^3H : 12,43 ans, ^{85}Kr : 10,6 ans). Les fonctions d'entrée de ces deux isotopes sont bien connues (par ex. [47]), cependant, ils se comportent de manière un peu différente dans la zone non saturée. Avec ^3H on détermine le temps de résidence moyen de l'eau depuis l'infiltration, avec ^{85}Kr à partir du moment où la percolation atteint la nappe. Une évaluation de temps de résidences plus longs avec ^{39}Ar (période 269 ans), ^{14}C (période 5730 ans) ou ^{36}Cl (période 301000 ans) nécessite une connaissance exacte de la fonction d'entrée sur le long terme, qui est la plupart du temps supposée constante au cours des époques géologiques. Pour évaluer ces fonctions, on a besoin d'un concept hydrogéologique approprié pour choisir le modèle hydraulique correspondant. Dans cette optique, les modèles les plus connus sont les modèles d'écoulement piston, exponentiels et dispersifs [48], pour les roches non consolidées, et le modèle à fissure unique pour les roches dures fissurées avec une porosité de matrice [49]. Tous ces modèles sont faiblement paramétrés et ne remplacent pas les modèles numériques fortement paramétrés ou analytiques. La comparaison des résultats des deux types de modèles est présentée de manière détaillée dans [50].

Pour des raisons hydrodynamiques et économiques l'exploitation de l'eau souterraine nécessite des perméabilités supérieures à 10^{-6} m/s et un niveau statique pas trop éloigné de la surface. Il n'est pas recommandé de programmer le forage et le crépinage seulement sur la répartition verticale des perméabilités, bien que ceci puisse être considéré comme un pré requis économique favorable. L'exploitation de l'eau souterraine doit se

baser sur la recharge efficace du niveau aquifère concerné (partie 1.7) et non pas sur la recharge globale. Une forte perméabilité dans la zone de recharge passive qui facilite l'exploitation de l'eau souterraine (par ex. aquifères des zones désertiques ou aquifères profonds sous climat humide) ne doit pas être interprétée, à tort, comme une réserve abondante d'eau souterraine pour une exploitation durable.

Les puits en exploitation déforment le champ d'écoulement souterrain en regroupant les lignes de courant (Fig. 2.1). Plus l'extraction est forte à partir d'un puits individuel, et plus les lignes de courant se concentrent et la largeur du champ d'écoulement concerné devient grande. En surexploitation, l'écoulement laminaire peut devenir turbulent, tout d'abord dans le puits et ensuite aux environs du puits. Cet écoulement turbulent peut accélérer l'érosion de sub-surface dans l'aquifère, et augmenter ainsi localement sa perméabilité, risquant de réduire la stabilité du forage ou du système de pompage; ceci favorise aussi le colmatage et la corrosion de la crépine par précipitation du fer, du manganèse ou des carbonates, ce qui réduit la perméabilité de l'installation de pompage [51].

En pratique, de manière empirique, on admet que le rabattement dans la zone de recharge active ne doit pas dépasser la moitié de l'épaisseur du système aquifère recoupé par le puits. Ceci ne s'applique pas à la zone de recharge passive. La forme et le degré de déformation du champ d'écoulement de l'eau souterraine, au cours du pompage, dépend non seulement du débit de pompage,

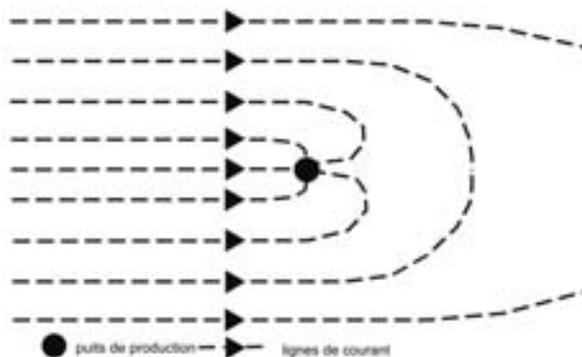


Fig. 2.1. Déformations caractéristiques des lignes de courant dans un aquifère au voisinage de puits avec (A) et sans (B) pompage.

mais aussi de la profondeur de la crépine ou de la construction du puits lui-même (partie 2.1.3).

Le pompage d'un puits unique crée un cône de dépression sur la surface piézométrique; l'exploitation d'un groupe de puits crée une zone de dépression à la surface de la nappe. Généralement, le cône de dépression se développe rapidement; au contraire, la zone de dépression provoque des conditions transitoires pour plus longtemps (mois ou années). Les deux phénomènes doivent être considérés individuellement pour évaluer l'exploitation d'un champ d'écoulement souterrain.

La surexploitation intervient lorsque l'extraction de l'eau dépasse la recharge disponible à partir des pluies ou des eaux de surface. Dans ce cas un aquifère du système aquifère subit une diminution de pression modifiant la tension effective des aquifères (tension grain à grain) et initiant une subsidence dans les réservoirs à grains fins, non consolidés, silteux et argileux [52] (Fig. 2.2). Ceci peut mettre en danger les constructions (par ex. Mexico City), déplace les lignes de rivage (par ex. Lac Maracaibo, Vénézuéla) et modifie même le système de drainage des bassins versants (Zone de Leipzig, Allemagne).

La subsidence des sédiments réduit le coefficient d'emmagasinement des aquifères. Si la surexploitation cesse, la plupart du temps la porosité ne retrouve pas son état initial, car dans les roches non consolidées les déformations plastiques prédominent sur les déformations élastiques. C'est pourquoi, à la fin d'une surexploitation, le niveau de la nappe remonte souvent plus près de la surface et les lignes de rivage modifiées ne retrouveront jamais leur position originelle. Ainsi, parfois l'arrêt d'une surexploitation après une longue période d'exploitation de type minier peut même créer des problèmes d'hygiène et géotechniques.

La surexploitation peut aussi favoriser l'intrusion d'eau salées soit depuis les aquifères profonds (Fig. 2.14) soit depuis les océans, altérant ainsi les cultures, la fertilité des sols et la qualité de l'eau potable (par ex. aquifères côtiers d'Israël et Gaza, îles Caraïbes).

La surexploitation de la ressource en eau souterraine, aussi appelée exploitation de type minier, car une partie non rechargeable de l'eau souterraine est perdue, induit principalement des conditions hydrodynamiques transitoires sur le long

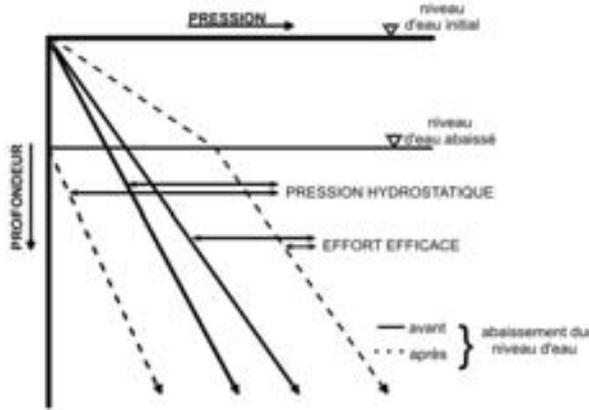


Fig. 2.2. Augmentation des tensions effectives dans les aquifères non consolidés suite à l'abaissement de la surface piézométrique.

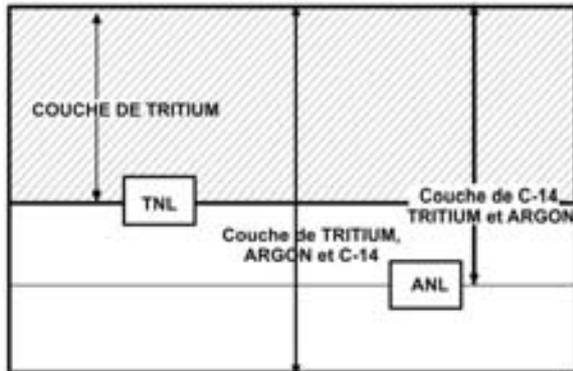


Fig. 2.3. Stratification des isotopes de l'environnement et des traceurs chimiques non réactifs dans un système aquifère.

terme et provoque des connections hydrauliques entre différents systèmes aquifères. Ceci peut conduire à des modifications indésirables de la qualité de l'eau (partie 1.7).

Souvent la surexploitation dépasse à peine la recharge disponible. Elle peut même ne pas provoquer un abaissement immédiat du niveau de la nappe car la connexion à des aquifères adjacents permet de subvenir à la demande [53]. Ces processus, cependant, peuvent être correctement précisés à partir des changements de la stratification isotopique des eaux souterraines. Ils peuvent être évalués de manière déterministe en utilisant des modèles mathématiques qui prennent en compte l'information isotopique.

Dans les eaux souterraines on a une stratification des éléments chimiques et des isotopes stables

et radioactifs (Fig. 2.3). Tous ceux-ci (Na_2CO_3 / $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, Cl^- , ^{34}S , ^{18}O , ^2H , ^{39}Ar , ^{14}C , gaz nobles) sont liés soit aux variations des conditions climatiques qui affectent la recharge (Fig. 2.4) soit aux interactions eau-roche à cinétiques lentes, soit aux différences de périodes des isotopes radioactifs. Ces combinaisons d'isotopes et d'éléments chimiques naturels changent avec la surexploitation et peuvent être utilisées comme indicateur pour évaluer l'évolution des changements hydrodynamiques associés à la surexploitation.

Dans les systèmes aquifères surexploités l'évaluation déterministe des changements hydrodynamiques, indiqués par les isotopes de l'environnement, nécessite un échantillonnage approprié (partie 6.1). Sur la base de l'expérience de terrain et de la modélisation de scénarii

- l'échantillonnage doit se faire près du puits de production (Fig. 1.10), ou
- sur des profils le long de la direction générale de l'écoulement et
- la répétition de l'échantillonnage doit correspondre à des intervalles de temps de 2 à 10 ans; en cas de forte baisse du niveau de la nappe, il est recommandé d'échantillonner à chaque chute de 5 m du niveau de manière à mieux suivre la vidange de l'aquifère.

Les modifications des propriétés hydrauliques des sédiments du fait de la subsidence ou de la compaction ainsi que l'extension totale de l'influence de l'extraction de l'eau souterraine peuvent être contrôlées par la technique de dilution dans un puits unique (Fig. 2.5, Encadré 2.1). Cette tech-

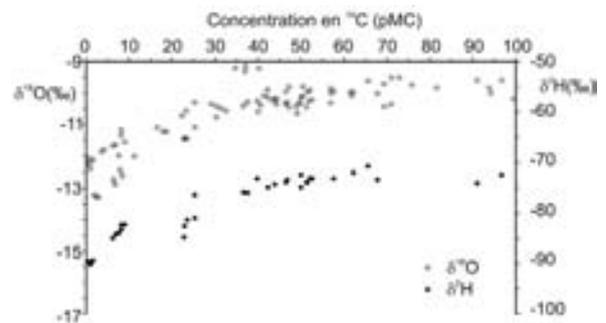


Fig. 2.4. Evolution des concentrations en ^{18}O et ^{14}C dans les eaux souterraines suite aux changements de températures dans la zone de recharge à la fin du quaternaire [54].

CADRE 2.1

TECHNIQUE DE LA DILUTION DANS UN PUIT UNIQUE

(1) Détermination de la vitesse d'écoulement dans le puits

Mesure de la baisse de concentration d'un traceur à un niveau de crépine défini, de diamètre r_1

$$C_t = C_0 e^{-\beta t} \quad (2.1)$$

$$\ln C_t = -\beta t + \ln C_0$$

$$\beta t = \ln C_0 - \ln C_t \quad (2.2)$$

$$\text{avec } \beta = \frac{Q}{V} \quad (2.3)$$

$$\text{et } Q = v_b A_b = v_b 2r_1 H \quad (2.4)$$

$$\text{et } V = \pi r_1^2 H \quad (2.5)$$

Suite de l'Encadré 2.1

En insérant 2.4 et 2.5 dans 2.3 on obtient:

$$\beta = \frac{v_b 2r_1 H}{\pi r_1^2 H} = \frac{2v_b}{\pi r_1} \quad (2.6)$$

En insérant l'Eq. 2.6 dans 2.2 on obtient:

$$v_b = \frac{\pi r_1}{2t} \ln \frac{C_0}{C_t} \quad (2.7)$$

(2) Transformation de la vitesse d'écoulement dans le puits en vitesse de filtration dans les roches non consolidées

Débit dans le puits = débit dans l'aquifère

$$Q_{\text{puits}} = Q_{\text{aquifère}}$$

$$v_b A_{\text{puits}} = v_f A_{\text{aquifère}}$$

$$v_b = \frac{A_{\text{aquifère}}}{A_{\text{puits}}} v_f$$

En supposant que H de A_{puits} égale H de $A_{\text{aquifère}}$ on obtient

$$v_b = \frac{B_{\text{aquifère}}}{2r_{1\text{puits}}} v_f = \alpha v_f \quad (2.8)$$

l'insertion de l'Eq. 2.8 dans 2.7 donne

$$v_f = \frac{\pi r_1}{2\alpha t} \ln \frac{C_0}{C_t}$$

3) Calcul de α à partir des données du forage et de l'aquifère

$$\alpha = \frac{8}{\left[1 + \frac{k_3}{k_2}\right] \left[1 + \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2 + \frac{k_2}{k_1} \left\{1 - \left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2\right\}\right] + \left[1 - \frac{k_3}{k_2}\right] \left[\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2 + \left(\frac{r_2}{r_3}\right)^2 + \frac{k_2}{k_1} \left\{\left(\frac{r_1}{r_2}\right)^2 - \left(\frac{r_2}{r_3}\right)^2\right\}\right]}$$

nique [41] permet de déterminer les vitesses et les directions d'écoulement de l'eau souterraine avec un seul forage. Ces vitesses (v_b) peuvent être transformées en vitesses de filtration (v_f) pour autant que l'aquifère soit non consolidé et que la déformation du champ d'écoulement (α) au niveau du puits — hors exploitation — puisse être calculée [55, 56] (voir encadré 2.1).

Dans les aquifères compacts fissurés le passage de la vitesse d'écoulement dans le forage à la vitesse de filtration est difficilement réalisable, mais les directions d'écoulement mesurées indiquent la direction des fissures impliquées dans l'écoulement souterrain.

Les techniques de dilution dans un puits unique sont possibles seulement pour des zones crépinées pas plus grandes que la longueur du compteur à scintillation ou Geiger-Mueller. Cette section est limitée par des packers (Fig. 2.5), qui suppriment — si possible — l'écoulement vertical dans l'axe du puits. On obtient des données fiables avec cet-

te méthode si les conditions aux limites suivantes sont remplies:

- (1) écoulement souterrain laminaire
- (2) distribution homogène de la concentration en traceur dans le volume mesuré,
- (3) des traceurs non réactifs qui ne produisent pas un écoulement densitaire,
- (4) un écoulement horizontal dans le volume mesuré et,
- (5) une dilution supérieure à la diffusion moléculaire

La méthode de dilution dans un puits unique est adaptée à des vitesses de filtration comprises entre 0,01 et environ 50 m/j. On utilise surtout le ^{82}Br radioactif (période courte de 36 h), qui est un émetteur gamma, et qui permet ainsi une mesure directe dans le forage; il est aussi non réactif dans les aquifères et permet la mesure simultanée de l'écoulement souterrain et de sa direction. On peut utiliser aussi des traceurs non radioactifs, non

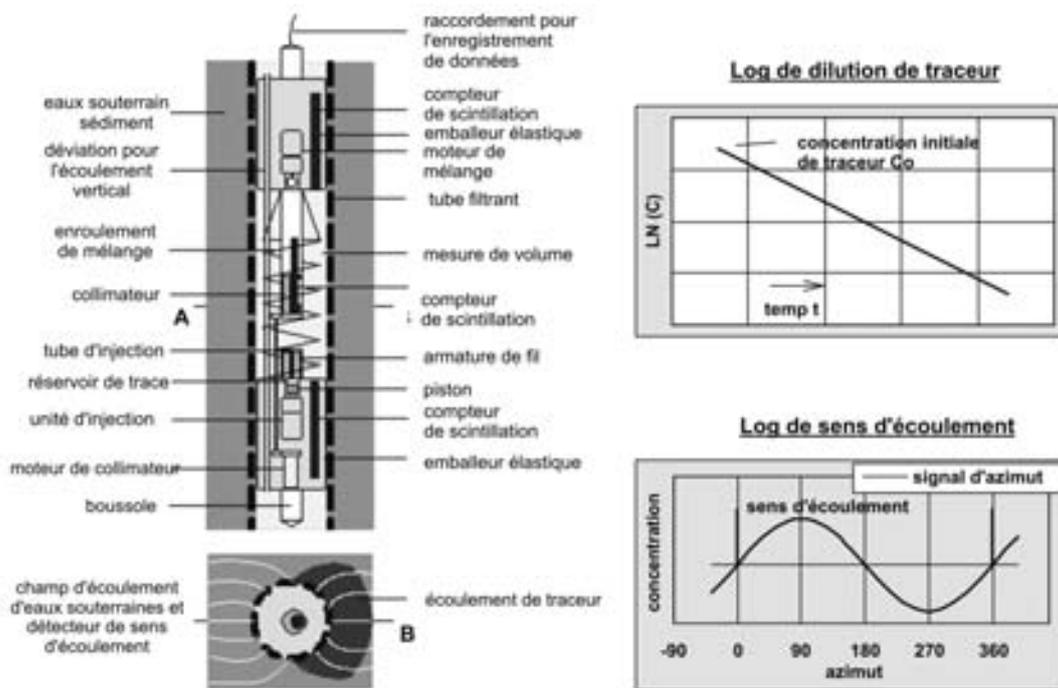


Fig. 2.5. Sonde pour expérience de dilution dans un puits unique. La diminution semi logarithmique de la concentration en traceur radioactif est due à l'entrée et la sortie de l'eau souterraine dans la section de mesure. Le maximum de radioactivité le long de la crépine exprime l'écoulement sortant, le minimum l'écoulement entrant.

réactifs (par ex. fluorescéine ou chlorure); Ces traceurs, cependant, ne permettent pas de mesurer simultanément l'écoulement de l'eau souterraine et sa direction.

2.1. EXPLOITATION DE L'EAU SOUTERRAINE DANS LE BASSIN MOLASSIQUE DU SUD DE L'ALLEMAGNE A PARTIR DE PUITTS PROFONDS

2.1.1. INTRODUCTION

Le Bassin Molassique du Sud de l'Allemagne constitue le prolongement immédiat du massif Alpin, et il est chevauché par ce dernier dans sa partie sud. Les sédiments molassiques dépassent 6000 m d'épaisseur au Sud et affleurent le long du Danube au Nord (Fig. 2.6). Ils sont alternativement d'origine marine et continentale et se terminent en surface par des sédiments à faciès sableux lacustro-fluviatiles à argileux. Des eaux connées, d'origine marine se rencontrent encore entre 400 et 500 m de profondeur.

2.1.2. LA DTN DANS LA ZONE D'ETUDE

L'exploitation de l'eau souterraine s'est d'abord concentrée sur la zone de recharge active et s'est déplacée dans les zones urbaines de Munich et Augsburg (Fig. 2.6), et aussi dans les zones d'intenses activités agricoles à une profondeur d'exploitation allant jusqu'à 200 m. La recharge à la surface des sédiments molassiques est en moyenne 5 L/s km² ou 155 mm/a; la DTN (Droite Tritium Nul, partie 1.7) se situe à environ 50 m de profondeur (Fig. 2.7). En conséquence, l'exploitation entre 100 m et 200 m se situe dans la

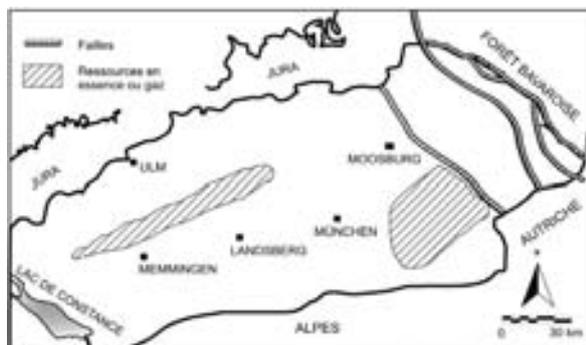


Fig. 2.6. Le Bassin Molassique au Sud de l'Allemagne.

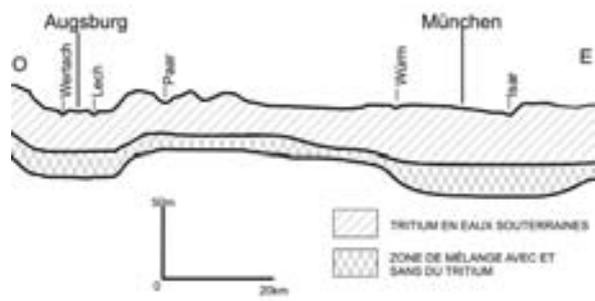


Fig. 2.7. Coupe à travers la Molasse entre Munich et Augsburg et la DTN (Droite Tritium Nul) (d'après [39]).

zone de recharge passive, qui ne dispose pas de la totalité de la recharge calculée à la surface du bassin versant.

Dans la zone étudiée, la plupart des puits ont été échantillonnés pour l'analyse des isotopes de l'environnement stables et radioactifs ainsi que de la composition chimique des eaux. Les résultats de cet échantillonnage sont illustrés sur des profils chimie/isotope (Figs. 1.9 et 2.7) [39].

Ils indiquent que tous les éléments examinés évoluent de manière plus ou moins significative et simultanée le long de la DTN.

Un profil de la zone étudiée (Fig. 2.7) montre [39] que la DTN est régulière de Munich à Augsburg à 50 m sous la surface, mais descend au niveau des deux villes à cause d'une exploitation significative de la zone de recharge passive (1977: 2,8 m³/s à Munich et 1,5 m³/s à Augsburg). Cet approfondissement de la DTN ne s'accompagne d'aucune baisse significative du niveau de la nappe dans les systèmes aquifères Quaternaire/Tertiaire, mais montre seulement, par une distribution anormale des isotopes de l'environnement, un apport supplémentaire de la zone active vers la zone passive. En conséquence, non seulement ³H mais aussi des contaminants comme les hydrocarbures peuvent pénétrer dans la zone de recharge passive contenant initialement des eaux anciennes (> 100 ans) [57].

A partir de cette baisse de la DTN Egger et Andres [54] ont calculé une contribution additionnelle de la zone de recharge active à la recharge effective à cette profondeur dans la zone passive de 2 L/(s km²).

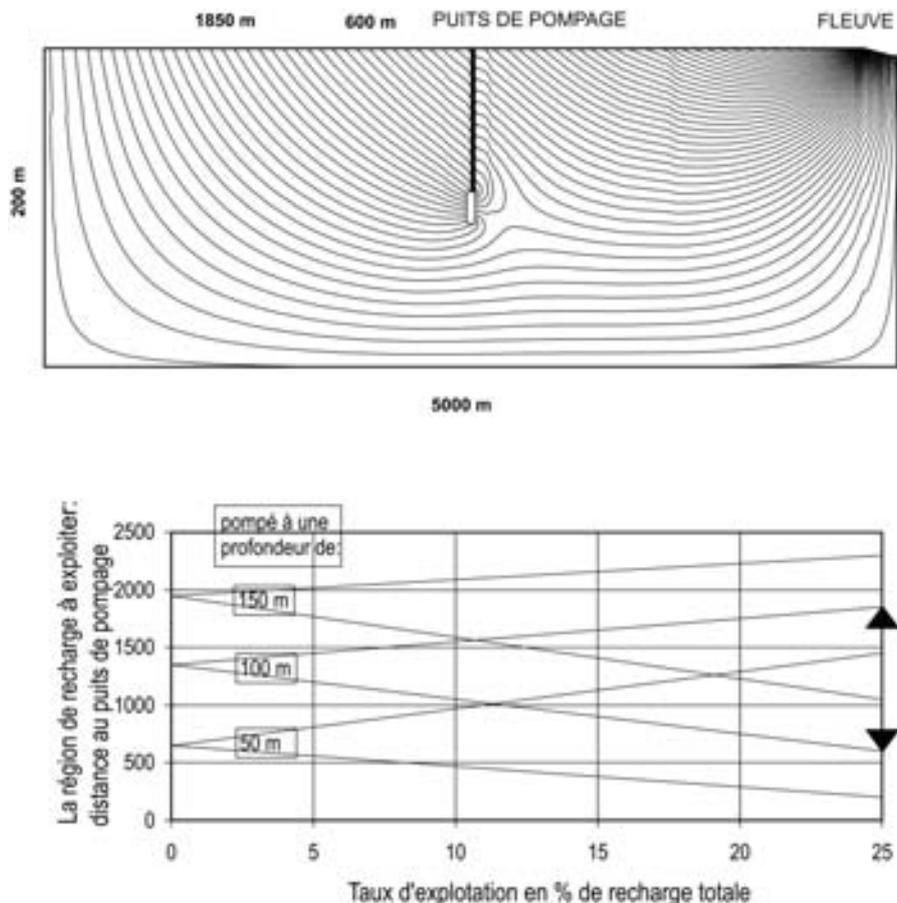


Fig. 2.8. Lignes d'écoulement représentant la géométrie et l'épaisseur de la zone d'appel d'un puits d'exploitation à grande profondeur (figure supérieure). Le graphe inférieure montre comment les lignes d'écoulement aux limites s'éloignent du puits (ordonnée) et comment l'épaisseur augmente à la fois avec la profondeur et le taux d'exploitation (en pourcentage de la recharge en surface). La modélisation a été réalisée pour un aquifère homogène.

2.1.3. CHAMP D'ÉCOULEMENT HYDRODYNAMIQUE AU VOISINAGE DES PUIITS PROFONDS

Les puits profonds sont pour la plupart crépinés à une grande profondeur. On a utilisé la modélisation mathématique pour simuler les conséquences de l'exploitation de l'eau souterraine profonde dans la zone d'appel d'un puits. Les puits crépinés entre le niveau de la nappe et n'importe quelle profondeur possèdent un champ d'écoulement dans lequel les eaux souterraines de toutes les profondeurs participent à l'alimentation du puits en activité. Cependant, comme cela apparaît sur la Fig. 2.8, avec une profondeur croissante de la zone crépinée, la partie supérieure de l'eau souterraine au dessus de la crépine alimente les horizons productifs (Fig. 1.10B). Ce type de champ d'écoulement est également connu pour les crépines horizontales ou puits Ranney [58, 59] et est

rarement considéré lorsqu'on délimite les périmètres de protection des captages.

Il peut, pourtant, être un outil utile pour une protection efficace de la qualité des eaux dans les zones exposées à la pollution (voir partie 4.1), bien qu'il soit difficile de contrôler (par ex. zones urbaines, activités agricoles dans les vallées des rivières).

Les résultats du modèle de la Fig. 2.8 sont obtenus pour un aquifère homogène. Introduire des changements de perméabilités accentuera ces observations. Cette modélisation illustre que, suite à une exploitation non équilibrée, les contaminations éventuelles de la zone de recharge passive ne viennent pas forcément de l'environnement immédiat du puits comme par exemple le massif de graviers [57].

En comparant les champs d'écoulement et d'isochrones dans un aquifère hétérogène sans (Fig. 1.10A) et avec une extraction de 35% de la recharge (Fig. 1.10B) on démontre que dans la partie supérieure du puits de production, les changements hydrodynamiques et isotopiques ne sont pas aussi significatifs qu'en dessous. L'expérience a montré [60] que, sur une longue période, ces modifications de la dynamique de l'eau souterraine restait sous des conditions hydrodynamiques transitoires. Les modifications du transport ne suivent pas de manière instantanée les changements hydrodynamiques, car le déficit de masse est tout d'abord compensé par l'eau stockée avant qu'il ne soit remplacé par l'accroissement de l'apport depuis les autres aquifères. C'est pourquoi, le suivi des modifications des compositions chimique et isotopique au voisinage d'un puits d'exploitation profond doit se concentrer sur le puits lui-même ou la zone aval; l'échantillonnage doit être répété et les résultats évalués à l'aide d'un modèle en régime non permanent.

2.2. ORIGINE DES EAUX SOUTERRAINES SALÉES DANS LA REGION DU LAC VALENCIA, VÉNEZUELA

2.2.1. INTRODUCTION

Le bassin versant du Lac Valencia au Venezuela est situé sur un graben tectonique dans la Cordillère Côtière au Sud de Caracas. Un grand nombre de lits de rivières rejoignent le lac, mais aucun écoulement n'en sort (Fig. 2.9). Cependant, en considérant la morphologie (vallées sèches) et la géologie (gypse) il est évidente que, à la fois, dans un passé géologique récent ce bassin se vi-

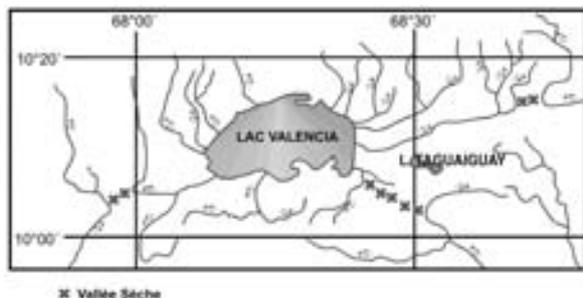


Fig. 2.9. La zone étudiée du Lac Valencia au Venezuela et schéma du drainage de son bassin versant.

dangeait superficiellement vers le bassin de l'Orénoque et, par le passé s'est comporté aussi comme une cuvette d'évaporation. On suppose que si l'écoulement de surface du lac est interrompu, l'écoulement de sub-surface est toujours actif car la conductivité électrique du Lac Valencia est très faible (2000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) (partie 2.2.5).

Le lac couvre une surface de 360 km^2 dans une plaine intra montagneuse de 1200 km^2 . Le bassin versant lui-même représente 2600 km^2 ; en 1981 il a été artificiellement agrandi pour atteindre 3200 km^2 , par la mise en communication avec un bassin voisin qui apporte au lac un débit supplémentaire de 5 m^3/s .

Le niveau du Lac Valencia a évolué au cours des siècles; de 1700 à 1981 il a chuté de 425 m a.s.l. à 402 m a.s.l. Du fait de la mise en communication avec le bassin voisin il est remonté à 406 m a.s.l. depuis 1990. Les raisons de sa baisse sont mal comprises et pourraient être liées au climat, à la sismicité ou plus récemment à l'impact humain car la ressource en eau souterraine en contact avec le lac a été fortement exploitée pour l'irrigation. Des fluctuations similaires de niveaux de lacs sont observées au Guatemala [61, 62], mais aucunes d'entre elles ne sont simultanées et toutes semblent, dans ces zones tropicales, avoir des causes météorologiques locales.

A l'heure actuelle le Lac Valencia reçoit les eaux usées non traitées des villes de Maracay et Valencia (chacune avec plus d'1 million d'habitants), ainsi que des scieries et des usines chimiques, et de l'élevage. Environ 10 tonnes/an de N et 3 tonnes/an de S atteignent le lac. Cette charge chimique a conduit à une eutrophisation complète du lac; en conséquence, la pêche et la baignade sont aujourd'hui interdites.

La plaine est fortement urbanisée et irriguée pour l'agriculture. Les eaux d'irrigation proviennent principalement des eaux souterraines (3000 puits); localement le niveau statique a été abaissé en dessous du niveau du lac. Pour l'irrigation les eaux de surface sont stockées seulement à partir de deux réservoirs, à l'air libre, au Sud et au Sud Est du lac; des deux le réservoir de Taguaguay est le plus important (Fig. 2.9).

Depuis la qualité de l'eau souterraine est mauvaise au Sud et au Sud Est; elle a récemment été altérée par une augmentation des concentrations

en sulfure à la fois pour les eaux de boisson et les eaux d'irrigation au Nord et à l'Est. Cette récente détérioration a été attribuée à

- l'infiltration des eaux du lac dans des zones avec un gradient hydraulique orienté en direction des terres,
- l'apport d'eaux profondes sulfatées venant de dessous la zone de recharge active ou
- l'apport d'eaux de retour d'irrigation enrichies par les engrais chimiques.

En utilisant les outils hydrauliques, hydrochimiques et isotopiques, l'origine des eaux sulfatées a été déterminée et un possible écoulement de sub-surface vers l'extérieur du lac a été quantifié. A partir de ces données le bilan hydrologique de cette zone a été établi pour la première fois.

2.2.2. APERCU HYDROGEOLOGIQUE

La zone du bassin bordant la plaine est composée de roches cristallines; leurs produits d'altération remplissent la plaine. Les sédiments fluvio-lacustres sont constitués de silts, de graviers et de sables et localement on observe des dépôts gypseux provenant d'une ancienne cuvette évaporatoire.

La capacité de stockage des roches cristallines est très limitée et se traduit par un réseau hydrographique très dense; à l'inverse la plaine comblée par les produits d'altération des roches cristallines adjacentes possède une forte perméabilité et une forte capacité de stockage. C'est pourquoi, la plupart des petits cours d'eau perdent leur eau par infiltration vers la nappe, et ainsi leur écoulement superficiel n'atteint pas le lac.

La recharge de l'eau souterraine intervient seulement dans la plaine, soit à travers les berges des rivières soit par infiltration des précipitations. Dans la partie sud est du bassin versant, les rivières sont rares et ainsi l'infiltration de berges est plus faible, et la qualité de l'eau est meilleure (partie 2.2.3.2) que dans la partie nord. L'exploitation de l'eau souterraine par les puits est de l'ordre de 14 m³/s; 58% de l'eau extraite est utilisée pour l'irrigation, 32% pour l'usage domestique et 10% pour l'industrie. On estime que 10% de l'eau d'irrigation retourne aux eaux souterraines.

2.2.3. ORIGINE DES EAUX SOUTERRAINES

Pour étudier l'origine et les communications entre eaux souterraines, de surface et d'irrigation au moyen des isotopes, un échantillonnage répétitif a été conduit sur des rivières sélectionnées, des sources, des puits et des profils verticaux dans le Lac Valencia. Les résultats sur les isotopes stables de l'environnement sont reportés sur les Figs. 2.10 et 2.13.

2.2.3.1. Hydrochimie et isotopes a l'est et au sud est du lac

La composition en isotopes stables des eaux de surface et souterraines de cette zone suit la Droite Météorique (Fig. 2.10) avec un excès en deutérium de 10‰. La fluctuation des concentrations en isotope le long de la droite est attribuée à la fois aux variations saisonnières de l'infiltration directe des précipitations et à un effet d'altitude inhérent aux eaux de surface qui s'infiltrent au niveau des cours d'eau. Seules les eaux souterraines, faiblement rechargées, de la zone irriguée au sud est ne se regroupent pas autour de la Droite Météorique sur le diagramme $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$; ces eaux doivent avoir pour origine un mélange entre des eaux non évaporées et des eaux évaporées issues soit du lac soit de retours d'irrigation d'eau en provenance des réservoirs de surface (Fig. 2.10). Dans la mesure où les eaux enrichies se trouvent dans des zones avec un niveau piézométrique aussi bien au dessus qu'au dessous du niveau du lac, l'hypothèse de l'infiltration d'eaux lacustre doit être complètement ou partiellement éliminée. Sur tous les échantillons d'eau l'ensemble des paramètres (conductivité électrique, pH, Eh, O₂, tem-

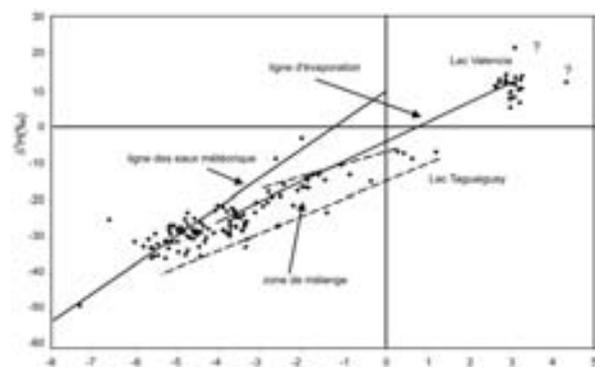


Fig. 2.10. Relation $\delta^{18}\text{O} / \delta^2\text{H}$ sur les eaux du secteur à l'Est du Lac Valencia.

pérature) a été mesuré au cours de l'échantillonnage. Au Sud Est, les concentrations en sulfate (maximum 2000 mg/L) et en chlorure (maximum 150 mg/L) sont beaucoup plus fortes qu'ailleurs et les conductivités électriques peuvent même devenir plus fortes que dans le lac Valencia et le réservoir de Taguaiguay. Dans cette région, dans les eaux souterraines les chlorures ainsi que les isotopes stables peuvent provenir seulement des précipitations ou des eaux de surface, car il n'y a pas d'évaporites chlorurées dans les sédiments fluvio-lacustres. Par conséquent, les deux traceurs, issus des précipitations, doivent évoluer parallèlement, dans la mesure où les deux sont enrichis par évaporation. La corrélation entre ^{18}O et Cl^- (Fig. 2.11) montre clairement que

les enrichissements en chlorure du Lac Valencia et du réservoir de Taguaiguay sont différents. Manifestement, les eaux souterraines du secteur est se mélangent avec les eaux du réservoir de Taguaiguay, bien que dans beaucoup d'endroits de cette zone le niveau piézométrique soit plus bas que celui du lac. Ceci veut dire que l'eau d'irrigation s'est infiltrée et s'est mélangée avec l'eau souterraine de ce secteur. Par ailleurs, les concentrations en sulfate de l'eau souterraine de cette région sont localement plus fortes que celles jamais mesurées dans le Lac Valencia. Dans la mesure où l'absence de relations avec le lac paraît évidente et où les eaux d'irrigation sont peu chargées en sulfate, une source de sulfate indépendante du lac doit exister.

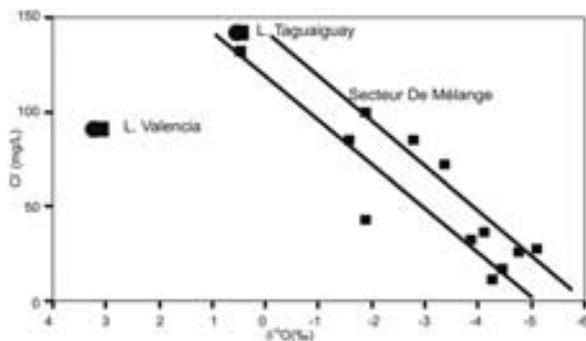


Fig. 2.11. Corrélation entre chlorure et ^{18}O dans les eaux souterraines à l'Est du Lac Valencia.

Les mesures réalisées sur les eaux souterraines à l'Est du lac (tableau 2.1) montrent effectivement qu'à une profondeur inférieure à 80 m ^3H n'est plus détectable; Tamers [63] a montré pour cette zone que les âges ^{14}C des eaux profondes étaient de l'ordre de 10 000 ans et appartiennent ainsi à la zone de recharge passive [35]. Inversement, le tritium est présent dans les eaux entre 80 m et la surface (tableau 2.1).

Manifestement, l'eau souterraine de la zone de recharge active a été entamée et suite à la surexploitation les niveaux piézométriques ont été suffisamment abaissés pour permettre l'intrusion d'eau

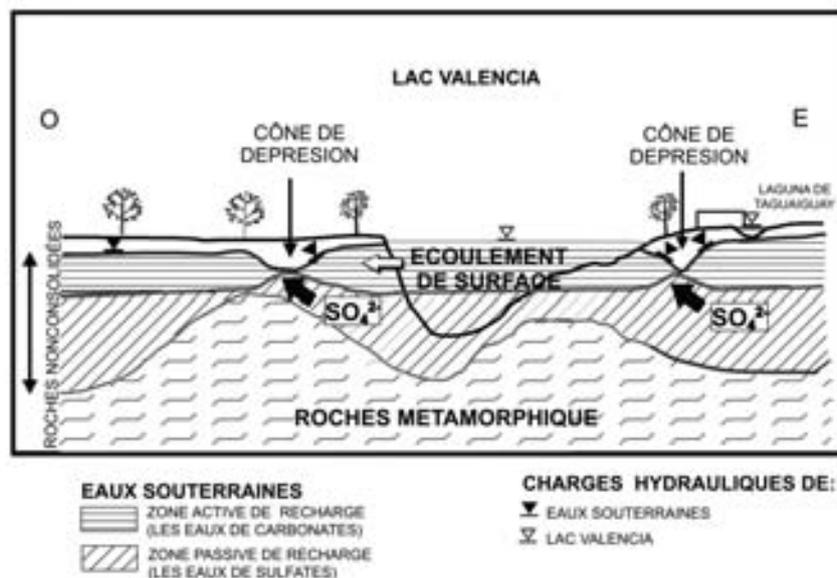


Fig. 2.12. Système d'écoulement souterrain global dans les environs du Lac Valencia et influence des prélèvements d'eau souterraine sur l'interaction entre les zones de recharge active et passive.

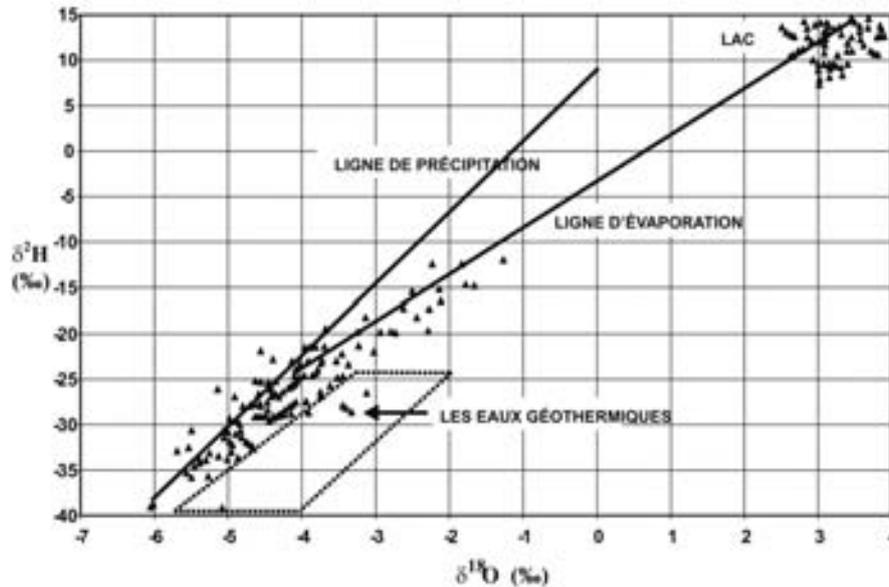


Fig. 2.13. Diagramme $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$ pour les eaux souterraines au Nord, à l'Ouest et au Sud Ouest du Lac Valencia.

depuis la zone de recharge passive (Fig. 2.12). Cette eau à longs temps de résidence et faibles vitesses d'écoulement n'a pas encore complètement lessivé le gypse sédimentaire et participe ainsi à la détérioration actuelle de la qualité de l'eau souterraine, du fait de cette connexion hydraulique forcée.

2.2.3.2. L'eau souterraine à l'ouest et au nord du lac

Cette zone est irriguée seulement par de l'eau souterraine, et au Nord on observe quelques eaux chaudes. Sur le diagramme $^2\text{H}/^{18}\text{O}$ l'eau suit essentiellement la Droite météorique; quelques points montrent une influence de l'évaporation, tandis que des valeurs particulières montrent un enrichissement seulement en ^{18}O mais pas en ^2H (Fig. 2.13).

Comme prévu, les eaux de retour d'irrigation issues des nappes ne montrent pas d'enrichissement en isotopes stables car elles ont subi surtout la transpiration et très peu l'évaporation. Les quelques valeurs en isotopes stables qui montrent un enrichissement se trouvent le long d'une zone très étroite entre La Culebra et Flor Amarilla (Fig. 2.14); elles suivent une faille tectonique (La Victoria) et correspondent à des eaux lacustres s'écoulant en sub-surface vers l'Ouest. Cet écou-

lement de sub-surface explique la faible conductivité électrique du Lac Valencia ($2000 \mu\text{S}/\text{cm}$).

Quelques eaux souterraines au Nord du lac ne se regroupent pas sur la Droite Météorique. Ces eaux n'ont probablement pas été soumises à l'évaporation, car des valeurs encore plus faibles dans l'eau de pluie de cette région proche de l'équateur sont peu vraisemblables. Comme ces eaux ont des températures élevées, elles ont probablement subies un enrichissement du seul ^{18}O par échange avec des oxydes sous hautes températures ($100\text{--}150^\circ\text{C}$) et une durée de réaction suffisante [41].

2.2.4. BILAN HYDROLOGIQUE DE LA ZONE ÉTUDIÉE

Dans la mesure où les études isotopiques ont donné des informations claires sur l'écoulement de sub-surface et les mécanismes de recharge, on peut proposer un bilan hydrologique approximatif pour la zone d'étude. La précipitation annuelle moyenne (1962–1981) pour le bassin versant est de $1110 \text{ mm}/\text{a}$ et de $1000 \text{ mm}/\text{a}$ pour le Lac Valencia. La conductivité électrique ($2000 \mu\text{S}/\text{cm}$) et les isotopes stables montrent, à l'évidence, que des écoulements hypodermique et de sub-surface vers l'extérieur du Lac Valencia existent.

Ce débit sortant (D) peut être estimé à partir de:

TABLEAU 2.1. CONCENTRATIONS EN ³H DANS LES PUIITS À L'EST (AR) ET L'OUEST (CA) DU LAC VALENCIA.

Puits	Date Echantillonnage	Profondeur chantillonnage	³ H (UT)
AR 6158 615A	17.03.1993	82	3,6 ± 0,7
AR 6158 616A	16.03.1993	60	1,8 ± 0,7
AR 6258 288A	17.03.1993	80	<1
AR 6258 132A	21.06.1991	80	0,6 ± 0,7
AR 6258 149A	21.06.1991	100	0,5 ± 0,7
AR 6258 SN20	21.06.1991	48	0,9 ± 0,7
CA 6160 029A	18.03.1993	80	<0,7
CA 6160 03 A	18.03.1993	75	0,9 ± 0,7
CA 6160 069A	19.03.1993	105	0,9 ± 0,7
CA 6160 137A	18.03.1993		<0,7
CA 6169 SN 4	19.03.1993	80	<0,7
CA 6161 052A	21.09.1991	60	3,8 ± 0,7
CA 6259 SN01	21.06.1991	60	0,3 ± 0,7
CA 6259 SN02	21.06.1991	16	0,8 ± 0,7
CA 6260 080A	21.06.1991	82	3,5 ± 0,7
CA 6260 097A	21.06.1991	160	0,6 ± 0,7

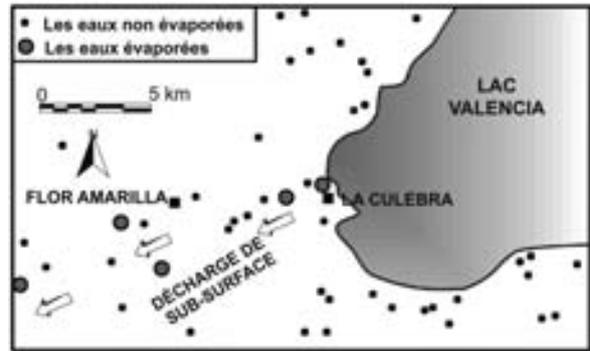


Fig. 2.14. Ecoulement de sub-surface des eaux du lac à l'ouest et eaux géothermales au Nord du Lac Valencia.

Si on suppose l'absence d'écoulement de sub-surface dans le secteur, l'évapotranspiration réelle est de 892 mm/a. Dans la mesure où un écoulement de sub-surface existe, ET devrait être plus faible. En accord avec les calculs de ET réalisés en République Dominicaine et au Guatemala [62, 64, 65], 850 mm/a devrait être proche de la réalité dans cette région tropicale. Sur la base de cette valeur, l'écoulement de sub-surface est

$$D = 3,5 \text{ m}^3/\text{s} \text{ or } D = 42 \text{ mm/a.}$$

L'utilisation de 14 m³/s avec les 3,5 m³/s d'écoulement de sub-surface ont provoqué la baisse observée du niveau du Lac Valencia. Cependant, l'apport récent de 5 m³/s depuis un bassin voisin a fait remonter le niveau du lac. Manifestement la recharge en eau souterraine disponible se situe entre 12,5 et 17,5 m³/s et apparaît très variable dans cette zone soumise à des conditions climatiques tropicales.

$$D = (P_{\text{lac}} - EP_{\text{lac}}) A_{\text{lac}} + (P_{\text{bassin v.}} - ET_{\text{bassin v.}}) A_{\text{bassin v.}}$$

$$P_{\text{lake}} = 1.0 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{a}$$

$$E_{\text{lake}} = 2,28 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{a} \text{ (mesurée avec un bac d'évaporation classe A)}$$

$$A_{\text{lake}} = 360 \times 10^6 \text{ m}^2$$

$$P_{\text{catchment}} = 1,11 \text{ m}^3/\text{m}^2/\text{a}$$

$$ET_{\text{catchment}} = ?$$

$$A_{\text{catchment}} = 2200 \times 10^6 \text{ m}^2$$

3. L'IRRIGATION ET SON IMPACT SUR LA QUALITÉ DE L'EAU SOUTERRAINE

L'irrigation est surtout utilisée dans les zones arides à semi-arides (tableau 3.1), ici appelées terres sèches, mais est aussi présente dans les zones humides. Les terres sèches reçoivent peu de précipitation et sont soumises à un climat très fortement variable d'une année à l'autre [66], ce qui accroît ainsi la vulnérabilité des écosystèmes cultivés. Les hommes peuvent en partie maîtriser l'aridité en gérant la pluie et l'apport aux cultures, tous deux stockés dans la Zone Non Saturée et qui ne contribuent pas nécessairement à la recharge en eau souterraine. Du fait de conditions aux limites particulières et de pratiques culturales mal adaptées sur les terres sèches, ils peuvent aussi, souvent, contribuer simultanément à la désertification.

L'UNEP [67] définit différentes formes d'aridité à partir du rapport précipitation/évaporation et la variabilité des précipitations (tableau 3.1).

La sécheresse affecte de manière négative les deux exigences de base de l'espèce humaine, l'eau et la nourriture. Dans la mesure où les déserts et les zones sèches [68] couvrent environ 37% de la surface des continents et qu'environ 50% des pays sur la terre sont totalement ou en partie affectés par les contraintes de l'aridité, l'irrigation est devenue un outil important pour la production de nourriture et des matières premières naturelles. Comme les pratiques de l'espèce humaine ont progressivement évolué de la chasse à l'exploitation agricole, et ce, de manière systématique depuis le début du siècle dernier, l'irrigation s'est développée. Aujourd'hui, environ 17% des zones

cultivées sur le globe sont irriguées (environ 240 millions d'hectares) et 75% de ces zones sont situées dans les pays en développement. Entre 1960 et 1970 le taux de croissance annuel des surfaces irriguées était d'environ 2 à 4 % et il a chuté ensuite jusqu'à une valeur inférieure à 1%. A l'heure actuelle l'ensemble de ces surfaces irriguées produit environ 1/3 de la demande en nourriture dans le monde.

Le rendement réel des systèmes d'irrigation [69, 70] généralement faible à cause des fuites dans les réservoirs et les canaux de distribution et du fait d'une mauvaise utilisation de l'eau dans les champs. Ces pertes provoquent une augmentation locale de la recharge et de l'exploitation (relèvement du niveau statique) et peuvent avoir un effet défavorable sur la qualité des sols et des eaux souterraines, les constructions et la santé publique. On peut noter d'autres effets indésirables comme la salinisation et la sédimentation dans les réservoirs de surface qui réduit leur durée de vie estimée, pour la majorité, entre 50 et 100 ans. Ainsi, déjà pendant la période d'activité des réservoirs, la disponibilité en eau d'irrigation décroît de manière significative.

En premier lieu l'irrigation augmente la transpiration et aussi pour une très faible part l'évaporation depuis, respectivement, la surface du sol et la zone racinaire effective. Elle doit être mise en œuvre en même temps que les produits agricoles comme les engrais et les pesticides, qui rejoignent les eaux souterraines avec le retour d'irrigation, affectant ainsi la qualité de l'eau du domaine public. Ceci imposera une limitation de la disponibilité en eau pour des raisons de qualité.

Dans la plupart des régions avec une saison sèche et une saison humide et dans la plupart des régions arides l'irrigation utilise les eaux souterraines. Dans beaucoup de régions désertiques reliant des montagnes (Himalaya) ou des zones pluvieuses (Ethiopie) à l'océan, les eaux de surface sont collectées dans des réservoirs.

Dans les zones arides et tropicales, l'irrigation à partir des eaux de surface est limitée naturellement par une forte variabilité des précipitations

TABLEAU 3.1. CLASSIFICATION DES DIFFÉRENTES FORMES D'ARIDITÉ D'APRÈS UNE PROPOSITION DE L'UNEP [67]

	Rapport P/ETP	Variabilité de la pluie en % de la moyenne
Hyperaride	< 0,05	100
Aride	0,05–0,02	50–100
Semi-aride	0,02–0,5	25–50
Sub-humide	0,5–0,65	< 25

annuelles. A partir des eaux souterraines elle est réalisée surtout à l'aide de puits creusés sans discernement à différentes profondeurs, et atteignant ainsi indifféremment les zones active et passive; sur le long terme ceci produit une perturbation des régimes d'écoulement naturels facilitant l'accès des contaminants vers la profondeur, ce qui ne se produirait pas avec les processus naturels de mélange (partie 1.7).

Dans beaucoup de régions arides ou semi-arides du monde les eaux usées sont utilisées pour l'irrigation. Par le passé, Israël a ainsi donné un exemple impressionnant de préservation de la ressource. Dans la mesure où les eaux usées peuvent altérer les propriétés du sol, des cultures et des eaux souterraines, un prétraitement et un suivi des impacts sur les systèmes de sub-surface sont recommandés. Parmi les caractéristiques des eaux usées, les concentrations en

- sels neutres,
- métaux lourds et éléments organiques, et
- organismes pathogènes

sont les plus nocifs pour le sol, les cultures et les eaux souterraines.

Les sels neutres (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- , Cl^-) peuvent s'accumuler dans les sols en fonction de l'intensité de l'irrigation; leur toxicité endommage les plantes et réduisent leur disponibilité en eau, en augmentant la pression osmotique des solutions et en modifiant la texture et la structure du sol; les trop fortes concentrations en Cl^- affectent généralement les tissus et les feuilles des plantes [71].

Les métaux lourds peuvent endommager la diversité microbienne dans la zone racinaire active, perturber les processus enzymatiques, et ainsi contrarier le processus d'autoépuration. Au contraire, les éléments organiques altèrent la qualité de l'eau souterraine principalement si l'adsorption et la décomposition microbienne ne sont pas suffisamment actives. Si on considère que la plupart des dérivés des produits organiques

- sont inconnus et d'une manière générale également indétectable par les méthodes analytiques de routine,
- peuvent devenir plus toxiques et

- souvent plus mobiles lorsque le poids moléculaire diminue,

la connaissance détaillée du comportement des matériaux organiques dans les zones saturée et non saturée est nécessaire pour évaluer les dangers pour la vie et la santé.

Les organismes pathogènes se rencontrent fréquemment dans les eaux usées (parasites, bactéries, virus). Dans les sols à grains fins et les sédiments ces organismes d'une taille comprise entre 0,5 et 5 μm sont mécaniquement retenus. Dans les sols et les sédiments à grains grossiers ils peuvent être fixés ou transportés par l'écoulement rapide (préférentiel), en dépit de leur forte tendance à être adsorbés. Ceci est très fréquent pour les parasites et les bactéries, mais moins probable pour les virus. Ainsi les premiers sont principalement responsables des risques pour l'hygiène et la santé. Dans ce contexte, il est intéressant que ces organismes subsistent le plus longtemps possible dans les sols et le moins longtemps possible dans les cultures [71].

Pour prévenir ces problèmes, on recommande au minimum un traitement mécanique des eaux usées comprenant une aération dans un réservoir ouvert. Si le temps de résidence moyen dans ce réservoir n'est pas suffisant pour réduire de manière significative les microorganismes avec la radiation UV naturelle, une désinfection est nécessaire.

Lors des études pour l'irrigation, l'utilisation des isotopes de l'environnement peut contribuer à une meilleure compréhension

- du stockage et du re-largage des eaux d'irrigation,
- de la salinité du sol,
- de la percolation induite par l'irrigation dans les sédiments,
- de l'apport des retours d'irrigation et des engrais aux eaux souterraines,
- de l'origine des eaux salées dans les systèmes d'irrigation utilisant l'eau souterraine et
- du champ d'écoulement de l'eau souterraine.

Dans la plupart des études sur l'irrigation les isotopes stables ^2H , ^{18}O , le ^3H radioactif

sont utilisés conjointement avec les méthodes hydrochimiques.

3.1. IMPACT DE L'IRRIGATION SUR LA PERCOLATION EN TERRAINS SECS AVEC DIFFERENTS SEDIMENTS

Les systèmes d'irrigation se concentrent généralement sur les sédiments à grains fins à moyens, avec des capacités de rétention en eau suffisantes pour garantir un équilibre air eau dans la zone racinaire active. On utilise principalement l'irrigation par submersion, souvent par aspersion et encore rarement par goutte à goutte; cette dernière préférentiellement pour les cultures sous serre.

3.1.1. CONDITIONS AUX LIMITES EXPERIMENTALES ET PERFORMANCE

Les deux secteurs étudiés se situent, respectivement, dans la partie pakistanaise du Punjab [72, 73] et dans la partie Jordanienne de la Vallée du Rift [74, 75]. Ces deux régions font partie des zones arides à hyperarides où l'irrigation s'appuie principalement sur des cours d'eau provenant des régions voisines (Himalaya et Golan/Ajlun, respectivement); Dans la vallée du Jourdain, seule-

ment, quelques eaux d'irrigation sont issues des eaux souterraines des dépôts alluviaux des Wadi (oueds).

La plaine du Punjab est encore à l'heure actuelle une plaine de sédimentation active; ceci explique l'absence de relief significatif. Dans la mesure où la sédimentation s'est effectuée sous des conditions marines ou dans des plaines d'inondation, les sédiments sont tout à fait homogènes du point de vue de la répartition des grains et des pores et contiennent des sels syngénétiques résiduels. Dans un passé géologique récent, l'absence de reliefs a permis des modifications fréquentes du cours de la rivière [76]. Depuis le début du siècle dernier la zone du Punjab a été couverte de nombreux canaux ouverts et se terminant de manière aveugle (Fig. 3.1), qui véhiculent l'eau d'irrigation vers les champs.

Au contraire du Punjab, la vallée du Jourdain correspond à une zone de rift jeune dans laquelle l'érosion prédomine sur les contreforts du graben. Encore aujourd'hui, la sédimentation locale sous l'effet de vitesses d'écoulement du cours d'eau très variables, produit des cônes alluviaux et des sédiments avec un large spectre de tailles de grains et de pores (Fig. 3.2). Ces sédiments alluviaux se situent sur les sédiments lacustres partiellement compactés, à grains fins et fissurés de la formation de Lisan, qui forment le mur des aquifères perchés qui se déversent dans le Jourdain.

Au Pakistan les cours d'eau Indus, Suttley, Ravi et Chenab fonctionnent comme systèmes d'alimentation et de drainage, tandis que dans la vallée du rift, le Jourdain et la Mer Morte représentent le niveau de base.

L'irrigation par submersion est utilisée dans les deux régions. Son impact sur la zone non saturée a été étudié pour les sédiments compris entre les silts et les sables avec de nombreux intermédiaires. Pour ces études, des parcelles de 50 × 50 m ont été endiguées dans les deux régions, et ont été irriguées pour le Punjab avec 75 mm d'eau et 150 mm pour la vallée du Jourdain. Dans les sédiments à grains fins et grossiers des deux régions, les eaux d'irrigation ont disparu, respectivement, immédiatement après l'irrigation (sables) ou en une demi journée (silts sableux); Dans les marnes fissurées de Lisan, de manière surprenante

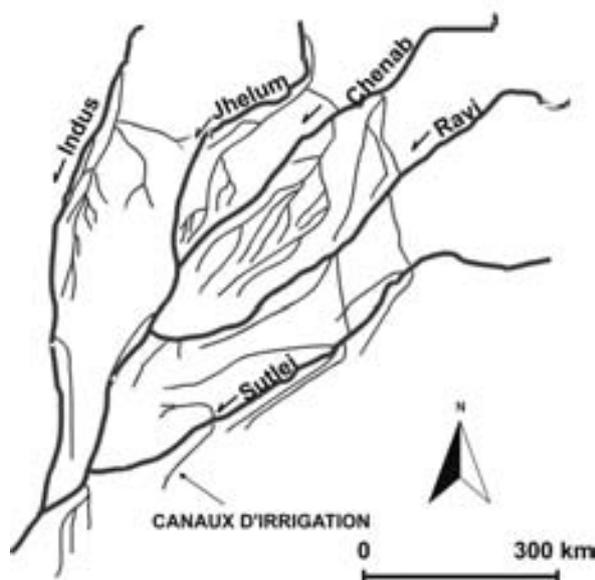


Fig. 3.1. La zone d'étude dans le Punjab entre les rivières Ravi et Chenab et le système actuel de distribution des eaux d'irrigation.

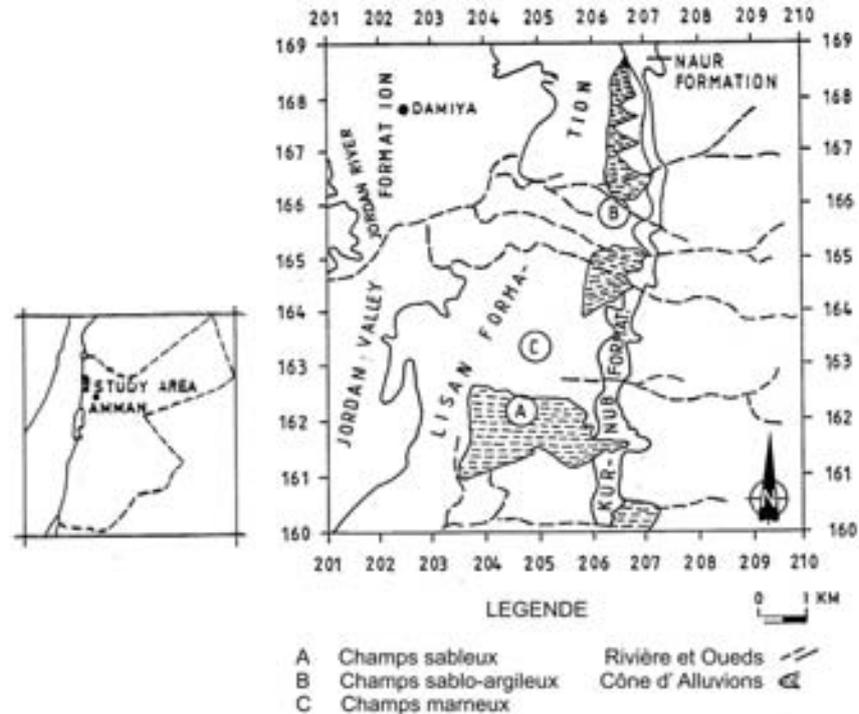


Fig. 3.2. La zone d'étude sur le Jourdain avec les trois différents sites expérimentaux (1 à 3).

les eaux ont disparu aussi vite que dans les sables (partie 3.1.2).

Avant l'irrigation, et de manière répétitive après, des carottages manuels de deux à trois mètres ont été effectués pour extraire l'eau du sol dans la partie centrale des sites expérimentaux, afin d'étudier les modifications de leur teneur en eau et de leur composition chimique et isotopique. Les sols ont été échantillonnés à 10 cm d'intervalle et les échantillons hermétiquement fermés dans des tubes en plastiques (5 cm de diamètres et 20 cm de long). Les analyses physiques, chimiques et isotopiques ont été réalisées sur les eaux extraites (partie 6.4). Dans la mesure où, contrairement à la région du Jourdain, la région du Punjab n'est pas naturellement drainée par les eaux souterraines perchées, seules les eaux souterraines du Punjab ont aussi été étudiées.

3.1.2. DISCUSSION DES RESULTATS SUR LA PERCOLATION

A partir du contenu en eau naturelle avant et un jour après l'irrigation et en intégrant dans le profil l'augmentation du contenu en eau d'irrigation, on

a pu montrer pour le Punjab (Fig. 3.3) que dans tous les sédiments l'eau d'irrigation est stockée à 100% dans un maximum de 3 m sous la surface du sol. Plus les sédiments sont silteux et moins l'eau pénètre profondément et inversement. Bien sûr, ces sédiments ont des tailles de pores très homogènes et ne sont pas biologiquement perturbés de manière significative (racines, trous de ver et de souris). C'est pourquoi, ils produisent un flux d'infiltration homogène (de matrice sans flux préférentiel).

Contrairement au Punjab, les sédiments de la vallée du Jourdain sont très hétérogènes dans leur structure et leur texture. C'est pourquoi, seulement une petite partie de l'eau d'irrigation est stockée dans la matrice, tandis que le reste percole sous forme d'écoulement préférentiel (partie 1.3) vers les eaux souterraines perchées et s'écoule en surface vers le Jourdain. Ainsi, les eaux du sol sont mieux filtrées de leur sels dans la région du Jourdain que dans le Punjab.

Sur le comportement des eaux du sol après irrigation dans la région du Punjab, on peut faire les observations suivantes (Figs. 3.3 et 3.4):

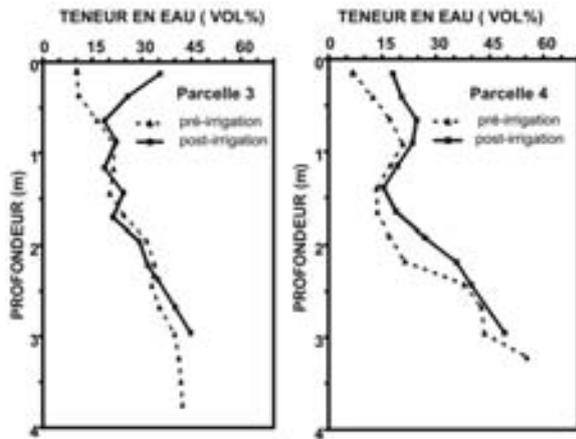


Fig. 3.3. Profils de l'évolution des teneurs en eau juste avant et après l'irrigation pour quatre types de sédiments typiques dans le Punjab. L'irrigation était de 75 mm.

- 1) Au début de l'expérimentation l'infiltration descend de manière continue. Lorsqu'à la surface la teneur en eau atteint le seuil de 5–10% vol., la percolation s'oppose à la gravité.
- 2) L'irrigation dilue la concentration en sel préexistante et celle-ci augmente de nouveau quand l'évaporation inverse le sens de la percolation vers le haut.
- 3) Après l'irrigation, le rétrécissement du sol commence, tandis que la condensation dissout les sels près de la surface du profil.
- 4) Avec un niveau statique à 3 ou 4 m sous la surface du sol, la pratique de l'irrigation dans les sédiments silteux n'influence plus la qualité de l'eau (voir plus loin). Ainsi, l'eau sou-

terrine faiblement chlorurée se déplace de la nappe vers la zone non saturée, en diluant et limitant le pic de Cl^- qui était renforcé par l'irrigation. Au contraire, dans les sédiments sableux avec un niveau statique près de la surface du sol (par ex. 2,5 m) le sel est apporté à l'eau souterraine par l'irrigation et est réimporté dans la zone non saturée lorsque la percolation change de sens et se dirige vers le haut.

- (5) Pendant la saison des pluies (mousson) quelques écoulements rapides se produisent dans tous les types de profil, provoquant de la dilution ou la lixiviation des sels accumulés au cours de la saison sèche à la fois dans les sols irrigués et les sols non irrigués. Ceci a pour effet de réduire la concentration en chlorure dans les silt sableux (Fig. 3.4) avant que l'expérience sur l'irrigation ne reprenne.

La salinisation dans la zone non saturée du Punjab est principalement due à l'évaporation:

- Les sels s'accumulent de manière permanente dans la zone non saturée si le niveau statique est inférieur à 3 m et si l'irrigation n'est pas mise en route trop souvent; ces sels n'atteignent pas le niveau de la nappe;
- au moins une fois par an les pluies de mousson diluent et exportent les sels;
- la salinisation augmente si le niveau de la nappe approche de la surface (<3 m).

Dans le Punjab en l'absence de morphologie, i.e. les différences d'altitude sont plus faibles que les

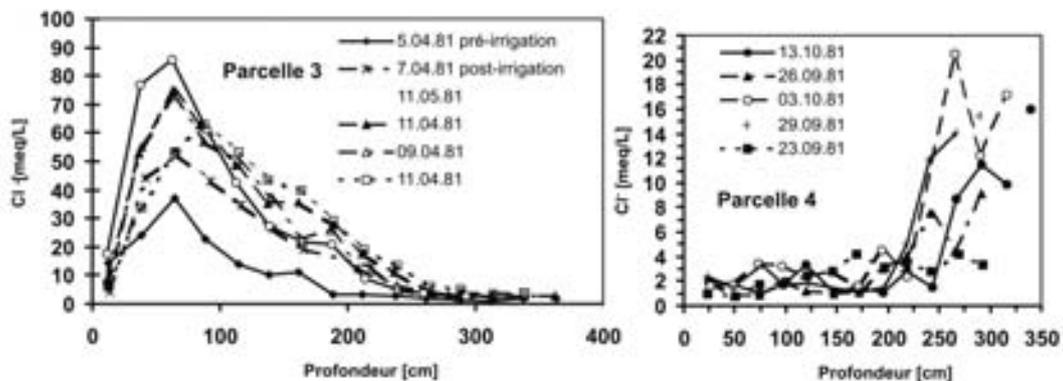


Fig. 3.4. Profils de l'évolution des teneurs en chlorures dans la zone non saturée des parcelles 3 (silt sableux) et 4 (sable) (Fig. 3.3) après une irrigation de 75 mm.

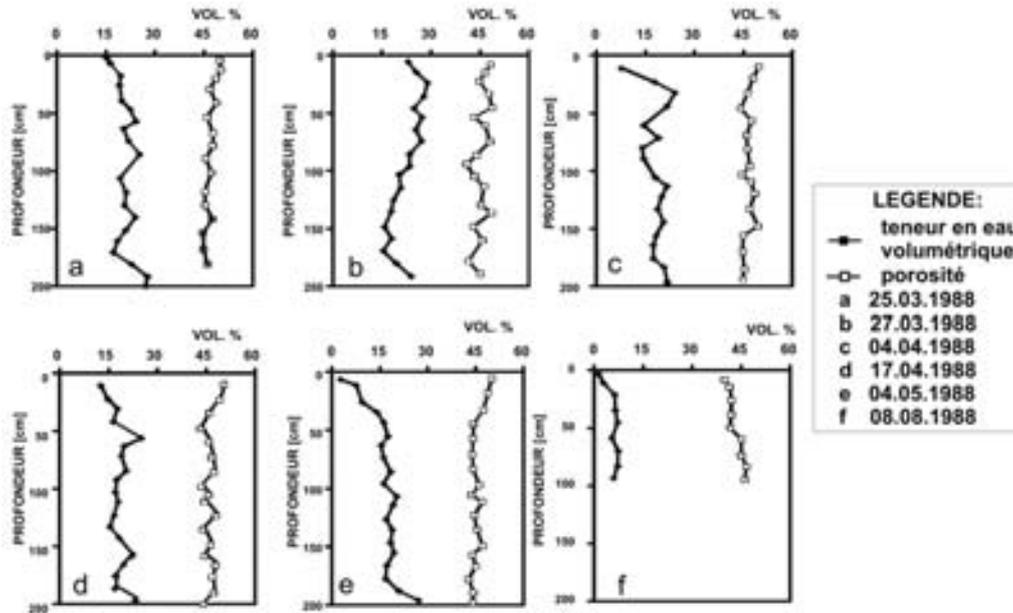


Fig. 3.5. Teneurs en eau dans un sédiment silto-sableux de la vallée du Jourdain avant (a) et des jours après l'irrigation (b à f).

différences de charge hydrauliques nécessaires à l'écoulement souterrain, un effet supplémentaire augmente la salinisation. Pour protéger la zone racinaire active et les constructions contre l'eau souterraine, on a creusé des canaux de drainage profonds qui souvent ne fonctionnent pas correctement en l'absence de gradients topographiques suffisants. Les canaux favorisent l'évaporation même en dessous de 3 m.

Dans la mesure où le lent processus de descente de l'eau ne peut pas être évité du fait de la présence de l'infiltration de l'eau d'irrigation, un drainage enterré ou le pompage de l'eau sont recommandés pour mieux gérer le déplacement vertical de l'eau et la salinisation du sol. Les eaux pompées ou drainées en sub-surface ne devraient cependant pas être rejetées dans les canaux d'irrigation d'où elles pourraient se re-infiltrer dans le sous-sol.

Au contraire, dans la vallée du Jourdain 150 mm d'irrigation augmentent seulement partiellement la teneur en eau de tous les profils étudiés (Fig. 3.5), car la majorité de l'eau rejoint par écoulement préférentiel les aquifères perchés qui se vidangent le long du contact alluvions/marnes de Lisan.

Après la saison humide, seulement 20% de l'eau d'irrigation est stockée dans les deux mètres sous

la surface, tandis que pendant la saison sèche 50 à 60% sont retenus dans la zone non saturée, car à ce moment la teneur en eau n'atteint pas la capacité au champ (tableau 3.2). Cette faible rétention de l'eau dans la zone non saturée (tableau 3.2) s'observe dans tous les types de sédiments de cette région, y compris dans les marnes de Lisan. Elle est reliée à l'écoulement rapide — de macropores ou préférentiel (partie 1.3, [5]), qui existe typiquement

- dans les sables et graviers alluviaux, déposés dans les zones à fort relief ou
- dans les sédiments cohérents coupés de fentes de retrait ou de cristallisation.

Dans les sédiments alluviaux de la vallée du Jourdain, à la fois ces deux particularités conduisent à une distribution discontinue de la taille de grains responsable de la coexistence d'un écoulement matriciel lent et d'un écoulement préférentiel rapide. L'écoulement préférentiel s'effectue avec une vitesse apparente de décimètres à mètres/jour, l'écoulement matriciel de moins de 5 m/an. Cette différence est principalement due à des raisons sédimentologiques dans les régions arides ou semi-arides et peuvent être renforcées par des activités biologiques et humaines. Par ex-

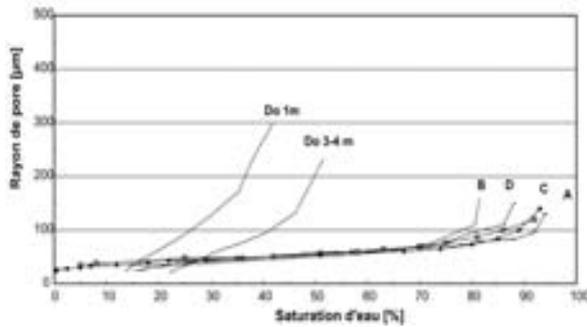


Fig. 3.6. Distributions typiques de la taille des pores de sédiments avec écoulement matriciel prédominant (courbes A–D) et de sédiments avec écoulement matriciel et écoulement préférentiel (courbes en forme de S, Do). Comme la précision de la mesure est faible pour les gros et les petits pores la forme en S n'est pas facile à mettre en évidence.

périence on sait que ce système double d'écoulement atteint des profondeurs limitées car les forces capillaires incorporent de manière croissante l'écoulement préférentiel dans le système d'écoulement matriciel. L'influence en profondeur de l'écoulement préférentiel atteint jusqu'à plus de 3 m dans les graviers et plus de 2 m dans les sables. Annuellement l'écoulement préférentiel peut représenter 50% de l'eau infiltrée.

L'évolution de la teneur en eau reflète le stockage immédiat des épisodes d'infiltration dans la zone de percolation, tandis que le calcul du volume des eaux stockées sur la base des concentrations en traceurs non réactifs (par ex. Cl et ¹⁸O) intè-

gre à la fois les eaux immédiatement stockées et les échanges diffusifs de traceur entre les écoulements matriciels et préférentiels. C'est pourquoi, les valeurs calculées en utilisant les traceurs chimiques et isotopiques sont systématiquement plus fortes (tableau 3.2 colonnes 2 et 3 comparées à la colonne 1) et montrent ainsi la présence d'un écoulement préférentiel.

A la suite des expérimentations dans la vallée du Jourdain beaucoup d'eau a été souillée du fait de l'écoulement préférentiel lié à l'irrigation par submersion.

Quelques distributions typiques de la taille des pores de sédiments provenant de secteurs à faibles ou forts reliefs sont indiquées sur la Fig. 3.6 sous forme de courbes cumulatives. Plus ces courbes prennent la forme d'un S et sont pentées et plus les tailles de pores correspondant aux deux branches plates du S sont dominantes; plus la taille des pores est homogène et plus les courbes sont plates.

Comme on peut le voir sur la Fig. 3.7 l'infiltration de l'eau d'irrigation diminue la concentration en chlorure dans les sédiments de la vallée du Jourdain. Après l'irrigation, les chlorures augmentent à la surface du sol et diminuent plus ou moins exponentiellement jusqu'à une certaine profondeur, dans la mesure où dans cette zone, la condensation intervient seulement à l'interface sol/air, du fait de l'absence de fissures [77]. De manière identique à ce qui est obtenu pour le Punjab, le niveau de la nappe contribue aussi dans la vallée du Jourdain à un déplacement vers

TABLEAU 3.2. VALLÉE DU JOURDAIN: TENEURS EN EAU MESURÉES ET CALCULÉES IMMÉDIATEMENT APRÈS L'IRRIGATION. LIGNE CLAIR: APRÈS LA SAISON HUMIDE (MARS); LIGNES GRISÉES: PENDANT LA SAISON SÈCHE (AOÛT).

Sédiment	Irrigation appliquée L/m ²	Teneur en eau initiale %	Teneur en eau résultante %	Eau d'irrigation stockée		
				Teneur en eau	(Cl ⁻)	δ ¹⁸ O
Sable	190	10	15	38	53	53
Sable	150	6	12	58	nc	60
Silt sableux	150	22	25	26	30	29
Silt sableux	150	6	12	53	nc	68
Marnes Lisan	150	45	50	16	36	nc
Lisan Marls	150	30	37	nc	34	36

nc = non calculé.

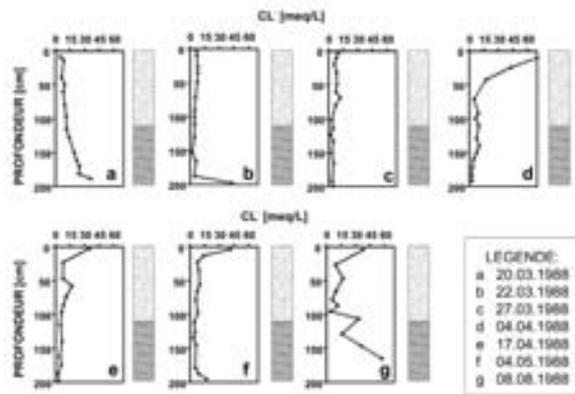


Fig. 3.7. Evolutions des concentrations en chlore dans un profil de silt sableux dans la vallée du Jourdain après irrigation.

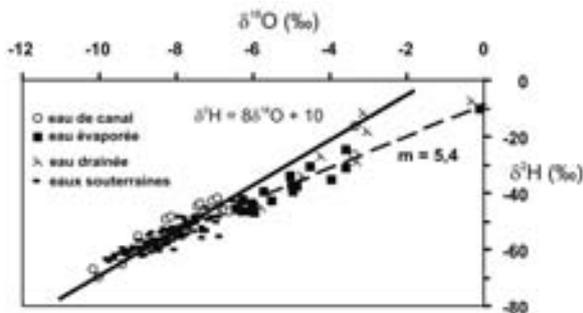


Fig. 3.8. Concentrations en isotope stable dans le canal et les eaux souterraines de la zone étudiée au Pakistan.

le haut des eaux douces pour autant que la teneur en eau à la surface du sol atteigne 5–8 % vol. dans les sédiments, respectivement, à grains grossiers et fins. Les pluies aléatoires, cependant, peuvent perturber cette distribution équilibrée des flux et des chlorures, pendant la saison sèche, produisant une variété de pics salés et de creux dans la zone non saturée, de nouveau lessivés pendant la saison humide.

Au contraire du Punjab, l'irrigation n'augmente pas de manière continue la salinité dans la vallée du Jourdain, car les eaux souterraines dans la zone d'érosion de la vallée reçoivent une recharge naturelle plus forte et ont un gradient hydraulique plus fort que dans le Punjab. En première approximation les eaux souterraines peuvent être considérées comme stagnantes dans le Punjab et comme mobiles dans la vallée du Jourdain.

3.1.3. CONTRIBUTION DE L'EAU D'IRRIGATION ET DES CANAUX DANS LA ZONE ENTRE CHENAB ET RAVI, PUNJAB, AUX EAUX SOUTERRAINES

Au Pakistan, la plupart des canaux d'irrigation se terminent de manière aveugle et ne sont pas fermés. L'étude des isotopes stables de l'eau souterraine et des canaux (Fig. 3.8) fournit les observations suivantes.

- (1) pour l'eau des canaux on n'observe pas d'influence de l'évaporation; cependant, les excès en deutérium se situent entre 18 (Méditerranéen) et 9 (Mousson),
- (2) les eaux souterraines en dessous de 3 m ne montrent pas non plus d'évaporation et aussi une variabilité du rapport $\delta^2\text{H}/\delta^{18}\text{O}$ un peu plus faible que pour les eaux des canaux; dans la mesure où le niveau statique était plus profond autrefois (environ 40 m), l'absence d'effet évaporatoire indique que l'eau des canaux a contribué de manière prédominante à l'infiltration vers les eaux souterraines,
- (3) on observe un fort impact évaporatoire pour autant que les eaux souterraines soient drainées ou se trouvent à proximité de la surface du sol.

4. IMPACT DE L'URBANISATION SUR LES EAUX SOUTERRAINES

L'urbanisation se développe à travers le monde. En 1900 seulement 10% de la population mondiale vivaient dans les villes; ce chiffre est passé à 50% en 2000 [78]. Les dix plus grandes villes du monde, appelées méga-cités, ont actuellement une population moyenne de 17 millions d'habitants.

Les trois grands types d'infrastructure des villes sont l'alimentation en eau, le ramassage des ordures et les réseaux de tout-à-l'égout. Aussi bien dans les régions humides que dans les régions arides la demande en eau potable des grandes villes (>1 million) ne peut généralement pas être satisfaite par le bassin versant de la ville elle-même, parce que les débits apportés par les précipitations sont inférieurs à la demande en eau. C'est pourquoi le prélèvement des eaux souterraines pour les grandes villes conduit dans la plupart des cas à une surexploitation de leur bassin versant (Chapitre 2) ou à importer l'eau, pour les secteurs privé et industriel, depuis les bassins voisins. Ces mesures (surexploitation ou importation d'eau) augmentent le débit naturel des rivières en ajoutant de manière abondante des eaux usées et nuisent ainsi à l'écosystème des rivières ainsi que des estuaires et des océans.

L'alimentation en eau des méga-cités doit couvrir une demande moyenne de l'ordre de 20 à 60 m³/s. Toutefois, les réseaux de distribution sont affectés par des fuites de l'ordre de 5% (par ex. Caracas) à 50% (par ex. Amman, Mexico City), augmentant ainsi la recharge naturelle des eaux souterraines. En conséquence, le niveau des nappes remonte causant des problèmes d'hygiène et de géotechnique. Le problème est que en l'absence de prélèvement d'eau souterraine, la remontée du niveau statique est susceptible d'affecter la stabilité des constructions du fait d'une poussée croissante.

Les méga-cités possèdent généralement beaucoup de constructions avec des fondations profondes. Pour les protéger contre l'eau pendant et après la construction, le pompage de l'eau souterraine ou le drainage de subsurface sont nécessaires à court ou à long terme. Ceci peut inversement provoquer des problèmes géotechniques pour le voisinage.

Enfin, quelques mégas ou grandes cités se trouvent à proximité d'un rivage, où la ressource en eau souterraine se trouve en dessous d'eaux salées. Dans ces cas, une exploitation excessive de l'eau souterraine peut conduire l'eau salée à se déplacer latéralement ou verticalement dans l'eau douce, détériorant ainsi la qualité de l'eau souterraine (Sect. 2.2).

Pour autant que le pompage de l'eau souterraine sous les villes est lié à l'alimentation en eau potable, des mesures de protection, difficiles à conduire et à superviser, sont nécessaires. C'est pourquoi, par rapport à l'urbanisation croissante, une gestion et un contrôle de subsurface adéquat sont nécessaires pour trouver des solutions aux problèmes de géotechnique, d'hygiène et de protection des eaux souterraines, en zones urbaines. L'étude sur Caracas (Sect. 4.1) est une contribution en vue d'une alimentation en eau potable durable par le prélèvement des eaux souterraines.

Les méthodes utilisant les isotopes de l'environnement et les traceurs artificiels peuvent contribuer de manière significative à résoudre les questions d'exploitation, de mélange et d'origine des eaux souterraines dans les zones urbaines

- (1) Les isotopes radioactifs de l'environnement peuvent aider
 - À différencier les zones d'écoulement des eaux souterraines à partir des temps de résidence ou de l'«age» des eaux (Chapitre 2 partie 1.7; Volume IV),
 - à mettre en place un système d'alarme précoce pour contrôler la protection durable de l'eau souterraine (Sect. 2.1).
- (2) Les isotopes stables de l'environnement peuvent contribuer
 - à quantifier les mélanges d'eaux d'origine différente,
 - à cartographier les pertes des réseaux de collecte et de distribution, et contrôler les pertes d'eaux usées

- à déterminer l'origine par ex. des pollutions [79].
- (3) Les méthodes du traçage artificiel peuvent être utilisées pour contrôler
- le prélèvement rationnel des eaux souterraines lors des constructions (Chapitre 2),
 - l'efficacité des mesures de protection pour les constructions.

Il faut souligner que les outils du traçage deviennent plus efficaces lorsqu'ils sont combinés aux méthodes traditionnelles.

4.1. GESTION DES EAUX SOUTERRAINES DE LA VILLE DE CARACAS, VENEZUELA

La population de la ville a explosé ces 150 dernières années, passant approximativement de 40 000 à 4 000 000 d'habitants, et elle continue d'augmenter.

Environ 17,4 m³/s d'eau potable sont fournis à cette ville à partir de réservoirs de surface situés sur les bassins voisins; d'autres sources d'alimentation en eau doivent être développées pour cette ville en expansion. L'aquifère situé sous la ville constitue une ressource complémentaire poten-

tielle; elle a été utilisée prudemment ces dernières années. Pour évaluer les chances et les limites d'une exploitation de cet aquifère de manière durable, il faut établir un bilan hydrologique, l'état qualitatif de l'eau souterraine doit être établi et les mesures de protection possibles doivent être discutées.

4.1.1. GEOLOGIE DE LA VALLÉE DE CARACAS

La vallée Caracas, entourée par des roches cristallines, est remplie par des matériaux d'altération d'une épaisseur pouvant atteindre 300 m. L'aquifère de Caracas est formé de graviers et sables fluviaux, avec des intercalations d'argiles et de silts témoins d'un ancien lac. Tout ces sédiments s'agencent de manière très irrégulière, comme cela s'observe généralement dans les lacs étroits dans un environnement fortement penté.

Les deux rivières Guaire et Valle (Fig. 4.1) drainent le ruissellement, l'écoulement hypodermique et les eaux souterraines du bassin. A l'heure actuelle ces deux rivières sont canalisées dans la zone urbaine et les échanges eau de surface-eau souterraine sont annihilés excepté dans la zone de Petare (Fig. 4.1) où l'aquifère de Caracas se termine et où la Guaire pénètre dans un canyon creusé dans les roches cristallines. La surface

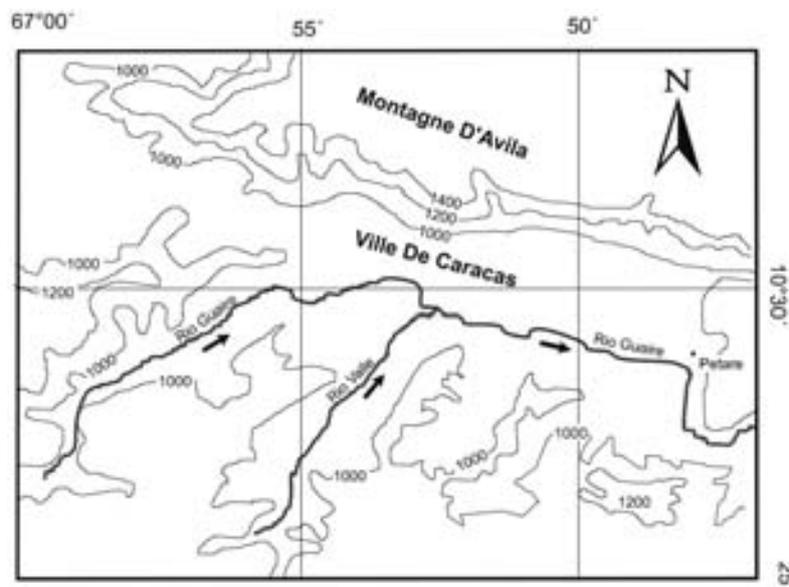


Fig. 4.1. Le bassin versant de la rivière Guaire depuis ses sources jusqu'à Petare et la ville de Caracas au fond de la vallée (en dessous de 1000 m a.s.l.). A gauche de la confluence des rivières Valle et Guaire s'étend la vieille ville (DF), à droite la nouvelle (MI).

du bassin jusqu'à Petare couvre 564 km², dont 65,4 km² couverts par la ville. Dans la vallée de Caracas on observe quelques centaines de puits, dont seulement quelques uns sont équipés pour la production. Ils n'ont pas été implantés de manière méthodique; ils sont crépinés en fonction des perméabilités rencontrées (Chapitre 2) et recourent les formations sur quelques dizaines de mètres jusqu'à environ 120 m dans la vallée. On ne connaît aucun puits qui traverse l'ensemble du système aquifère d'un maximum de 300 m.

4.1.2. BILAN HYDROLOGIQUE ET ORIGINE DES EAUX SOUTERRAINES SOUS LA VILLE

Les précipitations dans le bassin de la Guaire sont en moyenne de 925 mm/a. Elles provoquent des écoulements de crue et de subsurface à l'extérieur de la ville, principalement des écoulements de crue dans la ville. Par le passé, la plupart des ruisseaux issus des roches cristallines, qui atteignaient la vallée, s'infiltraient dans l'aquifère meuble de Caracas. Aujourd'hui, ils sont canalisés dans la ville et contribuent ainsi seulement au débit de surface. Cette contribution est estimée à environ 105 mm/a, apportant environ 1,7 m³/s à la rivière Guaire. L'infiltration aux environs de la ville a été estimée en utilisant les concentrations en chlorure des précipitations (1,5 mg/L) et des eaux souterraines hors influence anthropique (15 mg/L) (Fig. 4.4). Dans la mesure où il n'y a pas de chlorure d'origine évaporitique ni dans le remplissage de la vallée ni dans les roches métamorphiques environnantes, l'infiltration (*R*) est calculée à partir de l'équation de conservation de masse, qui donne:

$$P \times Cl_{\text{précipitation}} = R \times Cl_{\text{eau souterraine}}$$

$$R = (925 - 105) \times 1,5/15 = 82 \text{ mm/a} \\ \equiv 2,7 \text{ L/(s} \cdot \text{km}^2)$$

Des taux d'infiltration semblables ont été observés sur d'autres régions cristallines [80]. En conséquence, la recharge latérale de subsurface du bassin à l'extérieur de la zone urbaine s'élève à

$$(564 - 65,4) \times 2,7 = 1,3 \text{ m}^3/\text{s}.$$

et la recharge qui ne se produit plus dans la zone urbaine à

$$65,4 \times 2,7 = 0,18 \text{ m}^3/\text{s}$$

En considérant les écoulements de surface et de subsurface l'évapotranspiration réelle (ET) s'élève à

$$ET = 925 - 105 - 82 = 738 \text{ mm/a}$$

Ceci correspond assez bien à l'évapotranspiration réelle calculée dans les zones tropicales voisines [62, 81].

4.1.3. CONCENTRATIONS EN ISOTOPES STABLES DANS LES EAUX SOUTERRAINES

Les concentrations en isotopes stables ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$) des précipitations, des rivières et des sources à la limite extérieure de la ville s'alignent sur la Droite Météorique (Fig. 4.2)

$$\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 12\text{‰}$$

Les eaux sous la ville sont isotopiquement enrichies (Fig. 4.2) par évaporation. Ces eaux ont subi l'évaporation dans les réservoirs de surface, où elle sont récupérés et stockés, et dans les stations de traitement à l'air libre. Une partie de ces eaux est perdue au niveau du réseau de distribution sous la ville. Elle se mélange avec les eaux souterraines non évaporées, alimentant ainsi plus longuement l'aquifère sous la cité ancienne (DF) que sous la cité nouvelle (MI) qui s'est développée au cours des 40 dernières années. En prenant la valeur moyenne des eaux d'alimentation évaporées (c_1), des eaux souterraines non évaporées

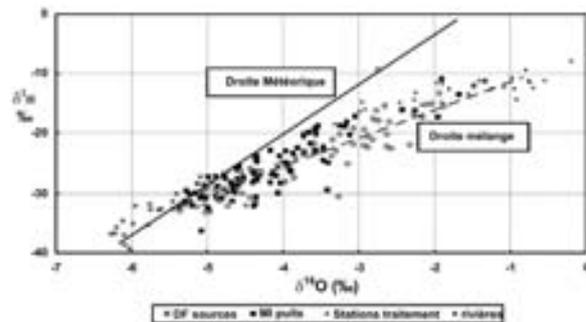


Fig. 4.2. Diagramme $^2\text{H}/^{18}\text{O}$ sur les eaux souterraines de la région de Caracas. La plupart des eaux sous la ville correspond à un mélange entre les eaux souterraines naturelles situées sur la Droite Météorique, et les eaux des stations de traitement.

CADRE 4.1

EQUATION DE MELANGE

Les composants 1 et 2 se mélangent et donnent le composant 3. Le calcul repose sur la masse ($F = CQ$ en masse/temps) des composants apportés et du composant qui en résulte.

$$C_1Q_1 + C_2Q_2 = C_3(Q_1 + Q_2) \quad (4.1)$$

On définit:

$$n = \frac{Q_1}{Q_2 + Q_1} \quad (4.2)$$

Et $1 - n = \frac{Q_2}{Q_2 - Q_1} \quad (4.3)$

En introduisant l'Eq. 4.2 l'Eq. 4.3 dans l'Eq. 4.1 nous avons:

$$nC_1 + (1 - n)C_2 = C_3$$

ou $n = \frac{C_3 - C_2}{C_1 - C_2} \quad (4.4)$

situées sur la Droite Météorique (c_2) et des eaux souterraines sous la ville (c_3) la partie perdue (n) à partir du réseau de distribution peut être calculée à partir de l'équation de mélange (Boîte 4.1).

$$n = \frac{c_3 - c_2}{c_1 - c_2}$$

Ce calcul donne des valeurs de perte s'élevant à 5,2% de l'eau collectée et distribuée. Par rapport aux 17,4 m³/s d'eau importée, les pertes s'élèvent donc à 0,9 m³/s qui s'ajoutent à la recharge des eaux souterraines sous la ville.

La répartition spatiale des eaux affectées par l'évaporation peut être utilisée pour cartographier l'emplacement et l'intensité des pertes depuis les réseaux.

En considérant à la fois les pertes du réseau d'eau potable 0,9 m³/s et l'apport latéral de subsurface (1,3 m³/s), une recharge totale de 2,2 m³/s est apportée à l'aquifère de Caracas et environ 2 m³/s sont réellement extraits des puits de différentes profondeurs.

Les eaux de surface (1,7 + 0,18 m³/s), de subsurface (1,3 m³/s) et importées (17,4 m³/s) fournis-

sent un débit total pour le bassin de 20,6 m³/s en bon accord avec les mesures de débit effectuées périodiquement sur la rivière Guaire à Petare avec des traceurs fluorescents.

4.1.4. DYNAMIQUES DES EAUX SOUTERRAINES

Un diagramme ³H en fonction de la profondeur (Fig. 4.3) montre que les concentrations en ³H de l'eau souterraine chutent brutalement entre 40 et 50 m vers des valeurs non mesurables. Cette profondeur est par définition l'interface entre les zones de recharge active et passive (Sect. 1.7; [35]). En allant de cet interface vers la profondeur, les concentrations en ¹⁴C chutent à moins de 40 pMC, les conductivités électriques augmentent et les concentrations en isotopes stables n'indiquent plus de mélange avec les eaux évaporées. De toute évidence, l'impact des pertes en eau n'a pas atteint de manière significative la zone de recharge passive, bien que cette infiltration soit présente depuis plusieurs décades. Ainsi, les pertes depuis les réseaux représentent, chimiquement et isotopiquement une archive pour le traçage à long terme, nous permettant de reconnaître qualitativement la vulnérabilité des différentes zones du système aquifère à la pollution. On peut en tirer la conclusion que les zones de recharge active et passive ont une importance différente pour la disponibilité [35] et la qualité à long terme de l'eau souterraine exploitée sous une zone urbaine. Ce résultat s'applique aussi à d'autres secteurs à hauts risques de pollution, et sera utilisé comme

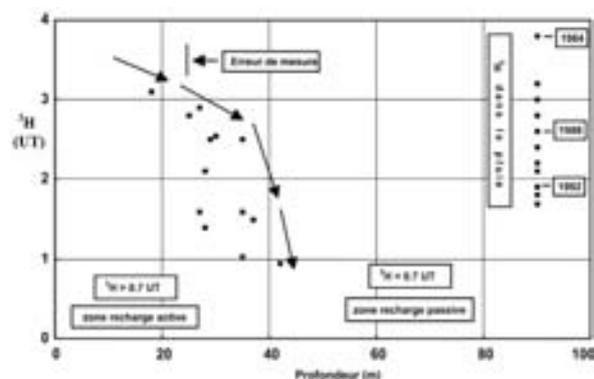


Fig. 4.3. Evolution de ³H avec la profondeur moyenne de l'eau souterraine. L'interface entre les zones de recharge active et passive coïncide avec la disparition des concentrations mesurables en tritium (TNT).

une nouvelle approche pour l'exploitation durable par ex. dans une zone urbaine.

La modélisation mathématique du taux moyen de recharge de la zone passive a montré qu' en moyenne, moins de 15 à 20% atteignent cette zone (Sect. 1.7, [35]). Ceci correspond effectivement à la recharge disponible que l'on peut exploiter en dessous de 50 m de profondeur sans modifier de manière significative le champ d'écoulement naturel des eaux souterraines. Des extractions plus importantes créeraient des écoulements préférentiels particulièrement dans les aquifères sus-jacents, pour compenser les quantités d'eaux soustraites (Fig. 1.10). Par expérience et avec le modèle il apparaît évident qu'il s'agit d'un processus transitoire à long terme. Toute contribution d'eaux polluées dans le sous-sol de Caracas affectera en premier lieu et de manière préférentielle la zone de recharge active comme indiqué par ^{18}O et ^3H (Figs. 4.2 et 4.3).

4.1.5. POLLUANTS DANS LES EAUX SOUTERRAINES

Des sources ponctuelles de pollution ont été mises en évidence lors de la construction du métro de Caracas. Elles ont une influence seulement très locale sur la qualité des eaux souterraines, semblant encore peu importantes sous la ville et limitées aux zones fortement industrialisées. Au contraire, les sources diffuses de pollution, en particulier les fuites depuis les égouts, ont dans une certaine mesure une influence sur la qualité des eaux souterraines.

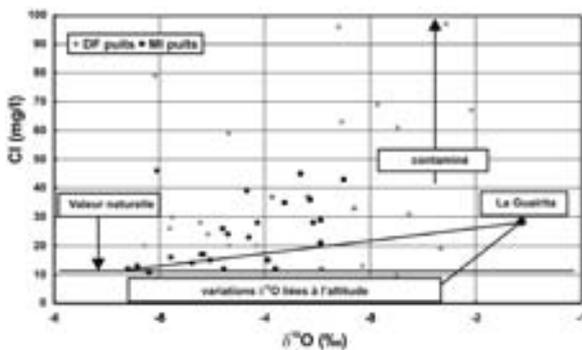


Fig. 4.4. Diagramme chlorure/ $\delta^{18}\text{O}$ pour les eaux souterraines des puits de la vieille ville (DF) et de la ville nouvelle (MI) et de la station de traitement La Guairita.

Le chlorure et l' ^{18}O sont tous les deux des traceurs conservatifs du cycle hydrologique. Dans la zone de recharge active de la région de Caracas, ils proviennent soit de la pluie, soit pour les chlorures des stations de traitements ou des eaux usées. Ainsi, sur un diagramme chlorure/ ^{18}O toutes les concentrations en chlorure dépassant les plages de valeur des variations naturelles des concentrations en ^{18}O et des concentrations en chlorure à la sortie des stations de traitement indiquent des pollutions (Fig. 4.4). Cette figure indique aussi, qu'en moyenne, les concentrations en chlorure sous la vieille ville (DF) sont plus élevées que sous la nouvelle (MI).

Les concentrations naturelles en nitrate sont en moyenne de 10 mg/L. A partir du diagramme nitrate/profondeur il apparaît, cependant, évident (Fig. 4.5) que sous la vieille ville (DF) les eaux souterraines dans la zone de recharge active ont même des concentrations plus faibles que les concentrations naturelles, associées à la présence de nitrite et d'ammonium. A l'inverse sous la nouvelle ville les concentrations ne sont jamais inférieures aux concentrations naturelles.

La présence de NO_2^- et NH_4^+ sous la vieille ville et pas sous la nouvelle, est interprétée comme le résultat de l'activité microbologique dans la zone de recharge active sous DF, pas encore présente sous la cité nouvelle. A la suite de modifications dans l'utilisation des sols, l'activité microbienne peut être stimulée après un certain temps d'incubation [82]. Dans la mesure où la cité nouvelle a moins de 40 ans, cette activité microbienne se

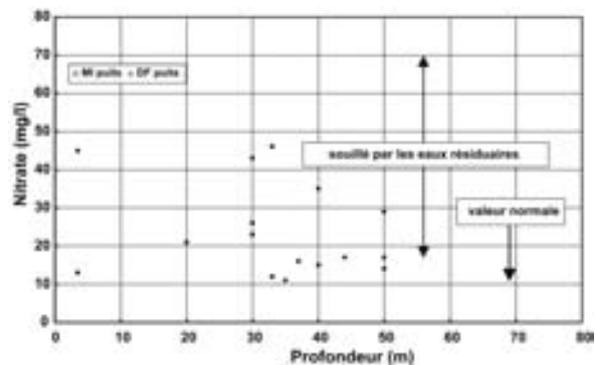


Fig. 4.5. Concentrations en nitrate des eaux des puits dans la vieille ville (DF) et dans la ville nouvelle (MI) en fonction de la profondeur moyenne d'échantillonnage.

développe encore, comme cela a également été observé dans d'autres parties du monde [83].

Les analyses de métaux lourds et de métalloïdes dans les eaux souterraines sous la ville de Caracas montrent des concentrations soit non ou à peine mesurables, soit n'excédant pas les limites de potabilité; les éléments organiques n'ont pas encore été mesurés. Par rapport aux micro-organismes pathogènes, la capacité de filtration mécanique des alluvions dans la vallée de Caracas ainsi que la fixation préférentielle des micro-organismes sur les surfaces solides fournissent une forte capacité de rétention mécanique [27], plus forte encore dans la Zone Non Saturée du fait de la faible quantité d'eau [29].

Un autre avantage à exploiter les eaux souterraines profondes dans les zones potentiellement vulnérables est montré par la géométrie de la zone d'alimentation (partie 2.1.3, Fig. 2.8). Dans la mesure où la vallée de Caracas est étroite et longue de plusieurs kilomètres, et que la recharge se produit principalement latéralement vers la zone urbaine, la plus grande partie de la zone alimentant les

puits les plus profonds s'étendra aux limites de la vallée. Les polluants susceptibles d'atteindre les eaux souterraines sous la ville pourraient alors se répandre dans les puits aussi longtemps que l'exploitation n'excédera pas environ $0,9 \text{ m}^3/\text{s}$.

Le temps de résidence moyen (T) dans la zone de recharge active a été calculée à partir des données sur l'aquifère et la recharge en appliquant:

$$T = \frac{pM}{Q} \quad (4.4)$$

Avec une porosité $p = 0,25$, une épaisseur aquifère $M = 50 \text{ m}$, une surface de l'aquifère de Caracas $A = 65,4 \times 10^6 \text{ m}^2$, et un débit $Q = 2,2 \text{ m}^3/\text{s}$ on obtient un temps de résidence de 12,3 ans. Les données tritium (Fig. 4.3) fournissent une valeur de 15 ans, en utilisant une hypothèse d'écoulement simple de type Piston. En conséquence, seuls les polluants inorganiques avec une période de désintégration élevée ou absente, ou les polluants avec un très faible taux d'adsorption peuvent potentiellement menacer la ressource en eau souterraine.

5. IMPACT DE L'OCCUPATION DES SOLS SUR LA QUALITE DE L'EAU SOUTERRAINE

La surface de la terre est exposée à différentes sources de contamination (air, vie domestique, industrie, circulation automobile et agriculture). La contamination, accentuée par des surfaces réceptrices particulières (par ex. évaporation par interception), peut atteindre les eaux de sub-surface pour être ensuite transportée par le ruissellement, l'écoulement hypodermique et l'infiltration (partie 1.4) vers les eaux de surface et les eaux souterraines.

L'émission des contaminants est en partie due aux processus de combustion, qui introduisent H_3O^+ , NO_x , SO_x , CO_2 , les métaux lourds et les éléments organiques dans l'atmosphère. Ils atteignent ensuite la surface terrestre soit par interception (sèche et humide) ou directement par les précipitations (« wash out »). Généralement les concentrations en polluant des dépôts interceptés et de l'air sont équivalentes. La première peut même être plus élevée du fait de l'évaporation sur les surfaces d'interception (feuilles des arbres). Au contraire dans l'eau de pluie, la concentration en polluant est le plus souvent diluée.

Les polluants dans l'air se sont accumulés sur une longue période et ne peuvent pas être régulés, car à cette échelle il n'est pas possible de nettoyer l'atmosphère par des moyens techniques sur le court terme. Leur présence est surtout prononcée près des sources d'émission, et dans les zones forestières, en particulier au niveau de condensation régionale de l'air humide où ce dernier peut contribuer autant que la pluie elle-même au dépôt. La pollution est généralement plus forte dans l'humidité de l'air que dans les précipitations, ainsi le dépôt polluant est beaucoup plus élevé que celui apporté par la pluie seule. Le dépôt est plus faible sur les sols nus.

L'apport excessif des produits chimiques agricoles (organiques et inorganiques), utilisés pour augmenter la fertilité des sols et protéger les plantes constitue une autre source de contamination de la surface des terrains. Son impact sur les ressources de sub-surface peut, dans une certaine mesure être maîtrisé pour autant que l'apport ne soit pas excessif et à une période soigneusement choisie en fonction des conditions météorologiques.

L'eau souterraine n'est pas complètement exposée à tous les polluants, dans la mesure où certains sont adsorbés dans les sols ou sont exportés sous forme soluble ou particulaire avec l'écoulement hypodermique (Sect. 1.3). Dans la zone non saturée, les polluants peuvent subir une décomposition chimique ou microbienne pour autant que le milieu et les conditions d'écoulement favorisent l'activité microbienne.

Les méthodes de traçage naturel ou artificiel peuvent être utilisées pour tracer l'histoire des éléments, tester l'efficacité des environnements chimique ou microbien comme les biofilms, et la durée des processus de décomposition. Elles peuvent aussi aider à développer des stratégies de protection de l'eau souterraine sur le long terme [84]. Dans ce domaine les milieux à double porosité, auxquels appartiennent la plus part des roches dures du Mésozoïque prospectées pour l'eau souterraine, constituent un champ d'application intéressant. De tels milieux offrent simultanément un fort stockage, une dilution considérable et de bonnes capacités de drainage.

5.1. ROLE DE LA NATURE DES SEDIMENTS SUR LE STOCKAGE ET LA DECOMPOSITION DES PRODUITS AGROCHIMIQUES DANS LE KARST DU SUD DE L'ALLEMAGNE

5.1.1. INTRODUCTION

Les aquifères lités sont généralement fortement hétérogènes. La distribution de fréquence des vitesses d'écoulement individuelles couvre un intervalle large et discontinu, créant ainsi des conditions de stockage et de drainage favorables à l'infiltration et l'écoulement de l'eau souterraine. Cependant, elles ne peuvent pas être représentées par des paramètres hydrodynamiques moyens obtenus par les méthodes traditionnelles, ce qui pose des problèmes pour évaluer les processus d'épuration naturelle, pour l'exploration de l'eau souterraine et les aspects de sa protection à court et à long terme. Les tests hydrauliques reposent sur l'équilibration des pressions ainsi que sur le trans-

port de masse. Le traçage, au contraire, fournit exclusivement une information sur le transport de masse, considération particulièrement importante pour les processus mentionnés ci-dessus.

5.1.2. LES CARBONATES DU MALM DE FRANCONIAN ALB

Les carbonates de Franconian Alb, Allemagne, correspondent à deux cycles consécutifs de sédimentation, chacun d'entre eux débutant par un faciès marneux qui passe progressivement à des calcaires en bancs. Au cours du cycle supérieur, toutefois, des calcaires récifaux remplacent ces derniers sur des intervalles stratigraphiques significatifs (Fig. 5.1).

Typiquement, les calcaires en bancs ne possèdent pas de porosité syngénétique, mais sont caractérisés par des fissures fermées ou ouvertes et des conduits de dissolution. A la différence des calcaires stratifiés, les dolomites récifales ont habituellement des porosités [85]

- datant de la sédimentation et de la diagenèse précoce,
- due à l'altération des dolomites,
- de fissures et
- liées au processus de dissolution.

Ces porosités d'origines différentes dans les faciès récifaux conduisent à un spectre de perméabilités plus large que dans les faciès en bancs. Ainsi, les vitesses dans les faciès récifaux se situent entre quelques mètres par an et quelques kilomètres par jour, tandis que les vitesses dans les faciès en bancs vont de quelques centaines de mètres à des kilomètres par jour.

5.1.3. RESULTATS DES EXPERIENCES DE TRAÇAGE

La zone de recherche couvre environ 1000 km² dans le Jurassique Supérieur. Plus de 150 essais de traçage ont été réalisés avec des traceurs colorés fluorescents qui se comportent de manière conservative par rapport aux vitesses d'écoulement [86].

Environ la moitié des essais (Fig. 5.2) ont été conduits dans des faciès en bancs: le taux de récupération du traceur et les vitesses d'écoulement sont pour la plupart importants. Au cours d'une période d'observation de plus de 7 ans, les essais de traçage dans les faciès récifaux ont abouti, en règle générale, à l'absence de récupération pour des distances dépassant 1,5 à 2 km.

L'évaluation statistique des vitesses mesurées conduit à la classification suivante:

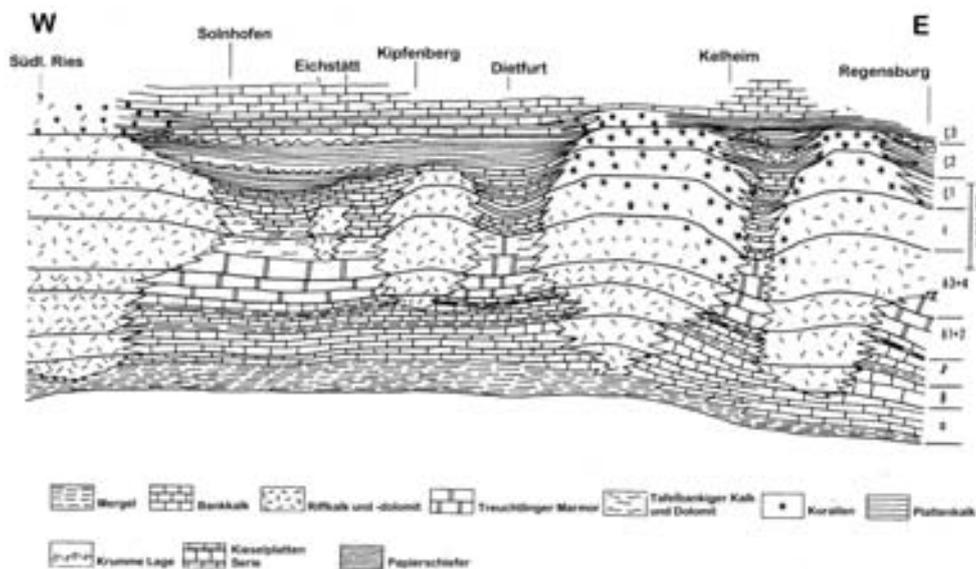


Fig. 5.1. Coupe stratigraphique générale des niveaux carbonatés de Franconian Alb, débutant au niveau de l'interface Dogger/Malm [87].

- group I 610 ± 330 m/j
- group II 2135 ± 533 m/j
- group III 4190 ± 925 m/j.

Les vitesses d'écoulement du groupe I correspondent à des perméabilités d'environ 5×10^{-3} m/s, en bon accord avec les résultats des pompages d'essai [81]. Les vitesses dépassant 1000 m/j reflètent probablement l'existence d'un écoulement préférentiel. D'autre part, des faibles perméabilités qui ne paraissent pas en accord avec les traçages sont également obtenues par pompage d'essai. Ceci pourrait être dû à une dilution plus prononcée des traceurs.

Dans un secteur le bassin est traversé par un escarpement, frontière verticale, d'origine non tectonique, entre les faciès en bancs et récifaux (Fig. 5.3). Tous les traçages dans les faciès en bancs ont permis la récupération du traceur. Dans les faciès récifaux la restitution ne s'est plus produite pour une distance supérieure à 2 km.

Ceci peut être attribué à un retardement virtuel du traceur conservatif, par échange diffusif ou convectif du traceur entre les porosités de fissures et de matrice. Une comparaison des fissures dans les deux secteurs révèle que les faciès en bancs sont caractérisés par des fissures de forte intensité et de faible ouverture. Au contraire, la fissuration dans les faciès récifaux est moins forte et les fissu-

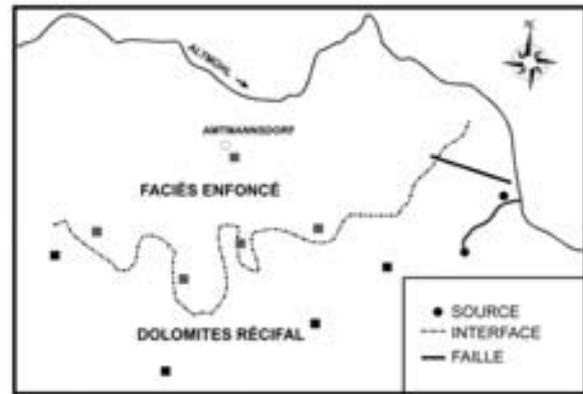


Fig. 5.3. Résultats des traçages le long d'une interface verticale, non tectonique, entre les faciès en bancs et récifaux; dans les faciès récifaux aucun traceur n'a été restitué.

res sont plus ouvertes [81]. Les perméabilités des faciès récifaux sont plus fortes, mais les vitesses d'écoulement mesurées par les traçages sont tout de même plus faibles. Ici encore, ceci est lié aux échanges diffusifs du traceur entre les fissures et la matrice poreuse dans les faciès récifaux.

5.1.4. DILUTION DES TRACEURS COLORES

Les courbes concentration-temps pour les traçages de la zone étudiée se séparent en trois catégories (Fig. 5.4):

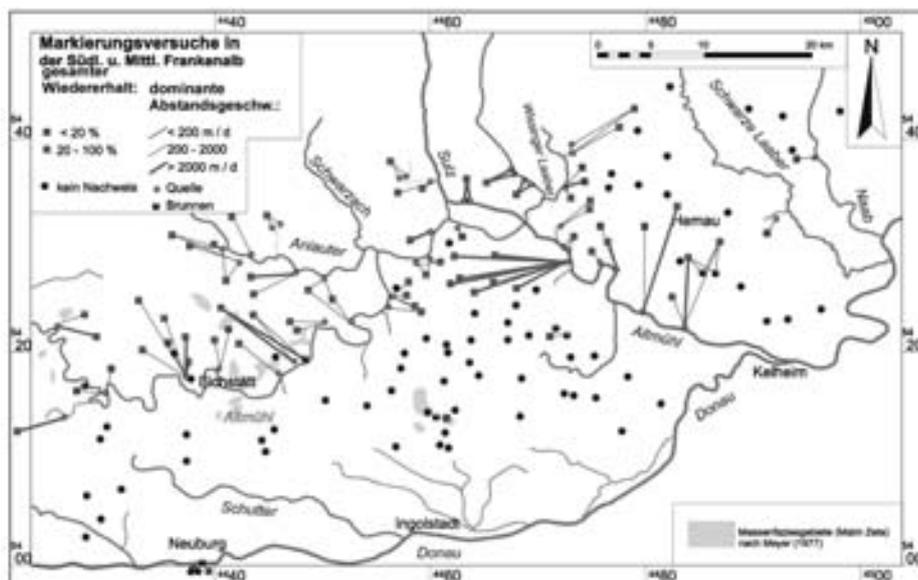


Fig. 5.2. Résultats des expériences de traçage avec (■) et sans (●) récupération dans le karst de Franconian Alb [23].

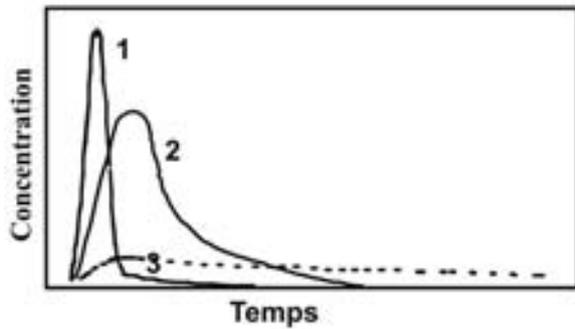


Fig. 5.4. Courbes de concentration en fonction du temps dans les carbonates du Malm de Franconian Alb. Propagation du traceur en 1 = chenaux de dissolution, 2 = fissures des faciès; 3 = faciès récifal; il faut noter que pour la courbe 3 l'échelle de temps est 100 fois plus forte que dans les cas 1 et 2.

- (1) des maxima de concentration élevés et une forme étroite (courbe 1, Fig. 5.4) correspondent aux fortes vitesses d'écoulement (> 1,5 km/j) et une faible dispersion; ce résultat est attribué aux chenaux de dissolution;
- (2) un pic de concentration plus faible que précédemment et une forme moins étroite (courbe 2, Fig. 5.4) caractérise un écoulement de fissure avec quelques échanges diffusifs entre les fissures larges et étroites;

- (3) une très faible concentration ou un maximum indétectable sur 1,5 km (la limite de détection pour les traceurs colorés fluorescent est de 2 à 20 ng/L) et une traîne prononcée (courbe 3, Fig. 5.4) sont le résultat d'un échange convectif et diffusif entre le petit volume d'eau présent dans les fissures (< 2 vol.%) et le gros volume d'eau dans une matrice de faible perméabilité (3 à 20% vol.).

5.1.5. TRITIUM DANS LES EAUX SOUTERRAINES DES FACIÈS EN BANCS ET RECIFAUX

Les traçages fournissent des informations sectorielles sur l'écoulement des eaux souterraines. Au contraire, les isotopes de l'environnement comme ^3H peuvent être utilisés pour donner une information globale sur le champ d'écoulement. Par exemple, au cours de la saison sèche il existe une différence claire des concentrations en ^3H entre les eaux souterraines des faciès en bancs et des faciès récifaux:

- dans les faciès en bancs les concentrations sont proches de la moyenne des précipitations des quelques dernières années [88] (Fig. 5.5),

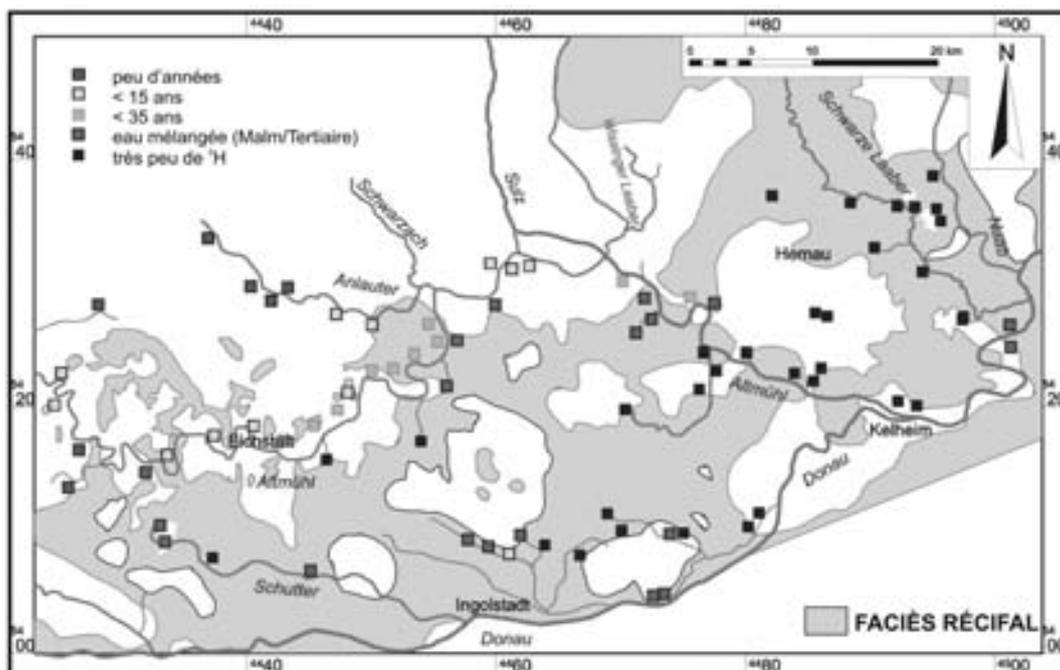


Fig. 5.5. Ages des eaux dans les faciès récifaux et en bancs, à partir des données de ^3H .

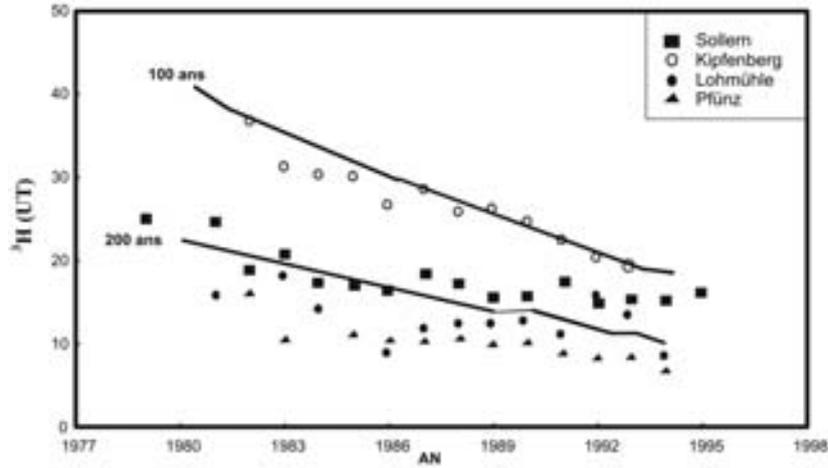


Fig. 5.6. Concentrations en ^3H de l'eau des sources issues des faciès récifaux à la fin de la période sèche annuelle.

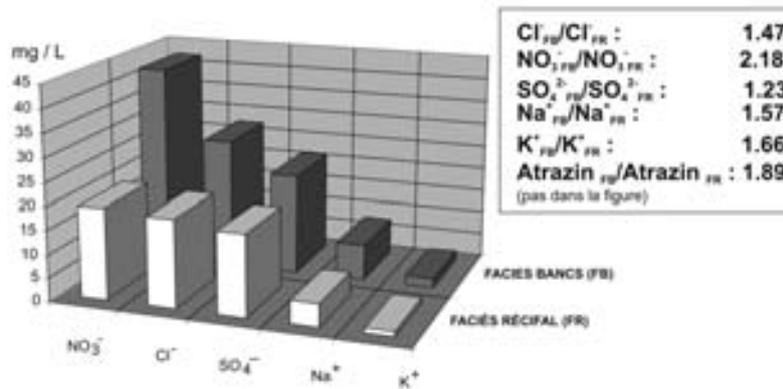


Fig. 5.7. Concentration moyenne des produits agrochimiques dans les aquifères sans (faciès en bancs) et avec porosité matricielle (faciès récifaux) dans le Franconian Alb, Allemagne [23].

- dans les zones où on a moins de 1% de restitution du traceur les concentrations en ^3H sont significativement plus basses et correspondent à des temps de résidence dépassant 100 ans (Fig. 5.6).

Quelques sources ont été échantillonnées pendant 10 ans, chaque année à la fin de la saison sèche. L'interprétation des données de ^3H donne des temps de résidence moyens dépassant 50 à 200 ans (Fig. 5.6). Ceci repose sur une distribution exponentielle des âges, en rapport avec les conditions de vidange sous climat sec. Les forts temps de résidence moyens ne veulent pas dire que dans ces sources les traceurs artificiels ne pourraient pas être restitués. Les résultats des traçages indiquent, cependant, des restitutions très faibles sur de courtes distances ainsi que des vitesses d'écoulement faibles, toutes deux caractéristiques des roches fissurées avec de fortes porosités de matrice.

5.1.6. DEVENIR DES NITRATES DANS LES FACIÈS RÉCIFAUX

L'énorme capacité de stockage des faciès récifaux pourrait conduire à des problèmes, sur le long terme, de qualité de l'eau souterraine, pour autant qu'aucune décomposition biologique n'existe. Dans la zone étudiée, l'excès en azote est de 60 kg/ha par an, tandis que la recharge en eau souterraine est d'environ 255 mm/a. Sur cette base on peut attendre une concentration de 24 mg N/L ou 100 mg NO_3/L dans l'eau souterraine karstique. Dans les faciès en bancs, la concentration réelle se situe entre 60 et un maximum de 80 mg/L. Dans le faciès récifal, cependant, les valeurs sont en dessous de 20 mg/L (Fig. 5.7). L'aquifère sans porosité matricielle indique l'état actuel de la pollution, tandis que dans l'autre cas soit les polluants n'ont pas encore été introduits,

soit la pollution est atténuée par les processus microbiens dans la matrice poreuse [89].

5.1.7. POPULATIONS BACTERIENNES DANS LE SOUS-SOL

Des échantillons d'eau de sources et de puits situés dans des zones sous différentes conditions d'occupation des sols (agriculture: A1–A2, forêt: A3–A4) ont subi une analyse bactériologique. Ces zones sont couvertes par des roches à faciès récifaux. Le nombre total de bactéries (DAPI–stain) et les groupes de colonies (cfu) ont été quantifiés sur une gélose R₂A (incubation aérobie, 22°C) et sur une gélose de dénitrification (gélose R₂A + 0,5% KNO₃, incubation anaérobie, 22°C). De plus l'activité dénitrifiante de quelques bactéries isolées a été analysée.

Les eaux souterraines issues des zones agricoles et forestières possèdent respectivement un total de bactéries de 2×10^5 à 9×10^5 /mL et 5×10^4 à 1×10^5 /mL. Sur la totalité, seulement moins d'un pour cent a pu être cultivé sur une gélose R₂A. Les groupes de colonies étaient de 100 à 700/mL (A1, A2) et de 30 à 200/mL (A3–A4). Ils n'ont pas montré de variations saisonnières importantes entre juillet et décembre; Sous des conditions

anaérobies, seulement 1 à 10% d'entre eux ont poussé. Les échantillons d'eau des faciès récifaux issus des zones agricoles (A1–A2) ou forestières (A3–A4) ont des groupes de colonies, respectivement, entre 7 et 30/mL ou 1 et 4/mL. Dans les échantillons des zones agricoles il y a un nombre plus élevé de groupes totaux et viables comparé à ceux des zones forestières.

Quelques colonies bactériennes, qui poussaient sous des conditions anaérobies, ont été isolées et leur activité dénitrifiante analysée. Les tests physiologiques ont montré que toutes ces bactéries réduisent le nitrate en nitrite, seulement quelques unes produisent du gaz sous atmosphère anaérobie dans des milieux contenant du nitrate.

5.1.8. EXPERIENCES DE DÉNITRIFICATION EN LABORATOIRE

Il est important non seulement d'étudier l'activité microbienne des bactéries cultivées, mais aussi d'analyser le potentiel de dénitrification de l'eau souterraine par rapport aux biofilms. Des échantillons d'eau souterraine (300 mL) ont été incubés pendant 3 semaines sous des conditions anaérobies. 50 mg NO₃/L ont été ajoutés aux échantillons sans source supplémentaire de car-

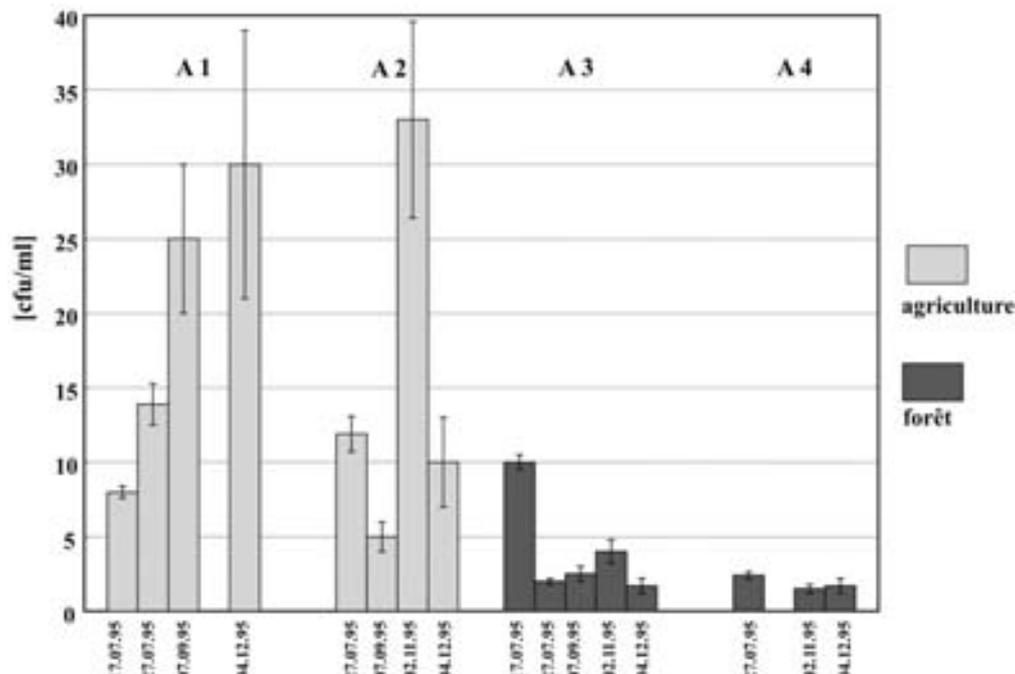


Fig. 5.8. Groupe de colonies (cfu) sur une gélose de dénitrification (gélose R₂A + 0,5% KNO₃) sous conditions anaérobies.

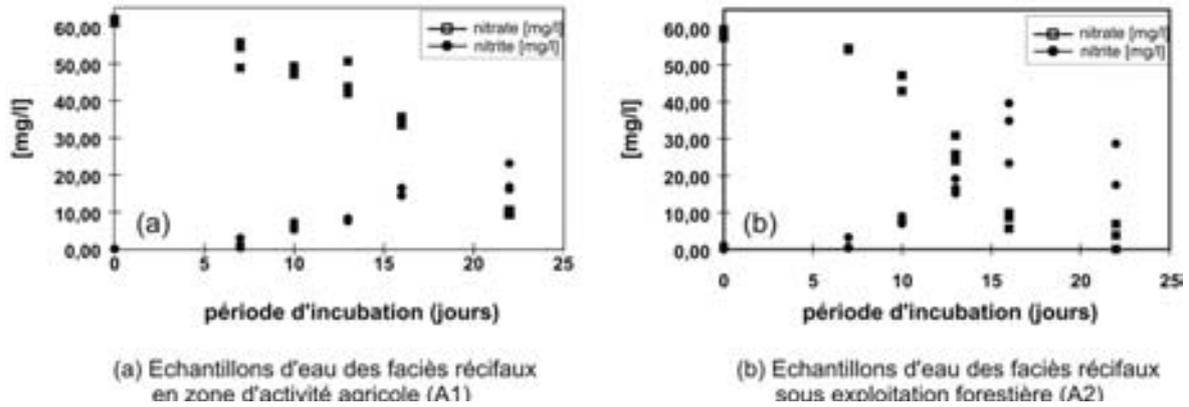


Fig. 5.9. Evolutions des concentrations en nitrate et nitrite dans des échantillons d'eau incubés sous conditions anaérobies, issus de zones agricoles (a) et forestières (b); 50 mg NO_3^-/L ont été ajoutés sans source de carbone supplémentaire.

bone. Le COD des échantillons d'eau souterraine était d'environ 2 mg/L et la concentration en nitrate naturel de 9 à 12 mg NO_3^-/mL . Les concentrations en NO_3^- et NO_2^- des échantillons d'eau ont été mesurées au cours d'une incubation anaérobie (Fig. 5.9 A et B). Une diminution de NO_3^- et une augmentation concomitante en NO_2^- ont été clairement observées. Dans les échantillons issus de la zone agricole la perte en NO_3^- et la production de NO_2^- ont débuté au bout de 7 jours. Après 16 jours une diminution de NO_2^- a été observée. Cette vitesse de disparition plus importante de NO_3^- dans les échantillons A1 comparé à A3 pourrait s'expliquer par la plus forte anaérobie des groupes de colonie de l'échantillon A1 (Fig. 5.8). En plus de la production de NO_2^- production, le développement de N_2O a été mesuré. Dans les témoins stériles aucune activité dénitrifiante n'a été trouvée. Ces résultats démontrent, que les eaux souterraines de deux des zones karstiques montrent une activité dénitrifiante substantielle en dépit d'un très faible apport en carbone organique. On suppose qu'une activité autolithotrophe existe dans ces échantillons d'eau qui sont très riches en carbonate dissous (370–390 $\text{HCO}_3^- \text{ mg/L}$). Dans la mesure où la plupart des micro-organismes, vivant dans une sorte d'équilibre entre une adsorption rapide et une lente désorption, sont installés sur les surfaces, des morceaux de roches stérilisés ont été introduits dans les puits et les sources pour recueillir les micro-organismes en biofilms sur la surface des roches. Un test de dénitrification identique à celui montré sur la Fig. 5.8 a été réalisé sur

un biofilm de micro-organismes. De tous les tests ce processus de dénitrification a été le plus rapide.

Dans la mesure où la dénitrification a besoin de conditions anaérobies, alors que le potentiel redox de l'eau souterraine se situe au niveau de +400 mV, on a supposé que le processus de dénitrification se concentrait sur les biofilms. Dans ce cas, dans cet environnement réducteur on doit s'attendre à un fractionnement isotopique de ^{34}S ou ^{15}N , dans le sens d'un enrichissement dans la phase à faible énergie (Fig. 5.10). Les premiers résultats montrent à l'évidence que dans l'eau souterraine les concentrations en ces isotopes augmentent. Ceci n'est pas aussi spectaculaire que sur les biofilms d'origine, car les concentrations en isotopes diminuent après leur libération des biofilms.

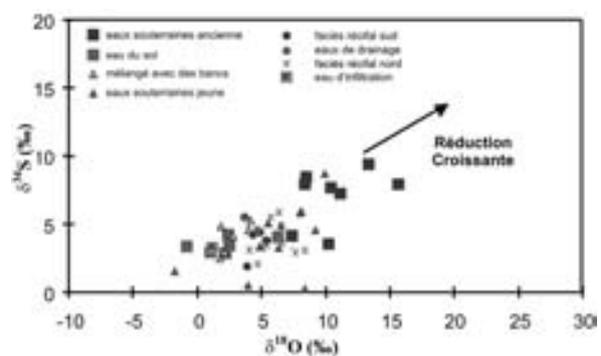


Fig. 5.10. Concentrations en ^{34}S et ^{18}O dans les eaux souterraines avec un potentiel redox élevé (+400 mV).

6. ECHANTILLONNAGE DE L'EAU-QUANTITÉS, MÉTHODES, PRÉCAUTIONS

L'échantillonnage de l'eau a pour but de fournir une information qualitative et quantitative, et de préciser les propriétés hydrodynamiques des systèmes observés. Pour obtenir une information appropriée les conditions suivantes doivent être remplies:

- Des systèmes d'échantillonnage spécifiques sont nécessaires pour préserver l'information originelle sur les propriétés qualitatives et quantitatives des eaux de sub-surface.
- Au point d'échantillonnage l'eau prélevée doit représenter l'eau souterraine située à la même profondeur dans le système et ne doit pas être perturbée par la construction du puits.
- Dans les systèmes aquifères dont les caractéristiques dépendent fortement du temps, l'échantillonnage doit être adapté à l'information vraiment représentative du système par un pompage préalable adéquat.

Une vue d'ensemble sur l'échantillonnage de l'eau est disponible dans le Volume I de cette série, dans [90, 91], et sur différents sites de laboratoires isotopiques.

Toutes les interprétations isotopiques, hydrogéologiques, hydrochimiques et hydrodynamiques se rattachent à l'espace et au temps. C'est pourquoi, non seulement, il faut satisfaire les conditions d'échantillonnage rappelées ci-dessus, mais il est aussi nécessaire de choisir un nombre de sites d'échantillonnage adéquat et une fréquence de prélèvement correcte. Pour réaliser un choix convenable des sites et des pas de temps des prélèvements, on a besoin d'une bonne planification et d'une hypothèse conceptuelle de travail sur l'hydrodynamique des eaux de sub-surface; ces hypothèses de travail doivent normalement être ajustées tout au long de l'avancement des investigations. Pour le choix de la date, on échantillonne couramment juste avant et à la fin de la période de recharge des eaux souterraines la plus importante.

6.1. CONSTRUCTION DES PUIITS ET ECHANTILLONNAGE

Dans les aquifères exempts de puits, l'écoulement est habituellement horizontal, mais peut présenter une légère composante verticale

- en fonction de la profondeur des aquifères,
- sous les lignes de partage des eaux de sub-surface ou
- sous les zones de vidange comme les rivières et les sources.

Classiquement la foration des puits perturbe l'écoulement naturel en mettant en communication des aquifères avec des niveaux piézométriques différents ou en introduisant au niveau du puits une enveloppe filtrante homogène dans un aquifère avec des perméabilités variables. Ces deux actions induisent des écoulements préférentiels le long de l'axe du puits et par conséquent un écoulement vertical. Ainsi on obtient souvent un mélange d'eaux de caractéristiques chimique et isotopique différentes qui n'existe pas naturellement. Un exemple typique de connexion verticale est indiqué sur la Fig. 6.1; il montre clairement qu'une information de source unique n'est possible qu'à l'origine du déplacement vertical (partie supérieure de la Fig. 6.1) De telles connexions verticales peuvent se produire dans de nombreux puits individuels produisant des mouvements lents ou rapides de l'eau vers le haut et vers le bas.

Pour la détection d'un mouvement vertical dans les puits, une bonne approche préliminaire peut être obtenue à partir des profils de température et de conductivité électrique. Une information plus précise sur la vitesse et la direction d'un écoulement vertical peut être obtenue en injectant un traceur non réactif (par ex. traceurs colorés ou émettant un rayonnement gamma) et en enregistrant l'évolution des concentrations à l'aide d'une série de détecteurs dans la colonne d'eau du puits [55].

L'échantillonnage des eaux souterraines est habituellement réalisé par pompage des puits de production. En conséquence on obtient une infor-

mation (F) correspondant à l'ensemble de la crépine.

Dans la mesure où on ne connaît généralement pas la distribution des perméabilités, Q_i est également inconnu et l'information apportée par l'échantillon peut être reliée seulement à la profondeur moyenne de la crépine. Ceci peut conduire à des erreurs d'interprétation et doit être compensé par un nombre important de sites d'échantillonnage. Ainsi on obtient une approximation de l'évolution des paramètres avec la profondeur (par ex. Fig. 4.2). Dans les puits d'observation un bon calage de l'échantillonnage avec la profondeur peut être obtenu soit par une construction adaptée de l'ouvrage, soit à l'aide de sondes spécifiques.

Un échantillonnage optimal est garanti par des puits multi niveaux, dans lesquels des tubes réservés à l'échantillonnage sont installés à des profondeurs constantes et isolées hydrauliquement. Ils ne sont pas influencés par des apports d'eau souterraine depuis les niveaux supérieurs ou inférieurs à la zone d'échantillonnage. De tels ouvrages sont souvent utilisés pour des investigations spécifiques. Toutefois, leur construction est oné-

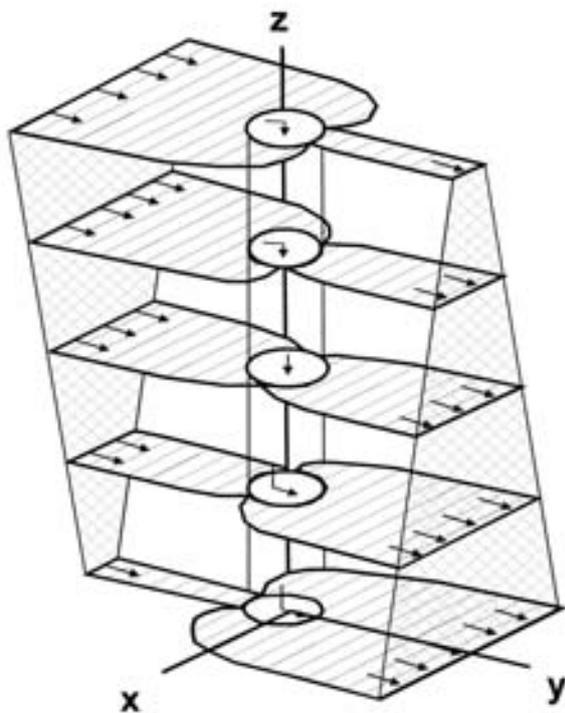


Fig. 6.1. Champ d'écoulement autour et dans un puits avec différents niveaux statiques le long de l'axe du puits.

reuse et nécessite l'intervention de spécialistes; l'échantillonnage prend beaucoup de temps car le débit est généralement inférieur à 0,1 L/s.

Les puits avec plusieurs crépines, scellées avec de l'argile, qui permettent un échantillonnage de l'eau souterraine à des profondeurs spécifiques, constituent une bonne alternative aux puits multi niveaux.

Pour échantillonner, le niveau de la crépine doit être isolé par des packers afin d'éliminer les échanges verticaux le long de l'axe du puits avec les niveaux supérieurs et inférieurs.

$$F = \frac{\sum C_i Q_i A_i}{A} \text{ [poids/temps]} \quad (6.1)$$

6.2. SYSTÈMES D'ÉCHANTILLONNAGE

L'échantillonnage peut être réalisé avec des appareillages mécaniques, électriques ou pneumatiques, et par aspiration si le niveau de l'eau n'est pas plus profond que 7 à 8 m.

On trouve dans le commerce, des pompes bon marché qui peuvent être utilisées pour des puits avec une crépine de 40 mm de diamètre minimum et qui peuvent refouler la colonne d'eau sur une hauteur maximum de 60 m. La plupart de ces pompes bon marché sont en plastique, se détériorent assez vite et fournissent un débit inférieur à 0,5 L/s pour un niveau statique élevé, le débit étant d'autant plus faible que ce dernier est profond.

Les échantillonneurs mécaniques comportent des valves, aux deux extrémités, qui restent ouvertes lorsqu'on les descend rapidement et fermées lorsqu'on remonte l'échantillon du fait de la pression de l'eau à l'intérieur et à l'extérieur de système. Une eau souterraine riche en matière en suspension peut, cependant, conduire à un mauvais échantillonnage car les particules peuvent empêcher la fermeture correcte des valves. L'eau issue des horizons supérieurs peut alors se mélanger à l'échantillon lorsqu'on le remonte à la surface.

En principe les systèmes mécaniques et électriques fonctionnent de la même façon. Lorsqu'on utilise un système mono valve, l'appareillage doit être vide avant la descente. L'inconvénient des échantillonneurs mono valve est qu'ils peuvent entraîner le dégazage de l'eau. La fiabilité

est également altérée par la présence de matières en suspension dans la colonne d'eau.

Une valve située au fond d'un tube collecteur contenant deux tubes connectés à la surface constitue un échantillonneur pneumatique efficace et simple; un des tubes intérieurs se termine au sommet de l'échantillonneur et l'autre au fond. Le tube supérieur est relié à une pompe à pied et sert à augmenter la pression à la profondeur d'échantillonnage, maintenant fermée la valve et forçant l'eau à s'échapper par le tube intérieur au niveau du fond. L'opération de compression et de décompression dans le tube échantillonneur peut être répétée plusieurs fois en fonction de la quantité d'eau souhaitée. Ce dispositif peut s'avérer utile pour de l'eau contenant des matières en suspension (voir plus haut), mais la profondeur d'échantillonnage est limitée du fait de la poussée hydrostatique.

Pour échantillonner la vapeur d'eau on utilise un piège réfrigérant à base d'azote liquide, couvrant un tube en U dans lequel circule de l'air propulsé par une pompe située à l'extrémité du tube. Par expérience on considère qu'il faut 3 à 4 heures pour récupérer 20 mL d'eau.

6.3. QUANTITÉ D'ÉCHANTILLON ET CONSERVATION DE L'EAU

Pour l'analyse des cations et anions usuels il faut 500 mL d'eau si on utilise les méthodes de titration traditionnelles, et environ 150 mL pour la chromatographie ionique associée à une titration des carbonates (pour cette dernière on a besoin au minimum de 100 mL). Pour les analyses traditionnelles l'eau ne doit pas être prétraitée; les flacons d'échantillonnage doivent être hermétiquement fermés et conservés à 4°C. Il est important que le travail analytique soit réalisé immédiatement ou le plus tôt possible après l'échantillonnage, de manière à éviter les modifications de la composition chimique dues au dégazage et aux réactions photolytiques ou microbiennes.

Un traitement préliminaire des échantillons d'eau est nécessaire pour l'analyse des gaz particuliers (par ex. H₂S) et des métaux lourds. Dans ce cas H₂S doit être fixé pour éviter la volatilisation. On doit acidifier les échantillons d'eau pour éviter les modifications de concentration en métaux lourds.

L'échantillonnage pour analyses isotopiques dépend de la précision analytique nécessaire. (Pour une discussion plus détaillée, voir les procédures de laboratoire, Volume I).

Les analyses pour ²H et ¹⁸O sont généralement réalisées ensemble. 20 mL d'eau sont nécessaires. Les échantillons doivent être conservés dans des bouteilles en verre ou en PVC fortement fermées pour éviter l'évaporation.

Les analyses du ³H nécessitent généralement un enrichissement électrolytique. Pour le compteur à scintillation liquide, il faut un minimum de 500 mL d'eau pour obtenir une précision d'environ ±0,5 TU. Si on utilise un compteur à scintillation gazeuse seulement 20 à 30 mL d'eau sont nécessaires pour une précision d'environ ±0,4 TU. De meilleures précisions analytiques (mTU) s'obtiennent en comptant la production de ³He issue de la décroissance de ³H. Cette méthode prend beaucoup de temps et nécessite un équipement spécial.

¹⁴C du CID (carbone inorganique dissous) nécessite 3 g de carbone lorsqu'on utilise la méthode traditionnelle du compteur beta, ou 1 mg de C si on utilise l'AMS (accelerator mass spectrometry). Pour la mesure en routine du ¹³C quelques mg de carbone sont suffisants. On doit prélever un volume d'eau correspondant au CID total de l'eau étudiée. Pour la méthode traditionnelle des dizaines de litres d'eau doivent être traités sur le site, pour précipiter le carbone inorganique (HCO₃⁻ dissous et CO₂) sous forme de SrCO₃ ou BaCO₃ en ajoutant Sr(OH)₂ ou Ba(OH)₂. On peut aussi extraire le CO₂ sur le terrain en acidifiant environ 50 L d'eau avec de l'acide chlorhydrique, et en le dissolvant dans 50 mL d'une solution alcaline. Celle-ci peut être envoyée au laboratoire.

Les analyses de ¹⁵N pour un objectif hydrogéologique sont réalisées sur 100 µM de N dans l'eau. Cette quantité permet également la détermination de ¹⁸O du nitrate. Les volumes respectifs d'eau nécessaires peuvent être calculés à partir des analyses chimiques. Il est également possible de concentrer NO₃⁻ ou NH₄⁺ sur des résines échangeuses, respectivement d'anion ou de cation [92].

Les analyses de ³⁴S nécessitent environ 100 mg de S. Ici également l'analyse de ¹⁸O du sulfate est recommandée. La quantité d'eau nécessaire peut être calculée avec l'analyse chimique de l'eau.

L'eau doit être filtrée avant d'être conservée dans le flacon. Il est également possible de concentrer SO_4^{2-} sur des résines anioniques; cette méthode est préférable à la précipitation sous la forme BaSO_4 .

La mesure de ^{39}Ar nécessite environ 2000 mL de gaz Ar que l'on doit extraire de l'eau sur le terrain. Les échantillons doivent être envoyés immédiatement après l'échantillonnage au laboratoire pour mesurer également ^{37}Ar .

Pour la mesure de ^{85}Kr il faut environ 20 μL du gaz Kr extrait de l'échantillon d'eau.

L'eau et le précipité de tous ces échantillons doivent être conservés dans des bouteilles en verre ou en PVC avec des bouchons hermétiquement fermés. Ils doivent être conservés à 4°C pour réduire au minimum les risques de décomposition, dégazage et évaporation.

6.4. ÉCHANTILLONNAGE DES EAUX D'INFILTRATION

L'eau de la Zone Non Saturée peut être récupérée en utilisant des bougies poreuses ou par extraction des sédiments par substitution, distillation ou dilution. La plupart du temps les bougies poreuses sont installées de manière permanente dans les sédiments. La capacité de succion des bougies

est limitée à environ 800 hPa. Dans les matériaux secs, typique des sédiments et des sols proches de la surface, par exemple durant la période de croissance des végétaux ou dans les terres arides, l'eau doit être extraite soit par dilution soit par distillation du matériel carotté.

Les bougies poreuses doivent être en matériaux inertes comme les céramiques ou sinter materials. La taille des pores doit être adaptée aux tailles dominantes des pores du sédiment. Par exemple, des bougies poreuses avec des pores de 20 μm sont bien adaptées à la plupart des sédiments de la zone vadose. Avant leur mise en place, les bougies doivent être conditionnées avec de l'eau similaire à celle présente dans la Zone Non Saturée. C'est particulièrement vrai lorsqu'on doit effectuer des analyses chimiques. La dépression utilisée ne devrait pas être trop différente de celle existant dans le milieu, de manière à éviter le dégazage susceptible de modifier les éléments qui en dépendent comme les carbonates. Dans la mesure où, dans la Zone Non Saturée, l'écoulement et la teneur en eau évoluent la plupart du temps lentement, l'échantillonnage couvrira toujours un pas de temps plus long;

Comme la Zone Non Saturée est très hétérogène par rapport au volume concerné par la bougie poreuse, il est important d'avoir plusieurs bougies

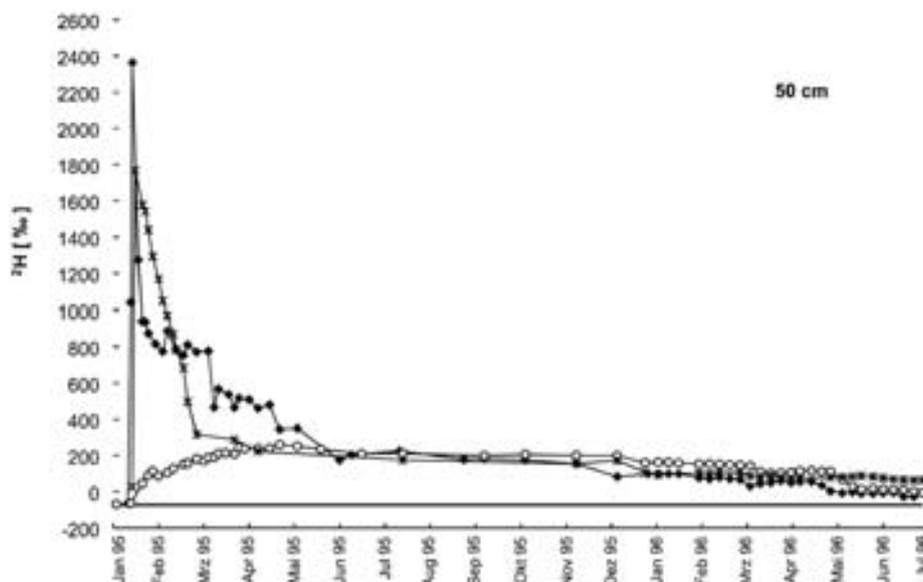


Fig. 6.2. Résultats d'une expérience de traçage réalisée dans la Zone avec des échantillons recueillis à l'aide de trois bougies indépendantes placées à 50 cm de profondeur.

poreuses captant le même niveau. La Fig. 6.2 illustre les différences de résultats obtenus pour une expérience de traçage, dans laquelle les échantillons sont récupérés à partir de trois bougies placées à la même profondeur et séparées par une distance d'environ deux mètres.

Pour déterminer la quantité d'eau interstitielle par l'analyse chimique ou isotopique après dilution il faut dans un premier temps saturer le sédiment pour, dans une certaine mesure, rendre plus facile l'extraction de l'eau. A cette dilution il faut associer une homogénéisation des deux types d'eau. Dans un second temps, l'eau homogénéisée est extraite par centrifugation ou avec des bougies poreuses. Pour l'analyse après dilution on utilise des eaux avec des compositions extrêmes comme l'eau distillée pour les analyses chimiques ou des eaux de l'Antarctique avec des $\delta^{18}\text{O}$ très marqués pour l'analyse des isotopes stables. La teneur en eau de l'échantillon (Q_s), la quantité d'eau ajoutée (Q_a) et sa composition chimique ou isotopique (C_a) ainsi que la composition résultant du mélange des eaux (C_m) peuvent être facilement déterminées (cf. partie 4.3 dans le Volume I). A partir du bilan de masse:

$$C_s Q_s + C_a Q_a = C_m Q_m = C_m (Q_s + Q_a)$$

on déduit:

$$C_s = \frac{C_m (Q_s + Q_a) - C_a Q_a}{Q_s} \quad (6.2)$$

De cette manière la composition chimique ou isotopique de l'eau de la Zone Non Saturée (C_s) est déterminée en utilisant l'équation de mélange (Encadré 4.1)

La distillation de l'eau des sédiments [93, 94] doit être réalisée dans des systèmes fermés et jusqu'à l'assèchement complet du sédiment. Dans ces conditions, seulement, le fractionnement isotopique n'interviendra pas et la distribution inégale de la concentration isotopique dans l'eau interstitielle n'aura aucune influence sur les résultats analytiques.

Dans quelques cas particuliers des méthodes alternatives qui consistent à injecter un liquide mouillant pour remplacer l'eau interstitielle des sédiments [94] ont été utilisées. La limite entre les deux liquides ne se déplace pas suivant une ligne nette; la zone de mélange entre les deux doit donc être considérée pour évaluer les résultats analytiques.

7. PERSPECTIVES POUR DE FUTURES APPLICATIONS

Ce volume présente des résultats qui démontrent la nécessité de combiner les méthodes isotopiques, hydrochimiques et hydrogéologiques pour comprendre la dynamique des systèmes aquifères et pour évaluer l'impact humain sur les flux d'eau et leur qualité. Ce domaine d'étude est en expansion et les outils isotopiques se développent pour conquérir de nouveaux champs d'application.

Les activités microbiennes dans les eaux souterraines sont plus élevées que ce qui était connu jusqu'à présent. Elles contribuent à l'autoépuration ou à des processus de purification très efficaces et peuvent aider à évaluer la résistance ou la réponse variable des eaux de sub-surface à la pollution. Elles jouent ainsi un rôle important pour définir les mesures de protection durables des eaux souterraines.

Les processus de décomposition microbienne provoquent également le fractionnement isotopique, comme cela est bien connu pour la réduction de l'azote ou du soufre. Dans certains cas, les investigations isotopiques peuvent jouer un rôle significatif pour reconnaître le lieu où les réactions de réduction se produisent dans un aquifère comme, par exemple, sur les biofilms ou dans les pores de la matrice avec de très faibles perméabilités. Dans ces cas la mesure du potentiel d'oxydoréduction dans l'eau souterraine suggère des conditions oxydantes tandis que les isotopes du N et de S indiquent des processus de réduction qui se produisent dans une zone de renouvellement avec de faibles quantités d'eau.

Un champ d'application, très similaire, des isotopes de l'Environnement a été initié récemment en utilisant ^{13}C , ^{14}C , par [95–97] avec ^{11}B , par [79] avec les isotopes de ^{15}N , et par [98] avec les isotopes de ^{34}S , comme témoins d'autres éléments chimiques naturels ou synthétiques utilisés près des ressources en eau souterraine. Pour autant qu'ils ne subissent pas un fractionnement couplé à une décomposition microbienne, ils peuvent être utilisés pour localiser leur entrée et préciser leur comportement en sub surface. Il est évident que de telles investigations doivent être reliées aux analyses chimiques des éléments associés.

Des investigations récentes [99] ont également prouvé que l'évaluation combinée des résultats en isotopes stables peut permettre de mieux comprendre si les modèles hydrogéologiques conceptuels sont appropriés ou nécessitent une modification. Ils doivent non seulement contrôler les concepts du modèle mais aussi être introduits dans les modèles hydrauliques numériques.

Il existe de nombreux modèles mathématiques pour simuler et prédire les écoulements de l'eau ainsi que le comportement associé des polluants dans les zones saturée et non saturée. Certains d'entre eux sont peu paramétrés et permettent une évaluation empirique, d'autres sont plus fortement paramétrés et souffrent principalement du manque de données directement issues du terrain. Ces données manquantes peuvent être remplacées par une extrapolation statistique. Les premières tentatives pour relier les données isotopiques aux modèles numériques (Andres et Egger 1983) sont prometteuses. L'avantage d'introduire les résultats des isotopes de l'environnement dans les modèles numériques est illustré par ce qui suit. La plupart des données hydrauliques représentent une information instantanée sur le lieu de mesure. Dans la mesure où les modèles hydrauliques évolués, sur l'écoulement ou le transport des polluants, sont multi paramètres, leur calibration peut être ajustée de différentes manières par la variation respective des paramètres. Dans le cas d'une extrapolation de ces modèles à d'autres conditions aux limites ils peuvent faillir, parce que les paramètres n'ont pas été utilisés correctement pour calibrer le modèle. C'est pourquoi, les résultats isotopiques peuvent être utilisés pour calibrer le modèle et ajouter une vision intégrée dans l'espace et dans le temps pour son évaluation.

Les eaux souterraines présentent une stratification chimique, qui provient (i) du caractère de l'écoulement souterrain, (ii) de la période des isotopes radioactifs de l'environnement utilisés, (iii) de l'impact des changements climatiques sur les fonctions d'entrée chimique et isotopique, ou (iv) des processus d'échange fonctions du temps (par eg. échange ionique). Sous certaines conditions de tels changements ne sont pas établis par les

variations de niveau mais exprimés par les variations chimiques et isotopiques (partie 2.1.3). Dans les systèmes à faible taux de renouvellement cette stratification n'a habituellement pas de signification; dans les systèmes à écoulement lent, cependant, les programmes de gestion de l'eau souterraine changeront le régime d'écoulement sur de longues périodes. L'importance et la direction de telles modifications peuvent être contrôlées par

les variations de la composition chimique et isotopique de l'eau, et évaluées par les modèles mathématiques appropriés. En particulier, en combinant le contrôle des traceurs non réactifs et la modélisation mathématique on permet une alerte précoce, conduisant à la mise en place de mesures pour éviter l'entrée de polluants ou l'apparition de problèmes mécaniques sol/roche (subsidence) qui sont pour la plupart irréversibles.

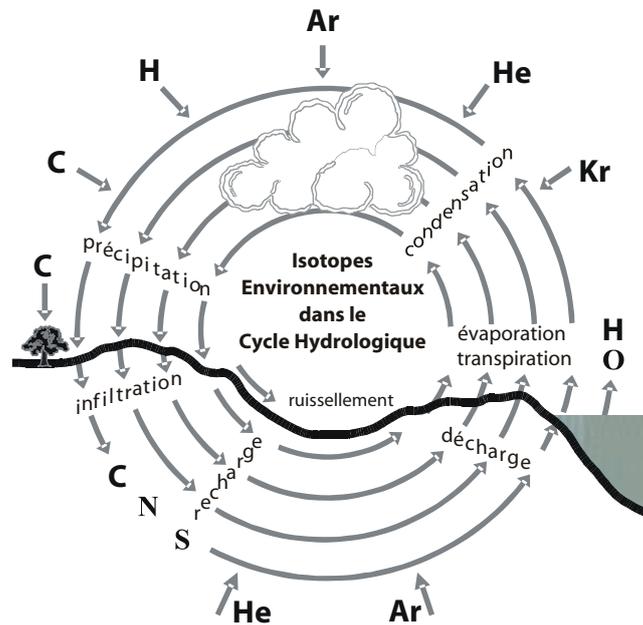
REFERENCES

- [1] WORLD HEALTH ORGANIZATION, Guidelines for drinking water quality; health criteria and other supporting Information, Vol. 2, WHO, Geneva (1997) 973 pp.
- [2] LUCKNER, L., Zustand und Schutz des Grundwassers in den neuen Bundesländern, DVGW Schriftenreihe Wasser 84 (1994) 135–148.
- [3] HILLEL, D., Soil and Water, Acad. Press, New York, London (1971).
- [4] FEDDES, R.A., KADAT, P., VAN BAKEL, P.J.T., BRONSWYK, J.J.B., HALBERTZSMA, J., Modeling Soil Water Dynamics in the Unsaturated Zone – State of the Art, J. Hydrol. 100 (1988) 69–111.
- [5] BEVEN, K., GERMAN, P., Macropores and water flow in soils, Water Resour. Res. 18 (1982) 1311–1325.
- [6] WHITE, R.E., The influence of macropores on the transport of dissolved and suspended matter through soil, Adv. Soil Sci. 3 (1985) 95–119.
- [7] GERMAN, P.F., Preferential flow and the generation of runoff: 1. Boundary layer flow theory, Water Resour. Res. 26 (1990) 3055–3063.
- [8] VAN GENUCHTEN, M.Th., New Issues and Challenges in Soil Physics Research, 15th World Congress of Soil Science, Vol. 1: Inaugural and State of the Art Conferences, Acapulco Mexiko (1994) 5–27.
- [9] MATTHESS, G., BEDBUR, E., GUNDERMANN, K.-O., LOFF, M., PETERS, D., Vergleichende Untersuchungen zum Filtrationsverhalten von Bakterien und organischen Partikeln in Porengrundwasserleitern, Zentralbl. Hygiene und Umweltmedizin 191 (199) 53 pp.
- [10] KIM, J.I., DELAKOWITZ, B., ZEH, P., KLOTZ, D., LAZIK, D., A column experiment for the study of colloidal radionuclide migration in Gorleben aquifer systems, Radiochim. Acta 66/67 (1994) 173 pp.
- [11] LINSLEY, R.K., KOHLER, K.M.A., PAULHUS, J.H.L., Applied Hydrology, McGraw-Hill, New York, Toronto, London (1949) 689 pp.
- [12] SKLASH, M.G., FARVOLDEN, R.N., FRITZ, P., A conceptual model of watershed response to rainfall, developed through the use of oxygen-18 as a natural tracer, Can. J. Earth Sc. **13** (1976) 271–283.
- [13] SKLASH, M.G., FARVOLDEN, R.N., The role of groundwater in storm runoff, J. Hydrol. **43** (1979) 45–65.
- [14] KENDAL, C., MCDONNELL, J.J., Isotope tracers in catchment hydrology, Elsevier, Amsterdam, Lausanne, New York, Oxford, Singapore, Tokyo (1998) 839 pp.
- [15] STILLE, H., Geologisch-hydrologische Verhältnisse im Ursprungsgebiet des Paderquellen zu Paderborn, Abh. kgl. preuß. L.A. u. Bergakad. **38** (1903) 129 pp.
- [16] SEILER, K.-P., Kluft- und Porenwasser im Mittleren Buntsandstein des südlichen Saarlandes, Geol. Mitt. **9** (1969) 75–96.
- [17] Matthess, G., Beziehungen zwischen geologischem Bau und Grundwasserbewegung in Festgesteinen, Abh. hess. LA Boden **58** (1970) 105 pp.
- [18] SEILER, K.-P., BEHRENS, H., HARTMANN, H.-W., Das Grundwasser im Malm der Südlichen Frankenalb und Aspekte seiner Gefährdung durch anthropogene Einflüsse, Deutsche Gewässerk. Mitteilungen **35** (1991) 171–179.
- [19] LALLEMAND-BARRES, A., PEAUDECERF, P., Recherche des relations entre les valeurs de la dispersivité macroscopique d'un milieu aquifère, ses caractéristiques et les conditions de mesures, Etude bibliographique, Hydrogéologie et Géologie de l'ingénieur (1978) 277–284.
- [20] FREEZE, R.A., CHERRY, J.A. Groundwater, Prentice-Hall, Englewood Cliffs N.Y. (1979) 604 pp.
- [21] SEILER, K.-P., Results of field experiments on hydrodynamic dispersion in Quaternary gravels of Southern Germany, Sc. Base for Water Res. Management, IAHS Publ. No. 153 (1985) 351–360.
- [22] SEILER, K.-P., MALOSZEWSKI, P., BEHRENS, H., Hydrodynamic dispersion in karstified limestones and dolomites in the Upper Jurassic of the Franconian Alb, J. Hydrol. **108** (1989) 235–247.
- [23] GLASER, ST., Der Grundwasserhaushalt in verschiedenen Faziesbereichen des Malm der Südlichen und Mittleren Frankenalb, GSF-Ber., Neuherberg 2/98 (1998) 135 pp.
- [24] FOSTER, S.S.D., The chalk groundwater anomaly — a possible explanation, J. Hydrol. **25** (1975) 159–165.
- [25] SUDICKY, E.A., FRIND, E.O., Carbon-14 dating of groundwater in confined aquifers: Implication of aquitard diffusion, Water Resour. Res. **17** (1981) 1060–1064.

- [26] MALOSZEWSKI, P., ZUBER, A., On the theory of tracer experiments in fissured rocks with a porous matrix, *J. Hydrol.* **79** (1985) 333–358.
- [27] ALEXANDER, I., SEILER, K.-P., Lebensdauer und Transport von Bakterien in typischen Grundwasserleitern — Münchener Schotterebene, *DVGW-Schriftenreihe* **35** (1983) 113–125.
- [28] MÜLLER, H.E., Die Funktion der Mikroorganismen bei der Neubildung von Grundwasser, *Zbl. Geol. Paläont., Teil I* (1999) 27–39.
- [29] SCHAEFER, A., USTHAL, P., HARMS, H., STAUFER, F., DRACOS, T., ZEHNDER, A.J.B., Transport of bacteria in unsaturated porous media, *J. Contam. Hydrol.* **33** (1998) 149–169.
- [30] RIETTI-SHATI, M., RONNEN, D., MANDELBAUM, R., Atrazin degradation by *Pseudomonas* strain ADP entrapped in sol-gel glass, *J. Sol-Gel Sc. and Technol.* **23** (1996) 77–79.
- [31] SEILER, K.-P., ALVARADO RIVAS, J., “Recharge and Discharge of the Caracas Aquifer, Venezuela”, *Proc. IAH Congr. on Groundwater in the urban environment* (1997) 5 pp. (in print).
- [32] TOTH, J., A theoretical analysis of groundwater flow in small drainage basins, *J. Geophys. Res.* **68** (1963) 4795–4812.
- [33] FREEZE, R.A., WITHERSPOON, P.A., Theoretical analysis of regional groundwater flow: 2. Effect of water table configuration and subsurface permeability variations, *Water Resour. Res.* **3** (1967) 623–634.
- [34] TOTH, J., Hydraulic continuity in large sedimentary basins, *Hydrogeol. J.* **3** (1995) 4–16.
- [35] SEILER, K.-P., LINDNER, W., Near surface and deep groundwater, *J. Hydrol.* **165** (1995) 33–44.
- [36] ALVARADO, J., SEILER, K.-P., TRIMBORN, P., “Investigación hidrogeológica, isotópica e hidroquímica de la cuenca del Lago de Valencia, Venezuela”, *Proc. on Isot. in Water Res. Management, Vol. 2, IAEA Vienna* (1996) 281–299
- [37] VERHAGEN, B.T., MAZOR, E., SELLSCHOP, J.P.F., Radiocarbon and tritium evidence for direct rain recharge to groundwaters in the Northern Kalahari, *Nature* **249** (1973) 643–644.
- [38] ENGELHARDT v., W., *Der Porenraum der Sedimente*, Springer, Berlin (1960) 207 pp.
- [39] EGGER, R., *Das Grundwasser in der Oberen Suesswassermolasse im Raum München und Augsburg*, PhD thesis (unpublished), Univ. of Munich (1978) 110 pp.
- [40] RICHTER, W., LILLICH, W., *Abriß der Hydrogeologie*, Schweizerbart, Stuttgart (1975) 281 pp.
- [41] MOSER, H., RAUERT, W., *Tracermethoden in der Hydrologie*, Schweizerbart, Stuttgart (1980) 400 pp.
- [42] DEUTSCHE VEREINIGUNG FÜR WASSERWIRTSCHAFT, ABWASSER UND ABFALL, Beiträge zu tiefen Grundwässern, *DVWK-Schriften* **61** (1983) 1–107.
- [43] DEUTSCHE VEREINIGUNG FÜR WASSERWIRTSCHAFT, ABWASSER UND ABFALL, Erkundung tiefer Grundwasserzirkulationssysteme, *DVWK-Schriften* **81** (1987) 1–223.
- [44] SEILER, K.-P., “Isotope Study of the hydrological impact of large scale agriculture”, *Int. Symp. on Isotope Techn. in the Study of Past and Current Environmental Changes in the Hydrosphere and Atmosphere, IAEA, Vienna* (1998) 339–352.
- [45] KAESS, W., *Tracing Technique in Geohydrology*, Balkema, Rotterdam, Brookfield (1998) 581 pp.
- [46] OESCHGER, H., SIEGENTHALER, U., Umgebungsisotope im Dienst der Hydrologie und Ausblick auf neue Methoden, *GWF, Wasser Abwasser* **113** (1972) 501–508.
- [47] INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, *Environmental Isotope Data No. 5: World survey of isotope concentration in precipitation (1970–1971)*, Tech. Rep. 165, IAEA Vienna (1975) 307 pp.
- [48] MALOSZEWSKI, P., ZUBER, A., Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental tracers, *J. Hydrol.* **57** (1982) 207–231.
- [49] MALOSZEWSKI, P., ZUBER, A., Tracer experiments in fractured rock: matrix diffusion and the validity of models, *Water Resour. Res.* **29** (1993) 2723–2735.
- [50] DEUTSCHE VEREINIGUNG FÜR WASSERWIRTSCHAFT, ABWASSER UND ABFALL, Speicher-Durchfluß-Modelle zur Bewertung des Stoffein- und Stoffaustrags in unterschiedlichen Grundwasser-Zirkulationssystemen, *DVWK-Schriften* **109** (1995) 118.
- [51] MCLAUGHLAN, R.G., KNIGHT, M.J., STUETZ, R.M., Fouling and corrosion of groundwater wells, *Res. Public. 1/93, Nat. Centre for Groundwater Management, Sydney* (1993) 42 pp.
- [52] MAGARA, K., *Compaction and Fluid Migration, Practical Petroleum Geology*, Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York (1978) 319 pp.
- [53] ANDRES, G., EGGER, R., A new Tritium interface method for determining the recharge rate of deep groundwater in the Bavarian Molasse Basin, *J. Hydrol.* **82** (1985) 27–38.
- [54] ANDRES, G., EGGER, R., Untersuchung zum Grundwasserhaushalt des Tiefenwassers der Oberen Suesswassermolasse durch Grundwasseraltersbestimmungen, *Informationsber, Bayer, Landesamt Wasserwirt. 8, Muenchen* (1982) 201 pp.

- [55] DROST, W., MOSER, H., NEUMAIER, F., RAUERT, W., *Methodes isotopiques en Hydrogeologie, Eurisotope Monographie* **16** (1973) 186 pp.
- [56] KLOTZ, D., *Berechnete Durchlässigkeiten handelüblicher Brunnenfilterrohre, GSF-Ber, R 133, München* (1977) 56pp.
- [57] RAUERT, W., WOLF, M., WEISE, S.M., ANDRES, G., EGGER, R., *Isotope-hydrological case study on the penetration of pollution into the deep Tertiary aquifer in the area of Munich, Germany, J. Cont. Hydrol.* **14** (1993) 15–3
- [58] NEMECEK, E.P., *Horizontalfilterbrunnen zur Grundwassergewinnung, Wasserwirtschaft Wassertechnik* **11** (1961) 99–107.
- [59] NEMECEK, E.P., *Die Berechnung des Horizontalfilterbrunnens, Österreichische Wasserwirtschaft ÖWW* **16** (1964) 20–32.
- [60] EVIN, J., VUILLAUME, Y., “*Etude par le radiocarbon de la nappe captive de l’Alnien du Bassin de Paris*”, *Proc. Isotope Hydrology, IAEA, Vienna* (1970) 315–331.
- [61] VELASQUES, E., ARRAGON, V.R., SEILER, K.-P., STICHLER, W., *Investigaciones hidrogeológicas e isotópicas en el sistema del Lago Peten Itza, en el norte de Guatemala, Isotope Hydrology Invest. in Latin America, IAEA-TECDOC-502, IAEA Vienna* (1989) 319–336.
- [62] BALDISON, R., SEILER, K.-P., TRIMBORN, P., *Investigaciones isotópicas ambientales, químicas and hidrogeológicas en la Cuenca del Lago Atitlan, Guatemala, IAEA-TECDOC-835, IAEA, Vienna* (1994) 225–236.
- [63] TAMERS, M.A., “*Surfacewater infiltration and groundwater movement in arid zones of Venezuela*”, *Proc. Isotopes in Hydrology, IAEA Vienna* (1967) 339–351.
- [64] FEBRILLET, J., BUENO, E., SEILER, K.-P. & STICHLER, W., *Estudio Isotópicos e Hidrogeológicos en la Región Suroeste de la República Dominicana, IAEA-TECDOC-502, IAEA, Vienna* (1989) 237–290.
- [65] BALDISON, R. & SEILER, K.-P., *Estudio Isotópico e Hidrogeológico en la Cuenca del Río Samala, Guatemala, Report, unpublished, IAEA, Vienna* (1989).
- [66] BRUINS, H.J., LITHWICK, H., *The arid frontier, Kluwer Acad. Publishers, Dordrecht, Boston, London* (1998).
- [67] UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, *World atlas of desertification, E. Arnold, London* (1992).
- [68] PETROV, M.P., *Deserts of the world, Eiley & Sons, New York* (1976) 447 pp.
- [69] THORNE, D.W., PETERSON, H.B., *Irrigated soils, their fertility and management, The Blakiston Comp., New York, Toronto* (1954) 392 pp.
- [70] SHANAN, L., *Planing and management of irrigation systems in developing countries, Agric, Water Management J.* **22** (1992).
- [71] AL-RADAIDEH, I., *Die Nutzung von Abwasser zur Trinkwasserversorgung und in der Landwirtschaft in ariden Gebieten, Schriftenreihe GWA 128, Aachen* (1992).
- [72] SAJJAD, M.I., TASNEEM, M.A., HUSSAIN, S.D., SEILER, K.-P., SAIYID-UD-ZAFAR, M., *Estimation of flow velocities and salt movements in unsaturated zone using isotopic and conventional techniques, Sci. Total Environ* **138** (1993) 235–247.
- [73] SAJJAD, M.I., WAHEED, R., HUSSAIN, S.D., SEILER, K.-P., STICHLER, W., TASNEEN, M.A., *Study of downward movement of soil moisture in the unsaturated zone, IAEA-TECDOC-357, IAEA Vienna* (1985) 89–120.
- [74] JIRIES, A., *Investigation of unsaturated water movement in irrigated fields with typical sediments in the Jordan Valley, Jordan, PhD thesis, Ludwig-Maximilians-University, Munich* (1991).
- [75] JIRIES, A., SEILER, K.-P., *Water movement in typical soils in the Jordan valley, Jordan, Mesopotamia J. Agric.* **27** (1995) 5–12.
- [76] NAZIR, A., *Groundwater resources of Pakistan, Ripon Printing Press, Lahore* (1974) 295 pp.
- [77] ALLISON, G.B., HUGHES, M.W., “*Environmental Tritium in the unsaturated zone: Estimation of recharge to an unconfined aquifer*”, *Proc. on Isotope Techniques in Groundwater Hydrology, Vol. 1, IAEA, Vienna* (1974) 57–69.
- [78] UNITED NATIONS, *World urbanisation prospects, New York* (1991).
- [79] HISCOCK, K.M., DENNIS, P.F., FEAST, N.A., FAIRBAIM, J.D., “*Experience in the use of stable isotopes to distinguish groundwater contamination from leaking sewers in urban areas*”, *Groundwater in the urban area (CHILTON et al., Eds), Proc. of the XXVI IAH Congress, Vol. 1, Balkema, Rotterdam, Brookfield* (1997) 427–432.

- [80] SEILER, K.-P., MÜLLER, K., Grundwasserneubildung und Grundwasserumsätze im Kristallin des Bayerischen Waldes, *Dt. geol. Mitt.* **36** (1996) 194–199.
- [81] SEILER, K.-P., BEHRENS, H., HARTMANN, H.-W., Das Grundwasser im Malm der Südlichen Frankenalb und Aspekte seiner Gefährdung durch anthropogene Einflüsse, *Deutsche Gewässerkr. Mitteilungen* **35** (1992) 171–179.
- [82] BARRINGER, T., DUNN, D., BATTAGLIU, W., VOWINKEL, E., Problems and methods in relating land use to groundwater quality, *Water Resour. Bull.* **26** (1990) 1–9.
- [83] SEILER, K.-P., MÜLLER, E., HARTMANN, A., “Matrix Porosities and Microbial Activities in Karst Aquifers and Consequences for Groundwater Protection Measures in the Franconian Alb, Germany”. *Proc. 6th Conference on Limestone Hydrology and Fissured Media*, Neuchatel (1997) 239–242.
- [84] SEILER, K.-P., TRIMBORN, P., ALVARADO, J., Das Grundwasser im Umfeld des Lago de Valencia, Venezuela und seine anthropogene und geogene, nachteilige Beeinflussung, *Z. dt. geol. Ges.* **143** (1992) 398–403.
- [85] WEISS, E.G., Porositäten, Hydraulic conductivitäten und Verkarstungserscheinungen im Mittleren und Oberen Malm der Südlichen Frankenalb, PhD-thesis, University of Erlangen (1987) 211 pp.
- [86] BEHRENS, H., Untersuchungen zum quantitativen Nachweis von Fluoreszenzfarbstoffen bei ihrer Anwendung als hydrologische Markierungsstoffe, *Geologica Bavarica* **64** (1971) 120–131.
- [87] MEYER, R.K.F., SCHMIDT-KALER, H., Paläogeographischer Atlas des Süddeutschen Oberjuras, *Geol Jb. A* **115** (1989) 77 pp.
- [88] SEILER, K.-P., BEHRENS, H., WOLF, M., “Use of artificial and environmental tracers to study storage and drainage of groundwater in the Franconian Alb, Germany, and the consequences for groundwater protection”, *Proc. Isotopes in Water Resources Management Vol. 2*, IAEA, Vienna (1995) 135–146.
- [89] SEILER, K.-P., “Microbial activities in Karst aquifers with matrix porosity and consequences for groundwater protection in the Franconian Alb”, *Tracer Hydrology* (KRANJC, E., Ed), Balkema, Rotterdam, Brookfield (1997) 339–346.
- [90] CLARK, I.D., FRITZ, P., *Environmental isotopes in Hydrogeology*, CRC Press (1997) 328 pp.
- [91] MAZOR, E., *Chemical and isotope groundwater hydrology: The applied approach 2*. Edit, Decker New York (1997) 413 pp.
- [92] GARTEN, C.T., Nitrogen isotope composition of ammonium and nitrate in bulk precipitation and forest throughfall, *Int. J. Anal. Chem.* **47** (1992) 33–45.
- [93] ARAGUAS-ARAGUAS, L., ROZANSKI, K., GONFIANTINI, R., LUVAT, D., Isotope effects accompanying vacuum extraction of soil water for stable isotope analysis, *J. Hydrol.* **168** (1995) 159–171.
- [94] INGRAHAM, N.L., SHACHEL, C., A comparison of the toluen distillation and vacuum/heat methods for extraction soil water for stable isotope analysis, *J. Hydrol.* **140** (1992) 371–387.
- [95] VENGOSH, A., CHIVAS, A.R., MCCULLOCH, M.T., STARINSKY, A., KOLODNY, Y., Boron isotope geochemistry of Australian salt lakes, *Geochim. Cosmochim. Acta* **55** (1991) 2591–2600.
- [96] VENGOSH, A., HEUMANN, K.G., JURASKE, S., KASHER, R., Boron isotope application for tracing sources of contamination in groundwater, *Envi. Sci. Tech.* **28** (1994) 1968–1974.
- [97] EISENHUT, S., HEUMANN, K.G., Identification of groundwater contaminations by landfills using boron isotope measurements with negative thermal ionisation mass spectrometry, *Fresenius J. Analy. Chem.* **359** (1997) 375–377.
- [98] HALLAS, S., TREMBACZOWSKI, A., The influence of brown coal exploitation in Poland on the groundwater pollution as determined by isotopic analysis of sulphate, *IAEA TECHDOC-1046*, IAEA, Vienna (1998) 81–93.
- [99] RAU, I., Untersuchungen zur langzeitigen Speicherung von persistenten Schadstoffen in heterogen porösen Medien mit Umweltracern, Unpubl. Diss. LMU, München (1999).



VOLUME VI

MODÉLISATION

Coordinateur

Y. YURTSEVER

Isotope Hydrology Section
International Atomic Energy Agency, Vienna

Contribution de

A.Zuber, P.Małoszewski; M.E.Campana,
G.A.Harrington, L.Tezcan; L.F.Konikow

PREFACE AU VOLUME VI

Ce dernier volume de la série de manuels sur les isotopes environnementaux dans le cycle hydrologique donne un aperçu sur les principes de base des formulations conceptuelles actuelles utilisées dans les approches de modélisation. Alors que quelques-uns des concepts proposés dans les Chapitres 2 et 3 présentent une validité générale pour les interprétations quantitatives des données isotopiques, on donne dans ce volume les méthodologies de modélisation couramment employées pour introduire les données isotopiques dans les évaluations spécifiquement associées aux systèmes d'eaux souterraines, ainsi que quelques exemples illustratifs.

Le développement de modèles conceptuels pour l'interprétation quantitative des données isotopiques en hydrogéologie, l'évaluation de leurs limites et les vérifications de terrain ont constitué des priorités de recherche et de développement de l'AIEA pendant la dernière décennie. Plusieurs projets de recherche coordonnés sur ce sujet ont été mis en œuvre et les résultats publiés par l'AIEA. Dans ce cadre et à partir des contributions de nombreux scientifiques impliqués dans ces domaines spécifiques, l'AIEA a publié deux Documents Techniques intitulés «Modèles mathématiques et leurs applications aux études isotopiques des eaux souterraines — IAEA TECDOC-777, 1994» et «Manuel sur les modèles mathématiques en hydrogéologie isotopique — IAEA TECDOC-910, 1996». Les résultats d'un Projet

AIEA de Recherche Coordinée récemment clos et intitulé «Utilisation des isotopes pour l'analyse des flux et de la dynamique de transport dans les systèmes d'eaux souterraines» sera très bientôt publié par l'AIEA. C'est pour cela que l'AIEA a été impliquée dans la nécessaire coordination pour la préparation de ce volume; le matériel présenté est une synthèse préparée par quelques-uns des scientifiques impliqués dans les activités de l'AIEA citées ci-dessus.

Ce volume VI objet de cette synthèse a été inclus de manière à couvrir l'ensemble des domaines de l'hydrologie isotopique. Nous aurions aimé ajouter un chapitre spécial sur les méthodologies et les concepts liés à la modélisation géochimique des systèmes d'eaux souterraines. Le lecteur de se référera pour cela à la publication IAEA-TECDOC-910 et autres publications appropriées, dans ce domaine spécifique.

De notables contributions dans la préparation de ce volume ont été apportées par A. Zuber (Pologne), P. Maloszewski (Allemagne), M.E. Campana (Etats-Unis), G.A. Harrington (Australie), L. Tezcan (Turquie), et L.F. Konikow (Etats-Unis); ils sont remerciés dans chaque chapitre.

Vienne, mars 2000

Yuecel Yurtsever

TABLE DES MATIÈRES DU VOLUME VI

1.	INTRODUCTION À LA MODÉLISATION	507
2.	LES MODELES EMPIRIQUES	509
2.1.	Introduction	509
2.2.	Principes de base de l'approche empirique pour des systèmes à flux constant	511
2.3.	Modeles	512
2.3.1.	Modele « piston flow »	512
2.3.2.	Le modele exponentiel	513
2.3.3.	Combinaison des modeles piston et exponentiel	514
2.3.4.	Le modèle de dispersion	514
2.4.	Cas de l'apport constant de traceur	515
2.5.	Cas de l'apport variable du traceur	515
2.5.1.	La methode tritium.....	515
2.5.2.	La methode ^3H - ^3He	517
2.5.3.	La methode krypton-85	518
2.5.4.	La methode carbone-14	519
2.5.5.	La methode oxygene-18 et deuterium.....	519
2.5.6.	Les autres methodes potentielles.....	520
2.6.	Exemples de determinations des ages ^3H	521
2.7.	Determination des parametres hydrogeologiques à partir des ages du traceur	521
2.8.	L'approche empirique versus d'autres approches.....	524
2.9.	Remarques pour conclure.....	525
	References	527
3.	SIMULATION DES ECOULEMENTS SOUTERRAINS A PARTIR DE MODELES A COMPARTIMENTS.....	531
3.1.	Introduction	531
3.2.	Modele a compartiment simple: theorie et application à un systeme regional d'ecoulement souterrain	532
3.2.1.	Theorie	532
3.2.1.1.	Bilan de masse du traceur	532
3.2.1.2.	Flux transitoire	533
3.2.1.3.	Calculs des ages	533
3.2.2.	Application au systeme d'ecoulement du site test du nevada.....	534
3.2.2.1.	Introduction.....	534
3.2.2.2.	Hydrogeologie	534
3.2.2.3.	Développement du modele et calibration	536
3.2.2.4.	Resultats et discussion	537
3.2.2.5.	Remarques de conclusion	539
3.3.	Modeles d'ecoulement regional souterrain contraints par les isotopes de l'environnement et approche à cellules de mélange compartimentes	539
3.3.1.	Introduction.....	539

3.3.2.	Equations de base.....	540
3.3.3.	Grandes lignes du modele, donnees d'entree et procedure de calibration	540
3.3.4.	Application au bassin d'Otway, Australie du sud	541
3.4.	Modèle a cellules de melange pour la simulation du transport des isotopes de l'environnement.....	544
3.4.1.	Introduction.....	544
3.4.2.	Modèle d'écoulement a cellules de melange et dynamique de transport dans les systèmes aquifères karstiques	546
3.4.2.1.	Cadre physique du modèle.....	547
3.4.2.2.	Modèle hydrologique	548
3.4.2.3.	Modèle de transport	550
3.4.3.	Conclusions.....	550
3.5.	Résumé et conclusions	551
	References	553
4.	UTILISATION DE MODÈLES NUMÉRIQUES POUR SIMULER LES PROCESSUS D'ÉCOULEMENT ET DE TRANSPORT DANS LES EAUX SOUTERRAINES.....	557
4.1.	Introduction.....	557
4.2.	Les modèles.....	558
4.3.	Processus d'écoulement et de transport	559
4.4.	Équations de base.....	560
4.4.1.	Équation de l'hydrodynamique souterraine.....	560
4.4.2.	Vitesse d'écoulement	561
4.4.3.	Équation de transport de masse.....	561
4.5.	Résolution des équations par les méthodes numériques	564
4.5.1.	Fondements de la méthode des différences finies.....	567
4.5.2.	Fondements de la méthode des éléments finis	570
4.5.3.	Techniques des solutions matricielles.....	570
4.5.4.	Les conditions initiales et conditions aux limites	571
4.6.	Conception, développement et application du modèle.....	571
4.6.1.	La conception du maillage	572
4.6.2.	Calage du modèle.....	573
4.6.3.	Erreurs des modèles	575
4.6.4.	Bilan de masse	577
4.6.5.	Tests de sensibilité	578
4.6.6.	Les critères du calage.....	578
4.6.7.	Predictions et verifications posterieures	579
4.6.8.	Validation du modèle	580
4.7.	Étude de cas: écoulement et transport a l'echelle locale dans un aquifère libre peu profond	580
4.8.	Modèles hydrogéologiques disponibles	583
	References	585

1. INTRODUCTION À LA MODÉLISATION

Y.YURTSEVER

Agence Internationale de l'Énergie Atomique, Vienne

Au cours des quatre dernières décennies, l'utilisation des isotopes, naturellement présents (isotopes de l'environnement) ou intentionnellement injectés (isotopes artificiels), a démontré leur intérêt pour l'évaluation, la gestion et le développement des ressources en eaux. Les applications qui couvrent une large gamme de problèmes hydrologiques sont basées sur un concept général de traçage. L'hydrologie isotopique est maintenant reconnue comme une discipline scientifique développant des méthodologies éprouvées, appliquée à un large spectre de problèmes hydrologiques, et faisant intégralement partie des investigations dans le domaine des ressources en eau et des études environnementales.

Le rôle et l'apport potentiel des méthodes isotopiques dans le domaine des ressources en eau peuvent se regrouper dans les catégories générales suivantes:

- (1) **Détermination des paramètres physiques** liés au flux, aux dynamiques de transport et à la structure du système hydrologique;
- (2) **Traçage de processus** — évaluation des processus impliqués dans la circulation de l'eau et le transport de masse des constituants dissous;
- (3) **Identification de l'origine (genèse)** de l'eau;
- (4) **Traçage des composants** — détermination des parcours et des taux de mélange des composants de l'écoulement;
- (5) **Détermination de l'échelle de temps** impliquée dans les événements hydrologiques.

En raison du marquage naturel de l'eau dans les cycles hydrologiques, les isotopes de l'environnement ont le remarquable avantage de faciliter l'étude du cheminement de l'eau et des processus hydrologiques sur des échelles spatio-temporelles beaucoup plus larges que les traceurs artificiels

injectés volontairement; ces derniers sont souvent employés pour des problèmes d'hydro-ingénierie d'échelle locale, spécifiques à un site.

Les types d'information que l'on peut obtenir à partir des techniques isotopiques dans les systèmes hydrologiques sont:

- (1) **Une information qualitative**, relative; aux limites du système, aux discontinuités hydrauliques et stratifications, aux interconnexions hydrauliques, à l'origine de l'eau, à l'existence et au processus d'alimentation, aux sources de pollution (y compris la salinisation de l'eau), et aux relations de cause à effet des différents processus impliqués au cours de l'écoulement ou de la circulation de l'eau dans les systèmes hydrologiques;
- (2) **Une information quantitative** concernant les flux d'eau (i.e. le taux d'alimentation direct de la nappe phréatique, les flux à l'intérieur du système et à partir des limites), les proportions de mélange des composants de l'écoulement issus de différentes sources, les temps de transit dans les systèmes hydrologiques et les paramètres dynamiques caractéristiques relatifs aux processus de transport de masse.

Pour réaliser des évaluations quantitatives à partir des isotopes de l'environnement il faut des modèles mathématiques conceptuels, qui doivent décrire à la fois la distribution du traceur à l'intérieur du système et les relations entrée/sortie de l'isotope sous un débit et des conditions de transport données. Dans la mesure où les variations spatio-temporelles des isotopes de l'environnement ne peuvent être contrôlées par l'opérateur, l'information quantitative à déduire des concentrations observées dépendra du mode d'entrée spécifique des différentes espèces isotopiques, dans tous les systèmes hydrologiques considérés.

Dans cette optique, les formulations de modèles les plus communément utilisées peuvent être classées dans les trois catégories générales suivantes:

- (1) les modèles empiriques, basés sur une approche linéaire des systèmes (modélisation de type fonction de transfert) pour un traceur donné;
- (2) les modèles de simulation compartimentés, qui peuvent être considérés quasiment comme une approche physique de modélisation déterministe;
- (3) les modèles utilisant les formulations mathématiques de transport advectif avec dispersion et leurs solutions analytiques et /ou numériques approximatives.

Dans la plupart des cas, l'entrée du traceur et la sortie observée (données isotopique sur les variations spatiales et/ou temporelles) sont accessibles, et l'interprétation quantitative, en des termes mathématiques, est un problème inverse, tandis que les formulations, qui seront discutées après, ont une validité générale pour tous les traceurs; leur utilisation, particulièrement avec les isotopes de l'environnement les plus communément utilisés, est développée dans ce Volume VI.

Dans cet objectif, il est évident que la première chose nécessaire pour l'application des isotopes naturels est la caractérisation du signal d'entrée du traceur dans le système exploré, qui correspond à la composition isotopique des apports ou de l'apport. Pour les isotopes les plus couramment utilisés, les processus naturels gouvernant leur présence résultent de variations dépendantes du temps et de l'espace. Les entrées ou l'entrée, fonction du temps

pour un système donné, et le taux de désintégration connu (dans le cas d'isotopes radioactifs) permettent des estimations quantitatives, basées sur les variations observées de l'isotope à l'intérieur du système ou sur les concentrations observées à la sortie du système, grâce à l'utilisation des approches de modélisation mathématique précédemment citées. Le cas d'une concentration constante à l'entrée, laquelle peut être admise par nécessité pour certains systèmes, est un sous-ensemble de cette approche générale.

Les données de base concernant la teneur en isotope naturel des précipitations, en tant qu'apport dans les systèmes hydrologiques, sont collectées par l'AIEA à partir d'un réseau général (Global Network of Isotopes in Precipitation) (GNIP) depuis 1960. Les mesures de la teneur en ^{18}O , ^2H et ^3H effectuées sur des échantillons mensuels de pluie régulièrement prélevée sur le Réseau Global, fournissent les données de base nécessaires à ces objectifs. De plus, les données des réseaux nationaux opérationnels dans certains pays complètent ce réseau global; l'ensemble des données est publié régulièrement par l'AIEA et est également disponible sur le site <http://www.iaea.org/programs/ri/gnip/gnipmain.htm>.

Ce volume fournit une vision d'ensemble des concepts de base et de la formulation des approches de modélisation citées précédemment avec quelques exemples illustrant leurs applications. Pour une information plus approfondie sur ces approches, appliquées à évaluation quantitative des données isotopiques en hydrologie, le lecteur pourra se reporter aux références données dans chaque chapitre.

2. LES MODELES EMPIRIQUES

A. ZUBER

Institute of Nuclear Physics, Cracow, Poland

P. MAŁOSZEWSKI

GSF-Institute for Hydrology, Neuherberg, Germany

2.1. INTRODUCTION

On donne une description complète des modèles empiriques applicables à l'interprétation des traceurs environnementaux dans les systèmes aquifères. On va montrer que ces modèles empiriques sont particulièrement utiles pour interpréter les données du traçage, obtenues sur des sites d'échantillonnage différents, quand il n'est ni possible, ni justifié, d'utiliser des modèles déterministes, dans la mesure où ces derniers nécessitent une connaissance plus détaillée du système étudié, qui n'est souvent pas disponible. On peut trouver une description plus détaillée de l'approche et plusieurs exemples dans [1] et dans d'autres travaux cités plus loin. Un programme convivial (FLOWPC) est mis à disposition par l'AIEA pour l'interprétation des données des traceurs naturels, à partir de plusieurs des modèles les plus communément utilisés.

Pour une meilleure compréhension de la méthode de traçage et de l'interprétation des données, plusieurs définitions sont rappelées. Certaines sont plus ou moins généralement acceptées et fréquemment utilisées (par ex., [2–5]); alors que d'autres sont malheureusement employées seulement occasionnellement. La conséquence de l'usage peu fréquent des définitions adéquates est que de nombreuses erreurs existent dans la littérature, en particulier lorsqu'on considère les âges des radio-isotopes versus les âges des eaux, ou quand les modèles mathématiques adaptés au comportement de réservoirs homogènes sont employés pour des systèmes aquifères dans lesquels il n'y a jamais de bon mélange. Comme cela est expliqué plus loin, des interprétations erronées résultent aussi d'une identification fréquente des âges des traceurs avec les âges des eaux dans les

roches fracturées, alors qu'en fait ces deux quantités physiques diffèrent considérablement.

Le traçage est une technique destinée à obtenir une information relative à un système ou à des parties d'un système en observant le comportement d'une substance spécifique, le traceur, qui y a été introduit (injecté). Les traceurs environnementaux sont injectés par des processus naturels, leur production étant soit naturelle, soit issue de l'activité humaine.

Un traceur idéal est une substance qui se comporte dans le système exactement comme le fluide tracé, au moins tant que les paramètres recherchés sont impliqués, et qui possède une propriété la distinguant du fluide tracé. Pour un traceur idéal, il ne devrait pas y avoir d'apport de celui-ci, ni de pertes dans le système autre que celles relatives aux paramètres recherchés. En pratique, une substance ayant d'autres origines ou des pertes peut aussi être envisagée comme un traceur convenable, si elles peuvent être estimées, ou si leur influence est négligeable par rapport à la précision exigée.

Un traceur conservatif est un traceur idéal sans perte (pas de dégradation, de sorption ou de précipitation).

Un modèle conceptuel est une description qualitative d'un système et de sa représentation (par ex. description de la géométrie, des paramètres, des conditions initiales et aux limites) relevant de l'utilisation à laquelle ce modèle est destiné.

Un modèle mathématique est la représentation mathématique d'un modèle conceptuel pour un système biologique, chimique et/ou physique à partir d'expressions conçues pour aider à la com-

préhension et/ou à la prédiction du comportement du système sous des conditions données.

Dans un modèle empirique (modèle boîte noire), les variations spatiales des paramètres sont ignorées et le système est décrit par des paramètres ajustables (lissés).

La validation d'un modèle mathématique, ou de son code informatique est obtenue quand il est montré que le modèle se comporte comme on le souhaite, i.e. que l'on a une représentation mathématique convenable du modèle conceptuel et que les équations sont correctement encodées et résolues.

La calibration d'un modèle est un processus dans lequel les hypothèses du modèle mathématique (par ex., type du modèle) et les paramètres sont testés pour ajuster le modèle avec les observations. Habituellement, la calibration est conduite selon une procédure d'essai et d'erreur, et cela peut être quantitativement décrit par l'exactitude de l'ajustement. La calibration du modèle est un processus dans lequel le problème inverse (*un problème mal posé*) est résolu, i.e., à partir des relations entrée-sortie connues, les valeurs des paramètres sont déterminées en ajustant les résultats issus des modèles aux données expérimentales. Les paramètres recherchés (ajustés, égalisés) sont trouvés dans le processus de calibration. Le problème direct est résolu, si pour des paramètres choisis ou connus, les résultats de sortie sont calculés (par des modèles de prédiction). Dans le programme FLOWPC, une option est incluse (quand il n'existe pas d'observations) servant à des calculs directs. Des tests d'hypothèses sont réalisés par comparaison des prédictions du modèle avec les données expérimentales.

La validation est un processus pour s'assurer qu'un modèle est une représentation correcte du processus ou du système considéré. Idéalement, la validation est obtenue si les prédictions dérivées d'un modèle calibré concordent avec les nouvelles observations, de préférence pour d'autres conditions que celles employées pour la calibration (par ex., des distances plus grandes et des temps plus longs). Contrairement à la calibration, le processus de validation est qualitatif et basé sur le jugement du modélisateur. Dans le cas des méthodes de traçage, la validation est souvent accomplie par comparaison des valeurs de para-

mètres trouvées avec les valeurs que l'on peut obtenir indépendamment à partir d'autres méthodes. Dans un tel cas, il est peut-être plus adéquat de dire que le modèle est confirmé, ou partiellement confirmé. En dépit des contradictions explicitées par les auteurs (par ex., [6]), la différence entre la validation et la confirmation est plutôt verbale et dépend principalement des définitions utilisées et de leur compréhension (par ex., les auteurs conçoivent les processus de calibration par les définitions correctes de la validation).

La validation partielle peut être définie comme une validation réalisée par rapport à certaines propriétés d'un modèle. Par exemple, dans la modélisation de tests de traçages artificiels ou de transports d'un polluant, l'équation de dispersion donne habituellement des vitesses de soluté convenable (i.e., qu'elle peut être validée quand cela est respecté), mais elle décrit rarement de manière adéquate les processus de dispersion à des distances beaucoup plus grandes lors de prédictions.

Le temps de retour (t_w ; ou les termes: âge de l'eau sortant d'un système, âge moyen de sortie, temps de résidence moyen de l'eau, temps de transit moyen, âge hydrodynamique, âge cinématique) est habituellement défini comme le rapport entre le volume d'eau mobile (V_m) et le débit (Q) à travers le système:

$$t_w = V_m/Q \quad (2.1)$$

Pour l'écoulement vertical dans la surface de recharge, particulièrement dans la zone non saturée, Q peut être exprimé dans l'équation (2.1) par le taux de recharge (I):

$$t_w = V_m/I \quad (2.1a)$$

Si un système peut être approximé par un modèle de débit unidimensionnel, cette définition conduit à $t_w = x/v_w$, où x est la longueur pour laquelle t_w peut être déterminé, et v_w la vitesse moyenne de l'eau, définie plus loin. La vitesse de Darcy (v_f) est définie comme le rapport de Q/S , S étant l'aire de la section traversée perpendiculaire aux lignes de flux. La porosité efficace est définie comme la porosité dans laquelle l'eau se déplace [4]. En conséquence, la vitesse moyenne de l'eau (v_w) est définie comme le rapport de la vitesse de Darcy sur la porosité efficace, $v_w = v_f/n_e$ (ou par des ter-

mes équivalents: vitesse de pore, vitesse interstitielle, vitesse de transport, vitesse de transit). D'autres définitions de la porosité efficace sont aussi utilisées. Par exemple, il est coutumier de définir la porosité efficace comme une porosité qui est efficace pour un processus physique donné, par ex., la diffusion. Evidemment, dans de tels cas, la porosité efficace diffère de celle directement relative à la loi de Darcy.

L'âge moyen du traceur (t_i ; et les autres termes: temps de transit moyen du traceur, temps de transport moyen du traceur) peut être défini comme:

$$t_i = \frac{\int_0^{\infty} t'(C_1)(t') dt'}{\int_0^{\infty} C_1(t') dt'} \quad (2.2)$$

Où C_1 est la concentration du traceur observée sur le site de mesure (l'exutoire d'un système) comme résultat d'une injection instantanée à l'entrée.

L'âge moyen du traceur est égal à l'âge moyen de l'eau, seulement s'il n'y a pas de zones stagnantes dans le système, et si le traceur est injecté et mesuré dans le flux. L'injection et la mesure du flux signifient qu'à la fois à l'entrée et à la sortie, les teneurs en traceur le long des lignes d'écoulement sont proportionnelles à leur débit. Cette condition est automatiquement satisfaite dans les systèmes naturels pour les traceurs entrant dans le système par de l'eau d'infiltration et mesurés dans les flux sortants. Quoi qu'il en soit, si l'échantillonnage est réalisé à une certaine profondeur dans un forage, cette condition peut, peut-être, être satisfaite dans la gamme de débits échantillonnés, mais sûrement pas pour le système entier. Très probablement, dans quelques cas, le carbone radioactif ne satisfait pas les conditions d'une injection dans le flux, parce qu'il pénètre dans les systèmes aquifères principalement suite à la production de CO_2 par les racines des plantes. Donc, son injection naturelle n'est pas nécessairement proportionnelle aux débits. Le problème d'une injection et d'une mesure convenables est plus important pour le traçage artificiel, cependant, il faut être conscient que même un traceur environnemental idéal peut dans certains cas donner un âge qui diffère de l'âge de l'eau. Le problème des zones stagnantes, qui est d'une importance particulière pour les roches fissurées, sera discuté plus loin.

Les systèmes stagnants ne concernent pas ce travail, mais pour la cohérence des définitions de l'âge, ils doivent être mentionnés. L'âge de l'eau d'un système immobile est d'ordinaire considéré comme la durée pendant laquelle le système a été séparé de l'atmosphère. Dans de tels cas, l'âge d'un radio-isotope volatile, qui n'a pas d'autres sources et pertes que la désintégration radioactive, peut être assimilé à l'âge de l'eau. L'âge radio isotopique (t_a) est défini par la décroissance radioactive:

$$C(t_a)/C(0) = \exp(-\lambda t_a)$$

Où $C(t_a)$ et $C(0)$ sont respectivement les concentrations actuelles et initiales, et λ la constante de désintégration radioactive.

Il y a malheureusement peu de traceurs radio-isotopes disponibles pour dater à la fois les systèmes aquifères anciens mobile et immobile. Ainsi, pour de tels systèmes, on emploie plutôt l'accumulation de certains produits de désintégration (par ex., ^4He et ^{41}Ar). De la même façon, la relation entre $\delta^2\text{H}$ et $\delta^{18}\text{O}$ dans les eaux météoriques peut fournir des informations sur l'âge des systèmes mobiles et immobiles en terme de périodes géologiques dont les climats sont connus, avec des conditions climatiques qui existaient au moment de la recharge. Evidemment, les âges des systèmes immobiles ou des systèmes ayant été un temps immobiles, ne doivent pas être interprétés directement en termes de paramètres hydrodynamiques.

2.2. PRINCIPES DE BASE DE L'APPROCHE EMPIRIQUE POUR DES SYSTEMES À FLUX CONSTANT

Dans l'approche empirique, le système aquifère est traité dans son intégralité et le mode de flux est supposé constant. La valeur du flux est aussi couramment supposée constante parce qu'il a été démontré que sa variation à travers le système et des changements dans son volume étaient négligeables quand ils sont nettement plus courts que l'âge moyen [7]. Une description détaillée de l'approche empirique peut être trouvée dans de nombreuses publications [1, 8–10]. Pour les modèles les plus communément employés, une présentation schématique des systèmes aquifères est donnée dans la Fig. 2.1, et la relation entre

les concentrations variables à l'entrée (C_{in}) et à la sortie (C) est:

$$C(t) = \int_{-\infty}^t C_{in}(t') g(t-t') \exp[-\lambda(t-t')] dt' \quad (2.4)$$

Ou une forme équivalente:

$$C(t) = \int_0^{\infty} C_{in}(t-t') g(t') \exp(-\lambda t') dt' \quad (2.5)$$

Où t' est le temps d'entrée, $t-t'$ est le temps de transit, et la fonction $g(t-t')$ est appelée la *fonction de réponse*, qui décrit la distribution à la sortie d'une substance conservative (traceur) injectée de manière instantanée à l'entrée, et l'intégration à partir de ou vers l'infini signifie que toute la courbe d'entrée (C_{in}) doit être prise en compte pour obtenir une concentration de sortie correcte (C_{out} dans la Fig. 2.1).

Les autres termes communs pour la fonction $g(t)$ sont: la distribution du temps de transit, la distribution du temps de résidence (Residence Time Distribution) du traceur, la distribution de l'âge du traceur et la fonction de pondération. Comme on l'explique plus loin, la RTD du traceur n'est pas nécessairement équivalente à la RTD du fluide étudié.

Quelquefois, il est commode d'exprimer les Eq. 2.4 ou 2.5, comme une somme de 2 intégrales de convolution, ou de 2 fonctions d'entrée. Le cas le plus courant est qu'un composant soit exempt de traceur ou que la concentration du traceur puisse être supposée constante. Comme il est montré plus loin dans certains cas, une telle approche est justifiée par une information indépendante, laquelle définit la fraction du composant sans traceur (ou constant) h_n . Dans d'autres cas, la fraction de composant sans traceur est utilisée comme

un paramètre d'ajustement supplémentaire. Dans le programme FLOWPC, une option est proposée pour une fraction d'eau plus ancienne (β) qui, soit contient une concentration constante de traceur, soit ne contient pas de traceur.

La fonction de réponse représente la concentration de sortie normalisée, i.e., la concentration divisée par la masse injectée, qui résulte d'une injection instantanée d'un traceur conservatif à l'entrée. Il est impossible de déterminer expérimentalement les fonctions de réponse des aquifères. C'est pourquoi, on utilise les fonctions connues dans d'autres domaines scientifiques. La fonction de réponse, qui est choisie par le modélisateur ou trouvée par calibration, définit le type de modèle, alors que les paramètres du modèle sont obtenus par calibration. Calibrer signifie trouver un bon ajustement des concentrations calculées par les Eq. 2.4 ou 2.5, aux données expérimentales, pour une fonction d'entrée connue ou estimée (temps d'enregistrement de C_{in}). Généralement, quand on se réfère à un modèle bien ajusté on indique le type du modèle et les valeurs de ses paramètres.

En ingénierie chimique, la fonction de réponse est souvent identifiée à la fonction $E(t)$ qui décrit la distribution du temps de sortie (ou celle du temps de résidence, RTD) du fluide étudié. Par définition, la valeur moyenne de la fonction E est égale au volume du système divisé par la valeur du débit, et est égale à l'âge moyen de sortie du fluide (i.e., au temps de résidence moyen du fluide). Dans le cas de systèmes aquifères, la fonction de réponse décrivant la distribution de l'entrée du traceur, peut être assimilée à la distribution du temps de sortie du flux d'eau, uniquement dans les conditions favorables qui excluent la présence de zones stagnantes dans le système exploré. Lorsque des zones stagnantes sont présentes, même un traceur idéal peut être retardé par rapport à l'écoulement de l'eau, en raison d'un échange par diffusion entre les zones mobiles et immobiles. Ce problème sera développé plus loin de manière plus détaillée.

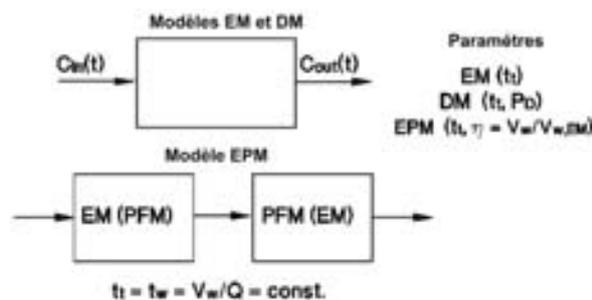


Fig. 2.1. Présentations schématiques des aquifères dans l'approche empirique.

2.3. MODELES

2.3.1. MODELE « PISTON FLOW »

Dans l'approximation du Modèle « Piston Flow » (PFM) on suppose que les lignes de flux ont le

même temps de transit et que la dispersion hydrodynamique et la diffusion sont négligeables. Ainsi, le traceur se déplace depuis la zone de recharge comme s'il était dans une boîte. La fonction de réponse est donnée par la fonction delta de Dirac bien connue, $g(t') = \delta(t' - t_i)$, qui introduite dans l'Eq. 2.4, donne:

$$C(t) = C_{in}(t - t_i) \exp(-\lambda t_i) \quad (2.6)$$

L'Eq.2.6 signifie que pour le PFM, la concentration de sortie à un instant donné est égale à la concentration d'entrée au temps t_i antérieur, et n'est modifiée que par la désintégration radioactive au cours de la durée t_i . Le temps de transit du traceur (t_i) est le seul paramètre du modèle, et la forme de la fonction de concentration à l'entrée est semblable pour la concentration de sortie. Il sera montré plus loin que le PFM est applicable seulement dans les systèmes avec un apport de traceur constant. Les trois modèles présentés dans les parties suivantes sont les plus couramment utilisés.

2.3.2. LE MODELE EXPONENTIEL

Dans l'approximation du modèle exponentiel (EM), les lignes de flux sont supposées avoir la distribution exponentielle des temps de transit i.e., la ligne la plus courte a un temps de transit théorique égal à zéro, et la ligne la plus longue un temps de transit égal à l'infini. Par hypothèse, il n'y a pas d'échanges de traceur entre les lignes de flux et on obtient ainsi la fonction de réponse suivante:

$$g(t') = t_i^{-1} \exp(-t'/t_i) \quad (2.7)$$

Cette relation est mathématiquement équivalente à la fonction de réponse d'un réservoir bien mélangé, connue en ingénierie chimique. Quelques opérateurs rejettent le EM car en principe le bon mélange n'existe pas dans les aquifères, alors que d'autres défendent l'utilisation du EM comme un bon indicateur des conditions de mélange dans un aquifère.

Ces deux opinions sont erronées car, comme indiqué, le modèle est basé sur une supposition de non-échange de traceur entre des lignes de flux individualisées [1, 9-11]. Si le traceur s'échange entre les lignes de flux avec une distribution exponentielle du temps de transport, sa distribution tendra à être décrite par le modèle de dispersion

discuté plus loin. Les effets attendus sont similaires aux effets connus pour des distributions de traceur dans un flux laminaire dans un capillaire ([1], Fig. A.1). La compréhension de tous les effets, pouvant conduire à des différences entre la fonction de réponse du traceur et la distribution des lignes de flux, est vraiment utile pour une interprétation convenable des données du traceur.

Pour l'approximation du modèle exponentiel, le mélange se produit seulement au site d'échantillonnage (source, puits d'exploitation, ruisseau ou rivière). En général, les systèmes aquifères ne sont jamais bien mélangés, et ils peuvent contenir des eaux mélangées seulement si deux, ou plus, des flux d'eau se rencontrent, ou dans les zones de transition où la dispersion hydrodynamique et la diffusion jouent un rôle important.

De manière similaire au PFM, le temps de transit moyen (âge) du traceur est le seul paramètre du EM qui définit sans ambiguïté la distribution globale du temps de transit (Fig. 2.2). Donc, lorsque l'on donne l'âge du traceur, le modèle utilisé ou la fonction de réponse devrait aussi être donnés. La fonction de réponse du EM montre que le modèle est inapplicable aux systèmes dans lesquels des lignes de flux infinitésimalement courtes ne peuvent exister. En d'autres termes, le EM n'est pas applicable quand les échantillons sont pris bien en dessous de la surface du sol, par ex., à partir de forages crépinés à de grandes profondeurs, de mines ou de sources artésiennes. L'expérience montre que très souvent, en raison d'un enregistrement trop court de la donnée du traceur, le modèle expérimental produit un bon ajustement bien que son usage ne soit pas justifié. Dans de

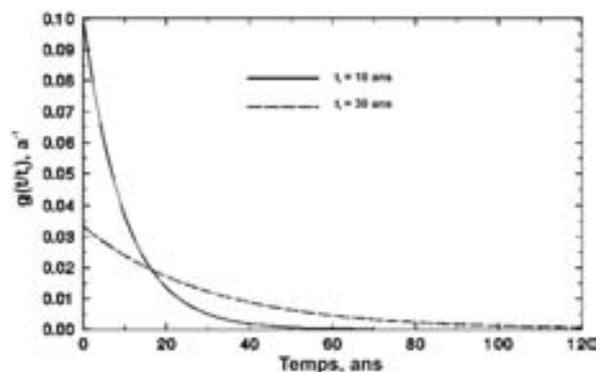


Fig. 2.2. Exemples de fonctions de réponse du modèle exponentiel (EM).

tels cas, on doit retenir que le résultat obtenu est une approximation grossière et que la situation réelle peut être décrite de manière plus adéquate par l'un des modèles discutés dans les prochaines parties. Evidemment dans de tels cas, aucune solution unique n'est disponible.

Le EM et les autres modèles avec une large distribution des âges décrivent des situations dans lesquelles seules les plus courtes lignes de flux fournissent au site d'échantillonnage un traceur radioactif (par ex., tritium ou ³H), ou un traceur non radioactif avec la fonction d'entrée partant de zéro (par ex., fréons). Donc, dans le cas d'une valeur élevée de l'âge moyen du traceur, aucune information n'est en fait disponible sur la partie du système dont les lignes de flux sont exemptes de traceur. En conséquence, la connaissance du système entier est obtenue à partir de l'information disponible sur sa fraction où les âges sont faibles (court temps de transit). En d'autres termes, la partie restante du système, qui ne fournit pas de traceur au site d'échantillonnage, peut avoir une distribution des lignes de courant vraiment différente de celle supposée dans le modèle.

2.3.3. COMBINAISON DES MODELES PISTON ET EXPONENTIEL

Dans l'approximation du modèle exponentiel-piston (EPM), on suppose que l'aquifère est formé de deux parties alignées, l'une avec la distribution exponentielle des temps de transit, et l'autre avec la distribution approximée par le flux piston. La fonction de réponse du EPM est:

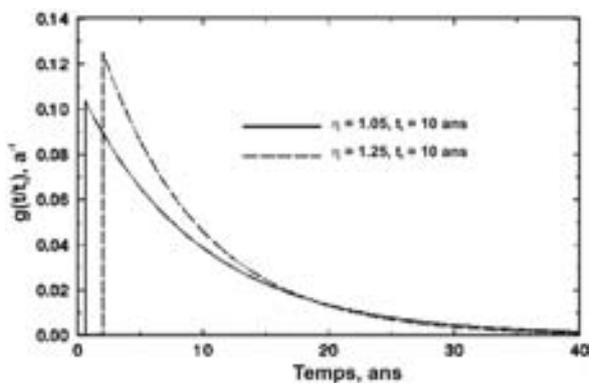


Fig. 2.3. Exemples de fonctions de réponse du modèle piston flow-exponentiel (EPM).

$$g(t') = (\eta/tt) \exp(-\eta t'/tt + \eta - 1) \text{ for } t' \geq tt(1 - \eta - 1) \tag{2.8}$$

$$g(t') = 0 \text{ for } t' < tt(1 - \eta - 1)$$

Où η est le rapport du volume total au volume de la distribution exponentielle des temps de transit, i.e., $\eta = 1$ correspond au modèle de flux exponentiel. La fonction de réponse est indépendante de la séquence dans laquelle EM et EPM sont combinés. Le EPM a deux paramètres d'ajustement (recherchés), i.e., t_i et η . Des exemples des fonctions de réponse sont montrés sur la Fig. 2.3. Pour des faibles valeurs de η ce modèle est proche de l'EM alors que pour des valeurs plus grandes de η , il est un peu similaire au modèle de dispersion avec une faible valeur du paramètre de dispersion apparente. Ce modèle est un peu plus réaliste que le modèle exponentiel car il admet l'existence d'un retard des lignes de flux les plus courtes.

2.3.4. LE MODÈLE DE DISPERSION

Dans le modèle de dispersion (DM), la solution uni-dimensionnelle suivante de l'équation de dispersion pour un milieu semi infini est utilisée comme fonction de réponse [12]:

$$g(t') = (4\pi P_D t' / t_i)^{-1/2} t'^{-1} \exp[-(1 - t'/t_i)^2 / (4P_D t' / t_i)] \tag{2.9}$$

Où P_D est le paramètre de dispersion apparent (réciproque du nombre de Peclet), lequel est sans rapport avec la dispersivité habituelle des systèmes aquifères, et dépendent principalement de la distribution des temps de transport. Plus la valeur du paramètre de dispersion est élevée, plus la distribution des temps de transport est large et asymétrique. Des exemples de fonctions de réponse sont présentés sur la Fig. 2.4, pour des valeurs de P_D de 0,05 et 0,5, qui représentent les situations les plus courantes. Quoiqu'il en soit, dans des études de cas publiées, l'interprétation des enregistrements de ³H indiquent des valeurs du paramètre de dispersion jusqu'à 2,5 [9, 10, 13], alors que des valeurs plus faibles que 0,05 sont moins probables. Quelques auteurs, au lieu de l'Eq. 2.9, appliquent la solution de l'équation de dispersion pour un milieu infini, qui est inadéquate, surtout dans les cas de valeurs élevées du paramètre de dispersion [9, 10, 12].

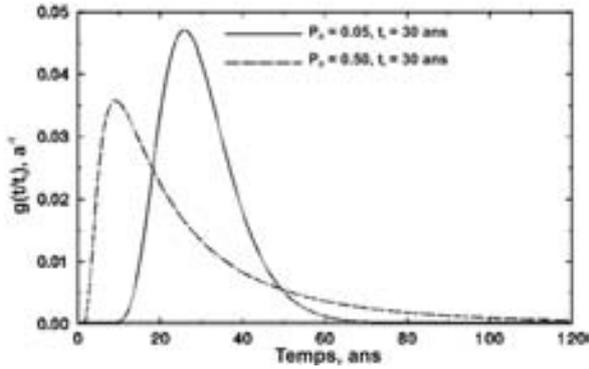


Fig. 2.4. Exemples de fonctions de réponse du modèle de dispersion (DM) pour des valeurs typiques du paramètre de dispersion.

2.4. CAS DE L'APPORT CONSTANT DE TRACEUR

L'approche empirique peut s'appliquer pour des traceurs avec un signal d'entrée variable. Elle s'applique aussi pour des radio-isotopes à concentration d'entrée constante. Cependant, dans ce dernier cas, une interprétation unique n'est possible que pour des modèles avec un seul paramètre recherché, car 2 valeurs inconnues ne peuvent pas être trouvées à partir d'une équation unique. Les solutions les plus typiques de l'Eq. 2.4 pour un apport constant (C_0) sont:

$$C = C_0 \exp(-\lambda t), \text{ pour PFM} \quad (2.10)$$

$$C = C_0 / (1 + \lambda t), \text{ pour EM} \quad (2.11)$$

$$C = C_0 \exp\{(2P_D)^{-1} \times [1 - (1 + 4\lambda P_D t)^{1/2}]\} \text{ pour DM} \quad (2.12)$$

Les opérateurs qui appliquent l'Eq. 2.10 depuis longtemps et en comprennent ses limitations, utilisent souvent le terme *d'âge apparent* pour l'âge du traceur PFM (par ex., [14]). Les Eqs. 10–12 démontrent que l'âge du radio-isotope obtenu de l'Eq. 2.3 est une représentation correcte de l'âge moyen du traceur (t_t) uniquement pour le PFM, qui, comme il est mentionné, est égal à l'âge moyen de l'eau (t_w) sous des conditions favorables. En dépit du nombre de travaux, dans lesquels on a montré les différences entre les âges résultant de modèles spécifiques et l'âge du radio-isotope, l'assimilation de l'âge du radio-isotope, donné par l'Eq. 2.3 avec l'âge moyen du

traceur est une erreur vraiment courante. C'est surtout vrai dans le cas des mesures du ^{14}C sur des échantillons prélevés dans les systèmes avec soit un mode d'écoulement inconnu, ou avec un mode d'écoulement représenté de manière évidente par un modèle autre que le PFM. Pour une présentation graphique des valeurs de C/C_0 données par différents modèles voir la Fig. 2.2 dans [9], la Fig. 4 dans [1], ou la Fig. 27 dans [10]. Comme il est impossible d'obtenir une solution unique si on utilise deux ou plus des paramètres à rechercher, l'âge ne peut être trouvé à partir de C/C_0 . Donc, si aucune autre information n'est disponible, au moins « les valeurs de l'âge » données par le PFM et EM doivent être fournies.

En général, quand le mode d'écoulement est inconnu, l'interprétation doit être établie à partir de différents modèles, et les âges obtenus peuvent être considérés comme « des valeurs réelles ». Ce problème est sérieux seulement pour des âges relatifs importants. Comme cela est mentionné plus haut, on peut facilement montrer que si l'âge du traceur est plus faible que la période du radio-isotope ($t_a < T_{1/2} = 0,693/\lambda$), tous les modèles fournissent des valeurs proches des âges indépendamment du mode d'écoulement supposé [1, 9, 10].

Dans le cas d'une entrée constante de traceur, l'âge peut être trouvé à partir d'une seule mesure. L'unique moyen de valider, ou de confirmer, un modèle est de comparer ses résultats avec d'autres données indépendantes, si elles sont disponibles. Cependant, les traceurs environnementaux sont particulièrement utiles dans les études des systèmes peu connus, où il n'y a pas d'autres données disponibles pour les comparaisons. C'est pourquoi, la validité générale de modèles particuliers est évaluée à partir de la vaste littérature sur le sujet.

2.5. CAS DE L'APPORT VARIABLE DU TRACEUR

2.5.1. LA METHODE TRITIUM

Les concentrations en Tritium (^3H ; $T_{1/2} = 12,43$ ans) dans les eaux atmosphériques étaient constantes et très faibles (5–10 TU) avant les essais sur les bombes à hydrogène, qui ont débuté en 1952. Les concentrations les plus élevées, d'environ 6000 TU durant les mois d'été dans l'hémisphère

nord, ont été observées en 1962–63. Depuis lors, les concentrations atmosphériques décroissent exponentiellement atteignant 10–20 TU dans les années 90, avec des teneurs maximales caractéristiques pendant les mois du printemps et de l'été et des teneurs minimales au cours des mois d'automne et d'hiver.

Les concentrations en ^3H élevées dans les précipitations des soixante dernières années offrent une opportunité unique pour dater les systèmes aquifères récents dans une gamme d'âges relativement large. Dans le cas du flux piston, ou des systèmes avec une dispersivité très faible, la méthode du ^3H donne les âges des eaux rechargées après 1952 car pour des eaux plus vieilles, les concentrations sont proches de zéro. Cependant, pour des systèmes approximatés par le modèle exponentiel, même les âges de l'ordre de 1000 ans peuvent être déterminés. Pour des systèmes typiquement dispersifs, les âges de 100–200 ans sont souvent observés. Donc, le ^3H environnemental est encore le traceur le plus utile pour dater les eaux récentes, surtout dans l'hémisphère nord. Malheureusement, sous les tropiques, le pic de ^3H atmosphérique a été bien plus faible, et dans l'hémisphère sud, il a même été plus amorti et retardé [15], ce qui rend la datation plus difficile voire même impossible.

Les variations saisonnières de la concentration en ^3H dans les précipitations ainsi que la variabilité des précipitations et de l'infiltration rendent difficiles l'estimation de la fonction d'entrée, i.e., $C_{\text{in}}(t)$. Pour chaque année calendaire, la valeur du signal d'entrée peut être exprimée par:

$$C_{\text{in}} = \sum_{i=1}^{12} C_i I_i / \sum_{i=1}^{12} I_i = \sum_{i=1}^{12} C_i \alpha_i P_i / \sum_{i=1}^{12} \alpha_i P_i \quad (2.13)$$

où C_i , P_i et I_i sont les concentrations en ^3H des précipitations, le hauteur de précipitation, et le taux d'infiltration pour le i -ème mois, respectivement. Le coefficient d'infiltration ($\alpha_i = I_i/P_i$) représente la fraction de précipitation qui entre dans le système aquifère au cours du i -ème mois. Les valeurs de C_{in} , calculées pour chaque année antérieure à la dernière date d'échantillonnage, représentent la fonction d'entrée. Pour l'interprétation de données ^3H anciennes, les données de C_{in} doit inclure les valeurs constantes de C_{in} observées avant le début du pic de 1954, causé par les essais nucléaires dans l'atmosphère, dans les autres cas

les calculs de la fonction d'entrée peuvent débiter à partir de 1954.

Des auteurs ont essayé d'estimer les coefficients d'infiltration pour des mois particuliers [16, 17]. En général, ces coefficients demeurent inconnus, et des approximations doivent être appliquées. Si on suppose que le coefficient d'infiltration dans les mois d'été (α_s) de chaque année est la même fraction du coefficient d'infiltration dans les mois d'hiver (α_w), i.e., $\alpha = \alpha_s/\alpha_w$, l'Eq. 2.13 se simplifie à l'intérieur de Eq. 2.14 [18].

$$C_{\text{in}} = [(\alpha \sum_{i=4}^9 C_i P_i)_s + (\sum_{i=10}^3 C_i P_i)_w] / [(\alpha \sum_{i=4}^9 P_i)_s + (\sum_{i=10}^3 P_i)_w] \quad (2.14)$$

Dans l'hémisphère nord, les mois d'été vont d'Avril à Septembre (du quatrième au neuvième mois), et les mois d'hiver d'Octobre à Mars (du dixième au troisième mois de l'année calendaire suivante). Les hauteurs de précipitation mensuelle doivent être prises à partir de la station météorologique la plus proche, et les données ^3H à la station la plus proche du réseau AIEA. Comme des enregistrements complets ne sont d'ordinaire pas disponibles, l'enregistrement d'une station donnée doit être complété à l'aide d'une corrélation extrapolant les mesures d'une autre station pour laquelle un enregistrement complet existe, soit sous sa forme originale, soit corrélée [19]. L'expérience montre qu'avec une approximation

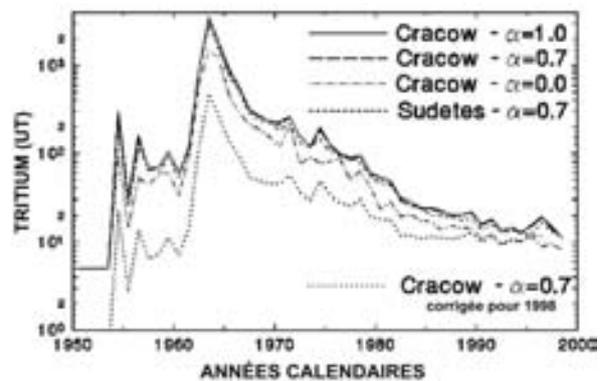


Fig. 2.5. Concentration en ^3H (échelle logarithmique) des précipitations ($\alpha = 1,0$) et fonctions d'entrée pour $\alpha = 0,7$ et $0,0$ calculées pour la station de Cracovie (Pologne). Les fonctions d'entrée pour la station de Świeradów (Montagnes des Sudètes, Pologne), et une des fonctions d'entrée corrigée pour la décroissance radioactive en 1998 sont indiquées pour comparaison.

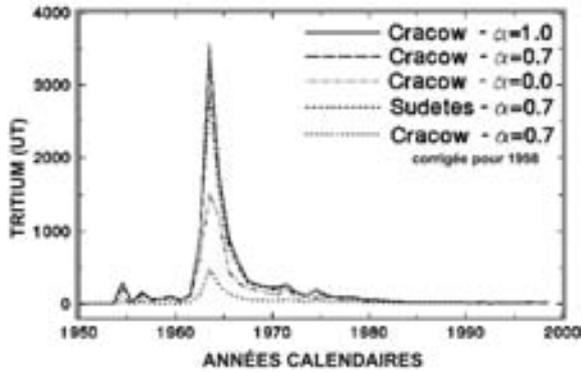


Fig. 2.6. Même chose que sur la Fig. 2.5, mais la concentration en ^3H est en échelle linéaire.

grossière, les fonctions d'entrée des stations éloignées, sous des conditions climatiques similaires à celles de la zone explorée, peuvent être utilisées, surtout pour des âges supérieurs à environ 20 ans. Les concentrations en ^3H des précipitations et des exemples de fonctions d'entrée sont donnés dans les Figs. 2.5 et 2.6. L'échelle logarithmique de la 2.5 donne une meilleure idée des concentrations qui ont été observées depuis 1954, et du pic de la pulsation ^3H , alors que l'échelle linéaire de la Fig. 2.6 permet de mieux comprendre le caractère impulsionnel de l'entrée de ^3H . Ce caractère impulsionnel et les faibles valeurs du pic a supporté l'idée que la méthode ^3H pourrait devenir peu utile dans un futur proche. Quoi qu'il en soit, il semble cette méthode restera la meilleure pour la datation des eaux récentes, au moins pour deux décades. Il est évident également que pour de grandes valeurs de α , on n'observera aucun changement drastique de la fonction d'entrée.

Il est bien connu que sous des conditions climatiques tempérées, la recharge se produit principalement durant les mois d'hiver. C'est pourquoi, dans quelques publications préliminaires le coefficient α était supposé égal à zéro ou 0,05. Cependant, la composition isotopique de l'eau souterraine superficielle est d'ordinaire égale, ou proche, de la composition isotopique moyenne annuelle pondérée des précipitations, même dans les zones où l'évapotranspiration potentielle domine les précipitations au cours des mois d'été. Cela signifie qu'en été, l'évapotranspiration remobilise partiellement l'eau stockée dans la zone non saturée à la fois pendant les mois d'été et d'hiver. En conséquence, l'eau résiduelle, qui atteint

la nappe phréatique, représente les précipitations d'été et d'hiver. Quand les précipitations locales et les données isotopiques existent, ou si elles sont disponibles à partir d'une station proche, la valeur du coefficient α peut être estimée à partir de l'Eq. 2.15.

$$\alpha = \frac{[(\sum_{i=10}^3 P_i \delta_i)_w - \delta (\sum_{i=10}^3 P_i)_w]}{[\delta (\sum_{i=4}^9 P_i)_s - (\sum_{i=4}^9 P_i \delta_i)_s]} \quad (2.15)$$

Dans cette équation, δ_{is} , δ_{iw} sont les compositions en isotope stable des précipitations des mois d'été et des mois d'hiver, respectivement; et δ est la composition isotopique moyenne de l'eau souterraine locale ($\delta^{18}\text{O}$ ou $\delta^2\text{H}$) [18]. L'Eq. 2.15 est utile si des enregistrements suffisamment longs (une petite année) de la composition isotopique et des hauteurs de précipitations sont disponibles. De toute façon, pour des climats tropicaux tempérés et humides, le coefficient α est couramment compris dans la gamme de 0,4–0,8, et l'expérience montre qu'à l'intérieur de cette gamme la précision de la modélisation dépend seulement faiblement de la valeur présumée de α , si les âges sont plus grands que 10–20 ans. En général, si la fonction d'entrée n'est pas trouvée indépendamment, le coefficient α est arbitrairement choisi par le modélisateur, ou tacitement utilisé comme un paramètre (recherché) d'ajustement inconnu. Comme cela a été mentionné, plus le nombre de paramètres recherchés grand est, plus faible est la fiabilité de la modélisation. Donc, le nombre de paramètres recherchés devrait être gardé aussi faible que possible. Dans tous les cas, la méthode utilisée pour le calcul de la fonction d'entrée devrait également être indiquée. Supposer $\alpha = 0$ sur la base des observations hydrologiques conventionnelles, qui indiquent le manque de recharge nette dans certaines zones durant les mois d'été, est une erreur courante car, comme indiqué plus haut, cela ne signifie pas l'absence de ^3H estival dans la recharge.

2.5.2. LA METHODE ^3H - ^3HE

Les concentrations en ^3H dans l'atmosphère sont maintenant beaucoup plus faibles que durant le pic des essais nucléaires et elles décroissent encore, ce qui rend la méthode ^3H moins intéressante pour un futur proche que durant les quatre derniè-

res décades. En conséquence, d'autres méthodes de traçage sont considérées comme des outils potentiels, qui peuvent remplacer la méthode ^3H ou prolonger son applicabilité (par ex., [20]). Comme ^3H décroît en donnant ^3He , les mesures de ^3He tritiogénique accumulé dans les systèmes aquifères prolongent potentiellement la gamme de datation résultant du pic de ^3H [21]. Dans la méthode ^3H - ^3He , on considère généralement le rapport ^3He sur ^3H , qui donne pour le modèle PFM une formule bien connue dans laquelle l'âge du traceur est indépendant de l'apport [22]:

$$t_i = \lambda_T^{-1} \ln[1 + ^3\text{He}_T / ^3\text{H}] \quad (2.16)$$

où λ_T est la constante de décroissance radioactive pour ^3H ($1/\lambda_T = T_{1/2}/\ln 2 = 17,9$ a), ^3H est la teneur en ^3H , et $^3\text{He}_T$ est la teneur en ^3He tritiogénique exprimée en unités ^3H (pour ^3He exprimé en ml STP de gaz par gramme d'eau, le facteur est de $4,01 \times 10^{14}$ pour obtenir la teneur en ^3He en TU).

Malheureusement, l'Eq. 2.16 n'est pas applicable à d'autres modèles de flux. Si l'Eq. 2.5 est utilisée pour le calcul de la fonction de sortie théorique du ^3H , l'équation suivante doit être utilisée avec la sortie théorique de ^3He fille [21]:

$$C_{\text{He}} = \int_0^{\infty} C_{\text{Tin}}(t-t') g(t') [1 - \exp(-\lambda_T t')] dt \quad (2.17)$$

Où C_{Tin} est la fonction d'entrée du ^3H , et C_{He} est la concentration d'hélium exprimée dans les mêmes unités que dans l'Eq. 2.16.

Plusieurs études récentes ont montré l'applicabilité de l'Eq. 2.16 pour le transport vertical à travers les zones non saturée ou saturée, où les échantillons sont prélevés à différentes profondeurs d'un profil choisi, et où la dispersivité est négligeable. Ainsi, la méthode ^3H - ^3He dans l'approximation PFM est avantageuse par rapport à la méthode ^3H car plusieurs échantillons seulement pris à différentes profondeurs proches de la surface fournissent la même information que le pic ^3H et permet de déterminer le taux de recharge (Eq. 2.1a) comme cela a été montré par [23]. Ceci est particulièrement important car dans la plupart des cas, le pic de ^3H , qui correspond au pic atmosphérique de 1963, a disparu, ou est préservé dans les profils verticaux uniquement sous des conditions exceptionnellement favorables, et à de grandes profondeurs. La méthode peut aussi

être employée pour les flux horizontaux dans la zone saturée, si les lignes de flux individuelles sont étudiées à l'aide d'échantillonneurs multi-niveaux. au moyen. Dans ce dernier cas, la méthode ^3H - ^3He s'est montrée particulièrement utile pour calibrer les modèles de flux et de transport dans les aquifères superficiels. Comme déjà mentionné, l'autre avantage de la méthode est qu'elle pourra être utilisée plus longtemps que la méthode ^3H .

La nécessité de séparer l'hélium tritiogénique de l'hélium issu d'autres sources (dissolution atmosphérique, production radiogénique et air en excès) constitue une limitation spécifique de la méthode ^3He , comme cela est discuté en détail par [22, 24, 25]. Pour l'approximation du PFM, les incertitudes sur l'âge causées par ces sources, et par la diffusion rapide de ^3He comparée à celle de $^3\text{H}^1\text{HO}$, ont été réexaminées succinctement par [14].

D'autres difficultés, communes à tous les traceurs gazeux correspondent aux pertes possibles ou aux gains par diffusion croissante quand l'eau est en contact avec l'air dans la zone non saturée ou dans les conduits karstiques. Par exemple, Grabczak et al. [26] ont déterminé les modèles et les âges ^3H pour des puits de pompage exploitant un aquifère libre dans des couches épaisses de loess et de sable, et pour plusieurs sources karstiques. Dans tous les cas, les concentrations en ^{85}Kr , ^3He et fréon-11 (CCl_3F) n'étaient pas conformes aux valeurs attendues sur la base des modèles ^3H . Ces désaccords s'expliquent par des pertes par diffusion ou des gains liés aux différences nettes de concentration entre l'eau et l'air dans la zone non saturée des zones de recharge, ou dans les conduits partiellement remplis avec d'eau au voisinage des exutoires d'un aquifère karstique. Dans le cas du ^3H , l'âge est calculé à partir du moment de la recharge à la surface, alors que pour les traceurs gaz, le calcul débute plutôt au niveau de la nappe phréatique [14, 27], ce qui constitue une difficulté supplémentaire dans les applications autres que les observations des profils verticaux pour l'étude de la recharge.

2.5.3. LA METHODE KRYPTON-85

La présence de ^{85}Kr ($T_{1/2} = 10,76$ ans) radioactif dans l'atmosphère résulte des émissions des centrales nucléaires et de la production de plutonium à des fins militaires. En dépit des variations spa-

tiales et temporelles importantes, la fonction d'entrée basée sur des moyennes annuelles est complètement lissée pour l'hémisphère nord comme cela est montré sur la Fig. 2.7. Pour l'hémisphère sud, l'activité spécifique est d'environ 0,2 Bq/m³ plus faible [28]. La concentration ⁸⁵Kr est exprimée en unités de l'activité spécifique, et elle est ainsi indépendante de la solubilité du krypton dans l'eau, et de l'excès possible d'air dans l'eau, qui est lié à l'effet classique de l'incorporation des bulles d'air dans la zone de recharge. La méthode ⁸⁵Kr était initialement prévue pour remplacer la méthode ³H dans un futur proche. Cependant, de sérieuses limitations résultent de la nécessité d'échantillonner un volume d'eau important du fait de la faible solubilité du Kr et des faibles concentrations de ⁸⁵Kr, ainsi que de l'excès possible ou du déficit du ⁸⁵Kr causé par l'échange avec l'atmosphère; ceci est particulièrement vrai dans les systèmes karstiques et dans les zones non saturées épaisses, comme pour le traceur ³He décrit plus haut. En dépit de ses limitations, la méthode krypton-85 est probablement la plus prometteuse pour remplacer la méthode ³H dans le futur. L'utilisation d'autres traceurs gazeux potentiels est discutée plus loin.

Si on utilise des profils pour les flux verticaux ou des échantillonneurs multi-niveaux cette méthode est utile pour des études de taux de recharge [23]. Cependant, pour des applications typiques du modèle empirique (interprétation des données obtenues dans les puits d'exploitation et les sources) les solutions du problème direct, i.e., les calculs des concentrations de sortie montrent la nécessité d'avoir de longues séries d'échantillonnage [21].

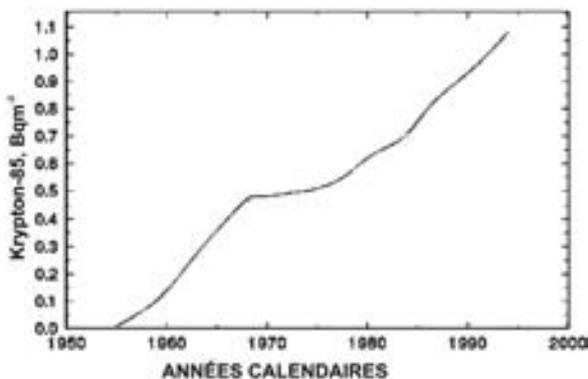


Fig. 2.7. Activité spécifique de ⁸⁵Kr de l'air dans l'hémisphère nord [23, 29, 30], directement applicable comme fonction de réponse.

Pour des âges de traceur faibles, au maximum de 5 à 10 ans, les différences entre modèles particuliers sont faibles, de même aux entrées constantes de traceur. Pour des âges plus anciens, les différences ne sont pas négligeables.

2.5.4. LA METHODE CARBONE-14

D'ordinaire, la teneur en ¹⁴C n'est pas mesurée dans les eaux récentes pour lesquelles ³H est présent, à moins que l'on étudie un mélange de composantes, ayant des âges nettement différents. De toute façon, en principe, en raison d'un pic thermonucléaire de la concentration ¹⁴C distinct, l'approche empirique pour un apport variable peut être appliquée. Le coût élevé des analyses ¹⁴C et une faible fiabilité en liaison avec le problème de ce que l'on appelle la teneur en carbone initiale rendent cette approche impraticable. Quoi qu'il en soit, on suggère que quand les données de ¹⁴C sont disponibles, l'approche empirique soit utilisée pour vérifier si elles sont cohérentes avec les résultats obtenus par la modélisation de ³H.

2.5.5. LA METHODE OXYGENE-18 ET DEUTERIUM

Aux exutoires des petits bassins versants, sous des conditions favorables, on observe les variations saisonnières de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ dans les précipitations avec des âges moyens jusqu'à environ 4 ans (la définition courante d'un petit bassin versant correspond à ceux dont la surface n'excède pas [31]. En raison d'un fort amortissement des variations saisonnières du signal d'entrée dans les flux de sortie, un échantillonnage fréquent sur plusieurs années est d'ordinaire nécessaire à la fois à l'entrée et à la sortie. Les données sur le signal d'entrée doivent être récupérée à partir d'un pluviomètre local et les données de sortie d'un site de drainage choisi, i.e., une source ou un écoulement drainant le bassin de rétention étudié [32, 33].

$$\delta_m(t) = \bar{\delta} + [\alpha_i P_i (\delta_i - \bar{\delta})] / (\sum_{i=1}^n \alpha_i P_i / n) \quad (2.18)$$

où $\bar{\delta}$ est l'apport moyen qui doit être égal aux sorties moyennes des valeurs $\delta^{18}\text{O}$ ou $\delta^2\text{H}$ et n est le nombre de mois (ou de semaines, ou de périodes de deux semaines, car dans cette méthode une unité de temps plus courte est préférable) pour lesquels les observations sont disponibles. Quand

l'information sur α_i n'est pas disponible, il peut être remplacé par α , comme pour la méthode ^3H . α est alors calculé à partir de l'Eq. 2.15, ou supposé, et correspond au coefficient pour les précipitations des mois d'été, alors que $\alpha = 1$ est utilisé pour les mois d'hiver.

La méthode des isotopes stables est aussi utile pour déterminer la fraction d'eau de rivière, ou de lac, pompée dans les puits proches des rivières (lacs), et le temps de transport de cette eau de la rivière (lac) au puits, si la composition isotopique de l'eau de la rivière (lac) varie suffisamment de manière saisonnière. La composition isotopique dans le puits de pompage correspond au mélange de la rivière et de l'eau souterraine [34–36]:

$$\delta_w(t) = p\delta_r(t) + (1-p)\delta_g(t) \quad (2.19)$$

où p est la fraction de l'eau de la rivière et les indices w , r et g représentent respectivement l'eau souterraine pompée, l'eau de la rivière et l'eau souterraine locale. La valeur de p peut être trouvée en réarrangeant l'Eq. 2.19 et en utilisant les compositions isotopiques moyennes de chaque composant:

$$p = (\bar{\delta}_w - \bar{\delta}_g) / (\bar{\delta}_r - \bar{\delta}_g) \quad (2.20)$$

La composition isotopique de l'eau souterraine locale (δ_g) est constante ou très légèrement variable comparée à la composition isotopique de l'eau de rivière (δ_r). En conséquence, le temps de transport de la rivière au captage est obtenu en ajustant l'Eq. 2.21 alors que la fraction de l'eau de la rivière est obtenue à partir de l'Eq. 2.20 [34–36].

$$\delta_w(t) = p \int_0^\infty \delta_r(t-t') g(t') dt' + (1-p)\bar{\delta}_g \quad (2.21)$$

La méthode des isotopes stables utilisée pour de petits bassins de rétention ou les échanges au niveau des berges nécessite généralement un échantillonnage fréquent, ce qui la rend coûteuse. C'est pourquoi, dans le cas de petits bassins de rétention elle s'applique uniquement pour des objectifs de recherche. Dans le cas de la filtration au niveau des berges, la méthode est indubitablement moins coûteuse que la réalisation des nombreux puits nécessaires à l'obtention de données pour la construction d'un modèle numérique d'écoulement et de transport.

2.5.6. LES AUTRES METHODES POTENTIELLES

Parmi les autres traceurs environnementaux avec des apports variables, les plus prometteurs pour les déterminations des âges d'eaux jeunes sont les fréons (chlorofluorocarbones), particulièrement fréon-12 (CCl_2F_2), et l'hexafluorure de soufre (SF_6) qui s'est montré être un bon traceur atmosphérique. Leurs fonctions d'entrée augmentent de manière monotone en raison de la contamination globale de l'atmosphère par l'industrie (Fig. 2.8). Dans l'hémisphère sud leurs concentrations sont un peu plus faibles. Les fréons entrent dans les systèmes d'eaux souterraines de manière similaire à d'autres gaz avec l'eau infiltrante dans laquelle ils sont dissous en faibles concentrations. Comme il est mentionné, l'échange avec l'air dans la zone insaturée rend les fonctions d'entrée moins fiables et définies uniquement pour le ^3H . Sous des conditions extrêmement favorables (taux de filtration faible et coefficient de diffusion élevé dans la zone insaturée), la fonction réponse doit probablement débiter au niveau de la nappe phréatique. L'utilisation des fréons est aussi limitée en raison des effets de sorption, encore peu connus. Une autre difficulté résulte de la dépendance de la fonction d'entrée sur leur solubilité, i.e., sur la pression et la température à la zone de recharge, qui est surtout conséquente quand l'altitude de la zone de recharge reste inconnue. De toute façon, les difficultés les plus sérieuses sont reliées à la contamination locale possible d'aquifères super-

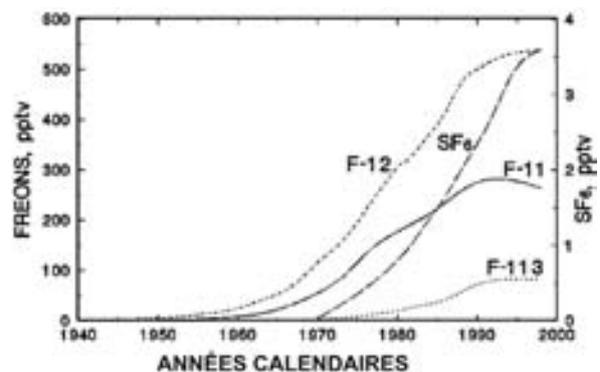


Fig. 2.8. Concentrations atmosphériques de fréons et de SF_6 en pptv (10^{-12} parts per volume). F-11 et F-12 d'après [23, 30, 37]; F-113 d'après [23, 30], et SF_6 d'après [30, 38, 39]. Les fonctions d'entrée sont obtenues en appliquant la solubilité appropriée du gaz pour la température et la pression de recharge.

ficiels par l'industrie, et les sites d'évacuation légal et illégal (par ex., décharge de réfrigérateurs à l'intérieur de **cavités** dans les zones karstiques). Donc, les chlorofluorocarbones sont plus communément utilisés pour observer le transport de contaminants dans les systèmes d'eaux souterraines, et pour calibrer les modèles numériques de transport, que pour déterminer l'âge de l'eau. A cause des effets de décapage, tous les traceurs gazeux ne sont pas applicables au niveau des investigations d'eaux riches en CO_2 et CH_4 .

Des concentrations croissantes en ^3H dans les eaux souterraines sont un phénomène temporaire en raison de la demi-vie courte de ce radio-isotope et d'une courte durée du pic atmosphérique. Théoriquement, le pic atmosphérique du ^{36}Cl produit des bombes, avec une demi-vie de $3,01 \times 10^5$ ans, doit être un traceur idéal pour les eaux souterraines relativement jeunes. Quoiqu'il en soit, les différences spatiales dans les concentrations du pic rendent ce traceur difficile à appliquer dans une voie similaire au ^3H . Une exception était faite pour les études de taux de recharge premiers où la position du pic dans les profils verticaux était mesurée et interprétée par l'approximation du PFM (voir [40] pour une critique).

2.6. EXEMPLES DE DETERMINATIONS DES AGES ^3H

Des exemples de déterminations des âges ^3H pour des enregistrements de données relativement longs peuvent être trouvés dans les références citées précédemment tandis que dans les Figs. 2.9 et 2.10 on trouve des exemples correspondant à des enregistrements courts, d'après [42]. Dans le premier cas, un grand nombre de modèles peut être ajusté alors que dans le second cas un nombre infini de modèles peut être ajusté, si on considère le degré de précision des données expérimentales. Toutefois, les modèles présentés ne sont pas incohérents car si un modèle donné fournit un âge plus faible pour l'élément ^3H , on obtient aussi un plus grand fraction (β) d'eau exempte de ^3H . Les âges moyens totaux sont donnés par les modèles avec $\beta = 0$. Il n'y a pas de doute que pour la source de Szczawina, l'âge moyen total est de l'ordre de 150 ans et pour celle de Łomnica Nowa de l'ordre de 1 ka. Dans les deux cas, le choix définitif du modèle s'est fait sur la base de la géologie du sec-

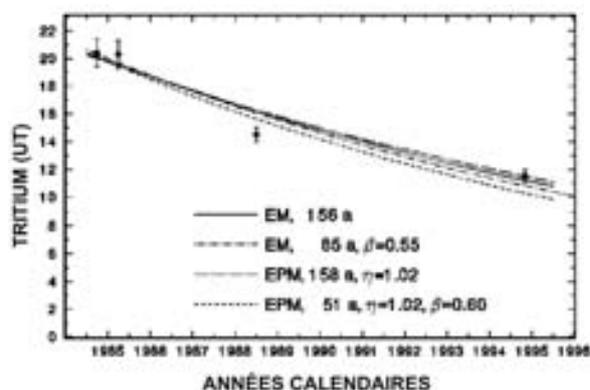


Fig. 2.9. Données ^3H et modèles ajustés, une source de Szczawina, Sudètes, Pologne.

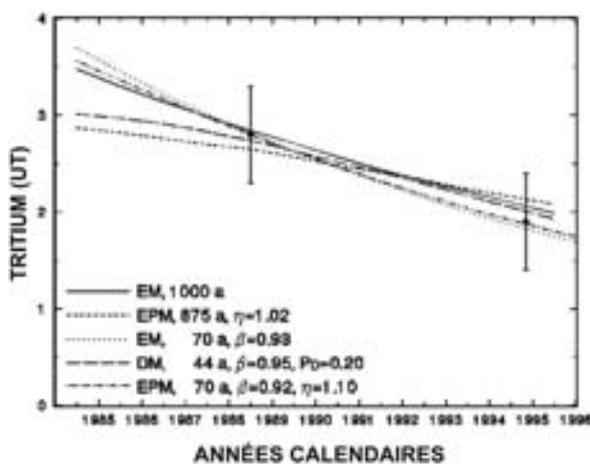


Fig. 2.10. Données ^3H et modèles ajustés, une source de Łomnica Nowa, Sudètes, Pologne.

teur et de l'effet isotopique de l'altitude comme on va le discuter dans la partie suivante.

2.7. DETERMINATION DES PARAMETRES HYDROGEOLOGIQUES À PARTIR DES AGES DU TRACEUR

Les principes de l'interprétation des données ^3H , surtout lorsqu'elles sont combinées avec celles d'autres traceurs environnementaux, peuvent être trouvés dans de nombreux ouvrages, manuels, et rapports. Toutefois, la signification hydrologique de l'âge du traceur dans des roches à double porosité (roches fracturées), ou triple porosité (roches karstiques) diffère de celle concernant les roches en grains où l'âge est directement relié au débit dé-coulement. La différence de signification de l'âge

du traceur entre des roches à porosité unique et à double porosité est schématiquement montrée sur la Fig. 2.11. Pour des roches fracturées, en raison d'échanges par diffusion entre l'eau mobile dans les fractures et l'eau stagnante ou quasi stagnante dans les micropores de la matrice, le transport de traceur à grande échelle peut être considéré comme s'écoulant à travers l'ensemble de la porosité ouverte [41, 43]. Malheureusement, ce problème est tacitement omis dans nombreux ouvrages et publications scientifiques. C'est pourquoi, les formules de base reliant l'âge moyen des traceurs obtenus à partir des modèles empiriques et les paramètres hydrologiques sont rappelés ci-dessous. Toutefois, on doit garder en mémoire que ces relations simples pour les roches fracturées sont de caractères approximatifs et qu'elles sont valides seulement à grandes échelles et pour des réseaux de fractures denses.

Le volume d'eau (V_w) dans une partie d'un système donné vidangé par une source s'exprime ainsi:

$$V_w = Q \times t_t \quad (2.22)$$

où Q est le débit de sortie. Ce volume d'eau dans les systèmes granulaires est pratiquement égal au volume de l'eau mobile car la fraction de l'eau dans les micropores est suffisamment faible pour être négligeable. Pour des roches fracturées, ce volume est égal au volume total (l'eau mobile dans les fractures et l'eau stagnante ou quasi stagnante dans la matrice) (Fig. 2.11). En conséquence, pour une roche à porosité unique, le volume de roche (V_r) occupé par V_w est donné par:

$$V_r = V_w / n_e \quad (2.23)$$

où n_e est la porosité efficace, proche de la porosité ouverte et de la porosité totale (n). Pour des roches fracturées, on applique l'équation suivante:

$$V_r = V_w / (n_f + n_p) \cong V_w / n_p \quad (2.23a)$$

où n_f et n_p sont respectivement les porosités de fracture et de matrice. La forme simplifiée de l'Eq. 2.23a est liée au fait que la porosité de fracture est généralement négligeable comparée avec la porosité de matrice ($n_f \ll n_p$). Une équation similaire s'applique pour des roches à triple porosité (karstiques-fracturées-poreuses), où la porosité karstique est généralement faible comparée

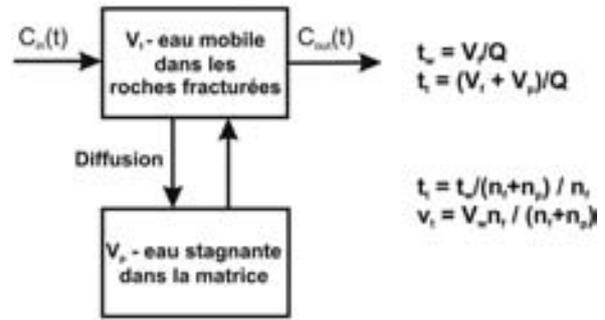


Fig. 2.11. Représentation schématique du transport de traceur dans les roches fracturées à grande échelle avec un traceur qui se mélange complètement à l'eau stagnante dans la matrice.

à la porosité de fracture [44]. La forme approchée de l'Eq. 2.23a et les simplifications similaires suivantes sont d'une grande importance pratique car la porosité de fracture (+ la porosité karstique dans les roches à porosité triple) reste habituellement inconnue alors que n_p est facilement mesurable sur des échantillons de roches (prélevés sur des affleurements de roches non altérées ou à partir de forages carottés). La porosité matricielle estimée à partir des données de la littérature peut être utilisée quand aucun échantillon n'est disponible. Si les dimensions du système exploré sont connues à partir des cartes et des coupes géologiques, le volume de roche est aussi connu, et il peut servir à vérifier l'âge en comparant avec le volume obtenu avec l'Eq. 2.23.

Quand la distance moyenne (x) de la zone de recharge au site d'échantillonnage est connue, la relation suivante s'applique pour des roches à porosité unique:

$$t_t = t_w = x / v_w = x / v_t \quad (2.25)$$

ce qui signifie que l'âge du traceur (temps de transport) et sa vitesse sont équivalents à ceux de l'eau.

Pour des roches fracturées (double porosité), au lieu de l'Eq. 2.25 on applique les relations suivantes (Fig. 2.11):

$$t_t = x / v_t = t_w (n_f + n_p) / n_f = (x / v_w) (n_f + n_p) / n_f \quad (2.25a)$$

En conséquence, le temps de transport du traceur est $1 + n_p / n_f$ fois plus long que le temps de

transport de l'eau (i.e., la vitesse du traceur est $1 + n_p/n_f$ fois plus lente que la vitesse de l'eau). La porosité de fracture est difficile à estimer, et, donc, si la vitesse du traceur est connue, la vitesse de l'eau reste inconnue, et vice versa, si la vitesse de l'eau est connue, la vitesse du traceur reste inconnue.

Pour des roches à porosité unique, la vitesse de Darcy (v_f) est reliée à la vitesse de l'eau et du traceur par la porosité efficace:

$$v_f = n_e v_w = n_e v_t \quad (2.26)$$

Pour les roches fracturées, la vitesse de Darcy est reliée dans une bonne approximation à la vitesse de l'eau par la porosité de fractures, car cette porosité est généralement proche de la porosité efficace:

$$\begin{aligned} v_f &= n_e v_w \cong n_f v_w = n_f v_t (n_f + n_p) / n_f = v_t (n_f + n_p) \\ &\cong v_t n_p = (x/t_t) n_p \end{aligned} \quad (2.26a)$$

La forme simplifiée de l'Eq. 2.26a indique qu'à partir de la vitesse du traceur (ou de l'âge) il est facile de calculer la vitesse de Darcy sans aucune connaissance sur le système de fractures. La perméabilité (K) est définie par la loi de Darcy, i.e., $v_f = (\Delta H/\Delta x)K$, où $(\Delta H/\Delta x)$ est le gradient hydraulique. En conséquence, la loi de Darcy donne les relations suivantes:

$$K = n_e x / [(\Delta H/\Delta x) t_t] \quad (2.27)$$

pour une roche à porosité unique, et

$$K \cong (n_p + n_f) x / [(\Delta H/\Delta x) t_t] \cong n_p x / [(\Delta H/\Delta x) t_t] \quad (2.27a)$$

pour une roche fracturée.

A la fois dans l'Eq. 2.27 et l'Eq. 2.27a, le gradient hydraulique représente la valeur moyenne le long la ligne d'écoulement. La forme simplifiée de l'Eq. 2.27a est d'une grande importance pratique car elle permet une estimation de la conductivité hydraulique régionale à partir de l'âge du traceur sans aucune connaissance sur le réseau de fractures [45]. De nombreux exemples de différentes applications de l'approche empirique peuvent être trouvés dans les références données précédemment ainsi que dans d'autres travaux. Deux exem-

ples choisis en relation avec les roches fracturées sont donnés ci-dessous.

Les âges ^3H indiqués sur les Figs. 2.9 et 2.10 correspondent à deux sources s'échappant au pied de la même unité morphologique d'une formation de gneiss [42]. On a supposé une porosité matricielle de 0,007, i.e., similaire aux valeurs mesurées sur des échantillons de roches prélevés sur d'autres formations de gneiss de même âge géologique dans les Sudètes. Les âges moyens ^3H estimés à partir des modèles les plus simples sont respectivement de 160 et de 1000 ans pour Szczawina et Łomnica. Cependant, d'après les données des isotopes stables, la recharge prend place principalement sur un plateau au sommet de l'unité. C'est pourquoi, les modèles doivent être choisis en accord avec cette information. Il semble que les plus adaptés soient les modèles exponentiels (EM) pour la composante locale directement rechargée en amont des sources sur le versant de l'unité, avec la prédominance de la composante sans ^3H rechargée sur le plateau. L'équation suivante traduit un mélange à deux composants:

$$t_{t, \text{moyen}} = (1 - \beta) \times t_{t, \text{jeune}} + \beta \times t_{t, \text{vieux}} \quad (2.28)$$

où β est la fraction de l'élément exempt de ^3H , et les indices jeune et vieux correspondent respectivement aux éléments avec ^3H et sans ^3H . A partir de l'Eq. 2.28, l'âge de l'élément sans ^3H (ancien) peut être estimé si les âges moyens et de l'élément avec ^3H (jeune) ont été correctement déterminés.

Les paramètres des systèmes à deux flux sont résumés dans le tableau 2.1. Pour ces calculs, les lignes de flux ont été estimées à partir des cartes morphologiques. Pour le composant contenant du ^3H , elles ont été considérées sur la moitié de la pente, et pour le composant sans ^3H , sur la distance depuis la partie adéquate du plateau (pour plus de détails voir [42]). Les gradients hydrauliques moyens sont supposés suivre la morphologie.

Considérant le caractère approximatif des estimations de l'âge, du gradient hydraulique et de la distance, la précision des paramètres donnés dans le tableau 2.1 n'est probablement pas supérieure à 50%. Dans tous les cas, une comparaison avec d'autres systèmes de roches cristallines suggère qu'ils sont convenables. Ils sont aussi cohérents par rapport à leur système, car la pente précédant la source de Łomnica est distinctement plus courte

TABLEAU 2.1. PARAMÈTRES DES SYSTÈMES DE SZCZAWINA ET DE ŁOMNICA [42].

Site	Age (a)	Q (m ³ /heure)	V _w (10 ⁶ m ³)	V _r (10 ⁸ m ³)	K (10 ⁻⁸ m/s)
Szczawina	158	0,72	1,0	1,4	0,9
Szczawnina					
Fraction jeune	65	0,32	0,2	0,3	1,0
Fraction ancienne	230	0,40	0,8	1,1	0,8
Łomnica					
Fraction jeune	70	^a			0,5
Fraction ancienne	1000				0,1

^a non mesurable en raison d'un écoulement partiel de la source dans un ruisseau.

que celle de la source de Szczawina, et elle donne une plus faible fraction du composant contenant ³H. Il est difficile de dire si la différence entre la perméabilité des deux systèmes contenant du ³H est significative. Cependant, une valeur distinctement plus faible de la perméabilité du système sans ³H pour Łomnica correspond très probablement au fait qu'une plus grande partie du plateau est couverte par les sédiments du Crétacé moins perméables.

Dans la zone urbanisée de la ville de Lublin, à l'est de la Pologne, l'eau souterraine est exploitée dans les marnes du Crétacé fracturées à une profondeur d'environ 100–200 m. En dépit d'une forte urbanisation, l'eau y est d'une bonne qualité. Un bon nombre de puits et de sources ont été échantillonnés deux fois pour mesurer le ³H au début de 1995 et fin 1997. Toutes les concentrations étaient inférieures à 10 TU avec de faibles décroissances. Les modèles ajustés aux données étaient similaires à celles données sur la Fig. 2.10, et les âges ³H moyens les plus grands se situaient dans la gamme de 250–500 ans. La perméabilité régionale dans la gamme de 4–15 m/j a été obtenue à partir de l'Eq. 2.27a avec une porosité matricielle de 0,40 et des longueurs estimées de l'écoulement variables. La modélisation hydrodynamique et les pompages d'essais ont donné une conductivité hydraulique de 2,5–10 m/j dans la plupart des bassins hydrographiques, et 50–300 m/j dans les zones tectonisées des axes des vallées. C'est pourquoi, en dépit d'une faible précision sur la détermination de l'âge du fait d'un petit nombre d'un faible nombre de mesures de ³H, la perméabilité obtenue est globalement en accord avec celle obtenue à partir des méthodes conven-

tionnelles. Les fortes valeurs des âges ³H de la région, qui résultent de la diffusion matricielle (Eq. 2.25a), expliquent la bonne qualité de l'eau dans cette zone densément urbanisée. Cependant, quand des polluants non dégradables apparaîtront dans les eaux souterraines, leur suppression prendra aussi beaucoup de temps.

2.8. L'APPROCHE EMPIRIQUE VERSUS D'AUTRES APPROCHES

L'approche maillée a été associée à la méthode des traceurs en hydrologie par [46], ainsi que par [47]. Quand on utilise un arrangement unidimensionnel, la méthode peut être considérée comme une version moins souple de l'approche empirique. Pour une maille unique, l'approche est équivalente à celle de l'EM, et pour un nombre vraiment grand de mailles, on s'approche du PFM. Cependant, quand on utilise des arrangements plus compliqués (par ex., des mailles de volumes différents, des arrangements bi- et tri-dimensionnels) le nombre de paramètres recherchés (ajustés) augmente et des solutions uniques ne sont plus possibles. C'est pourquoi, les modèles maillés peuvent être considérés comme une approche déterministe morcelée. Quand des données de traceurs reliées entre elles, réparties dans le temps et dans l'espace sont disponibles, la modélisation maillée est nettement plus intéressante que l'approche empirique. Malheureusement, très fréquemment dans beaucoup de publications une mesure unique de ³H, ou une valeur moyenne de plusieurs échantillons prélevés sur une courte période de temps, sont interprétés soit à l'aide du EM, soit avec l'approche maillée. De telles publications doivent

être considérées comme des exemples d'interprétation incorrecte.

Comme cela a été mentionné, les modèles empiriques sont particulièrement utiles quand aucune donnée suffisante n'existe pour justifier l'usage de modèles maillés, de modèles maillés multi-traceurs [48], ou des solutions numériques à l'équation de transport. Ils sont aussi très utiles dans les investigations préliminaires de systèmes peu connus. Pour un site d'échantillonnage individuel (par ex., une source, ou un puits de pompage), l'usage uniquement de modèles empiriques est suffisamment justifié. Quelques modélisateurs soutiennent qu'à l'ère des modèles numériques, l'usage d'une approche empirique est obsolète. Cependant, c'est comme essayer d'abattre un avion avec un canon, ce qui n'est ni efficace ni économique. L'expérience montre qu'un nombre de paramètres hydrologiques représentatifs peut être obtenu à partir de l'approche empirique en interprétant des données sur les traceurs environnementaux suivant une démarche bon marché et efficace.

2.9. REMARQUES POUR CONCLURE

L'approche empirique est particulièrement utile pour l'interprétation de données ^3H dans les systèmes aquifères avec des sites d'échantillonnage séparés comme, par exemple, dans les études sur la dynamique des petits bassins versants [49]. On a montré que ^{18}O est utilisable dans les études de petits bassins de rétention et de la filtration à travers les berges des rivières et des lacs. Comme on l'a indiqué, la méthode ^3H - ^3He est plus performante que la méthode ^3H pour les mesures de taux de recharge. L'utilisation du ^{85}Kr est encore fastidieuse et coûteuse, et ses avantages sont loin d'avoir été prouvés. Les mesures de fréons sont maintenant couramment employées dans certains pays (surtout aux Etats-Unis), bien qu'elles ne puissent très probablement pas et de loin concurrencer la méthode ^3H , en raison d'une précision plus faible inhérente à leur caractère.

Comme on l'a indiqué, un programme informatique d'accès facile pour l'interprétation des données de traceurs environnementaux par l'approche empirique est d'accès libre à l'AIEA (FLOWPC). Ce programme prend en compte le PFM, le EM, le EPM, le LM (Modèle Linéaire), le LPM (modèles linéaire et piston flow combinés), et le DM,

et contient les options pour les applications relatives aux isotopes stables et aux autres traceurs (excepté ^3He), ainsi que pour l'utilisation de valeurs de α , et de valeurs de β avec une concentration de traceur choisie constante. De plus, les fichiers ASCII des fonctions de réponse, d'entrée et de sortie sont fournis. Les courbes reportées sur les Figs. 2.2 à 2.6, 2.9 et 2.10 ont été calculées à l'aide de FLOWPC.

Quand on résout de manière inverse, il faut garder en mémoire qu'en général plus le nombre de paramètres (recherchés) d'ajustement est faible, plus les résultats de la modélisation sont fiables [50]. Un meilleur ajustement obtenu avec un plus grand nombre de paramètres ne signifie pas nécessairement qu'un modèle plus adéquat a été trouvé. La procédure de modélisation devrait toujours commencer avec les modèles les plus simples. Les modèles les plus sophistiqués avec des paramètres additionnels devraient être mis en oeuvre uniquement lorsque il n'est pas possible d'obtenir un bon ajustement avec un modèle simple, ou quand une autre information exclut un modèle plus simple. Cependant, il faut avoir conscience que si un modèle à paramètre unique donne un bon ajustement, un nombre infini de modèles à deux paramètres rend aussi de bons ajustements. Donc, dans de telles situations, une autre information disponible doit être utilisée pour la sélection finale du modèle le plus adéquat. Comme les solutions inverses appartiennent à la catégorie des problèmes mal posés, et que l'enregistrement des données expérimentales est généralement très court, des solutions exactes et uniques ne sont en général pas disponibles. cependant, même des solutions non-uniquees et/ou non-exactes sont préférables à un manque d'informations quantitatives, ou semi-quantitatives.

Une difficulté supplémentaire découle de l'hétérogénéité des systèmes aquifères. Comme cela a été montré par [51], et par [52], dans des systèmes fortement hétérogènes, l'âge moyen du traceur peut considérablement différer de l'âge moyen de l'eau. Dans certains cas, l'âge du traceur représente pratiquement la partie supérieure la plus active du système, alors que dans les systèmes fortement stratifiés, des pertes dispersives de traceur vers des couches plus profondes peuvent produire une valeur apparente du coefficient β . De la même façon, les autres paramètres ne représentent pas né-

cessairement bien le système exploré. Toutefois, en dépit de toutes les limitations, l'expérience montre que l'approche empirique pour l'interprétation de données de traceurs environnementaux est d'une importance pratique et donne généra-

lement des résultats représentatifs. L'expérience montre également que même des systèmes aussi hétérogènes que les roches karstiques peuvent effectivement être interprétés par cette approche (par ex., [33, 53]).

REFERENCES

- [1] MAŁOSZEWSKI, P., ZUBER, A., Lumped parameter models for interpretation of environmental tracer data. *Manual on Mathematical Models in Isotope Hydrogeology*, IAEA (1996) 9–58.
- [2] GARDNER, R.P., ELY, R.I., *Radioisotope Measurement Applications in Engineering*, Reinhold, New York, N.Y. (1967).
- [3] LEVENSPIEL, O., *Chemical Engineering*, Elsevier, Amsterdam (1972).
- [4] LOHMAN, S.W. et al., *Definitions of Selected Ground-Water Terms — Revisions and Conceptual Refinements*, US Geol. Surv. Pap. 1988 (1972) 21 pp.
- [5] NUCLEAR ENERGY AGENCY, *The International Hydrocoin Project, Level 2: Model Validation*, Paris (1990).
- [6] KONIKOW, L.F., BREDEHOEFT, J.D., Ground-water models cannot be validated, *Adv. Water Resour.* **15** (1992) 47–62.
- [7] ZUBER, A., MAŁOSZEWSKI, P., STICHLER, W., HERRMANN, A., “Tracer relations in variable flow”, 5th International Symposium on Underground Water Tracing, Institute of Geology and Mineral Exploration (IGME), Athens (1986) 45–57.
- [8] AMIN I.E., CAMPANA, M.E., A general lumped parameter model for the interpretation of tracer data and transit time calculations in hydrologic systems, *J. Hydrol.* **179** (1996) 1–21.
- [9] MAŁOSZEWSKI, P., ZUBER, A., Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental tracers, I. Models and their applicability, *J. Hydrol.* **57** (1982) 207–231.
- [10] ZUBER, A., “Mathematical models for the interpretation of environmental radioisotopes in groundwater systems”, *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Vol. 2, Part B (P. FRITZ, P., FONTES, J.Ch., Eds), Elsevier, Amsterdam (1986) 1–59.
- [11] ERIKSSON, E., The possible use of tritium for estimating groundwater storage, *Tellus* **10** (1958) 472–478.
- [12] KREFT, A., ZUBER, A., On the physical meaning of the dispersion equation and its solutions for different initial and boundary conditions, *Chem. Eng. Sci.* **33** (1978) 1471–1480.
- [13] ZUBER A., GRABCZAK, J., GARLICKI, A., Catastrophic and dangerous inflows to salt mines in Poland as related to the origin of water determined by isotope methods, *Environ. Geol.* **39** 3–4 (2000) 299–311.
- [14] SOLOMON, D.K., COOK, P.G., SANFORD, W.E., “Dissolved gases in subsurface hydrology”, *Isotope Tracers in Catchment Hydrology* (C. KENDALL, C., MCDONNELL, J.J., Eds), Elsevier, Amsterdam 291–318.
- [15] GAT, J., “The isotopes of hydrogen and oxygen in precipitation”, *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry* (P. FRITZ, P., FONTES, J.Ch., Eds), Vol. 1, Elsevier, Amsterdam (1980) 21–48.
- [16] ANDERSEN, L.J., SEVEL, T., “Six years’ environmental ^3H profiles in the unsaturated and saturated zones”, *Isotope Techniques in Groundwater Hydrology 1974*, IAEA, Vienna (1974) 3–20.
- [17] PRZEWŁOCKI, K., Hydrologic interpretation of the environmental isotope data in the Eastern Styrian Basin, *Steir. Beitr. Hydrol.* **27** (1975) 85–133.
- [18] GRABCZAK J., MAŁOSZEWSKI, P., RÓŻAŃSKI, K., ZUBER, A., Estimation of the tritium input function with the aid of stable isotopes, *Catena* **11** (1984) 105–114.
- [19] DAVIS, G.H., DINCER, T., FLORKOWSKI, T., PAYNE, B.R., GATTINGER, T., Seasonal variations in the tritium content of groundwaters of the Vienna basin, *Isotopes in Hydrology*, IAEA, Vienna (1967) 451–473.
- [20] PLUMMER, L.N., MICHEL, R.L., THURMAN, E.M., GLYNN, P.D., “Environmental tracers for age dating young ground water”, *Regional Ground-Water Quality* (ALLEY, W.M., Ed.), Van Nostrand Reinhold, New York (1993) 255–294.
- [21] MAŁOSZEWSKI, P., ZUBER, A., The theoretical possibilities of the ^3H – ^3He method in investigations of groundwater systems, *Catena* **10** (1983) 189–198.
- [22] TORGERSEN, T., CLARKE, W.B., JENKINS, W.J., “The tritium/helium-3 method in hydrology”, *Isotope Hydrology 1978*, Vol. II. IAEA, Vienna (1979) 917–930.

- [23] COOK, P.G., SOLOMON, D.K., Recent advances in dating young groundwater: chlorofluorocarbons, $^3\text{H}/^3\text{He}$ and ^{85}Kr , *J. Hydrol.* **191** (1997) 245–265.
- [24] WEISE, S.M., MOSER, H., “Groundwater dating with helium isotopes”, *Isotope Techniques in Water Resources Development*, IAEA, Vienna (1987) 105–126.
- [25] SCHLOSSER, P., STUTE, M., SONNTAG, C., MUNNICH, K.O., Tritiogenic ^3He in shallow groundwater, *Earth Planet. Sci. Lett.* **89** (1988) 353–362.
- [26] GRABCZAK J., ZUBER, A., MAŁOSZEWSKI, P., RÓŻAŃSKI, K., WEISS, W., ŚLIWKA, I., New mathematical models for the interpretation of environmental tracers in groundwaters and the combined use of tritium, C-14, Kr-85, He-3 and freon-11 methods, *Beitr. Geol. Schweiz. – Hydrologie* **28** (1982) 395–405.
- [27] SOLOMON, D.K., SCHIFF, S.L., POREDA, R.J., CLARKE, W.B., A validation of the $^3\text{H}/^3\text{He}$ method for determining groundwater recharge, *Water Resour. Res.* **29** 9 (1993) 2851–2962.
- [28] SARTORIUS, H., 20 Jahre Kr-85-Messungen in Freiburg, BfS Bundensamt für Strahlenschutz, Freiburg (1993) 122–123.
- [29] SARTORIUS, H., Der Krypton-85 Untergrundpegel in der nördlichen Hemisphäre, BfS Bundensamt für Strahlenschutz, Freiburg (1998).
- [30] CURRENT GREENHOUSE GAS CONCENTRATIONS, http://cdiac.esd.ornl.gov/pns/current_ghg.html, January 1999.
- [31] BUTTLE, J.M., “Fundamentals of small catchment hydrology”, *Isotope Tracers in Catchment Hydrology* (C. KENDALL, C., MCDONNELL, J.J., Eds), Elsevier, Amsterdam (1998) 1–49.
- [32] BERGMAN, H., SACKL, B., MAŁOSZEWSKI, P., STICHLER, W., “Hydrological investigations in a small catchment area using isotope data series”, 5th International Symposium on Underground Water Tracing. Institute of Geology and Mineral Exploration, Athens (1986) 255–271.
- [33] MAŁOSZEWSKI, P., HARUM, T., ZOJER, H., Modelling of environmental tracer data: Transport Phenomena in Different Aquifers, *Steirische Beiträge zur Hydrologie*, Band 43 (1992) 116–136.
- [34] STICHLER, W., MAŁOSZEWSKI, P., MOSER, H., Modelling of river water infiltration using oxygen-18 data, *J. Hydrol.* **83** (1986) 355–365.
- [35] HÖTZL, H., REICHERT, B., MAŁOSZEWSKI, P., MOSER, H., STICHLER, W., “Contaminant transport in bank filtration – determining hydraulic parameters by means of artificial and natural labelling”, *Contaminant Transport in Groundwater* (Kobus, H.E., Kinzelbach, W., Eds), A.A. Balkema, Rotterdam (1989) 65–71.
- [36] MAŁOSZEWSKI, P., MOSER, H., STICHLER, W., BERTLEFF, B., HEDIN, K., “Modelling of groundwater pollution by river bank filtration using oxygen-18 data”, *Groundwater Monitoring and Management*, IAHS Publ. No. 173 (1990) 153–161.
- [37] OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY, Trends’93: A Compendium of Data on Global Change, Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge, Etats-Unis (1993).
- [38] MAIS, M, LEVIN, I., Global increase of SF_6 observed in the atmosphere, *Geophys. Res. Lett.* **21** 7 (1994) 569–572.
- [39] MAIS, M., STEELE, L.P., FRANCEY, R.F., FRASER, P.J., LANGEFELDS, R.L., TRIVET, N.B.A., LEVIN, I., Sulfur hexafluoride — a powerful new atmospheric tracer, *Atmos. Environ.* **30** (1996) 1621–1629.
- [40] BENTLEY, H.W., PHILIPS, F.M., DAVIS, S.N., “Chlorine-36 in the terrestrial environment”, *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, Vol. 2, Part B, Elsevier, Amsterdam (1986) 427–479.
- [41] NERETNIEKS I., Age dating of groundwater in fissured rock: Influence of water volume in micropores. *Water Resour. Res.* **17** (1980) 421–422.
- [42] ZUBER, A., CIĘŻKOWSKI, W., “A combined interpretation of environmental isotopes for analyses of flow and transport parameters by making use of the lumped-parameter approach”, *Use of Isotopes for Analyses of Flow and Transport Dynamics in Groundwater Systems*, Results of a co-ordinated research project 1996–1999, IAEA, Vienna (2002) CD-ROM.
- [43] MAŁOSZEWSKI, P., ZUBER, A., On the theory of tracer experiments in fissured rocks with a porous matrix, *J. Hydrol.* **79** (1985) 333–358.
- [44] ZUBER, A., MOTYKA, J., Hydraulic parameters and solute velocities in triple-porosity karstic-fissured-porous carbonate aquifers: case studies in southern Poland, *Environ. Geol.* **34** 2/3 (1998) 243–250.

LES MODELES EMPIRIQUES

- [45] ZUBER, A., MOTYKA, J., Matrix porosity as the most important parameter of fissured rocks for solute transport at large scales, *J. Hydrol.* **158** (1994) 19–46.
- [46] SIMPSON E.S., DUCKSTEIN, L., “Finite state mixing-cell models”, *Karst Hydrology and Water Resources*, Vol. 2, Water Resources Publications, Fort Collins, Colorado (1976) 489–508.
- [47] PRZEWŁOCKI, K., YURTSEVER, Y., “Some conceptual mathematical models and digital simulation approach in the use of tracers in hydrological systems”, *Isotope Techniques in Groundwater Hydrology* 1974, Vol.2. IAEA, Vienna (1974) 425–450.
- [48] ADAR, E.M., “Quantitative evaluation of flow systems, groundwater recharge and transmissivities using environmental tracers”, *Manual on Mathematical Models in Isotope Hydrology*, IAEA-TECDOC-910, IAEA, Vienna (1996) 113–154.
- [49] KENDALL, C., MCDONELL, J.J., *Isotope Tracers in Catchment Hydrology*. Elsevier, Amsterdam (1998).
- [50] HIMMELBLAU, D.M., BISCHOFF, K.B., *Process Analysis and Simulation: Deterministic Systems*, Wiley, New York, N.Y. (1968).
- [51] VARNI, M., CARRERA, J., Simulation of groundwater age distributions, *Water Resour. Res.* **34** 12 (1998) 3271–3281.
- [52] MAŁOSZEWSKI, P., SEILER, K.P., “Modeling of flow dynamics in layered ground water system – comparative evaluation of black box and numerical approaches”, *Isotope Techniques in Water Resources Development and Management*, Proc. IAEA Symp. Vienna 1999, CD Rom IAEA-CSP-2C (1999).
- [53] RANK, D., VÖLKL, G., MAŁOSZEWSKI, P. STICHLER, W., “Flow dynamics in an Alpine karst massif studied by means of environmental isotopes”, *Isotope Techniques in Water Resources Development* 1991, IAEA, Vienna (1992) 327–343.

3. SIMULATION DES ECOULEMENTS SOUTERRAINES A PARTIR DE MODELES A COMPARTIMENTS

MICHAEL E. CAMPANA

Department of Earth and Planetary Sciences and Water Resources Program
University of New Mexico, Albuquerque
New Mexico 87131 Etats-Unis

GLENN A. HARRINGTON

CSIRO Land and Water
Glen Osmond, SA 5064, Australia

LEVENT TEZCAN

Department of Hydrogeological Engineering
Hacettepe University, Ankara, Turkey

3.1. INTRODUCTION

Les modèles à compartiments ou à cellules de mélange ont été appliqués aux systèmes aquifères par un certain nombre d'opérateurs. A noter que les expressions «compartiment», «cellule» et «cellule de mélange» sont synonymes et utilisées de manière interchangeable dans cette publication. Le modèle à compartiments identifie le système aquifère à un réseau de cellules interconnectées ou de compartiments à travers lesquels l'eau et un ou plusieurs constituants dissous (traceurs) sont transportés. Dans une cellule donnée, un mélange parfait ou complet du traceur se produit, bien que quelques modèles assouplissent cette contrainte. Les flux d'eau et de traceur entre les cellules peuvent être calculés par:

- (1) utilisation d'un modèle de flux qui résout les équations différentielles partielles de l'écoulement souterrain;
- (2) calibration avec les données de traçage observées;
- (3) un algorithme de flux basé sur une théorie de réservoir linéaire ou non-linéaire, ou
- (4) des combinaisons des points précédents.

Dans le modèle chaque cellule représente une région du système hydrogéologique; les régions sont différenciées sur la base de leur uniformité hydrogéologique, de la disponibilité des données,

du degré de résolution désiré, et des contraintes imposées par les solutions numériques.

Les modèles à compartiments ont été utilisés pour résoudre le problème inverse (estimations des conditions aux limites, des propriétés de l'aquifère et de la recharge) [1–5]. D'autres applications ont cherché à déterminer les âges des eaux souterraines et les temps de résidence [6–10], ou à analyser les données des traçages et à tracer la dynamique des eaux souterraines [11–13]. D'autres opérateurs les ont utilisés comme modèles de transport [14, 15]. Une approche récente innovante emploie un modèle à compartiment pour contraindre un modèle d'écoulement régional des eaux souterraines en différences finies [16].

Les trois modèles à compartiments décrits ici, représentent différentes approches et niveaux de sophistication. Le premier, un modèle relativement simple proposé par Campana, est calibré à partir de la distribution spatiale du deutérium. Cette calibration fournit des évaluations des flux souterrains et des temps de résidence à l'intérieur d'un système aquifère régional. La seconde approche proposée par Harrington utilise un modèle à compartiments, calibré avec le ^{14}C , pour contraindre un modèle de flux régionaux en différences finies sur le bassin d'Otway dans le sud de l'Australie. A notre connaissance ceci représente une première. La dernière application, proposée par Levent Tezcan, est un modèle à cellules de mélange dis-

tribuées qui peut simuler le flux et le transport des eaux souterraines; il l'applique à un aquifère karstique sur la côte Méditerranéenne de la Turquie. Le modèle de Tezcan fonctionne aussi comme modèle de bassin versant, car il simule les écoulements de surface en plus des flux de sub-surface.

3.2. MODELE A COMPARTIMENT SIMPLE: THEORIE ET APPLICATION À UN SYSTEME REGIONAL D'ÉCOULEMENT SOUTERRAIN

3.2.1. THEORIE

Nous utilisons un modèle numérique à cellules de mélange ou à compartiments [6, 17] pour simuler l'écoulement dans un système de sub-surface. Le code a été appliqué à des systèmes de flux de sub-surface variés [6–10, 18]. Le modèle à compartiments assimile le système aquifère à un réseau de cellules ou de compartiments interconnectés à travers lesquels l'eau et un élément dissous (traceur) sont transportés. Chaque cellule dans le modèle représente une région du système hydrogéologique; les régions sont différenciées par leur uniformité hydrogéologique, la disponibilité des données et le degré de résolution désiré. Les cellules peuvent être de taille choisie et elles peuvent être arrangées en configuration uni, bi- ou tridimensionnelle. Le modèle peut être utilisé de manière indépendante ou couplé à un modèle d'écoulement.

Notre modèle à compartiments permet à l'utilisateur de spécifier les trajectoires des flux entre les cellules et le débit en provenance du système. Le débit peut aussi être calculé en employant la théorie du réservoir linéaire. Faire cela requiert une estimation initiale du système d'écoulement, telle qu'une série initiale de spécifications puisse être établie. Durant le processus de calibration, ces paramètres sont ajustés par le modélisateur afin d'obtenir la concordance entre les concentrations de traceurs observées et simulées. Nous employons, comme traceurs, les isotopes de l'environnement.

Les parties suivantes décrivent les équations qui commandent le flux d'eau et de traceur dans un réseau de cellules ou de compartiments.

3.2.1.1. Bilan de masse du traceur

L'équation de base, appliquée à chaque cellule, ou compartiment, est [17]:

$$S(N) = S(N - 1) + [BRV(N) \times BRC(N)] - [BDV(N) \times BDC(N)] \quad (3.1)$$

où: $S(N)$ = état de la cellule à l'itération N , la masse de traceur à l'intérieur de la cellule; $BRV(N)$ = volume de recharge à la limite, le volume d'entrée d'eau à l'itération N ; $BRC(N)$ = concentration de recharge à la limite, concentration d'entrée du traceur; $BDV(N)$ = volume de décharge à la limite, le volume de sortie de l'eau quittant le compartiment ou la cellule; et $BDC(N)$ = concentration de vidange à la limite, la concentration de sortie du traceur.

Aux concentrations de traceur et aux volumes d'eau traversant les limites du modèle et entrant / sortant d'une cellule sur la périphérie du modèle sont adjoints le préfixe « système » ou « S ». Ainsi, la recharge pénétrant une cellule à partir de l'extérieur des limites du modèle possède une concentration de traceur caractéristique $SBRC$ (System Boundary Recharge Concentration) et un volume $SBRV$ (System Boundary Recharge Volume). On procède de manière similaire pour la vidange du système ($SBDC$ et $SBDV$).

L'équation de bilan massique, l'Eq. 3.1, est appliquée successivement à chaque cellule durant une itération donnée; la vidange (BDV et BDC) d'une cellule « en amont » devient une recharge (BRV et BRC) pour une cellule « en aval ». Le terme $BDC(N)$ sur le côté droit de l'Eq. 3.1 est le seul inconnu et peut être déterminé à partir d'une des deux règles de mélange: la cellule de mélange simple (SMC pour Simple Mixing Cell), qui simule un mélange parfait, ou la cellule de mélange modifiée (MMC pour Modified Mixing Cell), simulant des régimes entre un mélange parfait et un flux « piston ». Pour la SMC:

$$BDC(N) = [S(N - 1) + BRV(N) \times BRC(N)] / [VOL + BRV(N)] \quad (3.2)$$

Pour la MMC:

$$BDC(N) = S(N - 1) / VOL \quad (3.3)$$

où: VOL = volume d'eau dans la cellule, à l'instar du volume total de la cellule, règle son humi-

dité volumétrique (pour un flux non saturé) ou sa porosité efficace (pour un écoulement saturé). Notons que la MMC simule un flux piston pur quand $BRV \rightarrow VOL$ et un mélange parfait quand $BRV \rightarrow \text{zéro}$. Bien qu'un flux piston pur à l'intérieur d'une cellule soit possible, un flux piston pur pour un ensemble de cellules n'est pas envisagé car un certain mélange se produit entre les cellules [8]. La même règle de mélange doit être utilisée pour chaque cellule durant le fonctionnement d'un modèle donné. Dans le modèle décrit ici nous employons la règle MMC.

3.2.1.2. Flux transitoire

Les équations ci-dessus ne peuvent pas être prises en compte pour des modifications du stockage dans le système aquifère. Les modèles à compartiments précédents ont traité l'état transitoire [13]. A la suite des opérateurs antérieurs [6, 8], nous simulons un flux transitoire en supposant que le flux de sortie d'un aquifère est proportionnel au stockage dans le réservoir [19, 20]:

$$S = KQ \quad (3.4)$$

où: S = stockage au dessus d'un seuil, en dessous duquel le flux de sortie est zéro; K = temps de stockage du compartiment; et Q = volume du flux de sortie de l'élément. L'Eq. 3.4 représente un élément conceptuel considéré comme un réservoir linéaire.

Dans le contexte du modèle à compartiments, l'Eq. 3.4 pour un compartiment unique est:

$$VOL(N) = K \times BDV(N) \quad (3.5)$$

L'Eq. 3.5 ne prend pas en compte la présence d'un seuil dans le compartiment, mais peut être adapté pour un tel cas en écrivant l'Eq. 3.5:

$$VOL(N) - PHI = K \times BDV(N) \quad (3.6)$$

où PHI = volume seuil du compartiment, en dessous duquel sa décharge est considérée comme égale à zéro. Si $VOL(N)$ est inférieur ou égal à PHI , alors $BDV(N)$ est pris égale à zéro.

Si K est maintenu constant pour tout N , alors le système décrit par les équations ci-dessus est un système linéaire, constant dans le temps; si K est une fonction du temps ou du nombre d'itération,

i.e., $K = K(N)$, alors le système est un système linéaire, constant dans le temps [21].

Si l'Eq. 3.5 est réécrite pour l'itération $N+1$ et substituée dans l'Eq. 3.7, une équation de conservation du volume pour un compartiment ou une cellule donnés:

$$VOL(N+1) = VOL(N) + BRV(N+1) - BDV(N+1) \quad (3.7)$$

le résultat est

$$VOL(N+1) = VOL(N) + BRV(N+1) - [VOL(N+1)/K] \quad (3.8)$$

qui se simplifie en:

$$VOL(N+1) = [K/K+1] [VOL(N) + BRV(N+1)] \quad (3.9)$$

A l'itération $N+1$, toutes les quantités sur le côté droit de l'Eq. 3.9 sont connues, donc $VOL(N+1)$ peut être calculé. $BDV(N+1)$ peut alors être calculé à partir de l'Eq. 3.5.

3.2.1.3. Calculs des ages

Pour le modèle à compartiments quand la recharge ne varie pas en fonction du temps, le calcul de l'âge moyen ou du temps de résidence moyen de l'eau dans un compartiment ou une cellule est relativement simple [6, 7].

Pour la SMC:

$$AGE = \left[\frac{VOL + BRV}{BRV} DELT \right] + \sum_{i=1}^k \left[FBRV_i \cdot AGEFBRV_i \right] \quad (3.10)$$

où AGE = âge moyen de l'eau dans la cellule; $DELT$ = temps réel entre les itérations; $FBRV_i$ = fraction de toute l'eau entrante dans la cellule (BRV) depuis la cellule i ; $AGEFBRV_i$ = âge moyen de $FBRV_i$; et k = nombre de cellules amont, qui apportent l'eau directement à la cellule.

Pour la MMC:

$$AGE = \left[\frac{VOL}{BRV} DELT \right] + \sum_{i=1}^k \left[FBRV_i \cdot AGEFBRV_i \right] \quad (3.11)$$

La distribution des âges et la distribution cumulée des âges de chaque cellule peuvent être simulées par une impulsion — méthode de réponse [7]. L'âge moyen de l'eau dans chaque cellule peut être calculé par une injection instantanée de traceur à travers les entrées de SBRV pour chaque cellule, i.e., l'eau de recharge d'âge zéro. L'âge moyen est alors obtenu par:

$$\bar{A} = \frac{\sum_{i=1}^N iC(N)_i}{\sum_{i=1}^N C(N)_i} DELT \quad (3.12)$$

où: C = concentration du traceur dans la cellule; et \bar{A} = âge moyen de l'eau dans la cellule, équivalent à AGE (équations 10 ou 11) sauf pour l'erreur de troncature associée à C . La distribution de l'âge \bar{A} peut être obtenue à partir de $C(N)$ car la concentration du traceur dans chaque cellule aux itérations (N) après l'injection est la mesure de la quantité fractionnaire de l'âge de l'eau ($N \times DELT$) dans cette cellule. La distribution cumulative des âges peut être facilement obtenue à partir de la distribution de l'âge [7].

Il y a des moments où le modèle à compartiments peut être utilisé sous des conditions de régime permanent (pour une cellule donné $VOL = \text{constant}$) mais la recharge au niveau du modèle peut varier, par exemple pour simuler des changements dans le régime hydrologique induits par des variations climatiques. Sous de telles conditions, les équations données plus haut ne peuvent pas être utilisées pour calculer les âges moyens. Des relations plus compliquées doivent être employées; dans un but de concision celles-ci ne seront pas données ici mais peuvent être trouvées dans [22].

Une copie du code et le manuel d'utilisation sont mis à disposition par l'auteur (aquadoc@unm.edu).

3.2.2. APPLICATION AU SYSTEME D'ÉCOULEMENT DU SITE TEST DU NEVADA

Le modèle à compartiments réalise principalement un bilan massique sur le système d'écoulement pour déterminer les flux, les âges des eaux souterraines et les temps de résidence; il faut pour cela un traceur. Un traceur idéal est un traceur qui se déplace à la vitesse de l'eau, facile à échantillonner et à détecter, chimiquement inerte une

fois dans la zone saturée, et qui affiche une variabilité spatiale. Les isotopes stables ^2H (deutérium) et ^{18}O , partie intégrante de la molécule d'eau, se rapprochent le plus des traceurs idéaux. Nous présentons un modèle à compartiments des systèmes d'écoulements souterrains du site test du Nevada, sud-ouest des Etats-Unis, calibré avec la distribution spatiale du deutérium.

3.2.2.1. Introduction

Quatre décades d'essais nucléaires ont permis d'initier de nombreuses études des systèmes aquifères sous le site test du Nevada (NTS pour Nevada Test Site) et à son voisinage, au sud-ouest des Etats-Unis. La possible création d'un site de dépôt de déchets fortement nucléaires à Yucca Mountain, le long de la frontière occidentale du NTS a créé une impulsion nouvelle. La migration possible de radionucléide dans l'environnement immédiat est un problème; c'est pourquoi, la connaissance de la nature et de l'étendue du système aquifère du NTS, ci-dessous appelé NTSFS, est d'une importance primordiale. Nous utilisons le rapport $^2\text{H}/^1\text{H}$ (deutérium/hydrogène) de cet isotope stable pour calibrer un modèle à compartiments simple du système aquifère sous le NTS et à son voisinage. ^2H a l'avantage d'être stable et essentiellement conservatif une fois dans la zone saturée. Notre modèle est basé sur les précédents [23, 24], mais englobe une aire plus grande, fournit une meilleure information sur les temps de résidence de l'eau souterraine, et, beaucoup plus important, tente une simulation en régime transitoire en traitant chaque compartiment comme un réservoir linéaire.

3.2.2.2. Hydrogeologie

La zone d'étude se trouve entre 36 et 38 degrés de latitude nord et 115 et 117 degrés de longitude ouest et couvre 19 000 km² (Fig. 3.1). Elle se situe dans la partie sud du Grand Bassin de la province physiographique Bassins et Chaînes, avec une topographie de chaînes de montagnes faillées sous forme de blocs d'orientation nord séparées par des bassins alluviaux. Les altitudes varient entre environ 3500 mètres (m) au dessus du niveau moyen de la mer dans les Spring Mountains et un niveau inférieur à celui de la mer dans la «Vallée de la Mort».

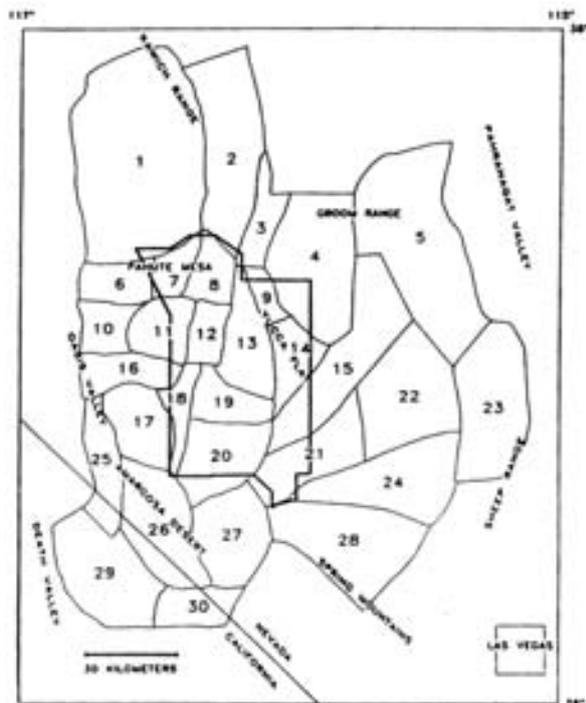


Fig. 3.1. Zone d'étude et maillage du modèle, sur le Site Test du Nevada indiqué par des lignes plus épaisses.

Dans cette zone les précipitations, la température, et les familles végétales sont généralement fonction de l'altitude. Les précipitations annuelles moyennes augmentent en fonction de l'altitude, de moins de 8 cm dans la Vallée de la Mort et le Désert d'Amargosa à plus de 70 cm au niveau des sommets des « Spring Mountains ». Les taux d'évaporation annuels du bassin varient de⁵⁸ à plus de 71 cm. Donc, le climat peut être aride au niveau des fonds de vallée alors qu'il est sub-humide à des altitudes plus élevées. La plupart des précipitations ont lieu durant l'hiver avec pour origine les fronts de l'océan Pacifique, mais d'autres se produisent durant l'été sous forme d'orages très intenses. Les hivers sont courts et doux, alors que les étés sont longs et chauds, excepté aux altitudes les plus hautes. A cause des conditions arides principalement, il n'existe pas de ruisseaux majeurs pérennes dans la zone d'étude sauf au niveau des drainages locaux issus des sources majeures.

L'eau souterraine est rechargée par les précipitations au niveau des altitudes les plus élevées dans le nord, l'est et le sud-est, ainsi que par l'infiltration des ruisseaux lors des rares écoulements. L'eau entre aussi dans le système par une alimen-

tation de sub-surface venant du nord et de l'est. Généralement, les eaux souterraines s'écoulent du sud vers les zones de décharge dans la Vallée Oasis, « Ash Meadows », la Vallée de la mort et les rivages du Lac Franklin (sud du Désert d'Amargosa).

La géologie de la région est complexe et a été bien décrite [25]. Onze unités hydrogéologiques ont été identifiées, entre le Précambrien et le Quaternaire; cinq de celles-ci sont des aquitards, six sont des aquifères. Parmi ces unités, deux des plus importantes sont l'aquitard clastique inférieur, contenant des quartzites et des schistes Précambrien à Cambrien, et l'aquifère carbonaté inférieur, composé de calcaires et de dolomies datées du Cambrien au Dévonien. La grande épaisseur de la première unité, un ensemble d'environ 3000 m, et son extension en font un élément majeur dans le contrôle de l'écoulement régional des eaux souterraines; la dernière (d'une épaisseur d'environ 4500 m) englobe la plupart de la zone d'étude et constitue le conduit majeur des flux régionaux souterrains dans la zone.

L'aquitard clastique supérieur et l'aquifère carbonaté supérieur sont respectivement semblables à l'aquitard clastique inférieur et à l'aquifère carbonaté inférieur, mais sont moins importants du fait de leur plus faibles épaisseurs et d'une extension plus limitée. On peut noter d'autres unités hydrogéologiques significatives comme les aquifères des bassins de remplissage, importants dans le Désert d'Amargosa, et les aquifères ainsi que les aquitards constitués par des roches volcaniques variées (tufs Tertiaires et les lithologies associées), épaisses de plus de 4000 m dans le secteur ouest de la zone d'étude.

La géologie structurale de la zone a joué un rôle majeur dans le façonnement de l'hydrogéologie de la région. Les plissements et les failles en compression du Mésozoïque et du Tertiaire ont déformé de manière significative les roches Précambriennes et Paléozoïques; les blocs séparés par des failles normales, au Tertiaire, ont formé des bassins classiques et une topographie linéaire. Ces mêmes contraintes sont responsables de la fracturation des roches carbonatées susmentionnées, produisant un aquifère régional très transmissif. Les bassins intra-montagneux se sont remplis de sédiments issus des chaînes de monta-

gnes environnantes, produisant dans de nombreux cas un système d'écoulement à deux niveaux caractéristique de la région: un système superficiel développé dans le bassin surmontant un système régional plus profond dans des carbonates et d'autres roches. Dans certains cas, des systèmes d'écoulement perchés existent dans les matériaux du bassin. Des flux descendants existent entre les aquifères des bassins et les aquitards de tufs, et les roches carbonatées, et des communications souterraines se produisent entre les bassins [25].

Le système aquifère NTS n'est pas un système régional isolé mais un parmi plusieurs systèmes de ce type dans les roches carbonatées de la province du Nevada, de l'Utah et des états adjacents [26–28].

3.2.2.3. Développement du modèle et calibration

Deux jeux de valeurs de $\delta^2\text{H}$ (versus le standard VSMOW; défini dans le Volume I) ont été utilisés: des valeurs «locales» issues des sources de hautes altitudes et des puits superficiels avec des signatures de -90 à -102‰ , représentant l'eau de recharge; et des valeurs «régionales» issues de grandes sources à faibles altitudes et de puits profonds avec des signatures de -98 à -117‰ , représentant le système d'écoulement souterrain. Ces dernières ont été utilisées dans la calibration du modèle et, avec l'hydrogéologie (par ex., l'hydrostratigraphie, la structure), utilisées pour subdiviser le système d'écoulement en 30 compartiments ou cellules (Fig. 3.1). La différence entre les valeurs régionales et locales de δD peut être expliquée par des apports de sub-surface relativement appauvris venant des latitudes plus élevées et peut être liés à des régimes climatiques du passé, qui entrent dans la zone étudiée et s'enrichissent progressivement le long des lignes de courant par apport d'eau rechargée localement. L'évolution globale des valeurs de $\delta^2\text{H}$ régionales correspond à un enrichissement graduel du nord vers le sud avec les teneurs les plus appauvries au nord ouest et les plus enrichies au sud-ouest. Quelques valeurs $\delta^2\text{H}$ de la recharge ont été estimées à partir des valeurs de $\delta^2\text{H}$ des précipitations. Les données complètes se trouvent dans [24].

Les estimations initiales du SBRV (à la fois la recharge et l'apport de sub-surface) ont reposé sur les

données antérieures [29–31]. Les estimations initiales de la recharge ont été utilisées comme points de départ et références durant la calibration.

Les écoulements entrant dans le modèle sont exprimés en pourcentage de décharge totale de chaque cellule vers chacune de ses cellules réceptrices ou hors des limites du modèle. Les valeurs du flux initial entrant sont basées sur les publications susmentionnées, et sur l'hydrogéologie de la zone. La décharge totale d'une cellule a été calculée avec l'Eq. 3.5.

Le paramètre VOL est égal au volume d'eau active dans une cellule. Les surfaces des cellules ont été mesurées avec un planimètre sur une carte d'échelle 1:250 000. Une porosité efficace de 2% a été utilisée pour l'aquifère carbonaté, représentant la valeur moyenne de 25 échantillons d'après [25]. La porosité efficace de 5% mesurée pour l'aquifère de tufs compacts a été choisie pour les strates volcaniques sur la base de l'observation que la majorité de l'écoulement s'effectue à travers ces tufs; les porosités plus élevées des tufs peu agglomérés n'ont pas été utilisées. Une porosité efficace de 4% a été assignée à l'aquitard clastique supérieur (cellules 13 et 19), correspondant aux valeurs moyennes de 22 échantillons.

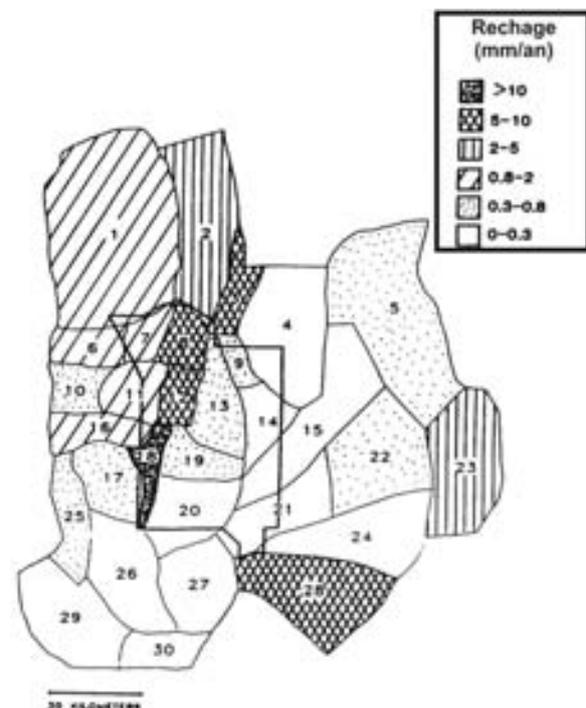


Fig. 3.2. Taux de recharge en mm/an.

L'aquifère du bassin de remplissage se caractérise par des sédiments peu classés et une porosité efficace de 15% lui a été assignée.

Le modèle a utilisé un intervalle d'itération de 100-ans et l'option MMC (Modified Mixing Cell). Pour simuler la modification du climat on augmente la recharge du modèle de 50% et on diminue $\delta^2\text{H}$ de 5‰ pour la période de 23 000 à 10 000 ans BP [32].

La calibration du modèle a été réalisée en ajustant le SBRV et les valeurs du flux intercellulaire jusqu'à ce que la différence entre les valeurs $\delta^2\text{H}$ observées et simulées se situent entre $\pm 1\%$, l'erreur analytique pour ^2H .

3.2.2.4. Resultats et discussion

La distribution zonale de la recharge annuelle moyenne est indiquée sur la Fig. 3.2. En général, des taux de recharge plus élevés s'observent dans la zone nord du modèle et des taux plus faibles au sud; cependant, des zones quasi-isolées, ne suivant pas cette tendance, possèdent les taux de recharge les plus élevés à l'intérieur de l'aire du modèle. Les zones de forte recharge sur la Fig. 3.2 correspondent aux zones où les valeurs de $\delta^2\text{H}$ sont relativement enrichies: Pahute Mesa est (cellule 8); Stockade Wash (cellule 12); Fortymile

Canyon/Wash (cellule 18); les Spring Mountains (cellule 28); et la Sheep Range (cellule 23).

Le taux d'écoulement total à travers le système atteint $58,9 \times 10^6 \text{ m}^3\text{a}^{-1}$. La répartition générale des taux d'écoulement moyens est indiquée sur la Fig. 3.3. Les écoulements les plus faibles correspondent aux cellules qui sont dominées par la présence d'un aquitard (cellules 13 et 19), aux cellules immédiatement à l'aval d'un aquitard (cellules 9, 14, 20, et 25), et une cellule qui correspond à une zone de recharge modérée (cellule 3). On considère que les cellules 3, 13, 19, et 20 séparent les sous bassins Alkali Flat-Furnace Creek et Ash Meadows. Les écoulements les plus forts correspondent à une zone de dépression piézométrique majeure dans l'aquifère carbonaté immédiatement à l'amont (cellule 21) de la zone Ash Meadows [33], à la terminaison du sous bassin Ash Meadows (cellule 27), et au rétrécissement et la terminaison du sous bassin de Alkali Flat-Furnace Creek (cellules 26 et 30).

D'autres modèles régionaux de ce secteur [34, 35] suggèrent la possibilité, mais cela n'a pas été simulé, d'un apport de sub-surface en provenance des zones nord et nord-ouest. Ainsi, pour ces premiers modèles, tout l'écoulement est constitué par l'eau rechargée localement et non par une combinaison d'eaux rechargées localement

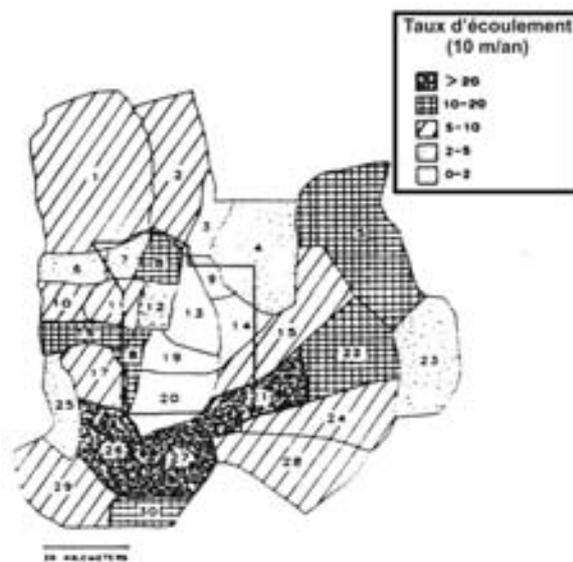


Fig. 3.3. Taux d'écoulement volumétrique en 10^6 m^3 par an.



Fig. 3.4. Temps de résidence moyens de l'eau souterraine en années.

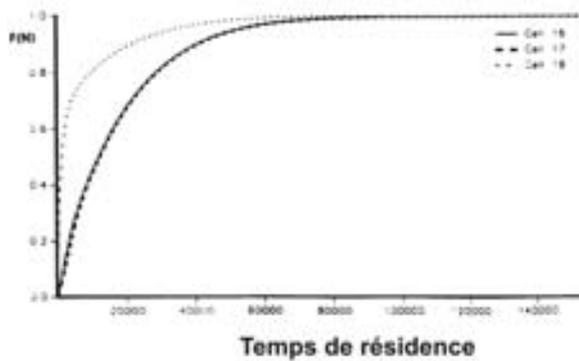


Fig. 3.5. Distribution cumulative des temps de résidence de l'eau souterraine $F(N)$ pour les cellules 16 (Oasis Valley/Beatty Wash), 17 (Crater Flat), et 18 (Fortymile Canyon/Wash).

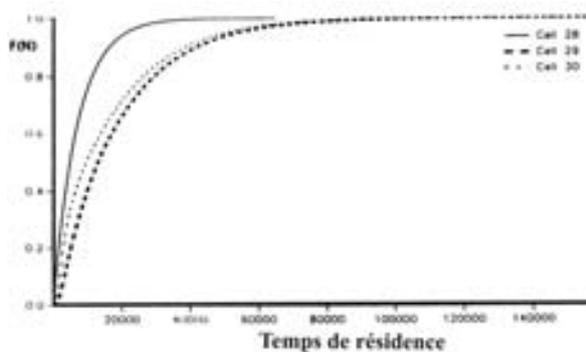


Fig. 3.6. Distribution cumulative des temps de résidence de l'eau souterraine $F(N)$ pour les cellules 28 (nord ouest Spring Mountains), 29 (Furnace Creek Ranch area), et 30 (Franklin Lake playa).

et issues de l'écoulement souterrain comme dans le modèle actuel. Notre modèle indique qu'une quantité substantielle (40%, ou $23,6 \times 10^6 \text{ m}^3\text{a}^{-1}$) de l'écoulement total moyen qui traverse le système est issu de l'apport de sub-surface.

Les temps de résidence moyens sont indiqués sur la Fig. 3.4. Les valeurs les plus jeunes se trouvent dans les cellules avec une forte recharge par rapport à l'écoulement de sub-surface venant des cellules amont (cellule 3, 18, et 28). Les cellules 8 et 12 possèdent des eaux relativement jeunes en raison de leur fort taux de recharge, alors que la cellule 24 reçoit ses eaux relativement jeunes des cellules 28 et 23. Les plus vieux temps de résidence se trouvent dans les cellules de l'aquifère clastique supérieur (cellules 13 et 19), à l'aval des

aquifères (cellules 9, 14, et 15) et dans les zones où la plupart de l'écoulement provient directement ou indirectement de l'écoulement souterrain (cellules 5, 15, 21, 22, 27, 1, et 6). Une décroissance des temps moyens de résidence le long des lignes d'écoulement se produit dans certaines zones et est causée par des quantités relativement importantes de recharge dans le sens de l'écoulement. Les moyennes représentent toute l'eau dans une cellule donnée et peuvent inclure un mélange d'eaux vraiment jeunes rechargées localement et d'eaux réellement anciennes issues des cellules situées à l'amont.

Les distributions des temps de résidence (RTDs Residence Time Distributions) fournissent plus d'information sur les eaux des cellules que simplement les valeurs médianes ou moyennes [7]. Les RTDs cumulatives pour six régions sont présentées sur les Figs.3.5 et 3.6. La Fig. 3.5 montre les RTDs $[F(N)]$ pour les cellules 16 (Oasis Valley/Beatty Wash), 17 (Crater Flat) et 18 (Fortymile Canyon/Wash); La Fig. 3.6 indique $F(N)$ pour les cellules 28 (nord-ouest des Spring Mountains), 29 (le Ranch de Furnace Creek, région de Death Valley) et 30 (les rives de Franklin Lake et les alentours).

Fortymile Canyon/Wash possède le plus fort taux de recharge réparti sur la surface (29.4 mm/an) et le deuxième taux d'écoulement volumétrique après les Spring Mountains. La plupart des eaux souterraines sous cette région est vraiment jeune — 60% de l'eau a moins de mille ans. Cette observation contraste avec les deux autres régions de la Fig. 3.6 — Oasis Valley et Crater Flat — où 60% des eaux sont au moins vieilles de 15 000 ans. Ces deux zones sont des aires de recharge mineure; en effet, Oasis Valley est surtout une zone de vidange.

La Fig. 3.6 indique les RTDs cumulatives d'une des zones de recharge majeure (Spring Mountains — cellule 28) et de deux autres zones de recharge majeures (Furnace Creek Ranch — cellule 29; et Franklin Lake playa — cellule 30). Ces deux dernières cellules, possèdent en outre, les eaux souterraines les plus anciennes. A noter que même si la cellule 30 est située plus à l'aval que la cellule 17 (Crater Flat) sa $F(N)$ est légèrement déplacée sur la gauche par rapport à celle de Crater Flat, indiquant des eaux un peu plus

jeunes. Ce désaccord apparent s'explique facilement en observant que la plaine de Franklin Lake reçoit une eau relativement jeune (via d'autres cellules) à partir de Spring Mountains et Fortymile Canyon/Wash.

3.2.2.5. Remarques de conclusion

Nous avons employé un modèle à cellules de mélange calibré avec le deutérium afin de simuler le flux régional des eaux souterraines sur une surface approximativement de 19 000 km² dans le sud Nevada-Californie, Etats-Unis. Ce modèle consiste en un réseau de 30 compartiments tracés à partir de l'interprétation des caractéristiques hydrogéologiques générales de la zone et des données deutérium d'approximativement 300 sites.

Le modèle montre la contribution significative de l'apport de sub-surface –40% du flux total moyen traversant le système– au système aquifère régional NTS. Ce flux entre par le nord et l'est. Vers l'Est, l'apport de sub-surface provient indubitablement du système aquifère régional de White River. Des travaux précédents [36] ont estimé qu'environ $7,4 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ a}^{-1}$ s'écoulaient de Pahrnagat Valley (une partie du système de flux de White River et juste à l'est de la cellule 5) vers le système NTS; un modèle antérieur à compartiments [10] a montré que $5,4 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ a}^{-1}$ provenaient de Pahrnagat Valley sous forme d'écoulement souterrain. Nous estimons ces écoulements compris entre $11,1 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ a}^{-1}$ et $16,8 \times 10^6 \text{ m}^3 \text{ a}^{-1}$.

Les zones de forte recharge à l'intérieur des limites du système sont les zones de Fortymile Canyon/Wash-Stockade Wash, de Spring Mountains, de Sheep Range, et de Pahute Mesa. La recharge participe à 60% du flux moyen traversant le système.

Le modèle fournit une information détaillée sur les temps de résidence de l'eau souterraine. La position d'une région le long des axes d'écoulement n'est pas nécessairement corrélée avec le temps de résidence moyen, dans la mesure où la recharge peut masquer les effets des apports anciens.

3.3. MODELES D'ECOULEMENT REGIONAL SOUTERRAIN CONTRAINTS PAR LES ISOTOPES DE L'ENVIRONNEMENT ET APPROCHE À CELLULES DE MÉLANGE COMPARTIMENTES

3.3.1. INTRODUCTION

Les modèles numériques d'écoulement souterrain tels que MODFLOW [37] sont souvent utilisés pour interpréter les niveaux statiques et les propriétés physiques (e. g., porosité, perméabilité) de systèmes aquifères régionaux. Une fois calibré, ces modèles peuvent fournir une information quantitative importante sur la recharge, les flux latéraux et les transferts entre aquifères. Toutefois, une calibration convenable des modèles régionaux nécessite généralement un niveau de paramétrisation spatiale supérieur à celui possible à partir des données de terrain disponibles. En conséquence, beaucoup de paramètres doivent être estimés, réduisant ainsi la fiabilité du modèle calibré final.

Les avantages des techniques utilisant les traceurs environnementaux pour les investigations hydrogéologiques sont bien connus. Par exemple, la composition en isotopes stables (²H/¹H et ¹⁸O/¹⁶O) des molécules d'eau est souvent employée pour identifier la paléo-recharge dans les aquifères en comparant les compositions de l'eau souterraine avec celles de l'eau de pluie actuelle [38–40]. Les isotopes radioactifs tels que ¹⁴C et ³⁶Cl sont communément employés pour déduire les temps de résidence moyen de l'eau souterraine dans les aquifères régionaux [41–43]. Néanmoins, les données des traceurs environnementaux sont en général uniquement utilisées de manière qualitative ou semi-quantitative. En conséquence, il est nécessaire de développer et d'appliquer les techniques d'interprétation des données de traçage en même temps que les données hydrogéologiques afin de fournir une information plus quantitative sur les processus des eaux souterraines tels que les apports latéraux et les pertes.

L'approche à compartiments ou cellules de mélange (CMC) est une des manières les plus simples d'analyser simultanément les données des traceurs environnementaux, hydrauliques et hydrogéologiques. Utilisée par de nombreux auteurs depuis plus de trois décades [8, 11–13, 16, 17,

44–47], l'approche CMC utilise les équations linéaires de bilan de masse pour simuler le transport de traceurs conservatifs ou radioactifs dans un système aquifère. Les estimations quantitatives de processus physiques tels que les apports latéraux et les communications entre les aquifères sont déterminées en modifiant les flux entre les cellules du modèle, jusqu'à ce que les concentrations en traceurs simulées soient égales à celles observées sur le terrain.

Dans la partie suivante, nous présentons une nouvelle approche pour interpréter quantitativement les données de traceurs environnementaux et contraindre les modèles de flux d'eaux souterraines régionaux. Alors que les précédents modèles CMC nécessitaient que les flux entre les cellules du modèle soient modifiés manuellement, l'approche adoptée ici est d'utiliser le modèle de flux d'eaux souterraines MODFLOW de la U.S. Geological Survey [37] pour obtenir des flux intercellulaires et des hauteurs piézométriques. De plus amples détails du développement et de l'application du modèle sont présentés dans [16].

3.3.2. EQUATIONS DE BASE

L'approche CMC est basée sur l'hypothèse que chaque compartiment ou cellule de mélange d'un modèle est le siège d'un mélange complet entre les apports d'eau et la masse du traceur (par ex., via la recharge ou des apports latéraux) au-delà d'un pas de temps choisi. Cette hypothèse peut être justifiée si la taille des cellules individuelles et les pas de temps sont judicieusement choisis. Si on suppose également que les apports volumétriques au cours d'un pas de temps sont négligeables comparés au volume de la cellule de mélange, et que les modifications des flux de traceur à l'intérieur de chaque cellule sont linéaires au cours des pas de temps, alors l'équation suivante peut être utilisée pour déterminer la concentration du traceur dans une cellule après un certains temps, t [16]:

$$c = c^0 + c^1 t + c^2 t^2 \quad (3.13)$$

avec:

c la concentration du traceur dans la cellule «homogénéisée», [ML⁻³]

c^0 la concentration initiale de la cellule à $t = 0$, [ML⁻³]

$$c^1 = \frac{\sum_{i=1}^n Q_i^0 (c_i^0 - c^0) - \lambda V^0 c^0}{V^0}, \text{ [ML}^{-3}\text{T}^{-1}\text{]}$$

n le nombre d'apports à la cellule

c_i^0 les concentrations des apports à la cellule à $t = 0$, [ML⁻³]

Q_i^0 les débits des apports à la cellule à $t = 0$, [L³T⁻¹]

λ la constante de désintégration du traceur, [T⁻¹]

V^0 le volume de la cellule à $t = 0$, [L³]

$$c^2 = \frac{\sum_{i=1}^n Q_i^0 (c_i^1 - c^1) + \sum_{i=1}^n Q_i^1 (c_i^0 - c^0) - \lambda (V^1 c^0 + V^0 c^1) - V^1 c^1}{V^0} \text{ [ML}^{-3}\text{T}^{-2}\text{]}$$

c_i^1 les modifications des concentrations de l'apport par unité de temps, [ML⁻³T⁻¹]

Q_i^1 les modifications des flux d'entrée par unité de temps, [L³T⁻²]

V^1 la modification du volume de la cellule par unité de temps, [L³T⁻¹]

L'Eq. 3.13 permet de déterminer la concentration de chaque cellule de mélange interconnectée dans un domaine du modèle, sous des conditions d'écoulement transitoire et/ou sous des concentrations d'entrée variables du traceur. Ceci est particulièrement utile pour modéliser les systèmes aquifères régionaux dans lesquels le gradient hydraulique a changé au cours d'une longue période de temps (par ex., 103–105 ans).

3.3.3. GRANDES LIGNES DU MODELE, DONNEES D'ENTREE ET PROCEDURE DE CALIBRATION

Le modèle CMC décrit par l'Eq. 3.13 a été directement relié à MODFLOW, un modèle d'écou-

lement en différences finies développé par l'U. S. Geological Survey [37]. Le domaine du modèle et la configuration des cellules des éléments de MODFLOW et du CMC pour une application particulière doivent être la même pour faciliter leur liaison. Au départ, les données hydrogéologiques, telles que les valeurs mesurées ou estimées de la porosité et de la perméabilité de l'aquifère, sont précisées dans MODFLOW, avec les taux de recharge, les conditions aux limites et le choix du pas de temps. MODFLOW est alors exécuté pour fournir à la fois les niveaux statiques et les flux intercellulaires (horizontaux et verticaux) pour chaque cellule du modèle de l'aquifère.

La concentration initiale d'un traceur (chimique ou isotopique) dans chaque cellule, et sa concentration dans l'eau de recharge qui entre dans chaque cellule (à chaque pas de temps), sont spécifiées dans un fichier d'entrée pour le modèle CMC. Le modèle CMC est alors exécuté afin d'obtenir une distribution des concentrations du traceur à travers le système aquifère en utilisant les flux et les niveaux obtenus par MODFLOW.

Le modèle combiné est calibré en utilisant une procédure itérative qui modifie les paramètres hydrogéologiques d'entrée estimés pour MODFLOW jusqu'à obtenir des niveaux et des concentrations simulés équivalents aux distributions observées. On obtient finalement un modèle d'écoulement régional calibré des eaux souterraines à partir duquel des estimations quantitatives de processus tels que les écoulements latéraux et les transferts verticaux peuvent être obtenues avec une fiabilité meilleure que si on n'avait pas utilisé les données des traceurs de l'environnement.

3.3.4. APPLICATION AU BASSIN D'OTWAY, AUSTRALIE DU SUD

L'approche combinée, traceurs de l'environnement/hydrodynamique présentée ci-dessus a été appliquée avec succès au bassin d'Otway dans le sud Australien (Fig. 3.7) pour quantifier le mélange entre deux aquifères régionaux d'âge Tertiaire: l'aquifère calcaire libre de Gambier et l'aquifère sableux confiné de Dilwyn [16]. La connaissance du transfert de l'aquifère de Gambier vers l'aquifère de Dilwyn sous jacents est nécessaire pour déterminer l'exploitation durable de la ressource

en eau souterraine relativement douce (< 1000 mg/L) de Dilwyn.

Les aquifères libre de Gambier et captif de Dilwyn sont en contact avec la mer au sud-ouest. En conséquence, le régime d'écoulement dans chaque aquifère a varié au cours des 30 000 dernières années (et au delà) en raison des variations eustatiques du niveau de la mer [42]. Le transfert potentiel entre les deux aquifères se produit lorsque les gradients de charge relatifs favorisent des mouvements vers le haut ou vers le bas. A l'est de la différence de charge nulle (ZHD Zero Head Difference, Fig. 3.7), le niveau piézométrique de la nappe libre est plus élevé que celui de l'aquifère confiné. En conséquence, un transfert vers le bas peut potentiellement avoir lieu dans cette zone (recharge de l'aquifère confiné). Réciproquement, le transfert vers le haut peut potentiellement avoir lieu à l'ouest de la ZHD (vidange de l'aquifère confiné). Parce que les variations eustatiques du niveau de la mer ont modifié la distribution des charges hydrauliques à l'intérieur des systèmes aquifères par le passé, la position de la ZHD, et ainsi l'étendue et la localisation des zones de recharge et de vidange potentielles, ont également évolué.

Le domaine du modèle, sélectionné pour l'application de l'approche hydraulique/traceur, correspondait à une tranche bi-dimensionnelle le



Fig. 3.7. Localisation du transect A-A', Bassin d'Otway, Australie du sud.

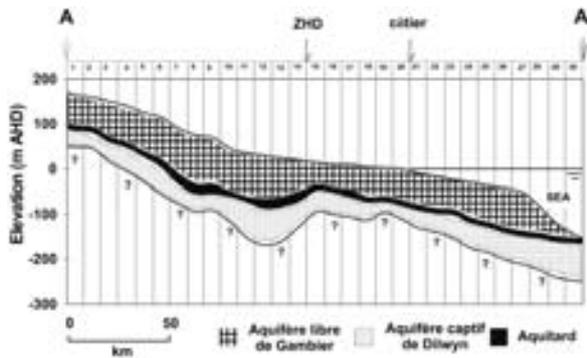


Fig. 3.8. Coupe hydrogéologique le long du transect A–A', Bassin d'Otway. Le transect a été divisé en 30 cellules de longueur et de largeur égales à 8660 m pour les deux modèles MODFLOW et CMC.

long d'un transect (A–A', Fig. 3.7) orienté perpendiculairement aux courbes piézométriques à la fois pour les aquifères libre et captif. Ce plan a été divisé en 30 colonnes, chacune de 8660 m de longueur et de largeur (Fig. 3.8). Le radiocarbone (^{14}C) a été choisi comme traceur car il possède une période (~5730 ans) qui permet de tracer les processus hydrologiques sur des échelles de temps adaptées à la période de simulation (27 000 ans). Au cours de cette période, l'altitude et la localisation de la condition aux limites ouest sont modifiées pour tenir compte des changements eustatiques du niveau de la mer. La concentration en ^{14}C de l'eau de recharge a également été modifiée pendant la période de simulation.

Au départ, les simulations MODFLOW ont été réalisées jusqu'à ce que les niveaux modélisés s'ajustent sur ceux observés (Fig. 3.9a). Les écoulements intercellulaires et les niveaux piézométriques calibrés du modèle MODFLOW ont alors été utilisés comme données d'entrée pour le modèle CMC afin de simuler la distribution observée des concentrations en radiocarbone dans l'aquifère confiné de Dilwyn. En considérant le graphique de la Fig. 3.9b, il est clair que le modèle MODFLOW calibré ne prenait pas assez en compte le transfert d'eau relativement riche en ^{14}C de l'aquifère libre vers l'aquifère captif. En conséquence, le modèle MODFLOW a dû être recalibré en utilisant la procédure itérative indiquée plus haut. Cela a été effectué en augmentant la perméabilité verticale de l'aquitard régional, qui sépare les deux aquifères, et en modifiant les perméabilités horizontales de ces deux aquifères.

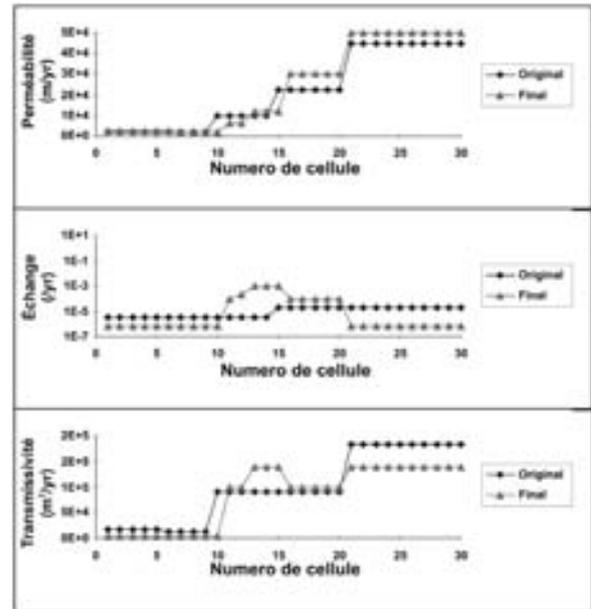


Fig. 3.9. Valeurs initiales et finales des paramètres d'entrée utilisés pour modéliser les niveaux statiques observés dans le système aquifère du Bassin d'Otway. Les valeurs de perméabilité se rapportent à l'aquifère libre de Gambier; les valeurs de drainance (K_v /épaisseur) se rapportent à l'aquitard régional; et les valeurs de transmissivité se rapportent à l'aquifère captif de Dilwyn.

res. Les flux et les charges donnés par le modèle MODFLOW final calibré (Fig. 3.9c) ont fourni un bien meilleur ajustement entre la distribution ^{14}C observée et celle obtenue par le modèle CMC (Fig. 3.9d).

Bien que le pic de concentration en ^{14}C n'ait pas été modélisé de façon exacte, nous avons considéré plus important de modéliser la forme de la distribution observée du ^{14}C que d'avoir les valeurs absolues. En effet, les concentrations observées sont celles de la partie supérieure de l'aquifère captif et ne représentent donc pas la concentration « moyenne » de toute l'épaisseur de l'aquifère, comme celles calculées dans le modèle CMC. Si on compare les deux, la seule zone où le modèle est incapable de donner une concordance idéale avec les données radiocarbone observées est celle correspondant aux cellules situées au delà du ZHD actuel (à 116 kilomètres de A) vers la côte. Pour expliquer ceci on peut considérer que nous avons utilisé dans notre modèle, pour le système aquifère captif de Dilwyn, des valeurs de perméabilité plus élevées que dans la réalité. Ceci se

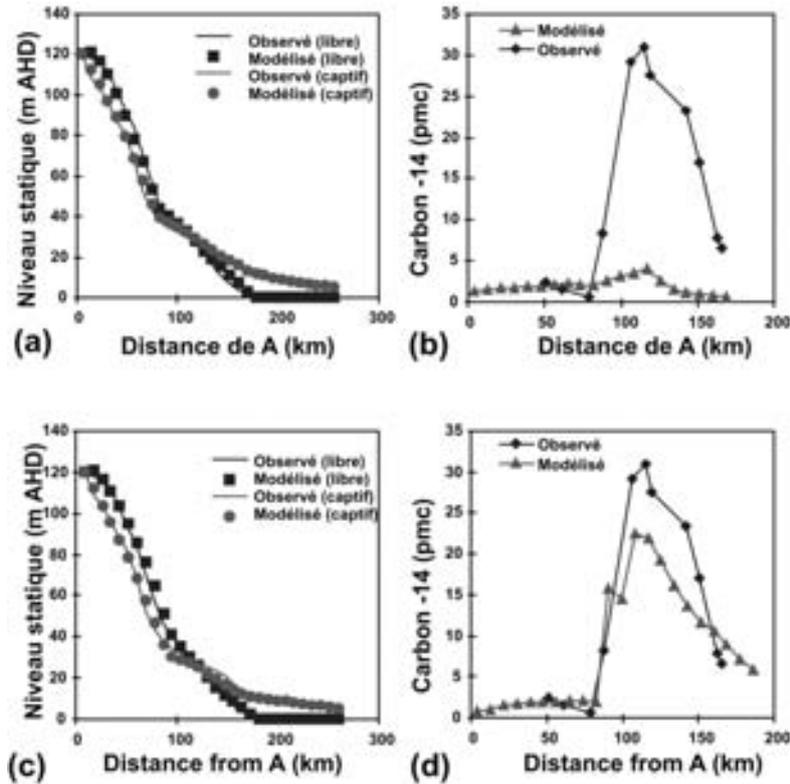


Fig. 3.10. (a, b) Niveaux statiques et distribution du radiocarbonate observés et modélisés pour l'aquifère captif de Dilwyn en utilisant le modèle initial MODFLOW. (c, d) Niveaux statiques et distribution du radiocarbonate observés et modélisés pour l'aquifère captif de Dilwyn en utilisant le modèle final MODFLOW.

traduit par des taux d'écoulement modélisés plus importants et donc par des concentrations de radiocarbonate modélisées qui décroissent moins rapidement. Un travail antérieur [48] a suggéré que le système captif recevait peut être par un phénomène de drainance ascendante des eaux relativement plus anciennes issues d'un aquifère sous-jacent du Crétacé, dans la zone proche de la côte. Ceci se traduirait par des activités ^{14}C mesurées plus faibles que celles modélisées, comme cela a été observé.

L'utilisation de l'approche combinée hydraulique/ traceur de l'environnement dans le bassin d'Otway a permis de faire des estimations sensiblement différentes des perméabilités utilisées au début et à la fin des calages de MODFLOW, particulièrement en ce qui concerne la perméabilité verticale entre les aquifères (Fig. 3.10). Les taux d'écoulement souterrain et de mélange entre les aquifères, obtenus à partir du modèle final sont en conséquence plus réalistes que ceux calculés à partir du modèle initial. Par exemple, la drainan-

ce de l'aquifère libre de Gambier vers l'aquifère captif de Dilwyn était estimée inférieure à 1 mm/a le long du transect A-A' avec le modèle initial, alors qu'avec le modèle final, l'ordre de grandeur de la drainance se situait entre 2 et 9 mm/a. Les dernières estimations des taux de drainance sont voisines (1 mm/a) des estimations initiales pour les zones situées vers le ZHD, où les différences de charge, et par conséquent la possibilité de drainance entre les aquifères, doivent être plus faibles [49].

Une des difficultés majeures rencontrées lorsque le modèle CMC a été appliqué en mode transitoire sur 27 000 ans, était le manque d'information concernant les fonctions d'entrée du traceur. Le ^{14}C a été considéré comme le traceur le plus adapté pour les applications à l'échelle régionale car ses variations de concentration dans l'atmosphère ont probablement été plus globales que pour la plupart des autres traceurs environnementaux.

3.4. MODÈLE A CELLULES DE MELANGE POUR LA SIMULATION DU TRANSPORT DES ISOTOPES DE L'ENVIRONNEMENT

3.4.1. INTRODUCTION

La méthode des cellules de mélange est la solution la plus simple pour l'équation de transport par advection. La méthode est basée sur la discrétisation du domaine d'écoulement en un nombre fini de cellules (compartiments) (Fig. 3.11) dans lesquels un mélange parfait du traceur se fait pendant des intervalles de temps discrétisés.

Dans des conditions de mélange total pour chaque cellule, les équations récursives pour chaque traceur et pour un intervalle de temps Δt peuvent être représentées par:

$$\begin{aligned} \text{Masse de traceur } (t) &= \text{Masse de traceur } (t - \Delta t) \\ &+ \text{Flux de masse entrant}(t) - \text{Flux de masse} \\ &\text{sortant } (t) \end{aligned}$$

L'équation ci-dessus représente la masse du traceur à chaque pas de temps en fonction des flux de masse entrant et sortant. Cette méthode a été largement utilisée pour simuler le transport d'isotopes et de substances chimiques réactives [9, 11, 14, 17].

L'équation partielle différentielle représentant le transport par advection (en négligeant la dispersion, la diffusion, l'adsorption, les réactions et les dégradations) peut être exprimée par:

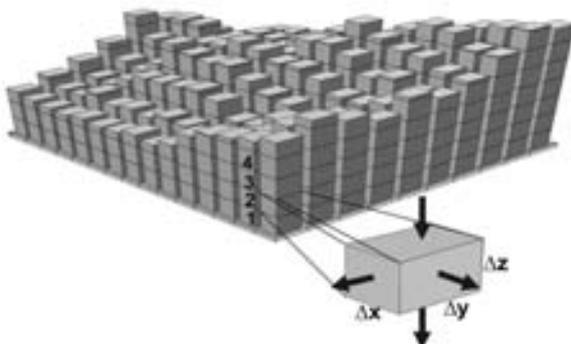


Fig. 3.11. Représentation du système hydrogéologique par des cellules volumétriques interconnectées.

$$n \frac{\partial C}{\partial t} = - \left(\frac{\partial(q_x C_x)}{\partial x} + \frac{\partial(q_y C_y)}{\partial y} + \frac{\partial(q_z C_z)}{\partial z} \right) \quad (3.14)$$

où C est la concentration du soluté (M/L^3), t le temps (T), n la porosité efficace, et q le débit spécifique dans la direction des x, y, z croissant (L/T). L'apport et la sortie peuvent aussi être intégrés dans l'équation. La solution de cette équation partielle différentielle à trois dimensions (3-D) peut être obtenue par de nombreux modèles numériques basés sur les méthodes Eulérienne ou Lagrangienne. Avec l'approche Eulérienne l'équation de transport est résolue avec un maillage fixé comme pour les méthodes en différences finies (DF) et éléments finis (EF). La taille du maillage et les pas de temps doivent être suffisamment petits afin d'éviter la dispersion numérique et les oscillations. Avec la méthode Lagrangienne l'équation est résolue soit avec un maillage variable soit avec des coordonnées variables dans un maillage fixe avec un repérage des particules. Cette méthode n'est pas affectée par la dispersion numérique.

Dans un domaine d'écoulement continu, l'algorithme de la cellule de mélange est une approximation, en différences finies rétrogrades, implicite ou explicite, du terme représentant l'advection dans l'équation de transport de masse [50]. L'équation 1-D de transport de masse par advection peut être exprimée par:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{q_x}{n} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.15)$$

où $C = C(x, t)$ est la concentration et (q_x/n) la vitesse moyenne des eaux souterraines. Le terme de cette équation représentant l'advection peut être approché par la formule en différence finie suivante:

$$C_i^{t+\Delta t} = C_i^t + \frac{q_x \Delta t}{n \Delta x} (C_{i-1}^t - C_i^t) \quad (3.16)$$

où $(q_x \Delta t / n \Delta x)$ est le nombre de Courant qui devrait être inférieur à 1 pour rendre compte de la stabilité de la solution en différence finie. Cette formule fournit une solution identique à la solution analytique de l'équation de transport de masse par advection [14].

L'Eq. 3.14, pour chaque cellule dite (i,j,k) , peut être approchée par les valeurs des concentrations au niveau de la limite des cellules adjacentes par:

$$\begin{aligned} & n \frac{C_{i,j,k}^{t+\Delta t} - C_{i,j,k}^t}{\Delta t} \\ &= - \frac{q_{i,j+1/2,k} C_{i,j+1/2,k} - q_{i,j-1/2,k} C_{i,j-1/2,k}}{\Delta x_j} \\ & \quad - \frac{q_{i+1/2,j,k} C_{i+1/2,j,k} - q_{i-1/2,j,k} C_{i-1/2,j,k}}{\Delta y_i} \\ & \quad - \frac{q_{i,j,k+1/2} C_{i,j,k+1/2} - q_{i,j,k-1/2} C_{i,j,k-1/2}}{\Delta z_k} \end{aligned} \quad (3.17)$$

où Δx_j , Δy_i , Δz_k sont les dimensions des cellules, et $j+1/2$, $i+1/2$, et $k+1/2$ indiquent les interfaces des cellules perpendiculaires aux directions x, y, z (Fig. 3.12). La concentration à l'interface de la cellule entre deux nœuds voisins suivant une direction particulière est considérée égale à la concentration au niveau du nœud amont suivant la même direction [51, 52]. Cette approche est appelée le système amont pondéré et fournit des solutions non affectées par l'oscillation:

$$C_{i,j-1/2,k} = \begin{cases} C_{i,j-1,k} & \text{if } q_{i,j-1/2,k} > 0 \\ C_{i,j,k} & \text{if } q_{i,j-1/2,k} < 0 \end{cases} \quad (3.18)$$

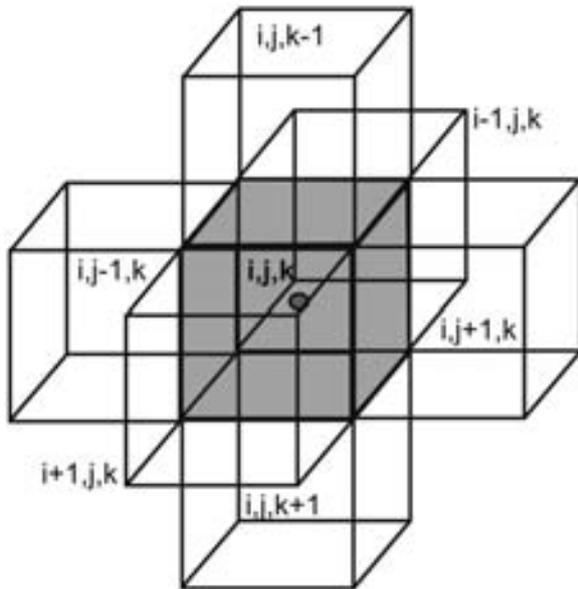


Fig. 3.12. Une cellule (i,j,k) et les indices des cellules adjacentes.

L'équation 3.17 représente l'équation 3-D récursive pour chaque cellule du domaine d'écoulement en prenant en compte la masse de traceur dans la cellule et les flux de masse entrant et sortant. Puisque l'algorithme de la cellule de mélange est une approximation, en différences finies aval implicite ou explicite, du terme représentant l'advection dans l'équation de transport de masse, l'équation 3.17 peut être considérée comme une forme explicite si les termes représentant la concentration, du côté droit de l'équation, représentent le début du pas de temps (t) ou comme une forme implicite si ces termes représentent la fin du pas de temps ($t + \Delta t$). La forme explicite de l'équation peut être résolue directement pour $C(t + \Delta t)_{i,j,k}$. La forme implicite nécessite les solutions simultanées de l'équation pour tous les nœuds et fait intervenir une résolution matricielle.

La solution de l'équation 3.17 implique de connaître les débits spécifiques entrant et sortant entre la cellule i,j,k et les cellules environnantes. Lors des premières applications de la méthode des cellules de mélange au transport isotopique, l'écoulement était supposé permanent, de telle sorte que les taux d'écoulement entrant et sortant étaient égaux et qu'il n'y avait pas de variations de volume d'eau dans la cellule [17]. Pour des régimes d'écoulement non permanent, des modèles numériques d'écoulement souterrain tel que MODFLOW [37] peuvent calculer les taux d'écoulement cellule par cellule.

Les modèles d'écoulement souterrain nécessitent généralement une représentation continue du domaine d'écoulement en ce qui concerne les paramètres hydrauliques (K , T , S). Dans certains cas, il est difficile d'obtenir tous les paramètres nécessaires aux modèles numériques hydrogéologiques. De plus, dans un système aquifère karstique, de tels modèles ne peuvent pas être utilisés à cause de la discontinuité du système d'écoulement. Dans de tels cas les termes représentant l'écoulement peuvent être calculés par la technique de l'écoulement orienté, basée sur la théorie du réservoir linéaire [53].

Cette technique utilise l'équation de bilan hydrologique du réservoir. Chaque cellule du modèle représente un réservoir linéaire ou non dans lequel la relation entre l'emmagasinement (S) et le débit sortant (Q) est donnée par:

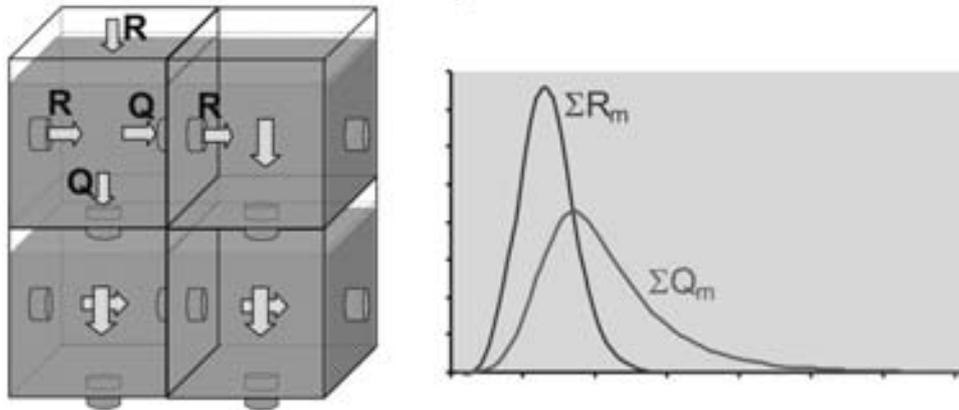


Fig. 3.13. Transmission de la recharge à la vidange à travers des réservoirs interconnectés.

$$S = KQ^n \quad (3.19)$$

où K et n représentent les constantes pour le processus physique. Le bilan hydrologique ou la conservation de masse au cours d'un intervalle de temps Δt peuvent être exprimés pour chaque cellule par :

Apport Total – Sortie Totale = Changement de stock ou :

$$R(t) - Q(t) = \frac{dS}{dt} \quad (3.20)$$

Cette relation peut être réajustée pour un entrant (R) dans le réservoir linéaire ($n = 1$) en continuité :

$$K + \frac{dQ}{dt} = R \quad (3.21)$$

L'écoulement entre les cellules est alors exprimé par l'équation suivante :

$$Q_t = e^{-\frac{\Delta T}{K}} Q_{t-\Delta t} + \left[1 - \frac{K}{\Delta T} \left(1 - e^{-\frac{\Delta T}{K}} \right) \right] R_t + \left[\frac{K}{\Delta T} \left(1 - e^{-\frac{\Delta T}{K}} \right) - e^{-\frac{\Delta T}{K}} \right] R_{t-\Delta t} \quad (3.22)$$

L'équation 3.22 est la forme discrète de l'équation de l'écoulement orienté représentant l'écoulement sortant (Q_t) du réservoir au temps t en fonction de l'écoulement sortant précédent ($Q_{t-\Delta t}$), les taux de recharge actuel (R_t), et précédent ($R_{t-\Delta t}$) (Fig. 3.13). Le paramètre K est la constante d'em-

magasinement qui a la dimension d'un temps. En l'absence de recharge, l'équation devient l'expression (bien connue) de Maillet relative aux courbes de tarissement.

3.4.2. MODÈLE D'ÉCOULEMENT A CELLULES DE MELANGE ET DYNAMIQUE DE TRANSPORT DANS LES SYSTÈMES AQUIFÈRES KARSTIQUES

On développe un modèle conceptuel distribué pour analyser les écoulements souterrains et la dynamique du transport dans les systèmes aquifères karstiques à grande échelle, en utilisant l'approche à cellules de mélange et l'apport des analyses de terrain. Le modèle est développé pour des systèmes aquifères pour lesquels la connaissance des caractéristiques d'écoulement et de transport est limitée. Le système aquifère est discrétisé en un nombre fini de cellules en trois dimensions, et le processus de transport est simulé par l'approche à cellules de mélange tandis que les processus d'écoulement de surface et de subsurface sont simulés par écoulement orienté. Les caractéristiques particulières comme la distribution de la recharge, les propriétés capacitives et conductrices du milieu karstique sont prises en compte dans la dynamique de l'écoulement.

Les modèles d'écoulement souterrain sont généralement utilisés pour la prévision des conséquences d'une action donnée sur le système d'écoulement. Dans les cas complexes, les modèles peuvent être utilisés comme des outils d'explication

tés perméables (actives). Il n'y a pas d'infiltration ou de circulation souterraine dans les cellules codées négativement; à la place, des écoulements de surface se produisent en fonction de la pente et de l'aspect du terrain dans ces cellules. Le «GéoCode» est une matrice en 3-D qui est considérée pour chaque couche comme un entrant dans le modèle. La disparition plus en profondeur de la lithologie qui affleure peut être estimée en considérant la profondeur de la cellule/couche ainsi que l'épaisseur, le pendage et la reconnaissance géologique.

Les caractéristiques structurales (failles, plis, et linéaments) sont définies par leurs directions. Les directions sont limitées à huit: Nord, Nord-Est, Est, Sud-Est, Sud, Sud-Ouest, Ouest, et Nord-Ouest. On attribue aux cellules le code («StrCode») pour les caractéristiques structurales. Si aucun événement structural ne concerne la cellule, le code «StrCode» de la cellule a une valeur nulle. Les valeurs du code «StrCode» vont de 1 à 8 (N, NE, E, SE, S, SO, W, NO) ce qui représente les directions d'écoulement liées à la structure.

La localisation des exutoires et des sources est exprimée par des codes similaires («SnkCode» et «SprCode»). On attribue la valeur 1 aux cellules comportant un exutoire/source, tandis que toutes les autres ont une valeur nulle.

La pente du terrain constitue la pente de chaque intersection de maille à la surface et est notée en degré, de -90 (descente verticale) à 90 (montée verticale).

Pour un point particulier de la surface, la pente terrain correspond à la ligne de plus grande pente, montant ou descendant, au niveau de ce point, de sorte que la direction du gradient à la surface puisse changer.

La représentation du terrain correspond à la direction de la ligne de plus grande pente à chaque noeud du maillage. C'est la direction que prendrait l'écoulement ou l'angle qui est parfaitement perpendiculaire avec les lignes délimitant la surface. Les valeurs qui caractérisent la forme du terrain sont calculées en azimut, avec 0 degré indiquant le Nord, et 90 degrés l'Est. Dans le cas du calcul de l'écoulement de surface, la direction est exprimée suivant l'une des huit directions principales: N (337,5°-22,5°), NE (22,5°-67,5°), E (67,5°-112,5°), SE (112,5°-157,5°), S (157,5°-

202,5°), SO (202,5°-247,5°), O (247,5°-292,5°), et NO (292,5°-337,5°).

3.4.2.2. Modèle hydrologique

Le modèle est conçu pour simuler les circulations de l'eau de surface et de l'eau souterraine dans le milieu karstique. Comme nous l'avons dit précédemment le terrain est décrit sous les angles topographique, géologique, et morphologique. Le système hydrologique est défini en fonction des épisodes de recharge, de stockage, et de vidange. Le modèle prend en compte les précipitations et l'évaporation, l'infiltration, les écoulements de surface, la rétention de surface, la percolation, l'emmagasinement de l'eau souterraine, et les processus d'écoulement. Le bilan hydrologique est établi pour chaque cellule à chaque pas de temps en considérant la recharge due aux précipitations, l'infiltration, la percolation, l'évapotranspiration, l'écoulement de surface, la rétention de surface, et l'écoulement souterrain. Dans le modèle, le pas de temps sélectionné est le jour, mais d'autres pas de temps plus courts sont aussi possibles. La structure générale du modèle d'écoulement est représentée sur la figure 3.15.

Les précipitations observées dans les stations météorologiques sont considérées comme la source de recharge de l'aire du modèle. Les stations sont

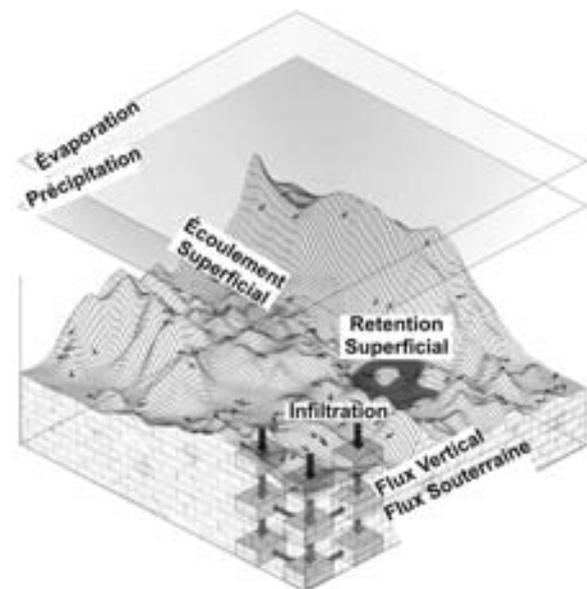


Fig. 3.15. Structure du modèle représentant les processus d'écoulement et de transport dans le karst.

identifiées par leurs coordonnées topographiques dans le modèle. Ce dernier vérifie les enregistrements pluviométriques au niveau des stations à chaque pas de temps pendant la simulation pour savoir si des événements pluvieux ponctuels sont enregistrés pendant ces pas de temps. A chaque pas de temps, si un événement pluvieux est enregistré dans une ou plusieurs stations de l'aire du modèle, les valeurs sont interpolées à l'ensemble des cellules. L'évapotranspiration potentielle est aussi prise en compte dans le modèle au niveau de sites d'observation, et extrapolée sur l'ensemble de l'aire du modèle. La recharge nette correspond au surplus de pluie après évapotranspiration. Dans le cas où l'évapotranspiration est supérieure aux précipitations totales, le déficit est comblé par prélèvement sur le stock de surface (s'il existe).

L'infiltration a lieu au niveau des unités géologiques perméables identifiées par une valeur de «Géocode» positive. Les sources d'infiltration sont les surplus de pluies, l'ensemble des eaux provenant de cellules amont sous forme d'écoulement de surface, et la réserve de surface de la cellule correspondant au pas de temps précédent. Dans le modèle l'infiltration est simulée soit comme un processus concentré soit comme un processus diffus. Si la cellule correspond à une cavité, toute l'eau de la recharge va s'infiltrer vers la couche supérieure dans un intervalle de temps particulier sous forme de recharge ponctuelle/concentrée, et la réserve de surface sera nulle. En l'absence de cavité, il y aura de l'infiltration Hortonienne pour une recharge diffuse.

Les écoulements de surface peuvent avoir lieu aussi bien dans les cellules géocodées positives que négatives lorsque la réserve de surface est disponible. Un «Géocodage» négatif veut dire que l'unité géologique ne permet pas à l'eau de s'infiltrer, ce qui signifie que toute l'eau va s'écouler en surface. Dans les cellules géocodées positivement, il y a de l'écoulement en surface si de l'eau est encore disponible après la phase d'infiltration dans le pas de temps considéré. L'eau en surface peut correspondre à l'excédent après l'infiltration, mais peut aussi provenir des cellules amont. La direction de l'écoulement de surface dépend de la valeur de forme de la cellule. L'eau peut s'écouler vers l'une des huit cellules voisines suivant la direction imposée par cette valeur. L'écoulement de surface par unité de largeur de

la cellule est calculé par l'équation déplacement donnée ci-dessous.

Pour un pas de temps donné, le volume d'eau restant après que tous les processus hydrologiques aient eu lieu est appelé réserve de surface, et est calculé pour chaque pas de temps par l'équation bilan:

$$Sstor = Sstor(t - \Delta t) + P(t) + OFlowUp(t) - Et(t) - I(t) - OFlowDown(t)$$

L'écoulement de surface provenant des cellules amont ($OFlowUp(t)$), les précipitations ($P(t)$) et la réserve de surface du pas de temps précédent ($Sstor(t - \Delta t)$) représentent les gains de l'équation bilan, tandis que l'évapotranspiration ($Et(t)$), l'infiltration ($I(t)$), et les écoulements de surface vers les cellules aval ($OFlowDown(t)$) représentent les pertes au niveau de la surface du terrain.

Le processus d'écoulement de cellule en cellule est simulé par l'équation 3.22. L'écoulement entre les cellules en fonction du temps dépend de la constante de stockage (K), qui représente le temps de renouvellement du réservoir. Chaque cellule peut être alimentée ou drainée par les six cellules voisines. La répartition de l'écoulement entre les cellules voisines est estimée par le gradient volumétrique entre les cellules. Le modèle calcule les volumes des cellules voisines et les compare à celui de la cellule considérée. Si les volumes des cellules voisines sont inférieurs à celui de la cellule considérée, la répartition de l'écoulement au niveau de la cellule est estimée à partir du pourcentage que représente l'ensemble des gradients avec les cellules voisines. Il n'y a pas d'écoulement vers les cellules dont le volume d'eau est supérieur à celui de la cellule considérée, ainsi que vers les cellules qui ont atteint leur volume maximal.

La porosité de la cellule est un facteur important pour définir les trajectoires d'écoulement dans le karst. S'il existe dans la cellule une cavité, un conduit, ou d'autres caractéristiques similaires de porosité secondaire, il se peut que la porosité atteigne 100%. Toute valeur connue de porosité secondaire risque d'affecter la représentativité du modèle.

Le modèle prévoit un mouvement des eaux souterraines descendant, au niveau de la cellule la plus basse vers l'extérieur de la zone du modèle, mais

ne prévoit pas le mouvement inverse. La libération d'eau de la zone du modèle vers l'extérieur peut être interprétée comme une circulation profonde, ou stockage inactif dans la région modélisée. Pour simuler les relations avec les aquifères voisins, les cellules externes prennent en compte une recharge sous forme d'un flux imposé au niveau des limites horizontales du modèle.

Le modèle d'écoulement génère les hydrographes de débit des cellules représentant les sources intéressantes. Les paramètres de calage sont la constante d'emmagasinement (K) et la constante d'infiltration.

3.4.2.3. Modèle de transport

L'écoulement souterrain dans le karst est simulé par la technique de l'écoulement orienté, tandis que le processus de transport est simulé par l'approche à cellules de mélange. Le modèle est conçu pour simuler les distributions spatiales et temporelles pour un nombre de traceurs allant jusqu'à cinq (isotopes, chlorofluorocarbones, conductivité électrique, chlorure, etc.) conservatifs (non-réactifs) dans les eaux souterraines. Le modèle ne simule que le transport par advection et ne prend pas en compte les processus de dispersion et de diffusion. Le processus de transport est simulé à partir de l'Eq 3.17 sous sa forme explicite:

$$C_{i,j,k}^{t+\Delta t} = C_{i,j,k}^t + \frac{\Delta t}{n} \left[\begin{array}{c} \frac{q_{i,j+1/2,k}^{t+\Delta t} C_{i,j+1/2,k}^t - q_{i,j-1/2,k}^{t+\Delta t} C_{i,j-1/2,k}^t}{\Delta x_j} \\ \frac{q_{i+1/2,j,k}^{t+\Delta t} C_{i+1/2,j,k}^t - q_{i-1/2,j,k}^{t+\Delta t} C_{i-1/2,j,k}^t}{\Delta y_i} \\ \frac{q_{i,j,k+1/2}^{t+\Delta t} C_{i,j,k+1/2}^t - q_{i,j,k-1/2}^{t+\Delta t} C_{i,j,k-1/2}^t}{\Delta z_k} \end{array} \right] \quad (3.23)$$

Cette forme explicite de l'équation peut être résolue directement pour $C(t + \Delta t)_{i,j,k}$. La valeur de la concentration est calculée pour chaque cellule à chaque pas de temps et le modèle produit des graphes de concentrations en fonction du temps pour des cellules déterminées.

La formule explicite de l'équation de transport par advection (Eq. 3.23) est affectée par de la dispersion numérique due à l'erreur de troncature de l'équation partielle différentielle de transport (Eq. 3.14). L'utilisation d'un maillage fin et de

pas de temps plus courts permet de minimiser cette dispersion numérique. Les pas de temps du transport devraient être:

$$\Delta t \leq \frac{1}{\frac{q_x}{\Delta x} + \frac{q_y}{\Delta y} + \frac{q_z}{\Delta z}} \quad (3.24)$$

L'espacement du maillage et les intervalles de temps du modèle sont déterminés par l'utilisateur au début de la simulation et les composantes de débit spécifique sont calculées en fonction de ces intervalles prédéterminés. Les pas de temps pour le transport sont alors estimés par le modèle suivant l'équation 3.24 pour chaque pas de temps du modèle. En fonction de la taille du maillage et de la vitesse des eaux souterraines, le nombre de pas de temps de transport risque d'augmenter considérablement.

3.4.3. CONCLUSIONS

L'approche par cellules de mélange associée à la technique d'écoulement orienté est utilisée pour la simulation de la dynamique de transport et de l'écoulement des eaux souterraines de systèmes aquifères karstiques à grande échelle. Le modèle est développé de manière à être compatible avec une structure de traitement des données de type SIG. La configuration des cellules, le système géologique et hydrogéologique et les épisodes de recharge et de vidange sont tous représentés par des données spatialisées. Ceci facilitera l'association future du modèle à un SIG.

Des modèles à compartiments discrétisés comme ceux proposés par [9, 11, 14, 17] sont les travaux préliminaires sur la modélisation à paramètres distribués des isotopes de l'environnement. Ces études ont fourni les temps de renouvellement et le volume dynamique de compartiments représentant des parties de système aquifère, en calant la teneur isotopique ainsi que le taux d'écoulement au niveau de l'unique exutoire du système. Le modèle proposé dans cette étude diffère de ces travaux initiaux par le fait qu'il donne les teneurs isotopiques à la sortie et les taux d'écoulement pour chaque cellule du système et permet une estimation des variables de calage au niveau de plusieurs exutoires (sources, puits, etc.). La structure du modèle est similaire à celle des modèles d'écoulement en différences finies comme MODFLOW

[37] en ce qui concerne la conception du maillage et la structure discrétisée des équations d'écoulement et de transport. Comme dans les modèles déterministes d'écoulement souterrain et de transport, le modèle implique d'avoir un grand nombre de données pour définir l'ensemble des paramètres en chaque nœuds du maillage, et il est fondamentalement impossible d'obtenir une unique solution, c'est pourquoi les paramètres et les variables obtenus à partir du modèle ne constituent pas les valeurs réelles et uniques représentatives du système physique. Il ne s'agit que de valeurs approximatives obtenues à partir d'une connaissance limitée du système. La connaissance de la distribution spatiale et temporelle des données entrantes (recharge, concentration), ne sera peut-être pas satisfaisante et dépend de la taille et de la complexité du système aquifère. Par conséquent, le calage du modèle n'abouti pas forcément à une concordance parfaite avec les données observées. Cependant, une bonne représentation des distributions de débit et de concentration devrait être atteinte au niveau de l'ensemble des points d'observation. Le calage peut également être affecté par l'utilisation de plusieurs variables de transport (les isotopes, les CFC, les variables hydrochimiques, etc.) ainsi que par la prise en compte de plusieurs exutoires du système.

Le programme du modèle et la base de données des échantillons peuvent être demandé auprès de l'auteur à tezcan@hacettepe.edu.tr.

3.5. RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Les trois modèles décrits précédemment montrent l'utilité et le niveau de sophistication des modèles à compartiments ou à cellules de mélange. Dans ce paragraphe nous allons résumer les résultats et discuter de l'avenir de cette approche.

Le modèle à compartiments de Campana est le plus facile d'utilisation, mais il prend en compte moins de contraintes que les autres modèles. Il peut être utilisé comme un modèle «autonome» ou couplé avec un modèle d'écoulement. Son succès dépend largement des compétences du modélisateur et de sa bonne connaissance de la zone à modéliser. Le modèle peut s'appliquer dans une zone où il y a peu de données, avec l'idée d'orienter la collecte des données futures et les travaux de construction d'un modèle. De façon évidente,

le modèle est amélioré et offre une base physique moins fragile lorsqu'on utilise un algorithme relatif à un réservoir linéaire pour calculer les débits entre les cellules; mais on peut également utiliser des équations de type Darcy. Adar et ses collègues ont utilisé une telle approche ainsi que de la programmation linéaire et non linéaire pour contraindre encore plus les modèles à compartiments. Le modèle de Campana a l'avantage de calculer les distributions des âges et des temps de résidence, bien que ces calculs doivent être étendus aux écoulements transitoires.

L'approche d'Harrington montre l'un des points forts du modèle à compartiments — l'approche qui utilise les isotopes environnementaux: sa capacité à contraindre les modèles à base physique, de l'écoulement souterrain. Cependant, en effectuant des simulations en régime transitoire sur des milliers d'années, le modélisateur peut avoir des difficultés concernant l'estimation du signal d'entrée en ^{14}C durant cette période de temps. Ceci ajoute aux résultats des incertitudes supplémentaires. Les mêmes problèmes se présentent si on utilise d'autres isotopes environnementaux. Les prochaines étapes pour l'approche d'Harrington sont, une simulation en trois dimensions et l'utilisation d'autres isotopes environnementaux (pourquoi pas en les associant).

Le modèle de Tezcan est un modèle hautement performant et fortement intégrateur, car il combine l'approche à cellules de mélange pour le transport, avec la théorie du réservoir linéaire pour l'écoulement, les processus de sub-surface (infiltration, ruissellement, etc.), et les analyses de terrain, le tout dans une structure de type SIG. Le modèle de Tezcan est particulièrement adapté aux aquifères de type karst ou de roches fissurées, pour lesquels la loi de Darcy ne s'applique généralement pas et les approches basées sur le REV sont discutables. La prochaine étape pour un tel modèle sera une approche totalement fondée sur le SIG.

Les prochains efforts de recherche devront se porter sur les points suivants:

- (1) Une investigation continue de l'approche réservoir linéaire et non linéaire pour traiter les effets transitoires

IMPACT ANTHROPIQUE SUR LES SYSTEMES HYDROGÉOLOGIQUES

- (2) Des contraintes plus importantes au niveau de l'estimation des paramètres dans le modèle de Campana
- (3) Le développement d'équivalents transitoires aux distributions des temps de résidence en régime permanent
- (4) Des applications plus poussées de l'approche d'Harrington, concernant l'extension à trois dimensions et l'utilisation de traceurs environnementaux multiples
- (5) Une étude sur l'utilité des modèles à compartiments pour les recherches en paléoclimatologie et paléohydrologie
- (6) L'utilisation des modèles à compartiments comme modèles de transport de contaminant
- (7) Le couplage des modèles géochimique et à compartiments
- (8) La mise à disposition de logiciels conviviaux.

References

- [1] ADAR, E.M., NEUMAN, S.P., "The use of environmental tracers (isotopes and hydrochemistry) for quantification of natural recharge and flow components in arid basins", Proc. 5th International Symposium on Underground Tracing, Athens, Greece (1986) 235–253.
- [2] ADAR, E.M., NEUMAN, S.P., Estimation of spatial recharge distribution using environmental isotopes and hydrochemical data; II: Application to Aravaipa Valley in Southern Arizona, Etats-Unis, *J. Hydrol.*, **97** (1988) 297–302.
- [3] ADAR, E.M., NEUMAN, S.P., WOOLHISER, D.A., Estimation of spatial recharge distribution using environmental isotopes and hydrochemical data; I: Mathematical model and application to synthetic data, *J. Hydrol.* **97** (1988) 251–277.
- [4] ADAR, E., SOREK, S., Multi-compartmental modeling for aquifer parameter estimation using natural tracers in non-steady flow, *Adv. Water Resour.* **12** (1989) 84–89.
- [5] ADAR, E., SOREK, S., "Numerical method for aquifer parameter estimation utilizing environmental tracers in a transient flow system: MODEL CARE 90", Proc. Intern. Conf. on Calibration and Reliability in Groundwater Modeling (KOVER, K., ED.), The Hague, Holland, IAHS Publ. No. 195 (1990) 135–148.
- [6] CAMPANA, M.E., Finite-state models of transport phenomena in hydrologic systems, Ph.D. dissertation, University of Arizona, Tucson (1975) 252 pp.
- [7] CAMPANA, M.E., Generation of ground-water age distributions, *Ground Water* **25** 1 (1987) 51–58.
- [8] CAMPANA, M.E., SIMPSON, E.S., Groundwater residence times and recharge rates using a discrete state compartment model and C-14 data, *J. Hydrol.* **72** (1984) 171–185.
- [9] CAMPANA, M.E., MAHIN, D.A., Model-derived estimates of groundwater mean ages, recharge rates, effective porosities and storage in a limestone aquifer, *J. Hydrol.* **76** (1985) 247–264.
- [10] KIRK, S.T., CAMPANA, M.E., A deuterium-calibrated groundwater flow model of a regional carbonate-alluvial system, *J. Hydrol.* **119** (1990) 357–388.
- [11] YURTSEVER, Y., PAYNE, B.R., "A digital simulation approach for a tracer case in hydrological system (multi-compartmental mathematical model)", Proc. Intern. Conf. on Finite Elements in Water Resources, London (1978).
- [12] YURTSEVER, Y., PAYNE, B.R., "Time-variant linear compartmental model approach to study flow dynamics of a karstic groundwater system by the aid of environmental tritium (a case study of south-eastern karst area in Turkey)", Proc. Symp. on Karst Water Resources, Ankara-Antalya, July 1985, IAHS Pub. No. 161 (1985) 545–561.
- [13] YURTSEVER, Y., PAYNE, B.R., "Mathematical models based on compartmental simulation approach for quantitative interpretation of tracer data in hydrological systems", Proc. 5th Intern. Symp. on Underground Water Tracing, Inst. Geol. and Min. Explor., Athens, Greece (1986) 341–353.
- [14] VAN OMMEN, H.C., The "mixing-cell" concept applied to transport of non-reactive and reactive components in soils and groundwater, *J. Hydrol.* **78** (1985) 201–213.
- [15] RAO, B., HATHAWAY, D., A three-dimensional mixing-cell solute transport model and its application, *Ground Water*, **27** 4 (1989) 509–516.
- [16] HARRINGTON, G.A., WALKER, G.R., LOVE, A.J., NARAYAN, K.A., A compartmental mixing-cell approach for quantitative assessment of groundwater dynamics in the Otway Basin, South Australia, *J. Hydrol.* **214** (1999) 49–63.
- [17] SIMPSON, E.S., DUCKSTEIN, L., "Finite-state mixing-cell models", *Karst Hydrology and Water Resources*, Vol. 2 (YEVJEVICH, V., Ed.), Water Resources Publications, Ft. Collins, CO (1976) 489–512.
- [18] CAMPANA, M.E., BYER, R.M., A conceptual evaluation of regional groundwater flow, southern Nevada-California, Etats-Unis, *Environ. Engin. Geosci.* **II** 4 (1996) 465–478.
- [19] DOOGE, J.C.I., The routing of groundwater recharge through typical elements of linear storage, Publ. 52, General Assembly of Helsinki, Intern. Assn. of Sci. Hydrology **2** (1960) 286–300.
- [20] DOOGE, J.C.I., Linear theory of hydrologic systems., Technical Bulletin 1468, U.S. Dept. of Agriculture (1973) 327 pp.
- [21] MANDEVILLE, A.N., O'DONNELL, T., Introduction of time variance to linear conceptual catchment models, *Water Resour. Res.* **9** 2 (1973) 298–310.

- [22] CAMPANA, M.E., “Compartment model simulation of ground-water flow systems”, Use of Isotopes for Analyses of Flow and Transport Dynamics in Groundwater Systems, Results of a co-ordinated research project 1996–1999, IAEA, Vienna (2002) CD-ROM.
- [23] FEENEY, T.A., CAMPANA, M.E., JACOBSON, R.L., A deuterium-calibrated groundwater flow model of western Nevada Test Site and vicinity, Water Resources Center, Desert Research Institute, Reno, Nevada, Publ. No. 45057 (1987) 46 pp.
- [24] SADLER, W.R., A deuterium-calibrated discrete-state compartment model of regional groundwater flow, Nevada Test site and vicinity, M.S. thesis, University of Nevada, Reno (1990) 249 pp.
- [25] WINOGRAD, I.J., THORDARSON, W., Hydrogeologic and hydrochemical framework, south-central Great Basin, Nevada-California, with special reference to the Nevada Test Site, U.S.Geol. Surv. Profess. Paper 712-C (1975) 92 pp.
- [26] MIFFLIN, M.D., HESS, J.W., Regional carbonate flow systems in Nevada, *J. Hydrol.* **43** (1979) 217–237.
- [27] BURBEY, T.J., PRUDIC, D.E., 1991. Conceptual evaluation of regional ground-water flow in the carbonate-rock province of the Great Basin, Nevada, Utah, and adjacent states. U.S.Geol. Surv. Profess. Paper 1409-D: pp 84.
- [28] PLUME, R.W., Hydrogeologic framework of the Great Basin region of Nevada, Utah, and adjacent states. U.S.Geol. Surv. Profess. Paper 1409-B (1996) 64 pp.
- [29] RUSH, F.E., Regional groundwater systems in the Nevada Test Site area, Nye, Lincoln, and Clark Counties, Nevada, Nevada Dep. of Conservation and Natural Resources, Ground Water Resource Reconnaissance Series Rep. 54 (1970) 25 pp.
- [30] WALKER, G.E., EAKIN, T.E., Geology and groundwater of Amargosa Desert, Nevada-California, Nevada Dep. of Conservation and Natural Resources, Ground Water Resource Reconnaissance Series Rep. 14 (1963) 45 pp.
- [31] MALMBERG, G.T., EAKIN, T.E., Ground-water appraisal of Sarcobatus Flat and Oasis Valley, Nye and Esmeralda Counties, Nevada, Nevada Dep. of Conservation and Natural Resources, Ground Water Resource Reconnaissance Series Report 10 (1962) 39 pp.
- [32] WHITE, A.F., CHUMA, N.J., Carbon and isotopic mass balance of Oasis Valley-Fortymile Canyon groundwater basin, southern Nevada, *Water Resour. Res.* **23** 4 (1987) 571–582.
- [33] WINOGRAD, I.J., PEARSON, F.J. Major carbon-14 anomaly in a regional carbonate aquifer: possible evidence for megascale channeling, south central Great Basin, *Water Resour. Res.* **12** 6 (1976) 1125–1143.
- [34] RICE, W.A., Preliminary two-dimensional regional hydrologic model of the Nevada Test Site and vicinity, Sandia National Laboratories, Albuquerque, New Mexico, Report SAND 83-7466 (1984) 44 pp.
- [35] WADDELL, R.K., Two-dimensional, steady-state model of groundwater flow, Nevada Test Site and vicinity, Nevada-California, U.S.Geol. Surv.-Resources Investigations Report 81-4085 (1982) 71.
- [36] WINOGRAD, I.J., FRIEDMAN, I. Deuterium as a tracer of regional groundwater flow, southern Great Basin, Nevada-California, *Geol. Soc. of America Bull.*, **83** 12 (1972) 3691–3708.
- [37] MCDONALD, M.G., HARBAUCH, A.W., A modular three-dimensional finite-difference ground-water flow model, *Techniques of Water Resources Investigations of the U.S.Geol. Surv.*, Book 6, Ch. A1 (1988) 586 pp.
- [38] EDMUNDS, W.M., WRIGHT, E.P., Groundwater recharge and palaeoclimate in the Sirte and Kufra Basins, Libya, *J. Hydrol.* **40** (1979) 215–241.
- [39] CLARK, I.D., FRITZ, P., QUINN, O.P., RIPPON, P.W., NASH, H., SAYYID BARGHASH BIN GHALIB AL SAID, “Modern and fossil groundwater in an arid environment: a look at the hydrogeology of Southern Oman”, *Isotope Techniques in Water Resources Development*, IAEA, Vienna (1987) 167–187.
- [40] FONTES, J.CH., ANDREWS, J.N., EDMUNDS, W.M., GUERRE, A., TRAVI, Y., Palaeorecharge by the Niger River (Mali) deduced from groundwater geochemistry, *Water Resour. Res.* **27** 2 (1991) 199–214.
- [41] MAZOR, E., VERHAGEN, B.T., SELLSCHOP, J.P.F., ROBINS, N.S., HUTTON, L.G., “Kalahari groundwaters: their hydrogen, carbon and oxygen isotopes”, *Isotope Techniques in Groundwater Hydrology*, IAEA, Vienna (1974) 203–225.
- [42] LOVE, A.J., HERCZEG, A.L., LEANEY, F.W., STADTER, M.F., DIGHTON, J.C., ARMSTRONG, D., Groundwater residence time and palaeohydrology in the Otway Basin, South Australia: ^2H , ^{18}O and ^{14}C data, *J. Hydrol.* **153** (1994) 157–187.

- [43] BENTLEY, H.W., PHILLIP, F.M., DAVIS, S.N., HABERMEHL, M.A., AIREY, P.L., CALF, G.E., ELMORE, D., GOVE, H.E., TORGERSEN, T., Chlorine-36 dating of very old groundwater, I: The Great Artesian Basin, Australia, *Water Resour. Res.*, **22** 13 (1986) 1991–2001.
- [44] ALLISON, G.B., HUGHES, M.W., The use of environmental tritium to estimate recharge to a South Australian aquifer, *J. Hydrol.* **26** (1975) 245–254.
- [45] PRZEWLOCKI, K., YURTSEVER, Y., “Some conceptual mathematical models and digital simulation approach in the use of tracers in hydrological systems”, *Isotope Techniques in Groundwater Hydrology*, IAEA, Vienna (1974) 425–450.
- [46] YURTSEVER, Y., BUAPENG, S., “Compartmental modelling approach for simulation of spatial isotopic variations in the study of groundwater dynamics, A case study of a multi-aquifer system in the Bangkok Basin, Thailand”, *Isotopic Techniques in Water Resources Development*, IAEA, Vienna (1991) 291–308.
- [47] YURTSEVER, Y., PAYNE, B.R., GOMEZ, M., “Use of linear compartmental simulation approach for quantitative identification of isotope data under time variant flow conditions”, *Mathematical Models for Interpretation of Isotope Data in Groundwater Hydrology*, IAEA, Vienna (1986) 203–222.
- [48] LOVE, A.J., *Groundwater Flow Systems: Past and Present, Gambier Embayment, Otway Basin, South-East Australia*, MSc thesis, School of Earth Sciences, Flinders University of South Australia (1992).
- [49] LOVE, A.J., HERCZEG, A.L., WALKER, G.R., “Transport of water and solutes across a regional aquitard inferred from porewater deuterium and chloride profiles: Otway Basin, Australia”, *Isotopes in Water Resources Management*. IAEA, Vienna (1996) 73–86.
- [50] BAJRACHARYA, K., BARY, D.A., Note on common mixing cell models, *J. Hydrol.* **153** (1994) 189–214.
- [51] BEAR, J., *Hydraulics of Groundwater*, McGraw Hill (1979) 567 pp.
- [52] ZHENG, C., BENNETT, G.D., *Applied Contaminant Transport Modeling: Theory and Practice*, Van Nostrand Reinhold (1995) 440.
- [53] TEZCAN, L., “Distributed modeling of flow and transport dynamics in large scale karst aquifer systems by environmental isotopes”, *Use of Isotopes for Analyses of Flow and Transport Dynamics in Groundwater Systems*, Results of a co-ordinated research project 1996–1999, IAEA, Vienna (2002) CD-ROM.

4. UTILISATION DE MODÈLES NUMÉRIQUES POUR SIMULER LES PROCESSUS D'ÉCOULEMENT ET DE TRANSPORT DANS LES EAUX SOUTERRAINES

L.F. KONIKOW*

US Geological Survey
Reston, Virginia, Etats-Unis

4.1. INTRODUCTION

Par le passé, l'aspect essentiel des études hydrogéologiques consistait à estimer le potentiel d'alimentation en eau des aquifères. Cependant ces vingt dernières années, l'attention est passée des problèmes de ressource aux problèmes de qualité des eaux. Ceci a induit le besoin de mieux connaître le déplacement des contaminants dans l'environnement de sub-surface. En conséquence de cette évolution, les priorités en matière de recherche scientifique et d'acquisition de données ont été redéfinies. Avant, l'objectif était de développer des méthodes pour évaluer et mesurer les propriétés hydrodynamiques des aquifères à fortes perméabilités. L'objectif est maintenant clairement axé sur les processus de transport et de dispersion, de retard et de dégradation des contaminants chimiques, les effets de l'hétérogénéité (du milieu) sur les trajectoires d'écoulement et les temps de parcours, et les phénomènes de rétention d'eaux contaminées dans les matériaux à faibles perméabilités.

Ces vingt dernières années ont vu des avancées technologiques majeures en hydrologie souterraine. Une part de ces nouvelles technologies concerne le développement et l'utilisation de modèles informatiques de simulation, déterministes, à paramètres distribués, pour analyser les écoulements et les transports de masse dans les systèmes aquifères. Ces développements, se sont effectués en parallèle avec le développement et la disponibilité grandissante de systèmes informatiques plus rapides, à capacité de mémoire plus grande, plus performants et moins chers. Un autre domai-

ne majeur en développement est l'utilisation de l'analyse isotopique en hydrologie souterraine, en particulier les mesures isotopiques sont utilisées pour une meilleure interprétation et définition des trajectoires d'écoulements, des âges, des zones de recharge et de drainance des eaux souterraines ainsi que leurs interactions avec les eaux de surface [3].

Comme les isotopes circulent à travers les systèmes aquifères sous l'action des mêmes forces et processus que les composés chimiques dissous, il est logique que les modèles d'écoulement et de transport de masse appliqués aux problèmes de contamination des eaux souterraines, soient liés et combinés à des mesures et interprétations isotopiques.

Cependant, lors des nombreuses applications antérieures de l'analyse isotopique aux systèmes aquifères, on a proposé des modèles conceptuels trop simplifiés pour les flux d'eaux et les transports de composés chimiques dissous — soit un écoulement par effet de chasse (avec un déplacement par effet piston et sans mélange), soit un réservoir bien mélangé (ce qui surestime de façon irréaliste les effets de mélange par dispersion et diffusion). Si les interprétations des analyses isotopiques sont associées à des modèles conceptuels d'écoulements et de transport plus réalistes, on peut s'attendre à ce que l'analyse conduise à une meilleure compréhension du système hydrogéologique étudié. Dinçer et Davis [4] fournissent une synthèse de l'application des traceurs isotopiques environnementaux à la modélisation en hydrologie, et Johnson et DePaolo [5] fournissent un

* Ce chapitre repose largement sur [1, 2]; nous exprimons notre reconnaissance à Y.Yurtsever et T.E.Reilly pour leur contribution et leur soutien.

exemple d'application d'une telle approche combinée dans le cas d'une étude pour un projet de site de stockage de déchets fortement radioactifs.

L'objectif de ce chapitre est de présenter un bilan des technologies de pointe en matière de modélisation déterministe de l'écoulement des eaux souterraines et des processus de transport, pour ceux qui souhaiteraient associer l'interprétation des analyses isotopiques et l'analyse quantitative d'un modèle hydrodynamique. Ce chapitre est destiné aux praticiens et a pour but d'aider à identifier les types de modèles disponibles ainsi que la façon dont ils peuvent être appliqués à des problèmes complexes. Il va aborder la philosophie et les bases théoriques de la modélisation déterministe, présenter les avantages et limites des modèles, ainsi que leur bonne et mauvaise utilisation, comment choisir et calibrer un modèle. Néanmoins, comme il ne s'agit que de faire un bilan, ce chapitre n'offre pas la possibilité de couvrir dans son ensemble et de façon approfondie ce sujet très complexe; il oriente, cependant, le lecteur vers des références qui fournissent plus de détails. D'autres bilans récents et complets, sur la théorie et la pratique de la modélisation déterministe de processus hydrogéologiques sont fournis par [6, 7].

4.2. LES MODÈLES

Le mot modèle a tellement de définitions et est si couramment utilisé qu'il est parfois difficile de cerner sa signification [8]. Un modèle peut être le plus simplement défini comme la représentation d'un système ou d'un processus réel. Le modèle conceptuel correspond à une hypothèse sur le mode de fonctionnement d'un système ou d'un processus. Cette hypothèse peut être exprimée quantitativement sous la forme d'un modèle mathématique. Les modèles mathématiques sont des modèles abstraits qui assimilent les processus à des équations, les propriétés physiques à des constantes ou des coefficients intervenant dans ces équations, et les mesures de l'état du système à des variables.

La plupart des modèles hydrogéologiques utilisés aujourd'hui sont des modèles mathématiques déterministes. Ils sont basés sur les principes de la conservation de masse, de la force d'impulsion et de l'énergie et décrivent des relations de causes à

effets. L'hypothèse sous-jacente consiste à considérer que si on a un bon niveau de compréhension des processus qui entraînent une réponse à une perturbation sur un système, on peut prévoir les réponses de ce système sous l'effet de n'importe quelles perturbations, même si l'intensité de la nouvelle perturbation n'entre pas dans la gamme de celles observées historiquement.

Ces modèles nécessitent généralement la résolution d'équations différentielles partielles. Des solutions exactes peuvent souvent être obtenues analytiquement, mais les modèles analytiques nécessitent que les paramètres et les limites du système soient fortement idéalisés. Certains modèles déterministes considèrent les propriétés des milieux poreux de manière empirique (essentiellement comme une boîte noire), cela ne permet donc pas de représenter des propriétés hydrauliques hétérogènes dans le modèle. Or l'hétérogénéité, ou la variabilité des propriétés aquifères, sont les caractéristiques de tout système géologique et l'ont fait maintenant qu'elles jouent un rôle clef dans les processus d'écoulement des eaux souterraines et du transport de masse. Il est donc bien souvent préférable d'utiliser des modèles à paramètres distribués, qui permettent une représentation plus réaliste de la distribution spatiale des propriétés du système. Les méthodes numériques donnent des solutions approchées de l'équation (ou équations) de base, à travers la discrétisation de l'espace et du temps. A l'intérieur du domaine discrétisé, les valeurs, variables, des propriétés internes, des conditions aux limites et des perturbations du système sont approximées. Les modèles numériques déterministes, à paramètres distribués, peuvent assouplir les conditions trop idéalisées des modèles analytiques ou empiriques, et ils peuvent ainsi être plus réalistes et flexibles pour simuler les conditions réelles (à condition de savoir les appliquer correctement).

Le type et le nombre d'équations à résoudre sont déterminés par les concepts des processus dominants. Les coefficients des équations sont des paramètres mesurés tels que les propriétés, les limites et les perturbations du système; les variables dépendantes des équations sont les mesures de l'état du système et sont mathématiquement déterminées par la résolution des équations. Quand un algorithme numérique est intégré dans un code informatique pour résoudre une ou plusieurs

équations partielles différentielles, le code informatique résultant est considéré comme un modèle générique. Quand le maillage, les conditions aux limites et d'autres paramètres (comme la perméabilité ou le coefficient d'emménagement), sont définis dans l'application du modèle générique pour caractériser une zone géographique particulière, le programme informatique résultant est alors appelé modèle spécifique du site. On démontre typiquement la capacité des modèles génériques à résoudre avec précision les équations de base avec des exemples d'applications sur des problèmes simplifiés. Le même niveau de précision n'est donc pas garanti quand on utilise le modèle pour résoudre des problèmes d'ordre plus complexe.

Si l'utilisateur du modèle n'est pas averti ou ignore les détails de la méthode numérique, comme les approximations de dérivée, l'échelle de discrétisation, et les techniques de résolutions matricielles, des erreurs importantes peuvent être introduites et demeurent indétectables. Par exemple, si l'équation de l'hydrodynamique souterraine est résolue par itération, mais que le critère de convergence n'est pas assez fin, les solutions numériques risquent de converger vers une solution éloignée de la solution exacte. L'imprécision de la solution sera ou non répercutée sur l'erreur sur le bilan de masse. Les erreurs non détectées dans les modèles hydrogéologiques numériques sont de plus en plus courantes à cause d'interfaces graphiques conviviaux qui facilitent l'utilisation (et la mauvaise utilisation) des modèles. Ces interfaces mettent effectivement une grande distance entre l'utilisateur et les méthodes numériques qui constituent le cœur du modèle.

4.3. PROCESSUS D'ÉCOULEMENT ET DE TRANSPORT

On admet généralement que le processus d'écoulement des eaux souterraines est gouverné par les relations issues de la loi de Darcy et du principe de conservation de masse. La loi de Darcy a cependant des limites d'application qui doivent être évaluées pour chaque utilisation.

L'objectif d'un modèle de simulation de transport de masse dans les eaux souterraines est de calculer à tout moment et en tout point de l'aquifère la concentration d'une espèce chimique dis-

soute. La base théorique de l'équation qui décrit les transports de masse a été bien décrite dans la littérature [9–11] fournissent un cadre conceptuel pour l'analyse et la modélisation des processus physiques de transport de masse dans les eaux souterraines [11]. L'évolution des concentrations chimiques ont lieu au sein d'un système aquifère dynamique essentiellement sous l'effet de quatre processus distincts:

- (1) Le transport par advection, au cours duquel les composés chimiques dissous suivent l'écoulement de l'eau souterraine;
- (2) La dispersion hydrodynamique, lors de laquelle la diffusion moléculaire et ionique et les variations à l'échelle microscopique des vitesses d'écoulement à travers le milieu poreux, entraînent une divergence et un étalement des trajectoires des ions et molécules dissous par rapport à la direction moyenne du flux;
- (3) L'origine du fluide, lorsqu'une eau d'une composition chimique donnée est introduite dans le système et mélangée à une eau de composition différente;
- (4) Les réactions au cours desquelles une certaine quantité d'une espèce chimique donnée peut être ajoutée ou retirée des eaux souterraines suite à des réactions chimiques, biologiques ou physiques dans l'eau ou entre l'eau et les matériaux constituant le réservoir ou d'autres phases liquides.

La zone de sub-surface constitue un cadre hydrogéologique complexe, tri-dimensionnel et hétérogène. Cette variabilité influence fortement les écoulements souterrains et le transport, et une telle réalité ne peut être décrite avec précision qu'au travers d'une étude hydrogéologique rigoureuse sur le terrain. Cependant, quelque soit le nombre de données collectées, il y aura toujours des incertitudes concernant les propriétés et limites du système aquifère étudié. Les approches stochastiques ont entraîné des progrès significatifs en ce qui concerne la caractérisation de l'hétérogénéité de la zone de sub-surface et les problèmes d'incertitudes [12].

4.4. ÉQUATIONS DE BASE

L'élaboration d'équations mathématiques décrivant les processus d'écoulement et de transport dans les eaux souterraines peut se faire à partir du principe fondamental de conservation de la masse de fluide ou de soluté. Etant donné un volume représentatif de milieux poreux, l'équation générale de conservation de masse pour ce volume peut être exprimée sous la forme:

$$(masse entrante) - (masse sortante) + (masse produite/consommée) = (masse accumulée) \quad (4.1)$$

Pour obtenir une équation différentielle décrivant l'écoulement ou le transport, ce bilan de conservation de masse (ou équation de continuité) peut être combiné avec une expression mathématique du processus correspondant [9, 10, 13].

4.4.1. ÉQUATION DE L'HYDRODYNAMIQUE SOUTERRAINE

Comme l'énonce la loi de Darcy, la quantité d'eau qui s'écoule à travers un milieu poreux dépend des propriétés de l'eau et de celles du milieu poreux, ainsi que du gradient de charge hydraulique, ce qui peut être formulé de la manière suivante:

$$q_i = -K_{ij} \frac{\partial h}{\partial x_j} \quad (4.2)$$

où q_i est le débit unitaire, LT^{-1} ; K_{ij} est la conductivité hydraulique (perméabilité) du milieu poreux (un tenseur de second ordre), LT^{-1} ; et h est la charge hydraulique, L .

On peut obtenir une forme générale de l'équation qui décrit l'écoulement en régime transitoire d'un fluide compressible dans un aquifère non homogène, anisotrope, en combinant la loi de Darcy et l'équation de continuité. Une équation générale de l'hydrodynamique souterraine peut s'écrire en notation tenseur Cartésien de la manière suivante:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(K_{ij} \frac{\partial h}{\partial x_j} \right) = S_s \frac{\partial h}{\partial t} + W^* \quad (4.3)$$

où S_s est l'emmagasinement spécifique, L^{-1} ; t le temps, T ; W^* est le flux volumétrique par unité de volume (positif pour les écoulements sortant

et négatif pour les écoulements entrant), T^{-1} ; et x_i sont les coordonnées Cartésiennes, L . La convention d'additivité relative à l'analyse par tenseur Cartésien est sous-entendue dans les équations 4.2 et 4.3. L'équation 4.3 peut généralement être appliquée si: les conditions isothermes dominent, le milieu poreux se déforme uniquement verticalement, les volumes des grains constitutifs reste constant pendant la déformation, la loi de Darcy s'applique (et si le gradient hydraulique constitue la seule force motrice), et les propriétés du fluide (densité et viscosité) sont homogènes et constantes. Les propriétés aquifères peuvent varier dans l'espace, et les contraintes sur le fluide (W^*) peuvent varier dans l'espace et le temps.

Si l'aquifère est relativement peu épais par rapport à son extension latérale, il est préférable de considérer que l'écoulement souterrain se fait sur un plan, à deux dimensions. Ceci permet de réduire l'équation de l'hydrodynamique souterraine tridimensionnelle à un écoulement plan bi-dimensionnel, plusieurs autres simplifications sont alors possibles. La réduction du nombre de dimensions présente l'avantage d'un besoin moins strict de données, de capacité de mémoires informatiques plus réduite, et d'un temps d'exécution relativement court pour obtenir les solutions numériques.

Une expression similaire à l'équation 4.3 peut être obtenue pour l'écoulement en deux dimensions d'un fluide homogène dans un aquifère captif, et écrite sous la forme:

$$\frac{\partial}{\partial x_i} \left(T_{ij} \frac{\partial h}{\partial x_j} \right) = S \frac{\partial h}{\partial t} + W \quad (4.4)$$

où T_{ij} est la transmissivité, L^2T^{-1} ; et $T_{ij} = K_{ij}b$; b est l'épaisseur mouillée de l'aquifère, L ; S est le coefficient d'emmagasinement (sans dimension); et $W = Wb$ est le flux volumique par unité de surface, LT^{-1} .

Quand l'équation 4.4 est appliquée à un système aquifère libre (nappe), on suppose que le flux est horizontal et que les équipotentielles sont verticales, que le gradient hydraulique horizontal est égal à la pente de la nappe, et que le coefficient d'emmagasinement est égal à la capacité d'égouttement (S_y) [6]. Notons que dans un aquifère libre, l'épaisseur mouillée varie suivant les variations de la hauteur de la nappe (ou charge). Par consé-

quent, la transmissivité peut aussi changer dans l'espace et le temps (i.e. $T_{ij} = K_{ij}b$; $b(x,y,t) = h - h_b$, et h_b est l'altitude du mur de l'aquifère.

Dans certains cas, les propriétés du fluide telles que la densité et la viscosité peuvent considérablement varier dans l'espace ou le temps. Cela peut avoir lieu dans des zones où la température ou la concentration de matière dissoute varient fortement. Quand les propriétés de l'eau sont hétérogènes et (ou) variables, les relations entre les niveaux aquifères, les charges hydrauliques, les pressions de fluides, et les vitesses d'écoulement ne sont ni simples ni franches. Dans ces cas là, l'équation de l'hydrodynamique souterraine est établie et résolue en terme de pressions de fluides, de densité de fluide et de perméabilité intrinsèque du milieu poreux [14].

4.4.2. VITESSE D'ÉCOULEMENT

La migration et le mélange de composés chimiques dissous dans les eaux souterraines dépendent de la vitesse d'écoulement de l'eau. Le débit spécifique calculé à partir de l'Eq. 4.2 est parfois appelé vitesse de Darcy. Cependant, cette nomenclature peut être trompeuse car en fait q_i ne représente pas la vitesse de déplacement de l'eau, q_i est un flux volumétrique par unité de surface de la section traversée. Ainsi, pour calculer la vitesse réelle d'écoulement de l'eau souterraine, on doit prendre en compte la surface réelle de la section à travers laquelle l'eau s'écoule, de la façon suivante:

$$V_i = \frac{q_i}{\varepsilon} = -\frac{K_{ij}}{\varepsilon} \frac{\partial h}{\partial x_j} \quad (4.5)$$

où V_i est la vitesse d'écoulement (aussi communément appelée vitesse moyenne linéaire ou vitesse moyenne interstitielle), LT^{-1} ; et ε est la porosité efficace du milieu poreux.

4.4.3. ÉQUATION DE TRANSPORT DE MASSE

On peut obtenir, à partir du principe de conservation de masse, une équation décrivant le transport et la dispersion d'un composé chimique dissous dans les écoulements souterrains (Eq. 4.1), tout comme on l'a fait pour l'équation de l'hydrodynamique souterraine [9, 10, 14–17]. Le principe de conservation de masse exige que la masse nette de

soluté entrant ou sortant d'un volume d'aquifère donné, pendant un intervalle de temps donné, soit égale à la perte ou au gain de masse stockée dans ce volume pendant l'intervalle de temps considéré. Cette relation peut alors être exprimée mathématiquement en considérant tous les flux entrants et sortants d'un volume élémentaire représentatif (VER), comme le décrit Bear [15] (p.19).

Une forme généralisée de l'équation de transport de masse est présentée par [18], dans laquelle des termes représentent les réactions chimiques et la concentration de soluté aussi bien dans le fluide interstitiel que sur la surface solide:

$$\frac{\partial(\varepsilon C)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\varepsilon D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (\varepsilon C V_i) - C' W^* + CHEM \quad (4.6)$$

où $CHEM$ est égal à:

$$-\rho_b \frac{\partial \bar{C}}{\partial t}$$

pour l'adsorption contrôlée par un équilibre linéaire ou les réactions d'échange d'ions,

$$\sum_{k=1}^s R_k$$

pour les réactions chimiques contrôlées, et (ou)

$$-\lambda(\varepsilon C + \rho_b \bar{C}) \text{ pour la décroissance,}$$

et où D_{ij} est le coefficient de dispersion hydrodynamique (un tenseur d'ordre 2), L^2T^{-1} , C' la concentration de solutés dans l'eau entrante ou sortante, \bar{C} la concentration de l'espèce chimique absorbée sur le solide (masse de solutés/masse de solide), ρ_b la densité globale du sédiment, ML^{-3} , R_k le taux de production de soluté dans la réaction k , $ML^{-3}T^{-1}$, et λ la constante de décroissance (égale à $\ln 2/T_{1/2}$), T^{-1} [18].

Le premier terme à droite dans l'équation 4.6 représente la variation de concentration causée par la dispersion hydrodynamique. Cette expression est analogue à celle de la loi de Fick qui décrit les flux de diffusion. Ce modèle de Fick suppose que le gradient de concentration est la force motrice et que le flux dispersif va des concentrations les plus fortes vers les plus faibles. Cependant, cette hypothèse n'est pas toujours vérifiée dans

les observations et fait encore l'objet de recherches et d'études. Le deuxième terme représente le transport par advection et décrit les déplacements de solutés en considérant une vitesse moyenne d'écoulement souterrain. Le troisième terme représente les effets d'un mélange au niveau d'une zone de recharge ou d'injection, avec une source de fluide ayant une concentration différente de celle de l'eau souterraine. Le quatrième terme englobe toutes les réactions chimiques, géochimiques et biologiques qui engendrent un transfert de masse entre le liquide et les phases solides ou les passages entre différentes formes chimiques dissoutes. La diminution des concentrations des composés chimiques inorganiques peut s'expliquer par des phénomènes d'adsorption/désorption, précipitation/dissolution, ou des phénomènes d'oxydoréduction; les composés organiques eux, peuvent être adsorbés ou décomposés au cours de processus microbiologiques. Il y a eu un progrès considérable en matière de modélisation de ces processus; cependant, un bilan complet de ces processus et de leur représentation dans les modèles de transport va au delà de l'objectif de ce chapitre.

Si les réactions sont limitées à des échanges ou adsorptions contrôlées par un équilibre et des réactions irréversibles de premier ordre (décroissance), alors on peut écrire l'équation de base (Eq. 4.6) de la façon suivante:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\rho_b}{\varepsilon} \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (C V_i) + \frac{C' W^*}{\varepsilon} - \lambda C - \frac{\rho_b}{\varepsilon} \lambda \bar{C} \quad (4.7)$$

L'évolution dans le temps de la concentration adsorbée dans l'Eq. 4.7 peut être représentée en fonction de la concentration du soluté en utilisant la chaîne de calcul, de la façon suivante:

$$\frac{d\bar{C}}{dt} = \frac{d\bar{C}}{dC} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (4.8)$$

Pour des réactions d'échanges et d'adsorption à l'équilibre, $d\bar{C}/dC$ ainsi que \bar{C} , dépend uniquement de C . Par conséquent, la relation d'équilibre pour \bar{C} et $d\bar{C}/dC$ peut être substituée dans l'équa-

tion de base pour formuler une équation partielle différentielle ne dépendant que de C . L'unique équation de transport obtenue est résolue en fonction de la concentration de soluté. La concentration adsorbée peut alors être calculée en utilisant la relation d'équilibre. La réaction d'adsorption linéaire considère que la concentration de soluté adsorbée sur le milieu poreux est directement proportionnelle à la concentration du soluté dans le fluide contenu dans les pores, suivant la relation

$$\bar{C} = K_d C \quad (4.9)$$

où K_d est le coefficient de partition, $L^3 M^{-1}$. Cette réaction est supposée instantanée et irréversible. La courbe de la concentration adsorbée en fonction de la concentration dissoute correspond à un isotherme. Si cette relation est linéaire, la pente (dérivée) de l'isotherme, $d\bar{C}/dC$, correspond au coefficient d'équilibre de partition, K_d . Ainsi, dans le cas d'un isotherme linéaire,

$$\frac{d\bar{C}}{dt} = \frac{d\bar{C}}{dC} \frac{\partial C}{\partial t} = K_d \frac{\partial C}{\partial t} \quad (4.10)$$

Après avoir substitué cette relation dans l'Equation 4.7, on peut réécrire cette dernière sous la forme:

$$\frac{\rho_b K_d}{\varepsilon} \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (C V_i) + \frac{C' W^*}{\varepsilon} - \lambda C - \frac{\rho_b K_d}{\varepsilon} \lambda C \quad (4.11)$$

En factorisant le terme $(1 + \rho_b K_d/\varepsilon)$ et en définissant un facteur de retard, R_f (sans dimension), comme:

$$R_f = 1 + \frac{\rho_b K_d}{\varepsilon} \quad (4.12)$$

et en substituant cette relation dans l'Equation 4.11, on obtient:

$$R_f \frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial}{\partial x_i} (C V_i) + \frac{C' W^*}{\varepsilon} - R_f \lambda C \quad (4.13)$$

Comme R_f est constant sous ces hypothèses, la solution de cette équation de base est identique à la solution de l'équation de base sans phénomènes

d'adsorption, sauf que la vitesse, le flux dispersif, et les sources d'impulsions sont réduits par un facteur R_f . Le processus de transport apparaît ainsi comme retardé à cause de l'équilibre instantané d'adsorption sur le milieu poreux.

Dans la formulation conventionnelle de l'équation de transport de masse (Eq. 4.6), on définit le coefficient de dispersion hydrodynamique comme la somme de la dispersion mécanique et de la diffusion moléculaire [9]. La dispersion mécanique est fonction, à la fois des propriétés intrinsèques du milieu poreux (comme des conductivités hydrauliques et des porosités hétérogènes), mais aussi de l'écoulement du fluide. La diffusion moléculaire dans un milieu poreux sera différente de celle avec de l'eau libre du fait du rôle de la porosité et de la tortuosité. Ces relations se présentent généralement sous la forme:

$$D_{ij} = \alpha_{ijmn} \frac{V_m V_n}{|V|} + D_m, \quad i, j, m, n = 1, 2, 3 \quad (4.14)$$

où α_{ijmn} est la dispersivité dans le milieu poreux (un tenseur d'ordre 4), L ; V_m et V_n sont les composantes de la vitesse d'écoulement du fluide respectivement dans les directions m et n , LT^{-1} ; D_m est le coefficient de diffusion moléculaire effective, L^2T^{-1} ; et $|V|$ est la norme du vecteur vitesse, LT^{-1} , définie comme

$$|V| = \sqrt{V_x^2 + V_y^2 + V_z^2} \quad [9, 10, 19].$$

La dispersivité dans un milieu poreux isotrope peut être caractérisée par deux constantes. Il s'agit de la dispersivité longitudinale, α_L , et de la dispersivité transversale, α_T . Celles-ci sont liées aux coefficients de dispersion transversale et longitudinale par $D_L = \alpha_L|V|$ et $D_T = \alpha_T|V|$. La plupart des applications de modèles de transport à des problèmes hydrogéologiques qui ont été établies jusqu'à maintenant se sont basées sur cette formulation conventionnelle.

Bien que la théorie conventionnelle prétende que α_L est généralement une propriété intrinsèque de l'aquifère, il est démontré dans la pratique qu'elle dépend et est proportionnelle à l'échelle de mesure. La plupart des valeurs de α_L indiquées se situent dans l'intervalle de 0,01 à 1,0 fois l'échelle de mesure, bien que le rapport α_L à l'échelle de mesure ait tendance à décroître avec des échelles

plus grandes [20, 21]. La dispersion à l'échelle du terrain (communément appelée macrodispersion) est due à des variations spatiales à grandes échelles des propriétés hydrauliques. En conséquence, l'utilisation de valeurs de dispersivité relativement grandes et de propriétés hydrauliques uniformes (K_{ij} et ε) est inapproprié pour décrire les phénomènes de transport dans les systèmes géologiques [22]. Si un modèle, appliqué à un système dans lequel la conductivité hydraulique est variable, utilise des valeurs moyennes et par conséquent ne représente pas explicitement cette variabilité, la calibration du modèle va probablement donner des valeurs de coefficients de dispersivité supérieures à celles qui seraient localement mesurées sur le terrain. De la même façon, représenter un domaine d'écoulement transitoire par un domaine d'écoulement moyen permanent, comme on le fait en général, ignore fondamentalement les variations possibles de vitesse et doit être compensé par l'utilisation de valeurs plus grandes de dispersivité (essentiellement la dispersivité transversale) [23]. Globalement, plus le modèle pourra représenter de façon précise la distribution des vitesses réelles dans l'espace et le temps, moins il y aura d'incertitude sur la représentation des processus de dispersion.

Une forme particulière de l'équation de transport de masse peut être utilisée pour la simulation directe de l'âge des eaux [24, 25]. Ceci s'effectue en ajoutant un terme de croissance d'ordre nul, qui représenterait la production interne de solutés $ML^{-3}T^{-1}$. Pour formuler une équation de transport d'âge, on remplace les concentrations par les âges correspondants, ce qui correspond à un âge pour un volume moyen d'eau dans l'aquifère; le taux de croissance d'ordre nul a une valeur unitaire; on considère les réactions de dégradation et d'adsorption comme inexistantes; et en général, l'âge de l'eau entrante (analogue à C') est notée égale à zéro. Ce type d'analyse permet une comparaison directe entre les résultats de la modélisation hydrogéologique et l'information apportée par les traceurs de l'environnement en rendant compte des effets de dispersion et autres processus de transport.

4.5. RÉOLUTION DES ÉQUATIONS PAR LES MÉTHODES NUMÉRIQUES

On peut résoudre mathématiquement les équations partielles différentielles décrivant le transport et l'écoulement des eaux souterraines en utilisant des solutions analytiques ou numériques. Les avantages d'une solution analytique, quand il est possible d'en appliquer une, sont qu'elle fournit en général une solution exacte à l'équation de base, et que celle-ci est facile à trouver. Beaucoup de solutions analytiques ont été développées pour l'équation de l'écoulement, cependant la plupart des applications sont limitées aux problèmes hydrauliques relatifs aux puits impliquant la symétrie radiale [26–28]. La courbe type de Theis, communément utilisée, représente la solution à de tels modèles analytiques. Les solutions analytiques sont également utiles pour résoudre l'équation de transport de soluté [9, 29–31]. En général, pour obtenir la solution analytique exacte à l'équation différentielle, il faut idéaliser fortement, et peut-être de manière irréaliste, les propriétés et les conditions aux limites du système aquifère. Dans la plupart des problèmes de terrain, les avantages mathématiques d'avoir une solution analytique exacte sont probablement contrecarrés par les erreurs dues aux hypothèses simplificatrices, relatives à l'environnement complexe du terrain, nécessaires pour l'application du modèle analytique.

Autrement, pour les problèmes où les modèles analytiques simplifiés sont inadaptés, les équations partielles différentielles peuvent être approchées numériquement. On remplace pour cela les variables continues par des variables discrètes qui sont définies au niveau des mailles (ou nœuds). Ainsi, l'équation différentielle/continue, qui détermine la charge hydraulique ou la concentration de solutés sur l'ensemble du système, est remplacée par un nombre déterminé d'équations algébriques définissant la charge hydraulique ou la concentration en des points spécifiques. On résout généralement ce système d'équations algébriques en utilisant les techniques matricielles. Cette approche aboutit à un modèle numérique.

Les équations représentant l'écoulement des eaux souterraines et le transport de masse sont des équations différentielles de second ordre, que l'on peut classer suivant leurs propriétés mathé-

matiques. On distingue classiquement trois types d'équations différentielles de second ordre, parabolique, elliptique et hyperbolique [32]. De telles équations peuvent être classées et distinguées par la nature et l'importance de leurs coefficients. Ceci est important car pour une précision optimale et efficace de la résolution de l'algorithme, les méthodes numériques pour la solution de chaque type d'équation doivent être considérées et développées séparément.

On reconnaît deux groupes principaux de méthodes numériques maintenant communément admis pour les résolutions de l'équation de l'écoulement souterrain. Il s'agit de la méthode des différences finies et de la méthode des éléments finis. On distingue ensuite pour chaque méthode un ensemble de sous-classes et de mise en oeuvre alternatives. Des études complètes traitant de l'application de ces méthodes à des problèmes d'hydrogéologie sont présentées par [33, 34]. Chacune de ces deux approches numériques nécessite que la surface considérée soit subdivisée, par maillage, en surfaces plus petites (cellules ou éléments) qui sont associées par des nœuds (soit en leur centre, soit à leur périphérie).

Les méthodes en différences finies rapprochent les dérivées premières des équations différentielles partielles par des quotients de différence (les différences, aussi bien dans le temps que dans l'espace, entre les valeurs des variables au niveau des nœuds adjacents, par rapport à l'intervalle entre ces nœuds). Plusieurs ouvrages, de haut niveau, traitent principalement des méthodes en différences finies [32, 33, 35]. La méthode en éléments finis utilise des fonctions hypothétiques/théoriques de variables dépendantes et de paramètres, pour évaluer les formulations intégrales équivalentes des équations partielles différentielles. Huyakorn et Pinder [36] présentent une analyse et un bilan complet en matière d'application des méthodes en éléments finis aux problèmes hydrogéologiques. Dans les deux approches numériques, la discrétisation des dimensions temporelles et spatiales permet de réduire le problème des valeurs limites continues, pour la résolution de l'équation différentielle partielle, à la résolution simultanée d'un ensemble d'équations algébriques. Ces équations peuvent alors être résolues par des méthodes itératives ou des méthodes matricielles directes.

Même si chaque approche a ses avantages et ses inconvénients, il y a très peu de problèmes hydrogéologiques pour lesquels l'une est clairement meilleure que l'autre. En général, les méthodes en différences finies sont conceptuellement et mathématiquement plus simples, et plus facilement programmables sur les ordinateurs. Elles sont typiquement saisies sous forme de maillages rectangulaires relativement simples, ce qui facilite également la tâche de saisie des données. Les méthodes en éléments finis nécessitent généralement un recours à des approches mathématiques plus sophistiquées, mais elles peuvent être, pour certains problèmes, numériquement plus précises que les méthodes standard en différence finies. L'avantage majeur de cette méthode réside dans la flexibilité du maillage, qui permet une approximation spatiale fine des limites irrégulières de l'aquifère et (ou) lorsqu'on les étudie, des paramètres au sein de l'aquifère. Cependant, la construction et la spécification d'un jeu de données d'entrée est beaucoup plus difficile dans le cas d'un maillage irrégulier en éléments finis que pour le maillage rectangulaire régulier avec les différences finies. Ainsi, l'utilisation d'un modèle préprocesseur, qui comprend un générateur de maillage et un système permettant de numéroter efficacement les nœuds et les éléments du maillage et d'indiquer les coordonnées spatiales de chaque nœud, est pratique pour utiliser efficacement les avantages d'un modèle aux éléments finis. La figure 4.1 illustre un système aquifère hypothétique, avec des limites imperméables et un champ captant (Fig. 4.1a), qui a été discrétisé

avec un maillage en différences finies (Fig. 4.1b) et un maillage en éléments finis (Fig. 4.1c). Les figures 4.1b et 4.1c montrent de façon conceptuelle comment leur maillage respectif peut être réglé pour utiliser des mailles plus fines dans des zones reconnues comme plus intéressantes. Dans le maillage rectangulaire en différences finies les limites de l'aquifère sont approchées à petits pas, qui placent des nœuds ou des cellules à l'extérieur de l'aquifères, alors que dans le maillage aux éléments finis, les côtés des éléments triangulaires peuvent suivre de manière très proche la limite extérieure en utilisant un nombre minimum de l'ensemble des nœuds.

L'équation de transport de masse est en général plus difficile à résoudre numériquement que l'équation de l'hydrodynamique souterraine, principalement parce que les propriétés mathématiques de l'équation de transport varient en fonction du terme dominant dans l'équation dans une situation particulière. Quand le transport de soluté est dû à un transport par advection, comme c'est souvent le cas, l'équation 4.6 se rapproche d'une d'équation de type hyperbolique (comme pour des équations représentant la propagation d'une onde ou d'un front d'impulsion). En revanche si le système est dominé par des flux dispersifs, comme ça pourrait être le cas dans des zones où les vitesses du fluide sont relativement faibles et les dispersivités dans l'aquifère relativement élevées, alors l'équation 4.6 se rapproche du type parabolique (comme pour l'équation de l'hydrodynamique souterraine en régime transitoire).

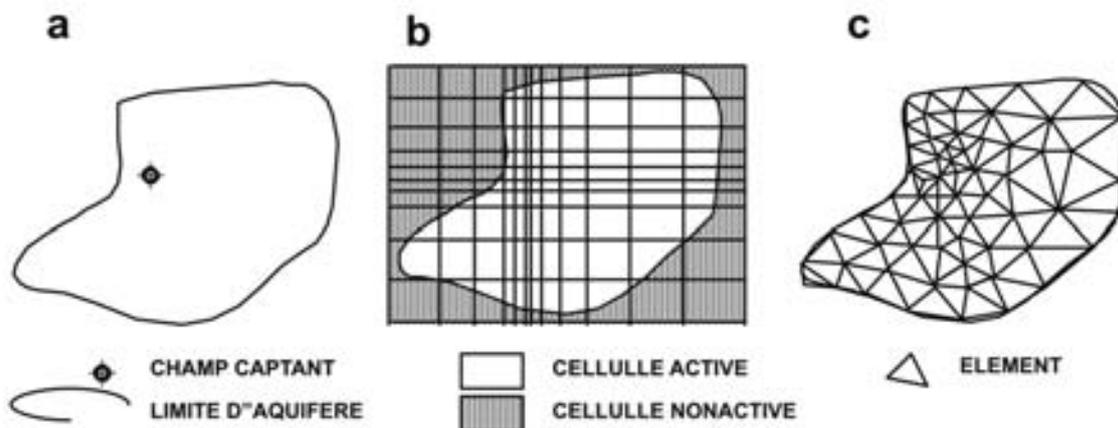


Fig. 4.1. Application hypothétique d'un maillage en différences finies et éléments finis au cas d'un aquifère à contours irréguliers [1].

Les méthodes numériques qui marchent le mieux pour les équations partielles différentielles de type parabolique, ne sont pas celles qui marchent le mieux pour résoudre les équations de type hyperbolique et vice versa. Ainsi, il n'y a pas une méthode numérique ou un modèle de simulation idéal pour l'ensemble des problèmes d'écoulement des eaux souterraines susceptibles d'être rencontrés sur le terrain. Cette difficulté est accrue par le fait que sur le terrain, la vitesse d'écoulement des eaux souterraines varie fortement, même si les propriétés de l'aquifère sont relativement homogènes (du fait de l'influence de conditions aux limites complexes). Ainsi, dans les zones à faibles perméabilités ou à proximité de points d'eau stagnante, la vitesse peut être proche de zéro et le transport sera dominé par des processus de dispersion; dans les zones de fortes perméabilités ou à proximité de points influencés (comme les ouvrages de captage), la vitesse peut atteindre plusieurs mètres par jour et les processus de transport seront de l'advection. En d'autres termes, pour un même système, l'équation de base peut être de type hyperbolique dans une zone donnée (ou à un moment donné) et de type plutôt parabolique dans un autre secteur (ou un autre moment). Par conséquent, quelque soit la méthode numérique utilisée comme support du modèle, elle ne sera pas idéale ou optimale sur l'ensemble du domaine considéré, et il se peut que des erreurs numériques importantes soient introduites quelque part dans la solution. Les travaux de modélisation du transport doivent identifier ces difficultés inhérentes et s'efforcer de minimiser et contrôler les erreurs numériques.

Bien qu'on utilise classiquement les modèles en différences et éléments finis pour résoudre les problèmes de transport, d'autres types de méthodes numériques ont aussi été appliquées, il s'agit de la méthode des caractéristiques, du repérage des particules, du déplacement aléatoire, les méthodes Eulerienne et Lagrangienne, et des méthodes de maillage adaptives. Toutes ces méthodes permettent de suivre précisément les fronts rapides avec un minimum de dispersion numérique. Des modèles documentés basés sur des variantes de ces approches existent, on peut citer [37–40].

Les méthodes en différences finies et éléments finis peuvent aussi être utilisées pour résoudre l'équation de transport, en particulier quand les

phénomènes de dispersion l'emportent sur les phénomènes d'advection. Cependant, dans certains cas, des problèmes de dispersion numérique et d'oscillations peuvent entraîner des erreurs importantes. Les erreurs numériques peuvent généralement être réduites par une discrétisation plus fine (du pas de temps ou du maillage). Il existe des exemples documentés de modèles en différences finies, en trois dimensions, et en régime transitoire qui résolvent simultanément les équations de pression de fluide, de transport d'énergie et de transport de masse pour des fluides miscibles non homogènes [41, 42]. Un modèle de transport en éléments finis et en deux dimensions est décrit par [43] riches standards n'est idéale pour l'éventail très large des problèmes de transport, beaucoup de recherches s'intéressent encore actuellement au développement de méthodes combinées ou adaptives dont le but est de minimiser les erreurs numériques et de combiner au mieux les meilleures caractéristiques des approches numériques alternatives courantes [44–47].

L'équation conventionnelle de transport de soluté correspond à un modèle Fickien. Cependant, une grande part de la dispersion mécanique dépend principalement des variations de vitesse par rapport à la vitesse moyenne, et donc finalement ce phénomène dépend en partie de l'advection. Le transport dans un milieu poreux stratifié ne se rapprochera peut-être pas d'un modèle de Fick [48, 49]. Ainsi, peu importe la précision avec laquelle on peut résoudre l'équation de base de transport de masse, car celle-ci ne constitue pas nécessairement une description définitive et suffisante des processus à l'origine du transport de soluté à l'échelle de la plupart des cas réels. En général, plus le modèle pourra représenter ou simuler de façon précise la distribution des vitesses réelle, moins la représentation des processus de dispersion sera un problème.

Des complications s'ajoutent quand les solutés considérés réactifs. Les termes inclus dans l'équation 4.6, représentant cette réactivité sont des termes mathématiques simples. Ils ne représentent pas nécessairement la complexité réelle de nombreuses réactions. Aussi, des problèmes numériques particulièrement compliqués apparaissent quand les termes représentant ces réactions ne sont pas linéaires, ou quand la concentration du soluté considéré dépend fortement de la concen-

tration d'autres espèces chimiques. Dans la réalité, les isothermes ne sont pas forcément linéaires et contrôlés par un équilibre. Rubin [50] a étudié et classé les natures chimiques des réactions et leur relation avec la formulation mathématique du problème. Bahr et Rubin [51] ont comparé les formulations des équilibres cinétiques et des équilibres ponctuels dans le cas de transport de soluté affecté par les réactions de surface. Dans les cas réels pour lesquels les concentrations de soluté dépendent fortement des réactions, la précision de la simulation est plus affectée par les contraintes en terme de données que limitée par les contraintes mathématiques. En fait, la nature et l'importance des réactions concernant les solutés et les minéraux du système aquifère considéré sont rarement connues et il est nécessaire d'avoir une quantité de données plus importante pour faire des estimations précises. Yeh et Tripathi [52] ont examinés les modèles de transport hydrogéochimiques et discuté de diverses approches mathématiques pour la modélisation du transport d'un ensemble d'espèces chimiques réactives.

4.5.1. FONDEMENTS DE LA MÉTHODE DES DIFFÉRENCES FINIES

Les équations partielles différentielles décrivant les processus d'écoulement et de transport dans les eaux souterraines contiennent des termes représentant des dérivées de variables continus. Les méthodes des différences finies sont basées

sur l'approximation de ces dérivées (ou pentes des courbes) par des variations linéaires discrètes sur des petits intervalles discrets d'espace ou de temps. Si les intervalles sont suffisamment petits, l'ensemble des accroissements linéaires va représenter une bonne approximation de la surface curviligne réelle.

En considérant des puits d'observation dans une nappe captive, comme sur la figure 4.2a, Bennett [53] montre qu'une bonne approximation de la dérivée de la charge hydraulique, $\partial h/\partial x$, en un point (d) entre les puits 1 et 0 est:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_d \approx \frac{h_0 - h_1}{\Delta x} \quad (4.15)$$

Notons que les puits d'observation sont séparés par des distances égales. De façon similaire, une bonne approximation de la dérivée d'ordre deux, $\partial^2 h/\partial x^2$, au point 0 (localisation du puits central) peut être donnée par:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 h}{\partial x^2}\right)_0 &\approx \frac{\left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_e - \left(\frac{\partial h}{\partial x}\right)_d}{\Delta x} = \frac{\frac{h_2 - h_0}{\Delta x} - \frac{h_0 - h_1}{\Delta x}}{\Delta x} \\ &= \frac{h_1 + h_2 - 2h_0}{(\Delta x)^2} \end{aligned} \quad (4.16)$$

Si on considère aussi les puits 3 et 4 représentés sur la figure 4.2b, localisés sur une ligne paral-

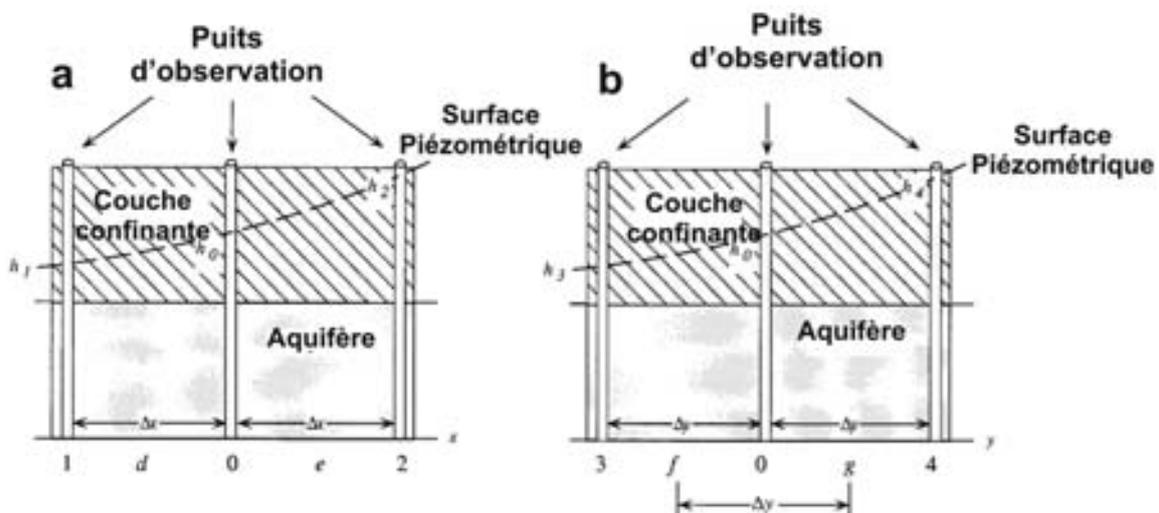


Fig. 4.2. Coupe transversale schématique à travers un aquifère captif pour illustrer les approximations numériques des dérivées de la charge hydraulique, $\partial h/\partial x$ (a) et $\partial h/\partial y$ (b) (modifié à partir [53]).

lèle à l'axe des y, on peut de façon similaire faire une approximation de $\partial^2 h / \partial y^2$ au point 0 (le même point 0 que sur la figure 4.2a) suivant [53]:

$$\left(\frac{\partial^2 h}{\partial y^2}\right) \approx \frac{h_3 + h_4 - 2h_0}{(\Delta y)^2} \quad (4.17)$$

Si l'espacement des puits sur la figure 4.2b est uniforme (soit, $\Delta x = \Delta y = a$), alors on peut formuler l'approximation suivante:

$$\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} \approx \frac{h_1 + h_2 + h_3 + h_4 - 4h_0}{a^2} \quad (4.18)$$

On peut également obtenir ces approximations en utilisant les expansions en séries de Taylor. Une approximation des dérivées par les différences finies introduit une certaine erreur, mais celle-ci va généralement diminuer pour des valeurs de a (ou de Δx et Δy) décroissantes. On appelle cette erreur, une erreur de troncature car remplacer une dérivée par une différence finie revient à utiliser une série tronquée de Taylor, de sorte que la solution exacte d'une équation de différence soit différente de la solution de l'équation différentielle correspondante [32]. Aussi, il n'est peut-être pas possible d'atteindre une solution «exacte» de l'équation de différence à cause des limites de précision en ce qui concerne le stockage de nombres dans les ordinateurs. Lors de la résolution d'un gros fichier d'équations, de nombreuses opérations arithmétiques sont effectuées, et des erreurs successives peuvent parfois s'accumuler.

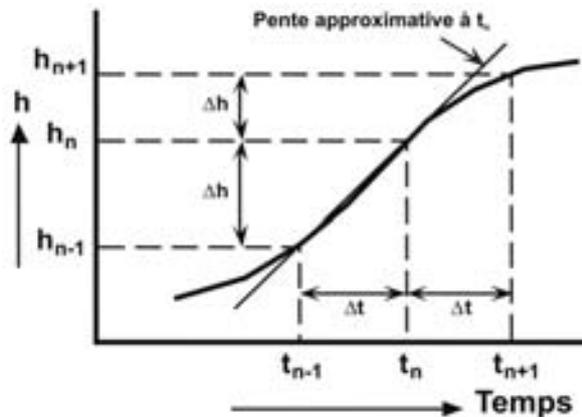


Fig. 4.3. Partie d'un hydrogramme montrant que la dérivée (ou pente, $\partial h / \partial t$) au temps nodal t_n peut être approchée par $\Delta h / \Delta t$ [1].

Nous devons aussi considérer la discrétisation du temps, qui peut être assimilée à une autre dimension, et de ce fait représenté par un autre indice. Considérons un segment représentatif d'un hydrogramme (voir Fig. 4.3), pour lequel la charge est représentée en fonction du temps dans le cas d'un système d'écoulement en régime transitoire, n étant l'indice utilisé pour indiquer le temps auquel on observe une valeur de charge donnée. La pente de l'hydrogramme est en tout point la dérivée de la charge en fonction du temps, et peut être approchée suivant $\partial h / \partial t \approx \Delta h / \Delta t$. En fonction des charges calculées pour des accroissements de temps spécifiques (ou temps nodal), on peut approcher la pente de l'hydrogramme au temps n par:

$$\left(\frac{\partial h}{\partial t}\right)_{n\Delta t} \approx \frac{h_{n+1} - h_n}{\Delta t} \quad (4.19)$$

ou

$$\left(\frac{\partial h}{\partial t}\right)_{n\Delta t} \approx \frac{h_n - h_{n-1}}{\Delta t} \quad (4.20)$$

On calcule la dérivée à $t = n\Delta t$ dans l'équation 4.19 en prenant une «différence aval» du temps n au temps $n+1$, et une «différence amont» dans l'équation 4.20. Dans le cas d'une résolution de l'équation de l'écoulement souterrain pour un noeud (i, j) d'un maillage aux différences finies, on doit prendre en compte les charges au niveau de cinq noeuds et à deux niveaux de temps, comme le montre la figure 4.4. Sur la figure 4.4a, les dérivées de la charge dans l'espace sont exprimées à un temps n , où toutes les valeurs sont connues, et la dérivée du temps comme une différence aval des charges inconnues au temps $n + 1$. On obtient alors une équation de différence particulière pour chaque noeud du maillage, chacune contenant une seule variable inconnue. Ainsi, ces équations peuvent être résolues explicitement. Les équations explicites des différences finies sont donc plus faciles et directes à résoudre, mais elles peuvent être liées à des critères de stabilité. En d'autres termes, si les accroissements de temps sont trop grands, de petites erreurs ou perturbations numériques risquent de se transformer en d'autres erreurs plus grandes au cours des étapes de calculs suivantes.

Sur la figure 4.4b la dérivée du temps a été exprimée comme une différence amont à partir des

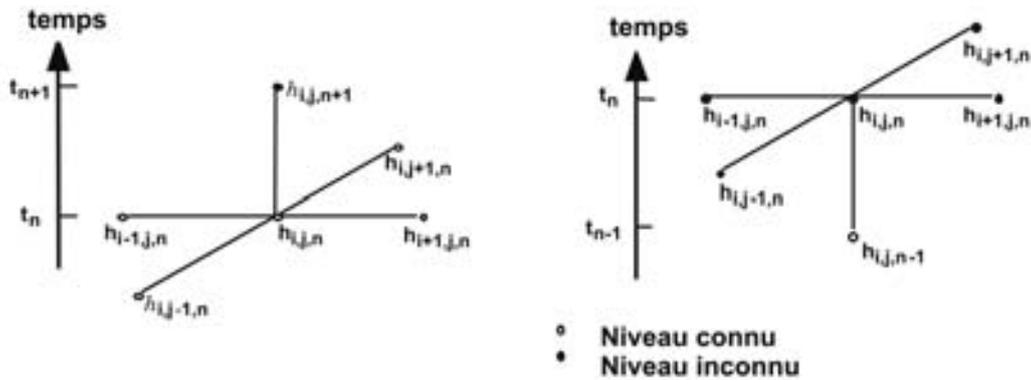


Fig. 4.4. Modèle de maillage montrant la discrétisation du temps au nœud (i,j) dans un maillage aux différences finies en deux dimensions: (a) formulation explicite (différence aval) et (b) formulation implicite (différence amont) [1].

charges au temps n , qui sont par conséquent les charges inconnues, alors que les charges au temps précédent, $n-1$, sont connues. Les dérivées de la charge dans l'espace sont écrites au temps n , où toutes les valeurs sont inconnues, donc pour chaque nœud du maillage on aura une équation de différence à cinq inconnues, qui ne pourra pas être résolue directement. Cependant, si on considère le maillage entier, qui contient N nœuds, on a un système à N équations avec un total de N inconnues. Un tel système d'équations simultanées, associé à des conditions aux limites spécifiques, peut être résolu implicitement. Bien que les solutions implicites soient plus compliquées, elles ont quand même l'avantage d'être inconditionnellement stables. La plupart des modèles d'écoulement souterrain disponibles utilisent une approximation implicite aux différences finies pour la résolution de l'équation de l'écoulement souterrain.

Considérons maintenant une équation de l'écoulement souterrain à deux dimensions pour un aquifère hétérogène et anisotrope, dans laquelle le système de coordonnées se superpose avec les axes majeurs du tenseur de transmissivité. Ceci peut être approché pour un nœud représentatif (i,j) par l'équation aux différences finies suivante:

$$\begin{aligned}
 & T_{xx[i-1/2,j]} \left(\frac{h_{i-1,j,n} - h_{i,j,n}}{(\Delta x)^2} \right) + T_{xx[i+1/2,j]} \left(\frac{h_{i+1,j,n} - h_{i,j,n}}{(\Delta x)^2} \right) \\
 & + T_{yy[i,j-1/2]} \left(\frac{h_{i,j-1,n} - h_{i,j,n}}{(\Delta y)^2} \right) + T_{yy[i,j+1/2]} \left(\frac{h_{i,j+1,n} - h_{i,j,n}}{(\Delta y)^2} \right) \\
 & = S \left(\frac{h_{i,j,n} - h_{i,j,n-1}}{\Delta t} \right) + \frac{q_{i,j}}{\Delta x \Delta y} - \frac{K_z}{m} (H_{s[i,j]} - h_{i,j,n})
 \end{aligned} \tag{4.21}$$

où $q_{i,j}$ le taux volumétrique (flux) d'apport ou de perte au nœud i,j , L^3T^{-1} . Cette formulation suppose de ce fait que toute perturbation, comme celle que représente $q_{i,j}$, s'applique à l'ensemble de la surface de la cellule plutôt qu'en un point donné (ou nœud i,j). Ceci implique que si un puits de pompage figure sur le nœud i,j , la charge sera calculée en considérant la section passante du débit de sortie comme égale à la surface de la cellule plutôt que de considérer sa valeur réelle. Dans l'équation 4.21 les termes transmissivité correspondent aux moyennes harmoniques des transmissivités des deux cellules adjacentes. On peut considérer la moyenne harmonique comme appropriée et significative si on fait l'hypothèse que la transmissivité est constante et uniforme au sein de chaque cellule mais qu'en revanche elle peut être différente entre les cellules. D'autres types de moyennes sont peut-être plus appropriées pour exprimer la transmissivité dans le cas d'autres

hypothèses de distribution des transmissivités, comme leur variation progressive [54].

4.5.2. FONDEMENTS DE LA MÉTHODE DES ÉLÉMENTS FINIS

La méthode des éléments finis (MEF) est une technique d'analyse numérique pour obtenir des solutions approximatives à un ensemble varié de problèmes de physique et d'ingénierie. A l'origine la méthode était appliquée en mécanique structurale mais elle est maintenant utilisée dans tous les domaines de la mécanique continue. Huebner [55] décrit quatre approches différentes qui permettent la mise en œuvre de la méthode des éléments finis dans un problème, il s'agit: de l'approche directe, de l'approche variationnelle, de l'approche des résidus, et de l'approche à partir du bilan énergétique. Dans les problèmes hydrogéologiques, on utilise fréquemment la méthode des résidus ou l'approche variationnelle.

La méthode des éléments finis (MEF) utilise le concept des «approximations par discrétisation spatiale». Le domaine du problème, qui correspond à l'étendue de l'aquifère à modéliser, est divisé en un ensemble d'éléments ou parties. En théorie les éléments peuvent être de formes et de tailles variables. La plupart des programmes informatiques MEF utilisent une forme d'élément, en général il s'agit d'éléments triangulaires ou quadrilatéraux. Dans le modèle hydrogéologique MODFE [56, 57] on utilise des éléments triangulaires, alors que dans le modèle SUTRA, il s'agit d'éléments quadrilatéraux [43]. Les valeurs ponctuelles des variables dépendantes (par exemple, la charge, la pression, ou la concentration) sont calculées au niveau de nœuds, qui sont les coins ou sommets des éléments, et une équation simple est utilisée pour représenter la valeur de la variable dépendante à l'intérieur de l'élément. Cette équation simple est appelée fonction de base et chaque nœud faisant parti d'un élément a une fonction de base associée. Les fonctions de base les plus simples qui sont le plus souvent utilisées sont des fonctions linéaires. La solution de l'équation différentielle pour l'écoulement (Eq. 4.3) ou le transport (Eq. 4.6) est approchée par un ensemble d'éléments pour lesquels la variable dépendante varie uniquement linéairement au sein de l'élément, mais l'ensemble total des éléments approche la distribution complexe de la charge ou de la

concentration. [34, 36, 55, 57, 58] fournissent des explications plus complètes sur cette méthode.

4.5.3. TECHNIQUES DES SOLUTIONS MATRICIELLES

Comme on l'a dit, les approximations par différences finies et éléments finis conduisent à une équation algébrique pour chaque nœud. L'ensemble de ces équations peut être résolu numériquement par l'une des deux méthodes de base: directe ou itérative. Avec les méthodes directes, on effectue une séquence d'opérations une fois pour résoudre l'équation matricielle, garantissant une solution exacte, sauf en cas d'erreur d'arrondi du code machine. Les méthodes itératives permettent d'arriver à une solution par un processus d'approximations successives. Dans ce cas il faut faire une estimation initiale de la solution, et améliorer cette estimation par des processus itératifs jusqu'à satisfaire un certain critère d'erreur. C'est pourquoi, la convergence et le taux de convergence sont importants dans ces techniques.

Les méthodes directes peuvent être subdivisées en:

- (1) solution par facteur déterminant,
- (2) solution par élimination successive des inconnues, et
- (3) solution par inversion de la matrice.

Les méthodes directes ont deux inconvénients principaux. Le premier problème concerne les exigences informatiques, car ces méthodes nécessitent une bonne capacité de mémoire et un temps de calcul long dans le cas de problèmes complexes. La matrice est dispersée (elle contient beaucoup de valeurs nulles) et, plusieurs techniques ont été proposées pour minimiser le travail informatique. Cependant, pour les méthodes en différences et éléments finis, les exigences de stockage peuvent encore s'avérer inévitablement importantes dans le cas de problèmes à trois dimensions. Le deuxième inconvénient concerne les erreurs successives des méthodes directes. Etant donné que beaucoup d'opérations arithmétiques sont effectuées, des erreurs successives peuvent s'accumuler pour certains types de matrices.

Les procédés itératifs dispensent de stocker des matrices importantes, ce qui les rend attractifs lorsqu'on veut résoudre des problèmes compor-

tant de nombreuses inconnues. On a développé de nombreux arrangements; Parmi les plus couramment utilisés on peut citer les méthodes de sur relaxations successives, la procédure implicite d'itération à direction alternée, et la procédure fortement implicite.

Comme les méthodes itératives débutent par une première estimation de la solution, l'efficacité de la méthode dépend un peu de cette estimation initiale. Pour accélérer le processus d'itération, on utilise des facteurs de relaxation et d'accélération. Malheureusement, la définition des meilleures valeurs qu'on peut affecter à ces facteurs dépend du problème considéré. De plus, les approches itératives nécessitent qu'un critère de convergence soit défini pour arrêter le processus itératif. La valeur optimale pour ce critère de convergence, qui est utilisé pour évaluer le moment où les calculs itératifs ont convergés vers une solution, dépend également du problème considéré. Si on prend un critère de convergence trop grand, les itérations risquent de s'interrompre avant qu'on est atteint une bonne précision numérique. Si ce critère de convergence est trop petit, le processus d'itération risque de pousser trop loin les ressources du système informatique jusqu'à atteindre une précision numérique dont l'ordre de grandeur sera peut-être inférieur à la précision des données sur le terrain, ou le processus d'itération risque de ne pas réussir à converger.

Plus récemment, une méthode semi-itérative, ou un groupe de méthodes, connues sous le nom des méthodes du gradient conjugué sont devenues très prisées. Un avantage de la méthode du gradient conjugué est le fait qu'elle ne nécessite pas l'utilisation ou la spécification de paramètres d'itération, et donc élimine cette procédure en partie subjective.

4.5.4. LES CONDITIONS INITIALES ET CONDITIONS AUX LIMITES

Pour obtenir une solution unique à l'équation partielle différentielle représentant un processus physique donné, il faut des informations supplémentaires sur l'état physique du processus. Cette information est fournie par les conditions initiales et les conditions aux limites. Pour des problèmes associés au régime permanent, seules les conditions aux limites sont utiles, alors qu'en régime

transitoire, les deux types de conditions doivent être spécifiées.

Mathématiquement, les conditions aux limites comprennent la géométrie des limites et les valeurs des variables dépendantes ou de leurs dérivées aux limites. En termes physiques, pour les applications de modèles hydrogéologiques, les conditions aux limites sont généralement de trois types:

- (1) valeurs imposées (charge ou concentration),
- (2) flux imposés (équivalent à un gradient imposé de charge ou de concentration), ou
- (3) flux à valeur dépendante (ou condition aux limites mixte, dans laquelle l'écoulement à travers la frontière est lié à la fois à la valeur et à sa dérivée) [59].

Le troisième type de condition aux limites va être utilisé, par exemple, pour représenter les phénomènes de drainance ou d'échange entre un cours d'eau et une nappe adjacente, la drainance pouvant varier dans le temps en fonction des variations de charge dans l'aquifère, même si le niveau du cours d'eau reste constant. Une limite à écoulement correspond au deuxième type de conditions aux limites. Une attention particulière doit être accordée dans le choix du type de condition aux limites adaptée à un problème de terrain particulier.

Les conditions initiales sont simplement les valeurs des variables dépendantes qui sont imposées partout dans la zone d'étude avant le début de la simulation. Normalement, les conditions initiales sont déterminées pour un régime permanent. Si, cependant, les conditions initiales sont déterminées de telle sorte que le régime d'écoulement soit transitoire dans le système au début de la simulation, il devra être admis que les charges vont changer pendant la simulation, non pas seulement en réponse à un pompage, mais aussi à cause des conditions initiales [60].

4.6. CONCEPTION, DÉVELOPPEMENT ET APPLICATION DU MODÈLE

La première étape dans la conception et l'application d'un modèle est de définir la nature du problème et l'objectif du modèle. Bien que cela paraisse évident, c'est une première étape impor-

tante qui est parfois oubliée pour un passage trop rapide à l'action. Cette étape est étroitement associée à l'élaboration d'un modèle conceptuel, qui est là encore une étape préliminaire à l'élaboration d'un modèle de simulation. Lors de l'élaboration du modèle conceptuel, l'analyste doit évaluer quels processus sont significatifs dans le système étudié pour le problème considéré. Certains processus pourront être considérés comme importants à une certaine échelle de temps et d'espace, alors qu'ils seront négligeables et hors de propos à d'autres échelles. L'analyste doit de façon similaire décider du dimensionnement adéquat du modèle numérique. Un bon jugement est nécessaire pour évaluer et peser les priorités entre la précision et les coûts, tout en respectant à la fois les exigences du modèle et des données. La clef de l'efficacité et de la précision lors de la modélisation d'un système dépend probablement plus de l'élaboration d'un modèle conceptuel adapté que du choix d'une méthode ou d'un code numérique particulier.

Lorsqu'on prend la décision de concevoir un modèle, il faut sélectionner (modifier ou construire) un code (ou modèle générique) adapté au problème donné. Ensuite, il faut que le code générique soit adapté au site ou à la région concernée par la simulation. Le développement d'un modèle de simulation numérique déterministe, à paramètres distribués, implique de sélectionner ou de concevoir un maillage spatial et des accroissements de temps permettant de produire une solution précise au système ou problème donné. L'analyste doit ensuite déterminer les propriétés du système (et leurs distributions), les perturbations intervenant sur le système (comme les taux de pompage et de recharge), les conditions aux limites, et les conditions initiales (pour les problèmes en régime transitoire). Toute la partie détermination des paramètres et des conditions aux limites est de l'ordre du modèle conceptuel du système, et le modèle numérique initial doit être le reflet de ce modèle conceptuel.

Il faut toujours se rappeler qu'un modèle est l'approximation d'une réalité complexe, et que l'utilisation du modèle a pour but de simplifier cette réalité de façon à ne représenter que les caractéristiques et processus essentiels liés au problème considéré. Lors du développement d'un modèle déterministe hydrogéologique pour une zone et un objectif particulier, il faut choisir un degré

de complexité adapté (ou, plutôt de simplicité). Bien qu'une résolution plus fine permette une plus grande précision, il existe aussi des contraintes pratiques qui font que même si des données appropriées sont disponibles, il se peut qu'un modèle numérique finement discrétisé, à trois dimensions soit trop lourd pour fonctionner sur les ordinateurs actuels, en particulier si on prend en compte des processus de transport. La détermination d'un modèle approprié et d'un degré de complexité approprié reste subjective et dépend du jugement et de l'expérience de l'analyste, des objectifs de l'étude, et de la qualité des informations antérieures sur le système étudié. Même s'il s'agit d'une tâche difficile, le choix entre la précision et le coût d'un modèle devra toujours être fait. Dans tous les cas, les gestionnaires de l'eau et autres utilisateurs des résultats du modèle doivent être avertis des choix et des priorités retenus qui risquent d'affecter la fiabilité du modèle.

En général, un modèle de transport de soluté est plus difficile à caler qu'un modèle d'écoulement souterrain. Dans un modèle d'écoulement souterrain, le calcul des distributions de charge ne nécessite pas de définir autant de paramètres que pour calculer les variations de concentration. Comme la vitesse d'écoulement des eaux souterraines dépend de la distribution des charges, et comme le transport par advection et la dispersion hydrodynamique sont deux phénomènes dépendant de la vitesse d'écoulement, on cale souvent un modèle d'écoulement souterrain avant de développer un modèle de transport de soluté. En fait, dans la réalité la clef essentielle pour comprendre un problème de transport de soluté réside dans la définition précise (ou modèle) du système d'écoulement. Ceci est particulièrement vrai pour le transport dans les roches fracturées, pour lequel la simulation est souvent basée sur des concepts propres aux milieux poreux. Bien que la surface de potentiel (ou charge) puisse souvent être simulée, le champ de vitesse pourra, lui, être fortement erroné.

4.6.1. LA CONCEPTION DU MAILLAGE

Le dimensionnement du modèle doit être choisi lors de l'élaboration du modèle conceptuel. Si on choisit un modèle à une ou deux dimensions, il est alors important que le maillage s'aligne avec le système d'écoulement de sorte que tous les

flux entrant ou sortant du contour ou du plan du maillage soient pris en compte. Par exemple, si un modèle « plan » à deux dimensions est appliqué, l'écoulement ne doit pas comporter de composantes verticales importantes et aucune drainance ou flux à composante verticale ne doit être pris en compte au niveau des conditions aux limites; si un modèle « profil » à deux dimensions est choisi, la ligne de coupe transversale doit être alignée avec une ligne de courant du plan et on ne doit pas avoir d'écoulements latéraux entrant ou sortant du plan de coupe.

Pour minimiser diverses sources d'erreurs numériques, le maillage du modèle doit être conçu en utilisant un maillage et un pas de temps les plus fins possible, compte tenu des capacités de mémoire et de temps de calculs des ordinateurs. Dans la mesure du possible, le maillage doit être ajusté sur les formations géologiques et la direction moyenne de l'écoulement. Les limites du maillage doivent elles aussi coïncider, autant que possible, avec les limites hydrologiques et géologiques naturelles du système considéré. Lorsque cela n'est pas possible, il faudra imposer une condition aux limites appropriée en bordure du maillage afin de prendre en compte l'incidence de la poursuite du système au-delà du maillage. Ceci peut classiquement être effectué en utilisant la condition aux limites « écoulement extérieur fonction » de la charge (troisième type). Ces limites doivent également être placées aussi loin que possible de la zone intéressante et des zones de perturbations affectant le système, afin de minimiser les impacts dus aux erreurs conceptuelles associées à ces conditions aux limites artificielles.

Lors de la conception du maillage, le rapport longueur sur largeur (ou rapport d'aspect) des cellules ou éléments doit être le plus proche possible de un. Des éléments ou cellules linéaires longs peuvent conduire à des erreurs ou des instabilités numériques, et doivent être évités, en particulier quand le rapport d'aspect est supérieur à cinq [6].

En déterminant les conditions aux limites pour un problème particulier et la conception d'un maillage, il faut veiller à ne pas trop contraindre la résolution. En effet, si des valeurs dépendantes sont fixées sur de trop nombreux nœuds aux limites, aussi bien au niveau des nœuds internes qu'externes du maillage, le modèle n'aura pas une

liberté assez grande pour calculer une solution significative. A l'extrême, en manipulant les conditions aux limites, on peut obtenir la solution désirée pour n'importe quel nœud. Si cela permet une correspondance parfaite avec les données observées utilisées pour le calage, ce n'est évidemment pas un indicateur de la précision ou de la fiabilité du modèle, et n'est donc pas significatif.

Pour optimiser les performances de calcul dans un modèle, il est généralement préférable d'utiliser un maillage irrégulier (ou variable dans l'espace) au sein duquel les mailles seront plus fines dans les zones où il y a des perturbations, où les gradients sont plus forts, où les données sont plus denses, où le problème est le plus critique, et (ou) où une meilleure précision numérique est attendue. Il est généralement conseillé d'augmenter l'espacement des mailles d'un facteur qui doit rester inférieur à deux entre deux cellules ou éléments. De façon similaire, les pas de temps peuvent souvent être augmentés géométriquement pendant une simulation. Au temps initiaux ou après une modification du régime des contraintes, il faut imposer des pas de temps très courts, de même quand les changements dans le temps sont les plus rapides. La variation de charge diminue typiquement en fonction du temps, et on peut alors augmenter le pas de temps d'un facteur deux ou plus sans problèmes.

Comme la transmissivité est une propriété du milieu poreux, les termes du tenseur de transmissivité qui se recoupent peuvent être supprimés de l'équation de base de l'écoulement qui est résolue dans un modèle, en ajustant le maillage aux axes majeurs du tenseur des transmissivités. Cependant, ceci ne peut pas s'appliquer au tenseur de dispersion dans le cas de l'équation de transport car celle-ci est liée, et dépend, de la direction d'écoulement, qui change dans l'espace et le temps. Il n'y a en général aucun moyen de concevoir un maillage qui sera toujours adapté à un champ d'écoulement variable.

4.6.2. CALAGE DU MODÈLE

Les modèles de simulation hydrogéologiques déterministes impliquent des exigences importantes en matière de données si on veut définir tous les paramètres à tous les nœuds d'un maillage. Uniquement pour déterminer la distribution des

paramètres dans le cas d'un problème pratique, cela demanderait des tests sur le terrain tellement onéreux, que c'est rarement réalisable aussi bien économiquement que techniquement. Par conséquent, en fait, le modèle représente un essai de résolution d'un large assortiment d'identités remarquables, comportant plus d'inconnues que d'équations. Il est fondamentalement impossible d'obtenir une solution unique à un tel problème.

Une incertitude sur les paramètres, conduit logiquement à un manque de confiance dans les interprétations et prédictions issues d'une modélisation, à moins qu'il puisse être démontré que le modèle constitue une représentation suffisamment fiable du système réel. Pour démontrer qu'un modèle de simulation hydrogéologique déterministe est réaliste, on compare généralement les réponses de l'aquifère observées sur le terrain (comme des variations de niveaux d'eau s'il s'agit d'un problème d'écoulement ou des variations de concentrations s'il s'agit d'un problème de transport) aux valeurs correspondantes calculées par le modèle. L'objectif de cette opération de calibration est de minimiser les différences entre les données observées et les valeurs calculées. Généralement on considère que le modèle est calé quand il reproduit des données historiques avec un degré de précision acceptable. Le niveau d'acceptabilité est, bien entendu, déterminé de façon subjective. Bien qu'une correspondance faible soit un signe évident d'erreurs, une bonne correspondance ne montre pas à elle seule la validité ou la pertinence du modèle [8].

Le calage ne produira pas un jeu unique de paramètres à cause du nombre important de variables dans l'ensemble d'identités remarquables représentées dans un modèle. Si la correspondance est faible, cela suppose (i) une erreur dans le modèle conceptuel, (ii) une erreur dans la solution numérique, ou (iii) un jeu de paramètres de mauvaise qualité. Il n'est pas forcément possible de distinguer les différentes sources d'erreurs [8]. Même lorsque l'adéquation avec les données historiques est bonne, le modèle pourra encore échouer à prédire de manière fiable des évolutions futures, en particulier lorsqu'on a à faire à des perturbations nouvelles ou plus longues que la période de calage du modèle.

Le calage d'un modèle hydrogéologique déterministe s'effectue à l'aide d'un ajustement par approximations successives des données d'entrée du modèle (les propriétés de l'aquifère, les sources et les exutoires, et les conditions initiales et aux limites) de façon à modifier les données de sortie, produites par le modèle. Comme un nombre important de facteurs interdépendants affecte les sorties, la procédure peut s'avérer totalement subjective et inefficace. Les progrès dans les procédures d'identification des paramètres permettent d'éliminer un peu de la subjectivité propre au calage du modèle [61–65]. Les nouvelles approches ont tendance à traiter le calage d'un modèle comme une procédure statistique. Ainsi, les approches à régressions multiples permettent simultanément de construire, d'appliquer et de caler un modèle en utilisant des données incertaines, de sorte que les incertitudes soient assimilées à des incertitudes estimées sur les sorties du modèle et donc sur les prédictions ou estimations futures du modèle [66].

Cependant, même avec la modélisation par régression, le jugement et l'expérience en hydrologie du modélisateur restent des facteurs majeurs pour le calage à la fois précis et efficace d'un modèle, même si on utilise des procédures automatisées. Dans tous les cas, le modélisateur doit bien connaître la zone d'étude pour savoir si la base de données aussi bien que le modèle numérique représentent correctement les principales conditions de terrain. Le modélisateur doit aussi admettre que les incertitudes concernant la détermination des sources, exutoires, conditions initiales et aux limites doivent être évaluées lors de la phase de calage de la même manière que les incertitudes sur les propriétés de l'aquifère. Ne pas reconnaître l'incertitude liée aux données entrantes et aux données du calage risque de conduire à un «peaufinage» du modèle par des ajustements de paramètres artificiellement précis améliorant seulement l'adéquation entre les variables observées et calculées. Cela servira uniquement à augmenter faussement la confiance dans le modèle sans pour autant augmenter la précision de ses prévisions.

La Figure 4.5 montre d'une façon générale l'utilisation et le rôle des modèles déterministes dans l'analyse des problèmes hydrogéologiques. L'intérêt de l'approche par modélisation réside dans sa capacité à intégrer des données propres

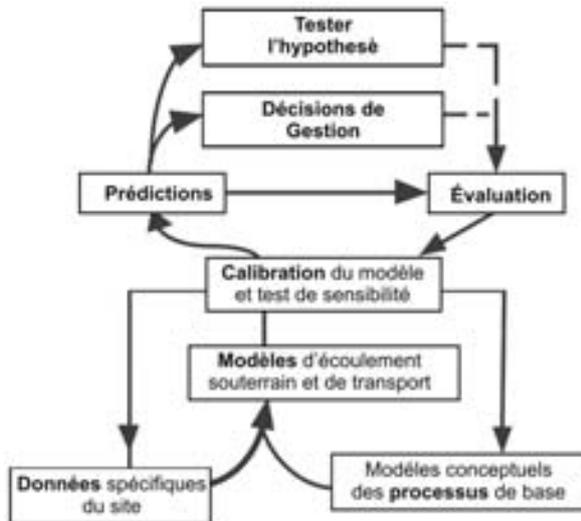


Fig. 4.5. Utilisation et rôle des modèles dans la résolution des problèmes hydrogéologiques [1].

au site avec des équations représentant les processus dominants, et de s'en servir comme une base quantitative pour la prévision des changements ou des impacts dans un système aquifère. Lorsqu'on arrive au stade des résultats de l'interprétation du modèle, il faut savoir revenir à la phase de collecte et d'analyse des données et à la conceptualisation et la formulation mathématique des processus de base pertinents. Un des objectifs du calage du modèle doit être l'amélioration du modèle conceptuel du système. Comme le modèle intègre numériquement les effets des nombreux facteurs qui affectent l'écoulement ou le transport de masse souterrain, les résultats calculés doivent à l'intérieur être cohérents avec toute les données d'entrée, et on pourra déterminer si des éléments du modèle conceptuel doivent être modifiés.. En fait, les concepts et interprétations antérieurs des variables ou paramètres de l'aquifère, représentés par des cartes équipotentielles ou la détermination des conditions aux limites, peuvent être révisés lors de la phase de calage suite à un retour à partir des données de sortie du modèle.

Les techniques d'estimation de paramètre automatisées améliorent l'efficacité du calage du modèle et présentent deux composantes majeures--une partie qui calcule le meilleur ajustement (parfois appelée adéquation automatique à l'historique) et une deuxième partie qui évalue les propriétés statistiques de l'ajustement. L'objectif de l'adéquation automatique avec l'historique est d'obte-

nir les estimations des paramètres du système qui engendrent l'adéquation la plus fine (minimise les déviations) entre les données observées et les calculs du modèle. La déviation des moindres carrés est généralement retenue comme critère. La procédure de minimisation fait intervenir des coefficients de sensibilité basés sur le rapport des variations des valeurs calculées sur les variations des paramètres. Pour l'écoulement souterrain, par exemple, cela peut prendre la forme $\partial h/\partial t$, qui est la variation de charge en fonction des variations de transmissivité. Les coefficients de sensibilité eux-mêmes peuvent s'avérer utiles pour envisager la collecte de données supplémentaires.

Un programme informatique documenté, récent, UCODE, utilise le principe de la modélisation inverse, perçue comme un problème d'estimation de paramètres, en utilisant la régression non linéaire [67]. UCODE est très général et performant car il peut être utilisé dans le cas de n'importe quel modèle d'application ou ensemble de modèles. Un paramètre estimé peut être une quantité qui apparaît dans les fichiers d'entrée du (des) modèle(s) d'application, ou qui peut être utilisée en association avec des fonctions définies par les utilisateurs pour calculer une quantité apparaissant dans les fichiers d'entrée. UCODE calcule les sensibilités ainsi que les mesures statistiques qui évaluent les valeurs des paramètres estimés et quantifie l'incertitude probable des valeurs simulées par le modèle. Hill [68] fournit des méthodes et des directives pour le calage des modèles modernes qui utilisent la modélisation inverse pour que le modèle résultant soit aussi précis et utile que possible. Hill fait remarquer que l'obtention de résultats utiles avec la modélisation inverse dépend de (i) la définition d'un problème inverse résoluble en utilisant des simplifications appropriées pour le système étudié, et (ii) l'utilisation prudente des statistiques produites en utilisant des sensibilités calculées et l'adéquation entre valeurs observées et calculées.

4.6.3. ERREURS DES MODÈLES

Des décalages entre les réponses observées et calculées d'un système révèlent des erreurs dans le modèle mathématique. Lorsqu'on applique les modèles hydrogéologiques à des problèmes réels, on distingue trois sources d'erreurs [8]. Une première correspond aux erreurs conceptuelles--

c'est-à-dire, des erreurs dans la conception théorique des processus de base incorporés dans le modèle. Les erreurs conceptuelles comprennent à la fois l'oubli de processus pertinents et la représentation de processus inappropriés. De telles erreurs sont par exemple l'application d'un modèle basé sur la loi de Darcy dans des milieux ou environnements qui ne répondent pas aux critères d'application de cette loi, ou encore l'utilisation d'un modèle à deux dimensions dans des cas où il y a des écoulements ou des transports importants dans une troisième dimension. Une deuxième source d'erreur implique les erreurs numériques survenant dans l'algorithme de résolution des équations. Ceci comprend les erreurs de troncatures, les erreurs successives, et la dispersion numérique. Une troisième source d'erreur provient d'incertitudes et d'inadéquations dans les données d'entrée ce qui reflète notre incapacité à décrire de façon complète et exclusive les propriétés, les perturbations, et les limites de l'aquifère. Dans la plupart des applications de modèle, les sources les plus courantes d'erreurs sont les problèmes de conceptualisation et l'incertitude concernant les données.

Les méthodes numériques donnent généralement des solutions approximatives de l'équation de base. Il y a beaucoup de sources possibles d'erreurs numériques dans la solution. Si le modélisateur est conscient de la source et de la nature de ces erreurs, il peut les contrôler et interpréter les résultats en connaissance de cause. Lors de la résolution des problèmes de transport dominés par le phénomène d'advection, pour lesquels un front relativement net (ou fort gradient de concentration) se déplace à travers un système, il est numériquement difficile de conserver la netteté du front. Si la largeur du front est plus petite que l'espacement des nœuds, alors il est fondamentalement impossible de calculer les valeurs correctes de concentration dans la zone du front. Cependant, même dans les situations où le front est moins net, la technique de la solution numérique peut aboutir à un flux dispersif plus grand que celui qui serait dû au seul phénomène de dispersion ou serait donné par la solution exacte de l'équation de base. Cette partie de la dispersion calculée introduite uniquement par la résolution numérique de l'algorithme est appelée dispersion numérique, comme cela est illustré sur la figure 4.6. Comme l'interpré-

tation hydrologique des données isotopiques est sensible aux phénomènes de mélange dans un aquifère, le mélange numérique (ou dispersion) peut avoir les mêmes effets sur l'interprétation des valeurs isotopiques calculées par le modèle. C'est pourquoi il faut s'appliquer à évaluer et minimiser de telles erreurs numériques qui ajoutent artificiellement du mélange « numérique » en plus du mélange calculé dû aux processus physiques et chimiques.

La figure 4.6 montre des courbes de restitution calculées pour un cas hypothétique d'écoulement et de transport uniforme vers la droite, à un certain temps et à une certaine distance après l'injection en amont du cours d'eau, d'un traceur de concentration relative de 1.0. La courbe A représente la courbe de restitution et la position d'un front net pour un cas sans dispersion (écoulement de chasse). La courbe B représente une solution analytique exacte pour une dispersivité non nulle. La courbe C représente la courbe breakthrough calculée en utilisant une méthode numérique qui prend en compte la dispersion numérique.

La dispersion numérique peut être contrôlée en réduisant l'espacement des mailles (Δx et Δy). Cependant, une réduction jusqu'à un niveau tolérable nécessitera peut-être, suivant les cas, un nombre trop important de mailles pour un secteur particulier à simuler et risque d'engendrer des coûts de calculs trop élevés [32]. On peut aussi la contrôler avec les méthodes en éléments finis en utilisant des fonctions de base d'ordre plus grand ou en ajustant la formulation des équations de différence (en utilisant plusieurs combinaisons amont, aval, centré dans le temps et/ou dans l'espace, ou en utilisant différentes fonctions pondérées).

Malheureusement, la plupart des approches qui éliminent ou minimisent la dispersion numérique introduisent un comportement oscillatoire, entraînant sur la courbe une dérive vers le haut, en arrière du front de déplacement et une dérive vers le bas, à l'avant du front (voir courbe D sur la Fig. 4.6), et vice versa. La dérive vers le bas peut être due au calcul de concentrations négatives, ce qui est évidemment irréaliste. Cependant, la dérive vers le haut peut introduire des erreurs d'égale importance qui resteront indétectées parce que la valeur est de signe positif (bien qu'elle

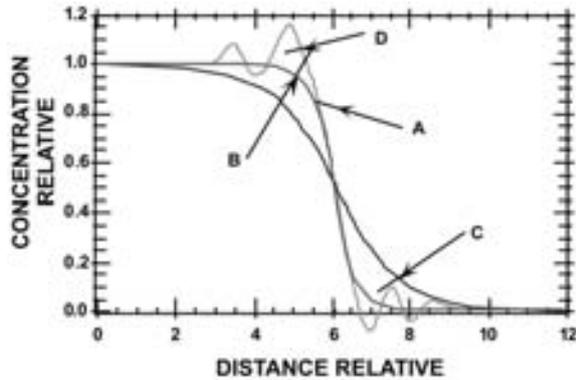


Fig. 4.6. Courbes de restitution représentatives dans le cas d'un problème simple d'écoulement et de transport pour illustrer les types d'erreurs numériques pouvant apparaître dans les solutions numériques de l'équation de transport: (A) flux de chasse sans dispersion, (B) solution « exacte » pour un transport avec dispersion, (C) solution numérique pour le cas B qui montre les effets de la dispersion numérique, et (D) solution numérique pour le cas B montrant un comportement oscillatoire [1].

soit plus élevée que la concentration source, ce qui est encore irréaliste). Les oscillations s'amortissent souvent avec le temps et n'introduisent généralement pas d'erreurs dans le bilan de masse. Cependant, dans certains cas, le comportement oscillatoire peut devenir illimité, et entraîne une solution instable ou un échec de la convergence numérique.

Lors de la résolution de l'équation de transport advectif-dispersif, quelques erreurs numériques (principalement des oscillations) peuvent être liées à deux groupes de paramètres sans dimension (ou nombres). L'un est le nombre de Peclet, P_e , qui peut être défini par $P_e = \Delta l / \alpha$, où Δl est l'espacement caractéristique des noeuds (bien que l'on doive signaler qu'il existe plusieurs façons, essentiellement équivalentes, de définir P_e). Anderson et Woessner [6] recommandent que le maillage soit conçu de sorte que $\Delta l < 4\alpha$ (soit $P_e < 4$), alors que Ségol [69] recommande comme critère $P_e > 2$. De façon similaire, la discrétisation du temps peut être liée au nombre de Courant, C_o , qui peut être défini comme $C_o = V\Delta t / \Delta l$ [6]. Anderson et Woessner [6] recommandent également que le pas de temps soit déterminé de telle sorte que $\Delta t < \Delta l / V$ (soit $C_o < 1,0$), ce qui revient à considérer que le déplacement de soluté par convection, se fait pour un incrément de temps,

dans un la limite d'une cellule ou d'un élément. Les déviations des courbes C et D par rapport à la solution exacte peuvent être importantes à certains endroits, même si de telles erreurs ont tendance à être faibles au centre d'un front (concentration relative de 0,5). Lors de la résolution de l'équation de transport, les méthodes numériques classiques montrent les erreurs numériques les plus fortes là où les concentrations relatives (ou sans dimensions) (C/C_{max}) sont les plus faibles.

Dougherty et Bagtzoglou [70] montrent que le rapport erreur/valeur du signal (ou bruit de fond/signal) peut devenir très grand ($> 0,1$) lorsque les concentrations relatives sont inférieures à 0,01. En ce qui concerne les analyses isotopiques sur les systèmes hydrogéologiques, les échantillons des zones étudiées ont souvent des concentrations inférieures à 0,01 de la concentration source, c'est pourquoi la prudence est de rigueur.

Dans les modèles de transport l'orientation du maillage peut également avoir un effet; ainsi, la distribution du soluté, calculée à partir des mêmes propriétés et conditions aux limites va varier suivant l'angle de l'écoulement par rapport au maillage. Ce phénomène est fortement lié aux termes de produits croisés dans l'équation de base, et même s'il n'est généralement pas une source d'erreur importante, les utilisateurs du modèle doivent en avoir connaissance.

4.6.4. BILAN DE MASSE

Une manière d'évaluer la précision du modèle est de s'intéresser à la conservation de la masse. Ceci peut être mesuré en comparant les flux net calculés ou imposés (par ex. l'écoulement entrant et les apports moins l'écoulement sortant et les pertes) avec les variations de stock (accumulation ou diminution) dans le modèle. Les calculs de bilan de masse doivent toujours être effectués et vérifiés lors de la phase de calage pour faciliter l'évaluation de la précision numérique de la solution. Les flux hydraulique et chimique, issus de la contribution de chacune des entités hydrologiques du modèle d'écoulement et de transport et impliqués dans ces calculs, doivent être détaillés séparément en deux budgets distincts hydrologique et chimique. Les budgets sont de bons outils d'évaluation car ils fournissent une évaluation de l'importance

relative de chaque composant dans le budget total.

Les erreurs dans le bilan de masse des modèles d'écoulement devraient généralement être inférieures à 0,1%. Cependant, comme l'équation de transport de masse est plus difficile à résoudre numériquement, l'erreur dans le bilan de masse peut être plus importante pour un soluté que pour un fluide, mais cela va aussi dépendre du type de méthode numérique mise en œuvre. La conservation de la masse est inhérente aux méthodes utilisant les différences et les éléments finis, tandis qu'elle ne l'est pas pour la mise en œuvre de la méthode des caractéristiques ou les approches par repérage des particules (pour lesquelles leurs calculs de bilan de masse sont eux-mêmes des approximations). Il faut également rappeler que si une erreur importante dans le bilan de masse traduit une faiblesse dans la solution numérique, un bilan de masse parfait ne prouve et ne peut pas prouver à lui seul qu'une solution exacte ou précise a été atteinte ou que l'ensemble du modèle est fiable. En effet, un bilan de masse parfait peut être obtenu si le modèle prend en compte des erreurs compensatoires. Par exemple, les solutions C et D de la figure 4.6 qui montrent une dispersion numérique significative ou un comportement oscillatoire proviennent de solutions ayant un bilan de masse quasi-parfait, et elles sont pourtant fausses.

4.6.5. TESTS DE SENSIBILITÉ

Supposer plusieurs valeurs différentes pour les paramètres donnés aide aussi à atteindre un autre objectif de la phase de calage, à savoir celui de déterminer la sensibilité du modèle par rapport à des facteurs affectant l'écoulement et le transport souterrain et à des erreurs et incertitudes dans les données. Évaluer l'importance relative de chaque facteur aide à déterminer les données qui doivent être définies plus précisément et celles qui sont déjà adéquates ou ne demandent qu'une petite re-définition. Si des données supplémentaires peuvent être collectées sur le terrain, une telle analyse de sensibilité permet de déterminer quel genre de données pose le plus de problème et comment obtenir la meilleure information par rapport aux coûts d'une nouvelle collecte de données. Si on ne peut pas obtenir des données supplémentaires, les tests de sensibilité peuvent aider à estimer la fiabilité du modèle en mettant en évidence

les effets, sur les sorties du modèle, d'un degré d'incertitude ou d'erreur donné relatif aux données d'entrée. Les sensibilités relatives des paramètres qui affectent l'écoulement et le transport vont varier d'un problème à l'autre. De plus, les sensibilités peuvent varier dans le temps suivant les évolutions du régime des influences imposées au système. Ainsi, on peut conclure en disant que l'analyse de sensibilité doit être effectuée lors des premières étapes de l'étude d'un modèle.

Il faut également évaluer la sensibilité de la solution relative à la conception du maillage (ou l'espacement), aux critères de pas de temps, à la nature et à la localisation des conditions aux limites, et à d'autres paramètres numériques, même si une approche inverse ou régressive a été utilisée pour la modélisation. Ceci est rarement pris en compte, et ainsi les défauts de conception associés demeurent indétectés. Par exemple, les modèles qui estiment des paramètres ne peuvent pas calculer la sensibilité relative à l'espacement des mailles ou à certaines conditions aux limites qui sont fixées par l'utilisateur. Une approche générale qui marche bien consiste à procéder à un premier calage avec un modèle, et à refaire ce calage avec les mêmes influences et propriétés mais en utilisant un maillage plus fin, un pas de temps plus court, et peut-être des conditions aux limites différentes. Si un tel test donne clairement des résultats différents, le modèle doit alors être à nouveau calé en utilisant des critères de conception qui permettront une solution numérique plus précise. Si un tel test n'engendre pas de différences significatives, c'est que grossièrement sa conception est probablement adaptée au problème donné.

4.6.6. LES CRITÈRES DU CALAGE

Le calage d'un modèle peut être appréhendé comme un processus évolutif au cours duquel les ajustements et modifications successifs reposent sur les résultats des simulations précédentes. Le modélisateur doit décider à quel moment suffisamment d'ajustements ont été effectués pour la représentation des paramètres et des processus et il doit décider, que le modèle a été correctement calé (ou il peut rejeter le modèle en le considérant comme inadapté et chercher des approches alternatives). Cette décision est souvent basée sur un mélange de critères subjectifs et objectifs. La réalisation du meilleur ajustement entre les variables

observées et calculées correspond à une procédure de régression et peut être évaluée comme telle. Ainsi, la moyenne des erreurs résiduelles doit être proche de zéro et les déviations doivent être minimisée. Cooley [71] discute de plusieurs mesures statistiques qui peuvent être utilisées pour évaluer la fiabilité et la «bonne qualité de l'ajustement» des modèles d'écoulement souterrain. Les tests de précision doivent être appliqués à autant de variables dépendantes que possible. Le type de données observées qui sont les plus utiles pour le calage du modèle correspond aux variations de charge et de concentration dans l'espace et le temps, et à la quantité et la qualité des débits sortant de l'aquifère.

S'il est nécessaire d'évaluer la précision du modèle quantitativement, il est également important de s'assurer que les variables dépendantes qui servent de base pour les tests de précision sont des indicateurs fiables de la performance du calcul et de la précision du modèle. Par exemple, si une variable dépendante particulière était relativement insensible aux paramètres dominants, l'existence d'une bonne corrélation entre ses valeurs observées et calculées ne serait pas forcément le reflet d'un degré élevé de précision pour l'ensemble du modèle.

De façon similaire, il faut être prudent quand les «données observées» contiennent une part d'interprétation subjective. Par exemple, ajuster une surface piézométrique ou une distribution de concentrations observées est quelquefois utilisé comme base du calage. Pourtant, la délimitation d'une surface est par elle-même interprétative et peut constituer une base fragile pour le calage du modèle car elle est affectée d'une variabilité ou d'une erreur introduites par la méthode de délimitation, en plus des erreurs de mesures sur quelques points particuliers.

4.6.7. PREDICTIONS ET VERIFICATIONS POSTERIEURES

Le calage des modèles et l'estimation des paramètres sont liés à un ensemble de données historiques, ainsi, la fiabilité et la confiance en la phase de calage dépendent directement de la qualité et de l'étendue des archives historiques. Les échelles de temps sur lesquelles on peut faire des prévisions avec un modèle calé sont également liées

et limitées par la longueur de la période couverte par les archives. Une façon de faire raisonnable consiste à faire des prédictions sur une période comparable à celle pour laquelle des comparaisons ont été établies.

La précision des prévisions d'un modèle est la meilleure façon d'évaluer sa fiabilité. Cependant, la précision d'une prévision ne peut être vérifiée qu'après que l'événement ait eu lieu. Anderson et Woessner [6] résument plusieurs études publiées dans lesquelles la précision des prévisions de modèles hydrogéologiques déterministes n'a été évaluée que plusieurs années après la prévision. Les résultats ont démontré que les extrapolations à long termes étaient rarement très précises. Les erreurs de prévisions sont souvent liées à l'utilisation pour les comparaisons avec les archives d'une période de temps trop courte pour détecter un élément majeur du modèle ou du système, ou à un modèle conceptuel incomplet. Par exemple, des processus et des conditions aux limites qui étaient négligeables ou insignifiantes sous l'action du régime d'influences passé ou actuel peuvent devenir importants voir dominants sous l'action d'un ensemble d'influences imposées différent. Ainsi, un modèle conceptuel basé sur l'observation du comportement d'un système aquifère peut s'avérer inadapté par la suite lorsque les influences existantes se renforcent ou que d'autres contraintes viennent s'ajouter. Une source majeure d'erreur sur les prévisions est parfois attribuée principalement aux incertitudes sur les influences futures, qui sont souvent dépendantes des facteurs démographique, politique, économique et social. Mais si on peut estimer le degré ou la probabilité des influences futures, on peut alors prédire le degré ou la probabilité des réponses futures. Une tendance encourageante est qu'actuellement de nombreux analystes essaient d'intégrer des limites de confiance pour les prévisions provenant des incertitudes sur les estimations des paramètres. Cependant, ces limites de confiance n'empêcheraient pas encore les erreurs dues à un mauvais modèle conceptuel ou à la résolution numérique des algorithmes [74].

Si un modèle doit être utilisé pour des prévisions liées à un problème ou un système qui présente un intérêt ou une importance permanents pour la société, il faut continuer le suivi sur le terrain et revérifier et recalculer périodiquement le modèle,

pour incorporer de nouvelles informations, comme les modifications des influences imposées ou des révisions du modèle conceptuel proposé. Une vérification postérieure est un moyen d'évaluer la nature et l'importance des erreurs de prévision, et peut conduire à une amélioration considérable de la connaissance du système et de la qualité du modèle révisé. De nouvelles prévisions peuvent alors être faites avec une meilleure fiabilité.

4.6.8. VALIDATION DU MODÈLE

Il est naturel que les personnes qui utilisent des modèles hydrogéologiques, ainsi que celles qui prennent des décisions basées sur les résultats de ces modèles, veuillent avoir la certitude que le modèle est valide. Les modèles hydrogéologiques sont des représentations de plusieurs théories et hypothèses scientifiques. Karl Popper [72] dit la chose suivante: «en tant que scientifiques, nous ne pouvons jamais valider des hypothèses mais seulement les invalider». Cette philosophie a précisément été appliquée aux modèles hydrogéologiques [8, 73].

Les critères pour déclarer un modèle comme valide sont fondamentalement subjectifs. Dans la pratique la validation est recherchée par le même processus qui est typiquement et plus correctement identifié comme le calage — c'est-à-dire, en comparant les calculs à des mesures de terrains ou de laboratoires. Cependant, comme il n'existe pas de solution unique pour le modèle, une bonne comparaison peut quand même être obtenue avec un modèle inadéquat ou erroné. Aussi, comme la définition de «bon» est subjective, un scientifique compétent et sérieux, en accord avec les définitions communément utilisées de la validation, peut déclarer un modèle comme valide alors qu'un autre utilisera les mêmes données pour démontrer que le modèle est invalide. Pour le public en général, déclarer qu'un modèle hydrogéologique est valide, porter en soi, une aura d'exactitude que beaucoup de modélisateurs ne revendiqueraient pas [74]. Parce que classer un modèle comme ayant été «validé» a peu d'intérêt et de sens scientifique, une telle «certification» va un peu au delà en instillant ne fait qu'inculquer une fausse impression de confiance dans ces modèles. Konikow et Bredehoeft [8] recommandent que le terme de validation ne soit pas appliqué aux modèles hydrogéologiques.

4.7. ÉTUDE DE CAS: ÉCOULEMENT ET TRANSPORT A L'ECHELLE LOCALE DANS UN AQUIFÈRE LIBRE PEU PROFOND

Reilly et al. [75] ont combiné l'utilisation des traceurs environnementaux et la modélisation numérique déterministe pour analyser et estimer les taux de recharge, les taux d'écoulement, les trajectoires d'écoulement, et l'état de mélange dans un système aquifère de surface près de Locust Grove, dans l'est de l'Etat du Maryland, aux U.S.A. L'étude a été réalisée dans le cadre du Programme National d'Evaluation de la Qualité des Eaux de l'US Geological Survey (USGS), pour fournir des estimations sur les trajectoires d'écoulement et les temps de parcours qui seront utilisés pour comprendre et interpréter l'évolution de la qualité des eaux au cours de la surveillance des puits et de l'écoulements de base des rivières. La zone d'étude englobait environ $2,6 \times 10^7$ m² de terrain pour la majeure partie agricoles de la Delmarva Peninsula. L'aquifère de sub-surface comprend des sables et graviers non consolidés perméables dont l'épaisseur varie entre moins de 6 m et plus de 20 m. Cette aquifère de sub-surface est surmonté par des dépôts de silts et d'argiles relativement imperméables, qui déterminent un ensemble captif.

Dans cette étude, les chlorofluorocarbones (CFC) et le tritium ont été analysés sur des échantillons d'eau récoltés sur des puits d'observation afin d'estimer l'âge de l'eau souterraine à chaque site d'échantillonnage en fonction de la profondeur. Comme des erreurs et des incertitudes sont associées aux estimations des âges à partir des traceurs environnementaux, tout comme des erreurs et incertitudes sont associées aux modèles déterministes d'écoulement et de transport souterrain, les auteurs ont appliqué un processus rétroactif ou itératif basé sur la comparaisons d'estimations indépendantes du temps de parcours. Leur approche est résumée et décrite sur la figure 4.7. Chaque étape indiquée a été conçue pour améliorer soit l'estimation des paramètres soit la conceptualisation du système.

Les calculs préliminaires (première étape) ont servi à situer les limites de plausibilité des résultats des simulations et analyses chimiques les plus complexes. Le premier niveau de calage d'un mo-

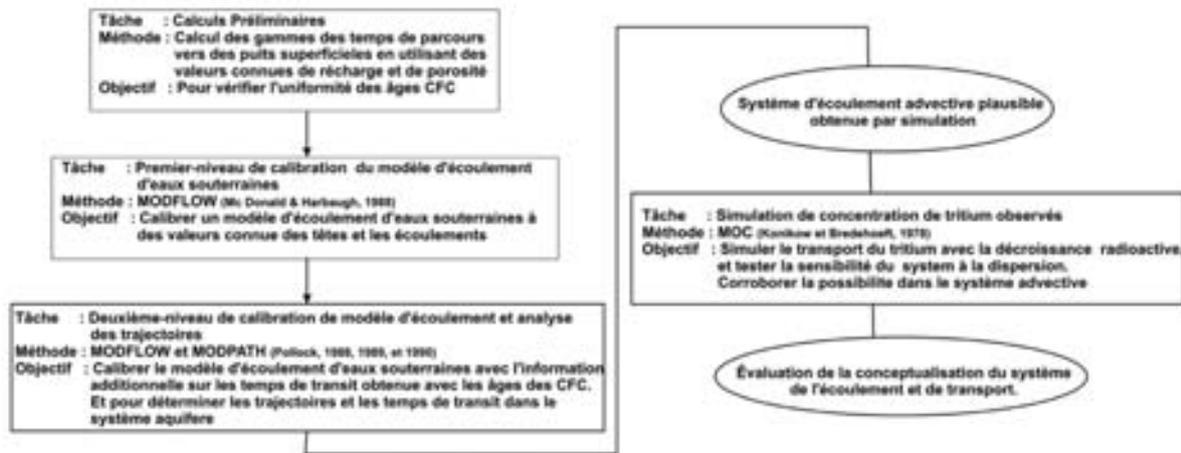


Fig. 4.7. Diagramme des opérations successives pour quantifier les lignes d'écoulement dans le système d'écoulement des eaux souterraines de Locust Grove, Maryland, (d'après [75], modifié).

dèle d'écoulement souterrain (deuxième étape) a fourni la conceptualisation initiale du système. La troisième étape constituait un deuxième niveau de calage et d'analyse prenant en compte le transport par advection, ce qui a fourni des estimations quantitatives des trajectoires d'écoulement et des temps de parcours à comparer avec ceux obtenus à partir des analyses des CFC. La quatrième étape a pris en compte l'application d'un modèle de transport de masse afin de simuler les concentrations en tritium dans le système d'écoulement souterrain sous l'influence de phénomènes d'advection, de dispersion, de décroissance radioactive, et de variation du signal d'entrée (concentration source).

Les puits échantillonnés étaient situés approximativement le long d'une ligne d'écoulement de surface, et un modèle à deux dimensions suivant une coupe a été développé pour simuler les processus se déroulant le long de cette ligne d'écoulement. Le modèle MODFLOW [76] a été utilisé pour simuler l'écoulement souterrain et le transport par advection. Le maillage aux différences finies consistait en 24 couches et 48 colonnes de nœuds, la dimension de chaque cellule étant de 1,14 par 50,80 m, comme le montre la figure 4.8, qui indique aussi les puits situés sur la coupe. La simulation a été conçue pour représenter les conditions moyennes d'écoulement en régime permanent.

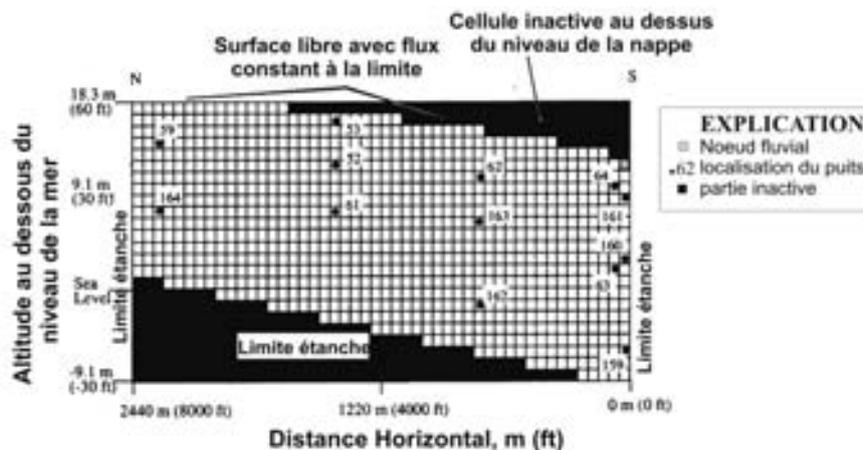


Fig. 4.8. Maillage utilisé pour la simulation le long la coupe de Locust Grove, avec la localisation des puits (d'après [75], modifié).

Après avoir calé le modèle d'écoulement, on a procédé à l'analyse des trajectoires et des temps de parcours et on a fait des comparaisons avec les âges estimés à partir des CFC. La figure 4.9 montre les trajectoires calculées grâce à MODPATH [77] après le deuxième niveau de calage réalisé avec MODFLOW. La comparaison avec les estimations des CFC a généralement été satisfaisante. Cependant, Reilly et al. [75] font remarquer qu'à proximité du cours d'eau, beaucoup de lignes d'écoulement convergent, et la convergence de trajectoires représentant l'éventail complet des temps de parcours représentés dans l'aquifère fait que des eaux d'âges différents se retrouvent très proche les unes des autres. Ainsi, à l'échelle et l'espacement des mailles du modèle, dans la zone proche du cours d'eau, les lignes d'écoulement convergentes ne peuvent pas être distinctement différenciées, et la position des crépines de chaque puits ne peut pas être représentée précisément directement sous le cours d'eau. Après le deuxième niveau de calage, la racine carré moyenne de l'erreur entre les âges simulés et ceux des CFC pour les 10 puits les plus éloignés du cours d'eau (i.e., excepté les puits 159, 160, et 161) était de 3,4 ans.

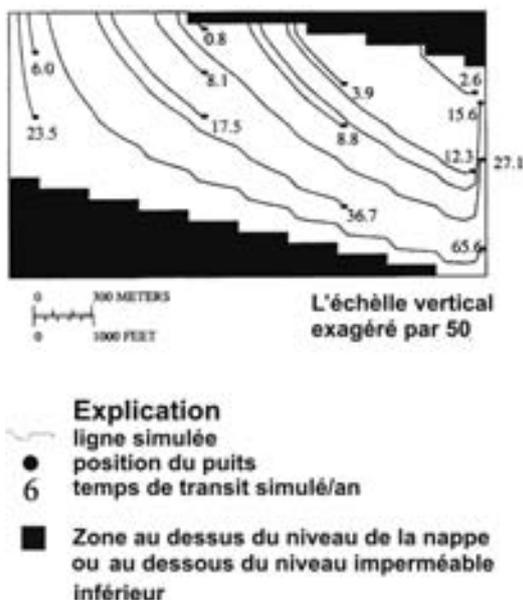


Fig. 4.9. Trajectoires (calculées avec MODPATH après le deuxième niveau de calage) sur la coupe de Locust Grove vers les puits d'observation montrant les temps de parcours (en années) depuis la surface de la nappe (d'après [75], modifié).

Les concentrations en ^3H des eaux de/d'infiltration ont considérablement varié ces 40 dernières années. De ce fait, le temps de parcours ne pourra pas être toujours facilement déterminé à partir de la concentration en ^3H d'un échantillon d'eau. De même, dans le cas d'un mélange des eaux qui se sont infiltrées pendant cette période où les concentrations du signal d'entrée ont changé de manière relativement nette, les temps de parcours évalués à partir des concentrations en ^3H sont encore plus incertains. Ainsi, les investigateurs ont simulé les transport de masse de ^3H dans le système en utilisant un modèle prenant en compte les phénomènes de mélange (dispersion), de décroissance radioactive, et de fonctions d'entrées transitoires, ce qui a également permis une évaluation plus poussée de la concordance avec les résultats du modèle d'écoulement et de transport convectif précédent. Le modèle appliqué dans ce cas était le modèle de transport de masse MOC de [37, 78].

Les résultats de la simulation de la distribution du ^3H (i) sans dispersion et (ii) avec une α_L de 0,15 m et une α_T de 0,015 m sont représentés dans la figure 4.10. La simulation du cas limite, sans dispersion, a fourni des résultats acceptables et a été prise comme la meilleure estimation de la distribution du ^3H en novembre 1990 [75]. Ce cas reproduit les gradients de concentration marqués, nécessaires pour décrire les valeurs faibles en tritium qui ont été observées. Le modèle MOC était adapté à ce problème car il minimise la dispersion numérique et il peut résoudre les équations de base pour un α_L de 0,0, ce que les modèles de transport basés sur les différences et éléments finis ne peuvent généralement pas faire. Les résultats de la simulation de transport de soluté concordent avec le système d'écoulement convectif déterminé lors du second niveau de calage et renforce le choix de ce cas pour le modèle conceptuel. Le couplage des analyses de ^3H avec le modèle de transport indique les zones où il y a des divergences entre les concentrations mesurées et simulées, où la collecte de données supplémentaires serait la plus utile, et où le modèle conceptuel mériterait d'être perfectionné.

Cette étude de cas démontre que les méthodes combinant les traceurs environnementaux et la simulation numérique constituent des outils efficaces et complémentaires et constituent un moyen pour évaluer le taux d'écoulement et la trajectoire

des particules d'eaux dans un système aquifère. Reilly et al. [75] ont trouvé que ces méthodes permettent également une rétroaction utile pour une évaluation plus objective des incertitudes sur l'importance et trajectoires estimées des déplacements. Les deux méthodes associées permettent une explication cohérente des lignes d'écoulement et des taux de déplacement tout en identifiant les lacunes relatives à la compréhension du système qui impliquent la collecte de données

supplémentaires et une amélioration des modèles conceptuels du système aquifère.

4.8. MODÈLES HYDROGÉOLOGIQUES DISPONIBLES

En hydrogéologie, il existe de nombreux modèles génériques déterministes, basés sur des méthodes numériques et des modèles conceptuels variés. Le choix d'une méthode numérique ou d'un modèle générique pour un problème de terrain particulier, dépend de plusieurs facteurs, dont la précision, le rapport qualité prix, et la facilité d'utilisation. Les deux premiers facteurs sont principalement liés à la nature du problème considéré, à la disponibilité des données, et à l'étendue des investigations. La facilité d'utilisation d'une méthode va en partie dépendre des compétences mathématiques du modélisateur, dans la mesure où il vaut mieux que l'utilisateur comprenne la nature des méthodes numériques impliquées dans un code. Il peut être nécessaire de modifier et d'adapter le programme au problème spécifique considéré, ce qui implique parfois des modifications du code source. Lors du choix d'un modèle adapté à une application particulière, il est très important d'en choisir un qui comporte le modèle conceptuel approprié; il faut éviter d'essayer d'ajuster un modèle inapproprié à un cas particulier seulement parce qu'il est disponible ou connu de l'utilisateur. La facilité d'utilisation est aussi améliorée par l'existence de programmes ou de préliminaires ou complémentaires, et par la disponibilité d'une documentation complète et compréhensible.

Un grand nombre d'organisations publiques et privées fournissent des logiciels disponibles dans le domaine public (ou) privé, pour la modélisation hydrogéologique. Anderson et al. [79], listent, dans leur synthèse sur les modèles hydrogéologiques, 19 distributeurs distincts de logiciels et fournissent la description sommaire de plusieurs codes. Les modèles sont de plus en plus disponibles sur Internet. Des codes informatiques peuvent être téléchargés gratuitement sur des sites à travers le monde, tandis que d'autres sites fournissent des catalogues d'informations, de démonstrations, et des informations sur les prix. Le Centre International de Modélisation des Eaux Souterraines, Golden, CO (<http://www.mines.edu/igwmc/>) entretient un organisme de tri des de-

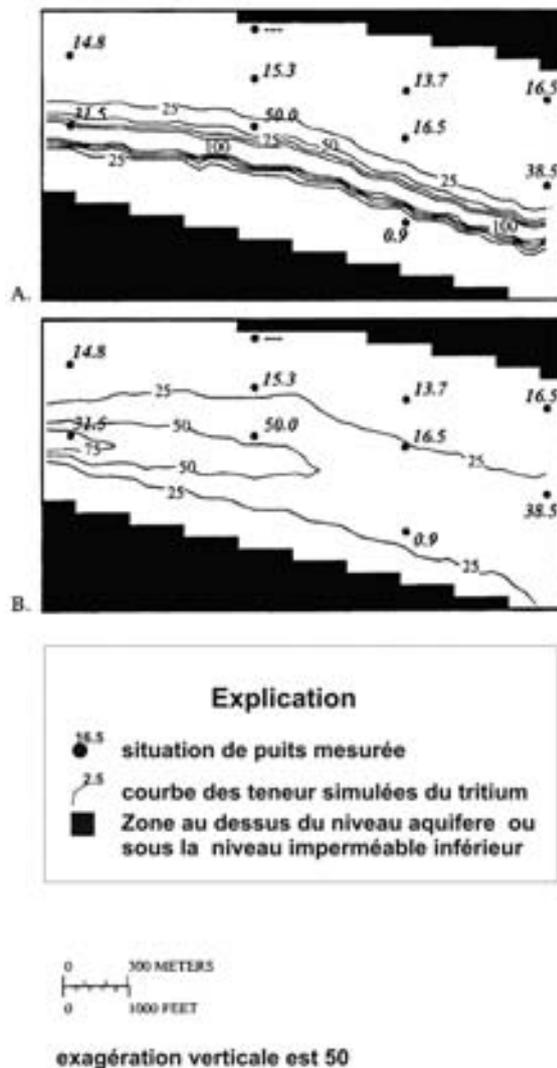


Fig. 4.10. Simulated ^3H distribution at the end of 1990: (A) with dispersivity $\alpha_L = 0.0$ m and $\alpha_T = 0.0$ m, and (B) with dispersivity $\alpha_L = 0.15$ m and $\alpha_T = 0.015$ m. Contour interval 25 TU. Measured concentrations from samples obtained from wells in November 1990 are given for their location in bold italics (modified from [75]).

IMPACT ANTHROPIQUE SUR LES SYSTEMES HYDROGÉOLOGIQUES

mandes et un centre de distribution pour les modèles de simulation hydrogéologique. Beaucoup de codes, dans le domaine public de l'USGS, sont disponibles sur Internet (<http://water.usgs.gov/software/>).

La page d'accueil de l'Hydrogéologue (<http://www.thehydrogeologist.com/>) est un exemple type de site Web axé sur l'hydrogéologie, fournissant des liens sur un nombre important de ressources de logiciels.

REFERENCES

- [1] KONIKOW, L.F., "Numerical models of groundwater flow and transport", Manual on Mathematical Models in Isotope Hydrogeology, IAEA-TECDOC-910, Vienna, Austria (1996) 59–112.
- [2] KONIKOW, L.F., REILLY, T.E., "Groundwater Modelling.", The Handbook of Groundwater Engineering (DELLEUR, J.W., Ed.), CRC Press, Boca Raton 20 (1998) 1–20.
- [3] Coplen, T.B., "Uses of Environmental Isotopes", Regional Ground Water Quality. (ALLEY, W.A., Ed.), Van Nostrand Reinhold, New York (1993) 227–254.
- [4] DINÇER, T., DAVIS, G.H., Application of environmental isotope tracers to modelling in hydrology, *J. Hydrol.* **68** (1984) 95–113.
- [5] JOHNSON, T.M., DEPAOLO, D.J., Interpretation of isotopic data in groundwater-rock systems, Model development and application to Sr isotope data from Yucca Mountain, *Water Resour. Res.* **30** 5 (1994) 1571–1587.
- [6] ANDERSON, M.P., WOESSNER, W.W., Applied Groundwater Modelling, Academic Press, San Diego (1992) 381 pp.
- [7] BEAR, J., VERRUYT, A., Modelling Groundwater Flow and Pollution, Reidel Publishing Co., Dordrecht, Holland (1987) 414 pp.
- [8] KONIKOW, L.F., BREDEHOEFT, J.D., Ground-water models cannot be validated, *Adv. Water Resour.* **15** 1 (1992) 75–83.
- [9] BEAR, J., *Hydraulics of Groundwater*, McGraw-Hill, New York (1979) 569 pp.
- [10] DOMENICO, P.A., SCHWARTZ, F.W., *Physical and Chemical Hydrogeology*, John Wiley & Sons, New York, 2nd Ed. (1998) 506 pp.
- [11] REILLY, T.E., FRANKE, O.L., BUXTON, H.T., BENNETT, G.D., A conceptual framework for groundwater solute-transport studies with emphasis on physical mechanisms of solute movement, U.S. Geol. Survey Water-Res. Inv. Rept. 87-4191 (1987) 44 pp.
- [12] GELHAR, L.W., *Stochastic Subsurface Hydrology*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1993) 390 pp.
- [13] FREEZE, R.A., CHERRY, J.A., *Groundwater*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1979) 604 pp.
- [14] KONIKOW, L.F., GROVE, D.B., Derivation of Equations Describing Solute Transport in Ground Water, U.S. Geol. Survey Water-Res. Inv. 77-19 (1977) 30 pp.
- [15] BEAR, J., *Dynamics of Fluids in Porous Media*, Am. Elsevier Publishing Co., New York (1972) 764 p.
- [16] BREDEHOEFT, J.D., PINDER, G.F., Mass transport in flowing groundwater, *Water Resour. Res.* **9** 1 (1973) 194–210.
- [17] REDDELL, D.L., SUNADA, D.K., Numerical Simulation of Dispersion in Groundwater Aquifers, Colorado State University, Ft. Collins, Hydrology Paper **41** (1970) 79 pp.
- [18] GROVE, D.B., "Ion Exchange Reactions Important in Groundwater Quality Models", *Advances in Groundwater Hydrology*, Am. Water Resour. Assoc. (1976) 409–436.
- [19] SCHEIDEGGER, A.E, General theory of dispersion in porous media, *J. Geophys. Res.* **66** 10 (1961) 3273–3278.
- [20] ANDERSON, M.A., "Movement of contaminants in groundwater: Groundwater transport — Advection and dispersion", *Groundwater Contamination*, National Academy Press, Washington, D.C. (1984) 37–45.
- [21] GELHAR, L.W., WELTY, C., REHFELDT, K.R., A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers, *Water Resour. Res.* **28** 7 (1992) 1955–1974.
- [22] SMITH, L., SCHWARTZ, F.W, Mass transport, 1: A stochastic analysis of macroscopic dispersion, *Water Resour. Res.* **16** 2 (1980) 303–313.
- [23] GOODE, D.J., KONIKOW, L.F., Apparent dispersion in transient groundwater flow, *Water Resour. Res.* **26** 10 (1990) 2339–2351.
- [24] GOODE, D.J., Direct simulation of groundwater age, *Water Resour. Res.* **32** 2 (1996) 289–296.
- [25] GOODE, D.J., Age, double porosity, and simple reaction modifications for the MOC3D ground-water transport model, U.S. Geol. Survey Water-Res. Inv. Rept. 99-4041 (1999) 34 pp.
- [26] WALTON, W.C., *Selected Analytical Methods for Well and Aquifer Evaluation*, Illinois State Water Survey Bull. **49** (1962) 81 pp.
- [27] LOHMAN, S.W., *Ground-Water Hydraulics*, U.S. Geol. Survey Prof. Paper 708 (1972) 70 pp.

- [28] REED, J.E., Type Curves for Selected Problems of Flow to Wells in Confined Aquifers, Techniques of Water-Res. Invests. of the U.S. Geol. Survey, Book 3, Ch. B3 (1980) 106 pp.
- [29] JAVANDEL, I., DOUGHTY, D., TSANG, C.-F., Groundwater Transport, Handbook of Mathematical Models, Am. Geophysical Union, Water Res. Monograph **10** (1984) 228 pp.
- [30] VAN GENUCHTEN, M.T., ALVES, W.J., Analytical Solutions of the One-Dimensional Convective-Dispersive Solute-Transport Equation, U.S. Dept. of Agric. Tech. Bulletin **1661** (1982) 151 pp.
- [31] WEXLER, E.J., Analytical Solutions for One-, Two-, and Three-Dimensional Solute Transport in Ground-Water Systems with Uniform Flow, Techniques of Water-Res. Invests. of the U.S. Geol. Survey, Book 3, Ch. B7 (1992) 190 pp.
- [32] PEACEMAN, D.W., Fundamentals of Numerical Reservoir Simulation, Elsevier, Amsterdam (1977) 176 pp.
- [33] REMSON, I., HORNBERGER, G.M., MOLZ, F.J., Numerical Methods in Subsurface Hydrology, Wiley, New York (1971) 389 pp.
- [34] WANG, J.F., ANDERSON, M.P., Introduction to Groundwater Modelling, Freeman, San Francisco, CA (1982) 237 pp.
- [35] VON ROSENBERG, D.U., Methods for the Numerical Solution of Partial Differential Equations, Elsevier, New York (1969) 128 pp.
- [36] HUYAKORN, P.S., PINDER, G.F., Computational Methods in Subsurface Flow, Academic Press, New York (1983) 473 pp.
- [37] KONIKOW, L.F., BREDEHOEFT, J.D., "Computer Model of Two-Dimensional Solute Transport and Dispersion", Ground Water Techniques of Water-Res. Invests. of the U.S. Geol. Survey, Book 7, Ch. C2 (1978) 90 pp.
- [38] SANFORD, W.E., KONIKOW, L.F., A Two-Constituent Solute-Transport Model for Ground Water Having Variable Density, U.S. Geol. Survey Water-Res. Inv. Rept. 85-4279 (1985) 88pp.
- [39] PRICKETT, T.A., NAYMIK, T.G., LONNQUIST, C.G., A "Random-Walk" Solute Transport Model for Selected Groundwater Quality Evaluations, Ill. State Water Survey Bulletin **65** (1981) 103 pp.
- [40] ZHENG, C., MT3D: A Modular Three-Dimensional Transport Model, S.S. Papadopoulos and Associates, Inc., Bethesda, MD (1990).
- [41] KIPP, K.L., Jr., HST3D: A Computer Code for Simulation of Heat and Solute Transport in Three-Dimensional Ground-Water Flow Systems, U.S. Geol. Survey Water-Res. Inv. Rept. 86-4095 (1987) 517 pp.
- [42] REEVES, M., WARD, D.S., JOHNS, N.D., CRANWELL, R.M., Theory and Implementation for SWIFT II, the Sandia Waste-Isolation Flow and Transport Model for Fractured Media, Release 4.84, Sandia Natl. Labs., Albuquerque, NM, Rept. NUREG/CR-3328, SAND83-1159 (1986) 189 pp.
- [43] VOSS, C.I., SUTRA — Saturated Unsaturated Transport — A finite-element simulation model for saturated-unsaturated fluid-density-dependent ground-water flow with energy transport or chemically-reactive single-species solute transport, U.S. Geol. Survey Water-Res. Invest. Rep. 84-4369 (1984) 409 pp.
- [44] CARRERA, J., MELLONI, G., The Simulation of Solute Transport: An Approach Free of Numerical Dispersion. Sandia Natl. Labs., Albuquerque, NM, Rept. SAND86-7095 (1987) 59 pp.
- [45] NEUMAN, S.P., Adaptive Eulerian-Lagrangian finite-element method for advection-dispersion, Int. Jour. Numer. Methods Eng. **20** (1984) 321–337.
- [46] CELIA, M.A., RUSSELL, T.F., HERRERA, I., EWING, R.E., An Eulerian-Lagrangian localized adjoint method for the advection diffusion equation, Adv. Water Res. **13** 4 (1990) 187–206.
- [47] GOTTARDI, G., VENUTELLI, M., One-dimensional moving finite-element model of solute transport, Ground Water **32** 4 (1994) 645–649.
- [48] GELHAR, L.W., GUTJAHR, A.L., NAFF, R.L., Stochastic analysis of macrodispersion in a stratified aquifer, Water Resour. Res., **15** 6 (1979) 1387–1397.
- [49] MATHERON, G., DE MARSILY, G., Is transport in porous media always diffusive? A counterexample, Water Resour. Res. **16** 5 (1980) 901–917.
- [50] RUBIN, J., Transport of reacting solutes in porous media: Relation between mathematical nature of problem formulation and chemical nature of reaction, Water Resour. Res. **19** 5 (1983) 1231–1252.
- [51] BAHR, J.M., RUBIN, J., Direct comparison of kinetic and local equilibrium formulations for solute transport affected by surface reactions, Water Resour. Res. **23** 3 (1987) 438–452.
- [52] YEH, G.T., TRIPATHI, V.S., A critical evaluation of recent developments in hydrogeochemical transport models of reactive multichemical components, Water Resour. Res. **25** 1 (1989) 93–108.

- [53] BENNETT, G.D., Introduction to Ground-Water Hydraulics: A Programmed Text for Self-Instruction. Techniques of Water-Res. Invests. of the U.S. Geol. Survey, Book 3, Ch. B2 (1976) 172 pp.
- [54] GOODE, D.J., APPEL, C.A., Finite-Difference Interblock Transmissivity for Unconfined Aquifers and for Aquifers Having Smoothly Varying Transmissivity, U.S. Geol. Survey Water-Res. Inv. Rept. 92-4124 (1992) 79 pp.
- [55] HUEBNER, K.H., The Finite Element Method for Engineers, John Wiley & Sons, New York (1975) 500 pp.
- [56] TORAK, L.J., A modular finite-element model (MODFE) for areal and axisymmetric ground-water-flow problems, Part 1: Model description and user's manual, Techniques of Water-Res. Invests. of the U.S. Geol. Survey, Book 6, Ch. A3 (1993) 136 pp.
- [57] COOLEY, R.L., A modular finite-element model (MODFE) for areal and axisymmetric ground-water-flow problems, Part 2: Derivation of finite-element equations and comparisons with analytical solutions, Techniques of Water-Res. Invests. of the U.S. Geol. Survey, Book 6, Ch. A4 (1992) 108 pp.
- [58] ZIENKIEWICZ, O.C., The Finite Element Method for Engineering Science, McGraw-Hill, London (1971) 521 pp.
- [59] MERCER, J.W., FAUST, C.R., Ground-Water Modelling, Natl. Water Well Assoc., Worthington, Ohio (1981) 60 pp.
- [60] FRANKE, O.L., REILLY, T.E., BENNETT, G.D., Definition of boundary and initial conditions in the analysis of saturated ground-water flow systems — An introduction, Techniques of Water-Res. Invests. of the U.S. Geol. Survey, Book 3, Ch. B5 (1987) 15 pp.
- [61] COOLEY, R.L., Incorporation of prior information on parameters into nonlinear regression groundwater flow models, 1: Theory, Water Resour. Res. **18** 4 (1982) 965–976.
- [62] KNOPMAN, D.S., VOSS, C.I., Behavior of sensitivities in the one-dimensional advection-dispersion equation: Implications for parameter estimation and sampling design, Water Resour. Res. **23** 2 (1987) 253–272.
- [63] NEUMAN, S.P., A statistical approach to the inverse problem of aquifer hydrology, 3: Improved solution method and added perspective, Water Resour. Res. **16** 2 (1980) 331–346.
- [64] WAGNER, B.J., GORELICK, S.M., A statistical methodology for estimating transport parameters: Theory and applications to one-dimensional advective-dispersive systems, Water Resour. Res. **22** 8 (1986) 1303–1315.
- [65] YEH, W.W.-G., Review of parameter identification procedures in groundwater hydrology: The inverse problem, Water Resour. Res. **22** 1 (1986) 95–108.
- [66] COOLEY, R.L., KONIKOW, L.F., NAFF, R.L., Nonlinear-regression groundwater flow modelling of a deep regional aquifer system, Water Resour. Res. **10** 3 (1986) 546–562.
- [67] POETER, E.P., HILL, M.C., Documentation of UCODE, A Computer Code for Universal Inverse Modelling, U.S. Geol. Survey Water-Res. Invest. Rep. 98-4080 (1998) 116 pp.
- [68] HILL, M.C., Methods and Guidelines for Effective Model Calibration, U.S. Geol. Survey Water-Res. Invest. Rep. 98-4005 (1998) 90 pp.
- [69] SÉGOL, G., Classic Groundwater Simulations: Proving and Improving Numerical Models, PTR Prentice Hall, Englewood Cliffs (1994) 531 pp.
- [70] DOUGHERTY, D.E., BAGTZOGLOU, A.C., A caution on the regulatory use of numerical solute transport models, Ground Water **31** 6 (1993) 1007–1010.
- [71] COOLEY, R.L., A method of estimating parameters and assessing reliability for models of steady state ground-water flow, 1: Theory and numerical properties, Water Resour. Res. **13** 2 (1977) 318–324.
- [72] POPPER, SIR KARL, The Logic of Scientific Discovery, Harper and Row, New York (1959) 480 pp.
- [73] ORESKES N., SHRADER-FRECHETTE, K., BELITZ, K., Verification, validation, and confirmation of numerical models in the earth sciences, Science **263** (1994) 641–646.
- [74] BREDEHOEFT, J.D., KONIKOW, L.F., Ground-water models: Validate or invalidate, Ground Water **31** 2 (1993) 178–179.
- [75] REILLY, T.E., PLUMMER, L.N., PHILLIPS, P.J., BUSENBERG, E., The use of simulation and multiple environmental tracers to quantify groundwater flow in a shallow aquifer, Water Resour. Res. **30** 2 (1994) 421–433.
- [76] MCDONALD, M.G., HARBAUCH, A.W., A Modular Three-Dimensional Finite-Difference Ground-Water Flow Model, Techniques of Water-Res. Invests. of the U.S. Geol. Survey, Book 6, Ch. A1 (1988) 586 pp.

IMPACT ANTHROPIQUE SUR LES SYSTEMES HYDROGÉOLOGIQUES

- [77] POLLOCK, D.W., Documentation of Computer Programs to Compute and Display Pathlines Using Results from the U.S. Geological Survey Modular Three-Dimensional Finite-Difference Ground-Water Flow Model, U.S. Geol. Survey Open-File Rept. 89-381 (1989) 188 pp.
- [78] GOODE, D.J., KONIKOW, L.F., Modification of a method-of-characteristics solute-transport model to incorporate decay and equilibrium-controlled sorption or ion exchange, U.S. Geol. Survey Water-Res. Inv. Rept. 89-4030 (1989).
- [79] ANDERSON, M.P., WARD, D.S., LAPPALA, E.G., PRICKETT, T.A., "Computer Models for Subsurface Water", Handbook of Hydrology (MAIDMENT, D.R., Ed.). McGraw-Hill, Inc., New York (1992) 22.1–22.34.



ISSN 1018-5518