



**HAL**  
open science

**FONCTIONNEMENT HYDROGEOLOGIQUE ET  
ARCHIVES PALEOCLIMATIQUES D'UN AQUIFERE  
PROFOND MEDITERRANEEN Etude géochimique et  
isotopique du bassin miocène de Valréas (Sud-Est de la  
France)**

Frederic Huneau

► **To cite this version:**

Frederic Huneau. FONCTIONNEMENT HYDROGEOLOGIQUE ET ARCHIVES PALEOCLIMATIQUES D'UN AQUIFERE PROFOND MEDITERRANEEN Etude géochimique et isotopique du bassin miocène de Valréas (Sud-Est de la France). Hydrologie. Université d'Avignon, 2000. Français. NNT: . tel-00323650

**HAL Id: tel-00323650**

**<https://theses.hal.science/tel-00323650v1>**

Submitted on 22 Sep 2008

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Académie d'Aix-Marseille  
Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse

**THESE**

pour obtenir le grade de docteur de l'Université d'Avignon et  
des Pays de Vaucluse

**Discipline : Sciences de la Terre**  
**Spécialité : Hydrogéologie**

Présentée par

**Frédéric HUNEAU**

**FONCTIONNEMENT HYDROGEOLOGIQUE ET  
ARCHIVES PALEOCLIMATIQUES D'UN AQUIFERE  
PROFOND MEDITERRANEEN**

*Etude géochimique et isotopique du bassin  
miocène de Valréas (Sud-Est de la France)*

Soutenue le 22 décembre 2000 devant le jury composé de MM. :

Y. Travi	Professeur, Université d'Avignon	Président du jury
G. de Marsily	Professeur, Université Paris VI	Rapporteur
J.L. Michelot	Chargé de Recherche, Univ. Paris XI-CNRS	Rapporteur
W. Aeschbach-Hertig	Docteur, EAWAG/ETH Zürich	Examineur
Y. Glard	Docteur, SAA Aix-en-Provence	Examineur
B. Blavoux	Professeur, Université d'Avignon	Directeur de thèse

## Avant-Propos

A la fin de cette étude, je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué à sa réalisation.

A ce titre et en premier lieu, je me dois de citer le Conseil Régional Provence-Alpes-Côte d'Azur pour son concours financier sans qui cette étude n'aurait pas vu le jour.

Je remercie ensuite mon directeur de thèse, Bernard Blavoux (Université d'Avignon), pour m'avoir accueilli dans son laboratoire. Il est à l'origine de cette étude, m'a confié ce sujet et m'a encadré tout au long de ces trois années.

Je remercie vivement Yves Travi (Université d'Avignon) pour avoir présidé le jury de soutenance et pour ses nombreux conseils pour orienter et valoriser ce travail.

D'autre part, je remercie sincèrement Ghislain de Marsily (Université Paris VI) et Jean-Luc Michelot (CNRS Orsay) pour avoir trouvé le temps d'assumer le rôle de rapporteur et de quitter Paris lors d'une brève incartade en Provence.

Je remercie Yves Glard (Sud-Aménagement-Agronomie Aix-en-Provence) pour avoir accepté d'être au nombre des examinateurs mais également pour sa participation active dans l'élaboration du sujet et pour ses conseils tout au long du déroulement de ma thèse.

Enfin je remercie tout particulièrement Werner Aeschbach-Hertig (ETH/EAWAG Zürich) pour m'avoir offert la possibilité de développer une approche paléoclimatique originale, et pour avoir pris le temps de m'initier à la géochimie des gaz rares, que ce soit sur le terrain ou à Zürich.

Je tiens également à remercier tous ceux qui tout au long de ces 3 années m'ont prodigué des conseils et fourni des informations ou des données. Parmi ceux-ci, je tiens à citer Georges Truc (Université Lyon 1), Gonzague Bossy (Sud-Aménagement-Agronomie Aix-en-Provence) et Jean-Pierre Ramel (CIRAME Vaucluse).

Je n'oublie pas les chercheurs du laboratoire d'hydrogéologie de l'Université d'Avignon et en particulier : Yves Bellion pour son aide lors de l'échantillonnage du carbone-14 mais également pour son intérêt vis-à-vis de mon travail et son admirable rigueur syntaxique ;

Vincent Marc pour ses compétences en géochimie, statistiques, anglais, son soutien et sa parfaite maîtrise de la critique constructive ; Christophe Emblanch et Jean-Michel Puig pour leur amical intérêt.

Je remercie vivement Ginette Daniel pour son aide et son assistance fidèle dans toutes mes laborieuses démarches administratives et comptables.

En dernier lieu, mais au premier rang de mes proches, je citerai mes amis les plus chers en commençant par Hélène, mon alter ego depuis bientôt 4 années, dont l'humeur et le soutien me furent et me sont toujours indispensables. Karen, exilé parmi les exilés, dont la tristesse du regard ne s'est malheureusement pas estompée parmi nous. Dou, qui malgré sa préférence pour d'obscures vapeurs, demeure notre inflexible repère.

Je pense aussi affectueusement à mes « familles avignonnaises » et en particulier à Dominique et Pablo Pawlowski, dont l'accueil chaleureux nous fut toujours d'un immense réconfort, l'hiver devant la cuisine gastronomique de Dominique et l'été au bord de la piscine ensoleillée ; mais aussi aux Pichon-Marc pour leur ouverture d'esprit et leur amitié constante.

Mon soutien et mes encouragements vont maintenant à tous les thésards avec qui j'ai eu l'occasion de partager joies, angoisses, et difficultés sur l'âpre chemin de la recherche universitaire, en particulier Anne dont les efforts vont bientôt être couronnés, mais aussi Christelle et Sandrine pour qui la délivrance est un peu plus lointaine.

Je remercie chaleureusement tout mon entourage au département de géologie et tout spécialement Anne-Laure, Christiane, Claude et René pour les bons moments lors de nos enseignements communs sur le terrain ou lors des travaux pratiques.

Je veux terminer par tous ceux qui m'ont accompagné depuis l'extérieur en commençant par Jérôme & Sylvia, Christophe R., Flo, Marge, Marie-Pierre, Céline, Marilyne, Edith, Sonia, Geneviève et tous les marcheurs du club de randonnée de Rochefort-du-Gard.

Enfin, je ne saurais oublier ma famille qui m'a toujours encouragé et soutenu.

*« La vie est une succession de journées »  
- Ignacio y Malenduro et Roberta de la Perla, 1999 -*

## **SOMMAIRE**

## SOMMAIRE

<b>Introduction</b> .....	1
---------------------------	---

### CHAPITRE 1

<b>CADRE DE L'ETUDE</b> .....	5
<b>1.1. Situation géographique</b> .....	7
<b>1.2. Données climatiques</b> .....	8
<u>1.2.1. Pluviométrie</u> .....	8
<u>1.2.2. Températures</u> .....	10
<u>1.2.3. Evapotranspiration</u> .....	11
<b>1.3. Contexte géologique</b> .....	14
<u>1.3.1. Stratigraphie</u> .....	14
1.3.1.1. <i>Le Trias</i> .....	14
1.3.1.2. <i>Le Jurassique</i> .....	14
1.3.1.3. <i>Le Crétacé inférieur</i> .....	17
1.3.1.4. <i>Le Crétacé supérieur</i> .....	18
1.3.1.5. <i>L'Eocène</i> .....	20
1.3.1.6. <i>L'Oligocène</i> .....	20
1.3.1.7. <i>Le Miocène</i> .....	20
1.3.1.8. <i>Le Pliocène</i> .....	22
1.3.1.9. <i>Le Quaternaire</i> .....	22
<u>1.3.2. Données structurales</u> .....	23
1.3.2.1. <i>Structures plissées</i> .....	23
1.3.2.2. <i>Fracturation</i> .....	24
<b>1.4. Les principaux aquifères</b> .....	25
<b>1.5. Le réservoir miocène</b> .....	26
<u>1.5.1. Les termes de molasse et safre</u> .....	26
<u>1.5.2. Caractéristiques physiques du réservoir</u> .....	26
1.5.2.1. <i>Lithostratigraphie</i> .....	26
1.5.2.2. <i>Capacité du réservoir</i> .....	28
1.5.2.3. <i>Accidents profonds pouvant affecter le Miocène</i> .....	29
<u>1.5.3. Hydrogéologie de l'aquifère miocène</u> .....	33
1.5.3.1. <i>Piézométrie</i> .....	33
1.5.3.2. <i>Gradients hydrauliques</i> .....	33
1.5.3.3. <i>Artésianisme</i> .....	36
1.5.3.4. <i>Estimation des perméabilités</i> .....	36
<b>1.6. La couverture pliocène</b> .....	37
<b>1.7. Prélèvements et méthodologie analytique</b> .....	39
<u>1.7.1. Répartition des points de prélèvement</u> .....	39
<u>1.7.2. Organisation des campagnes de terrain</u> .....	39

<b>1.7.3. Méthodes analytiques</b> .....	41
1.7.3.1. <i>Mesures et prélèvements</i> .....	41
1.7.3.2. <i>Analyses chimiques au laboratoire</i> .....	41
1.7.3.3. <i>Analyses isotopiques</i> .....	42
1.7.3.4. <i>Dosage des gaz rares</i> .....	43
1.7.3.5. <i>Analyses des sédiments argileux</i> .....	43
1.7.3.6. <i>Prélèvements et analyses effectués</i> .....	44

## CHAPITRE 2

<b>LES ISOTOPES DU CARBONE</b> .....	45
<b>2.1. Le carbone minéral dissous dans les eaux souterraines</b> .....	46
2.1.1. <u>Mise en solution du CO<sub>2</sub>, équations élémentaires</u> .....	46
2.1.2. <u>Répartition des espèces carbonées</u> .....	47
2.1.3. <u>Dissolution des carbonates solides</u> .....	47
<b>2.2. Traçage isotopique du carbone minéral total dissous</b> .....	50
2.2.1. <u>Le carbone-13 dans les systèmes carbonatés</u> .....	50
2.2.1.1. <i>Principaux réservoirs</i> .....	50
2.2.1.2. <i>Fractionnement du carbone-13, du CO<sub>2</sub> gazeux au CMTD</i> .....	51
2.2.2. <u>La datation des eaux à l'aide du carbone-14</u> .....	53
2.2.2.1. <i>Origine du carbone-14 dans les eaux souterraines</i> .....	53
2.2.2.2. <i>Variations des teneurs en carbone-14 atmosphérique</i> .....	54
2.2.2.3. <i>Décroissance radioactive et datation des eaux</i> .....	55
2.2.3. <u>Bilan</u> .....	56
<b>2.3. Le carbone minéral dissous des eaux de l'aquifère miocène</b> .....	57
2.3.1. <u>Identification des pôles carbonés et de leur signature isotopique</u> .....	57
2.3.1.1. <i>Le CO<sub>2</sub> biogénique</i> .....	57
2.3.1.1.1. <i>Le δ<sup>13</sup>C du CO<sub>2</sub> du sol</i> .....	57
2.3.1.1.2. <i>L'activité <sup>14</sup>C du CO<sub>2</sub> du sol</i> .....	58
2.3.1.2. <i>La matrice carbonatée de l'aquifère</i> .....	58
2.3.1.2.1. <i>Le δ<sup>13</sup>C des carbonates de la matrice</i> .....	58
2.3.1.2.2. <i>L'activité <sup>14</sup>C des carbonates de la matrice</i> .....	59
2.3.1.3. <i>Bilan</i> .....	59
2.3.2. <u>Géochimie du carbone et datation des eaux</u> .....	61
2.3.2.1. <i>Répartition des teneurs en carbone-13</i> .....	61
2.3.2.2. <i>Degré d'ouverture du système</i> .....	61
2.3.2.3. <i>Répartition spatiale des activités <sup>14</sup>C</i> .....	65
2.3.2.4. <i>Activité initiale a<sub>0</sub> et temps de séjour des eaux</i> .....	66
2.3.2.4.1. <i>Modèles de correction utilisés</i> .....	68
a. <u>Modèles de dilution</u> .....	68
b. <u>Modèles d'échanges isotopiques</u> .....	69
2.3.2.4.2. <i>Estimations de a<sub>0</sub></i> .....	71
2.3.2.4.3. <i>Estimation des temps de séjour</i> .....	72
2.3.2.5. <i>Répartition spatiale des temps de séjour dans l'aquifère</i> .....	76
<b>2.4. Conclusions</b> .....	76

**CHAPITRE 3**

<b>LES ISOTOPES STABLES DE LA MOLECULE D'EAU</b> .....	79
<b>3.1. Les précipitations : signal d'entrée isotopique</b> .....	80
<u>3.1.1. Origine des pluies et marquage isotopique</u> .....	80
<u>3.1.2. Teneurs pondérées en isotopes stables des pluies</u> .....	80
<u>3.1.3. Droite météorique locale</u> .....	81
<u>3.1.4. Excès en deutérium</u> .....	82
<b>3.2. Les eaux souterraines du bassin de Valréas</b> .....	84
<u>3.2.1. Les eaux superficielles</u> .....	84
<u>3.2.2. Les eaux profondes</u> .....	86
<b>3.3. La signature paléoclimatique des eaux anciennes</b> .....	89
<u>3.3.1. Généralités</u> .....	89
<u>3.3.2. Evolution des teneurs en isotopes stables en fonction de l'âge des eaux</u> .....	91
<u>3.3.3. La relation <math>^{18}\text{O}/^2\text{H}</math> dans les eaux du bassin de Valréas</u> .....	94
<b>3.4. Identité des circulations atmosphériques au Pléistocène</b> .....	97
<b>3.5. Conclusions</b> .....	98

**CHAPITRE 4**

<b>LES GAZ RARES DISSOUS DANS LES EAUX SOUTERRAINES</b> ...	99
<b>4.1. Rappels sur les principes d'utilisation</b> .....	100
<b>4.2. Les gaz rares et leur dissolution dans les eaux souterraines</b> .....	100
<u>4.2.1. Dissolution à l'équilibre</u> .....	101
<u>4.2.2. Formation de l'air en excès ou « excess air »</u> .....	102
<u>4.2.3. Les gaz rares d'origine non atmosphérique</u> .....	104
<b>4.3. Eaux souterraines et enregistrement des paramètres climatiques</b> .....	104
<b>4.4. Reconstitution des paléotempératures de recharge</b> .....	105
<b>4.5. Echantillonnage</b> .....	109
<u>4.5.1. Prise et conservation des échantillons</u> .....	109
<u>4.5.2. Précautions lors du prélèvement</u> .....	109
<b>4.6. Résultats</b> .....	111
<b>4.7. Interprétation paléoclimatique</b> .....	111
<u>4.7.1. Conditions paléoclimatiques de la recharge</u> .....	113
<u>4.7.2. Intégration de nos résultats dans le cadre paléoclimatique européen</u> .....	114
<u>4.7.3. Relations isotopes-stables / température de recharge</u> .....	116
4.7.3.1. <i>Relation oxygène-18 / température</i> .....	116
4.7.3.2. <i>Relation deutérium / température</i> .....	117
<b>4.8. L'Hélium-4</b> .....	119



<u>4.8.1. Origines de l'hélium dans les eaux souterraines</u> .....	119
<u>4.8.2. Evolution des teneurs en hélium en fonction du temps de résidence</u> .....	121
<u>4.8.3. Pôles de mélange dans les eaux du réservoir miocène</u> .....	123
<b>4.9 Conclusions et perspectives</b> .....	124

## CHAPITRE 5

<b>GEOCHIMIE DES EAUX SOUTERRAINES</b> .....	127
<b>5.1. Etude physico-chimique des eaux</b> .....	129
<u>5.1.1. La température</u> .....	129
<u>5.1.2. La conductivité électrique</u> .....	129
<u>5.1.3. Le pH</u> .....	130
<u>5.1.4. Le Eh</u> .....	130
<b>5.2. Faciès chimique des eaux</b> .....	130
<u>5.2.1. Les eaux bicarbonatées calciques – <math>\text{HCO}_3^- / \text{Ca}^{2+}</math> (A)</u> .....	131
<u>5.2.2. Les eaux bicarbonatées sodiques – <math>\text{HCO}_3^- / \text{Na}^+</math> (B)</u> .....	132
<u>5.2.3. Les eaux chlorurées sodiques – <math>\text{Cl}^- / \text{Na}^+</math> (C)</u> .....	132
<b>5.3. Distribution des éléments</b> .....	132
<b>5.4. Les chlorures</b> .....	134
<u>5.4.1. Distribution des teneurs en chlorures</u> .....	134
<u>5.4.2. Origine des chlorures</u> .....	137
<b>5.5. Les nitrates</b> .....	138
<u>5.5.1. Evolution des teneurs en nitrates</u> .....	138
<u>5.5.2. Distribution spatiale des teneurs en nitrates</u> .....	139
<b>5.6. Les sulfates</b> .....	141
<b>5.7. Le carbone inorganique total dissous : bicarbonates</b> .....	142
<b>5.8. Evolution des cations : <math>\text{Ca}^{2+}</math>, <math>\text{Mg}^{2+}</math>, <math>\text{Na}^+</math>, <math>\text{K}^+</math></b> .....	144
<u>5.8.1. Alcalino-terreux : Calcium et Magnésium</u> .....	144
<u>5.8.2. Alcalins : Sodium et Potassium</u> .....	145
<u>5.8.3. Rôle de la fraction argileuse dans l'évolution des cations</u> .....	149
<u>5.8.3.1. Composition minéralogique des argiles et des sédiments</u> <u>pliocènes et miocènes</u> .....	149
<u>5.8.3.2. Mécanismes régissant les échanges de bases</u> .....	150
<u>5.8.3.3. Equilibres vis à vis des minéraux silicatés</u> .....	151
<u>5.8.3.4. La silice (<math>\text{SiO}_2</math>)</u> .....	152
<b>5.9. Conclusions</b> .....	153

**CHAPITRE 6**

<b>CONCLUSIONS GENERALES - FONCTIONNEMENT DU SYSTEME</b>	155
<b>6.1. Des eaux à long temps de séjour</b>	157
<b>6.2. Confrontation des vitesses d'écoulement radioisotopiques et hydrauliques</b>	159
<b>6.3. Implications sur le fonctionnement et la paléohydrogéologie du système aquifère</b>	162
<b>6.4. Schéma de fonctionnement de l'aquifère miocène</b>	163
<b>6.5. Menaces sur la ressource</b>	166
<b>6.6. Perspectives</b>	167
<b>6.7. Les eaux souterraines en tant qu'archives paléoclimatiques</b>	168
<b>Références bibliographiques</b>	169

**Annexes**

Annexe 1 : Pluviométrie au poste de Valréas	181
Annexe 2 : Températures moyennes mensuelles au poste de Valréas	183
Annexe 3 : Concentrations en tritium, gaz rares, hélium-3 et ratio $^3\text{He}/^4\text{He}$	184
Annexe 4 : Paramètres statistiques calculés par le modèle NOBLEGAS	185
Annexe 5a : Coordonnées et caractéristiques des ouvrages échantillonnés	186
Annexe 5b : Paramètres mesurés in situ et analyses chimiques	188
Annexe 5c : Analyses isotopiques	191

## **INTRODUCTION**

## INTRODUCTION

L'aquifère miocène du bassin de Valréas constitue une ressource en eau de premier plan au niveau de la région Provence-Alpes-Côte d'Azur, tant par la qualité de ses eaux que par les volumes en présence. Il est de plus en plus sollicité dans un but essentiellement agricole et la baisse du niveau piézométrique devient préoccupante, notamment dans la partie captive de l'aquifère où l'artésianisme, bien connu de ce secteur, se tarit en période estivale. Ce phénomène préoccupant, mis en parallèle avec la forte contamination nitratée présente dans le contexte similaire du bassin de Carpentras (MUSSET, 1999) laisse peser des menaces sur la pérennité et la qualité de la ressource. Cette constatation nous a conduit à entreprendre de nouveaux travaux sur ce réservoir mal connu.

Cette étude s'inscrit dans l'objectif d'une modélisation mathématique des écoulements qui, à moyen terme, permettra d'évaluer la sensibilité de la ressource aux pompages, et de proposer un outil de gestion des réserves très utile pour régler les conflits d'usage de plus en plus présents dans la région. Les travaux précédents, regroupés dans l'étude de ROUDIER (1987), ont porté sur la description de la chimie des eaux ainsi que sur l'organisation des écoulements, mais aucune approche globale du fonctionnement du système, incluant une estimation du temps de résidence des eaux dans l'aquifère, n'a été entreprise à ce jour.

Notre travail a pour objectif d'améliorer la compréhension et la connaissance du fonctionnement de l'aquifère miocène de Valréas. Pour cela, nous avons dû acquérir de nouvelles données et développer plusieurs axes de recherche complémentaires :

- l'estimation du temps de séjour des eaux dans le système ;
- la définition de la zone d'alimentation et des conditions de la recharge ;
- l'estimation du degré de protection de la ressource ;
- l'étude de l'évolution de la minéralisation des eaux au fil de l'écoulement ;
- la proposition d'un schéma conceptuel de fonctionnement du système.

Notre approche repose sur l'utilisation des techniques géochimiques, isotopiques et hydrodynamiques pour appréhender le fonctionnement d'un aquifère profond à structure complexe.

Un plan d'échantillonnage comprenant plusieurs campagnes de terrain a été mis en place. Une première campagne d'échantillonnage portant sur une centaine d'ouvrages nous a permis de cerner le cadre géochimique et isotopique ( $^{13}\text{C}$ ,  $^{18}\text{O}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^3\text{H}$ ) de l'étude et de mettre en évidence : d'une part les grands traits de la chimie des eaux, et, d'autre part les potentialités du réservoir miocène en tant qu'archives paléoclimatiques. Cette campagne a permis de sélectionner une trentaine de forages intéressants sur lesquelles des investigations complémentaires ont été réalisées (datation à l'aide du carbone-14, ainsi qu'un dosage des gaz rares).

Compte tenu des objectifs de notre travail, nous avons choisi de développer ce mémoire en 6 chapitres. Le chapitre 1 est essentiellement consacré à une présentation climatique et géologique du bassin de Valréas, ainsi qu'à la stratégie d'échantillonnage et d'analyse développée au cours de l'étude.

Le chapitre 2 concerne l'estimation du temps de séjour des eaux dans le réservoir grâce à l'étude du carbone-14. Après avoir précisé les conditions d'évolution des eaux, nous testerons les résultats proposés par différents modèles de correction d'activité afin d'estimer l'âge des eaux souterraines contenues dans l'aquifère.

Le chapitre 3 est consacré à la définition du signal pluie à l'échelle locale, à la localisation de la zone d'alimentation de l'aquifère et à la mise en évidence de la signature paléoclimatique des eaux anciennes. Pour cela, nous avons utilisé les deux traceurs intimes de la molécule d'eau que sont l'oxygène-18 et le deutérium.

Le chapitre 4 présente les informations paléoclimatiques déduites des concentrations en gaz rares dissous dans les eaux souterraines. Après avoir exposé la technique utilisée, nous tenterons dans un premier temps de calculer les paléotempératures de recharge de l'aquifère. Nous discuterons ensuite des informations paléoclimatiques apportées par les eaux souterraines et leurs conséquences sur l'étude de l'évolution du climat méditerranéen. Enfin, nous étudierons les potentialités de l'hélium-4 en tant qu'indicateur qualitatif du temps de séjour des eaux dans l'aquifère.

Le chapitre 5 est, quant à lui, consacré à la géochimie des eaux. D'une part, nous tenterons de préciser les mécanismes aboutissant à l'évolution du faciès chimique des eaux et liés aux interactions eau-roche qui interviennent tout au long de l'écoulement dans le réservoir. D'autre part, nous étudierons l'influence anthropique sur la chimie des eaux.

Enfin, le chapitre 6 vient clore cette étude en synthétisant les principales informations de nature hydrodynamique, chimique et paléoclimatique apportées par les différents outils utilisés. Un modèle conceptuel de fonctionnement du réservoir rendant compte des observations effectuées est alors proposé.

Ce travail résulte d'une collaboration triple entre le Laboratoire d'Hydrogéologie de l'Université d'Avignon, le bureau d'études Sud-Aménagement-Agronomie d'Aix-en-Provence et le Conseil Régional Provence-Alpes-Côte d'Azur qui a en partie financé ces travaux dans le cadre de son programme de recherche dédié aux Sciences de l'Environnement et aux Agrosiences.

**CHAPITRE 1  
CADRE DE L'ETUDE**

## **Chapitre 1**

### **Cadre de l'étude**

Ce premier chapitre est essentiellement consacré à la présentation de l'étude. Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux particularités climatiques méditerranéennes du site ; ceci constitue un préalable nécessaire à l'étude isotopique et paléoclimatique qui suivra dans les chapitres 3 et 4. Puis nous présenterons les grands traits de la géologie régionale, le bassin de Valréas est en effet inséré dans un contexte complexe, dont le rôle sur l'organisation des écoulements est prépondérant. Enfin la dernière partie de ce chapitre introductif sera consacrée à la démarche analytique adoptée dans ce travail.



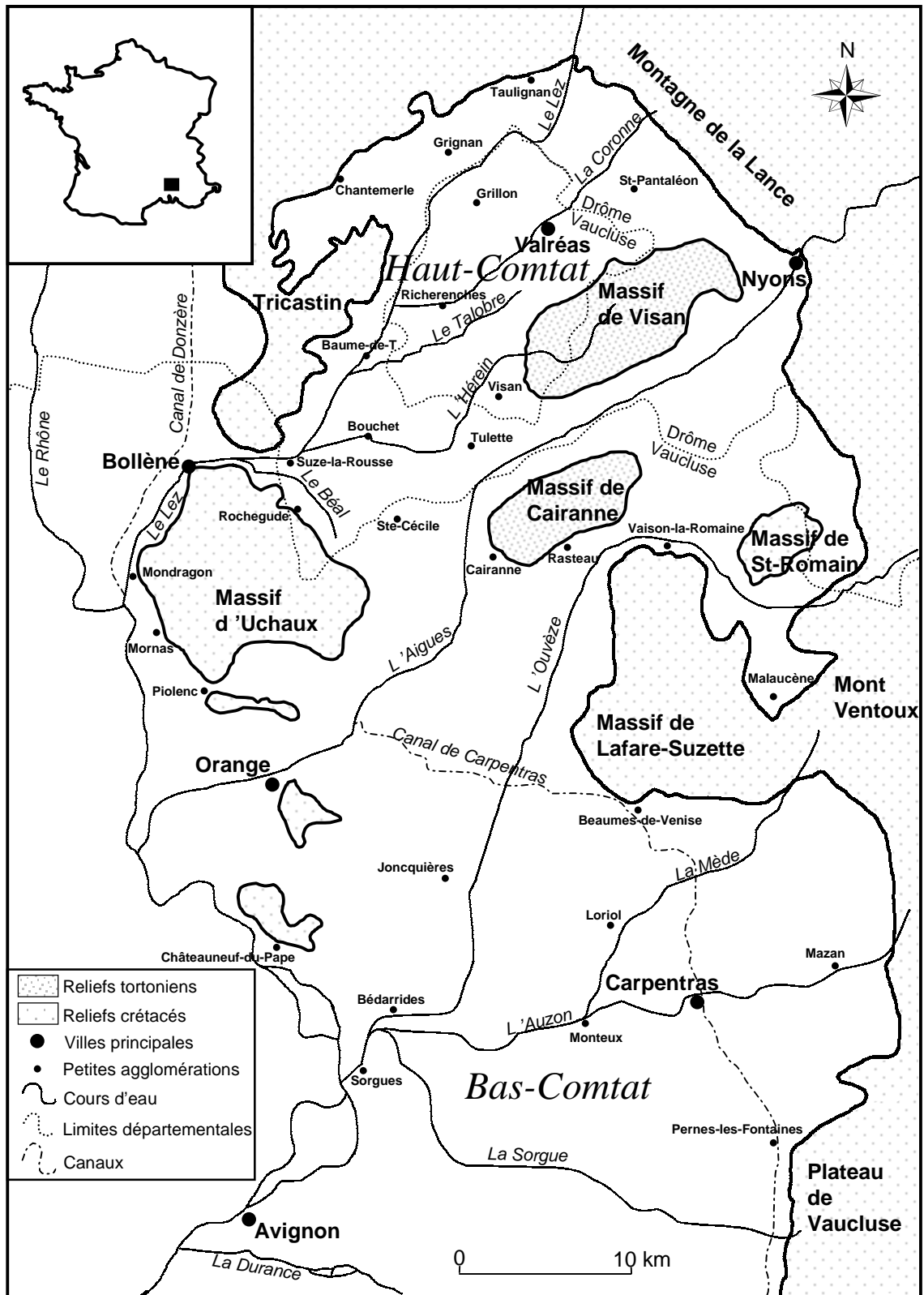


Figure 1.1 : Carte physiographique du Comtat Venaissin

## 1.1. Situation géographique

Le bassin de Valréas se situe dans le Sud-Est de la France à proximité de la vallée du Rhône (figure 1.1) ; il constitue la région historique du Haut-Comtat Venaissin et se partage entre les départements de la Drôme et du Vaucluse. Le bassin miocène de Valréas est limité au Nord par les reliefs périphériques crétacés de la Montagne de la Lance (1338 m), à l'Ouest par le Massif du Tricastin et au Sud par les massifs d'Uchaux et de Lafare-Suzette. Le bassin miocène de Carpentras constitue son prolongement vers le Sud. Notre étude concerne essentiellement l'aquifère miocène de Valréas, mais nous dirons également quelques mots de l'aquifère miocène du bassin de Carpentras dont les caractéristiques sont proches dans un contexte morpho-structural cependant différent. Le bassin de Valréas, dont l'altitude moyenne est proche de 200 m, est occupé dans sa partie centrale par les deux importants massifs de Visan et de Cairanne, constitués de Tortonien, qui sont les seuls reliefs émergeant de la plaine ; leur altitude est comprise entre 300 et 400 m. La surface des bassins de Valréas et de Carpentras réunis est proche de 1000 km<sup>2</sup>.

Le réseau hydrographique est assez dense et le Rhône constitue le collecteur de tous les cours d'eau. Le Lez et ses affluents, la Coronne, le Talobre, l'Hérein et le Béal, drainent l'essentiel des eaux superficielles du bassin de Valréas. Il se jette dans le Rhône près de Mondragon après avoir traversé la trouée de Bollène. L'Aigues draine également l'Est du bassin de Valréas pour rejoindre le Rhône à l'aval d'Orange. Le Bas-Comtat est quant à lui parcouru par la Sorgue, l'Auzon et l'Ouvèze qui confluent et se jettent dans le Rhône à Sorgues. Le bassin de Carpentras est en outre parcouru par un important réseau de canaux d'irrigation prélevant les eaux de la Durance.

Le Comtat Venaissin est une région agricole très active : le maraîchage est une activité essentielle dans le Bas-Comtat, alors que le Haut-Comtat est presque entièrement dévolu à la viticulture et constitue le terroir des Côtes-du-Rhône Villages.

## 1.2. Données climatiques

La région de Valréas se trouve en limite septentrionale de la zone climatique méditerranéenne caractérisée par deux périodes pluvieuses, en automne et au printemps, et une saison sèche en été. En été, l'anticyclone des Açores repousse les perturbations liées au front polaire vers le Nord. En hiver, les masses d'air sahariennes circulent à des latitudes basses, laissant la région méditerranéenne sous l'influence de perturbations d'Ouest porteuses de pluies. Le climat de la basse vallée du Rhône est marqué par de fortes températures estivales et une sécheresse prolongée : il n'y a que 75 à 100 jours de pluie par an en Provence. Le Mistral et la Tramontane, qui sont les vents dominants de secteur Nord, contribuent à accroître une évaporation déjà très forte (FRESLON, 1980).

### 1.2.1. Pluviométrie

Dans son étude sur le contenu isotopique des pluies de la Méditerranée occidentale CELLE (2000) a défini trois origines principales pour les masses d'air affectant le Sud-Est de la France.

- **Les masses d'air d'origine méditerranéenne (flux de Sud)** résultent de dépressions stationnant sur l'Espagne ou de circulations perturbées d'origine saharienne. Dans les deux cas, une dépression nordique vient au contact de l'air chaud venant du Sud (Sahara ou Espagne) ; les masses d'air deviennent alors instables et engendrent des orages. Les situations sahariennes sont fréquentes en automne lorsque les eaux de la Méditerranée sont encore chaudes.

- **Les masses d'air d'origine atlantique Nord (flux de Nord-Ouest)** sont dues à l'existence d'une dépression couvrant la mer baltique et le Nord-Est de la Russie, tandis qu'une zone de hautes pressions s'étend à l'Ouest de la Grande-Bretagne. Entre les deux, s'effectue une circulation généralisée de Nord, l'air froid atteint le bassin méditerranéen occidental. Le temps devient alors instable, avec des précipitations et une forte baisse des températures quelle que soit la saison.

- **Les masses d'air d'origine mixte (flux d'Ouest)** sont des perturbations qui abordent le bassin méditerranéen après avoir traversé la péninsule ibérique. De l'air froid continental arrive par le Nord de l'Espagne, et provoque un déplacement horizontal d'air chaud qui

intéresse les régions allant de la Tunisie aux Alpes. Les précipitations de ce type sont très fréquentes dans le Sud de la France et le Nord de l'Italie.

D'autre part, CELLE (2000) a tenté d'évaluer la participation de chaque type de situation à la pluviométrie de la région d'Avignon et de Carpentras, soit légèrement au Sud de la zone d'étude.

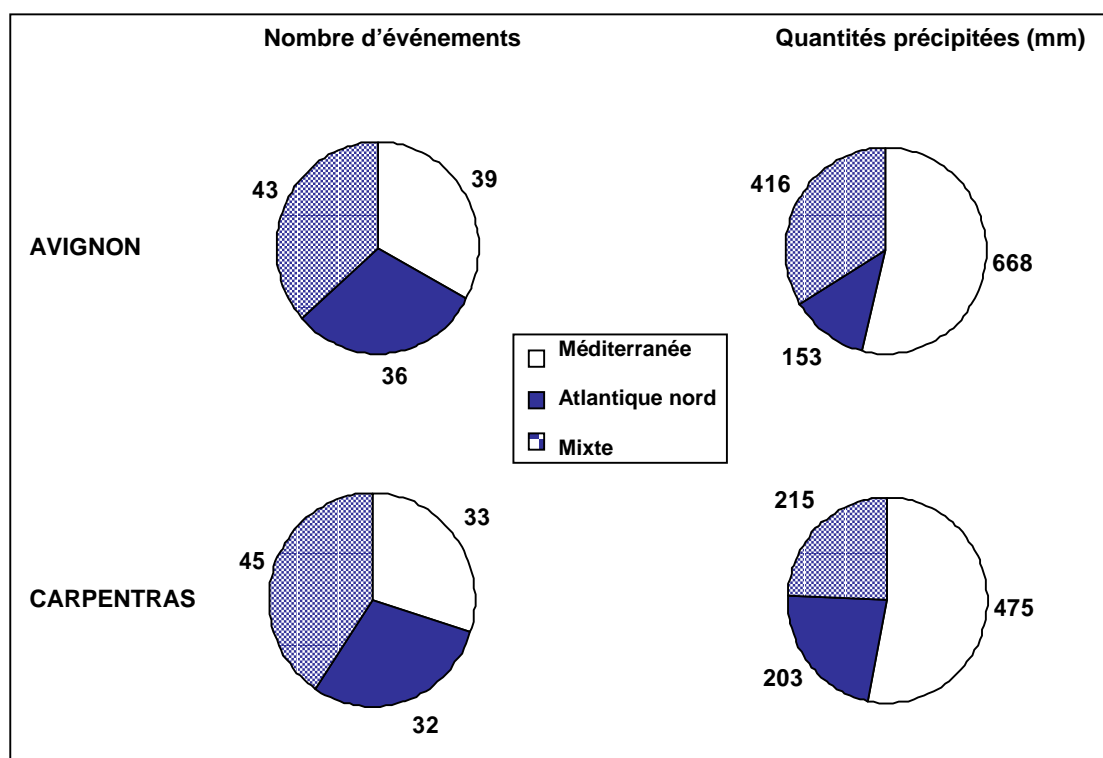


Figure 1.2 : Nombre d'événements et hauteurs précipitées en fonction de l'origine des masses d'air à Avignon et Carpentras (CELLE, 2000).  
Période d'étude : mars 1997 à mars 1999, événements supérieurs à 1mm.

	Avignon		Carpentras	
	Méditerranéenne	Atlantique Nord	Méditerranéenne	Atlantique Nord
Printemps	53%	14%	40%	22%
Eté	67%	8%	76%	17%
Automne	59%	7%	52%	20%
Hiver	28%	25%	37%	38%

Tableau 1.1 : Répartition des pluies méditerranéennes et atlantiques en fonction des saisons (CELLE, 2000). Il n'a pas été tenu compte des événements d'origine mixte.  
Période d'étude : mars 1997 à mars 1999, événements supérieurs à 1mm.

On voit que si les précipitations d'origine méditerranéenne ne représentent qu'un tiers des événements dans la région du Comtat Venaissin (figure 1.2), elles fournissent plus de la moitié du volume précipité (tableau 1.1). Ce type d'événement contribue donc de façon dominante à la recharge des aquifères régionaux. La contribution des précipitations méditerranéennes à la pluviométrie est majoritaire au printemps, en été et en automne (tableau 1.1) ; en revanche, elle devient équivalente à celle des perturbations d'origine Atlantique Nord en hiver. L'augmentation de la contribution Atlantique Nord en hiver est néanmoins à nuancer, car les précipitations sont alors faibles.

La pluviométrie moyenne annuelle déterminée à Valréas grâce à une chronique de 123 ans (de 1876 à 1999, Annexe 1) est de 763 mm (tableau 1.2), valeur qui peut être appliquée à l'ensemble du bassin de Valréas.

	Jan.	Fév.	Mars	Avril	Mai	Juin	Juil.	Août	Sep.	Oct.	Nov.	Déc.	<b>Total</b>
<b>Moy.</b>	<b>45,3</b>	<b>47,0</b>	<b>55,5</b>	<b>66,6</b>	<b>77,1</b>	<b>56,5</b>	<b>37,3</b>	<b>55,9</b>	<b>86,5</b>	<b>99,9</b>	<b>78,6</b>	<b>57,2</b>	<b>763,2</b>
Méd.	36,5	32,8	50,5	59,4	68,5	50,5	27,8	44,7	63,7	94,2	65,7	49,7	747,0
Min.	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	0,0	0,0	0,0	0,2	1,0	1,6	1,0	415,0
Max.	204,4	192,4	169,3	244,6	222,0	268,0	279,0	223,0	493,3	355,8	285,0	185,0	1186,3
$\sigma$	39,18	42,49	39,46	45,04	48,27	44,22	39,55	45,09	72,54	68,93	58,20	40,42	174,24

*Tableau 1.2 : Pluviométrie moyenne mensuelle à Valréas de 1876 à 1999.*

*Moy. = moyenne ; Méd. = médiane ; Min. = minimum ; Max. = Maximum ;  $\sigma$  = Ecart-type*

Les précipitation surviennent principalement en automne et au printemps. En hiver, les hauteurs précipitées sont extrêmement variables. L'été est souvent marqué par des événements orageux violents.

### 1.2.2. Températures

Les températures marquent un contraste important entre l'hiver et l'été : les hivers sont frais (5,3°C) et les été chauds ( 20,6°C). La température moyenne annuelle déterminée à Valréas sur une période de 48 ans est de 12,7°C (tableau 1.3). La chronique des températures au sol à Valréas depuis 1951 est disponible en Annexe 2.

	Jan.	Fév.	Mars	Avril	Mai	Juin	Juil.	Août	Sep.	Oct.	Nov.	Déc.	<b>Moy.</b>
<b>Moy.</b>	<b>4,8</b>	<b>5,6</b>	<b>8,6</b>	<b>11,3</b>	<b>15,4</b>	<b>18,9</b>	<b>21,8</b>	<b>21,2</b>	<b>17,9</b>	<b>13,3</b>	<b>8,3</b>	<b>5,5</b>	<b>12,7</b>
Méd.	4,9	6,1	8,8	11,1	15,3	19,0	21,8	21,3	18,0	13,3	8,2	5,9	12,7
Min.	0,1	-2,2	4,1	8,8	12,5	16,8	19,0	18,4	14,9	8,3	5,1	0,9	11,3
Max.	8,2	10,0	12,0	14,2	18,5	21,6	24,9	23,7	20,9	16,4	11,8	9,3	14,1
$\sigma$	1,82	2,19	1,67	1,16	1,40	1,10	1,40	1,37	1,44	1,47	1,44	1,67	0,67

*Tableau 1.3 : Températures moyennes mensuelles à Valréas de 1951 à 1999*  
*Moy. = moyenne ; Méd. = médiane ; Min. = minimum ; Max. = Maximum ;  $\sigma$  = Ecart-type*

### 1.2.3. Evapotranspiration

L'évapotranspiration potentielle (ETP) mesurée à Avignon, par un évapotranspiromètre à gazon, pour les années 1971-1973 est d'environ 1060 mm par an (SEGUIN, 1975). La répartition des ETP moyennes mensuelles est présentée dans le tableau 1.4.

	Jan.	Fév.	Mars	Avril	Mai	Juin	Juil.	Août	Sep.	Oct.	Nov.	Déc.	Total
ETP (mm)	<b>21,7</b>	<b>33,6</b>	<b>58,9</b>	<b>84,0</b>	<b>136,4</b>	<b>159,0</b>	<b>192,2</b>	<b>167,4</b>	<b>102,0</b>	<b>52,7</b>	<b>33,0</b>	<b>18,6</b>	<b>1060</b>

*Tableau 1.4 : ETP moyenne mensuelle à Avignon mesurée par évapotranspiromètre à gazon (SEGUIN, 1975).*

*Période d'étude : 1971-1973.*

Cette valeur est confirmée par FRESLON (1980) qui a obtenu sur bac enterré « type Colorado » une ETP annuelle de 1063 mm de 1970 à 1979. Compte tenu de la position septentrionale de Valréas par rapport à Avignon, il est vraisemblable que l'ETP est légèrement inférieure et comprise entre 1000 et 1050 mm par an (FRESLON, 1980). Toutefois, le poste climatique de Visan, tout proche de Valréas, donne une ETP moyenne de 1072 mm par an, valeur déterminée par la méthode de Penman qui selon SEGUIN (1975) n'est pas la plus indiquée sous climat méditerranéen (tableau 1.5). Ces estimations sont néanmoins très proches et d'un ordre de grandeur tout à fait cohérent.

	Jan.	Fév.	Mars	Avril	Mai	Juin	Juil.	Août	Sep.	Oct.	Nov.	Déc.
1992	1,0	1,5	2,3	3,6	4,1	3,5	4,7	5	3,1	1	0,8	0,8
1993	1,0	1,8	2,8	3,1	4,4	5,6	6,1	6	2,9	1,9	0,9	0,7
1994	1,2	1,3	3,3	2,7	3,9	6	7	5,5	2,7	1,3	1	0,9
1995	1,2	1,3	2,9	4,2	4,5	6,6	6,5	5	3	1,4	1,4	0,3
1996	0,5	1,2	2,2	3,4	4,1	5,5	5,3	4,2	3,2	2	0,9	0,7
1997	0,5	1,3	3,6	4,3	4,3	3,8	5,2	4,4	3,2	2,1	0,8	0,8
1998	0,6	1,5	2,8	2,6	4,6	5,2	6,4	5,4	3	1,7	1,1	1
1999	0,6	1,6	2,6	3	3,9	5,6	6	4,6	3	1,5	0,9	0,6
Moy. mm/j ETP	0,83	1,44	2,81	3,36	4,23	5,23	5,90	5,01	3,01	1,61	0,98	0,73
Mensuelles	25,6	40,3	87,2	100,9	131,0	156,8	182,9	155,4	90,4	50,0	29,3	22,5

Tableau 1.5 : Moyennes mensuelles de l'ETP (Penman) au poste de Visan, ETP annuelle moyenne : 1072 mm (données CIRAME-Vaucluse).

Les précipitations efficaces sont estimées par FRESLON (1980), à partir d'une étude sur une cuve de lœss, à environ 200 mm par an. PUIG (1987) détermine une hauteur de pluies efficaces comprises entre 120 et 200 mm par an, dans un sol calcaire peu épais avec une Réserve Facilement Utilisable (RFU) de 20 mm, pour une altitude comprise entre 150 et 300 m. Ces deux études constituent des cas limites au point de vue des conditions d'infiltration et une estimation raisonnable de l'infiltration efficace se situe vraisemblablement entre les deux, soit une valeur comprise entre 150 et 200 mm par an.

Pour clore ce volet climatologique, le diagramme ombrothermique de la figure 1.3 met bien en évidence les grands traits climatiques de la région : un fort contraste thermique entre été et hiver, les deux maxima pluviométriques de printemps et d'automne, le rôle prépondérant de l'évaporation de mars à août. Il met bien en évidence la recharge automnale et hivernale des aquifères de cette région méditerranéenne.

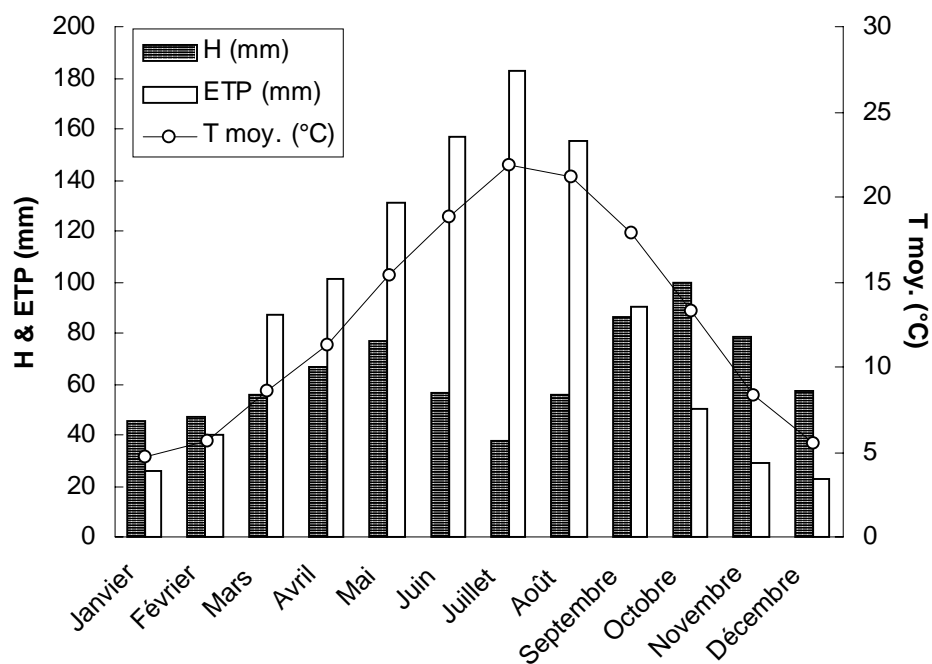


Figure 1.3 : Diagramme ombrothermique de la région de Valréas, caractéristiques climatiques majeures de la région du Haut Comtat Venaissin. (Pluviométrie : moyennes mensuelles 1876-1999 ; températures : moyennes mensuelles 1951-1999 ; ETP : moyennes mensuelles 1992-1999)



## 1.3. Contexte géologique

Nous rappellerons tout à tour la stratigraphie et la structure la région (figure 1.4 et 1.5).

Les accidents crustaux majeurs comme la faille de Nîmes, résultant de la phase tectonique cassante de la fin de l'Hercynien et affectant le socle, vont constituer le cadre structural de toute l'évolution sédimentaire mésozoïque et cénozoïque du bassin du Sud-Est (BAUDRIMONT & DUBOIS, 1977) auquel appartient la région de Valréas-Carpentras. Jusqu'au Crétacé supérieur, la sédimentation s'effectue dans un contexte distensif sur l'ensemble du secteur. Il en résulte le dépôt d'une série sédimentaire bien plus épaisse au Sud de la faille de Nîmes, qui fonctionne alors en faille normale.

### 1.3.1. Stratigraphie

#### *1.3.1.1. Le Trias*

Les premiers dépôts recensés appartiennent au Trias. A l'affleurement, il s'agit de dépôts discontinus d'argiles dolomitiques ocre, rouges et jaunes souvent entrecoupées de masses évaporitiques (gypses) et de cargneules sédimentés sous conditions climatiques arides. Ces dépôts hétérogènes peuvent atteindre 500 m d'épaisseur et constituent une formation plastique de faible densité à l'origine de décollements tectoniques et des montées diapiriques de Suzette, Propiac et Courthézon situées sur des failles majeures (figure 1.5). Contrairement aux deux autres diapirs, celui de Courthézon n'est pas affleurant.

#### *1.3.1.2. Le Jurassique*

Le Lias, connu par forage uniquement, traduit le passage d'une sédimentation en milieu peu profond sous climat aride à un milieu marin profond. Il comprends le Lias inférieur calcaire qui peut atteindre 500 m d'épaisseur et le Lias moyen et supérieur marneux qui marque le début d'une importante série argileuse à débit schisteux comportant à l'Aalénien et au Bajocien quelques intercalations gréso-marno-calcaires. Cette série marneuse qui dépasse 2000 m d'épaisseur englobe la formation diachronique des Terres-Noires datée Bathonien à Oxfordien supérieur.

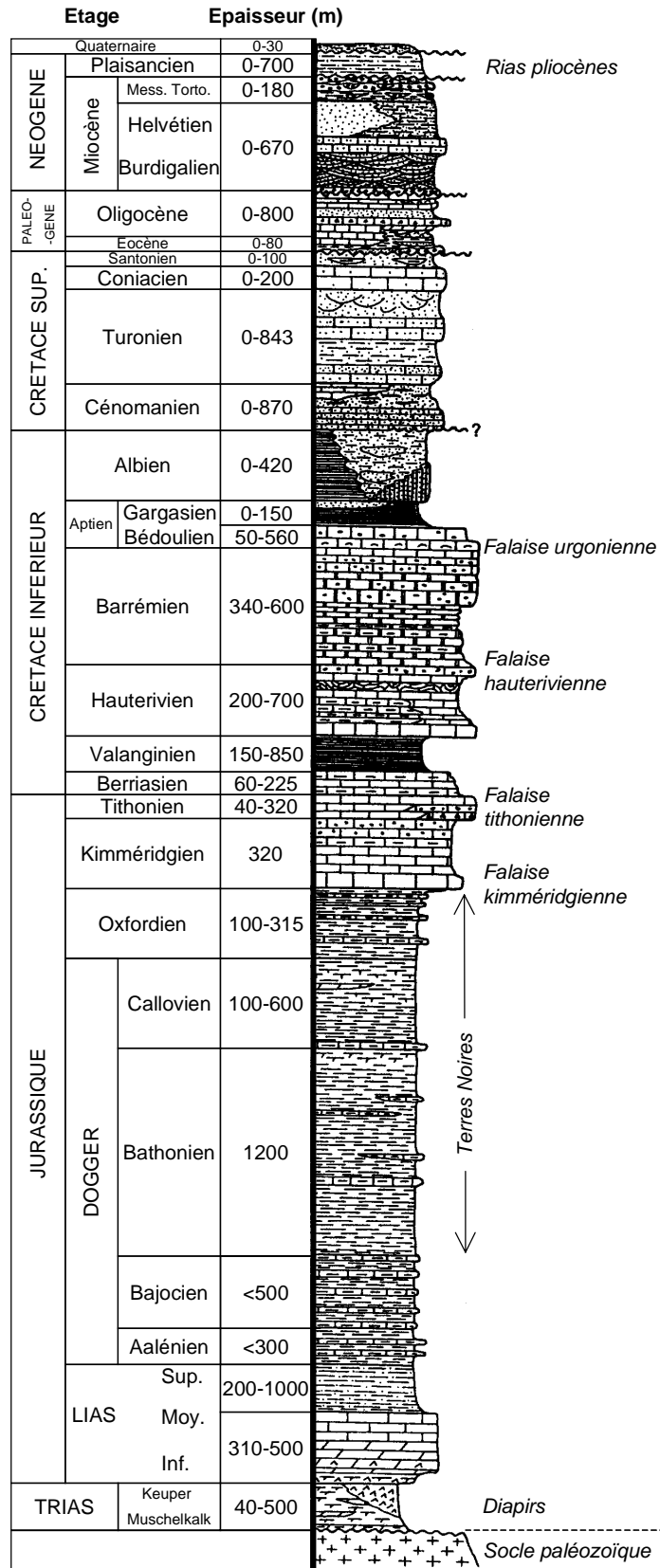


Figure 1.4 : Colonne lithostratigraphique synthétique régionale (BOINET, 1996, modifié).

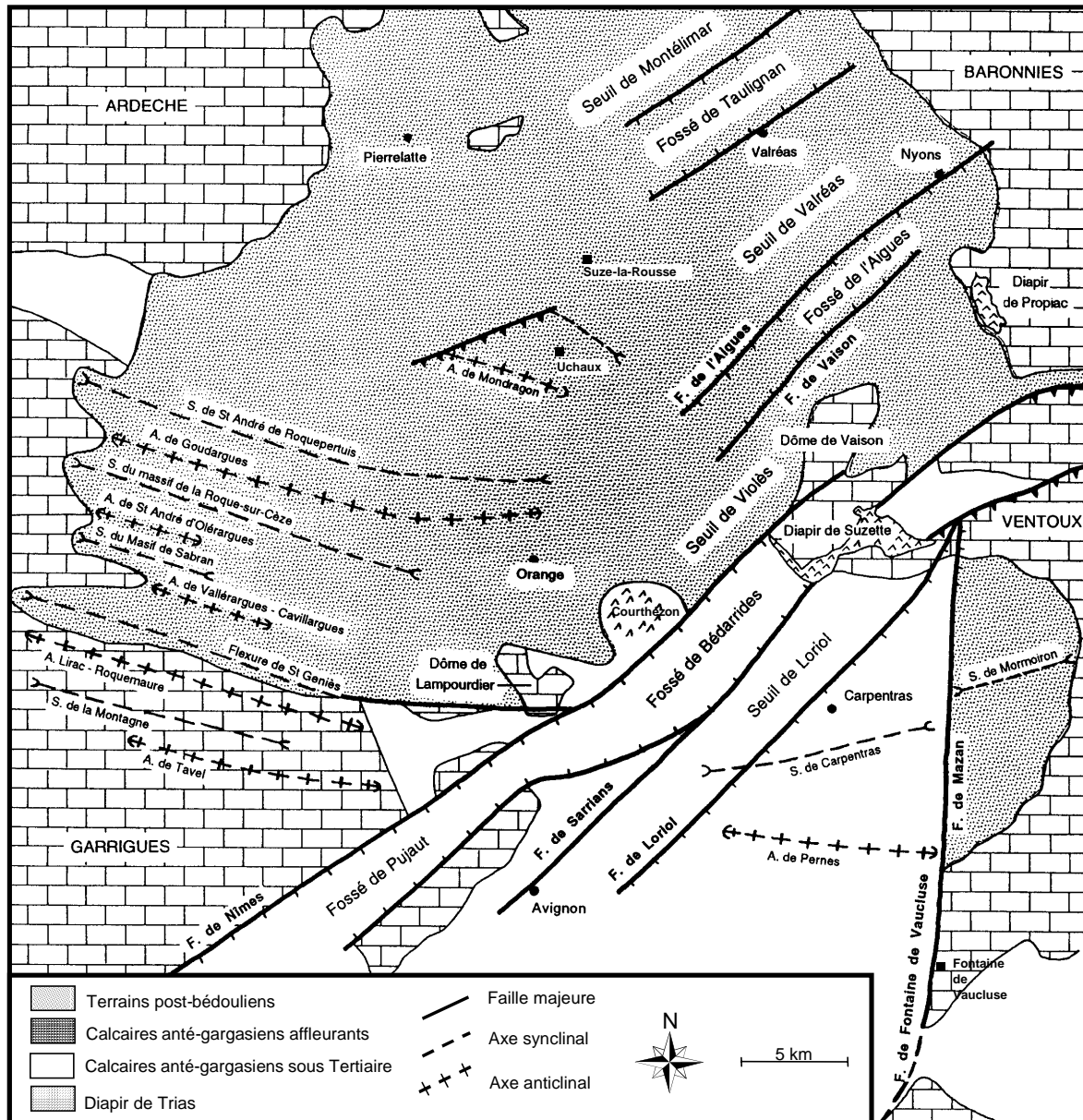


Figure 1.5 : Schéma structural infra-tertiaire de la basse vallée du Rhône (d'après BOINET, 1996, modifié).

Les affleurements du Jurassique calcaire (Kimméridgien et Tithonique) sont liés au diapirisme. Les calcaires du Kimméridgien annoncent le passage à une sédimentation de plate-forme carbonatée avec des dépôts de calcaires noirs, à pâte fine, alternant avec des lits marno-calcaires qui disparaissent vers le sommet de l'étage. Ils sont relayés par des calcaires plus clairs à silex. L'épaisseur du Kimméridgien peut atteindre 300 m.

La sédimentation jurassique se termine au Tithonique par le dépôt de calcaires pélagiques gris à beiges, en grosses barres, souvent à silex, formant toujours un relief vigoureux. C'est le cas des lames calcaires extrudées en auréole du diapir de Suzette dénommées « Dentelles de Montmirail ». Epais de plus de 100 m au forage de Pernes-les-Fontaines, le Tithonique peut dépasser 300 m dans la fosse vocontienne au Nord-Est de Valréas.

### *1.3.1.3. Le Crétacé inférieur*

La sédimentation crétacée est plus argileuse que la sédimentation jurassique. A sa base toutefois, le Berriasien est encore représenté par des petits bancs irréguliers de calcaire gris et des lits marneux de plus en plus importants vers le sommet, souvent confondus avec la barre tithonique. Son épaisseur varie de 60 m dans les Baronnies à 225 m au Sud-Est de Carpentras.

Le Valanginien est caractérisé par des dépôts essentiellement marneux, de teinte jaunâtre à bleue, riche en ammonites pyriteuses, dont l'épaisseur, généralement comprise entre 150 et 200 m, peut cependant atteindre 850 m au sud de la Durance dans les Alpilles.

L'Hauterivien est plus carbonaté. Les calcaires gris beiges à noirs parfois glauconieux varient de 200 m d'épaisseur dans la fosse vocontienne, à 700 m près d'Avignon. A l'approche du bassin vocontien, ces calcaires marneux présentent de fréquentes figures de glissements sous-marins. La base de l'Hauterivien est essentiellement calcaire, la partie médiane est plus marneuse, enfin la partie supérieure est constituée de calcaires en gros bancs compacts à silex, formant la falaise hauterivienne.

Au Barrémien, la différenciation des faciès entre la zone vocontienne et la Provence va s'affirmer. Dans le Barrémien inférieur, on observe au Nord de Fontaine-de-Vaucluse des calcaires argileux affectés de glissements synsédimentaires, formant une transition entre le faciès vocontien et les dépôts biogéniques à faciès urgonien se développant plus au Sud (Provence) et à l'Ouest (marge cévenole). Pendant le Barrémien et jusqu'au Bédoulien, les séries à faciès urgonien vont prograder vers le Nord, donnant naissance à une épaisse série de calcaires massifs clairs, riches en silex, qui constituera par la suite l'essentiel des réservoirs aquifères karstiques ardéchois ou de Fontaine-de-Vaucluse.

L'Urgonien existe également en profondeur sous les sédiments miocènes des bassins de Carpentras (sondage de Loriol) et Valréas (FAURE, 1982). L'intense karstification de ces calcaires à l'affleurement est à l'origine du puissant aquifère dont l'exutoire se trouve à Fontaine-de-Vaucluse. L'épaisseur des calcaires du Crétacés inférieurs peut être

considérable : l'aquifère de Fontaine-de-Vaucluse est estimé à plus de 1000 m et le forage de Mondragon, situé près d'une faille inverse, a recoupé 1080 m de calcaires à faciès urgonien.

Le Bédoulien (Aptien inférieur) présente un faciès urgonien sur une grande partie de la région. Il se compose de calcaires à silex blancs disposés en gros bancs sur lesquels reposent des calcaires marneux peu épais du Bédoulien terminal et du Gargasien inférieur.

Après le Bédoulien, on assiste à un changement dans la sédimentation qui devient argileuse. Une tectonique post-barrémienne a provoqué la formation de rides anticlinales, ou encore d'un ensemble en « touches de piano », succession de horsts et de grabens modérément décalés. Les points hauts (anticlinaux ou horsts) sont balayés par des courants, responsables de quelques lacunes de sédimentation (par exemple lacune sous hauts-fonds dans la vallée du Rhône). Les points bas (synclinaux) sont le lieu de dépôts de séries calcaréo-argileuses ou de marnes bleues.

Le Gargasien (Aptien supérieur) caractérise le retour à un milieu marin franc et plus profond où se déposent des marnes feuilletées gris-foncé, localement grésoglaucוניeuses, passant à des grès et des calcaires argileux à céphalopodes, surmontés de marnes bleues pyriteuses. Cette formation, dont l'épaisseur atteint 150 m, constitue la couverture imperméable de l'aquifère karstique urgonien.

Pendant l'Albien, des dépôts argilo-sableux alternant avec des grès et des sables glauconieux se déposent sur l'ensemble de la région. Cette série est très argileuse au Nord de la faille de Nîmes. L'Albien est une période de dépôts relativement profonds, marqués au Vraconien par des perturbations sédimentaires (lacunes, réductions, méga-brèches) et une accentuation du détritisme qui rend compte d'une activité tectonique à cette époque (MASSE, 1984).

#### *1.3.1.4. Le Crétacé supérieur*

A la suite des premières déformations tectoniques Sud-provençales, la sédimentation du Crétacé supérieur va prendre un caractère marin littoral (pérideltaïque ou récifal), margino-littoral et continental (« golfe rhodanien »). Au cours de cette période les apports détritiques sont en provenance du Massif central. Dans le domaine rhodanien, le Crétacé supérieur est conservé à la faveur des synclinaux actuellement morcelés par l'érosion.

Au Cénomanién inférieur se dépose une série détritique marine composée de grès, sables et marnes glauconieux, témoignant d'un changement radical dans le type de sédimentation qui pourrait correspondre au sommet du Vraconien, et au Cénomanién moyen et supérieur, une série sablo-gréseuse à lignite parfois glauconieuse. L'épaisseur de cette série peut atteindre 870 m. Le Cénomanién inférieur correspond à un des épisodes de la phase compressive pyrénéenne Nord-Sud. Ceci se traduit par une modification paléogéographique majeure et par la mise en place d'une série de rides Est-Ouest. Le domaine marin est de plus en plus restreint, l'isthme durancien ou bombement durancien étant un exemple d'aboutissement de cette tendance. Les zones émergées se trouvent donc soumises à des phénomènes d'altération continentale importants, qui aboutissent, dans le domaine Nord-provençal au passage des grès glauconieux aux sables rouges, puis aux sables ocres et enfin aux sables blancs suivant le degré d'altération (TRIAT, 1979).

Au Turonien, la sédimentation est d'abord gréseuse puis calcaires et marno-gréseux, et enfin sablo-gréseuse. Le Turonien peut atteindre 840 m au forage de Suze-la-Rousse, mais son épaisseur diminue rapidement vers l'Est lorsque l'on s'éloigne de la zone d'apport, le Massif Central.

Le Coniacien, marneux et grésoglaucieux dans sa partie inférieure, évolue vers des calcarénites, puis des calcaires gréseux et des calcaires lenticulaires à rudistes à sa partie terminale. Son épaisseur varie de 80 à 200 m.

Au Santonien, l'émersion de la région se poursuit avec le dépôt de sables ferrugineux, de calcaires ou de marnes à rudistes en milieu saumâtre au Sud d'Uchaux. Parallèlement, des sables blancs-jaunâtres ferrugineux avec des intercalations d'argiles se déposent au Nord. L'épaisseur du Santonien varie de 50 à 100 m, mais ces niveaux sont conservés très localement.

La sédimentation est ensuite interrompue pendant environ 30 millions d'années du Santonien au Lutétien. Cette lacune correspond à la phase maastrichtienne de la compression pyrénéenne, responsable d'une inversion tectonique positive de la faille de Nîmes avec soulèvement du secteur Sud et son érosion jusqu'au Barrémien. Dans le bassin de Carpentras, une zone comprise entre la faille de Nîmes et la faille de Mazan est particulièrement affectée. Le jeu de la faille de Mazan permet de conserver ainsi un bassin d'Albo-Cénomanién et de Gargasien dans la terminaison périssynclinale Est de Carpentras. D'autre part, au Nord de la faille de Nîmes, l'érosion ne fait disparaître que partiellement les terrains post-albiens. Cette inversion semble être en partie responsable de la position haute

des calcaires barrémo-bédouliens dans le bassin de Carpentras comparativement aux calcaires du même âge du bassin de Valréas.

#### *1.3.1.5. L'Eocène*

L'Eocène est une période d'altération intense des formations du Crétacé supérieur. Les sédiments datés du Lutétien-Bartonien vont se déposer sur une surface d'érosion majeure dans des dépressions fluviales ou lacustres. Il s'agit principalement de sables blancs à rouges et d'argiles versicolores atteignant 40 m à Mormoiron et 80 m dans le Tricastin. Au Bartonien, une nouvelle compression Nord-Sud va accentuer les plis ébauchés à l'Albo-Cénomaniens. C'est à cette époque que les diapirs de Trias de Suzette, Propiac et Courthézon, affleurent pour la première fois (BRASSEUR, 1962).

#### *1.3.1.6. L'Oligocène*

Dès le Ludien supérieur et pendant tout l'Oligocène, une phase distensive E-W va faire rejouer en faille normale les accidents NE-SW et N-S, tels que ceux de Nîmes et de Fontaine-de-Vaucluse. Ils délimitent ainsi des bassins de faible extension comme le fossé de Pujaut-Bédarrides ou celui de Carpentras, où vont se déposer des formations continentales hétérogènes de piémont, constituées d'argiles, de marnes, de sables versicolores, de calcaires lacustres, de dolomies, de gypses et de lignites. Les niveaux gypseux rencontrés dans le bassin de Carpentras proviennent d'une remobilisation de gypses triasiques par érosion des diapirs (BRASSEUR, 1962).

#### *1.3.1.7. Le Miocène*

Au Miocène, on assiste au comblement des cuvettes comtadines. Le Miocène débute par la période tectoniquement stable du Girondien. La transgression aquitanienne, peu importante, n'atteindra pas la région.

Au Burdigalien, une mer peu profonde va recouvrir la surfaces d'érosion oligocène. L'organisation des dépôts formés de conglomérats (0-50 m), de sables (0-100 m) et de calcaires bioclastiques (0-30 m) va être conditionnée par la disposition en horsts et en grabens de direction N50, structures qui barrent le futur couloir rhodanien. Ces dépôts, pelliculaires sur les seuils, seront en revanche épais dans les sillons (CASAGRANDE, 1989). Les diapirs de Suzette et Courthézon affleurent au Burdigalien puisqu'il remanie à sa base

des quartz bipyramidés du Trias (BRASSEUR, 1962). Ils vont progressivement être recouverts et constituer une zone subsidente profonde durant le Vindobonien.

A partir du Langhien, une série de déformations liées à l'orogénèse alpine va affecter le secteur. On peut distinguer deux phases compressives.

- Une première phase compressive a pour effet d'individualiser du Langhien au Serravallien moyen les deux bassins de Valréas et de Carpentras dans lesquels se dépose un important matériel molassique distal sablo-marneux, peu fossilifère et d'origine alpine, localement désigné sous le nom de safre, dont l'épaisseur maximale, de l'ordre de 450 m dans le bassin de Carpentras, peut atteindre plus de 700 m dans le bassin de Valréas. Ces deux bassins communiquent entre eux par le seuil de Violès, entre Courthézon et Vacqueyras, où l'épaisseur du Miocène ne dépasse pas 200 m.

- Une seconde phase compressive débutant au Serravallien supérieur et se poursuivant jusqu'au Pliocène supérieur est responsable de l'accentuation des structures et du rejeu des accidents N50. Pendant cette période, des structures majeures comme les Baronnies, le dôme de Vaison-la-Romaine et les grands chevauchements du Mont Ventoux se forment.

Une inversion tectonique du graben de la faille de Nîmes va être à l'origine de l'extrusion finale du diapir de Suzette et de la structure actuelle du massif, bien que l'ampleur de ces déformations soit inférieure à celle du Crétacé supérieur (CASAGRANDE, 1989).

Au Tortonien, le comblement des bassins étant réalisé, la mer miocène se retire après le dépôt d'un dernier niveau marneux de 20 à 60 m d'épaisseur.

Au Messinien, de puissantes décharges caillouteuses provenant des Baronnies et du Nyonsais arrivent dans le bassin de Valréas et s'accumulent, en alternance avec des argiles rouges et grises, au dessus des marnes tortoniennes (BALLESIO & TRUC, 1967). Cette reprise d'érosion est due à l'abaissement kilométrique du niveau marin provoqué par l'assèchement partiel de la Méditerranée. Cette période, connue sous le nom de « crise messinienne », se traduit par une érosion linéaire des fleuves qui creusent de véritables canyons afin de rééquilibrer leur profil longitudinal (FERRY *et al.*, 1997).

Les deux formations tortonienne et messinienne affleurent largement au cœur du bassin de Valréas où elles constituent les collines de Visan et de Cairanne.

Les sédiments miocènes qui forment en volume le principal aquifère de la région sont absents en rive droite du Rhône, au Nord du bassin de Pujaut.



### 1.3.1.8. Le Pliocène

Le rétablissement des communications entre la Méditerranée et l'Atlantique entraîne une remontée rapide du niveau marin dont la durée varie selon les auteurs de quelques milliers d'années à 250 000 ans. La mer pliocène pénètre alors dans les canyons du Rhône et de ses affluents, en formant une profonde ria très digitée. L'érosion régressive messinienne encore inachevée dans le canyon du Rhône est brutalement stoppée. La profondeur de ces canyons sous la plaine alluviale actuelle est de l'ordre de 1000 m près de Nîmes, 900 m dans le fossé de Pujaut, 700 m à Orange et 236 m à Pierrelatte (BEAUDOIN *et al.*, 1997). Cette ultime transgression pliocène installe une mer étroite dans le réseau hydrographique messinien antérieurement creusé. Des sédiments marneux épais de plusieurs dizaines de mètres (jusqu'à 200 m au sondage de Bouchet) viennent rapidement combler ces profondes entailles (BALLELIO, 1972 ; BAUMARD *et al.*, 2000). Sur le secteur étudié, les paléo-rias de l'Aigues et de l'Ouvèze sont importantes à cause de leur influence sur l'hydrodynamique de l'aquifère miocène. Ainsi dans le bassin de Valréas, le remplissage marneux de la paleo-ria de l'Aigues est à l'origine de la mise en charge de l'aquifère des safres comme GIGNOUX l'avait compris dès 1929. Plus au Sud la paléo-ria de l'Ouvèze semble avoir un rôle moins important, les argiles et marnes bleues pliocènes recouvrent localement les niveaux miocènes dans le secteur de Jonquières, Bédarrides, Sorgues.

La sédimentation pliocène, qui débute généralement par un conglomérat, se poursuit par une série homogène d'argiles bleues passant latéralement à des sables ou à des vases à tendance saumâtre. Enfin, une formation de sables fluviatiles fins annonce le passage au Quaternaire.

### 1.3.1.9. Le Quaternaire

Le Quaternaire se présente globalement comme une période de creusement aboutissant au paysage actuel. L'alternance d'épisodes d'érosion linéaire et d'épisodes d'alluvionnement se traduit par une morphologie des vallées en terrasses. On met généralement les intervalles de creusement linéaire sur le compte des phases tempérées (ou interglaciaires), et les épisodes d'alluvionnement sur le compte des phases froides (ou glaciaires) (DEMARCO, 1964 ; MONTJUVENT, 1980).

Dans le bassin de Valréas, on distingue plusieurs niveaux quaternaires étagés. Les deux niveaux supérieurs des glacis-terrasses correspondent aux dépôts du Mindel et du Riss dont il ne subsiste que quelques lambeaux. Les dépôts du Mindel sont conservés en tête des vallées de la Coronne au Sud de Montbrisson et de l'Aigues à Nyons et à l'Ouest du massif de Suzette près de Vacqueyras, de Sablet à Sarriens ; les dépôts du Riss sur le bord Nord

du bassin de Valréas de Grignan à Taulignan (vallée du Lez), et sur le pourtour du massif de Visan, de Valréas à Visan et de Vinsobres à Tulette (vallée de l'Aigues).

Les dépôts du Würm constituent les basses terrasses des vallées du Lez, de la Coronne, de l'Hérin et de l'Aigues. La pente de ces niveaux, comme celle du niveau inférieur (alluvions modernes), est beaucoup plus forte que celle des niveaux de même âge de la vallée rhodanienne.

### 1.3.2. Données structurales

Dans la région deux types de structures se rencontrent (figure 1.5) : des plis E-W et une fracturation NE-SW sécante.

Les plis EW résultent des épisodes tectoniques du Crétacé supérieur et surtout de l'Eocène (phase pyrénéo-provençale). Les bassins miocènes de Valréas et Carpentras se sont formés postérieurement aux structures plissées visibles uniquement à leur bordure.

Les fractures de direction NE-SW (N20 à N50) ont été actives à l'Eocène, à l'Oligocène de façon prépondérante et entre le Burdigalien et le Serravallien mais de façon moindre. Lors de la distension oligocène, la faille de Nîmes rejoue en faille normale.

Les derniers mouvements alpins post-miocènes provoquent le rejeu des différentes structures plissées ou fracturées (CHAMPION *et al.*, 2000) qu'ils accentuent fortement, allant jusqu'à la verticalisation des bordures du bassin où affleure la molasse burdigalienne.

#### *1.3.2.1. Structures plissées*

Les principales structures plissées du Haut-Comtat se trouvent au Nord et au Sud-Est du bassin de Valréas. On distingue l'axe Ventoux-Lure, bordé au Nord par le synclinal de la Montagne de Bluye, la structure anticlinale du massif de Vaison-la-Romaine et son prolongement oriental fortement affectée par la présence du diapir de Lafare-Suzette, la retombée monoclinale de la Montagne de la Lance et, à l'Ouest et au Sud du secteur, une succession de synclinaux et d'anticlinaux disséqués par l'érosion, qui constituent par exemple le massif d'Uchaux et se prolongent sans décalage vers le Gard.

Dans le Bas-Comtat, les deux structures plissées principales sont le vaste synclinal de Carpentras dont la terminaison périclinale orientale correspond, à l'Est de la faille de Mazan, au synclinal de Mormoiron où les sédiments post-bédouliens ont été préservés, et l'anticlinal de Pernes aussi appelé structure de Saint-Gens.

### 1.3.2.2. *Fracturation*

De grandes failles découpent le substratum anté-miocène du secteur étudié en une succession de grabens et horsts d'orientation générale NE-SW. Elles peuvent être à l'origine de remontées d'eaux extrêmement minéralisées qui risquent d'influencer la chimie des eaux du réservoir miocène à leur proximité immédiate (FAURE, 1982 ; ROUDIER, 1987). On distingue donc principalement des accidents d'orientation N30 et N50 :

- le linéament de Nyons, correspondant probablement à une faille importante visible seulement aux extrémités NE et SW de son tracé, au niveau de la cluse de l'Aigues et vers l'Est du massif d'Uchaux. Le cours de l'Aigues se confond avec le tracé de cette faille et masque totalement sa présence dans le bassin de Valréas ;
- les failles bordières des horsts et des grabens en bordure des Baronnies à savoir les seuils de Montélimar, de Valréas et de Violès, les fossés de Taulignan et de l'Aigues ;
- les failles de Sarrians-Mollans et de Nîmes, fractures majeures polyphasées affectant de façon significative le diverticule de Vaison-la-Romaine et le bassin de Carpentras où elles recoupent le substratum anté-miocène, puis le Serravallien. La faille de Nîmes provoque un décalage normal du substratum anté-miocène de 200 m environ. Il existe en outre de nombreux accidents parallèles à la faille de Nîmes décelés dans le bassin de Carpentras. Des précisions concernant la fracturation apparente et masquée sous le bassin de Valréas seront apportées au paragraphe 1.5.

## 1.4. Les principaux aquifères

Par suite de la grande complexité structurale et de la diversité lithologique de la zone étudiée, on dénombre, indépendamment de leur importance, cinq types d'aquifères.

- Les **aquifères alluviaux** principaux, au nombre de 4, Rhône, Durance, Aigues-Ouvèze et plaine des Sorgues, sont généralement constitués d'éléments détritiques grossiers emballés dans une matrice argilo-limoneuse. Les nappes alluviales dans l'ensemble libres et continues, sont quelques fois captives, leur perméabilité et transmissivité généralement fortes.

- L'**aquifère miocène** qui représente la plus importante ressource régionale en eau souterraine de qualité occupe les bassins de Valréas et de Carpentras. Il correspond à un réservoir multicouche à cause de la présence de lentilles argileuses mais cependant parfaitement interconnecté d'un point de vue hydrogéologique. La nappe est presque toujours en charge et peut même être artésienne.

- Les deux **aquifères paléogènes** identifiables à l'Est de Carpentras et au Nord du bassin de Valréas (Tricastin) ne présentent qu'un intérêt local et sont, de ce fait, peu exploités. La superposition d'aquifères poreux et fissurés, voire karstiques dans le gypse et les calcaires, séparés par des niveaux argileux, confère à cet ensemble une structure très complexe et hétérogène.

- Les **aquifères sablo-gréseux crétacés** sont présents dans la partie orientale du bassin de Carpentras ou bassin de Mormoiron et en bordure occidentale du bassin de Valréas (Tricastin). Le bassin de Mormoiron constitue un aquifère unique multicouche, à nappe libre dans la zone où le Crétacé affleure et captive ailleurs. Dans le Tricastin, les niveaux crétacés forment un aquifère multicouche aux caractéristiques hydrodynamiques très variables suivant la lithologie.

- Les **aquifères karstiques** correspondent essentiellement aux calcaires urgoniens identiques à ceux de la partie occidentale du plateau de Vaucluse. On doit aussi mentionner l'aquifère karstique sous couverture du Bas-Comtat dans lequel l'existence de circulations actives n'a cependant pas été confirmée (COUTURAUD, 1993).

## 1.5. Le réservoir miocène

Les paragraphes suivants présentent de façon condensée les principales caractéristiques du réservoir miocène en partie issues des travaux de ROUDIER (1987) mais également de ceux récents menés par l'ANDRA sur les cuvettes comtadines.

### 1.5.1. Les termes de molasse et safre

Le dépôts miocènes sont connus régionalement sous le nom de molasse, terme très employé mais imprécis. La molasse est à l'origine un grès feldspathique à ciment calcaire, lié à l'orogénie alpine et d'âge miocène (CATZIGRAS & COLOMB, 1965). Son usage a été étendu aux sédiments qui se sont déposés à la même époque dans le bassin méditerranéen. Ainsi en Provence, le terme de molasse s'applique à la succession de terrains allant de l'Aquitainien au Vindobonien terminal et désigne indistinctement des calcaires coquilliers, des lumachelles, des calcirudites, ainsi que des roches détritiques gréseuses avec quelques débris de fossiles. Certains auteurs définissent la molasse par son bassin d'alimentation et sa lithologie. Ainsi, pour BERSIER (1958) c'est « l'expression d'un même faciès déritique et paratique d'avant fosse de subsidence », c'est à dire une roche riche d'un point de vue minéralogique provenant de la dégradation d'un relief accusé. Sa mise en place s'est effectuée après un transport rapide et court. C'est donc un grès, plus ou moins bien cimenté formé d'un matériel hétérogène, ni usé, ni classé, à ciment calcarifère.

Le terme de safre est d'usage régional, issu du langage des foreurs dans le Comtat Venaissin qui désignent sous ce terme des sables jaunes ou clairs plus ou moins consolidés, mais aussi par extension des formations sableuses ou gréseuses et mêmes des poudingues cimentés par des grès fins (CATZIGRAS & COLOMB, 1965).

### 1.5.2. Caractéristiques physiques du réservoir

#### *1.5.2.1. Lithostratigraphie*

Le Miocène inférieur (Burdigalien-Langhien) correspond à la molasse, sédiment déritique carbonaté à débris d'organismes de mer peu profonde et agitée de courants qui répartissent les matériaux en lentilles sur toute la surface du bassin (ROUDIER, 1987). La molasse comprends trois faciès principaux (DEMARCO, 1970), les sables quartzeux verts à débris d'organismes, les marnes dures gris-bleu à blanchâtres et les calcaires bioclastiques blancs (figure 1.6).

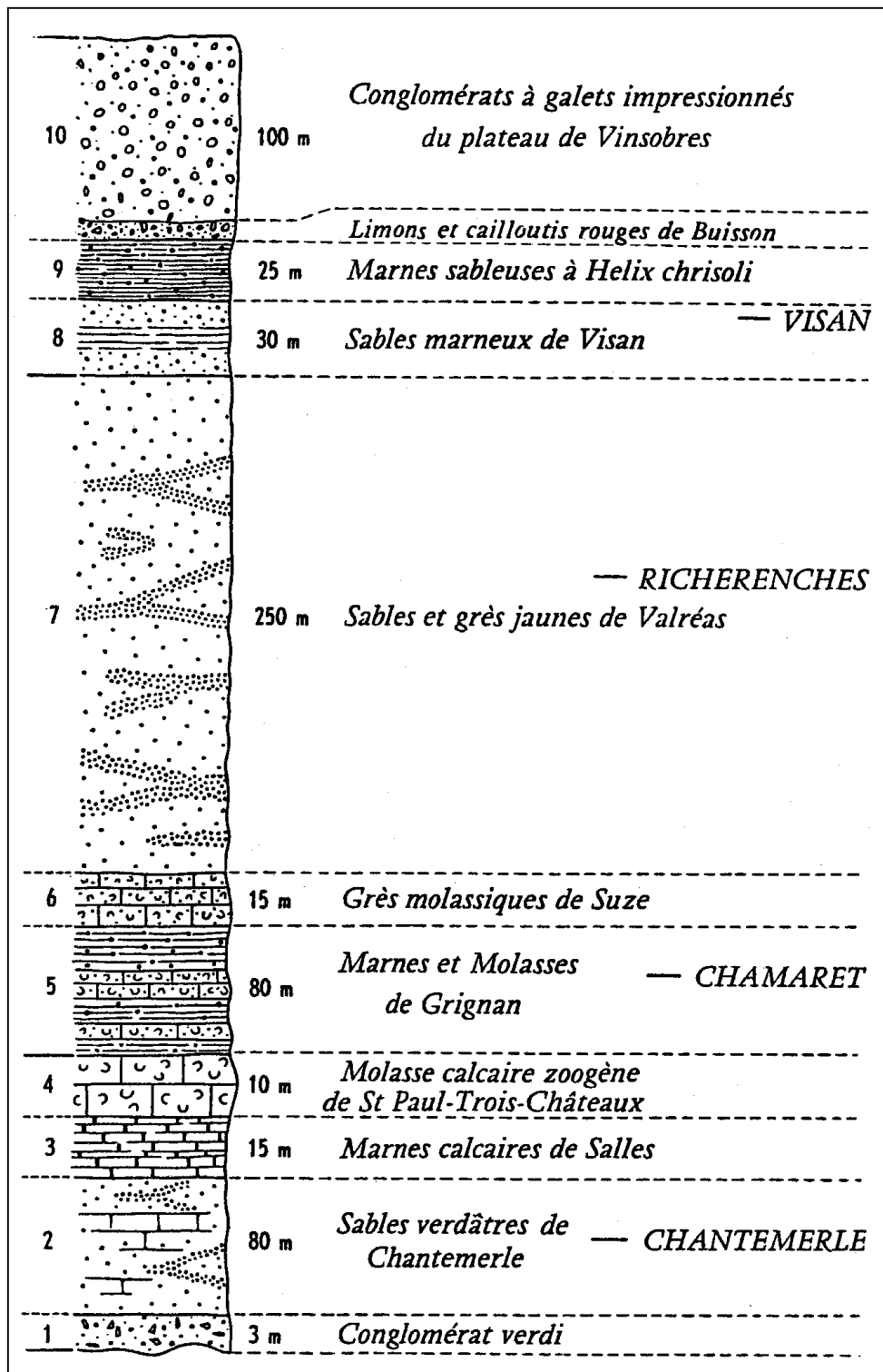


Figure 1.6 : Coupe interprétative et schématique de la série miocène de Chantemerle à Visan (DEMARCO, 1970).

La répartition spatiale de ces faciès a été influencée par l'existence de paléo-reliefs et la dynamique des courants et ils ne sont donc pas toujours présents ensembles. La molasse burdigalienne peut atteindre 100 m d'épaisseur et constitue dans tout le bassin la partie inférieure du Miocène. L'ensemble Burdigalien-Langhien s'achève par une couche marneuse bleue qui indique un changement majeur dans les conditions de sédimentation.

Le Miocène moyen (Serravallien = Helvétien) correspond en effet à une masse considérable de matériaux détritiques, dont plusieurs centaines de mètres de sables formant l'aquifère étudié. Ces dépôts sont organisés en lentilles sableuses à cimentation irrégulière, alternant avec des niveaux marneux qui peuvent constituer jusqu'à 50% du volume global du bassin.

Le Miocène supérieur marin se termine au Tortonien par un ensemble marneux. Au Messinien, une forte accumulation de cailloux en provenance des Baronnies et du Nyonsais vient occuper le sommet de la série en alternance avec des argiles rouges et grises. Des témoins de Messinien affleurent sur les massifs de Visan et de Cairanne essentiellement constitués de Tortonien.

#### 1.5.2.2. Capacité du réservoir

Le terme de molasse regroupe une grande variété de sédiments dans lesquels la fraction argileuse qui est importante, influence le volume capacitif du réservoir miocène. La Société Nationale des Pétroles d'Aquitaine (SNPA) s'est livrée en 1968 à des estimations sur les niveaux Serravallien et Burdigalien à partir des forages pétroliers du Haut Comtat Venaissin (tableau 1.6, in ROUDIER, 1987), niveaux dans lesquels la fraction argileuse varie de 45 à 57%.

<i>Forage</i>	<i>Localisation</i>	<i>Fraction argileuse (%)</i>
DBO1	Bouchet	47
DVi Cr1	Violès	45
DVL1	Villedieu	53
DLO1	Loriol-du-Comtat	57

Tableau 1.6 : Teneurs en argile par rapport au volume total du remplissage des sédiments miocènes collectés sur les forages pétroliers locaux.

FAURE (1982) cite des proportions proches de 52% dans le bassin miocène de Carpentras. ROUDIER (1987) d'après l'étude de 150 forages implantés dans le Serravallien aboutit à une valeur de 58% dans les safres du bassin de Valréas. Ces valeurs sont tout à fait comparables.

La répartition des sables et des argiles n'est pas homogène dans tout le bassin. ROUDIER (1987) a mis en évidence un enrichissement progressif en argile, du Sud-Ouest au Nord-Est du bassin, sa partie Nord étant beaucoup plus riche en argiles que la zone allant de Valréas à Sainte-Cécile et passant à l'Ouest de Visan. Toutefois, des niveaux argileux plus ou moins épais sont présent dans l'ensemble du bassin et le Miocène, formé de grès à ciment calcaire et de marnes intercalés, constitue un véritable « mille-feuilles ». Les niveaux argileux ne se rencontrent cependant que sous forme de lentilles disjointes et cette structure multicouche n'est donc pas un obstacle aux écoulements dans le réservoir dont les niveaux perméables peuvent être considérés comme parfaitement interconnectés.

Les corrélations entre forages sont difficiles à établir car, à l'exception des calcaires molassiques du Burdigalien, il n'existe pas de niveau repère au sein de la série monotone d'alternances de niveaux gréseux et marneux aux changements de faciès fréquents. Les termes employés par les différents sondeurs pour désigner ces formations sont d'ailleurs multiples et imprécis. Seuls les forages pétroliers qui ont traversé tout le Miocène et touché le substratum donnent des coupes précises et stratigraphiquement définies.

### *1.5.2.3. Accidents profonds pouvant affecter le Miocène*

Au début des années 70, les travaux de prospection sismique de la SNPA, ont mis en évidence les structures profondes affectant le substratum anté-miocène et les accidents masqués du bassin de Valréas (figure 1.7 et 1.8), en utilisant les qualités de réflecteur des calcaires barrémiens. Plusieurs failles parallèles N50 de faible extension à l'Ouest de Sainte-Cécile et de Bouchet se prolongent de façon plus ou moins continue vers Visan et Valréas.



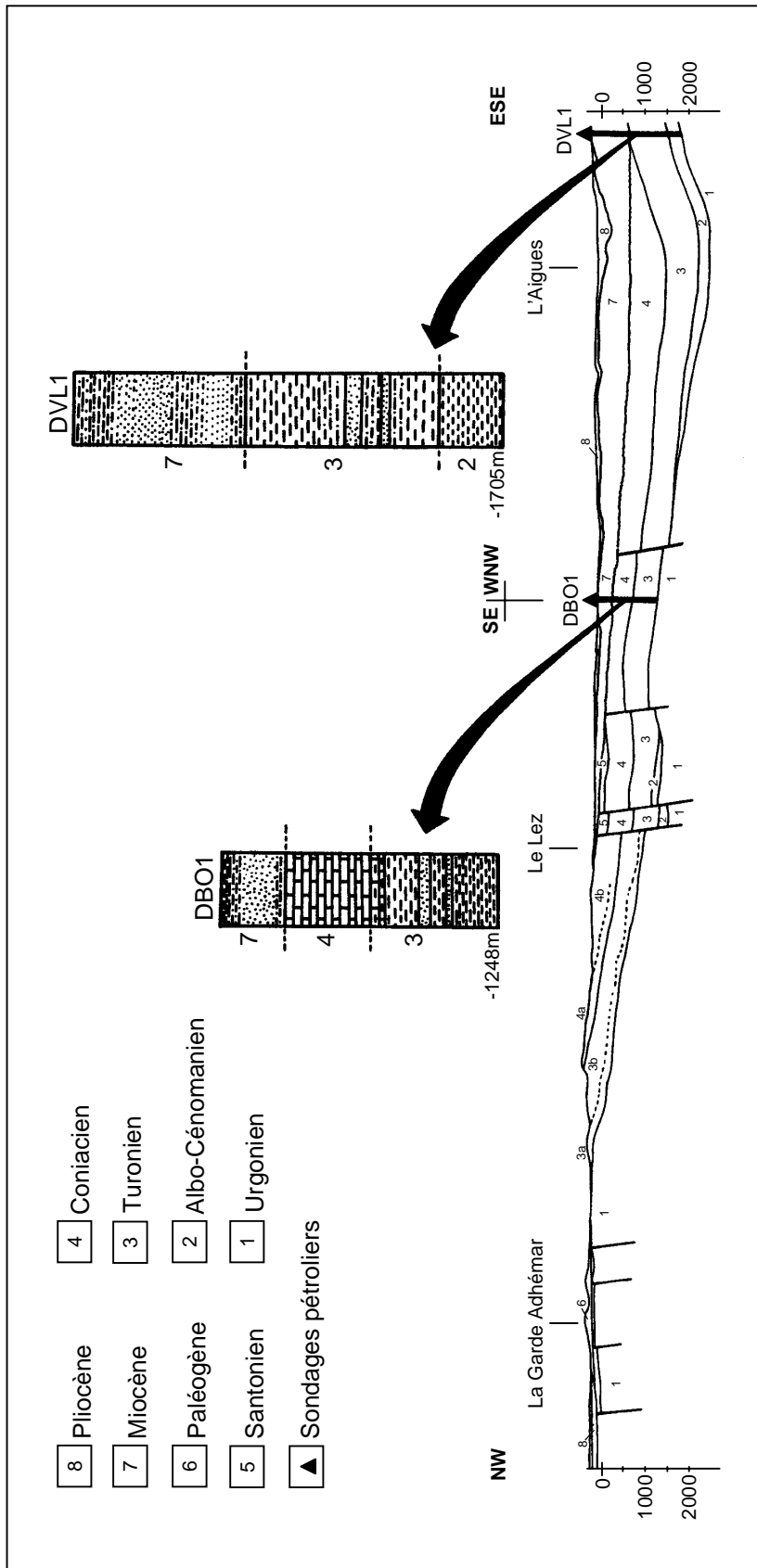


Figure 1.7 : Coupe géologique à travers le bassin de Valréas depuis la Garde Adhémar à Villedieu au droit de deux sondages pétroliers DBO1 et DVL1 (ROUDIER, 1987)

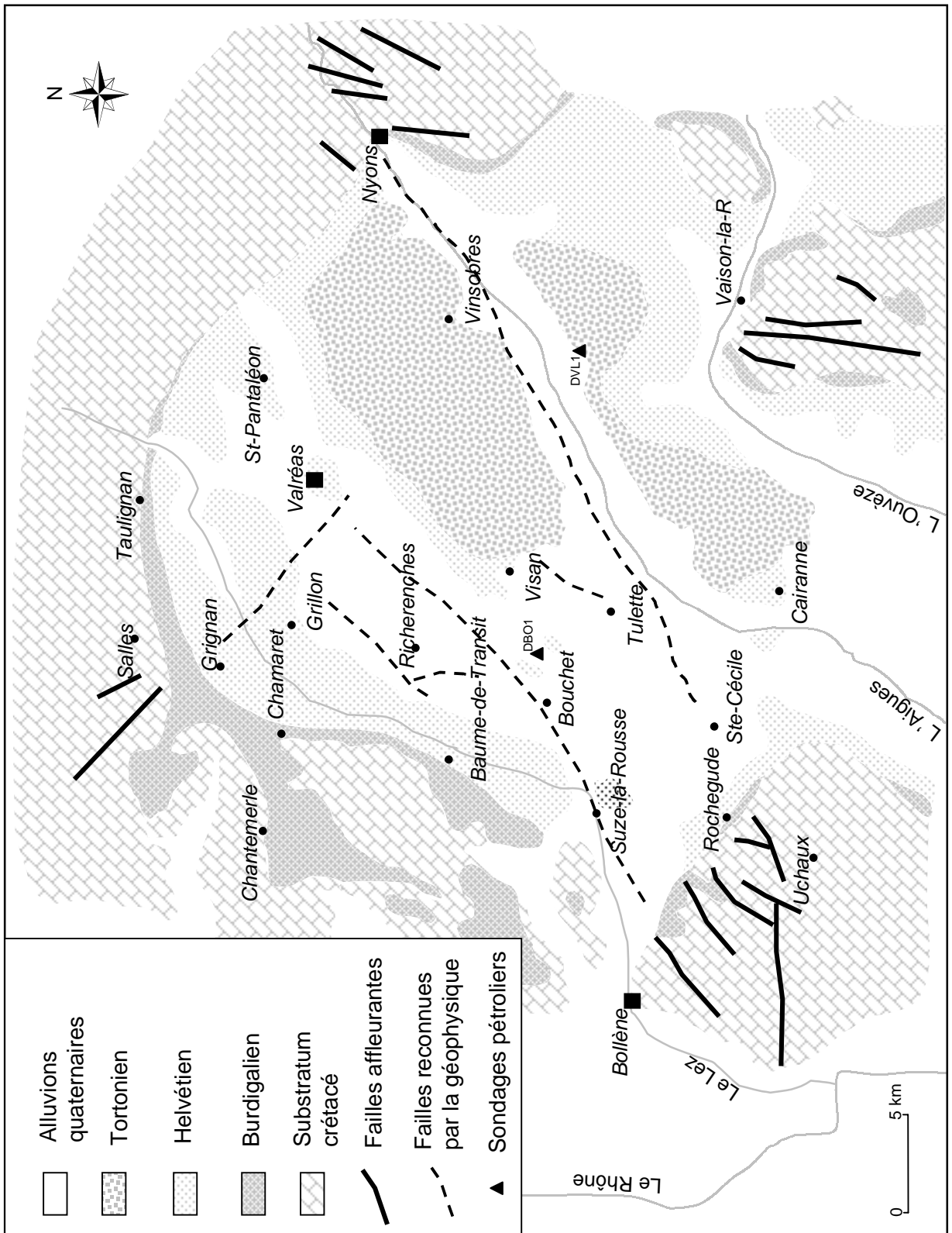


Figure 1.8 : Carte géologique schématique du bassin miocène de Valréas

Une faille d'importance limitée et d'orientation N120 existe entre Valréas et Grignan. Ces accidents ont peu d'influence dans le bassin de Valréas, dans celui de Carpentras au contraire ils favorisent la circulation verticale des eaux souterraines. Le cours de l'Aigues entre Nyons et Tulette est superposé à un accident (ou linéament de Nyons) qui se prolonge vers Ste-Cécile. Les travaux de la SNPA ont également permis de préciser l'épaisseur du remplissage tertiaire du bassin de Valréas (figure 1.9) qui peut atteindre 600 mètres dans la partie centrale du bassin.

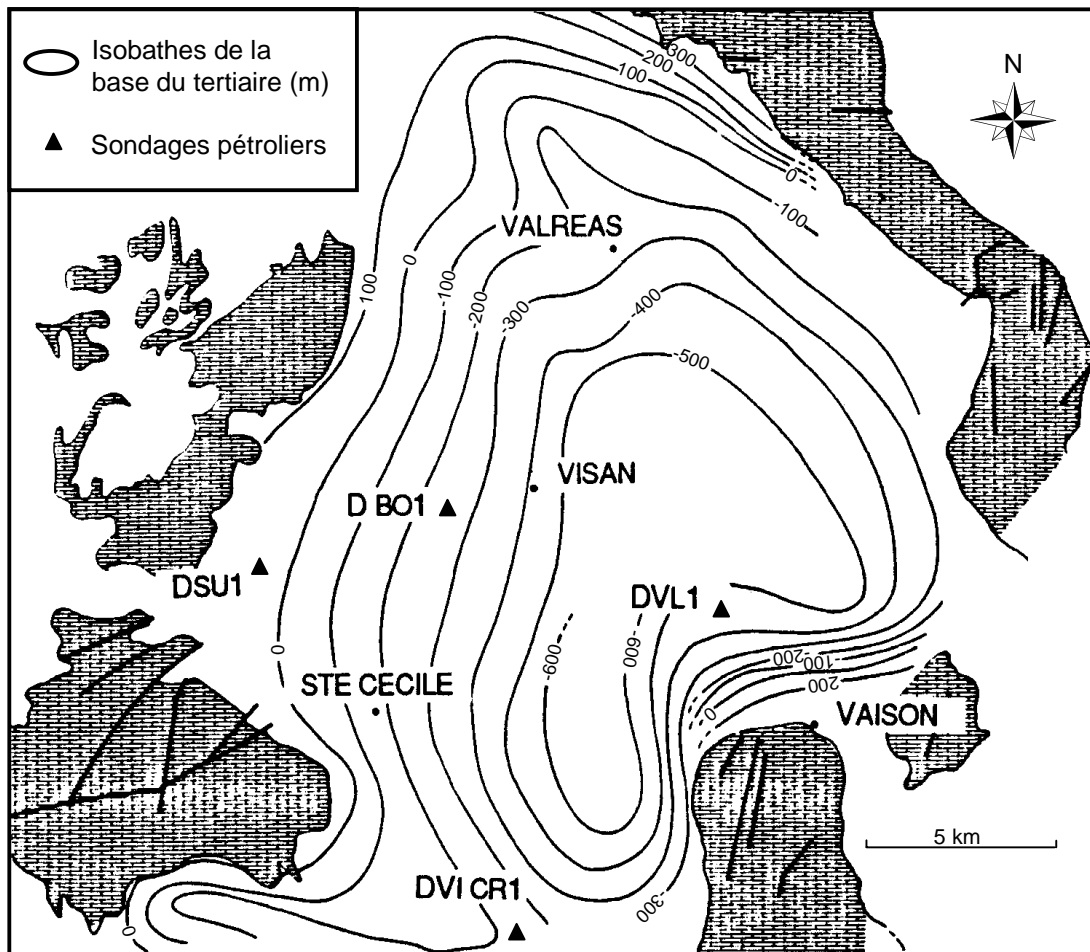


Figure 1.9 : Epaisseur du remplissage tertiaire du bassin de Valréas (BURGEAP, 1969, in ROUDIER, 1987 modifié).

### 1.5.3. Hydrogéologie de l'aquifère miocène

#### *1.5.3.1. Piézométrie*

ROUDIER (1987) a été le premier à étudier en détail les paramètres hydrogéologiques de l'aquifère miocène du bassin de Valréas par le dépouillement de plus de 200 forages dont il a relevé les coupes lithostratigraphiques, les caractéristiques granulométriques, les niveaux statiques et calculé les débits d'exhaure, le rabattement en cours de pompage, la transmissivité et la perméabilité.

Les écoulements sont dirigés du Nord-Est vers le Sud-Ouest (figure 1.10), avec une ligne principale d'écoulement (axe 1) qui va de la Montagne de la Lance vers Suze-la-Rousse puis vers Bollène en direction de la vallée du Rhône, parallèlement au Lez, suggérant le drainage superficiel de la nappe par les cours d'eau du bassin (Lez, Hérein et Coronne). Un phénomène du même type est cité par FAURE (1982) dans le bassin de Carpentras. Au Sud de Tulette, un axe d'écoulement secondaire (axe 2) est orienté depuis le massif de Cairanne à l'Est vers la trouée de Bollène à l'Ouest. Au Sud de Sainte-Cécile-les-Vignes, l'écoulement général change de direction et s'oriente vers le bassin de Carpentras au Sud. La piézométrie ne traduit aucune influence de la fracturation profonde sous-jacente et il y a continuité piézométrique entre la nappe miocène et la bordure occidentale constituée de calcaires gréseux et de grès glauconieux. Il semble également y avoir continuité avec les bordures des massifs tortoniens qui, malgré leur faible perméabilité, contribuent de façon certaine à l'alimentation de la nappe miocène dans ce secteur. Toutefois, ces apports sont difficiles à évaluer.

#### *1.5.3.2. Gradients hydrauliques*

La partie centrale de l'aquifère, de Valréas à Sainte-Cécile-les-Vignes présente des gradients hydrauliques proches de 8 à 9‰. Ces valeurs relativement faibles indiquent une zone de bonnes perméabilités favorables à d'importants débits d'exhaure. En périphérie de l'aquifère et à proximité des reliefs, les gradients augmentent et peuvent atteindre 25‰ au pied de la Montagne de la Lance et au bord des massifs tortoniens. Toutefois le nombre d'ouvrages diminue singulièrement au Sud d'une ligne Bouchet-Tulette et la représentation piézométrique de ROUDIER (1987) perd donc en précision. Une forte baisse du gradient hydraulique sous la couverture argileuse pliocène s'observe dans ce secteur.

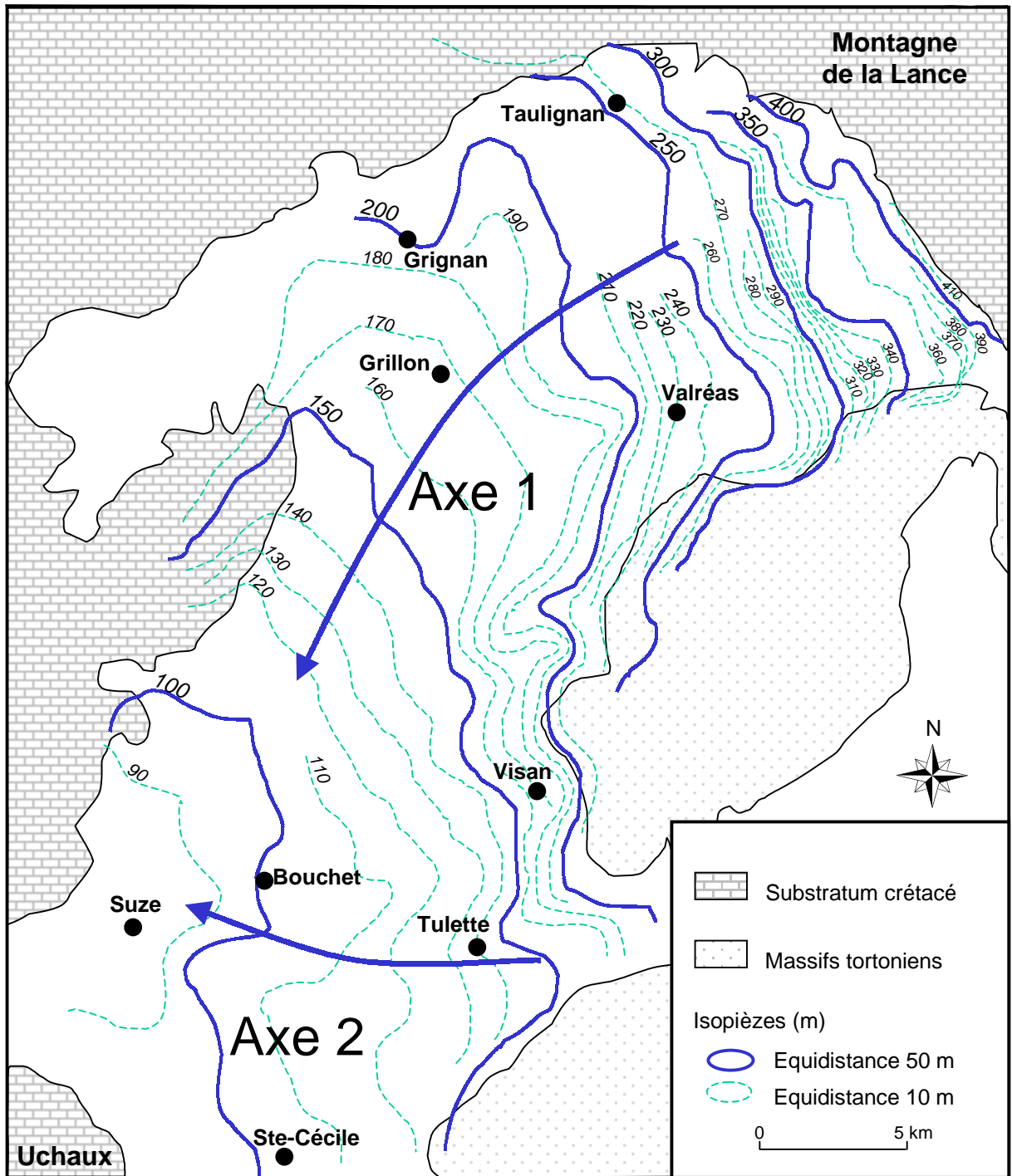


Figure 1.10 : Piézométrie de la nappe miocène du bassin de Valréas (d'après ROUDIER, 1987)

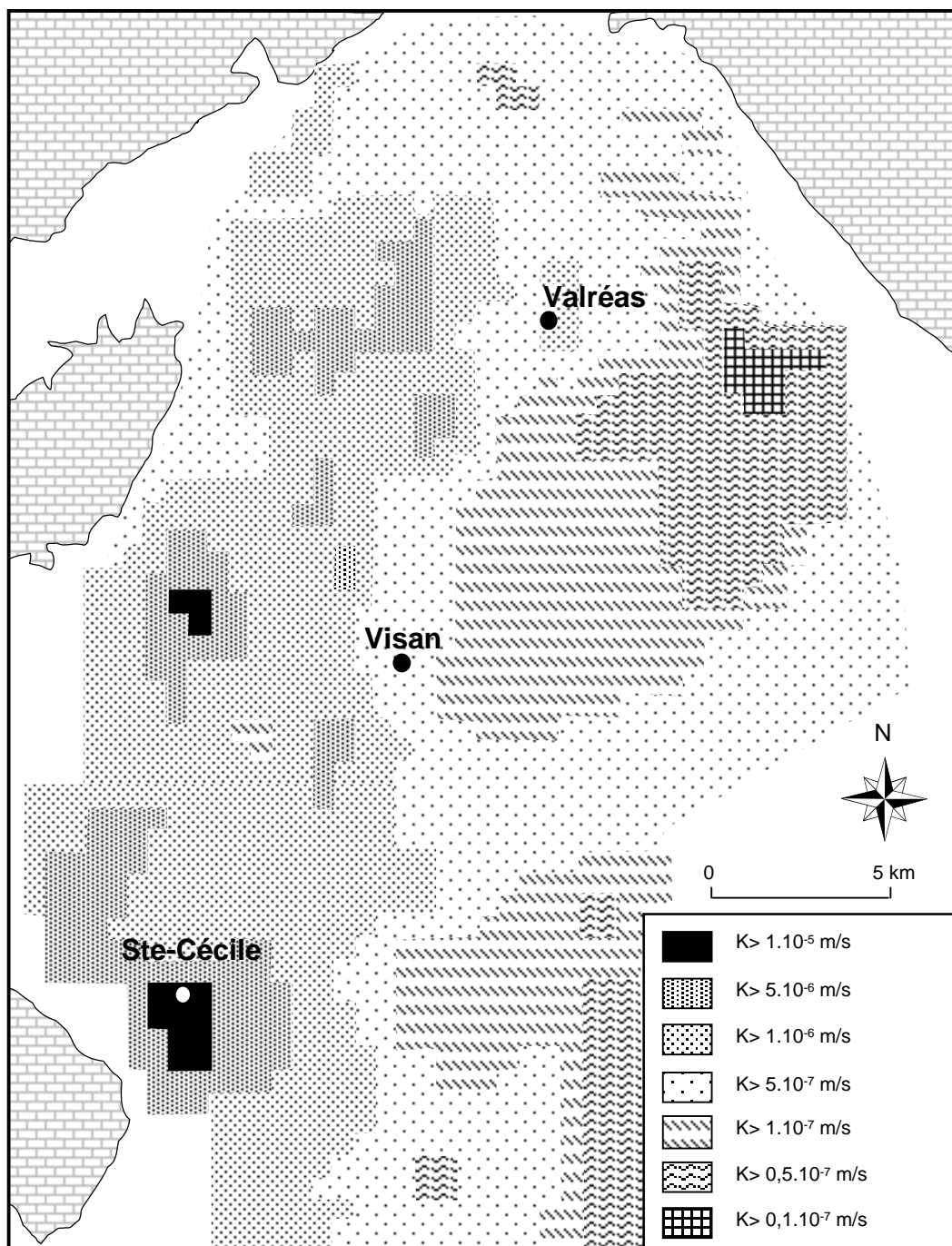


Figure 1.11 : Carte des perméabilités calculées par la méthode des isoclines (d'après ROUDIER, 1987)

### *1.5.3.3. Artésianisme*

La structure multicouche de l'aquifère miocène lui confère un caractère artésien en de nombreux points. Il existe une petite zone d'artésianisme jaillissant dans le secteur de Grignan et Grillon, et une plus vaste zone d'artésianisme spectaculaire située entre Visan, Bouchet, Suze-la-Rousse et Sainte-Cécile, là où le Miocène est recouvert par les marnes pliocènes. Dans certains forages la colonne d'eau peut s'élever jusqu'à 4 m au-dessus du sol (entre Bouchet et Visan, ROUDIER, 1987). Avec l'exploitation intensive de l'aquifère miocène, ce phénomène a fortement diminué aujourd'hui.

### *1.5.3.4. Estimation des perméabilités*

ROUDIER a dressé par la méthode des isoclines (GOUGOUSSIS, 1977), une carte des perméabilités de l'aquifère miocène (figure 1.11) qui fait apparaître une zone de perméabilité favorable entre Visan-Bouchet et Sainte-Cécile. Cette carte a été vérifiée par quelques pompages d'essai et s'avère représentative. A l'Est de la zone centrale, les deux massifs argileux de Cairanne et Visan montrent des perméabilités très médiocres.

La perméabilité de l'aquifère miocène peut être estimée voisine de  $10^{-6}$  m/s.

## 1.6. La couverture pliocène

Etant donné le rôle hydrogéologique prépondérant des niveaux pliocènes dans notre étude, il convient de revenir plus en détail sur la géométrie et la lithologie de ces dépôts dans le bassin de Valréas.

Le Pliocène du bassin de Valréas qui se présente sous un faciès essentiellement argileux et marneux renferme aussi des lentilles de sables de faible extension qui très localement peuvent être aquifères. Il occupe deux aires sédimentaires distinctes correspondant au remblaiement des deux grandes vallées alpines pré-pliocènes de l'Aigues et de l'Ouvèze, séparées à l'Est par le massif de Buisson-Cairanne et à l'Ouest par le massif crétacé d'Uchaux. L'aire sédimentaire Nord englobe la vallée de l'Aigues en amont de Buisson-Cairanne et la plaine de Bouchet et se raccorde au bassin de Pierrelatte par la basse vallée du Lez. L'aire sédimentaire méridionale inclut la basse vallée de l'Ouvèze, la plaine de Camaret et se relie au Pliocène du Bas-Comtat vers Jonquières et Orange (figure 1.12).

Actuellement, les massifs de Cairanne et d'Uchaux sont séparés par le haut de Sainte-Cécile-le-Vignes par lequel a pu exister une communication étroite entre les deux aires sédimentaires Nord et Sud (GIGNOUX, 1929 ; BALLELIO, 1972). Cependant si cette communication a existé, elle n'a pu être qu'épisodique selon ROUDIER (1987) et ce secteur se serait donc comporté comme un interfluve.

Les contours de la ria messinienne et des dépôts pliocènes n'ont été que récemment étudiés et cartographiés. Il est difficile de connaître l'étendue exacte de ces dépôts car ils sont en grande partie dissimulés sous le Quaternaire. Toutefois, il apparaît que le tracé de la ria messinienne se confond avec le tracé de l'Aigues actuelle, du moins dans sa partie amont. La ria se raccorde ensuite à la paléo-vallée du Rhône par la trouée de Bollène. Dans la partie axiale de cette ria dont la morphologie de détail demeure assez mal connue, les quelques forages existants ont mis en évidence jusqu'à 250 m d'argiles pliocènes, mais les variations peuvent être localement très importantes attestant d'une morphologie pré-pliocène très tourmentée. Sa bordure Sud est assez abrupte, l'épaisseur des niveaux argileux pouvant passer rapidement de quelques mètres à près de 200 m alors que la bordure Nord présente l'aspect d'un plateau légèrement incliné vers le Sud (ROUDIER, 1987). Les épaisseurs d'argiles évoluent ainsi de 2 à 90 m au Nord d'une ligne Bouchet-Tulette pour ensuite augmenter rapidement au Sud de cette ligne et atteindre plus de 200 m. Il faut également imaginer de nombreuses ravines plus ou moins étroites, affluents du canyon messinien au droit desquels il est possible de trouver d'importantes épaisseurs de sédiments



marneux pliocènes. La nouvelle cartographie des dépôts pliocènes qui vient d'être réalisée dans le cadre des travaux de reconnaissance de l'ANDRA, confirme le tracé proposé par BALLELIO (1972).

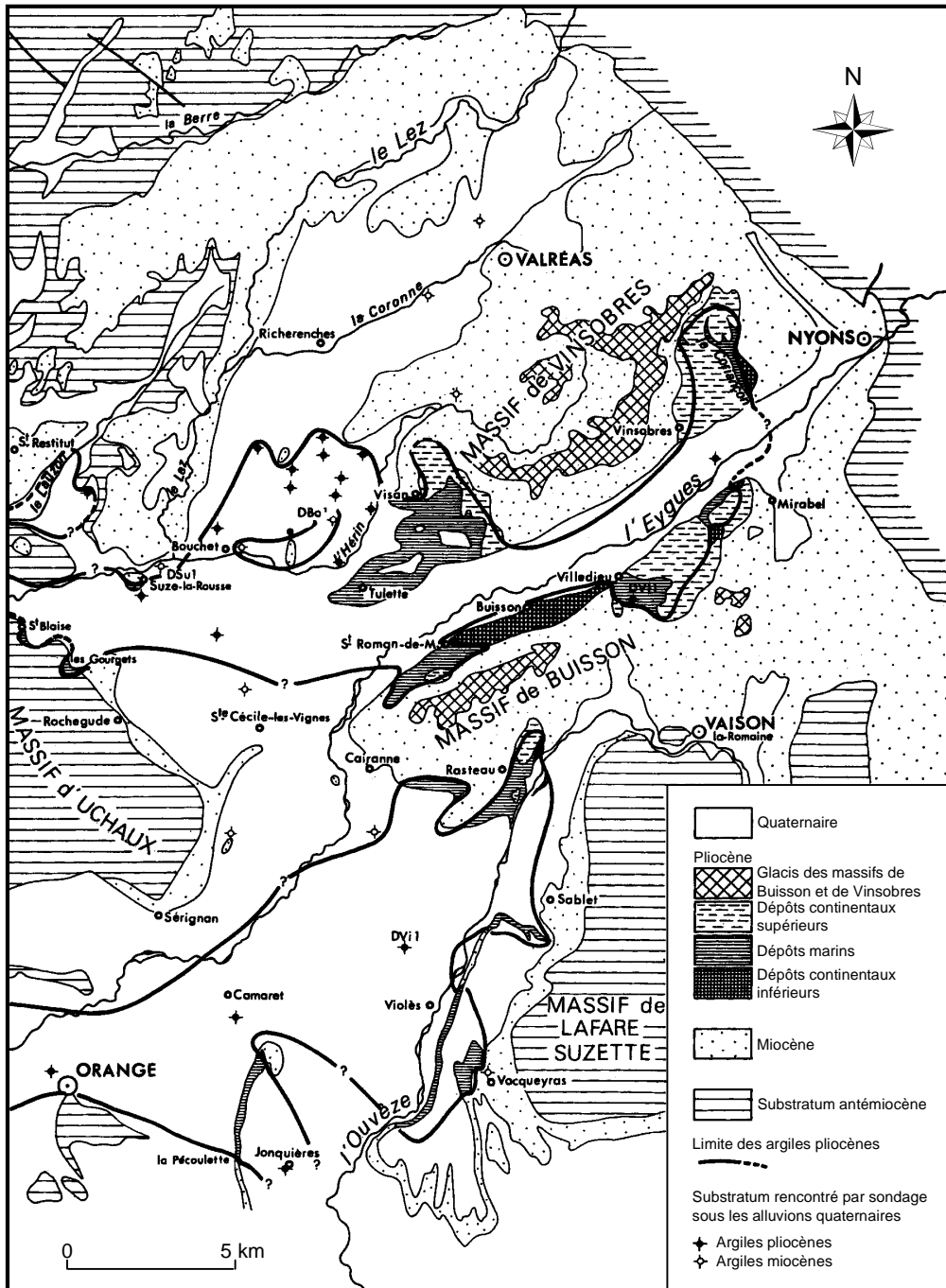


Figure 1.12 : Extension de la couverture argileuse pliocène dans le bassin de Valréas (BALLELIO, 1972).

## **1.7. Prélèvements et méthodologie analytique**

### 1.7.1. Répartition des points de prélèvement

Le plan d'échantillonnage a été conçu de façon à suivre la direction principale d'écoulement de la nappe miocène dont l'axe se trouve dans la zone centrale du bassin entre Taulignan et Bouchet (figure 1.13). Le secteur Sud du bassin entre Cairanne et Rochegude a également été étudié. Nous avons tenté de réaliser un échantillonnage à maille régulière sur toute la surface du bassin. Cependant, dans certains secteurs les forages accessibles sont rares, notamment sous l'épaisse couverture pliocène de la zone centrale et il est alors difficile de répartir les points de prélèvement de façon homogène. Certaines zones sont même dépourvues de forages et les prélèvements ont alors été faits sur des puits. Quelques sources drainant les eaux superficielles ont également été échantillonnées pour définir le signal d'entrée isotopique de l'aquifère.

### 1.7.2. Organisation des campagnes de terrain

Plusieurs campagnes de prélèvements se sont succédées, mais la multiplicité de l'échantillonnage ne remet pas en cause la cohérence des données étant donné le caractère captif et profond de l'aquifère.

Une campagne préliminaire en octobre 1997, sur 6 forages, a tout d'abord permis d'apprécier le contexte isotopique et géochimique des eaux du bassin.

Une seconde campagne de prélèvements sur environ 110 forages a été effectuée pendant l'été 1998 avec mesures in situ (pH, conductivité, température, Eh, bicarbonates) et prélèvements d'échantillons pour analyses chimiques (majeurs et traces) et isotopiques (oxygène-18, deutérium, carbone-13 et tritium). Cette campagne a permis de sélectionner, à partir des teneurs en isotopes stables et de la position des points par rapport à l'écoulement général, 23 forages qui ont été échantillonnés durant l'été 1999 pour dater les eaux à l'aide du carbone-14.

Enfin, à l'automne 1999, nous avons effectué une dernière campagne de prélèvements afin de doser les gaz rares dissous, sur une sélection de 25 forages parmi les 29 dont les eaux avaient préalablement été datées au carbone-14.

Des mesures annexes sur les carbonates et les argiles miocènes et pliocènes ont également été réalisées.

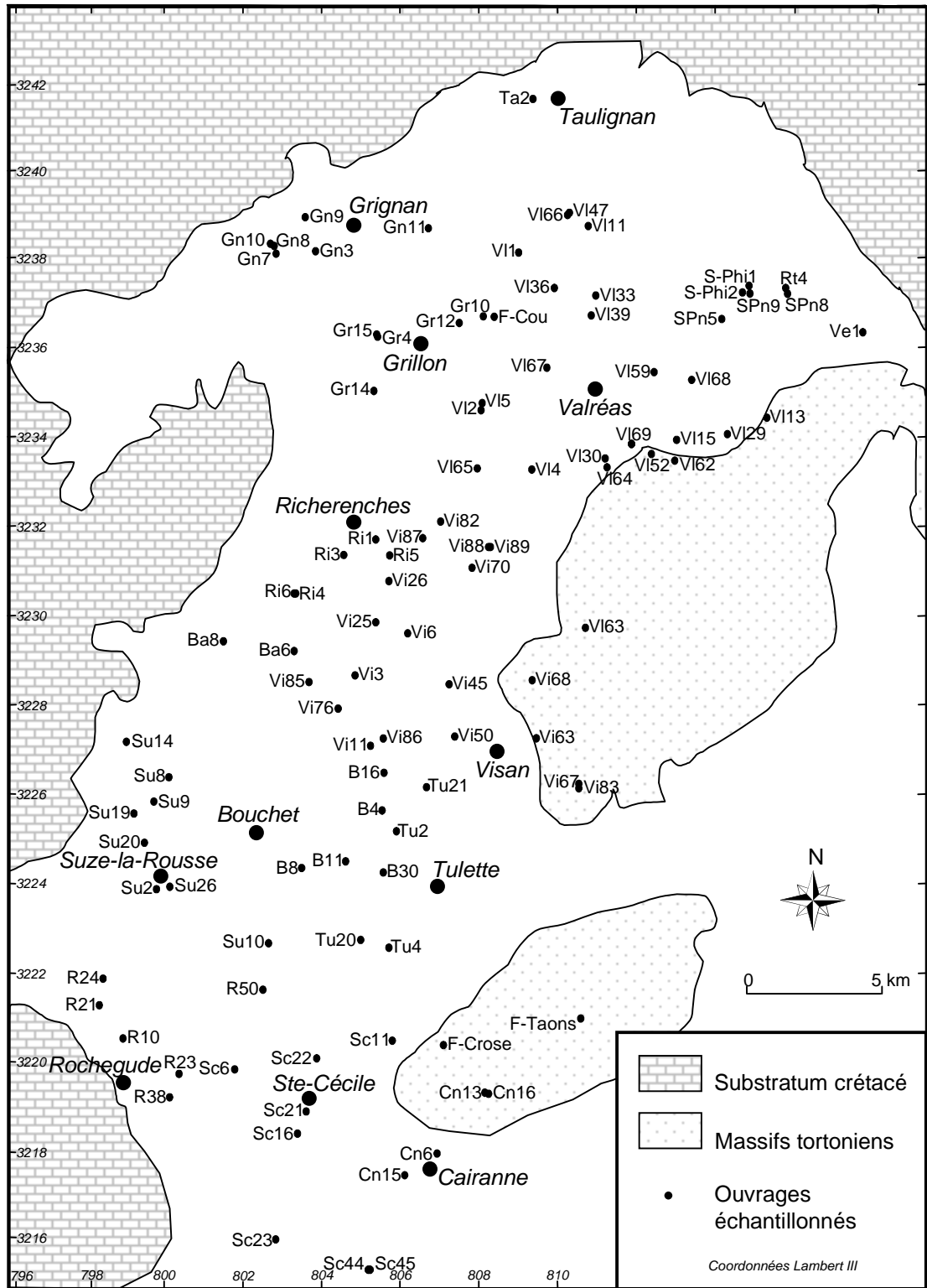


Figure 1.13 : Les points de prélèvement dans le bassin de Valréas

### 1.7.3. Méthodes analytiques

#### *1.7.3.1. Mesures et prélèvements*

Les mesures et prélèvements ont été faits, dans la mesure du possible, sur des ouvrages en fonctionnement, lors de la période d'irrigation estivale. Dans tous les cas un délai suffisant permettant le renouvellement complet de la colonne d'eau du forage a été respecté. Pour chaque point étudié, ont été prélevés 2 flacons polyéthylène de 125 ml d'eau, préalablement filtrée sur membrane de 0,45  $\mu\text{m}$ , pour le dosage des anions et de la silice, et pour le dosage des cations (après acidification au laboratoire par ajout de 0,5 ml de  $\text{HNO}_3$ ), 2 piluliers en verre de 20 ml pour le dosage de l'oxygène-18 et du deutérium, 1 flacon polyéthylène de 0,5 l pour le dosage du tritium et 1 flacon polyéthylène de 0,5 l pour le dosage du carbone-13.

Les paramètres physico-chimiques ont été mesurés sur le terrain à l'aide d'un conductimètre de type LF 320 SET qui donne la conductivité corrigée à 25°C, avec une précision de  $\pm 1\%$  et la température de l'eau avec une précision de  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ , d'un pHmètre WTW G 164 dont la précision est de  $\pm 0,05$  unités pH.

Le potentiel électrique (Eh) a été mesuré sur le terrain à l'aide d'une électrode de platine Ag/AgCl, avec une reproductibilité de  $\pm 5\%$ .

#### *1.7.3.2. Analyses chimiques au laboratoire*

Les ions majeurs et la silice ont été dosés au Laboratoire d'Hydrogéologie de l'Université d'Avignon.

**L'analyse des cations** ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) est réalisée en absorption atomique de flamme avec un spectromètre VARIAN type 640. L'erreur systématique due à la sensibilité de l'appareil (limites de détection) et à la reproductibilité des mesures donne les précisions suivantes (MARC, 1994) :

$\text{Ca}^{2+}$	: $\pm 0,4$ mg/l
$\text{Mg}^{2+}$	: $\pm 0,1$ mg/l
$\text{Na}^+$	: $\pm 0,04$ mg/l
$\text{K}^+$	: $\pm 0,02$ mg/l

**L'analyses des anions** ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) a été faite par chromatographie ionique en phase liquide sur un appareil DIONEX relié à un intégrateur électronique. La quantité minimale

délectable est de 0,1 mg/l et la reproductibilité de la mesure de l'ordre de 1% (MARC, 1994). Les bicarbonates ont été mesurés sur le terrain par dosage volumétrique (trousse Hach).

**Le dosage de la silice** a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre CECIL type CE 295 à affichage digital, par analyse d'un complexe silico-molybdique bleu. Dans les conditions de réaction, la silice colloïdale est mesurée avec la silice totale dissoute. La limite de détection de l'appareil est de 0,1 mg/l et la reproductibilité de la mesure de 2,5% (MUDRY, 1987). Tous les échantillons ont dû subir des dilutions afin de demeurer dans le domaine de linéarité de la relation de Lambert-Beer. Les mesures sont donc affectées par une erreur systématique de  $\pm 0,2$  à  $\pm 0,4$  mg/l (MARC, 1994).

### 1.7.3.3. Analyses isotopiques

Les teneurs en **isotopes stables de la molécule d'eau** sont fournies en notation différentielle par rapport à un standard international appelé VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water). Les résultats sont exprimés en parts pour mille de différence (ou  $\delta$ ) entre l'échantillon et le standard de référence :

$$\delta = \left[ \frac{\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \text{éch} - \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \text{std}}{\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \text{std}} \right] * 1000 \quad \text{et} \quad \delta_{\text{SMOW}} = 0 \text{‰}$$

**Le dosage de l'oxygène-18** a été réalisé par équilibration de l'eau avec du CO<sub>2</sub> (EPSTEIN & MAYEDA, 1953), puis passage au spectromètre de masse FINNIGAN MAT type DELTA S au Laboratoire d'Hydrogéologie de l'Université d'Avignon. L'incertitude expérimentale est de  $\pm 0,2\text{‰}$ .

**Les analyses du deutérium** ont été confiées au British Geological Survey à Wallingford (UK). La préparation des échantillons a été réalisée par réduction à haute température de l'eau en H<sub>2</sub> sur du zinc, avant passage au spectromètre de masse. L'incertitude expérimentale est de  $\pm 1\text{‰}$ .

Les prélèvements pour **dosage du carbone-14** des eaux ont nécessité entre 60 et 80 l d'eau sur chaque ouvrage compte tenu de la teneur en bicarbonates. L'eau est ensuite rendue alcaline par ajout de NaOH afin de convertir tout le carbone inorganique dissous en

$\text{CO}_3^{2-}$ . Celui-ci va alors être précipité par ajout de  $\text{BaCl}_2$ . Cette manipulation a lieu sur le terrain et l'on doit minimiser les contacts entre l'eau et l'atmosphère pour ne pas contaminer l'échantillon avec du  $\text{CO}_2$  atmosphérique. Le pH doit être maintenu au-dessus de 10,3 pour garantir la précipitation de tout le carbone. La floculation du précipité est améliorée par ajout de  $\text{FeSO}_4$ . Le dosage du carbone-14 se fait sur ce précipité décanté par comptage en scintillation liquide (LSC) après avoir converti l'échantillon en benzène. Cette mesure a été réalisée au Centre de Recherche Géodynamique de Thonon-les-bains (Paris 6) pour les six forages B8, Cn15, Jo9, R24, Ri5 et Su2. Tous les autres échantillons ont été dosés au Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie Isotopique de l'Université d'Orsay (Paris 11).

Les teneurs en **carbone-13 des eaux et des carbonates solides** sont données en part pour mille de différence par rapport à un standard qui est le PDB (CRAIG, 1957). Celui-ci correspond à la calcite d'un rostre de bélemnite (*Belemnitella americana*) de la formation Pee Dee (Crétacé supérieur) dont l'affleurement se trouve en Caroline du Sud (USA).

Les échantillons d'eau et de carbonates solides ont fait l'objet d'une attaque à l'acide orthophosphorique purifié, le  $\text{CO}_2$  dégagé étant ensuite analysé au spectromètre de masse FINNIGAN MAT type DELTA S. Le dosage a été réalisé au Laboratoire d'Hydrogéologie de l'Université d'Avignon. L'incertitude expérimentale est de  $\pm 0,2\%$

**Le dosage du tritium** a été réalisé au Centre de Recherches Géodynamiques de Thonon-les-bains (Paris 6), par comptage de scintillation en phase liquide après enrichissement préalable par électrolyse. L'erreur expérimentale totale, préparation de l'échantillon et comptage, est généralement de  $\pm 10\%$  (BLAVOUX, 1978). Quelques échantillons ont fait l'objet d'une mesure indirecte par dosage de l'hélium-3 sur les prélèvements destinés à l'analyse des gaz rares.

#### 1.7.3.4. Dosage des gaz rares

Le dosage des gaz rares a été réalisé à l'ETH/EAWAG de Zürich. Après extraction, purification et séparation, les gaz rares sont dosés à l'aide de 2 spectromètres de masse non-commerciaux à double collecteur (BEYERLE *et al.*, 2000).

#### 1.7.3.5. Analyses des sédiments argileux

L'analyse des sédiments argileux par diffraction de rayons X, ainsi que les analyses de roche totale ont été confiées au Centre de Géochimie de la Surface de Strasbourg (CNRS).

### 1.7.3.6. Prélèvements et analyses effectués

Le tableau 1.7 recense les différentes analyses qui ont été effectuées au cours de cette étude.

<i>Matériel</i>	<i>Type analyse</i>	<i>Nombre d'analyses</i>
<i>Eaux souterraines</i>		
	Chimie des majeurs	106
	Isotopes stables	
	oxygène-18	106
	deutérium	41
	carbone-13	87
	Isotopes radioactifs	
	tritium	23
	carbone-14	29
	Gaz rares	25
<i>Sédiments pliocènes et miocènes</i>		
	carbone-13 des carbonates	8
	Minéralogie des argiles	8
	Analyse roche totale	8

Tableau 1.7 : Analyses effectuées dans le cadre de ce travail

## **CHAPITRE 2 LES ISOTOPES DU CARBONE**



## Chapitre 2

### Les isotopes du carbone

L'estimation du temps de séjour des eaux dans l'aquifère est un préalable nécessaire dans toute étude hydrogéologique visant à apprécier le renouvellement de la ressource en eau. Ceci peut être mené à bien grâce à l'étude du carbone-14 dissous dans l'eau. Cet isotope radioactif permet de dater les eaux jusqu'à un âge de 25 à 30 000 ans. Cette technique repose sur l'incorporation du carbone-14 atmosphérique aux eaux percolant vers la nappe. Au cours de cette infiltration, la teneur en carbone-14 de l'atmosphère se trouve dans un premier temps influencée par le CO<sub>2</sub> de l'atmosphère du sol, puis au fil de l'écoulement par divers phénomènes d'échanges avec la matrice carbonatée de l'aquifère. La teneur en carbone-14 mesurée dans les eaux souterraines est donc le reflet de nombreuses influences qu'il convient d'identifier et d'estimer pour les prendre en compte lors du calcul de l'âge des eaux souterraines. En effet, ces différents phénomènes conduisent de façon générale à un appauvrissement des teneurs en carbone-14 et donc à un vieillissement artificiel des eaux.

Après avoir défini les principes fondamentaux du traçage du carbone dans les eaux souterraines, nous tenterons d'identifier les principaux pôles de mélange présents dans le contexte de l'aquifère miocène. Ensuite, nous chercherons à définir l'ouverture de notre système vis à vis du CO<sub>2</sub> atmosphérique. Enfin, le choix d'un modèle de correction d'activité nous permettra d'évaluer le temps de séjour moyen des eaux dans l'aquifère.

Les résultats présentés dans ce chapitre tiennent compte des données chimiques qui seront exploitées en détail au chapitre 5.

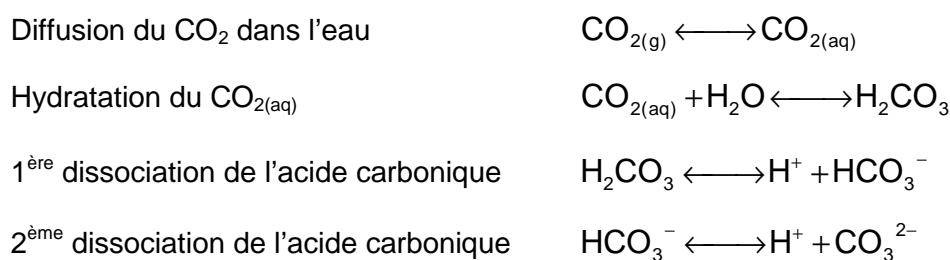
## 2.1. Le carbone minéral dissous dans les eaux souterraines, dissolution du CO<sub>2</sub> atmosphérique et spéciation des carbonates

Lorsque les eaux météoriques s'infiltrent dans le sol, elles se chargent en CO<sub>2</sub> biogénique produit par la dégradation de la matière organique et par la respiration racinaire. La pression partielle de CO<sub>2</sub> du sol est 100 à 300 fois supérieure à celle de l'atmosphère (3.10<sup>-4</sup> atm), c'est-à-dire environ 30 000 à 100 000 ppmv. La dissolution du CO<sub>2</sub> produit de l'acide carbonique, ce qui engendre une baisse du pH de la solution et augmente son pouvoir agressif vis à vis de l'encaissant. Des facteurs comme la température, le pH initial de l'eau et la pression partielle de CO<sub>2</sub> dans le sol vont contrôler ces phénomènes et donc conditionner l'évolution géochimique des eaux.

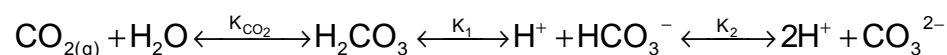
### 2.1.1. Mise en solution du CO<sub>2</sub>, équations élémentaires

Lorsque le CO<sub>2</sub> gazeux se dissout dans l'eau, 4 composés majeurs se forment successivement : le CO<sub>2</sub> aqueux (CO<sub>2(aq)</sub>), l'acide carbonique (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), le bicarbonate (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) et le carbonate (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>).

La distribution entre ces différentes espèces est fonction du pH, et s'effectue selon les réactions suivantes :



Cette distribution se fait selon l'enchaînement suivant, contrôlé par les constantes K<sub>CO<sub>2</sub></sub>, K<sub>1</sub> et K<sub>2</sub> :



A l'équilibre chimique, les constantes K<sub>CO<sub>2</sub></sub>, K<sub>1</sub> et K<sub>2</sub> sont définies par les relations suivantes :

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{P_{\text{CO}_2} \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

### 2.1.2. Répartition des espèces carbonées

Les relations précédentes, liées au pH de la solution, gouvernent la répartition des espèces carbonées. A pH bas, l'acide carbonique domine, les bicarbonates sont majoritaires entre 6,4 et 10,3 et pour des pH basiques on ne trouve plus que des carbonates dans la solution.

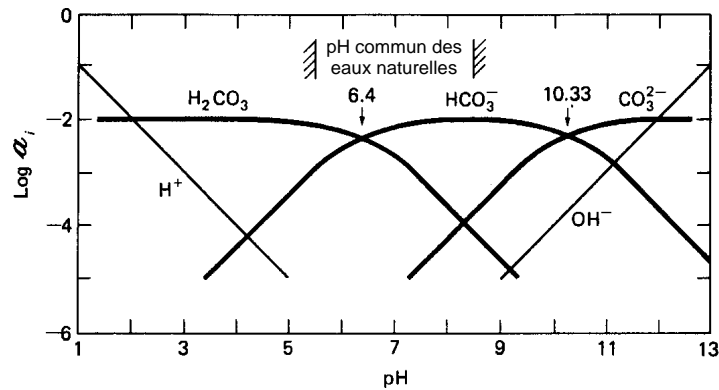


Figure 2.1 : Répartition ( $\log_{ai}$ ) des différentes espèces impliquées dans les équilibres calco-carboniques en fonction du pH, avec  $\Sigma\text{CO}_2 = 10^{-2}$  et  $T = 25^\circ\text{C}$ , (DREVER, 1997 modifié).

Les constantes K sont thermodépendantes et peuvent être déterminées au moyen des formulations polynomiales suivantes, pour des températures inférieures à  $50^\circ\text{C}$  (DREVER, 1997) :

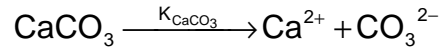
$$\begin{aligned} \text{pK}_{\text{CO}_2} &= -\log K_{\text{CO}_2} &= -7.10^{-5} T^2 + 0,016 T + 1,11 \\ \text{pK}_1 &= -\log K_1 &= 1,1.10^{-4} T^2 - 0,012 T + 6,58 \\ \text{pK}_2 &= -\log K_2 &= 9.10^{-5} T^2 - 0,0137 T + 10,62 \end{aligned}$$

Les constantes des équilibres précédents varient bien entendu avec la force ionique de la solution, mais dans le cas d'eaux douces les activités peuvent être assimilées aux concentrations.

### 2.1.3. Dissolution des carbonates solides

La dissolution de la calcite est le phénomène le plus commun et le plus influant sur le pH de la solution. Plus la concentration en  $\text{CO}_2$  dans le sol sera élevée, plus le pH sera acide. Les diverses réactions d'altération des minéraux de l'encaissant vont par la suite avoir tendance

à augmenter le pH. L'altération des minéraux silicatés peut elle aussi consommer des ions  $H^+$ , mais ces réactions sont beaucoup plus lentes que la dissolution des carbonates qui demeure le phénomène prépondérant.



$$K_{CaCO_3} = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}]$$

$$pK_{CaCO_3} = 6.10^{-5} T^2 + 0,0025 T + 8,38 \text{ (DREVER, 1997)}$$

Or, la constante de solubilité  $K_{CaCO_3}$  est faible (environ  $10^{-8,48}$  à  $25^\circ C$ ) et ne peut expliquer à elle seule la teneur en bicarbonates des eaux souterraines. Il nous faut alors considérer la réaction globale suivante mettant en jeu le  $CO_{2(g)}$  du sol.

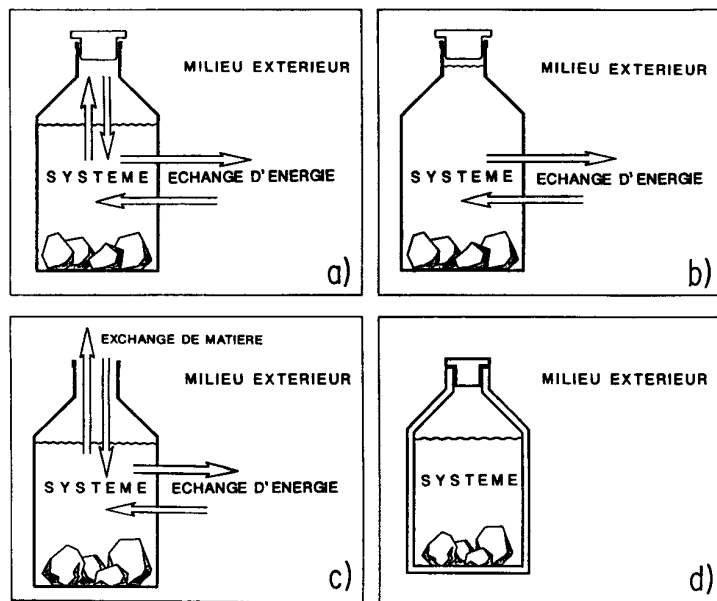
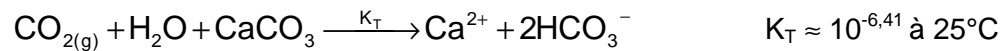


Figure 2.2 : Définition d'un système ouvert ou fermé (SIGG et al., 1994).

a : système fermé avec échange de matière entre les phases solide, liquide et gazeuse, le système aquatique peut lui aussi échanger de façon globale avec le milieu.

b : système fermé sans échange solide-liquide-gaz, échange du système avec le milieu.

c : système ouvert.

d : système isolé.

Ainsi la dissolution des carbonates est directement liée à la pression partielle de  $CO_2$ . Cependant, il est important de considérer un autre paramètre qui va conditionner l'évolution du système calco-carbonique : le degré d'ouverture du système sur le  $CO_2$  du sol.

Dans un système ouvert, la dissolution de la calcite se produit avec un apport constant de  $\text{CO}_2$ . C'est ce qui se passe dans la zone non saturée de l'aquifère où il y a coexistence des phases gazeuse et liquide. Les teneurs en Carbone Minéral Total Dissous (CMTD) seront élevées.

Dans un système fermé, les eaux s'infiltrent, traversent le sol et atteignent la zone saturée avant que théoriquement les phénomènes de dissolution ne débutent. Les eaux souterraines sont alors isolées de la source de  $\text{CO}_2$ , les équilibres calco-carboniques seront conditionnés par la teneur en  $\text{CO}_2$  acquise lors de l'infiltration sans qu'il y ait de nouvel apport. Les teneurs en CMTD seront alors plus faibles. La figure 2.3 illustre l'influence de l'ouverture du système sur la teneur en CMTD.

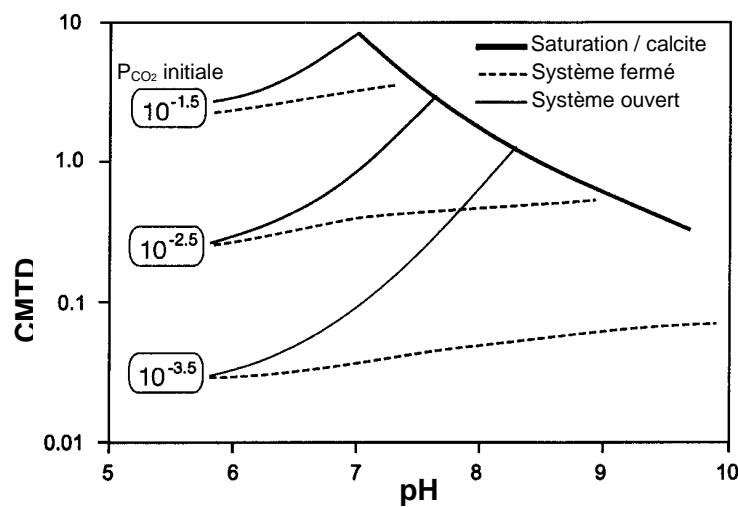


Figure 2.3 : Evolution du pH et du CMTD en système fermé et ouvert pour différentes pressions partielles de  $\text{CO}_2$  (CLARK & FRITZ, 1997, modifié).

Les systèmes fermé et ouvert sont des modèles théoriques idéaux. En réalité, les eaux souterraines évoluent dans des conditions mixtes ou en système partiellement ouvert. La dissolution de carbonates solides débute alors en système ouvert dans la zone non saturée et se poursuit en système fermé dans la zone saturée.

## 2.2. Traçage isotopique du carbone minéral total dissous

### 2.2.1. Le carbone-13 dans les systèmes carbonatés

Le carbone-13 est un excellent traceur associé à tous les phénomènes intervenant dans les équilibres calco-carboniques, grâce à la signature isotopique contrastée des différents pôles de mélange.

#### 2.2.1.1. Principaux réservoirs

Le **CO<sub>2</sub> atmosphérique** : sa quantité a varié au cours du temps. Depuis la révolution industrielle et l'utilisation de carbone fossile à teneur appauvrie en <sup>13</sup>C, le δ<sup>13</sup>C du CO<sub>2</sub> atmosphérique aurait dû chuter. Cependant, l'effet tampon des océans a limité ce phénomène. De 1977 à 1992, le δ<sup>13</sup>C du CO<sub>2</sub> atmosphérique présente donc des valeurs comprises entre -7,8 et -8,2‰ (LEVIN *et al.*, 1995).

Le **CO<sub>2</sub> biogénique** : il résulte de la photosynthèse et de l'oxydation de la matière organique. Le CO<sub>2</sub> biogénique va être marqué différemment en fonction du type de cycle photosynthétique à son origine. On distingue ainsi 3 types principaux de cycles photosynthétiques :

- le cycle de Calvin ou cycle C<sub>3</sub>. Il concerne 85% des espèces végétales et la quasi-totalité des plantes occupant les zones tempérées. Les teneurs en δ<sup>13</sup>C sont comprises entre -24 et -30‰ avec une moyenne proche de -27‰ (VOGEL, 1993) ;
- le cycle de Hatch-Slack ou cycle C<sub>4</sub>. Il concerne moins de 5% des espèces végétales (prairies tropicales et tempérées, canne à sucre, maïs, sorgho). Les teneurs en δ<sup>13</sup>C sont comprises entre -10 et -16‰ avec une moyenne proche de -12,5‰ (VOGEL, 1993) ;
- le cycle mixte ou cycle CAM (Crassulacean Acid Metabolism). Il est utilisé par 10% des végétaux (écosystèmes désertiques, cactées). Les teneurs en δ<sup>13</sup>C sont intermédiaires entre les deux familles précédentes, proches de -17‰.

Le **CO<sub>2</sub> mantellique profond**, dont les teneurs en  $\delta^{13}\text{C}$  varient de  $-5$  à  $-8\text{‰}$  (ALLARD, 1986 ; GIGGENBACH *et al.*, 1983 ; CLARK & FRITZ, 1997). Le CO<sub>2</sub> d'origine métamorphique présente quant à lui des teneurs en  $\delta^{13}\text{C}$  plus positives de l'ordre de  $3$  à  $8\text{‰}$  (CLARK & FRITZ, 1997).

Les **carbonates d'origine marine** dont les teneurs en  $\delta^{13}\text{C}$  sont comprises entre  $-2$  et  $+2\text{‰}$  (CLARK & FRITZ, 1997). Toutefois, sous l'effet de la diagenèse ou du métamorphisme, les teneurs en  $\delta^{13}\text{C}$  des carbonates peuvent évoluer.

### 2.2.1.2. Fractionnement du carbone-13, du CO<sub>2</sub> gazeux au CMTD

Comme nous l'avons indiqué précédemment, les eaux météoriques se chargent en CO<sub>2</sub> gazeux biogénique lors de l'infiltration, il y a hydratation du CO<sub>2</sub> gazeux et dissociation en bicarbonates et carbonates. La répartition entre les différentes espèces carbonatées est fonction du pH. Lors de chaque changement de phase, un fractionnement isotopique intervient. Le plus significatif a lieu lors de la dissociation en bicarbonates du CO<sub>2</sub> (figure 2.4).

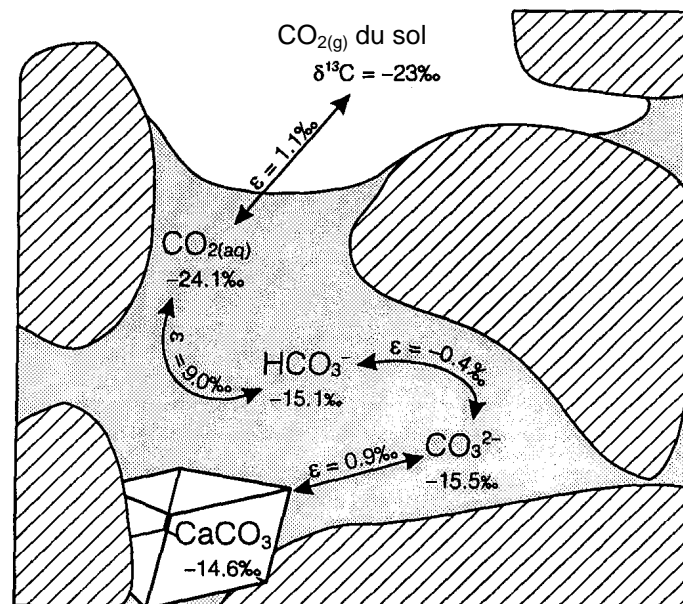


Figure 2.4 : Fractionnement isotopique à l'équilibre du carbone-13 à 25°C (CLARK & FRITZ, 1997, modifié).

Les coefficients de fractionnement sont thermodépendants et peuvent être déterminés grâce aux relations suivantes (CLARK & FRITZ, 1997) :

$$10^3 \ln \alpha^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{aq})-\text{CO}_2(\text{g})} = -0.373 (10^3 T^{-1}) + 0.19 \quad (\text{VOGEL } et \text{ al.}, 1970)$$

$$10^3 \ln \alpha^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3-\text{CO}_2(\text{g})} = 9.552 (10^3 T^{-1}) - 24.10 \quad (\text{MOOK } et \text{ al.}, 1974)$$

$$10^3 \ln \alpha^{13}\text{C}_{\text{CO}_3-\text{CO}_2(\text{g})} = 0.87 (10^6 T^{-2}) - 3.4 \quad (\text{DEINES } et \text{ al.}, 1974)$$

$$10^3 \ln \alpha^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{g})-\text{CaCO}_3} = -2.9880 (10^6 T^{-2}) + 7.6663 (10^3 T^{-1}) - 2.4612 \quad (\text{BOTTINGA}, 1968)$$

La teneur en  $\delta^{13}\text{C}$  du CMTD est donc dépendante de la température et du pH qui conditionnent tous les deux la répartition des espèce carbonées, mais aussi, en milieu fermé, de la signature isotopique du carbone minéral de la matrice aquifère. Enfin, l'évolution du système géochimique en système fermé ou ouvert est déterminante et influence les teneurs en  $\delta^{13}\text{C}$  du CMTD.

En système ouvert, le  $\text{CO}_2$  du sol communique sa signature au  $\delta^{13}\text{C}$ . En système fermé, le  $\delta^{13}\text{C}$  est marqué par la signature isotopique de la matrice aquifère, généralement proche de 0  $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$  (figure 2.5). Ainsi, lors de la dissolution des carbonates, les teneurs en  $\delta^{13}\text{C}$  vont évoluer vers des valeurs de plus en plus enrichies.

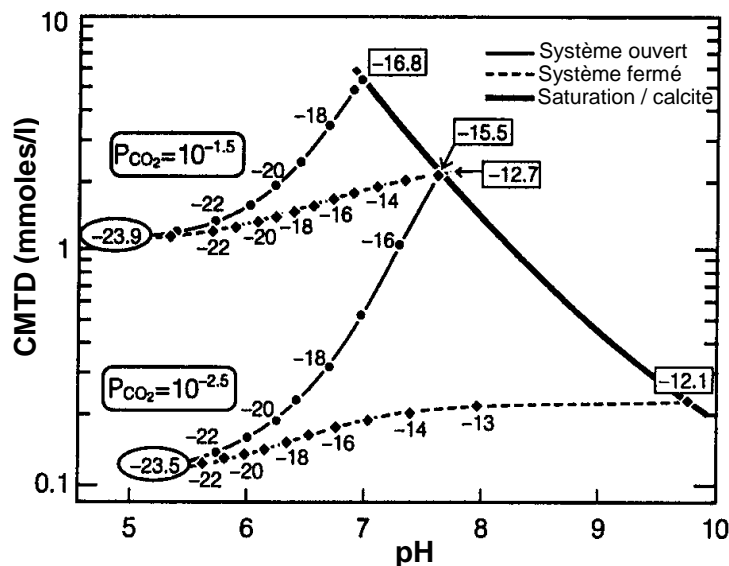


Figure 2.5 : Evolution de la signature isotopique en  $\delta^{13}\text{C}$  du CMTD en système ouvert et fermé pour deux  $P_{\text{CO}_2}$  différentes, considérant une végétation de type  $\text{C}_3$  (CLARK & FRITZ, 1997, modifié).



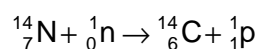
Une fois la saturation en calcite atteinte, des processus complémentaires (échanges matriciels) influencent le  $\delta^{13}\text{C}$  et contribuent à leur tour à l'enrichissement des teneurs (CLARK & FRITZ, 1997).

## 2.2.2. La datation des eaux à l'aide du carbone-14

### *2.2.2.1. Origine du carbone-14 dans les eaux souterraines*

#### **Origine atmosphérique :**

La majorité du carbone-14 est produite naturellement dans l'atmosphère par l'interaction entre l'azote gazeux atmosphérique et le rayonnement cosmique qui bombarde la terre de façon permanente. Les vents solaires ainsi que les champs magnétiques solaire et terrestre modulent et influencent ce flux. Lorsque le rayonnement cosmique atteint la stratosphère, il produit un flux de neutrons thermiques en rentrant en collision avec les atomes et les molécules environnants. Ces neutrons secondaires cosmiques interagissent alors avec l'azote-14 pour former du carbone-14 selon la réaction de spallation :



#### **Origine anthropique :**

Le carbone-14 peut également avoir pour origine les essais atmosphériques thermonucléaires des années 50.

#### **Origine radiogénique :**

Enfin une troisième source est constituée par la production de carbone-14 hypogénique résultant de l'activation, en zones de haut flux neutronique, de l'azote-14. Ce flux de neutrons a pour origine la fission in situ de l'uranium ou d'autres éléments. Ce type de production est la plupart du temps négligeable dans les eaux souterraines.

Après son apparition, le carbone-14 est rapidement oxydé en  $\text{CO}_2$ , mélangé avec les autres gaz atmosphériques et assimilé par la biosphère et l'hydrosphère.

Les teneurs en carbone-14 sont exprimées en pourcentage de carbone moderne (pcm). L'activité du « carbone moderne » est définie comme étant égale à 95% de l'activité de l'acide oxalique standard détenu par le « National Bureau of Standards » américain en 1950. Elle correspond à 13,56 désintégrations par minute et par gramme de carbone.

### 2.2.2.2. Variations des teneurs en carbone-14 atmosphérique

Nous venons de voir que la teneur en carbone-14 atmosphérique peut être influencée par l'intensité des perturbations du flux de neutrons d'origine cosmique. On a ainsi pu reconstituer les variations des teneurs atmosphériques en carbone-14 jusqu'au Pleistocène grâce à la dendrochronologie et aux datations U/Th sur les coraux.

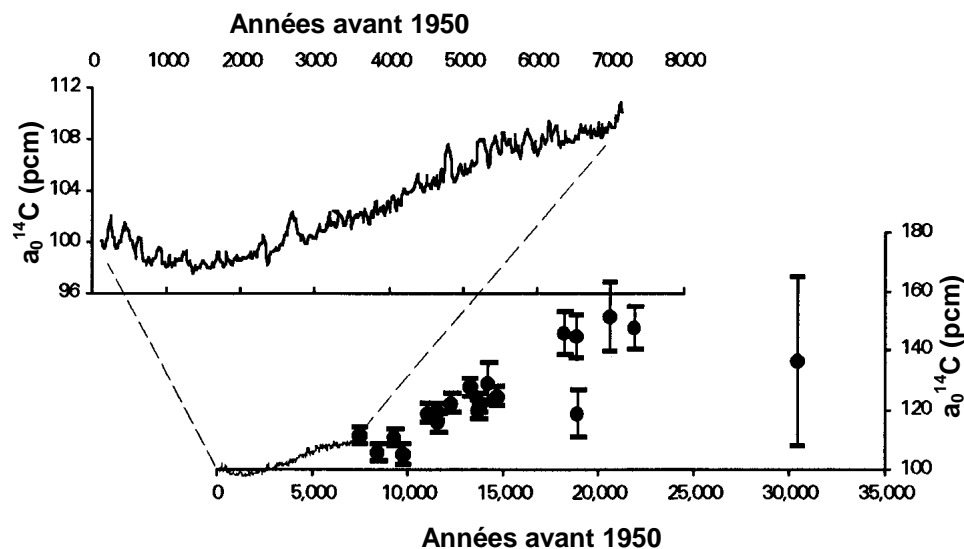


Figure 2.6 : Activité carbone-14 de l'atmosphère reconstituée grâce à la dendrochronologie (PEARSON et al., 1986) et à l'étude de l'âge U/Th des coraux (BARD et al., 1993), (in CLARK & FRITZ, 1997).

Ainsi nous constatons qu'il y a 20 000 ans, la teneur en carbone-14 de l'atmosphère était d'environ 150 pcm, et que cette teneur a beaucoup baissé jusqu'à nos jours en raison des perturbations du champ magnétique terrestre. Les teneurs en carbone-14 subissent des variations cycliques, tous les 200 ans environ, connues sous le nom d'oscillations de Suess (SUESS, 1971). Il existe aussi des cycles d'oscillation plus courts, d'environ 11 années, qui se calquent sur les cycles solaires.

Il convient également de citer les perturbations d'origine anthropique de la teneur atmosphérique en carbone-14. En effet, à partir de 1850, l'utilisation de combustibles fossiles

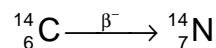
lors de la révolution industrielle a engendré une dilution du carbone-14 atmosphérique. Les essais thermonucléaires des années 1950 au contraire ont provoqué une augmentation de l'activité atmosphérique en carbone-14 qui a alors atteint 200 pcm. La dilution avec le carbone océanique a cependant rapidement contribué à la baisse des teneurs.

Ainsi, de nos jours l'activité atmosphérique du carbone-14 est considérée comme proche de 100 pcm. Cependant, des variations historiques importantes ont été observées depuis le dernier maximum glaciaire et affectent les âges calculés. Dans les modèles de correction d'âge, on utilise de façon générale une activité initiale atmosphérique de 100 pcm. Cependant, nous venons de voir que l'activité était en réalité supérieure à 100 pcm, aussi on doit utiliser le terme d'âge radiocarbone, ou âge carbone-14. Ceci est une norme communément admise.

Le  $^{14}\text{CO}_2$  du sol d'origine atmosphérique puis biogénique se retrouve incorporé aux eaux souterraines lors de l'infiltration des eaux météoriques vers la zone saturée de l'aquifère.

### 2.2.2.3. Décroissance radioactive et datation des eaux

La datation est basée sur le phénomène physique de la décroissance radioactive.



Le carbone-14 se désintègre en émettant un rayonnement  $\beta^-$  qui permet sa détection par comptage.

La datation nécessite la connaissance de l'activité initiale  $a_0$  en carbone-14 de l'échantillon et suppose une absence de phénomènes d'échange pouvant modifier cette teneur initiale.

$$a_t = a_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

$$t = -8267 \cdot \ln\left(\frac{a_t}{a_0}\right)$$

- avec : t = temps depuis la recharge de l'aquifère ;  
 $a_0$  = activité initiale en  $^{14}\text{C}$  du carbone minéral total dissous lors de la recharge ;  
 $a_t$  = activité résiduelle en  $^{14}\text{C}$  du carbone minéral total dissous au moment du prélèvement ;  
 $\lambda$  =  $\ln 2 / t_{1/2}$  et  $t_{1/2} = 5730$  années (GODWIN, 1962).

Dans le cas des eaux souterraines, il est possible de dater jusqu'à une période maximum de 30 000 ans (FONTES, 1985). En effet, l'activité initiale est fortement perturbée lors de son parcours dans les systèmes carbonatés et de nombreuses réactions géochimiques (dissolution de la calcite et de la dolomite, échanges isotopiques avec la matrice, réactions biochimiques d'oxydation, phénomènes de diffusion) peuvent aboutir à un vieillissement artificiel des eaux par dilution du carbone-14. Il est donc nécessaire dans la plupart des cas d'avoir recours à un modèle de correction d'activité pour estimer de façon satisfaisante l'activité  $a_0$  à l'entrée du système.

Dans notre étude nous allons considérer quelques uns des principaux modèles de correction. La plupart reposent sur l'utilisation du carbone-13 comme traceur associé des équilibres calco-carboniques.

### 2.2.3. Bilan

La figure 2.7 présente de façon synthétique les différentes origines du carbone dans les eaux souterraines ainsi que la signature isotopique en carbone-13 et en carbone-14 de chaque pôle.

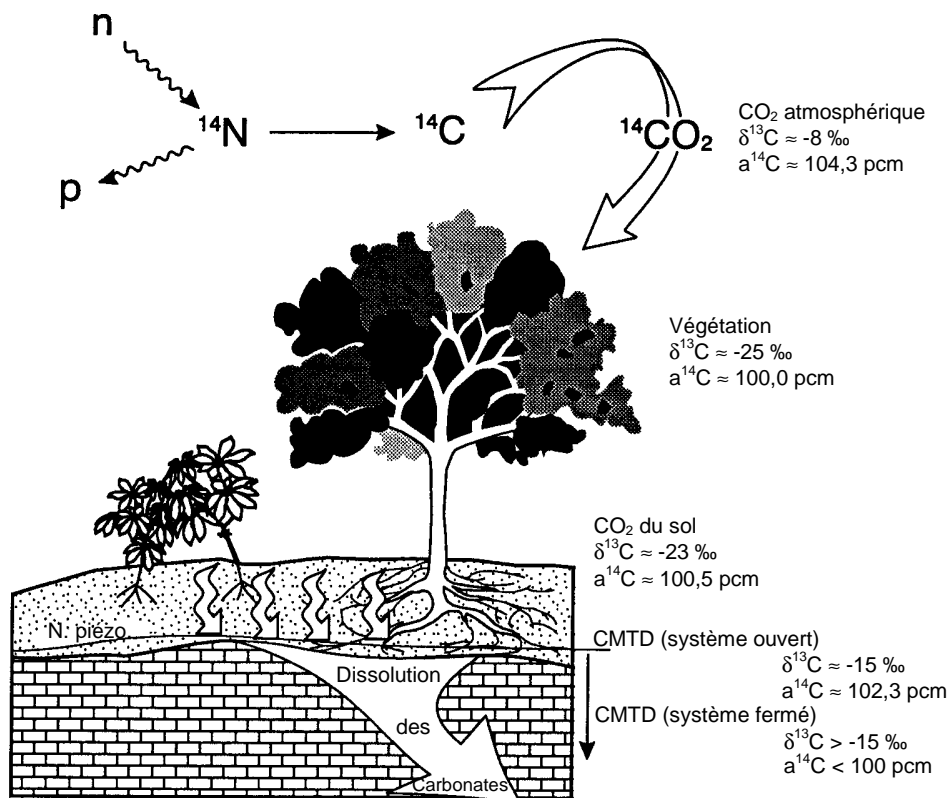


Figure 2.7 : Teneurs et cheminement du carbone-13 et du carbone-14 depuis l'atmosphère jusqu'aux eaux souterraines (CLARK & FRITZ, 1997, modifié).

La suite de notre étude concernant les eaux de l'aquifère miocène de Valréas va viser à identifier la signature isotopique de chaque pôle. Le but final est de quantifier le rôle de chacun de ces pôles et de parvenir à une estimation fiable du temps de séjour des eaux dans l'aquifère.

La difficulté essentielle demeure l'estimation de l'activité initiale  $a_0$  du carbone-14 à l'entrée du système. Nous allons utiliser le carbone-13 afin d'évaluer le degré d'ouverture du système et de quantifier les phénomènes d'échange et de dilution affectant les teneurs en carbone-14.

## **2.3. Le carbone minéral dissous des eaux de l'aquifère miocène de Valréas**

### 2.3.1. Identification des pôles carbonés et de leur signature isotopique

Dans le cas de l'aquifère miocène, on distinguera essentiellement deux sources de carbone, le CO<sub>2</sub> biogénique du sol et la matrice carbonatée de l'aquifère.

#### *2.3.1.1. Le CO<sub>2</sub> biogénique*

##### 2.3.1.1.1. Le $\delta^{13}\text{C}$ du CO<sub>2</sub> du sol

Le CO<sub>2</sub> biogénique du sol est directement influencé par le type de couvert végétal. En climat tempéré et méditerranéen, les végétaux sont de type C<sub>3</sub>. Le  $\delta^{13}\text{C}$  est donc proche de -27‰. Cependant, le CO<sub>2</sub> du sol présente des valeurs systématiquement enrichies de 3 à 5‰ par rapport au CO<sub>2</sub> produit par les végétaux, aboutissant à des teneurs classiques proches de -22‰. Cette différence systématique et indépendante des conditions climatiques et pédologiques peut être interprétée de deux façons :

- soit le réservoir atmosphérique, étant donné sa proximité, influence l'atmosphère du sol et contribue à l'enrichissement des teneurs (DÖRR & MUNICH, 1979) ;
- soit il y a enrichissement par décomposition préférentielle de matière organique riche en carbone-13 (DEVER, 1985).

Dans la région du Comtat Venaissin, nous disposons de l'étude d'EMBLANCH (1997) qui a mesuré la pression partielle de CO<sub>2</sub> ainsi que le marquage en carbone-13 du CO<sub>2</sub> du sol sur un sol calcaire, sous couvert de chênes, situé sur les flancs du Mont Ventoux, dans des

conditions tout à fait comparables à celles de la plaine de Valréas. Les mesures ont été effectuées à 50 cm de profondeur.

Date	$P_{\text{CO}_2}$ ( $10^{-2}$ atm)	$\delta^{13}\text{C}$ du $\text{CO}_2$ du sol (‰)
05/12/95	0.5	-21.7
11/12/95	0.3	-21.5
10/5/96	0.6	-20.5

Tableau 2.1 :  $P_{\text{CO}_2}$  et  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  sur un sol calcaire méditerranéen (EMBLANCH, 1997).

Le  $\text{CO}_2$  du sol est donc bien marqué par la végétation en  $\text{C}_3$  et l'on est très proche des valeurs le plus souvent rencontrées en France (DEVER, 1985). Néanmoins, EMBLANCH estime que les deux premières valeurs sont plus représentatives et émet des incertitudes sur la mesure du 10/5/96. Nous considérerons donc une valeur moyenne égale à  $-21,6 \delta^{13}\text{C}\text{‰}$ .

La pression partielle du  $\text{CO}_2$  est voisine de 0,4 à  $0,5 \cdot 10^{-2}$  atm en hiver et un peu plus élevée, proche de  $1 \cdot 10^{-2}$  atm en été (EMBLANCH, 1997).

#### 2.3.1.1.2. L'activité $^{14}\text{C}$ du $\text{CO}_2$ du sol

Comme nous l'avons déjà vu précédemment (§ 2.2.2) nous prendrons par convention une activité carbone-14 du  $\text{CO}_2$  atmosphérique de 100 pcm. Ceci nous permettra de déterminer des âges carbone-14 et non des âges calendaires et de nous affranchir des variations historiques de l'activité radiocarbone de l'atmosphère afin d'avoir des résultats comparatifs entre études.

#### 2.3.1.2. La matrice carbonatée de l'aquifère

##### 2.3.1.2.1. Le $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates de la matrice

La teneur en Carbone-13 des sédiments carbonatés marins est en général comprise entre -2 et +2‰. Nous avons procédé à des mesures du  $\delta^{13}\text{C}$  des carbonates sur quelques échantillons de carbonates miocènes et pliocènes, prélevés par forage.

<i>Localisation</i>	<i>Niveau</i>	<i>Description</i>	<i>Profondeur (m)</i>	<i>Carbonate (%)</i>	$\delta^{13}C_{PDB}$
Richerenches (Ri5)	Miocène	sable coquillier	9-19	32,0	-0,02
		sable et marne	24-35	28,4	-0,11
		sable fin	81-90	29,3	1,34
		sable et marne	141-145	28,6	1,86
		sable grossier coquillier	172-177	37,0	0,69
		sable grossier	214-223	58,9	0,27
Tulette (Tu20)	Pliocène	marne sableuse	85-90	34,0	-0,49
Suze-la-Rousse	Pliocène	marne sableuse	95-100	24,3	-0,36

*Tableau 2.2 : Teneurs en carbonate et  $\delta^{13}C$  de la matrice carbonatée de 3 forages interceptant les niveaux miocènes et pliocènes.*

Les analyses effectuées et présentées dans le tableau 2.2 indiquent une valeur moyenne de 0,39  $\delta^{13}C\%$ . Nous remarquons que le réservoir est constitué d'environ 30% de carbonates purs dans les niveaux miocènes et pliocènes. Il existe quelques niveaux riches en éléments détritiques carbonatés, mais la quasi totalité du réservoir est constituée de grès à ciment calcaire.

#### 2.3.1.2.2. L'activité $^{14}C$ des carbonates de la matrice

L'activité carbone-14 de la matrice est considérée comme nulle car les sédiments miocènes et pliocènes sont uniquement composés de carbone mort.

#### 2.3.1.3. Bilan

A l'issue de cette présentation, il est utile de récapituler les différentes origines et signatures isotopiques du carbone minéral dissous dans les eaux de notre aquifère.

	$\delta^{13}C_{PDB}\%$ mesuré		$a^{14}C$ (pcm) estimée
CO <sub>2</sub> biogénique	-21,6	CO <sub>2</sub> atmosphérique	100
Matrice carbonatée	0,39	Matrice carbonatée	0

*Tableau 2.3 : Les origines du carbone et leur signature isotopique dans le système aquifère miocène de Valréas*

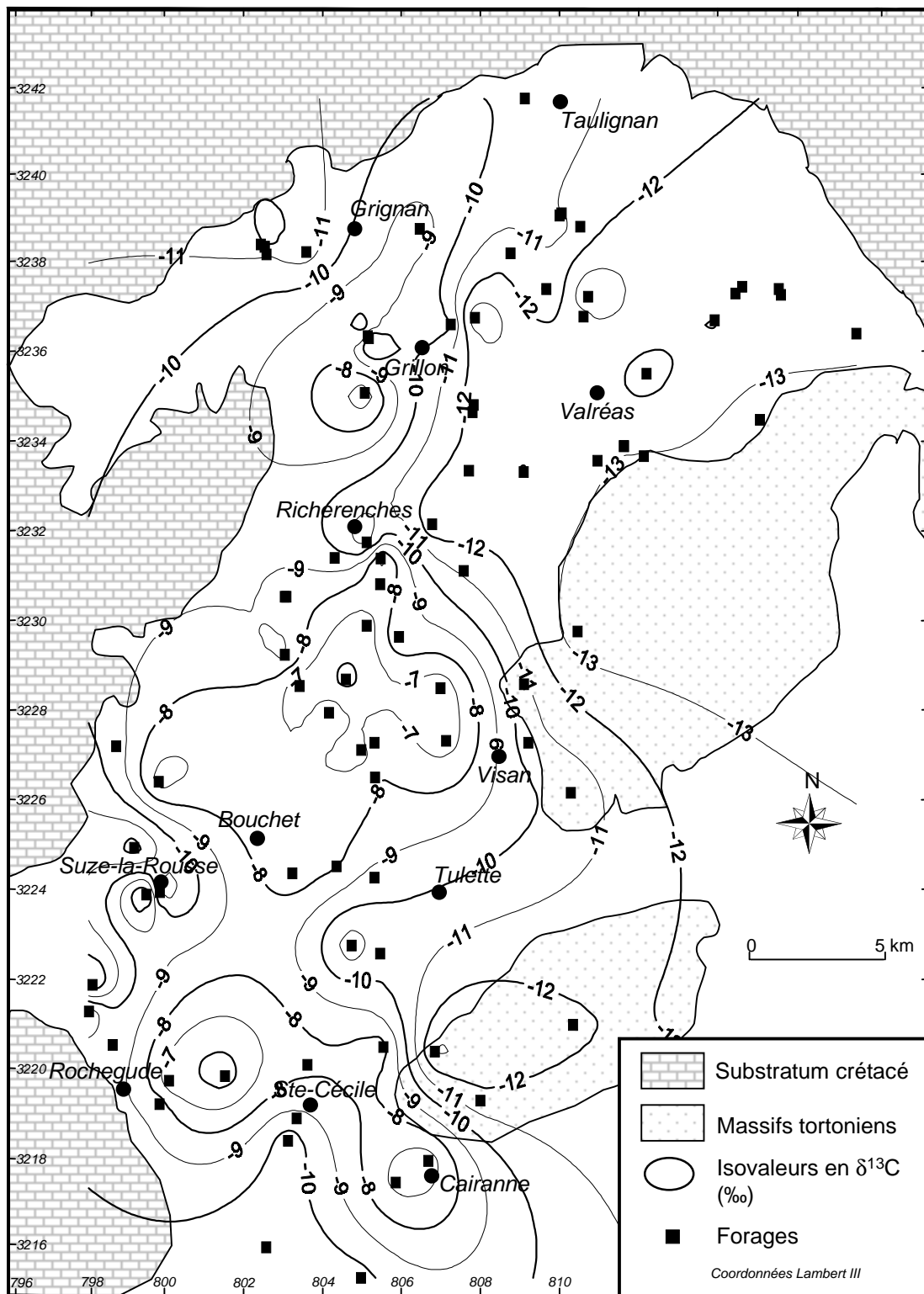


Figure 2.8 : Répartition des teneurs en  $\delta^{13}\text{C}$  du CMTD des eaux de l'aquifère miocène de Valréas



Ces paramètres sont considérés comme les pôles isotopiques à utiliser dans les modèles de correction d'activité qui seront présentés par la suite.

### 2.3.2. Géochimie du carbone et datation des eaux

#### *2.3.2.1. Répartition des teneurs en carbone-13*

Les teneurs en carbone-13 de l'aquifère miocène mesurées sur 82 puits et forages sont représentées sur la figure 2.8.

La répartition spatiale des teneurs en  $\delta^{13}\text{C}$  indique un fort contraste entre la zone d'alimentation de l'aquifère, située au Nord du bassin et la zone centrale comprise entre les villages de Richerenches, Visan, Ste-Cécile et Suze-la-Rousse. Ainsi, on observe des teneurs appauvries proches de -12 à -13‰ au Nord-Est de Valréas (Sud de la Montagne de la Lance, en bordure Ouest des massifs tortonien de Visan et Cairanne), et des teneurs légèrement enrichies proches de -10‰ à l'Est du Tricastin et du massif d'Uchaux. Ces zones correspondent à la périphérie de l'aquifère miocène, elles peuvent se trouver en continuité hydraulique avec les sédiments crétacés proches. Une zone centrée approximativement sur le village de Bouchet fournit des teneurs très enrichies proches de -7 à -8‰, pouvant atteindre -5,4‰. Cette zone correspond à la partie captive de l'aquifère miocène, le confinement de l'aquifère étant assuré par une épaisse couche d'argiles pliocènes. Le long de la ligne d'écoulement principale, reliant Valréas à Suze-la-Rousse, l'enrichissement des teneurs se fait de façon progressive, mais assez rapide lorsque l'on se rapproche de la limite de captivité de l'aquifère, au Sud de Richerenches. Le même phénomène est constaté sur la ligne d'écoulement secondaire qui relie approximativement Cairanne à Suze-la-Rousse.

#### *2.3.2.2. Degré d'ouverture du système*

Le choix d'un modèle de correction des âges va dépendre des conditions géochimiques régnant à l'intérieur de l'aquifère. Maintenant que nous avons identifié les origines du carbone, il nous faut évaluer l'ouverture du système, c'est-à-dire déterminer si les eaux souterraines sont ou non en équilibre avec la phase gazeuse atmosphérique (BROUSTE, 1996). Ainsi :

- si le système est ouvert, il existe un équilibre entre phase liquide et phase gazeuse. La pression partielle de  $\text{CO}_2$  de la phase gazeuse est 10 à 100 fois

supérieure à la pression partielle du CO<sub>2</sub> équilibrant de la phase liquide. Elle conditionne donc la signature isotopique du carbone minéral dissous.

- si le système est fermé, la teneur en carbone inorganique total dissous est alors constante quelles que soient les variations du pH de la solution. La phase gazeuse du sol et la dissolution de la matrice carbonatée conditionnent alors toutes les deux la signature isotopique du carbone.

La teneur en carbone-13 du CMTD est conditionnée par les facteurs de fractionnement survenant à chaque changement de phase et reflète la participation des différents pôles identifiés au chapitre précédent.

Ainsi l'équation suivante du bilan de masse permet de rendre compte non seulement des espèces carbonées présentes dans la solution, mais aussi, lorsque l'on introduit les facteurs de fractionnement, de déterminer la teneur en δ<sup>13</sup>C du CMTD de la solution :

Bilan de masse : (CMTD) = (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) + (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) + (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)

d'où en introduisant les facteurs de fractionnement :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CMTD}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(\text{g})} + \left( \frac{\text{H}_2\text{CO}_3}{\text{CMTD}} \right) \cdot \epsilon_{\text{CO}_2(\text{g})-\text{H}_2\text{CO}_3} + \left( \frac{\text{HCO}_3^-}{\text{CMTD}} \right) \cdot \epsilon_{\text{CO}_2(\text{g})-\text{HCO}_3^-} + \left( \frac{\text{CO}_3^{2-}}{\text{CMTD}} \right) \cdot \epsilon_{\text{CO}_2(\text{g})-\text{CO}_3^{2-}}$$

avec : δ<sup>13</sup>C<sub>CMTD</sub> = teneur en carbone-13 mesurée sur l'eau souterraine ;

δ<sup>13</sup>C<sub>CO<sub>2</sub>(g)</sub> = teneur en carbone-13 du CO<sub>2</sub> gazeux équilibrant ;

ε<sub>ij</sub> = facteur de fractionnement de l'espèce i à j.

Ceci suppose bien évidemment un équilibre isotopique en système ouvert sur le CO<sub>2</sub> du sol. Comme l'a suggéré BROUSTE (1997), nous pouvons alors extraire de l'équation précédente la teneur en δ<sup>13</sup>C<sub>CO<sub>2</sub>(g)</sub> ou δ<sup>13</sup>C équilibrant représentative de la signature isotopique du CO<sub>2</sub> du sol si l'on suppose une évolution en système ouvert. Le tableau 2.4 ci-contre présente les résultats de ce calcul ainsi que les résultats des mesures d'activité et de δ<sup>13</sup>C effectuées sur 29 forages captant les eaux de l'aquifère miocène.

Forage	T °C	pH	log pCO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> mmol/l	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> mmol/l	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> mmol/l	δ <sup>13</sup> C <sub>PDB</sub> mesuré	δ <sup>13</sup> C <sub>PDB</sub> équilibrant	a <sup>14</sup> C pcm	±
Système ouvert sur le CO <sub>2</sub> biogénique du sol										
Spn9	15,4	7,29	-2,05	0,39	3,83	0,004	-12,64	-20,7	97,0	0,6
VI59	15,2	7,36	-2,18	0,30	4,26	0,007	-11,69	-20,0	86,7	0,6
Gn7	14,7	7,26	-1,98	0,48	5,83	0,008	-10,71	-19,0	65,4	0,6
VI4	15,6	7,26	-1,84	0,64	4,63	0,004	-11,92	-19,6	57,4	0,4
R24	17,9	7,34	-1,85	0,58	5,64	0,007	-13,24	-21,0	44,5	0,4
Système intermédiaire										
VI66	14,6	7,39	-2,16	0,32	4,58	0,008	-10,34	-18,7	74,9	0,5
R10	15,7	7,20	-1,98	0,47	4,38	0,005	-9,98	-18,0	61,6	0,5
Gn11	14,6	7,03	-1,52	1,38	7,67	0,005	-8,50	-16,0	59,2	0,6
Ri4	16,5	7,56	-2,30	0,23	4,64	0,011	-8,68	-17,1	22,1	0,3
Ba6	15,7	7,76	-2,06	0,38	5,15	0,008	-9,30	-17,5	14,6	0,3
B30	14,9	7,74	-2,22	0,21	4,53	0,012	-9,37	-18,0	9,6	0,3
Système fermé sur le CO <sub>2</sub> biogénique du sol										
Sc6	19,0	7,34	-1,75	0,71	6,64	0,008	-5,44	-13,1	24,2	0,4
VI25	16,2	7,65	-1,87	0,59	4,18	0,003	-6,45	-14,1	15,2	0,3
Gr15	16,1	7,48	-2,37	0,19	4,80	0,014	-7,42	-15,9	16,3	0,3
Su8	16,2	7,72	-2,54	0,13	5,25	0,025	-6,47	-15,1	6,0	0,3
Cn15	20,7	7,66	-2,31	0,19	3,89	0,010	-6,70	-14,6	5,7	0,3
Sc11	19,7	7,65	-2,23	0,21	4,44	0,012	-7,59	-15,7	4,1	0,3
Jo9	16,8	8,08	-2,79	0,07	3,55	0,021	-7,80	-16,4	2,2	0,4
Ri5	19,7	7,81	-2,43	0,14	4,17	0,014	-6,65	-14,8	2,1	0,3
VI50	19,9	7,57	-2,44	0,14	4,26	0,015	-6,46	-14,6	2,1	0,2
VI3	17,2	7,82	-2,41	0,17	4,52	0,014	-5,61	-14,0	1,9	0,2
Su2	18,9	8,76	-3,36	0,02	4,68	0,160	-6,29	-14,8	1,5	0,3
B16	17,6	7,65	-2,33	0,19	4,70	0,014	-7,98	-16,3	1,3	0,2
VI11	17,5	7,71	-2,44	0,15	4,26	0,014	-6,31	-14,7	1,3	0,2
VI85	16,4	7,82	-2,42	0,16	4,49	0,014	-6,14	-14,7	1,1	0,2
B8	21,0	8,15	-2,72	0,07	4,58	0,036	-7,33	-15,5	1,0	0,3
VI86	16,8	7,79	-2,37	0,18	4,52	0,013	-7,91	-16,3	0,9	0,3
B11	21,7	7,98	-2,81	0,06	4,51	0,045	-7,91	-16,1	0,8	0,2
VI76	18,3	7,64	-2,42	0,16	4,57	0,016	-7,74	-16,1	0,4	0,3

log pCO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> et CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> calculé à l'aide de WATEQF (TRUEDELL et al., 1974 ; PLUMMER et al., 1976)

Tableau 2.4 : Teneurs en δ<sup>13</sup>C et a<sup>14</sup>C mesurées sur les eaux de l'aquifère miocène, teneurs en δ<sup>13</sup>C équilibrant calculées.

Les données ont été réparties en trois familles classées selon l'ouverture du système, classement suggéré par les teneurs en  $\delta^{13}\text{C}$  équilibrant calculées. Ainsi, il est possible de distinguer :

– Les eaux issues d'une évolution en système ouvert sur le  $\text{CO}_2$  du sol, dont les teneurs en  $\delta^{13}\text{C}$  équilibrant sont comprises entre  $-19$  et  $-21$  ‰ et donc proches de la signature isotopique du  $\text{CO}_2$  du sol, c'est-à-dire proches de  $-21,6$  ‰. Les activités  $^{14}\text{C}$  de ces eaux sont élevées et les teneurs en  $\delta^{13}\text{C}$  du CMTD sont comprises entre  $-10,7$  et  $-13,2$  ‰. Les  $P_{\text{CO}_2}$  sont quant à elles plutôt faibles et les pH proches de 7,3 ;

– Les eaux issues d'une évolution en système fermé dont les teneurs en  $\delta^{13}\text{C}$  équilibrant sont en moyenne de  $-15,1$  ‰, c'est à dire enrichies par rapport au  $\delta^{13}\text{C}$  du  $\text{CO}_2$  biogénique du sol. Ceci indique la participation de la matrice carbonatée ( $\delta^{13}\text{C} \approx 0,39$  ‰) à la teneur isotopique du  $\delta^{13}\text{C}$  du CMTD. Les activités  $^{14}\text{C}$  de ces eaux sont faibles ; ce qui atteste d'un long temps de séjour dans l'aquifère. Le  $\delta^{13}\text{C}$  du CMTD est très enrichi proche de  $-6,6$  ‰. De façon générale, la  $P_{\text{CO}_2}$  est plus faible que dans le cas du système ouvert précédemment décrit et les pH sont plus élevés et se rapprochent de 8 ;

– Les eaux dont les teneurs sont intermédiaires entre les deux groupes précédents. Elles peuvent avoir évolué sous des conditions mixtes ou bien encore résulter de mélanges.

Cette ségrégation en trois familles demeure indicative et la plupart des eaux, lorsqu'elles n'affichent pas des critères d'évolution en système clos, semblent marquer une amorce d'évolution en ce sens. Ceci est suggéré par la forte dispersion des teneurs en  $\delta^{13}\text{C}$  équilibrant du premier groupe.

Ces données montrent donc une relation étroite entre  $\delta^{13}\text{C}$  du CMTD et  $a^{14}\text{C}$  des eaux souterraines. En d'autres termes, il existe une relation entre la teneur en carbone-13 des eaux et leur temps de résidence dans l'aquifère.

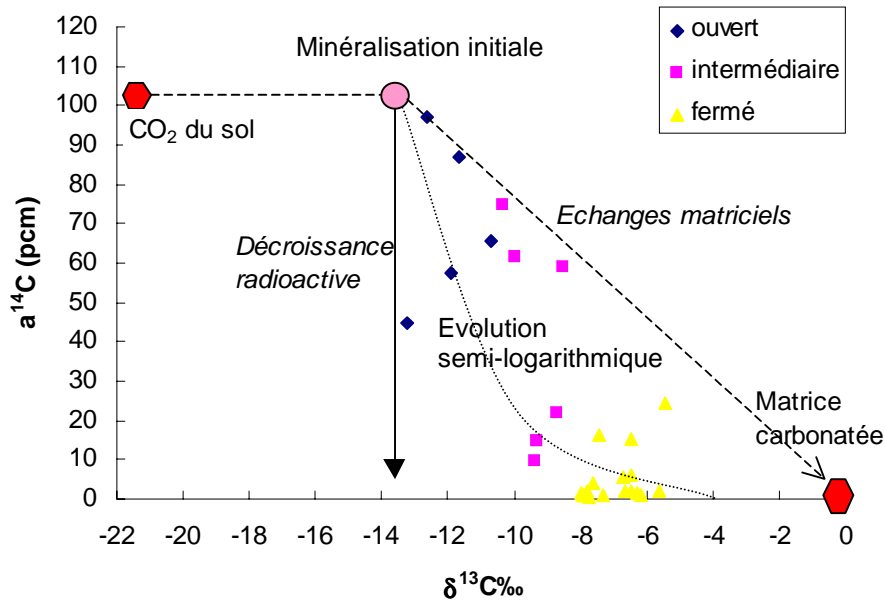


Figure 2.9 : Relation  $\delta^{13}C_{CMTD} / a^{14}C$  dans les eaux de l'aquifère miocène.

La figure 2.9 met nettement en évidence un enrichissement isotopique en carbone-13 en relation avec la diminution de l'activité  $^{14}C$ . La répartition des points prend l'aspect d'une relation pseudo-logarithmique caractéristique des aquifères carbonatés (DEVER, 1985 ; EDMUNDS *et al.*, 1992 ; KLOPPMAN *et al.*, 1998 ; BARBECOT, 1999). Les eaux correspondant à une évolution en système ouvert présentent des teneurs en carbone-13 appauvries et de fortes activités en carbone-14. Les eaux provenant d'un système fermé ont une signature isotopique en carbone-13 enrichie et des activités faibles. Les eaux intermédiaires se retrouvent logiquement entre ces deux pôles. Néanmoins, il semble que les eaux préalablement déterminées comme issues d'un système ouvert soient tout de même affectées par des phénomènes d'échanges avec la matrice aquifère, étant donné leur position décalée par rapport à une évolution en système ouvert strict qui suppose une évolution uniquement par décroissance radioactive. Les eaux intermédiaires et issues d'un système fermé sont quant à elles marquées à la fois par l'influence du  $\delta^{13}C$  du  $CO_2$  du sol et par la signature isotopique de l'encaissant carbonaté, ce qui explique l'enrichissement progressif des teneurs avec la décroissance de l'activité.

### 2.3.2.3 Répartition spatiale des activités $^{14}C$

Les activités  $^{14}C$  mesurées sur les eaux de l'aquifère miocène sont représentées sur la figure 2.10. Les teneurs varient de 97 pcm jusqu'à des valeurs très faibles inférieures à 1 pcm.

La zone d'alimentation au Nord de l'aquifère présente logiquement les activités les plus élevées, supérieures à 55 pcm. La zone captive centrale, montre les valeurs les plus faibles inférieures à 1 pcm. L'évolution des teneurs le long de l'axe principal d'écoulement se fait comme pour le carbone-13, graduellement mais rapidement au niveau de la limite de captivité. Nous notons l'existence d'une zone d'alimentation de faible extension située au Nord-Est du massif d'Uchaux et qui concerne l'axe secondaire d'écoulement. La partie captive de l'aquifère située sous le recouvrement pliocène fournit donc des eaux anciennes dont le temps de séjour est très élevé. Cependant les activités mesurées sont très faibles et vont être source d'une grande incertitude sur la datation.

#### *2.3.2.4. Activité initiale $a_0$ et temps de séjour des eaux*

Nous allons utiliser la décroissance radioactive du carbone-14 afin de dater les eaux de l'aquifère miocène. Cette méthode suppose la détermination ou l'estimation d'une activité initiale fiable représentant l'activité  $^{14}\text{C}$  lors de la fermeture du système. Pour parvenir à une estimation de  $a_0$ , on a recours à plusieurs modèles de correction d'activité qui tiennent compte, de façon plus ou moins complète, des différents phénomènes affectant les isotopes du carbone lors du parcours des eaux dans l'aquifère. Nous comparerons les résultats de 7 modèles : Tamers (TAMERS, 1967), Pearson (INGERSON & PEARSON, 1964), Mook (MOOK, 1972, 1976, 1980), Fontes & Garnier (FONTES & GARNIER, 1979), AIEA (SALEM *et al.*, 1980), EVANS (EVANS *et al.*, 1979) et Eichinger (EICHINGER, 1983).

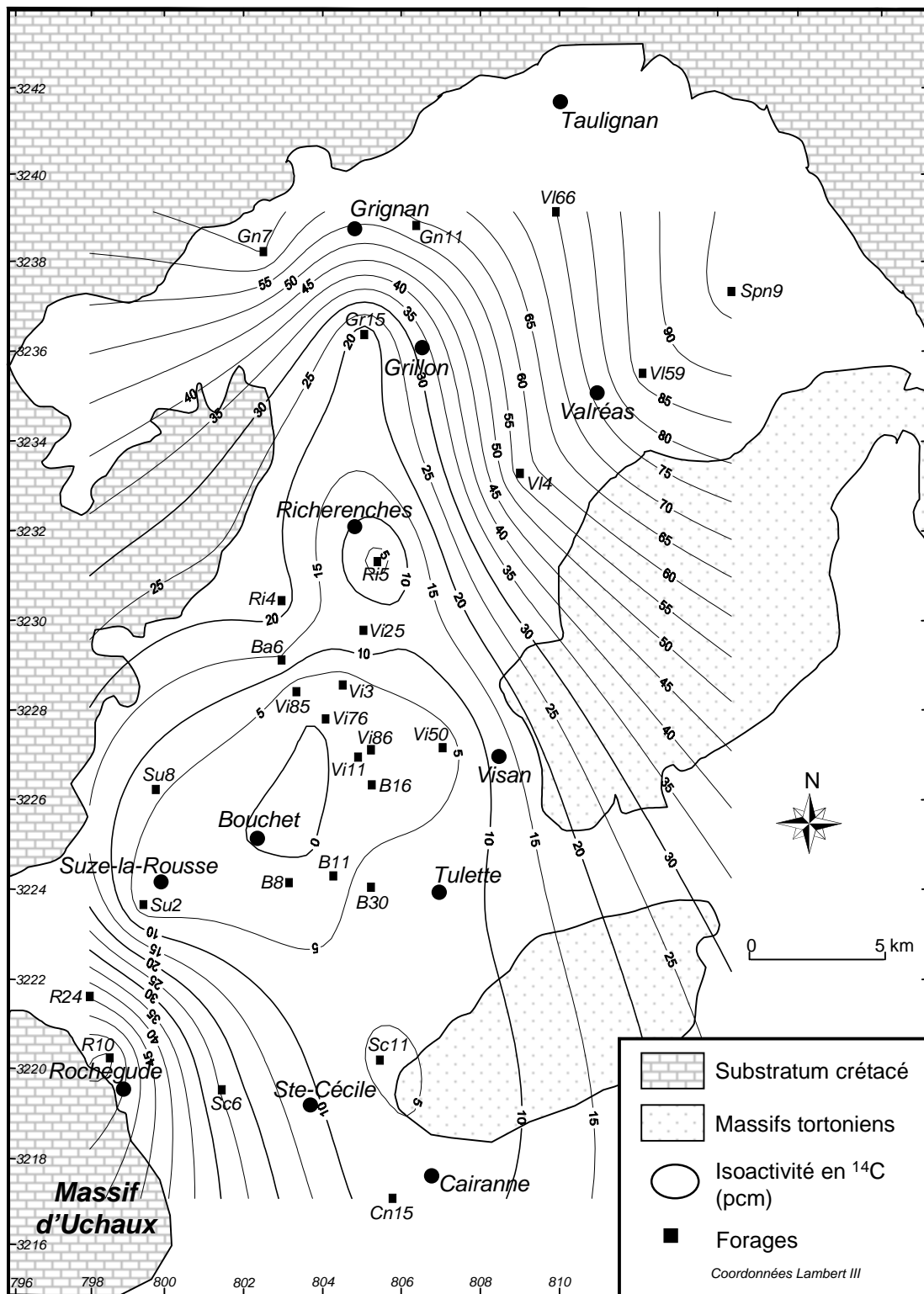


Figure 2.10 :  $a^{14}C$  du CMTD des eaux de l'aquifère miocène de Valréas (le point Jo9 est hors cadre et isolé à environ 10 km au sud de Cairanne).

### 2.3.2.4.1. Modèles de correction utilisés

Les modèles de correction testés sont ici présentés brièvement et une discussion exhaustive de leurs performances respectives peut être consultée dans FONTES (1985), FONTES (1992), CLARK & FRITZ (1997) et KALIN (2000).

Abréviations utilisées :

g = CO<sub>2</sub> du sol ;

a = concentration en H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ;

c = carbonate solide ;

b = concentration en HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ;

A = activité du Carbone-14 (pcm) ;

T = concentration en CTID ;

δ = teneur en <sup>13</sup>C (‰ vs PDB) ;

ε<sub>i-j</sub> = facteur d'enrichissement de l'isotope stable entre l'espèce i et j, (ε<sub>i-j</sub> ≈ δ<sub>i</sub> - δ<sub>j</sub> ≈ -ε<sub>j-i</sub>).

#### a. Modèles de dilution

Dans ces modèles, le CMTD résulte d'un simple mélange entre deux sources : le CO<sub>2</sub> gazeux du sol et les carbonates de la matrice aquifère. Ceci implique que les eaux soient sous-saturées en calcite ou autre espèce carbonatée, que la dissolution du CO<sub>2</sub> s'effectue sans phénomènes d'échanges isotopiques avec les bicarbonates et que la matrice carbonatée de l'aquifère se dissout sans phénomènes d'échanges isotopiques.

Le modèle de Tamers est basé sur une balance chimique :

$$A_{0-Tamers} = \frac{(a + 0,5.b) \times A_g + 0,5.b \times A_c}{(a + b)} \text{ pour des pH proches de la neutralité}$$

Le modèle de Pearson est basé sur une balance isotopique (δ<sup>13</sup>C) :

$$A_{0-P} = \left[ \frac{(A_g - A_c)(\delta_T - \delta_c)}{(\delta_g - \delta_c)} \right] + A_c$$

Ces deux modèles aboutissent à des activités initiales faibles. Ils sous-estiment les âges en cas d'échanges isotopiques avec le CO<sub>2</sub> du sol, ou surestiment les âges en cas d'échanges isotopiques avec la matrice carbonatée aquifère.



b. Modèles d'échanges isotopiques

– Mook et Fontes & Garnier (F&G)

Ils supposent un échange isotopique entre le carbone dissous, la phase gazeuse et la matrice carbonatée. Ces deux modèles de Mook et F&G se présentent sous la forme d'un facteur de correction ajouté à l'activité  $a_0$  définie par le modèle de Tamers.

$$A_{0\text{-Mook}} = A_{0\text{-Tamers}} + k_{\text{Mook}}$$

$$k_{\text{Mook}} \approx \frac{0.5(A_g - A_c)(\delta_T \cdot (a+b) - (a + 0,5.b)\delta_g - 0,5.b.\delta_c)}{[0.5(\delta_g - \delta_c) - \varepsilon_{gb}](a+b)}$$

Le modèle de Mook suppose un échange isotopique de toutes les espèces carbonées dans le sol alors que le modèle de Fontes & Garnier envisage différentes possibilités.

$$A_{0\text{-F&G}} = A_{0\text{-Tamers}} + k_{\text{F&G}}$$

$$k_{\text{F&G}} \approx \frac{(A_g - A_c)(\delta_T \cdot (a+b) - (a + 0,5.b)\delta_g - 0,5.b.\delta_c)}{(\delta_g - \varepsilon - \delta_c)(a+b)}$$

Pour le premier calcul :  $\varepsilon = \varepsilon_{g-b}$

Puis : si  $k_{\text{F \& G}} > 0$ ,  $\varepsilon = \varepsilon_{g-b}$ , l'échange isotopique s'est fait avec la phase gazeuse ;

si  $k_{\text{F \& G}} < 0$ ,  $\varepsilon = \varepsilon_{b-c}$ , l'échange isotopique s'est fait avec la phase solide.

Lorsque  $\text{H}_2\text{CO}_3$  et  $\text{HCO}_3^-$  sont en équilibre avec la phase gazeuse, le terme  $(a + 0,5.b)\delta_g$  de l'équation précédente devient :

$$(a + 0,5.b)\delta_g = 0,5.b.(\delta_g - \varepsilon_{g-b}) + a.(\delta_g + \varepsilon_{a-g})$$

De même avec le terme  $(a + 0,5.b)A_g$  de l'équation (24) qui devient :

$$(a + 0,5.b)A_g = A_g.(1 + \varepsilon_{ag}^{14})a + 0,5.b.(1 + \varepsilon_{gb}^{14})A_g$$

avec :  $\varepsilon_{ij}^{14} = 2,3.\varepsilon_{ij}^{13}$  ;  $\varepsilon_{ij}^{14}$  est le facteur d'enrichissement en radiocarbone entre l'espèce i et j.

– AIEA

Ce modèle considère deux étapes : un équilibre entre bicarbonates et CO<sub>2</sub> gazeux suivi par une dissolution des carbonates de la matrice (GONFIANTINI, 1972 ; SALEM *et al.*, 1980).

$$A_{0-AIEA} = \frac{(\delta_T - \delta_c)(A_g - A_c) + (\delta_g - \epsilon_{g-b} - \delta_c)A_c}{(\delta_g - \epsilon_{g-b} - \delta_c)}$$

– Evans

Dans le cas d'un réservoir de carbonates considéré comme infini, EVANS *et al.* (1979) proposent un modèle basé sur les processus de dissolution et de précipitation. Ils considèrent dans ce calcul que seule la précipitation est associée à un fractionnement isotopique.

$$\frac{A_g}{A_{0-Evans}} = \left[ \frac{(\delta_c - \epsilon_{c-b} - \delta_g)}{(\delta_c - \epsilon_{c-b} - \delta_T)} \right]^{(1+10^{-3} \cdot \epsilon_{c-b})}$$

Lorsque la température varie de 0 à 25 °C,  $\epsilon_{c-b}$  est inférieur à 1 ‰ et l'on peut simplifier l'équation précédente :

$$A_{0-Evans} = A_g \cdot \left[ \frac{(\delta_T + \epsilon_{c-b} - \delta_c)}{(\delta_g + \epsilon_{c-b} - \delta_c)} \right]$$

– Eichinger

EICHINGER (1983) propose une correction du  $a_{0-TAMERS}$  dans le cas d'un échange isotopique partiel avec les carbonates de la matrice :

$$A_{0-Eichinger} = A_{0-Tamers} \times B$$

$$\text{avec } B = \frac{(\delta_T - \delta_e)}{(\delta_i - \delta_e)}$$

$\delta_i$  correspond au  $\delta^{13}\text{C}$  du CITD après qu'aient eu lieu les processus de dissolution mais avant tout échange ;  $\delta_e$  correspond au  $\delta^{13}\text{C}$  du CITD en équilibre avec le carbonate solide.

$$\delta_i = \frac{a.\delta_a + 0,5.b.(\delta_a + \delta_c)}{(a + b)}$$

$$\delta_e = \frac{a.(\delta_c - \varepsilon_{c-b} + \varepsilon_{g-b} + \varepsilon_{a-g}) + b.(\delta_c - \varepsilon_{c-b})}{(a + b)}$$

Ce modèle ne doit être utilisé que dans le cas d'échanges isotopiques avec la matrice (KALIN, 2000).

#### 2.3.2.4.2. Estimations de $a_0$

Le résultat des modélisations d'activité est présenté dans le tableau 2.5. Les activités initiales calculées évoluent dans une très large gamme en fonction du modèle de correction considéré. De façon générale, le modèle de Tamers nous fournit des activités variant entre 50 et 55 pcm quel que soit l'échantillon considéré. Ce modèle se base uniquement sur une balance de dilution chimique et ne tient pas compte des phénomènes d'échanges isotopiques avec la matrice et le  $\text{CO}_2$  gazeux mis en évidence précédemment. Les modèles de Mook et de l'AIEA proposent des activités proches mais élevées, ces deux modèles prennent en compte les phénomènes de dilution et d'échanges isotopiques mais semblent surestimer les activités initiales. De plus, ils attribuent une influence trop importante à l'influence du  $\text{CO}_2$ . Ce phénomène ne prédominant pas dans l'aquifère miocène et l'ouverture du système n'étant que très relative, nous ne retiendrons pas ces deux modèles. Enfin, les résultats fournis par les modèles de Pearson, F&G, Evans et Eichinger donnent tous des valeurs très proches et réalistes. Cependant, ils sont de conceptions assez différentes et ne prennent pas en compte les mêmes phénomènes géochimiques. Ainsi le modèle de Pearson ne considère que la dilution du carbone et non les échanges isotopiques, ce qui n'est pas réaliste dans notre contexte où les phénomènes d'échanges matriciels sont présents. Le modèle d'Evans quant à lui est très restrictif du point de vue des mécanismes à la source du fractionnement isotopique. Le modèle d'Eichinger suppose un échange partiel avec les carbonates de l'aquifère, alors que le modèle F&G suppose un échange total d'une fraction du CMTD entre phases gazeuse, liquide et solide. Les performances de ces 4 modèles sont donc extrêmement proches. La correction du modèle de F&G semble le mieux convenir au contexte géochimique de l'aquifère miocène, à savoir

une influence limitée du CO<sub>2</sub> du sol, des échanges matriciels notables et une évolution en système fermé prépondérante.

Forage	<i>a</i> (pcm)	Tamers	Pearson	Mook	F&G	AIEA	Evans	Eichinger
<b>Système ouvert</b>								
Spn9	97,0	54,6	59,3	94,5	62,5	100,1	58,4	56,6
VI59	86,7	53,3	54,9	89,7	56,1	93,0	54,0	52,2
Gn7	65,4	53,8	50,5	82,6	50,4	85,8	49,6	47,5
VI4	57,4	56,1	56,0	87,6	56,0	94,4	55,1	52,9
R24	44,5	54,7	62,0	96,8	66,8	102,5	61,0	59,6
<b>Système intermédiaire</b>								
VI66	74,9	53,2	48,8	80,8	48,7	83,0	47,9	45,8
R10	61,6	54,8	47,2	76,0	47,0	79,5	46,1	43,7
Gn11	59,2	57,6	40,4	62,5	40,1	68,8	39,3	35,2
Ri4	22,1	52,3	41,2	69,9	41,0	69,0	39,9	38,2
Ba6	14,6	53,4	44,1	73,0	43,9	74,3	42,9	40,8
B30	9,6	52,2	44,4	75,3	44,2	75,3	43,3	41,5
<b>Système fermé</b>								
Sc6	24,2	54,9	26,5	45,5	25,7	43,4	24,4	21,1
Vi25	15,2	56,2	31,1	50,3	30,6	52,2	29,6	25,6
Gr15	16,3	51,9	35,5	62,1	35,2	59,6	34,1	32,5
Su8	6,0	51,2	31,2	56,5	30,8	52,3	29,7	28,3
Cn15	5,7	52,3	32,2	56,4	31,6	52,1	30,0	28,5
Sc11	4,1	52,3	36,3	62,2	35,8	59,1	34,4	32,8
Jo9	2,2	50,9	37,2	65,6	36,9	62,2	35,8	34,5
Ri5	2,1	51,7	32,0	56,8	31,4	52,2	29,9	28,6
VI50	2,1	51,6	31,2	55,6	30,5	50,7	29,0	27,7
VI3	1,9	51,8	27,3	50,0	26,7	45,4	25,5	23,9
Su2	1,5	50,2	30,4	56,2	29,8	49,8	28,4	27,7
B16	1,3	52,0	38,1	65,4	37,7	63,1	36,5	34,9
Vi11	1,3	51,7	30,5	54,7	29,9	50,6	28,7	27,2
VI85	1,1	51,7	29,7	53,6	29,2	49,7	28,1	26,5
B8	1,0	50,8	35,1	62,0	34,6	56,6	32,9	32,1
VI86	0,9	51,9	37,7	65,2	37,4	63,0	36,3	34,7
B11	0,8	50,6	37,7	65,6	37,3	60,5	35,6	34,8
VI76	0,4	51,7	37,0	64,0	36,6	60,9	35,3	33,9

Tableau 2.5 : Résultats des modélisations d'activité initiale  $a_0$ .

#### 2.3.2.4.3. Estimation des temps de séjour

Les datations proposées par chacun des modèles précédemment décrits sont présentées dans le tableau 2.6 en parallèle avec les teneurs en tritium mesurées sur quelques forages. Nous remarquons l'adéquation des âges déterminés grâce au modèle de F&G avec les teneurs en tritium. Ainsi pour les forages Gn7, Gn11 et VI66, dont les teneurs en tritium sont proches de 15 UT et caractérisent les eaux actuelles, l'âge carbone-14 est conforme. Les forages VI59, VI4, R10, Ri4 fournissent des eaux actuelles d'après le carbone-14, mais seulement subactuelles d'après les faibles teneurs en tritium. La plupart des autres forages fournissent des eaux ayant évolué en système clos et présentant des temps de séjour élevés. Leur teneur en tritium est extrêmement faible, en dessous de la limite de détection

(environ 2 UT). Il convient de remarquer que les activités mesurées sur certains forages sont extrêmement faibles, inférieures à 1 pcm. De ce fait, l'incertitude sur l'âge déterminé est très importante. L'incertitude de 10% estimée sur l'activité  $a_0$  est donc une estimation minimale.

Il est également utile de comparer les résultats des datations. La figure 2.11 met en évidence les corrections proposées par les différents modèles. Ainsi le modèle de Tamers semble systématiquement corriger les âges d'environ 4500 ans. Les âges AIEA et Mook sont très proches et corrigent peu l'âge brut fourni par la seule décroissance radioactive. Enfin, les âges proposés par les modèles de Pearson, F&G, Evans et Eichinger corrigent de façon importante l'âge brut et fournissent des datations proches.

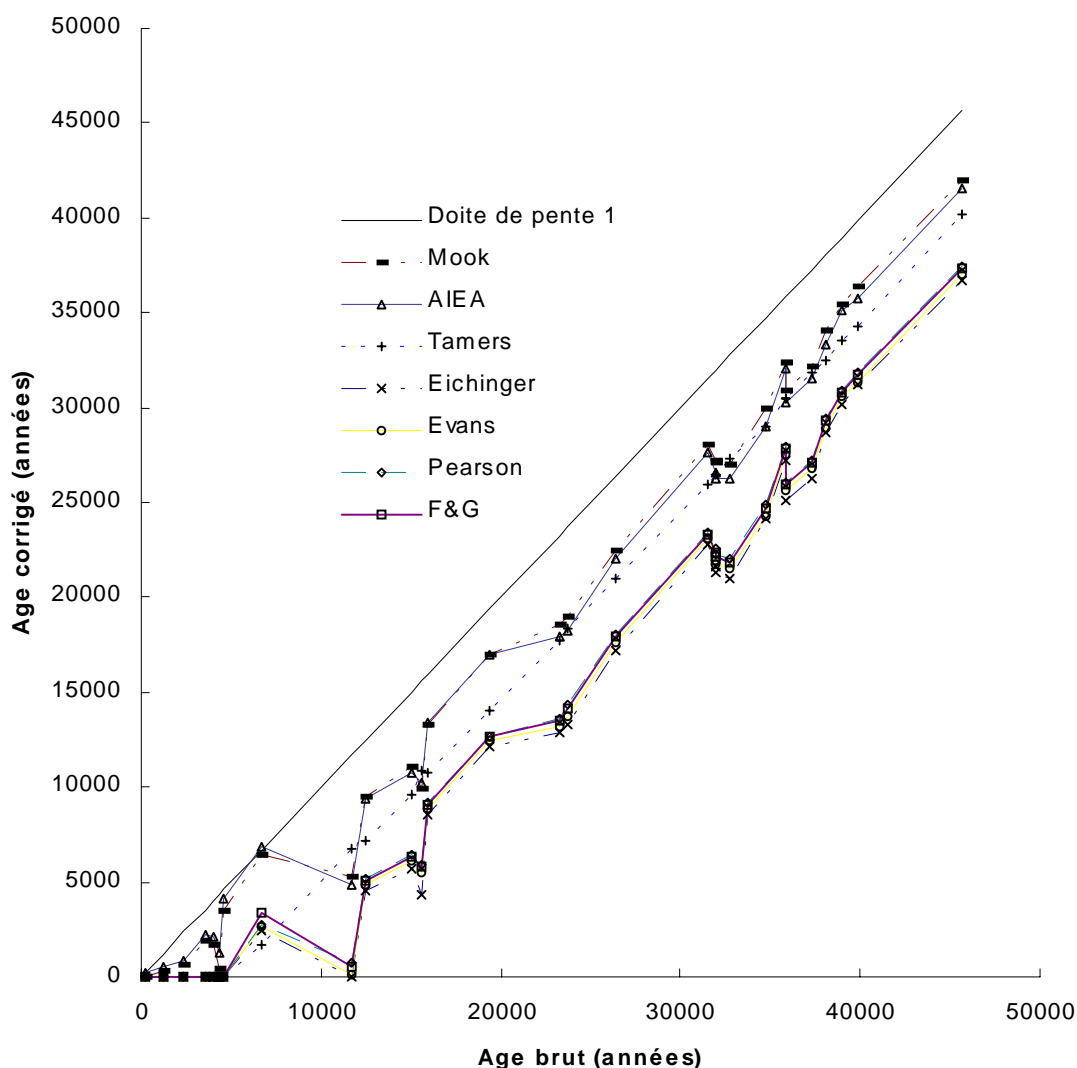


Figure 2.11 : Comparaison entre les âges proposés par les différents modèles de correction.

Forage	âge brut	Tamers	Pearson	Mook	F&G	AIEA	Evans	Eichinger	<sup>3</sup> H (UT)			
Spn9	252	actuel	200	actuel	150	actuel	200	250	150	actuel	200	-
Vi59	1180	actuel	200	actuel	150	actuel	200	600	150	actuel	200	<1,4
Gn7	3511	actuel	250	actuel	200	actuel	250	2250	150	actuel	250	15±1
Vi4	4589	actuel	200	actuel	150	actuel	200	4100	150	actuel	200	<1,3
R24	6694	1700	250	2750	150	3350	200	6900	150	2600	200	<1,2
Vi66	2389	actuel	200	actuel	150	actuel	250	850	150	actuel	250	14±1
R10	4005	actuel	200	actuel	200	actuel	250	2100	150	actuel	250	<1,5
Gn11	4334	actuel	250	actuel	200	actuel	300	1250	200	actuel	300	15±1
Ri4	12480	7100	250	5150	300	9500	250	9400	250	4900	350	<2,5
Ba6	15907	10700	350	9150	300	13300	300	13450	300	8900	350	-
B30	19373	14000	400	12700	300	12650	450	17050	350	12450	450	-
Sc6	11729	6750	300	750	450	5200	450	4850	350	50	550	-
Vi25	15574	10800	300	5900	450	9900	350	10200	300	5500	500	-
Gr15	14996	9600	300	6450	400	11050	300	10700	300	6100	400	<1,6
Su8	23258	17700	600	13650	700	18550	550	17900	600	13200	700	<1,4
Cn15	23683	18300	600	14350	700	18950	600	18300	600	13750	750	<1,5
Sc11	26406	21000	750	18050	850	22500	750	22100	750	17550	850	<1,8
Jo9	31553	26000	1650	23400	1700	28100	1650	27600	1650	23050	1750	<1,9
Ri5	31937	26500	1350	22500	1450	27250	1350	26550	1350	22000	1450	<0,8
Vi50	31937	26500	950	22300	1050	27100	950	26300	950	21700	1100	<0,9
Vi3	32765	27300	1050	22050	1200	27050	1050	26250	1050	21450	1200	-
Su2	34719	29000	1800	24850	1950	29950	1800	29000	1800	24300	1950	<0,8
B16	35902	30500	1450	27900	1500	32400	1400	32100	1400	27550	1500	-
Vi11	35902	30450	1450	26100	1550	30900	1400	30250	1450	25600	1600	<2,2
Vi85	37283	31850	1650	27250	1800	32100	1650	31500	1700	26800	1800	-
B8	38071	32500	2650	29400	2700	34100	2600	33350	2650	28900	2750	<1,1
Vi86	38942	33550	2900	30900	3000	35400	2900	35100	2900	30550	3000	-
B11	39916	34300	2250	31900	2300	36450	2200	35750	2200	31350	2300	-
Vi76	45646	40200	6350	37400	6400	41950	6350	41550	6350	37050	6450	-

Incertitude minimale en considérant une erreur de 10% sur A<sub>0</sub>.

Tableau 2.6 : Ages proposés par les différents modèles de correction.

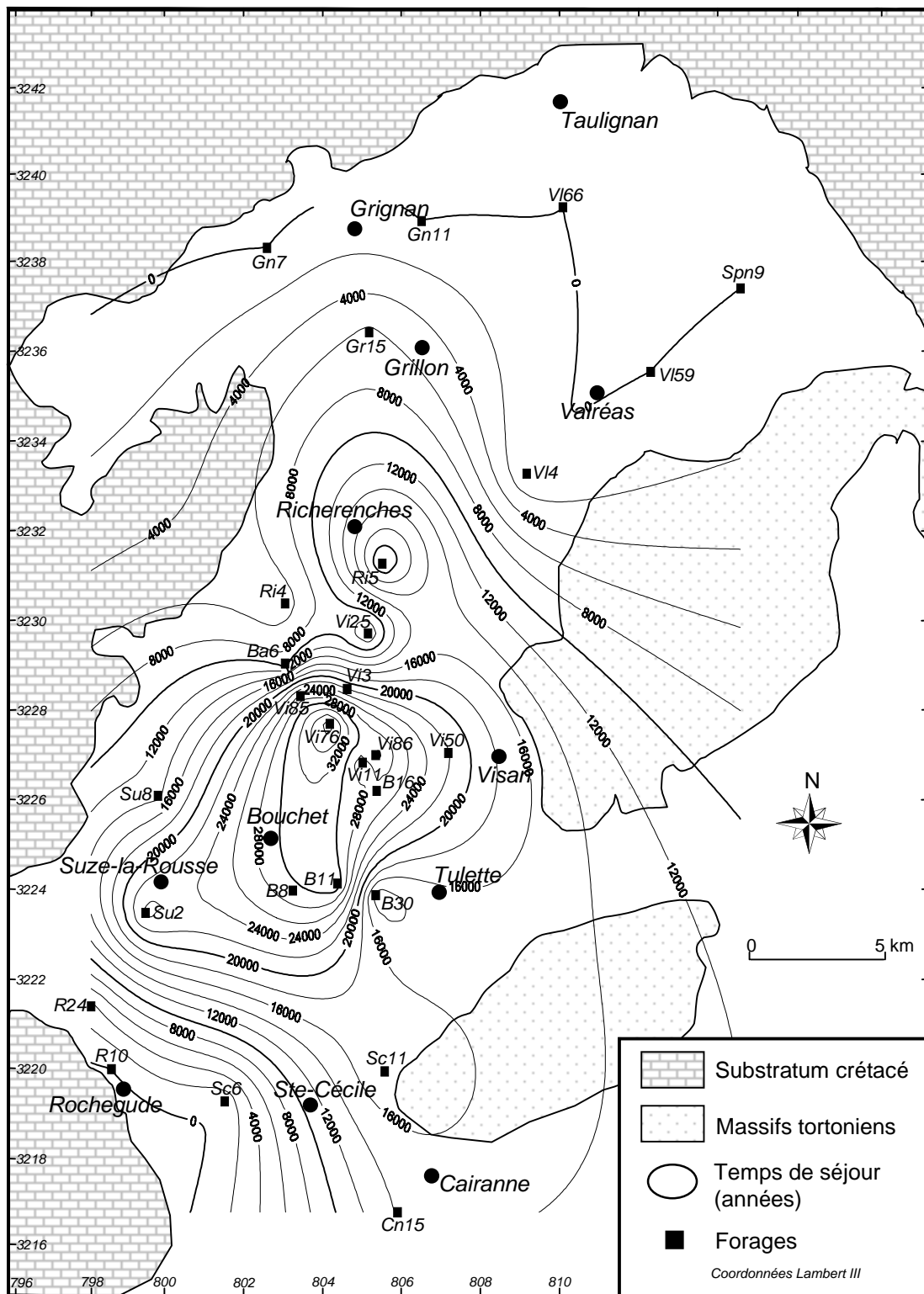


Figure 2.12 : Temps de résidence moyen des eaux dans l'aquifère miocène de Valréas, estimés grâce au modèle de correction de FONTES & GARNIER (1979).

### *2.3.2.5. Répartition spatiale des temps de séjour dans l'aquifère*

La répartition des temps de séjour moyens déterminés sur les eaux de l'aquifère miocène est présentée sur la figure 2.12. Les temps de résidence sont très contrastés entre la zone d'alimentation au Nord et l'aquifère captif au Sud. Logiquement, on trouve des eaux récentes au Nord de Valréas qui correspond à la zone d'alimentation de l'aquifère. Puis, progressivement, on observe un vieillissement des eaux le long de la ligne d'écoulement principale en direction de Bouchet et Suze-la-Rousse. Dans ce secteur, correspondant à la partie captive sous les argiles pliocènes, on trouve des eaux anciennes dont le temps de résidence moyen est compris entre 20 000 et 30 000 ans. Dans la partie Sud du bassin, on remarque là aussi un vieillissement progressif des eaux depuis la bordure Nord-Ouest du massif d'Uchaux, vers la zone captive centrale.

L'évolution des temps de séjour fournie par le carbone-14 s'accorde bien avec les directions d'écoulement données par la piézométrie actuelle. Elle confirme l'existence de la zone d'alimentation principale située au Nord de Valréas, ainsi que le rôle des reliefs périphériques créacés et tortoniens dans la recharge de la nappe.

## **2.4. CONCLUSIONS**

L'étude des isotopes du carbone permet d'estimer le temps de séjour des eaux dans l'aquifère miocène. Une évolution graduelle depuis l'aquifère libre au Nord vers l'aquifère confiné au Sud peut être mise en évidence. Les activités décroissent depuis environ 90 à 100 pcm dans la zone de recharge de l'aquifère jusqu'à des valeurs inférieures à 1 pcm dans l'aquifère captif. L'enrichissement isotopique en carbone-13 qui apparaît au fil de l'écoulement est révélateur de phénomènes d'échanges isotopiques avec la matrice carbonatée de l'aquifère. Nous avons donc tenu compte de ce phénomène ainsi que d'une évolution en système fermé pour corriger les activités initiales. Le modèle choisi est le modèle de FONTES & GARNIER (1979), celui-ci nous a permis de déterminer des âges allant jusqu'à la limite de datation du carbone-14, c'est-à-dire proches de 35 à 37 000 ans. Remarquons que les âges déterminés couvrent la période Pléistocène/Holocène sans qu'une lacune due à une absence d'alimentation de l'aquifère n'apparaissent lors du maximum glaciaire, comme cela a été observé dans certains aquifères européens. Les très faibles activités mesurées sur quelques forages nous laissent penser que l'âge des eaux est



probablement supérieur à la limite de datation du carbone-14 et qu'un outil de datation couvrant une plus large période devrait être testé dans ce contexte. Enfin, le comportement du carbone-13 dans le contexte de l'aquifère miocène suggère l'utilisation de cet isotope comme un indicateur qualitatif fiable du temps de séjour des eaux.

## **CHAPITRE 3**

# **LES ISOTOPES STABLES DE LA MOLECULE D'EAU**

## Chapitre 3

### Les isotopes stables de la molécule d'eau

Les isotopes stables (oxygène-18 et deutérium), traceurs intrinsèques de la molécule d'eau, permettent de suivre l'évolution des eaux depuis l'infiltration jusqu'à l'exutoire de l'aquifère. La thermodépendance de leurs concentrations en fait des outils précieux en climatologie et paléoclimatologie.

Nous allons tenter de caractériser d'un point de vue isotopique les précipitations affectant le bassin de Valréas. Nous disposons essentiellement des travaux de H. CELLE sur les pluies affectant le pourtour du bassin méditerranéen occidental et qui traitent du contenu isotopique des pluies locales (CELLE *et al.*, 1999 ; CELLE, 2000 ; CELLE *et al.*, 2000). Ils nous permettent d'appréhender un des aspects essentiels de toute étude isotopique en hydrogéologie, le signal d'entrée de l'aquifère.

Nous étudierons ensuite la distribution des teneurs en isotopes stables dans les eaux souterraines de l'aquifère miocène dont le marquage paléoclimatique est très affirmé. A l'issue de cette étude nous pourrons faire quelques hypothèses sur les changements occasionnés par la dernière transition climatique dans la région.

### 3.1. Les précipitations : signal d'entrée isotopique

#### 3.1.1. Origine des pluies et marquage isotopique

CELLE (2000) définit trois origines principales pour les précipitations affectant le Sud-Est de la France : méditerranéenne, atlantique Nord et mixte. L'origine des précipitations a une influence sur le contenu isotopique des pluies locales (tableau 3.1). CELLE (2000) s'est principalement intéressée à l'oxygène-18.

	<i>Méditerranéenne</i>	<i>Atlantique Nord</i>	<i>Mixte</i>	<i>Moy. pondérée</i>
Avignon	-4,62±1,42	-8,48±3,01	-7,01±2,86	-5,90±2,43
Carpentras	-4,86±1,75	-7,53±3,11	-6,25±2,45	-5,80±3,15

Période d'étude : mars 1997- mars 1999

Teneurs pondérées par les hauteurs de pluie

*Tableau 3.1 : Teneur en oxygène-18 (‰) et écart-type des pluies à Avignon et Carpentras en fonction de l'origine des masses d'air (CELLE, 2000)*

La composition isotopique des pluies d'origine méditerranéenne est la plus enrichie, en revanche les pluies d'origine atlantique Nord sont appauvries ; ceci peut être expliqué par le long trajet des masses d'air au-dessus du continent (effet de continentalité). Les précipitations d'origine mixte présentent logiquement des teneurs intermédiaires entre influences méditerranéenne et atlantique. L'étude de l'écart-type suggère une grande dispersion dans les teneurs isotopiques des précipitations d'origine atlantique compte tenu d'un long trajet au-dessus du continent.

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, les événements pluvieux méditerranéens de par leur volume important contribuent majoritairement à la recharge des aquifères. Ils conditionnent donc la signature isotopique des eaux s'infiltrant dans l'aquifère. Toutefois, si la répartition entre les différentes origines laisse apparaître une composition isotopique tranchée, nous constatons que la moyenne pondérée déterminée sur 2 années fournit des valeurs très proches à Avignon et à Carpentras, majoritairement influencées par les pluies méditerranéennes.

#### 3.1.2. Teneurs pondérées en isotopes stables des pluies

Une étude sur deux années n'est pas suffisante pour estimer la teneur moyenne annuelle des pluies dans la région. Aussi nous avons préféré nous baser sur la teneur déterminée à Avignon par CELLE *et al.* (2000), à partir d'une chronique de 14 années et incluant les

données 1997-1999. La teneur moyenne en oxygène-18 des pluies ainsi déterminée est égale à  $-6,21$  ‰. Cependant, Avignon se trouve à une altitude d'environ 30 m et il est nécessaire de tenir compte d'un gradient isotopique altitudinal pour pouvoir estimer la teneur pondérée en oxygène-18 des pluies à Valréas. L'altitude du bassin varie de 100 à 350 m avec une altitude moyenne de la zone d'alimentation de l'aquifère proche de 240 m. En utilisant le gradient altitudinal de  $-0,28$   $\delta^{18}\text{O}$  par 100 m défini régionalement par BLAVOUX & MUDRY (1990), il est possible d'estimer les teneurs isotopiques des pluies entre  $-6,4$  et  $-7,1$   $\delta^{18}\text{O}$ ‰ sur le bassin de Valréas, avec une teneur moyenne de  $-6,8$  à  $-7,1$   $\delta^{18}\text{O}$ ‰ pour la zone de recharge de l'aquifère miocène.

Concernant le deutérium, les données sont réduites à une chronique de deux années aux stations d'Avignon et de Carpentras (CELLE, 2000). Nous obtenons pour Avignon une teneur pondérée mensuelle de  $-34,0$   $\delta^2\text{H}$ ‰ et pour Carpentras de  $-34,5$   $\delta^2\text{H}$ ‰. Nous ne disposons pas de gradient altitudinal local.

### 3.1.3. Droite météorique locale

La droite météorique locale a été définie par CELLE (2000) à Avignon et Carpentras, qui sont les deux stations les plus proches de notre site d'étude. Ces deux droites ont pour équation respective :

$$\text{Avignon : } \delta^2\text{H} = 7,6 \delta^{18}\text{O} + 6,4$$

$$\text{Carpentras : } \delta^2\text{H} = 7,5 \delta^{18}\text{O} + 7,5$$

Ces relations sont définies à partir de données pondérées mensuelles de 1997 et 1998 (figure 3.1).

Elles présentent toutes deux une pente légèrement plus faible que la droite météorique de pente 8 définie par CRAIG (1961) correspondant au fractionnement à l'équilibre entre l'oxygène-18 et deutérium.

$$\text{DMM : } \delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$$

Cette relation a récemment été confirmée par ROZANSKI *et al.* (1993) à partir des données de l'AIEA, qui fournissent une relation proche :  $\delta^2\text{H} = 8,17\delta^{18}\text{O} + 11,3$ .

La faible pente trouvée à Carpentras et Avignon peut être expliquée par une évaporation des gouttes de pluie en cours de chute (FRIEDMAN *et al.*, 1962) lors des événements pluvieux estivaux dont l'importance est considérable par rapport au volume précipité lors des deux années d'étude (CELLE *et al.*, 2000).

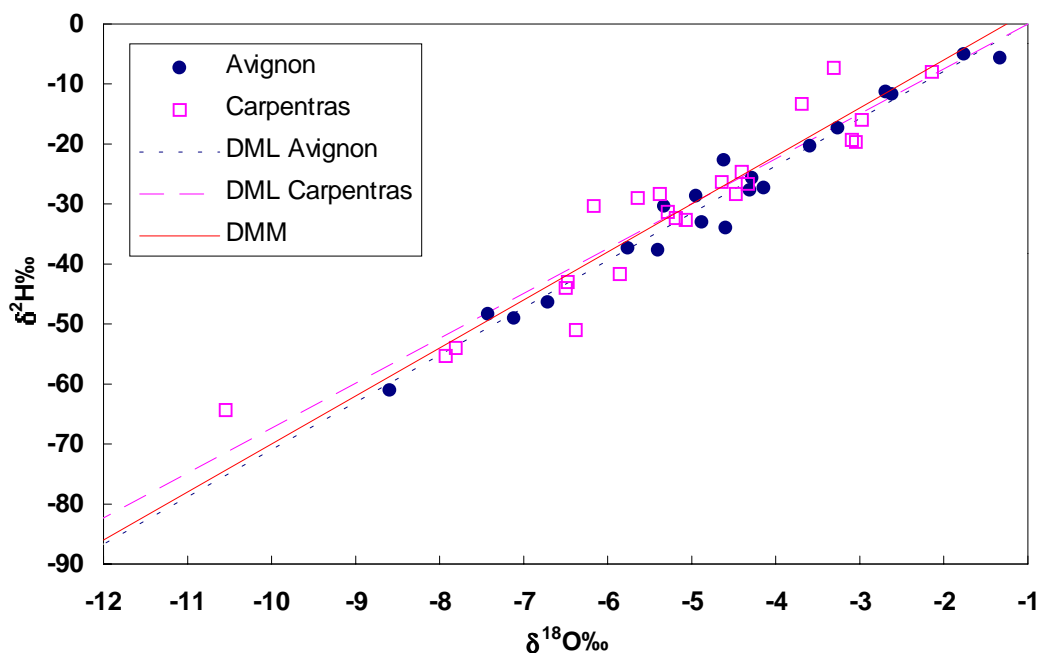


Figure 3.1 : Droites météoriques locales à Avignon et Carpentras (d'après CELLE, 2000).

Nous notons cependant, une très bonne insertion des pluies locales sur la droite météorique mondiale, confirmée par la proximité des deux droites locales déterminées à Avignon et Carpentras.

### 3.1.4. Excès en deutérium

L'excès en deutérium (d) a été défini en 1964 par DANSGAARD :

$$d = \delta^2\text{H} - 8^{18}\text{O}$$

Plus l'humidité relative de l'air est faible, plus l'excès en deutérium aura tendance à augmenter (MERLIVAT & JOUZEL, 1979). Ainsi l'ordonnée à l'origine de 10‰ de la DMM correspond à une humidité relative atmosphérique moyenne de 85% (CLARK & FRITZ, 1997), c'est d'ailleurs une teneur fréquemment observée aux stations soumises aux influences océaniques directes (CRAIG, 1961).

L'excès en deutérium peut varier et présenter des valeurs élevées lorsque la condensation s'effectue à partir de masses de vapeur d'origine continentale ou issues de mer fermée. Ce phénomène est parfaitement mis en évidence par la droite météorique déterminée par GAT & CARMI (1970) en Méditerranée orientale :

$$\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 22$$

En Méditerranée occidentale, CELLE (2000) a déterminé une droite météorique intermédiaire entre Atlantique et Méditerranée orientale avec un excès en deutérium proche de 14‰ :

$$\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 13,7$$

Ceci traduit le contexte climatique complexe de la Méditerranée occidentale soumise aux influences combinées du flux zonal d'Ouest originaire de l'Atlantique et des masses d'air endogènes au bassin méditerranéen occidental.

Aux deux stations d'Avignon et de Carpentras (tableau 3.2), il est possible de calculer les excès en deutérium à partir des données de 1997 et 1998 (CELLE, 2000).

<b>Stations</b>	<b><math>\delta^{18}\text{O}\text{‰}</math> moyen mensuel</b>	<b><math>\delta^2\text{H}\text{‰}</math> moyen mensuel</b>	<b>d‰ excès en deutérium</b>
Avignon	-5,44	-34,01	9,51
Carpentras	-5,46	-34,51	9,17

*Tableau 3.2 : Excès en deutérium calculés aux deux stations d'Avignon et Carpentras.*

Ces excès en deutérium sont beaucoup plus faibles que celui déterminé à l'échelle de la Méditerranée occidentale. Les deux valeurs sont relativement proches de 10‰. Comme nous l'avons déjà signalé, les pluies estivales représentent une part importante du volume précipité. Ces pluies ont des excès en deutérium très faibles qui influencent la moyenne pondérée de d. Si l'on considère uniquement les pluies automnales contribuant à la recharge de l'aquifère, on observe alors des excès compris entre 10 et 14‰.

Il est donc difficile d'interpréter l'excès en deutérium par rapport à quelques stations locales. La valeur déterminée à l'échelle de la Méditerranée occidentale semble alors plus fiable et intégrer les processus complexes gouvernant les circulations atmosphériques régionales.

## 3.2. Les eaux souterraines du bassin de Valréas

### 3.2.1. Les eaux superficielles

Lors de nos différentes campagnes de terrain, nous avons eu l'occasion de prélever quelques sources et forages peu profonds (tableau 3.3). Ceux-ci nous permettent d'évaluer de façon moyenne le signal d'entrée isotopique sur la zone d'alimentation de l'aquifère.

N°	Altitude (m)	$\delta^{18}\text{O}\text{‰}$	$\delta^2\text{H}\text{‰}$
<i>Sources</i>			
Vi83	229	-7,29	-
F-Cou	240	-7,15	-
Cn16	240	-7,67	-
S-Phi1	312	-7,15	-
S-Phi2	313	-7,00	-
T-Taons	315	-7,03	-
Rt4	348	-7,28	-47,4
<i>Puits/Forages superficiels</i>			
R24	89	-6,90	-40,3
Su14	100	-6,78	-
Su19	101	-6,56	-
R50	108	-6,44	-
Su9	110	-6,81	-
Gn7	184	-7,12	-44,1
Gn11	212	-7,08	-42,3
Vi67	229	-6,72	-44,4
Ta2	262	-7,40	-44,4
SPn9	308	-6,89	-42,2
SPn5	325	-6,84	-

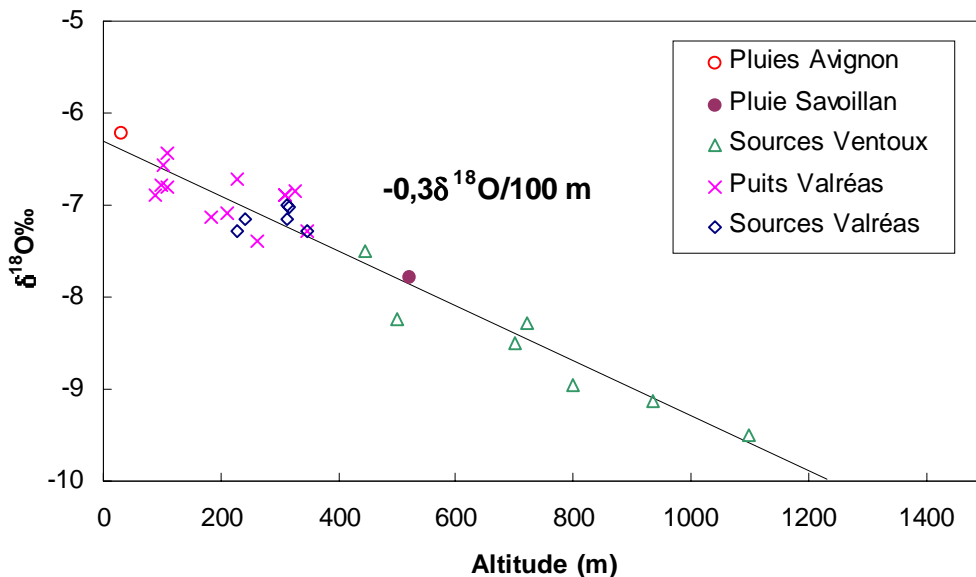
Tableau 3.3 : Teneurs en isotopes stables des eaux superficielles.

Pour situer ces valeurs dans le contexte isotopique régional, il convient de tenir compte des variations locales avec l'altitude. Cette relation basée sur la thermodépendance des teneurs en isotopes stables fait qu'à mesure que l'altitude augmente, les teneurs isotopiques sont appauvries car la température moyenne de l'air devient plus faible. Dans le cas général de l'oxygène-18, l'appauvrissement varie de  $-0,15$  à  $-0,5$   $\delta^{18}\text{O}\text{‰}/100$  m, ce qui correspond à un appauvrissement en deutérium proche de  $-1$  à  $-4$   $\delta^2\text{H}\text{‰}/100$  m (CLARK & FRITZ, 1997).

Nous avons réuni sur la figure 3.2 la teneur isotopique par rapport à l'altitude pour les pluies à Avignon, à Savoillan (flanc Nord du Mont Ventoux), les teneurs en oxygène-18 de quelques sources du massif du Mont Ventoux ainsi que nos données sur les sources et forages superficiels du bassin de Valréas. Tous ces points s'alignent sur une droite et montrent une bonne corrélation ( $r = 0,92$ ). Une pente de  $-0,3$   $\delta^{18}\text{O}\text{‰}/100$  m est identifiable,



ce qui est proche des résultats de CELLE *et al.* (2000) et de BLAVOUX & MUDRY (1990) qui ont déterminé régionalement un gradient  $-0,28 \delta^{18}\text{O}\text{‰}/100 \text{ m}$  pour la plaine du Comtat et les flancs du Ventoux.



Pluies Avignon : CELLE *et al.* (sous presse) / Pluies Savoillan : LASTENNET (1994) / Sources Mont Ventoux : MALZIEU (1987).

Figure 3.2 : Relation oxygène-18/altitude locale déterminée au moyen des différentes données régionales disponibles et intégrant nos nouvelles données sur Valréas.

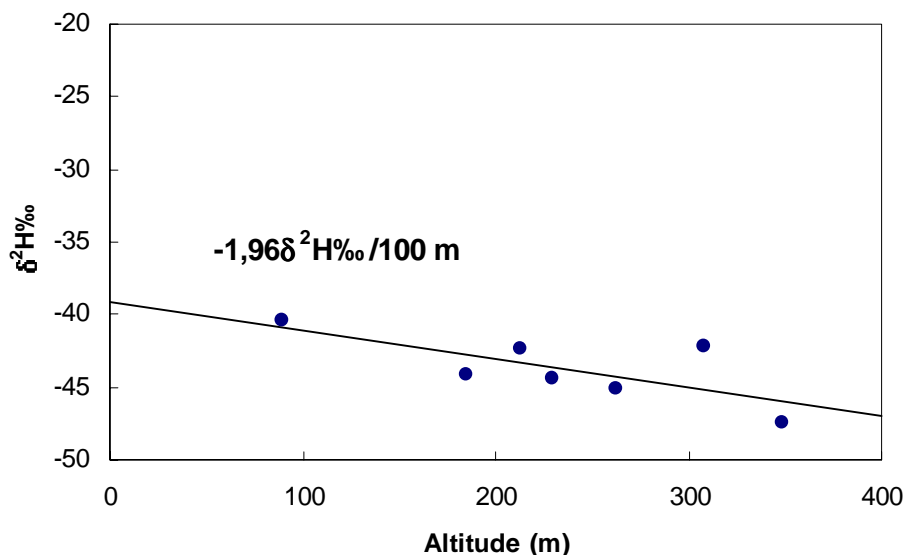


Figure 3.3 : Relation locale deutérium/altitude.

Les teneurs en oxygène-18 des eaux superficielles du bassin de Valréas s'intègrent parfaitement dans le cadre isotopique régional. Il est possible d'estimer régionalement une relation deutérium/altitude (figure 3.3) bien que nous ne disposions que de peu de données et qu'elles présentent un faible étalement en fonction de l'altitude. Une relation linéaire semble cependant apparaître et fournit un gradient de  $-1,96 \delta^2\text{H}\text{‰}/100 \text{ m}$ , proche du gradient de  $-2,5 \delta^2\text{H}\text{‰}/100 \text{ m}$  déterminé par BORTOLAMI *et al.* (1979) dans le Piedmont italien ou de celui que l'on peut calculer en utilisant la relation  $^{18}\text{O}/^2\text{H}$  dans les pluies de Carpentras et égal à  $-2,25 \delta^2\text{H}\text{‰}/100 \text{ m}$ .

### 3.2.2. Les eaux profondes

Le répartition géographique des teneurs en oxygène-18 (figure 3.4) fait apparaître un fort contraste entre le Nord et le Sud du bassin. Les eaux de la zone d'alimentation présentent des teneurs comprises entre  $-6,8$  et  $-7,2 \delta^{18}\text{O}\text{‰}$ , ce qui est conforme à la teneur isotopique des pluies locales. La partie Sud de l'aquifère montre quant à elle des teneurs appauvries qui vont de  $-8$  à  $-9 \delta^{18}\text{O}\text{‰}$ . Cette zone comprend le territoire des communes de Bouchet, Visan, Tulette, ainsi qu'une partie de Suze-la-Rousse et Sainte-Cécile. On remarque l'existence d'une zone peu étendue à mi-chemin entre Bouchet et Visan, où les teneurs en oxygène-18 sont même inférieures à  $-9 \delta^{18}\text{O}\text{‰}$  (zone du hameau du Gibard) et donc extrêmement appauvries par rapport à la moyenne locale. Entre la zone d'alimentation et la zone centrale de l'aquifère, la transition est très rapide sur une distance très réduite.

La répartition géographique des teneurs en deutérium (figure 3.5) confirme les mêmes tendances bien que cette carte ait été réalisée avec seulement 40 données et soit donc moins précise que la carte des teneurs en oxygène-18. On constate toujours un fort contraste entre la zone Nord et la partie centrale, les eaux du Nord de l'aquifère montrant des teneurs proches de  $-45 \delta^2\text{H}\text{‰}$  et les eaux de la partie centrale des teneurs appauvries variant de  $-50$  à  $-60 \delta^2\text{H}\text{‰}$ . La zone du Gibard se singularise par des teneurs très appauvries égales ou inférieures à  $-60 \delta^2\text{H}$ .

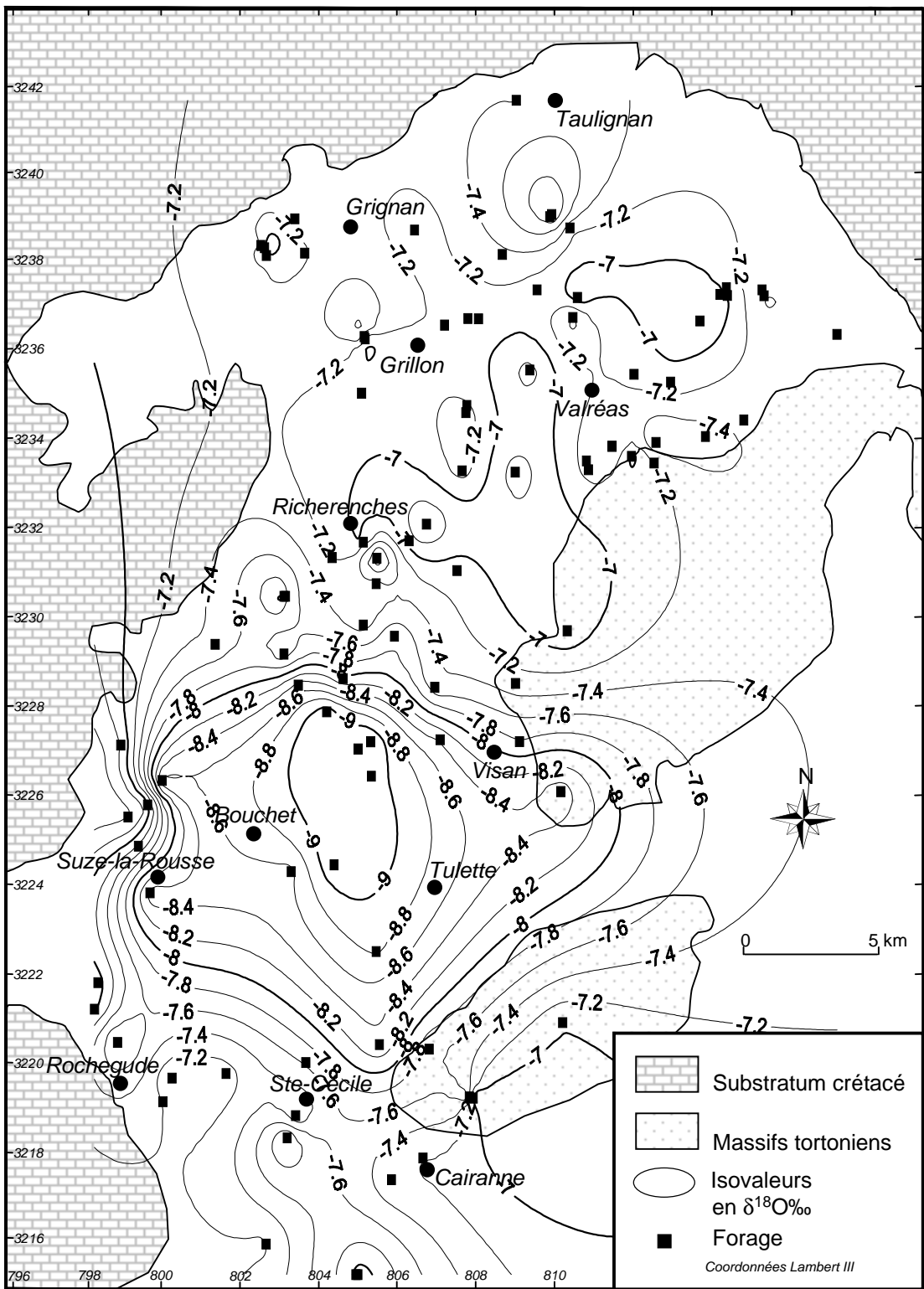


Figure 3.4 : Répartition des teneurs en oxygène-18 des eaux de l'aquifère miocène.

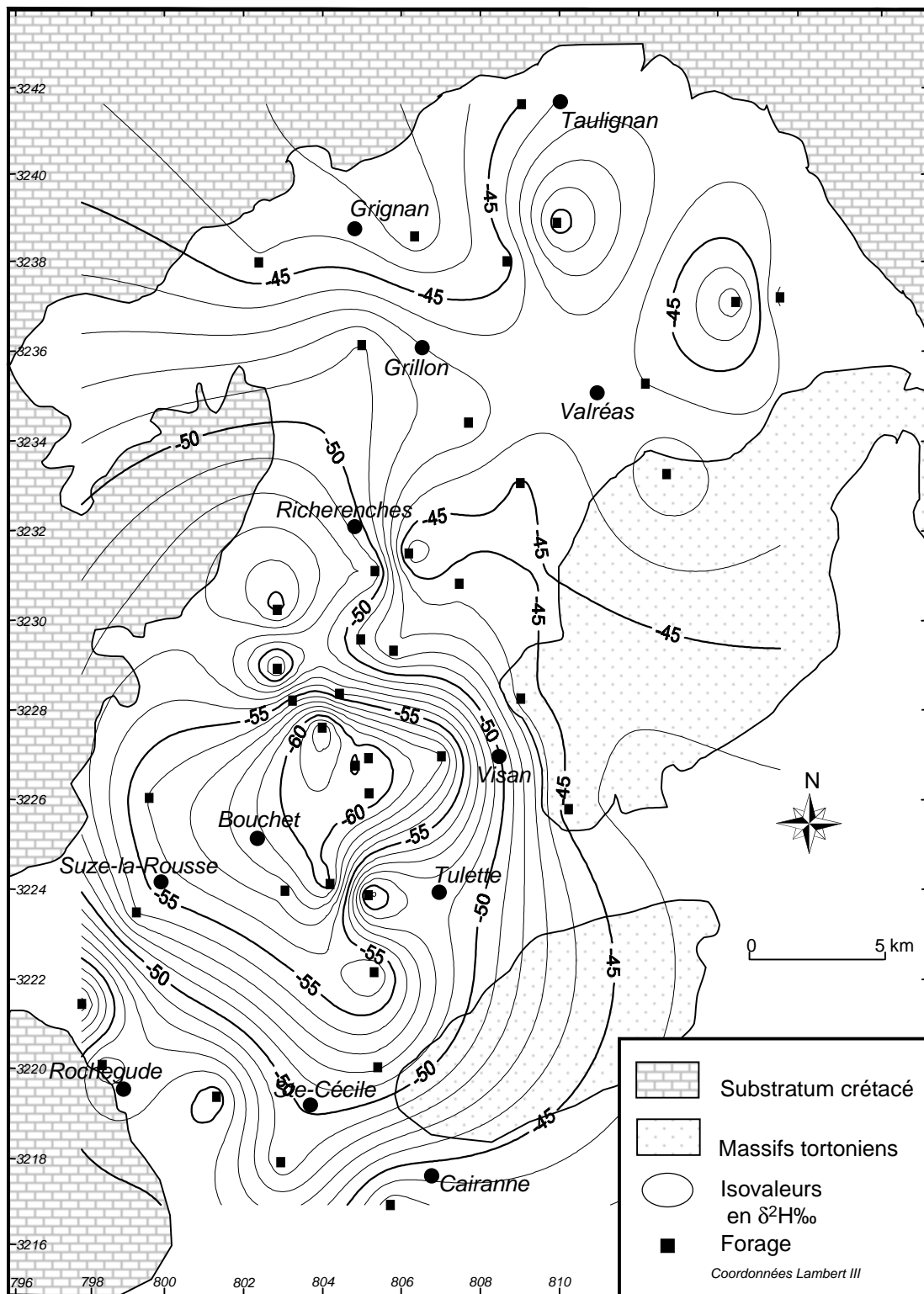
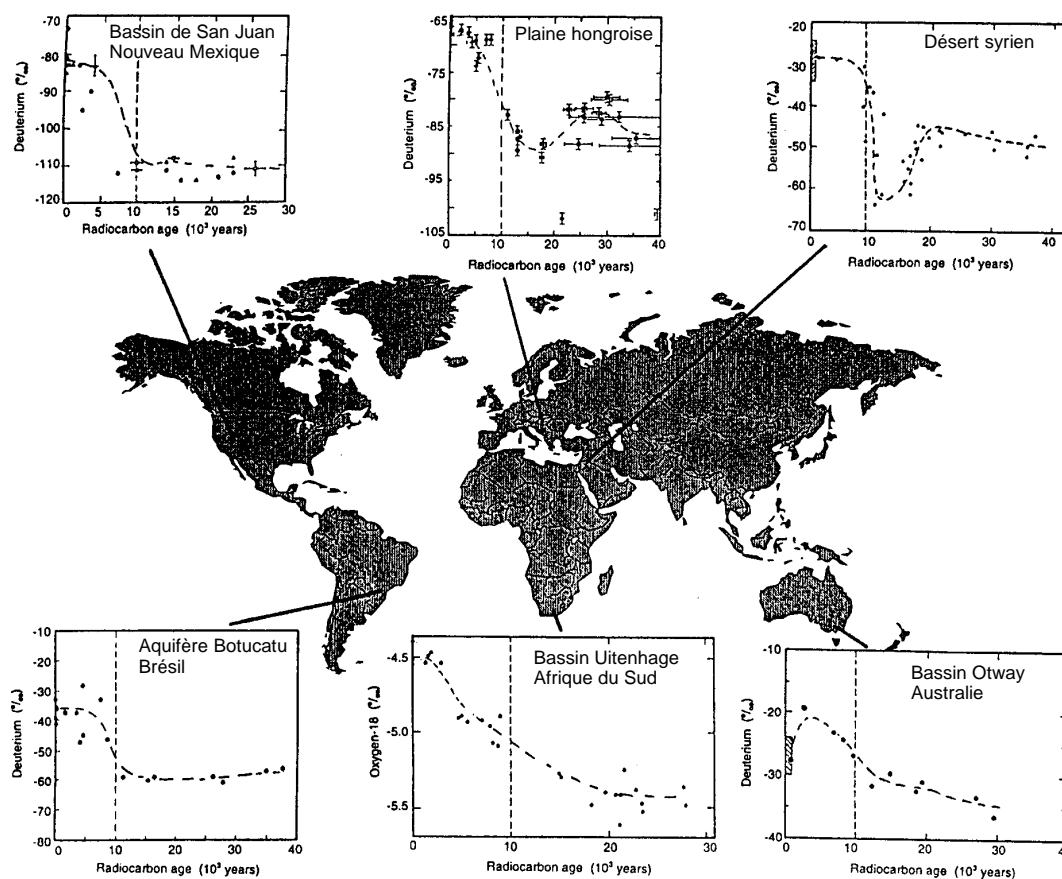


Figure 3.5 : Répartition des teneurs en deutérium des eaux de l'aquifère miocène.

### 3.3. La signature paléoclimatique des eaux anciennes

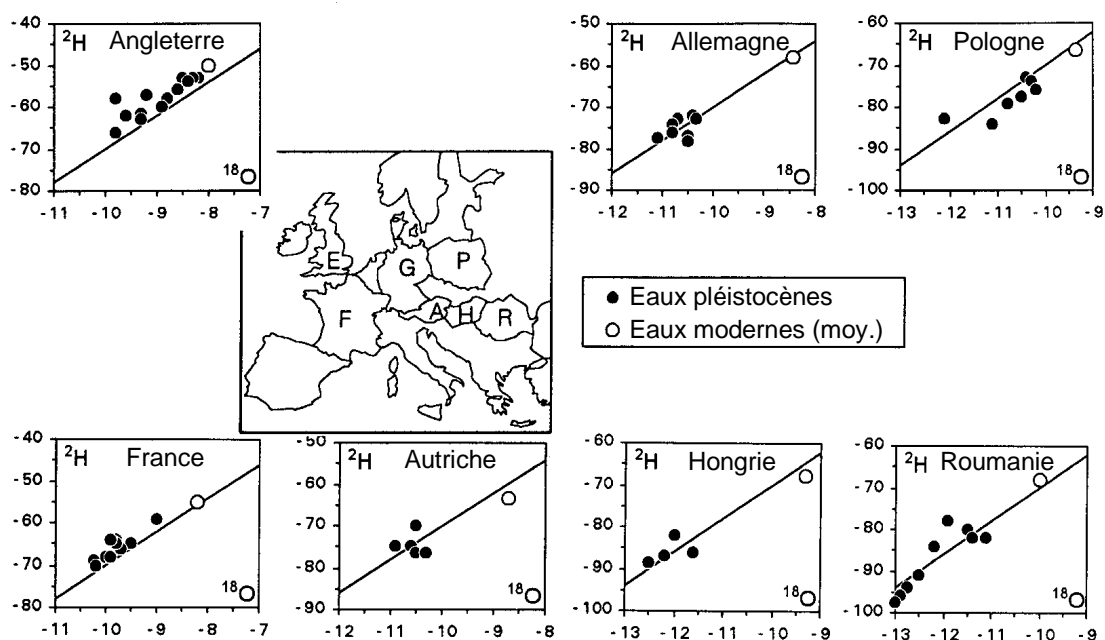
#### 3.3.1. Généralités

Les eaux souterraines, lorsque les conditions géologiques et structurales de l'aquifère s'y prêtent, peuvent constituer de bonnes archives paléoclimatiques permettant ainsi d'explorer les variations climatiques entre la fin du Pléistocène et l'Holocène. La composition isotopique des eaux souterraines reflète en règle générale la composition isotopique pondérée des précipitations affectant la zone de recharge de l'aquifère. Ceci a été démontré pour des contextes climatiques variés dans quasiment toutes les régions du globe. Les variations du contenu isotopique des pluies induites par les modifications climatiques sont ainsi enregistrées par les eaux souterraines.



Nouveau Mexique – PHILLIPS *et al.*, 1986 / Hongrie – STUTE & DEAK, 1989 / Syrie : FERRONSKY *et al.*, 1991 / Brésil – KIMMELMANN *et al.*, 1989 / Afrique du Sud : HEATON *et al.*, 1986 / Australie : LOVE *et al.*, 1994.

Figure 3.6 : Contraste isotopique (deutérium et oxygène-18) enregistré dans différents aquifères entre le Tardiglaciaire et l'Holocène (ROZANSKI, 1997, modifié).



Angleterre – DOWNING *et al.*, 1977 ; DOWNING *et al.*, 1979 ; BATH *et al.*, 1979 ; BATH *et al.*, 1982 ; EVANS *et al.*, 1979 / Allemagne – RUDOLPH *et al.*, 1984 ; GUPTA, 1983 ; SONNTAG *et al.*, 1980 ; FÖRSTEL & HÜTZEN, 1982 / Pologne – GRABCAZAK & ZUBER, 1983 / France – BLAVOUX & OLIVE, 1981 ; BATARD *et al.*, 1982 / Autriche – DAVIS *et al.*, 1968 ; PRZEWLOCKI, 1975 ; ANDREWS *et al.*, 1984 / Hongrie – DEAK, 1979a, 1979b ; DEAK, 1980 / Roumanie – TENU *et al.*, 1981.

Figure 3.7 : Signature isotopique des eaux pléistocènes et des eaux modernes par rapport à la DMM dans quelques aquifères européens (d'après ROZANSKI (1985) in CLARK & FRITZ (1997) modifié).

La transition climatique Tardiglaciaire/Holocène est la plus couramment mise en évidence et ce dans de nombreuses études. Elle se caractérise par un appauvrissement des teneurs en isotopes stables entre 10 000 et 20 000 ans BP qui indique une recharge de l'aquifère sous un climat froid correspondant à la dernière phase glaciaire importante ayant affecté la planète entière. La figure 3.6 illustre l'appauvrissement isotopique observé sur les eaux âgées de plus de 10 000 ans de quelques aquifères. On remarque que la période de transition climatique varie d'une région à l'autre et que l'importance de l'appauvrissement isotopique est elle aussi variable.

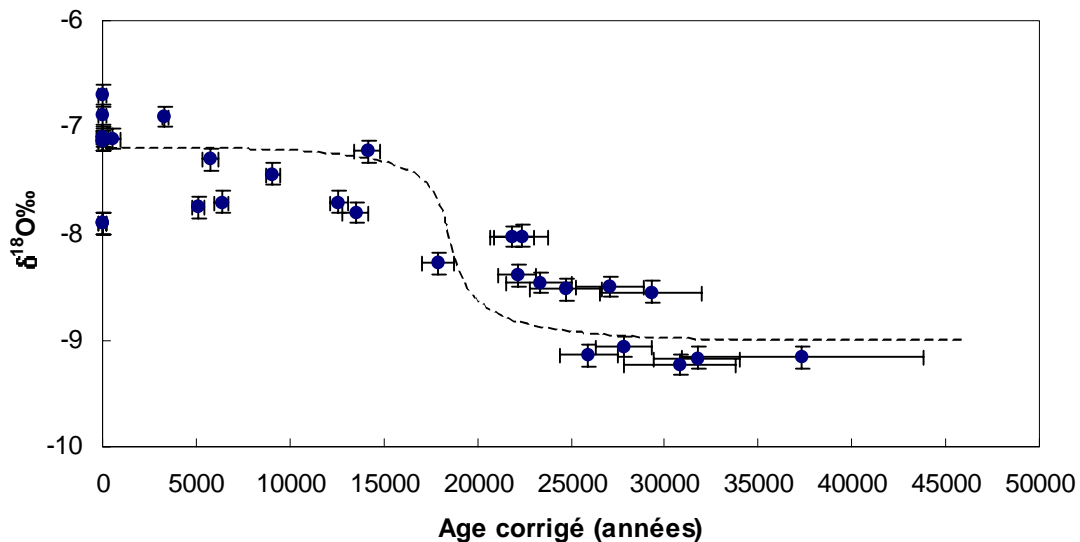
Ainsi, toute teneur en isotopes stables fortement appauvrie par rapport à la teneur isotopique des pluies de la zone de recharge de l'aquifère est un indice suggérant la préservation d'eaux fossiles dans l'aquifère. Ces eaux entrées dans l'aquifère à une époque géologique ancienne, sous des conditions climatiques et morphologiques différentes des conditions actuelles, sont conservées depuis (CASTANY & MARGAT, 1977).

Si plusieurs études ont montré l'existence d'eaux fossiles marquées par un effet paléoclimatique (figure 3.7) en Europe, peu d'entre elles concernent le contexte climatique méditerranéen.

### 3.3.2. Evolution des teneurs en isotopes stables en fonction de l'âge des eaux

L'étude de la composition isotopique des eaux anciennes suppose bien évidemment une estimation fiable de l'âge des eaux. Or, ce dernier paramètre est certainement le plus délicat à appréhender dans le cas des eaux souterraines. Il est nécessaire de garder à l'esprit que les datations au carbone-14 sur les eaux souterraines ne sont que des données semi-quantitatives fournissant une estimation moyenne et approximative du temps de résidence des eaux dans l'aquifère. Ainsi ROZANSKI (1985) suggère que la transition climatique Pléistocène/Holocène enregistrée dans la plupart des eaux souterraines aux alentours de 15 000 à 18 000 ans, reflète en fait la dernière transition climatique ayant affecté l'Europe il y a environ 10 000 ans.

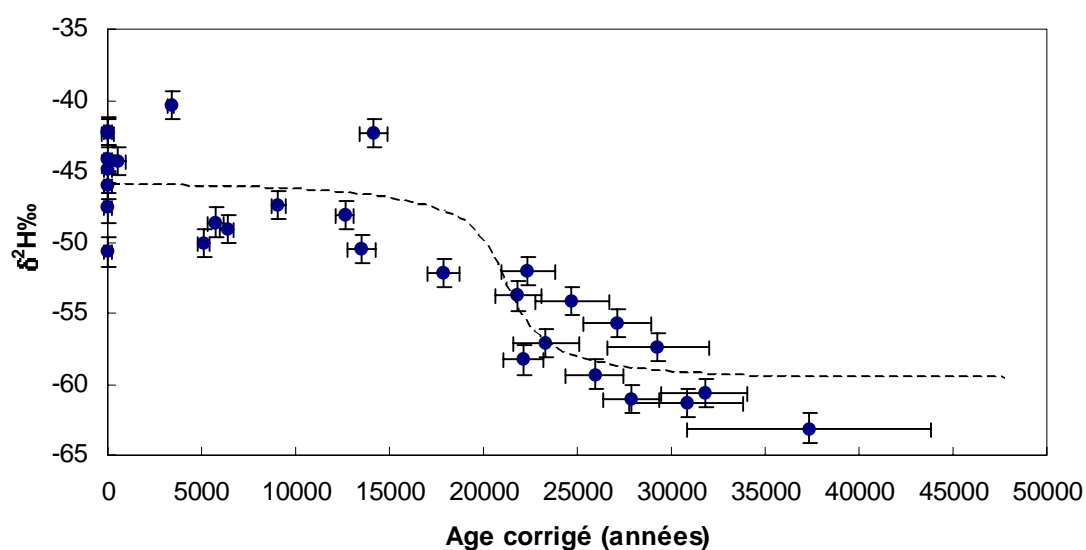
Il est possible d'étudier la paléorecharge de l'aquifère à l'aide de l'oxygène-18 et du deutérium. Cependant ROZANSKI (1985) privilégie l'utilisation du deutérium qui, selon lui, est moins sensible que l'oxygène-18 aux phénomènes liés à l'évaporation. De plus, le deutérium n'est pas affecté par les échanges géothermiques eau-roches susceptibles de modifier le  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux.



Les forages Ri4 et Su8 ne sont pas représentés en raison d'une grande incertitude sur la datation due à un problème d'échantillonnage dans le cas de Su8 et d'analyse dans le cas de Ri4.

Figure 3.8 : Evolution des teneurs en oxygène-18 en fonction de l'âge des eaux, âge corrigé grâce au modèle de FONTES & GARNIER (1979).

Les teneurs en oxygène-18 des eaux de l'aquifère miocène (figure 3.8) montrent une forte évolution au cours du temps. Jusqu'à environ 18 000 ans, les teneurs montrent une relative stabilité et oscillent entre  $-6,7$  et  $-7,9$   $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$  avec une valeur moyenne de  $-7,29 \pm 0,38$   $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$  conforme à la teneur isotopique des pluies affectant la zone d'alimentation de l'aquifère. Après 18 000 ans, on constate un appauvrissement net des teneurs alors comprises entre  $-8,02$  et  $-9,23$   $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$  (moyenne proche de  $-8,65 \pm 0,44$   $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ ). Les 5 forages du hameau du Gibard forment un groupe de points isolés montrant des teneurs très appauvries variant de  $-9,06$  à  $-9,23$   $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$  (moyenne proche de  $-9,15 \pm 0,06$   $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ ).



Les forages Ri4 et Su8 ne sont pas représentés en raison d'une grande incertitude sur la datation due à un problème d'échantillonnage dans le cas de Su8 et d'analyse dans le cas de Ri4.

Figure 3.9 : Evolution des teneurs en deutérium en fonction de l'âge des eaux, âge corrigé grâce au modèle de FONTES & GARNIER (1979).

Les teneurs en deutérium (figure 3.9) montrent la même tendance avec des eaux modernes dont la teneur varie autour de  $-55,55 \pm 3,12$   $\delta^2\text{H}\text{‰}$  (variations de  $-40,3$  à  $-50,7$   $\delta^2\text{H}\text{‰}$ ) ; cette teneur reste stable entre 0 et 15 000-18 000 ans. Après 18 000 ans, on observe un appauvrissement des teneurs allant de  $-52$  à  $-63,1$   $\delta^2\text{H}\text{‰}$  avec une moyenne proche de  $-57,38 \pm 3,64$   $\delta^2\text{H}\text{‰}$ . Là encore les eaux du Gibard sont les plus appauvries avec des teneurs variant autour de  $-61,08 \pm 1,37$   $\delta^2\text{H}\text{‰}$  (de  $-59,3$  à  $-63,1$   $\delta^2\text{H}\text{‰}$ ).

Dans les deux cas la baisse des teneurs se produit de façon excessivement rapide autour de 15 000 à 18 000 ans BP. L'amplitude des variations enregistrées est approximativement de



2  $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$  et de 15  $\delta^2\text{H}\text{‰}$  ; ce qui est conforme à ce qui a été déterminé dans d'autres aquifères français (tableau 3.4).

Région	Formation	Amplitude de variation isotopique entre eaux Pléistocènes et Holocènes		Références
		$\Delta^{18}\text{O}\text{‰}$	$\Delta^2\text{H}\text{‰}$	
Aquitaine	Eocène et Crétacé	2 $\delta$	14 $\delta$	BLAVOUX <i>et al.</i> (1993) CHERY <i>et al.</i> (2000)
Lorraine	Grès du Trias	1 $\delta$	10 $\delta$	BLAVOUX & OLIVE (1981)
Bassin de Paris	Albien et Cénomaniens	2 $\delta$	-	DRAY <i>et al.</i> (1997)
Bassin de Paris	Albien	2 $\delta$	15 $\delta$	RAOULT (1999)

*Tableau 3.4 : Amplitude du contraste isotopique déterminée entre eaux pléistocènes et holocènes dans quelques aquifères français.*

A l'échelle du continent européen, l'amplitude de variation déterminée à Valréas est proche des valeurs citées par ROZANSKI (1985) avec une valeur moyenne de 12  $\delta^2\text{H}\text{‰}$  d'après son étude réunissant des observations sur la France, la Grande-Bretagne, l'Allemagne, l'Autriche, la Hongrie, la Pologne et la Roumanie.

Concernant la localisation précise de la transition climatique, il convient d'être prudent. Comme nous l'avons dit précédemment les datations carbone-14 sont relativement imprécises sur les eaux souterraines et la localisation dans le temps de la phase de transition Pléistocène / Holocène est seulement indicative. Ainsi, dans plusieurs aquifères européens, cette transition a été localisée autour de 10 000 à 15 000 ans BP, ce qui reste une fenêtre assez large. Elle ne correspond cependant pas aux transitions déterminées à partir des carottes polaires qui semblent indiquer une période proche de 10 000 ans BP. ROZANSKI (1985) explique ce phénomène par les processus de mélange et de dispersion dans l'aquifère qui ont tendance à amortir les signaux isotopiques. Ainsi on peut s'interroger sur la préservation du signal par l'aquifère et sur sa qualité. Il est difficile d'apprécier les effets de la dispersion et des divers mélanges intervenant dans l'aquifère sur le signal isotopique car on ne maîtrise en général pas suffisamment les paramètres hydrauliques et hydrodynamiques de l'aquifère. Cependant, DAVIDSON & AIREY (1982) pensent que les phénomènes de dilution sont négligeables jusqu'à environ 10 000 ans mais qu'après ils peuvent intervenir et modifier l'enregistrement paléoclimatique des eaux dans des proportions faibles.

La localisation précise de la transition Tardiglaciaire/Holocène en domaine méditerranéen a été étudiée par diverses techniques. Les tentatives les plus nombreuses ont été par le biais

de la palynologie (GUIOT *et al.*, 1989 ; GUIOT *et al.*, 1993 ; DIGERFELDT *et al.* , 2000) mais aussi par l'étude des dépôts varvés en Italie (ZOLITSCHKA & NEGENDANK, 1996) ou en Méditerranée orientale (ABED & YAGHAN, 2000). Toutes ces études semblent indiquer une transition concordante située aux alentours de 15 000-18 000 ans BP. Ceci corrobore tout à fait nos résultats qui montrent toutefois une transition un peu plus tardive vers 18 à 20 000 ans BP.

### 3.3.3. La relation $^{18}\text{O}/^2\text{H}$ dans les eaux du bassin de Valréas

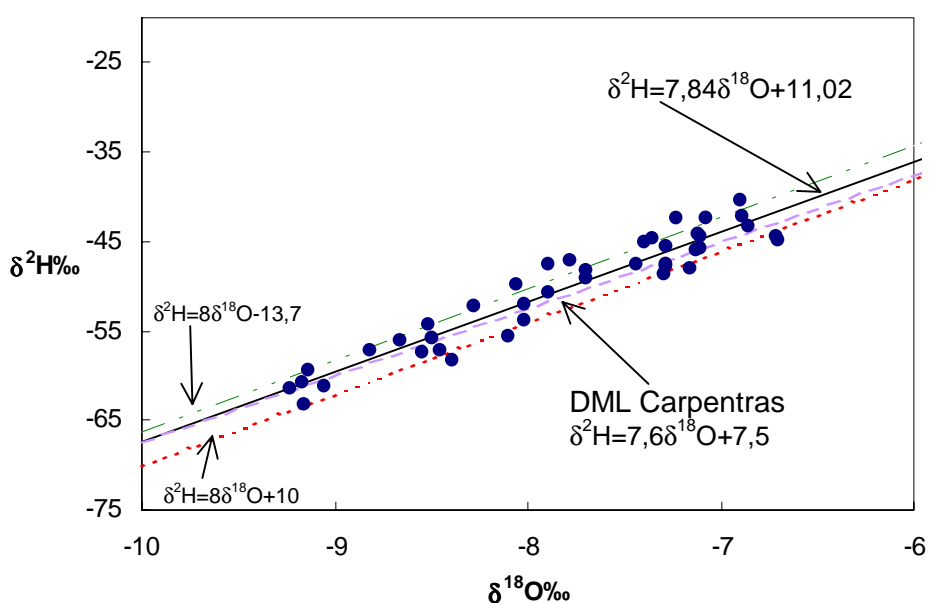


Figure 3.10 : Diagramme  $^{18}\text{O}/^2\text{H}$  et positions des eaux de l'aquifère miocène par rapport aux droites météoriques mondiale (DMM), régionale (Méditerranée Occidentale) et locale (Carpentras).

Les eaux de l'aquifère miocène se situent toutes proches de la droite météorique mondiale (figure 3.10), que l'on considère les eaux anciennes ou les eaux modernes. L'équation de la droite de régression est donnée par la relation :

$$\delta^2\text{H} = 7,84\delta^{18}\text{O} + 11,02$$

Le nuage de points se trouve également tout près, de part et d'autre de la droite météorique locale de Carpentras d'équation :

$$\delta^2\text{H} = 7,5\delta^{18}\text{O} + 7,5$$

Nous avons également reporté sur la figure 3.10 la droite météorique définie pour la Méditerranée Occidentale :

$$\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 13,7$$

Nous remarquons que la majorité des points se trouvent entre la droite météorique mondiale et la droite météorique de la Méditerranée occidentale, c'est à dire en position intermédiaire entre influences océanique Atlantique ( $d=10\text{‰}$ ) et méditerranéenne ( $d=13,7\text{‰}$ ).

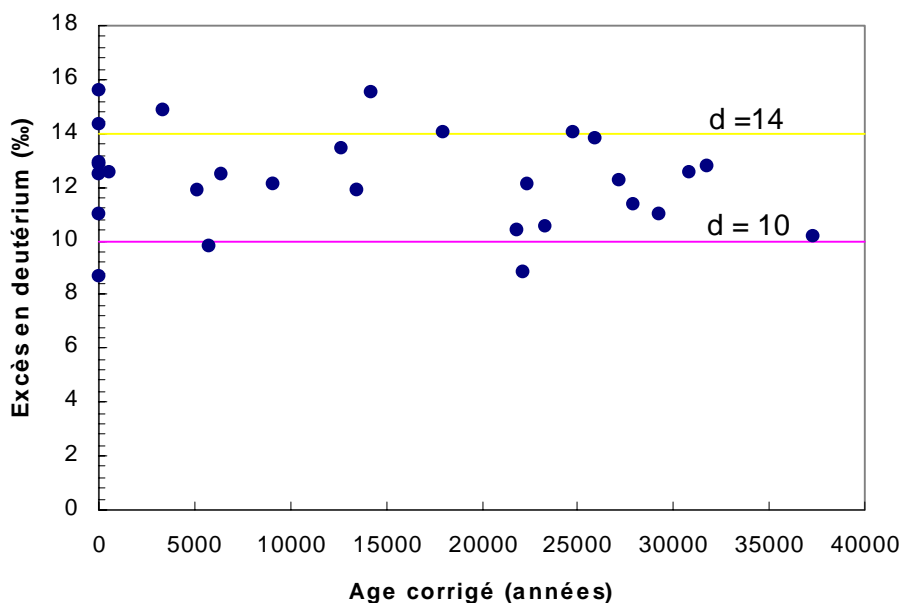


Figure 3.11 : Evolution dans le temps de l'excès en deutérium.

Lorsque l'on étudie l'évolution de l'excès en deutérium en fonction de l'âge des eaux, on constate que 85% des échantillons présentent un excès en deutérium compris entre 10‰ et 14‰. De plus, aucune évolution de ce paramètre n'est décelable. Ceci tend à suggérer une certaine constance dans l'humidité des masses d'air à l'origine des pluies sur la région de Valréas. Il est donc possible d'estimer que les circulations atmosphériques dans cette région n'ont pas véritablement évolué entre le Pléistocène et l'Holocène.

La carte de l'excès en deutérium (figure 3.12) confirme qu'il est difficile de discerner une organisation spatiale quelconque notamment entre les eaux de la zone d'alimentation et les eaux captives anciennes.

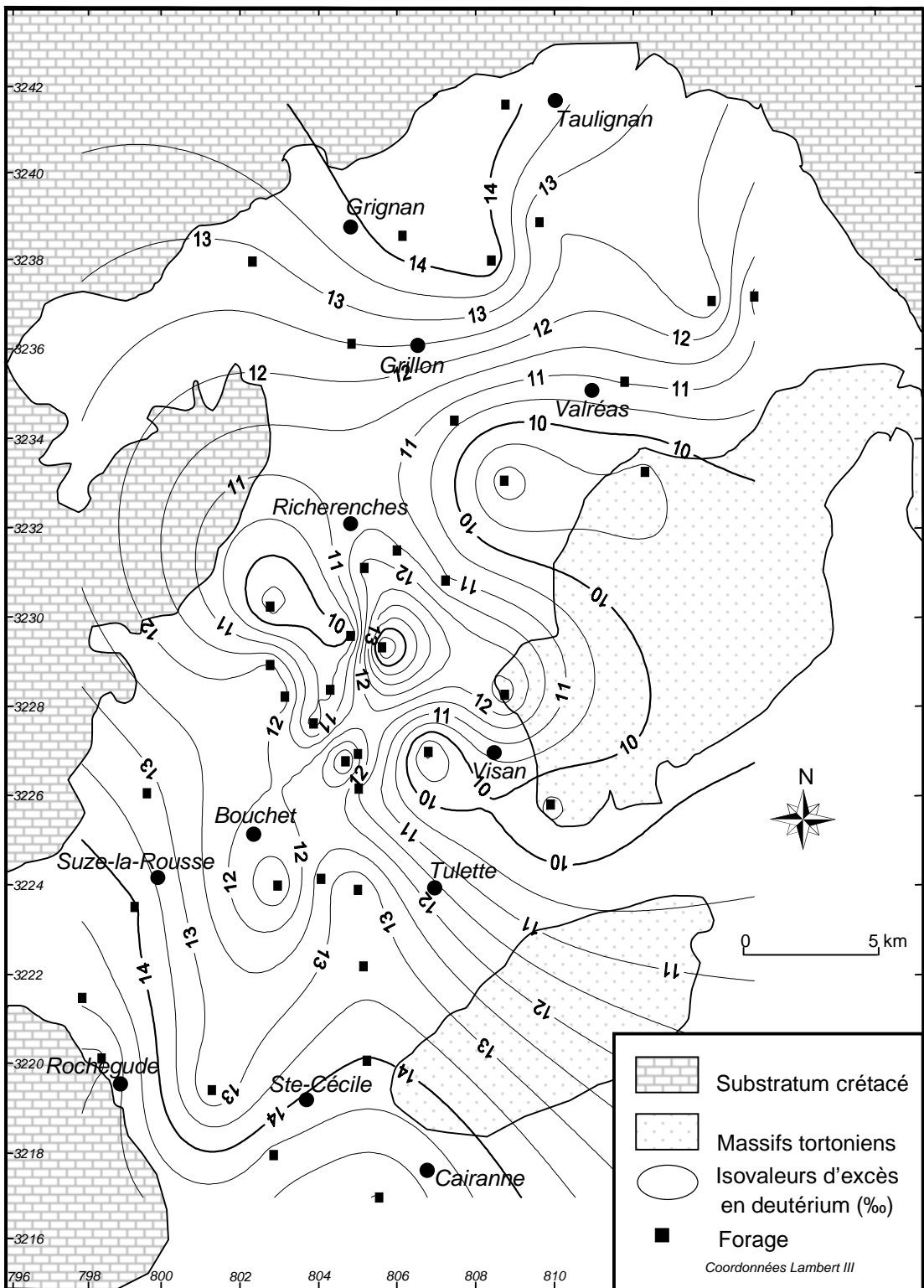


Figure 3.12 : L'excès en deutérium des eaux de l'aquifère miocène.

### 3.4. Identité des circulations atmosphériques au Pléistocène

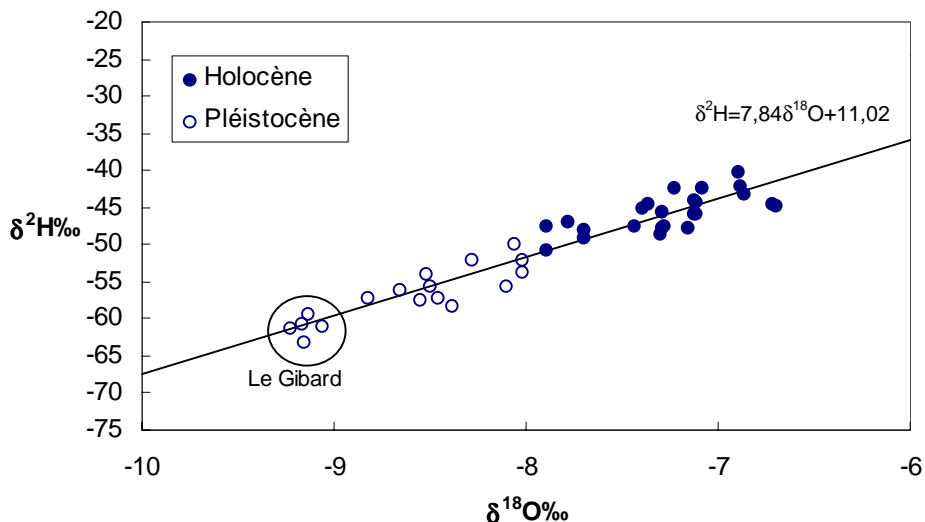


Figure 3.13 : Diagramme  $^{18}\text{O}/^2\text{H}$  indiquant la répartition des eaux pléistocènes et holocènes.

L'appauvrissement des teneurs des eaux anciennes du bassin de Valréas se traduit par un déplacement le long d'une même droite caractérisant la relation  $^{18}\text{O}/^2\text{H}$ . On parvient ainsi à individualiser et à caractériser le paléo-signal d'entrée de l'aquifère, révélateur des conditions météorologiques et climatiques qui prévalaient lors de la recharge. Cependant, l'appauvrissement isotopique enregistré par les eaux ne s'accompagne pas d'une modification de l'excès en deutérium. Ceci tend à indiquer une relative constance de l'humidité atmosphérique des zones génératrices de masses d'air (Atlantique et Méditerranée).

De telles observations on déjà été faites dans des régions très variées du globe comme dans le grand bassin artésien australien (AIREY *et al.*, 1978) et en Russie (FERRONSKY *et al.*, 1983). Elles indiquent une constance de l'excès en deutérium entre le Pléistocène et l'Holocène. Cette tendance est confirmée par l'étude des calottes glaciaires qui globalement indiquent des valeurs de  $d$  proches de 12‰ quelle que soit la période considérée (JOUZEL *et al.*, 1982). Il convient de noter cependant l'excès en deutérium relativement faible des eaux pléistocènes par rapport aux eaux holocènes en Afrique du Nord, qui suggère que ce phénomène n'est pas valable à l'échelle de la planète.

Ceci vient s'ajouter aux observation faites par ROZANSKI (1985) ainsi qu'aux travaux récents de DARLING *et al.* (1997) sur les principaux aquifères britanniques. Les résultats de la palynologie tendent à montrer les mêmes résultats (ALLEN *et al.*, 1999).

### 3.5. Conclusions

L'étude des isotopes stables de la molécule d'eau nous a permis de mettre en évidence un fort contraste entre aquifère libre et aquifère captif sous couverture pliocène. Ceci confirme les conclusions issues de l'étude des isotopes du carbone. La recharge s'effectue dans la partie Nord du bassin, là où les dépôts miocènes sont à l'affleurement. Les eaux de ce secteur présentent une signature isotopique comparable à celle des pluies actuelles dans la région. Par contre les eaux de l'aquifère captif montrent un fort appauvrissement révélateur d'un marquage paléoclimatique des eaux. Ces eaux, déterminées comme anciennes par les datations au carbone-14, se sont infiltrées lors de la dernière phase glaciaire il y a plus de 20 000 ans. L'étude de la relation  $^{18}\text{O}/^2\text{H}$  souligne la particularité des circulations atmosphériques régionales, sous influence mixte atlantique et méditerranéenne. L'excès en deutérium calculé à partir des eaux anciennes suggère la persistance de ce schéma depuis le Pléistocène.

Les eaux souterraines de l'aquifère miocène de Valréas s'avèrent donc être une archive paléoclimatique de premier plan pour étudier les paléoprécipitations marquant la transition climatique Pléistocène/Holocène et donc la variabilité du climat méditerranéen.

**CHAPITRE 4**  
**LES GAZ RARES DISSOUS DANS LES EAUX**  
**SOUTERRAINES**

## Chapitre 4

### Les gaz rares dissous dans les eaux souterraines

La présence d'eaux anciennes dans l'aquifère nous a incité à étudier plus précisément les conditions climatiques prévalant au Pléistocène dans la région, lors de la recharge de l'aquifère miocène.

L'étude des isotopes stables nous a permis préalablement de déterminer un appauvrissement isotopique indiquant une modification climatique. Les datations au carbone-14 ont été utilisées pour situer cette transition climatique dans le temps. L'étape suivante consiste à évaluer l'amplitude de la variation thermique survenue lors de la transition du Tardiglaciaire à l'Holocène. Ceci est possible grâce à l'étude des concentrations en gaz rares dissous dans les eaux souterraines. Ces derniers sont étudiés de façon intense depuis environ 20 ans en raison des informations climatiques précises qu'ils sont en mesure de fournir. Il est en effet possible de déduire des concentrations en gaz la température moyenne au sol au moment de la recharge de l'aquifère.

Enfin, une étude plus détaillée des concentrations en gaz hélium met en évidence les potentialités de ce traceur en tant qu'indicateur du temps de séjour des eaux dans l'aquifère.



## 4.1. Rappels sur les principes d'utilisation

Les gaz rares, encore dénommés gaz inertes (hélium, néon, argon, krypton et xénon) sont présents en petites quantités dans l'atmosphère (tableau 4.1 et 4.2). Leur structure électronique particulière (dernière couche électronique complète) leur interdit d'interagir avec d'autres éléments. Ils constituent de bons traceurs en hydrogéologie en raison des propriétés suivantes (MAZOR, 1997) :

- ils ne participent à aucune réaction chimique ou processus biologique ;
- leur concentration atmosphérique en un point donné peut être estimée à partir de la température et de l'altitude ;
- les gaz rares sont au nombre de 5, ce qui offre la possibilité d'une comparaison des résultats pour chaque élément.

Élément	He	Ne	Ar	Kr	Xe
Abondance (ppm)	5,24	18,18	9340	1,14	0,086

Tableau 4.1 : Abondance naturelle des gaz rares dans l'atmosphère (air sec) (MAZOR, 1997).

Éléments	He		Ne			Ar		
	Isotopes	3	4	20	21	22	37	38
%	0,00014	100	90,51	0,277	9,22	0,337	0,063	99,60

Éléments	Kr					Xe						
	Isotopes	80	82	83	84	86	128	129	130	131	132	134
%	2,25	11,6	11,5	57,0	17,3	1,91	26,4	4,1	21,2	26,9	10,4	8,9

Tableau 4.2 : Abondance isotopique des différents gaz rares atmosphériques (MAZOR, 1997).

## 4.2. Les gaz rares et leur dissolution dans les eaux souterraines

La concentration en gaz rares dissous dans l'eau est influencée par différents processus :

- la dissolution des gaz atmosphériques selon la loi de Henry ;
- la dissolution de fines bulles d'air piégées dans l'eau ;
- la production in situ dans le réservoir (gaz rares d'origine non atmosphérique).

Afin de déterminer les paléotempératures de recharge, il faut parvenir à séparer et quantifier ces différentes origines.

La concentration en gaz rares de l'atmosphère est constante, homogène et connue (tableau 4.1). La solubilité de ces éléments est exprimée en  $\text{cm}^3$  cube de gaz dans les conditions standards (« Standard Temperature and Pressure »,  $0^\circ\text{C}$  et 1 atmosphère) par rapport à un centimètre cube d'eau, c'est-à-dire un gramme d'eau ( $\text{ccSTP/cc} \approx \text{cm}^3\text{STP/g}$ ).

La dissolution des gaz rares dans l'eau dépend de la solubilité de l'élément considéré qui est elle-même dépendante de la température (figure 4.1), de la salinité de la solution (souvent négligeable dans les eaux souterraines) et de la pression partielle dans l'atmosphère.

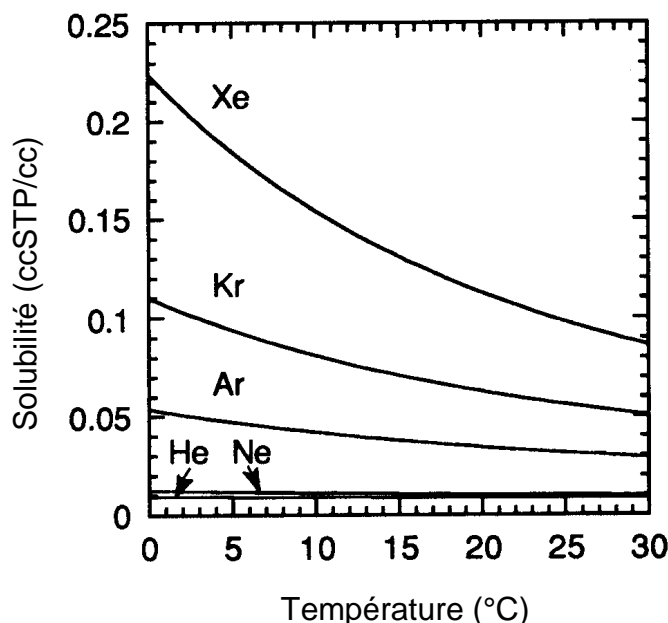


Figure 4.1 : Variation de la solubilité des gaz rares (coefficient de Bunsen) dans l'eau distillée en fonction de la température (WEISS, 1970, 1971 ; CLEVER, 1979 ; in STUTE & SCHLOSSER, 1993).

#### 4.2.1. Dissolution à l'équilibre

Au cours de la recharge de l'aquifère, les eaux s'infiltrent et traversent la zone non saturée. Il se produit alors un échange constant de gaz entre l'eau et l'air du sol. La dernière équilibration se produit juste avant l'arrivée des eaux dans la zone saturée. La concentration en gaz rares ( $C_x$ ) suit alors la loi de Henry (STUTE & SCHLOSSER, 2000) :

$$C_x = \beta(T, S) \frac{P_x}{P_0}$$

avec :  $P_0 = 101,325$  kPa ;  $\beta$  = coefficient de Bunsen ; T = température ; S : salinité.

$P_x$  = pression partielle du gaz considéré.

$P_x$  dépend étroitement de l'altitude, de l'épaisseur de la zone non saturée, de la pression partielle des principaux gaz atmosphériques ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ) et de l'humidité relative.

La pression atmosphérique diminue quant à elle avec l'altitude H en mètres (STUTE & SCHLOSSER, 2000) :

$$P = P_0 \left( \frac{288,15}{288,15 - 0,0065H} \right)^{-5,255877}$$

#### 4.2.2. Formation de l'air en excès ou « excess air »

La concentration en gaz rares des eaux souterraines dépasse souvent les teneurs déterminées grâce aux constantes thermodépendantes régissant la dissolution. Il faut alors envisager un second processus expliquant de telles concentrations dans les eaux.

Le second processus influençant de façon majeure la teneur en gaz rares dissous dans l'eau est la formation d'« excess air » (HERZBERG & MAZOR, 1979 ; HEATON & VOGEL, 1981 ; WILSON & MCNEIL, 1997), ou air en excès, due à la dissolution de fines bulles d'air piégées par les eaux souterraines lors des variations de niveau piézométrique (figure 4.2). La plupart des études précédentes ont supposé que la répartition des gaz rares composant l'« excess air » était identique à celle de l'atmosphère. Néanmoins, un fractionnement peut apparaître comme nous le verrons au paragraphe 4.4.

Etant donné que la solubilité d'un gaz rare augmente avec sa masse atomique, l'hélium et le néon présentent la plus grande sensibilité à la formation d'« excess air », contrairement au xénon dont la température à l'équilibre gouverne principalement la dissolution (figure 4.3).

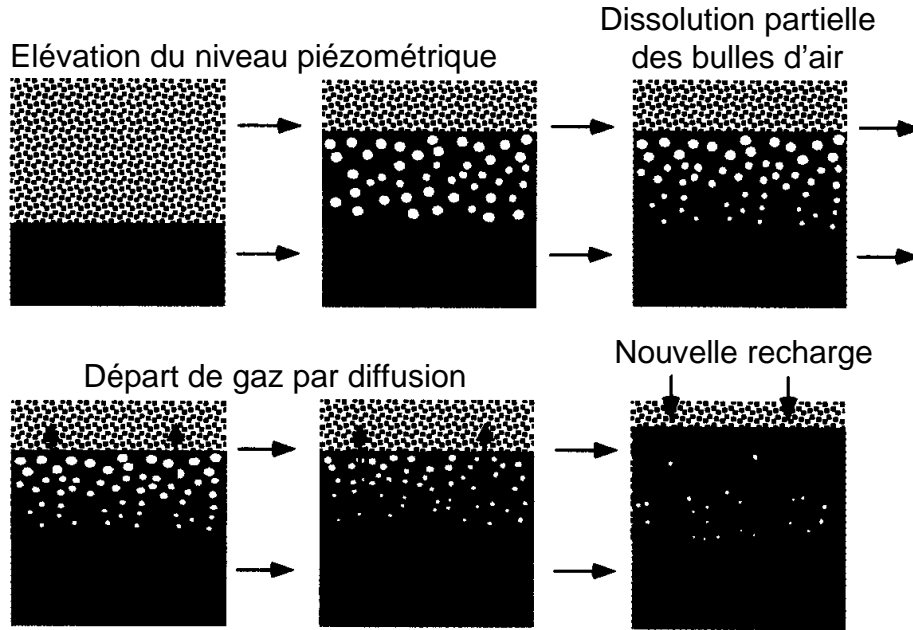


Figure 4.2 : Formation de l'« excess air ». Si la dissolution des bulles d'air est complète, il n'y a pas de fractionnement associé. Par contre, une dissolution partielle ou une diffusion de gaz occasionnera un fractionnement en faveur des gaz les plus lourds (STUTE & SCHLOSSER, 2000, modifié).

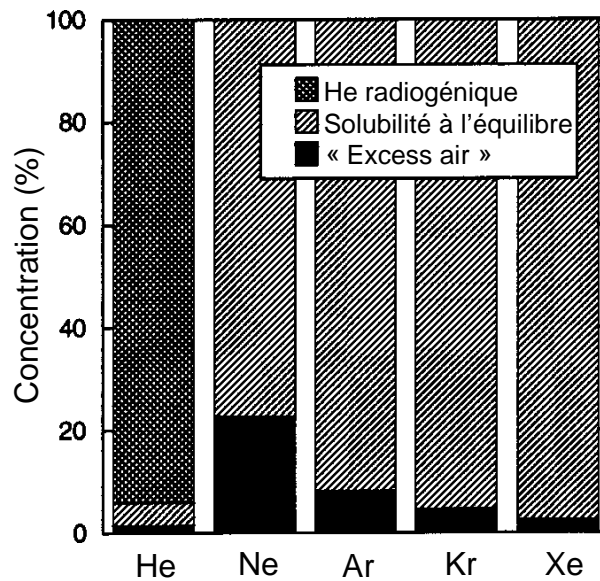


Figure 4.3 : Origine des différents gaz rares dans un échantillon d'eau souterraine (STUTE & SCHLOSSER, 2000, modifié).

#### 4.4.3. Les gaz rares d'origine non atmosphérique

Les eaux souterraines, lors de leur parcours dans le réservoir aquifère, peuvent se charger en gaz rares d'origine non-atmosphérique. Ces gaz rares sont en général des sous-produits de la désintégration d'isotopes radioactifs ou sont originaires du manteau terrestre. La source la plus importante provient de la désintégration ( $\alpha$ ) de la série Uranium/Thorium en  $^4\text{He}$ . On peut également citer la réaction nucléaire  $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$  suivie de la désintégration du  $^3\text{H}$  en  $^3\text{He}$ , et la désintégration du  $^{40}\text{K}$  en  $^{40}\text{Ar}$ . L'hélium-3 et l'hélium-4 sont les deux gaz majoritairement produits par le manteau et la croûte terrestre (OZIMA & PODOSEK, 1983). Le néon, le krypton et le xénon peuvent aussi être d'origine radioactive, mais ne sont que rarement observés (LEHMANN et al., 1993). L'hélium est donc un gaz principalement d'origine radiogénique, dont il est difficile d'estimer la part d'origine atmosphérique dans les eaux souterraines. Ainsi, étant donné la faible thermodépendance des concentrations en hélium, ce gaz ne peut être utilisé pour calculer des températures de recharge.

### **4.3. Eaux souterraines et enregistrement des paramètres climatiques**

Dès leur arrivée dans la zone saturée de l'aquifère, les eaux souterraines se trouvent isolées de l'atmosphère ; elles transportent alors, sous forme dissoute, les caractéristiques climatiques qui prévalaient lors de l'infiltration. De nombreux processus de mélange peuvent perturber la conservation du signal. On peut distinguer la macrodispersion, concernant les processus d'homogénéisation à l'intérieur de l'aquifère, et la megadispersion occasionnée par les mélanges se produisant entre aquifères différents. Avant de procéder à l'analyse des teneurs en gaz rares, il est souvent nécessaire de porter attention à l'influence potentielle de ces phénomènes sur l'enregistrement. Plusieurs études ont démontré que les phénomènes de diffusion ne masquaient pas l'enregistrement de la dernière transition climatique (DAVIDSON & AIREY, 1982 ; DOMENICO & SCHWARTZ, 1990 ; STUTE & SCHLOSSER, 1993).

Concernant la megadispersion, une attention particulière doit être portée aux indicateurs de mélange entre eaux récentes et eaux anciennes. Le tritium permet, par exemple, de détecter immédiatement une composante récente dans l'eau d'un forage (MAZOR, 1997).

## 4.4. Reconstitution des paléotempératures de recharge

Comme nous l'avons vu plus haut, les gaz rares dissous dans les eaux souterraines ont trois origines potentielles :

- la dissolution des gaz rares atmosphériques dans l'eau ;
- l'air en excès contenu dans les bulles d'air ;
- la désintégration des isotopes radioactifs.

La troisième origine est prépondérante pour l'hélium et peut être utilisée pour la datation des eaux et nous y reviendrons en fin de chapitre. La seconde origine demeure donc la plus délicate à apprécier, et il reste beaucoup d'inconnues quant à son origine et sa composition. Plusieurs modèles conceptuels, décrivant l'origine et la composition de l'air en excès ont été utilisés pour séparer les deux premières origines :

- non considération de l'air en excès (OANA, 1957 ; SUGUSAKI, 1961 ; MAZOR, 1972) ;
- supposition que la composition de l'air en excès est identique à la composition de l'atmosphère (HEATON & VOGEL, 1981 ; ANDREWS & LEE, 1979 ; RUDOLPH *et al.*, 1984) ;
- fractionnement de l'air en excès par diffusion partielle (STUTE *et al.*, 1995) ;
- fractionnement de l'air en excès par dissolution partielle des bulles d'air piégées en système clos (AESCHBACH-HERTIG *et al.*, 2000).

La première solution proposée est très simplificatrice, car il est maintenant prouvé que la plupart des eaux souterraines montre la présence d'air en excès. La seconde proposition a été utilisée avec succès dans plusieurs études et a fourni des estimations fiables. Cependant de nombreuses études détaillées ont également établi l'existence d'un fractionnement de l'air en excès (STUTE *et al.*, 1995 ; BALLENTINE & HALL, 1999 ; AESCHBACH-HERTIG *et al.*, 1999 ; AESCHBACH-HERTIG *et al.*, 2000).

Le premier modèle de calcul moderne a été proposé par STUTE *et al.* (1995). Celui-ci explique le fractionnement de l'« excess air » par un phénomène de re-équilibration partielle engendrée par diffusion de l'« excess air » initialement piégé. Ceci peut être formulé de la façon suivante :

$$C_i = C_i^*(T, S, P) + A \cdot z_i \cdot e^{-F \frac{D_i}{D_{Ne}}} \quad (i = \text{He, Ne, Ar, Kr, Xe})$$

avec :  $C_i^*(T, S, P)$  = concentration résultant de la solubilité à l'équilibre ( $\text{cm}^3\text{STP/g}$ )  
 $T$  = température ( $^{\circ}\text{C}$ ) ;  $S$  : salinité ( $\text{g/kg}$ ) ;  $P$  = pression atmosphérique totale ( $\text{atm}$ )  
 $A$  = volume initial d'« excess air » ( $\text{cm}^3\text{STP/g}$ )  
 $z_i$  = pourcentage du volume du gaz  $i$  dans l'air sec ;  
 $F$  = facteur de fractionnement exprimant le degré de ré-équilibration ;  
 $D_i$  = coefficient de diffusion moléculaire ( $\text{m}^2/\text{s}$ ).

Bien que ce modèle améliore grandement l'interprétation de plusieurs séries de données, il ne rend cependant pas compte de tous les phénomènes observés et une nouvelle approche plus réaliste a été proposée par AESCHBACH-HERTIG et al. (2000). Il considère que le fractionnement résulte d'une dissolution partielle des bulles d'air, suivie d'une équilibration entre l'eau et les bulles d'air persistantes en système clos.

Selon la loi de Henry, à l'équilibre, la concentration du gaz  $i$  dans la solution est proportionnelle à sa pression partielle  $p_i$ .

$$p_i = H_i(T, S)C_i \quad (1)$$

avec :  $H_i(T, S)$  = coefficient de Henry dépendant de la température  $T$  et de la salinité  $S$ .

Considérons un système clos comportant un volume d'eau  $V_w$  et un volume d'air piégé  $V_g^0$  sous une pression totale constante  $P_g = P + P_h$ .

$P$  représente la pression atmosphérique et  $P_h$ , la pression hydrostatique.

Au stade initial, la concentration en gaz dissous est en équilibre avec l'atmosphère :

$$C_i^*(T, S, P) = \frac{p_i^{atm}}{H_i(T, S)} = \frac{(P - e(T))z_i}{H_i(T, S)} \quad (2)$$

avec :  $e(T)$  = pression de vapeur saturante.  
 $z_i$  = pourcentage du volume du gaz  $i$  dans l'air sec.

Le volume, dans les conditions standards de température et de pression d'air sec piégé par unité de masse d'eau, est donné par la formule suivante :

$$A_e = \frac{V_g^0}{\rho(T,S)V_w} \frac{(P_g - e(T))}{P_0} \quad (3)$$

avec :  $\rho(T,S)$  = densité de l'eau

$P_0$  = pression standard (1 atm)

Au stade final, après dissolution des gaz atmosphériques à l'équilibre dans la solution, un volume de gaz  $V_g$  persiste dans la solution. En système clos, la quantité totale de gaz est conservée, c'est-à-dire que le nombre de moles de gaz dans la phase gazeuse et dans la phase liquide reste le même entre le stade initial et le stade final :

$$n_{i,w}^0 + n_{i,g}^0 = n_{i,w} + n_{i,g} \quad (4)$$

En combinant les équations 1, 2 et 3 puis en les insérant dans l'équation 4 en utilisant la loi des gaz parfaits, nous obtenons :

$$C_i = (C_i^* + A_e z_i) \left( 1 + \frac{V_g(P-e)z_i}{V_w P_0 C_i^*} \right)^{-1} \quad (5)$$

avec :  $C_i^* = C_i^*(T,S,P)$  correspondant aux concentrations à l'équilibre avec l'air selon l'équation (2).

En définissant :  $v = V_g^0 / V_g$  : rapport entre le volume de gaz après dissolution partielle et équilibration et le volume de gaz initial ;

$q = (P_g - e) / (P - e)$  : rapport entre la pression du gaz dans l'air piégé et celle de l'atmosphère ;

$$F = v/q.$$

On obtient l'équation finale suivante :

$$C_i(T,S,P,A_e,F) = C_i^*(T,S,P) + \frac{(1-F)A_e z_i}{1 + FA_e z_i / C_i^*} = C_i^*(T,S,P) \cdot \frac{1 + A_e z_i / C_i^*}{1 + FA_e z_i / C_i^*}$$



Les deux équations précédentes utilisables pour chacun des 5 gaz rares ne sont pas linéaires, elles comportent 5 inconnues : T, S, P, A, et F. Les concentrations en hélium, sont en grande partie dues à la production radiogénique dans le réservoir aquifère et l'on ne peut pas, dans l'absolu, utiliser ce paramètre pour déduire des paléotempératures. Au final, nous obtenons donc un système de 4 équations à 5 inconnues. De façon générale, P et S sont bien connus ( $S \approx 0$  pour les eaux douces, P est calculé à partir de l'altitude de la zone de recharge), il ne reste donc que T, A et F ( $F = 0$  si on suppose un fractionnement nul) à estimer.

Plusieurs méthodes ont été développées pour calculer les températures de recharge (paramètre T) à partir des concentrations en gaz rares :

- les méthodes graphiques (HEATON & VOGEL, 1981) ;
- les méthodes itératives (ANDREWS & LEE, 1979 ; RUDOLPH et al., 1984 ; STUTE et al., 1995) ;
- les méthodes inverses (BALLENTINE & HALL, 1999 ; AESCHBACH-HERTIG et al., 1999).

Les deux premières méthodes sont basées sur l'idée de corriger les concentrations mesurées de la contribution de l'air en excès. Les méthodes graphiques sont employées pour les cas simples ( $F = 0$ ), et utilisent seulement deux gaz rares. Les méthodes itératives sont variées et chaque concentration en gaz rares est convertie en température de recharge. Dans le cas des méthodes inverses, les trois paramètres T, A et F sont variables et l'on cherche à optimiser l'ajustement entre concentrations mesurées et calculées. C'est la méthode la plus rigoureuse d'un point de vue mathématique, elle permet de quantifier la qualité de l'ajustement entre modèle et données et d'estimer l'erreur sur chaque paramètre. Comme l'incertitude sur les concentrations mesurées est connue, la qualité de l'ajustement entre valeur mesurée et calculée proposé par le modèle peut être contrôlée grâce à un test de  $\chi^2$ . Le  $\chi^2$  représente la somme des écarts au carré entre concentrations mesurées et calculées, pondérées par l'erreur expérimentale. La valeur minimum du  $\chi^2$  attendue correspond au degré de liberté  $\nu$  qui lui même représente la différence entre le nombre de concentrations mesurées  $n$  (4 ou 5) et le nombre de paramètres inconnus  $m$  (1 à 3). La probabilité  $p$  que la valeur du test  $\chi^2$  soit plus élevée qu'une valeur donnée, peut être déterminée à partir d'une loi de distribution du  $\chi^2$ . Lorsque les probabilités déterminées sont trop basses, la proposition du modèle doit être rejetée.

Afin d'estimer l'incertitude sur les paramètres proposés par le modèle, en particulier les paléotempératures, on étudie la propagation de l'erreur expérimentale sur les concentrations par le biais d'une procédure inverse de type Monte Carlo.

Ces calculs sont réalisés automatiquement grâce au programme « NOBLEGAS » couplé au logiciel MATLAB (le programme « NOBLEGAS » peut être téléchargé à l'adresse suivante : [http://www.eawag.ch/research\\_e/w+t/UI/noblegasmethod.html](http://www.eawag.ch/research_e/w+t/UI/noblegasmethod.html)).

## 4.5. Echantillonnage

Le dosage des gaz rares a été réalisé sur une sélection de 25 forages répartis du Nord au Sud du bassin, de façon à prélever des eaux holocènes et pléistocènes (figure 4.4). L'échantillonnage a été réalisé du 20 au 23 septembre 1999.

Les précautions à prendre lors du prélèvement sont nombreuses afin de ne pas contaminer l'échantillon.

### 4.5.1. Prise et conservation des échantillons

Les échantillons sont prélevés dans des tubes en cuivre (environ 1 m de longueur et 7,7 mm de diamètre interne) fixés sur des supports en aluminium (BEYERLE *et al.*, 2000). A l'extrémité de chaque tube est fixée une pince en acier qui peut être serrée, à l'aide d'une vis centrale, jusqu'à obturer le tube.

### 4.5.2. Précautions lors du prélèvement

Préalablement au prélèvement, le forage doit être en fonctionnement depuis un délai suffisant pour renouveler complètement la colonne d'eau. Aucun contact ne doit avoir lieu entre l'échantillon et l'atmosphère au moment du prélèvement. Pour ce faire, il convient de toujours prélever au plus près de la tête du forage, et d'éviter dans tous les cas les prises d'eau situées après les ballons ou réservoirs. Le tube en cuivre est connecté directement à la prise d'eau ; on doit alors prendre garde d'éviter la création d'écoulements turbulents entraînant la formation de bulles préjudiciables. Il est donc nécessaire de maintenir une pression assez forte dans le tube avant de procéder à sa fermeture.

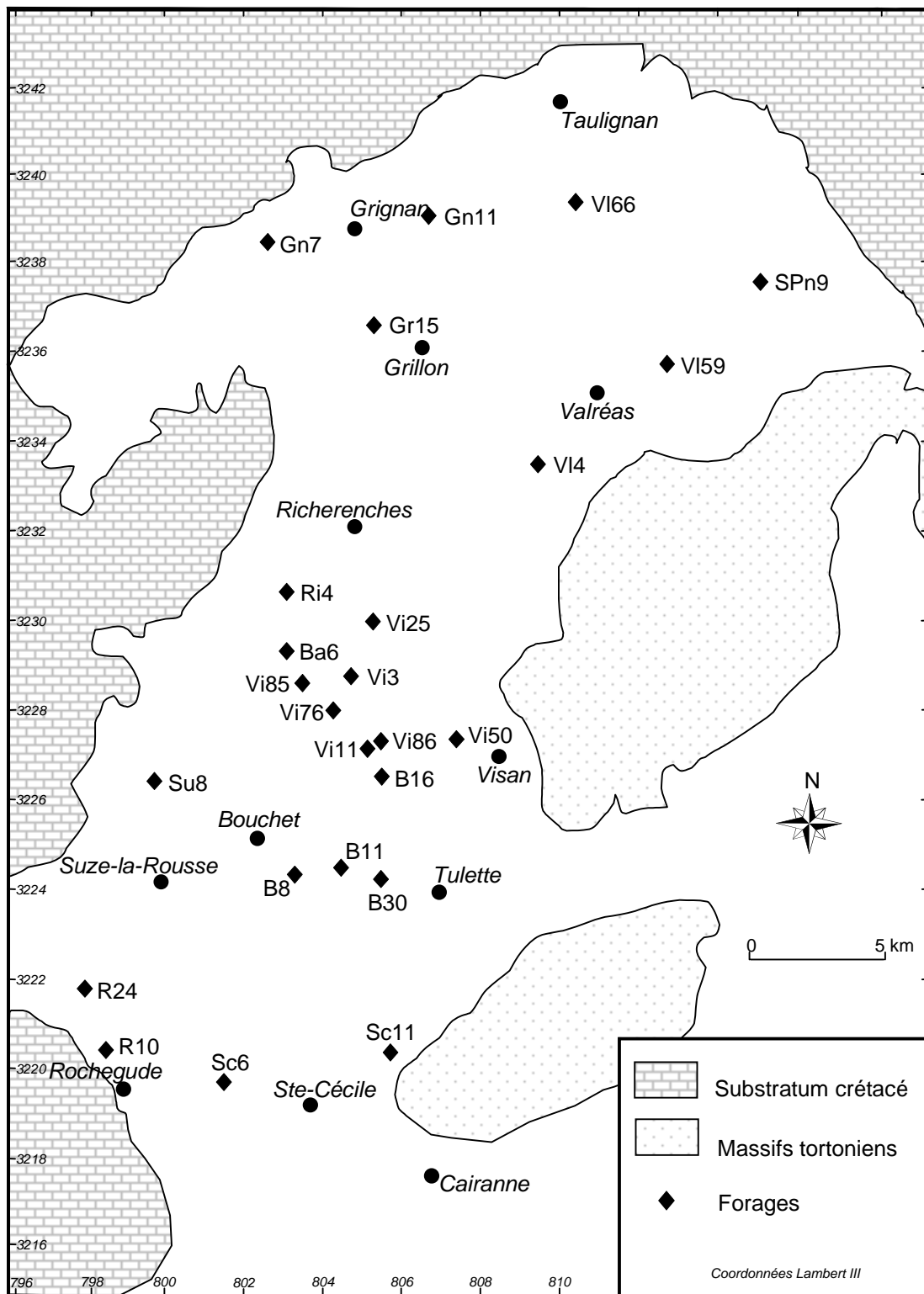


Figure 4.4 : Distribution géographique des forages échantillonnés pour le dosage des gaz rares.

## 4.6. Résultats

Les résultats du dosage des gaz rares sont présentés dans le tableau 4.3. Nous avons choisi d'y faire figurer les concentrations en gaz rares dissous, ainsi que le pourcentage d'air en excès, indiqué par la sursaturation en Ne ( $\Delta\text{Ne}$ ), pour chaque échantillon. Ce dernier est considéré comme le plus représentatif de par sa faible solubilité et la forte contribution de l'air en excès dans sa concentration. La paléotempérature de recharge indiquée dans le tableau tient compte du meilleur ajustement entre les concentrations mesurées et les concentrations calculées par le modèle. Pour 3 forages (B30, Su8 et VI4), il n'a pas été possible de déterminer une température de recharge acceptable compte tenu du mauvais ajustement entre modèle et données. Ceci est probablement dû à un mauvais échantillonnage, déjà soupçonné sur le terrain par la présence de bulles d'air dans le prélèvement. Néanmoins, les concentrations en gaz dissous demeurent interprétables, même si elles n'autorisent pas le calcul rigoureux de températures de recharge.

En annexe 3 et 4 nous avons fait figurer la totalité des résultats analytiques, les ajustements statistiques, ainsi que l'incertitude sur chaque mesure.

## 4.7. Interprétation paléoclimatique

### 4.7.1. Conditions paléoclimatiques de la recharge

La figure 4.5 illustre les variations de la température de recharge des eaux en fonction de l'âge corrigé fourni par l'étude du carbone-14. Nous avons défini deux groupes d'eaux : récentes et anciennes. Les eaux subsistant entre ces deux nuages présentent des indices minimes de mélanges d'eau, nous ne les avons donc pas incluses dans les calculs de températures moyennes.

Les eaux récentes et sub-actuelles fournissent des températures de recharge variant de 10 à 14,7°C, avec une moyenne proche de 11,8°C, ce qui est cohérent avec la température moyenne annuelle de 12,7°C enregistrée au poste climatique de Valréas. Les deux forages SPn9 et VI59 montrent une température de recharge supérieure à 14°C qu'il est difficile d'expliquer. Néanmoins, les températures déterminées dans la zone d'alimentation de l'aquifère sont tout de même proches de la moyenne annuelle des température locales.

Forage	He.10 <sup>-9</sup>	Ne.10 <sup>-8</sup>	Ar.10 <sup>-5</sup>	Kr.10 <sup>-9</sup>	Xe.10 <sup>-9</sup>	ΔNe (%)	T (°C)	Age <sup>14</sup> C années	<sup>3</sup> H (UT)	He <sub>rad.</sub> .10 <sup>-8</sup> cm <sup>3</sup> STP/g	<sup>3</sup> He/ <sup>4</sup> He.10 <sup>-7</sup>
Gn11	59,8	24,9	41,4	93,6	13,2	27,8	10,0±0,6	actuel	12,7±0,6	0,08	20,4
Gn7	55,7	21,8	38,1	87,9	12,6	12,7	10,7±0,4	actuel	15,4±0,4	0,40	15,6
R10	65,8	24,8	40,0	89,9	12,4	29,2	11,6±0,6	actuel	5,0±0,6	0,65	16,7
SPn9	54,4	22,5	37,7	82,7	11,4	20,1	14,7±0,9	actuel	15,4±0,7	0,09	21,2
V14	51,5	20,9	35,3	81,1	11,9	10,4	nc	actuel	0,3±0,1	0,30	14,1
V159	61,3	25,1	40,7	88,9	11,9	33,7	14,3±1,1	actuel	0,2±0,2	0,16	14,9
V166	53,9	22,6	38,8	88,8	12,3	17,8	11,7±0,7	actuel	15,8±0,6	0,07	37,0
Sc6	94,7	27,2	42,1	94,9	12,6	41,5	11,5±0,7	500	nd	2,97	9,5
R24	90,0	26,8	41,8	91,8	12,7	39,6	11,6±0,6	3350	0,04±0,02	2,56	10,3
R14	78,5	21,3	41,6	100,5	14,6	5,0	6,4±0,7	5100	3,0±0,1	3,03	9,0
V125	70,4	24,8	41,2	93,9	12,9	27,9	10,6±0,8	5750	nd	1,17	12,2
Gr15	134,8	47,0	55,7	107,9	14,6	141,7	10,5±0,6	6350	0,06±0,02	4,58	12,7
Ba6	86,5	25,2	42,4	95,8	13,7	28,1	9,0±0,7	9100	nd	2,70	12,6
B30	85,1	23,5	40,4	93,1	15,2	17,1	nc	12650	nd	3,08	9,3
Su8	482,5	28,9	48,6	115,4	15,4	42,5	nc	13500	<1,4*	41,60	2,1
Sc11	143,8	31,8	47,1	100,5	14,3	61,1	8,8±0,6	17900	<1,8*	6,66	7,5
V13	106,2	26,3	43,8	97,3	14,1	32,6	8,4±0,5	21850	nd	4,40	8,5
V150	153,3	32,4	48,7	108,7	14,7	62,1	7,7±0,7	22150	<0,9*	7,59	7,2
V111	136,9	31,0	49,6	112,4	16,9	48,5	3,5±0,4	25950	<2,2*	6,22	7,5
V185	203,2	27,8	47,3	107,5	15,4	36,9	6,0±0,6	27100	nd	13,84	4,6
B16	156,2	30,8	48,8	109,7	16,2	49,1	4,6±0,5	27850	nd	8,22	6,5
B8	344,8	28,9	47,5	107,6	15,1	43,0	6,7±0,6	29300	1,1±0,4*	27,73	2,8
V186	158,6	27,4	48,1	110,6	15,9	33,4	5,1±0,6	30800	nd	9,54	5,9
B11	304,1	29,1	47,4	109,0	14,6	45,8	7,6±0,8	31700	nd	23,59	3,2
V176	161,2	29,4	49,3	113,7	16,3	42,4	4,4±0,4	37350	nd	9,25	6,1

nc : non calculé ; nd : non dosé  
 \* : dosage du <sup>3</sup>H par scintillation, sinon par production d<sup>3</sup>He

Tableau 4.3 : Concentrations en gaz rares, air en excès, paléotempératures de recharge et concentrations en hélium radiogénique.

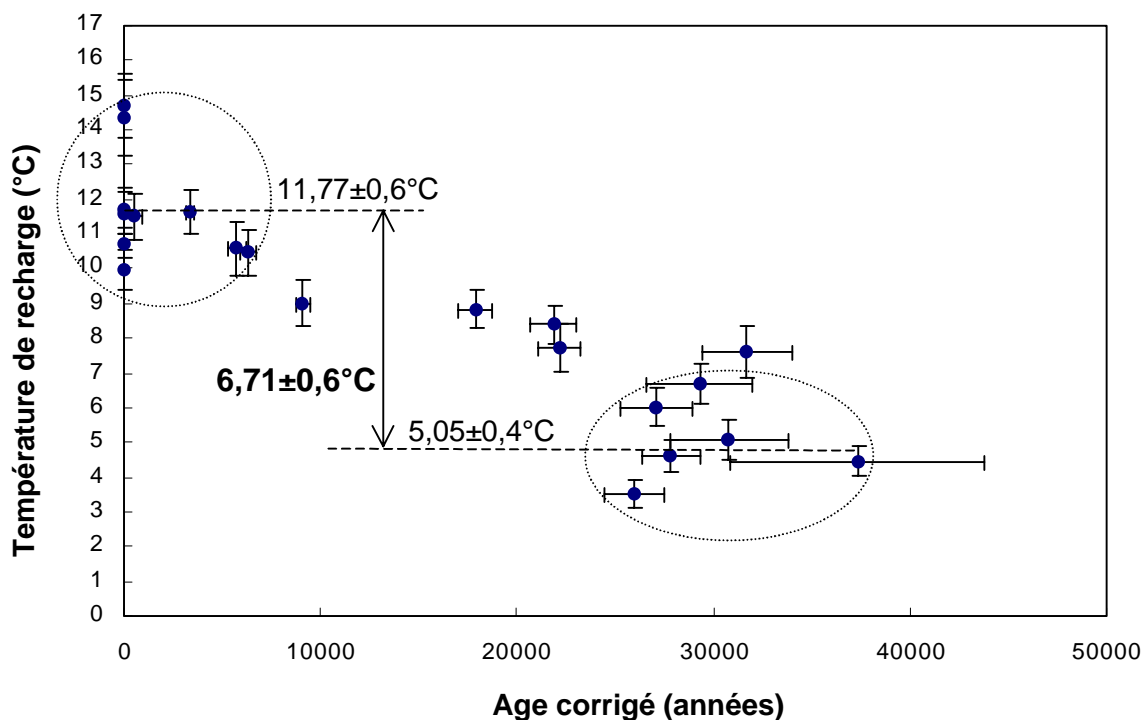
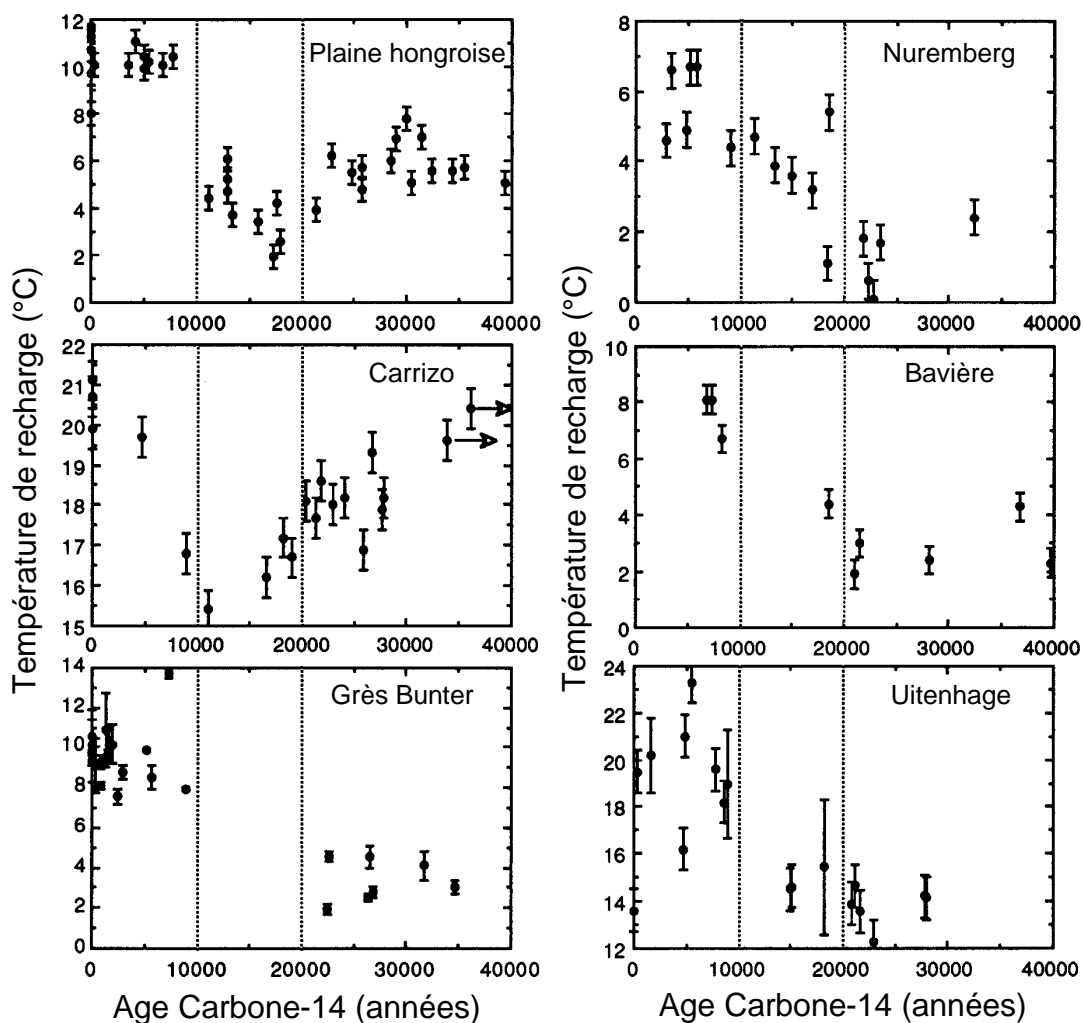


Figure 4.5 : Température de recharge des eaux déduite des concentrations en gaz rares en fonction de l'âge carbone-14 corrigé.

Les eaux anciennes, d'un âge carbone-14 supérieur à 25 000 ans montrent des températures de recharge allant de 3,5 à 6,7°C, avec une moyenne proche de 5°C. La différence de température entre les deux nuages est d'environ  $6,7 \pm 0,6^\circ\text{C}$ . Cette différence de température correspond à l'amplitude de la variation climatique engendrée par le passage du Tardiglaciaire à l'Holocène. Celle-ci a été localisée aux environs de 15 000 à 18 000 ans B.P. par de nombreuses études paléoclimatiques basées notamment sur les pollens (chapitre 3). Cependant, compte tenu des phénomènes de dispersion (DAVIDSON & AIREY, 1982) intervenant dans l'aquifère cette transition climatique ne se perçoit que plus tard dans les eaux souterraines anciennes, c'est-à-dire aux environs de 20 000 à 25 000 ans B.P. Ce décalage d'environ 5000 ans se retrouve dans la plupart des aquifères sur lesquels ce genre d'étude paléoclimatique a été menée (figure 4.6).



Hongrie : STUTE & DEAK, (1989) / Bavière, Nuremberg : RUDOLPH et al. (1984) / Carrizo : STUTE et al. (1992) / Uitenhage : HEATON et al. (1986)

Figure 4.6 : Température de recharge en fonction de l'âge des eaux dans divers aquifères européens (plaine hongroise, Nuremberg, Bavière et Angleterre), américain (Carrizo aquifer) et africain (Bassin Uitenhage).

#### 4.7.2. Intégration de nos résultats dans le cadre paléoclimatique européen

A l'échelle européenne, la différence de température déterminée dans l'aquifère miocène de Valréas concorde avec les études précédemment réalisées (figure 4.7). Notre étude est la seule qui concerne le pourtour méditerranéen, et il est intéressant de noter que les températures déterminées dans le Nord de l'Europe sont très proches. La seule étude fournissant une différence de température supérieure à 6-7°C est celle de STUTE & DEAK (1989) menée dans la plaine hongroise. Elle fournit une différence légèrement supérieure, proche de 9°C.

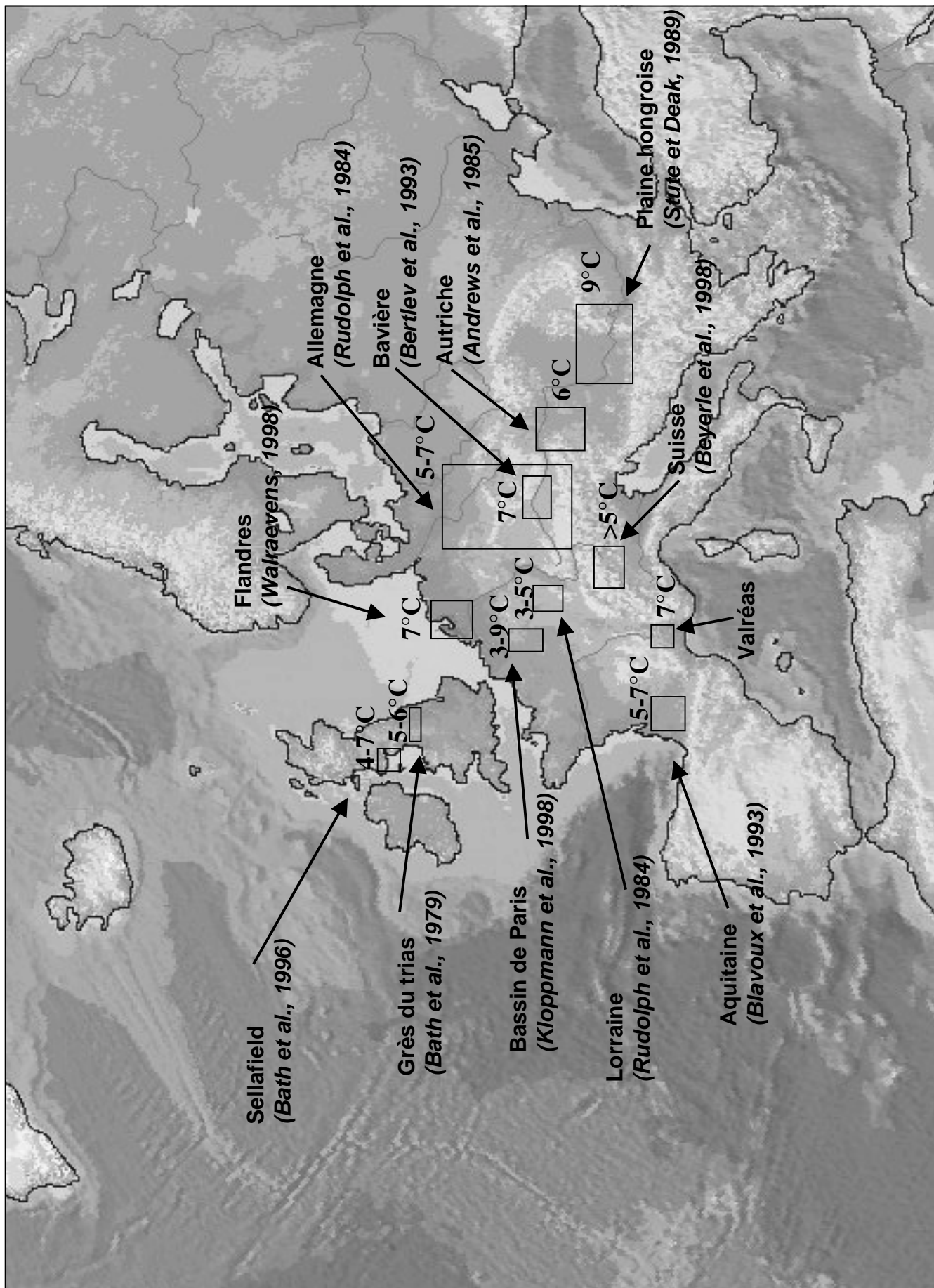




Figure 4.7 : Amplitude de la variation climatique entre le Tardiglaciaire et l'Holocène en Europe d'après les paléotempératures déduites des concentrations en gaz rares dissous dans les eaux souterraines.

L'homogénéité de l'amplitude thermique mesurée en Europe suggère une évolution climatique similaire entre le Nord du Continent et la Méditerranée. La transition climatique marquant la fin du Pléistocène semble donc avoir marqué de façon concomitante et homogène tout le continent européen.

### 4.7.3. Relations isotopes-stables / température de recharge

#### 4.7.3.1. Relation oxygène-18 / température

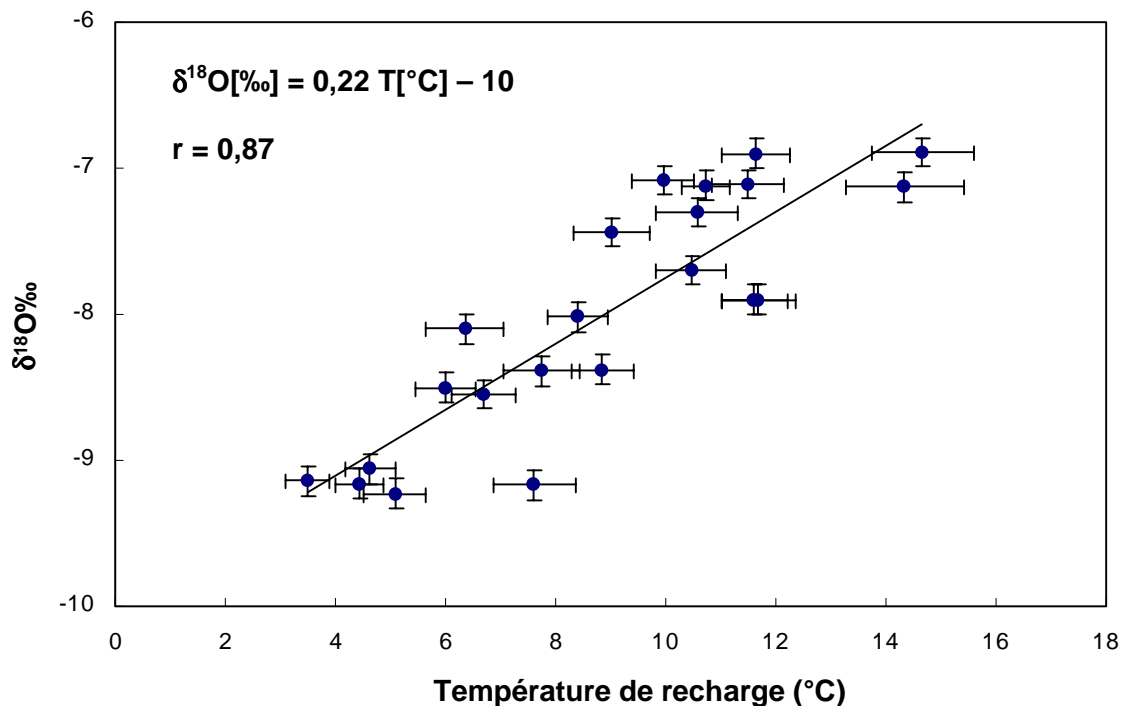


Figure 4.8 : Teneurs en oxygène-18 des eaux souterraines en fonction de la température de recharge.

La figure 4.8 illustre la relation oxygène-18 / température de recharge sur le long terme, c'est-à-dire sur une période incluant la dernière transition climatique et l'époque actuelle. Nous notons une bonne corrélation des données ( $r = 0,87$ ) qui s'alignent sur une droite fournissant une relation  $\delta^{18}\text{O}$ /température proche de  $0,22\text{‰}/^{\circ}\text{C}$ .

Cette pente est très faible par rapport aux relations  $\delta^{18}\text{O}$ /température définies par divers auteurs qui proposent des valeurs proches de 0,6 à 0,7‰/°C dans les précipitations actuelles (VAN DER STRAATEN & MOOK, 1984 ; ROZANSKI et al., 1992 ; JOUZEL et al., 1997 ; FRICKE & O'NEIL, 1999). Cependant, des relations du même ordre, de 0,28 ‰/°C (EDMUNDS et al., 1997) à 0,37 ‰/°C (ROZANSKI et al., 1992), ont déjà été rencontrées dans différents aquifères sur des eaux pléistocènes et holocènes.

On a cherché une explication à de telles variations dans l'évolution de la relation  $\delta^{18}\text{O}$ /température entre la dernière période glaciaire et l'Actuel. Ainsi, l'utilisation de gradients de température, définis à partir de la composition isotopique des pluies actuelles, pour estimer les conditions climatiques régnant lors de la dernière période glaciaire doit prendre en compte le changement intervenu dans la composition isotopique de l'eau de mer suite à l'immobilisation des eaux sous forme de glace au niveau des pôles et sur les continents (GONFIANTINI, 1998). 2 à 3% des eaux océaniques actuelles étaient alors immobilisés sous forme de glace, et l'eau de mer présentait une teneur enrichie en  $\delta^{18}\text{O}$  d'environ 1,3‰ (SHACKLETON, 1987). Un tel enrichissement va être à l'origine d'une relation oxygène-18 / température de pente beaucoup plus faible que celle observée dans les eaux modernes. BOYLE (1997) propose ainsi une relation théorique de 0,37 ‰/°C permettant d'expliquer les pentes faibles observées sur les données recouvrant les périodes pléistocène et holocène. Il suppose un refroidissement d'environ 5°C et un enrichissement de l'océan de 1  $\delta^{18}\text{O}$ ‰. En supposant une persistance des relations de thermodépendance et en appliquant une correction selon le même schéma, nous obtenons pour les eaux de l'aquifère miocène une relation proche de 0,65 ‰/°C. Elle correspond tout à fait aux relations modernes déterminées dans la littérature.

Les données obtenues sur les eaux de Valréas corroborent donc cette théorie et renforcent l'idée qu'il n'est pas possible d'utiliser les relations oxygène-18 / température définies à partir de données actuelles pour interpréter des données paléoclimatiques concernant la dernière phase glaciaire.

#### 4.7.3.2. Relation deutérium / température

La figure 4.9 met en évidence une relation entre deutérium et température de recharge de l'aquifère. La corrélation des données est bonne ( $r = 0,87$ ) et les points s'alignent sur une droite d'équation  $\delta^2\text{H}[\text{‰}] = 1,96 T[\text{°C}] - 69,3$ . On obtient alors une relation proche de 2  $\delta^2\text{H}$ ‰/°C. Comme dans le cas de l'oxygène-18, on observe une grande différence entre les

gradients déterminés à partir des eaux modernes et les gradients déterminés à la fois sur des eaux pléistocènes et sur des eaux holocènes.

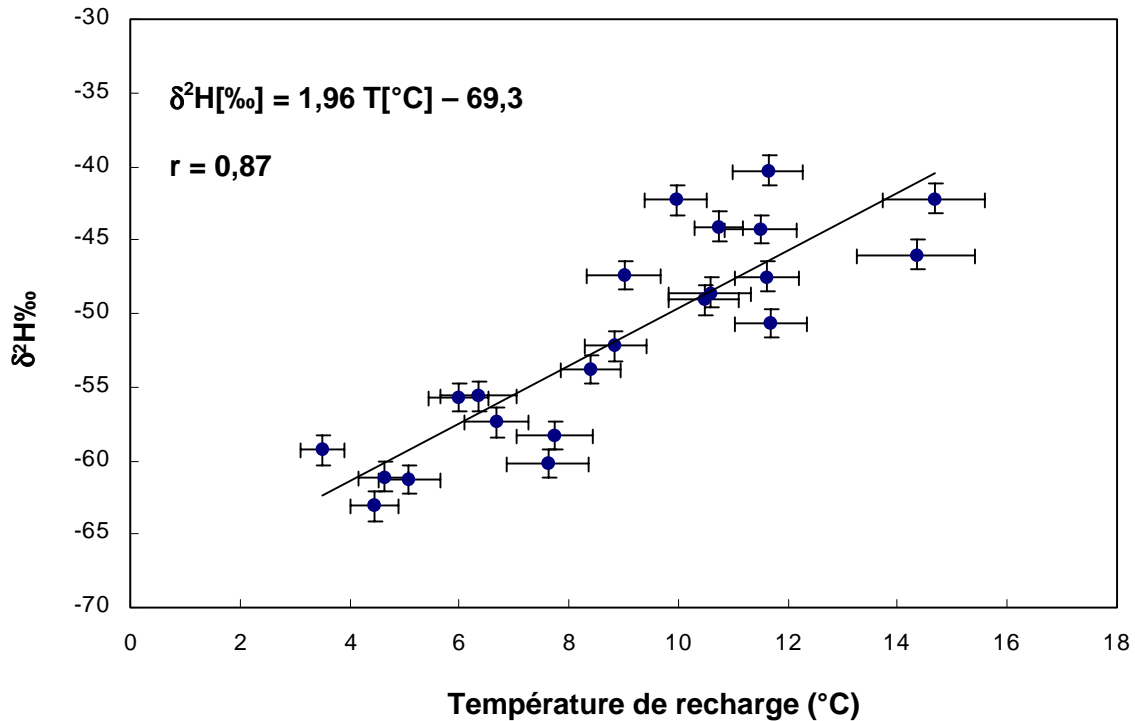


Figure 4.9 : Teneurs en deutérium des eaux souterraines en fonction de la température de recharge.

Les relations deutérium/température actuelles sont proches de  $5,1 \pm 0,9 \text{ ‰/°C}$  (VAN DER STRAATEN & MOOK, 1984) et il n'est pas possible de les utiliser pour interpréter les teneurs en isotopes stables en terme de paléotempérature. L'explication précédente concernant l'oxygène-18 est tout-à-fait applicable aux teneurs en deutérium. Elle insiste sur l'importance d'utiliser des relations de thermodépendance tenant compte des bouleversements climatiques survenus lors de la dernière transition climatique.

## 4.8. L'Hélium-4

### 4.8.1. Origines de l'hélium dans les eaux souterraines

L'hélium-4 est un isotope radiogénique, produit de désintégration de l'uranium-238, uranium-235 et du thorium-232 selon les réactions suivantes (MAZOR, 1997) :



L'utilisation de l'accumulation de l'hélium dans les eaux souterraines comme outil de datation repose sur le fait que les minéraux constituant le réservoir aquifère relarguent de l'hélium-4 radiogénique dans les eaux souterraines. Plus l'eau reste en contact avec les minéraux contenant de l'uranium ou du thorium, plus elle se charge en hélium-4 (SOLOMON, 2000).

La concentration en  $^4\text{He}$  dans l'atmosphère est de  $5,239 \pm 0,0005$  ppmv, elle est constante jusqu'à une altitude de 100 km. Lors de l'infiltration des eaux à travers le sol en direction de la zone saturée, il y a équilibration avec l'atmosphère du sol selon les phénomènes décrits en début de chapitre. Ces eaux contiennent donc une part d'hélium-4 atmosphérique et une part sous forme d'« excess air ». Lors du cheminement des eaux dans le réservoir aquifère, la teneur en  $^4\text{He}$  augmente par addition d'hélium-4 radiogénique. Lorsque la production radiogénique atteint l'équilibre séculaire (la production d'hélium-4 par la matrice aquifère est égale au flux relargué dans l'eau), le taux de production d'hélium-4 est donné par la formule suivante (PEARSON et al., 1991) :

$$G = \rho N_A [8 \text{ } ^{238}\text{U}] (\lambda_{238}/M_{238}) + 7 \text{ } [^{235}\text{U}] (\lambda_{235}/M_{235}) + 6 \text{ } [^{232}\text{Th}] (\lambda_{232}/M_{232})$$

$G$  = taux de production d' $^4\text{He}$  (atomes. $\text{m}^{-3}.\text{s}^{-1}$ )

$\rho$  = densité de la roche ( $\text{g}.\text{m}^{-3}$ )

$N_A$  = nombre d'Avogadro ( $6,022.10^{23}$  atomes. $\text{mol}^{-1}$ )

$\lambda_{238}$  = constante de désintégration radioactive de l' $^{238}\text{U}$  =  $4,92.10^{-18} \text{ s}^{-1}$

$\lambda_{235}$  = constante de désintégration radioactive de l' $^{235}\text{U}$  =  $3,12.10^{-17} \text{ s}^{-1}$

$\lambda_{232}$  = constante de désintégration radioactive du  $^{232}\text{Th}$  =  $1,57.10^{-18} \text{ s}^{-1}$

$M_{238}$ ,  $M_{235}$ ,  $M_{232}$  = masse molaire ( $\text{g}.\text{mol}^{-1}$ )

$[^{238}\text{U}]$ ,  $[^{235}\text{U}]$ ,  $[^{232}\text{Th}]$  = pourcentage de l'isotope considéré dans la roche ( $\text{g}.\text{g}^{-1}$ )

Les concentrations en uranium et thorium peuvent être variables (tableau 4.4). De telles teneurs génèrent des flux d'hélium-4 compris entre 0,28 et 2,4  $\mu\text{cm}^3\text{STP.m}^{-3}.\text{an}^{-1}$  (SOLOMON, 2000).

Isotope	Teneur ( $\text{g.g}^{-1}$ )
$^{238}\text{U}$	$5.10^{-7}$ à $4.10^{-6}$
$^{235}\text{U}$	$5.10^{-9}$ à $4.10^{-7}$
$^{232}\text{Th}$	$1,5.10^{-6}$ à $1,5.10^{-5}$

Tableau 4.4 : Teneurs moyennes en  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  et  $^{232}\text{Th}$  dans les roches ignées et sédimentaires (TUREKIAN & WEDEPOHL (1961) in SOLOMON, 2000).

Trois réservoirs d'hélium peuvent être identifiés grâce au ratio  $^3\text{He}/^4\text{He}$  :

- atmosphérique :  $^3\text{He}/^4\text{He} \approx 1,384.10^{-6}$  (CLARKE et al., 1976) ;
- crustal :  $^3\text{He}/^4\text{He} \approx 2.10^{-8}$  (MAMYRIN & TOLSTIKHIN, 1984) ;
- mantellique :  $^3\text{He}/^4\text{He} \approx 1,1$  to  $1,4.10^{-5}$  (OZIMA & PODOSEK, 1983).

La teneur en hélium des eaux souterraines peut donc être décomposée de la façon suivante :

$$^4\text{He}_{\text{Total}} = ^4\text{He}_{\text{sol.}} + ^4\text{He}_{\text{e-a}} + ^4\text{He}_{\text{radio.}} + ^4\text{He}_{\text{man.}}$$

avec :

- $^4\text{He}_{\text{sol.}}$  =  $^4\text{He}$  provenant de la dissolution à l'équilibre ;
- $^4\text{He}_{\text{e-a}}$  =  $^4\text{He}$  provenant de l'« excess air » ;
- $^4\text{He}_{\text{radio.}}$  =  $^4\text{He}$  d'origine radiogénique ;
- $^4\text{He}_{\text{man.}}$  =  $^4\text{He}$  d'origine mantellique.

Le programme NOBLEGAS que nous avons utilisé pour calculer les paléotempératures nous permet de séparer les différentes composantes impliquées dans les concentrations mesurées en hélium. Les résultats de ces calculs sont présentés dans le tableau 4.3.

4.8.2. Evolution des teneurs en hélium en fonction du temps de résidence

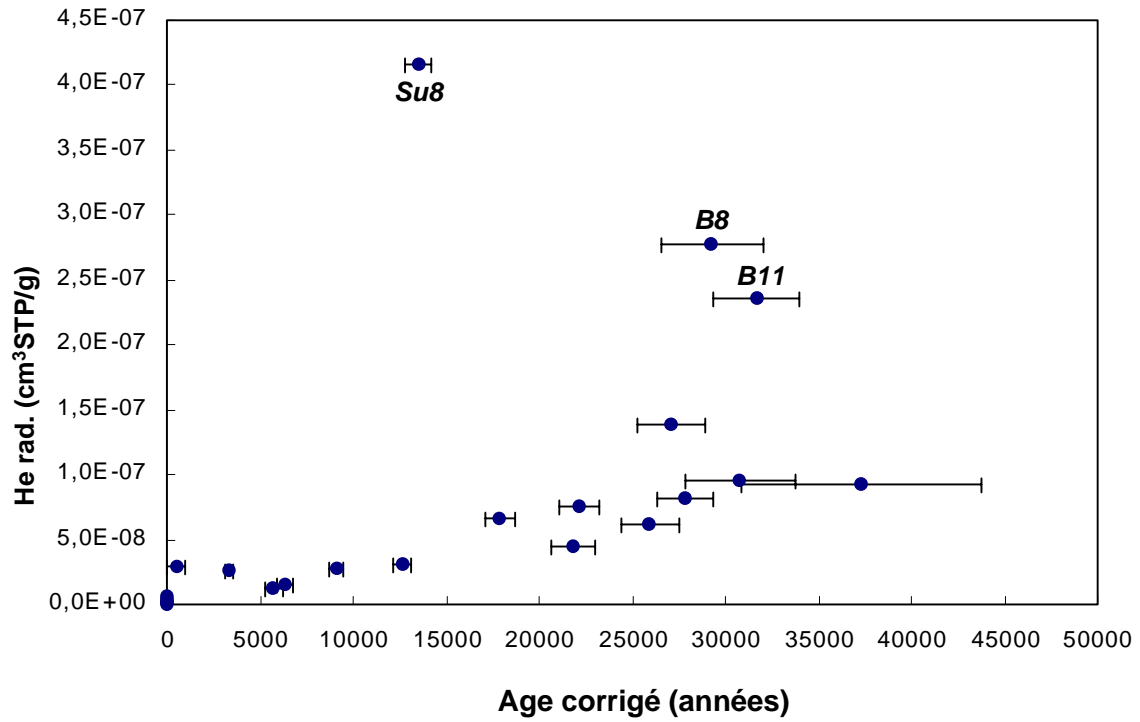


Figure 4.10 : Evolution des teneurs en hélium d'origine radiogénique en fonction de l'âge carbone-14 des eaux (totalité des échantillons).

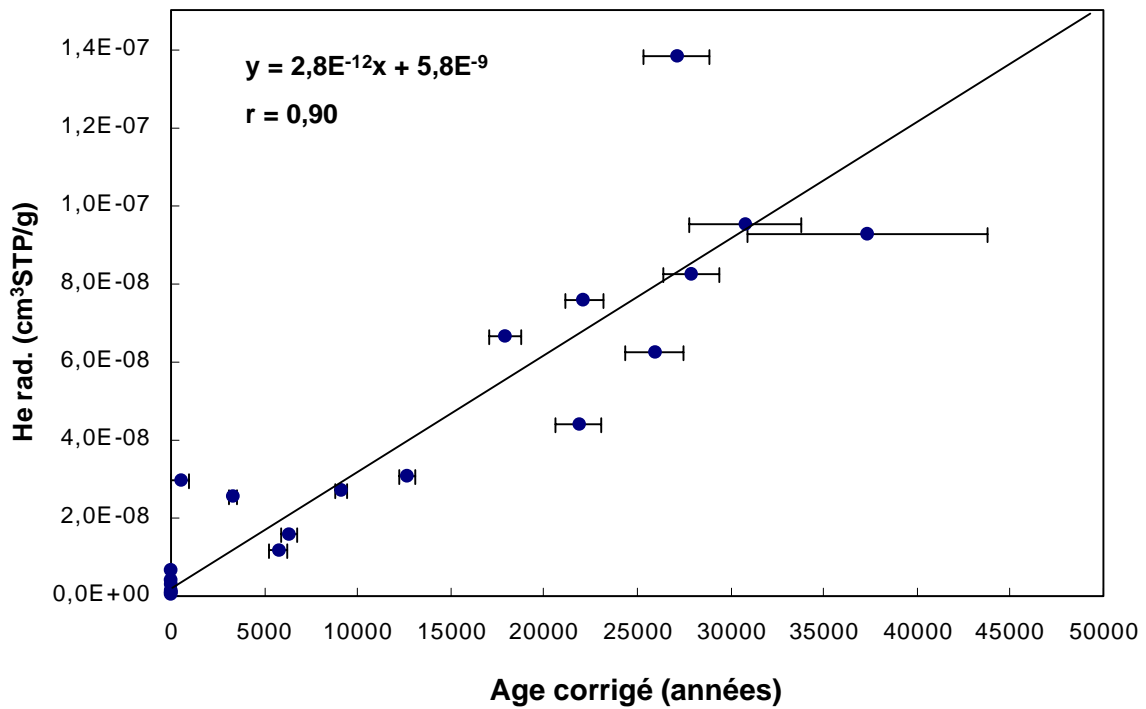


Figure 4.11 : Evolution des teneurs en hélium d'origine radiogénique en fonction de l'âge carbone-14 des eaux (exceptés Su8, B8 et B11).

Les figures 4.10 et 4.11 montrent l'évolution des teneurs en hélium radiogénique en fonction de l'âge carbone-14 des eaux souterraines. Une nette évolution des teneurs est mise en évidence, celle-ci est progressive avec l'augmentation du temps de résidence des eaux dans l'aquifère. Néanmoins, 3 forages se distinguent et montrent des teneurs en hélium anormalement élevées par rapport au contexte général : il s'agit de Su8, B8 et B11. Dans le cas de ces trois ouvrages, une venue d'hélium d'origine profonde est probable. L'influence de plusieurs failles reconnues par prospection géophysique près de Suze-la-Rousse et de Bouchet sont probablement à l'origine de circulations préférentielles profondes à la base de l'aquifère miocène. Ce flux d'hélium est probablement originaire des niveaux créacés sur lesquels reposent les sédiments miocènes. De sérieux indices de circulations profondes existaient déjà au niveau de Suze-la-Rousse où un forage profond fournit des eaux très minéralisées dont l'origine n'est pas encore clairement établie. Le rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  de ces trois échantillons permet de confirmer l'origine crustale de ce flux d'hélium (PINTI & MARTY, 1998). Ces ouvrages ont donc été exclus de la figure 4.11.

La figure 4.11 montre une bonne corrélation ( $r = 0,90$ ) entre temps de résidence des eaux et concentrations en hélium radiogénique. Nous observons, en effet, une augmentation assez régulière des concentrations en hélium en fonction de l'âge des eaux. Toutefois, les concentrations à la base de la droite présentent une certaine variabilité. Les eaux récentes montrent des concentrations en hélium radiogénique faibles, inférieures à  $10^{-8} \text{ cm}^3\text{STP/g}$ . L'évolution avec le temps de résidence est par la suite presque linéaire et les eaux dont le temps de résidence est supérieur à 20 000 ans montrent des concentrations proches de  $8.10^{-8} \text{ cm}^3\text{STP/g}$ .

Ceci suggère l'utilisation possible, dans ce contexte, de l'hélium en tant qu'outil de datation des eaux souterraines (ANDREWS & LEE, 1979 ; CASTRO et al., 1998 et 2000). Il est en effet possible d'estimer, en fonction de sa production in situ et de son accumulation, le temps de résidence des eaux selon la formule suivante (PINTI & MARTY, 1998) :

$$t = [^4\text{He}]_{\text{in situ}} \times \left[ J_{\text{He}} \times \Lambda_{\text{He}} \times \rho \times \left( \frac{1-\phi}{\phi} \right) \times 1000 \right]^{-1}$$

avec :

$[^4\text{He}]_{\text{in situ}}$  : concentration d'hélium in situ dans l'aquifère en  $\text{mol.cm}^{-3}$  ;

$J_{\text{He}}$  : taux de production d'hélium dans la roche en  $\text{mol.g}_{\text{roche}} \cdot \text{a}^{-1}$  ;

$\Lambda_{\text{He}}$  : fraction de  $^4\text{He}$  qui entre dans le fluide ( $\approx 1$ ) ;

$\rho$  : densité de la roche en  $\text{g.cm}^{-3}$  ;

$\phi$  : porosité cinématique.

Malheureusement, nous ne disposons pas encore des dosages U/Th réalisés sur les sédiments miocènes. Ces mesures vont nous permettre, par la suite, de quantifier précisément la production d'hélium in situ, et ainsi de calibrer les âges carbone-14 par rapport aux âges hélium. Néanmoins, à ce stade de l'étude, l'hélium-4 se comporte dans l'aquifère miocène comme un excellent indicateur qualitatif du temps de séjour des eaux.

#### 4.8.3. Pôles de mélange dans les eaux du réservoir miocène

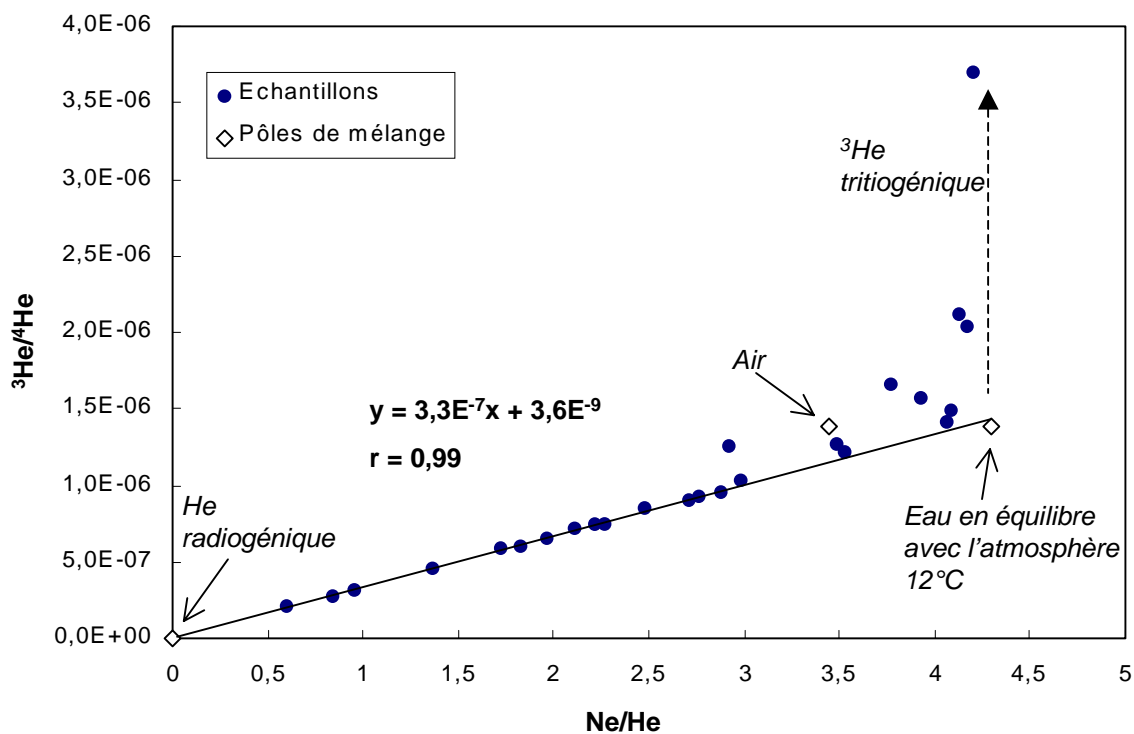


Figure 4.12 : Evolution du rapport  $^3\text{He}/^4\text{He}$  en fonction du ratio  $\text{Ne}/\text{He}$ .

La figure 4.12 permet d'identifier les différents pôles intervenant dans les concentrations en hélium dissous en décomposant les origines grâce aux rapports  $^3\text{He}/^4\text{He}$  et  $\text{Ne}/\text{He}$ . Les points représentatifs de ces rapports s'alignent parfaitement sur une droite reliant un pôle radiogénique à un pôle atmosphérique représentant une eau à  $12^\circ\text{C}$  en équilibre avec l'atmosphère. Cette excellente corrélation proche de 0,99 traduit un mélange entre deux origines parfaitement identifiées du gaz hélium : d'une part une origine atmosphérique et d'autre part une origine radiogénique. Les points non alignés sur la droite de régression



indiquent une participation d'hélium-3 d'origine tritiogénique (résultant de la désintégration du tritium). Il est ainsi facile d'identifier les eaux résultant d'un mélange entre eaux anciennes et eaux récentes, grâce à la contribution de l'hélium-3 au mélange. Tous les points dénotant une participation de l'hélium-3, ont été exclus de la corrélation matérialisée sur la figure 4.12.

Les points indiquant une origine tritiogénique indiquent donc la présence de tritium dans l'échantillon, ce qui rend ces prélèvements aptes à la datation par dosage indirect de l'hélium-3. Bien évidemment, ces eaux correspondent aux prélèvements localisés dans la zone de recharge de l'aquifère. La datation par  $^3\text{H}/^3\text{He}$  (SOLOMON & COOK, 2000) a fourni pour 5 d'entre eux les résultats suivants (tableau 4.5).

Echantillons	datation $^3\text{H}/^3\text{He}$ (années)
R10	21,5±1,5
Gn11	15,0±0,5
Gn7	6,5±0,4
VI66	25,8±0,5
SPn9	13,3±0,5

*Tableau 4.5 : datation  $^3\text{H}/^3\text{He}$  de quelques eaux de la zone de recharge de l'aquifère.*

Les eaux échantillonnées dans la zone de recharge de l'aquifère présentent des âges variant de quelques années à 25-30 ans. Comme nous le verrons dans le chapitre 5, elles présentent presque toutes des indices de contamination anthropique par les nitrates.

## 4.9 Conclusions et perspectives

L'étude des gaz rares dissous nous permet donc d'un point de vue paléoclimatique de reconstituer la température moyenne qui régnait à Valréas au Pléistocène, celle-ci était proche de 4 à 5°C. De plus, une étude de la composition en isotopes stables de la molécule d'eau permet à partir des paléotempératures de recharge de proposer deux relations oxygène-18/température et deutérium/température utiles pour les reconstitutions paléoclimatiques concernant la période Pléistocène/Holocène ; les relations définies à partir des pluies actuelles ne sont pas applicables dans ce cas précis. Enfin, les potentialités de l'hélium en tant que traceur de l'origine des eaux et comme outil de datation sont prometteuses et devront faire l'objet de nouvelles investigations. Cette application s'avère nécessaire dans le cas de l'aquifère miocène car les faibles activités carbone-14 mesurées

mettent en évidence la limite de validité de cette technique, et laissent soupçonner l'existence dans le système, d'eau dont le temps de séjour dépasse les 35 à 40 000 ans. Une étude détaillée des teneurs en hélium pourra donc permettre de dépasser cette limite et de dater précisément les eaux de l'aquifère confiné.

L'évolution régulière des teneurs en hélium avec le temps de séjour des eaux dans le réservoir n'indique pas de venues d'eaux par drainance depuis les dépôts sous jacents du crétacé. Les seules venues d'eaux à long temps de séjour riches en hélium se rencontrent à proximité des quelques failles accompagnant le linéament de Nyons, sous la couverture argileuse pliocène ; leur influence sur la chimie des eaux est faible comme nous le verrons au chapitre 5.

**CHAPITRE 5**  
**GEOCHIMIE DES EAUX SOUTERRAINES**

## Chapitre 5

### Géochimie des eaux souterraines

Le dernier volet de cette étude est consacré à l'étude de la géochimie des eaux de l'aquifère miocène. Celle-ci vise à mettre en évidence les principaux phénomènes caractérisant l'évolution des eaux lors de leur séjour dans le réservoir.

Ce chapitre est orienté selon trois points essentiels qui caractérisent l'évolution chimique des eaux de l'aquifère miocène, à savoir :

- l'influence grandissante des activités humaines sur la chimie des eaux de la zone de recharge de l'aquifère ;
- l'existence d'une barrière redox à l'interface aquifère libre / aquifère captif ;
- des phénomènes d'échange de bases très affirmés dans la portion confinée de l'aquifère.

Pour ce faire, 106 forages ont été retenus. Les résultats des analyses ainsi que les paramètres mesurés in situ sont reportés pour chaque ouvrage en Annexe 5.

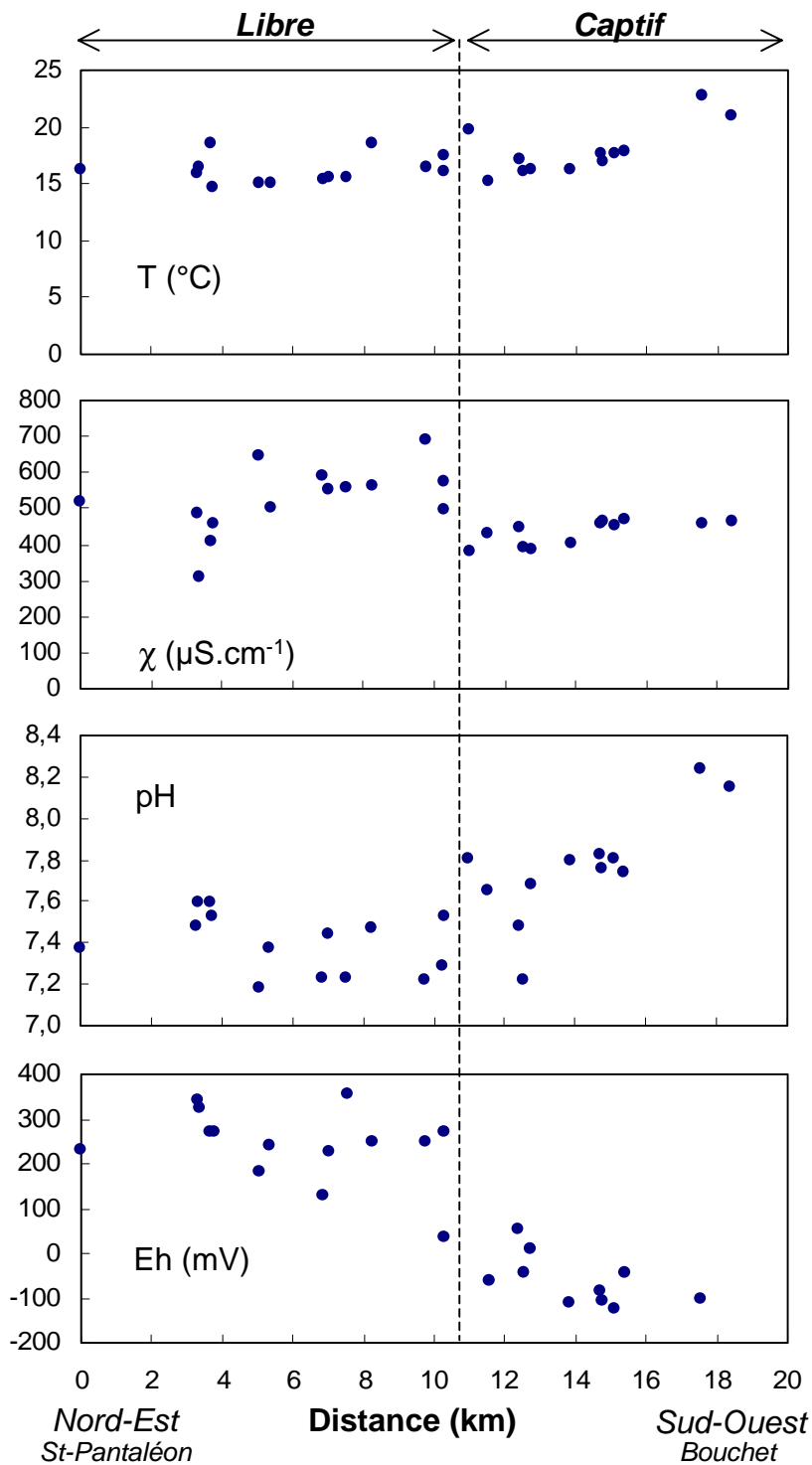


Figure 5.1 : Evolution des paramètres physico-chimiques (T, χ, pH, Eh) le long de l'axe d'écoulement principal.

Nous avons choisi de représenter l'évolution des eaux le long d'un profil joignant le Nord-Est (Saint-Pantaléon-les-Vignes) au Sud-Ouest du bassin (Bouchet), suivant l'axe d'écoulement principal. Cette représentation graphique simple permet d'apprécier les modifications induites par le temps de résidence des eaux dans l'aquifère.

## **5.1. Etude physico-chimique des eaux**

Les paramètres physico-chimiques tels que la température, la conductivité électrique, le pH et le potentiel redox (Eh) ont été mesurés in situ. Un problème d'appareillage étant survenu au cours de notre étude, la qualité des données concernant l'oxygène dissous n'a pu être assurée. Nous avons donc choisi d'éliminer ce paramètre de notre série de données.

L'évolution des 4 paramètres mesurés sur le terrain est représentée sur la figure 5.1.

### 5.1.1. La température

Les températures mesurées sur les eaux souterraines de l'aquifère miocène varient de 13,7 à 23,9°C, avec une moyenne proche de  $16,8 \pm 2,2^\circ\text{C}$ . De façon générale, les eaux de la partie Nord présentent les températures les plus faibles. Ceci est principalement dû à la profondeur relativement faible des forages, proche de 100-120 m. Par contre, la partie captive de l'aquifère fournit des eaux plus chaudes dont la température est comprise entre 19 et 23°C. Les forages exploitant les eaux de cette zone ont une profondeur supérieure à 200 m, ils traversent une couche d'argile variant de 100 à 200 m. La température des eaux souterraines est donc toujours supérieure à la température moyenne annuelle à Valréas, proche de  $12,7 \pm 0,7^\circ\text{C}$ .

Certains forages dans la partie Nord de l'aquifère présentent des températures élevées. Ceci est dû à un artefact, les prélèvements ayant été réalisés en été.

### 5.1.2. La conductivité électrique

La conductivité électrique des eaux a été normalisée à 25°C. Celle-ci présente une grande amplitude de variations comprises entre 310 à 1324  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , avec une valeur moyenne à l'échelle de l'aquifère proche de  $535 \pm 142 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . La conductivité moyenne des eaux captives est proche de  $475 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , les eaux présentant des conductivités inférieures peuvent être considérées comme des eaux de surface non évoluées. Les quelques valeurs

supérieures à la moyenne résultent de concentrations notables en sulfates. La conductivité très élevée de  $1324 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  du forage Su2 indique une minéralisation atypique dans le contexte géochimique de l'aquifère miocène (cf. : paragraphe 5.2).

### 5.1.3. Le pH

Le pH des eaux souterraines de l'aquifère miocène varie entre 7,1 et 8,2 la moyenne étant de  $7,5\pm 0,3$ . Les eaux récentes de la zone libre au Nord du bassin présentent les pH les plus proches de la neutralité ; les eaux anciennes captives du Sud du bassin fournissent les pH les plus basiques. Cette augmentation du pH suit l'évolution progressive du faciès des eaux qui passe du bicarbonaté calcique au bicarbonaté sodique. Les eaux chlorurées sodiques du forage Su2 montrent un pH élevé de 8,8.

### 5.1.4. Le Eh

Le potentiel électrique des eaux (Eh) a été mesuré in situ, après stabilisation du pH, de la température et de la conductivité. Le potentiel redox demeure stable dans la partie non confinée de l'aquifère, il varie entre 200 et 350 mV. Il chute rapidement vers des valeurs comprises entre 0 et  $-125$  mV dans l'aquifère confiné, dès que l'on franchit la limite constituée par l'affleurement des argiles pliocènes. Les quelques données d'oxygène dissous dont nous disposons confirment ces tendances, à savoir des teneurs proches de 6 à 8  $\text{mgO}_2/\text{l}$  dans l'aquifère libre et des teneurs très faibles proches de 0  $\text{mgO}_2/\text{l}$  dans l'aquifère captif. Une véritable barrière redox peut donc être mise en évidence à l'interface Miocène/Pliocène. De telles conditions réductrices sont toutefois favorables à la mise en solution du fer qui peut dans certaines zones présenter des concentrations importantes et constituer un obstacle à la potabilité des eaux.

Nous reviendrons plus tard sur les conséquences de l'existence de telles conditions physico-chimiques dans l'aquifère.

## **5.2. Faciès chimique des eaux**

De façon générale, le faciès des eaux de l'aquifère miocène oscille entre le bicarbonaté calcique pour les eaux récentes du Nord de l'aquifère et le faciès bicarbonaté sodique concernant les eaux confinées du Sud du bassin. Le diagramme de Piper (figure 5.2) permet d'illustrer l'évolution des eaux dans l'aquifère.

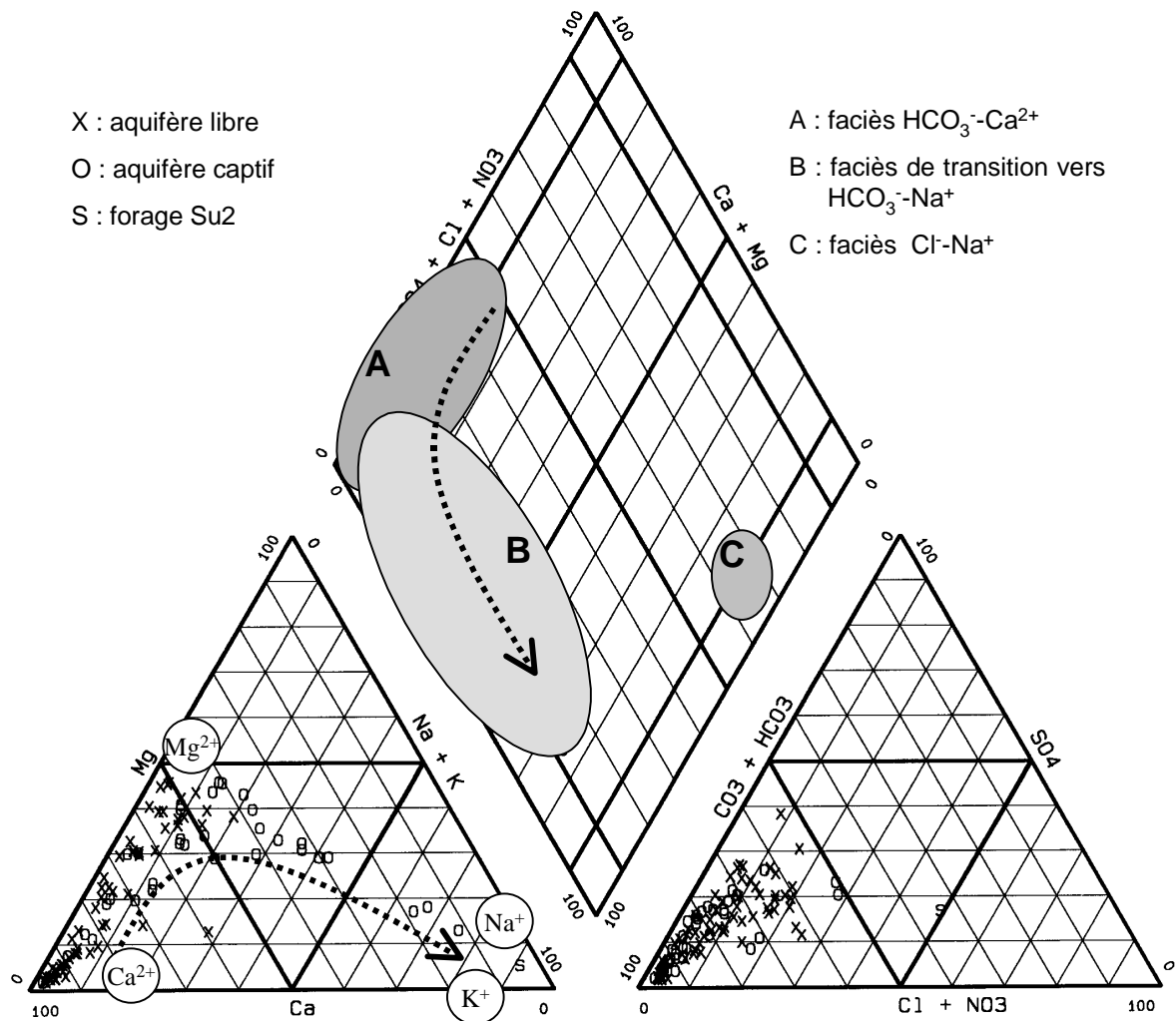


Figure 5.2 : Evolution du faciès chimique des eaux de l'aquifère miocène.

### 5.2.1. Les eaux bicarbonatées calciques – $\text{HCO}_3^- / \text{Ca}_2^+$ (A)

Ces eaux se rencontrent essentiellement dans la partie libre de l'aquifère, c'est-à-dire dans toute la zone Nord du bassin ainsi que dans le Sud, sur le territoire des communes de Rochegude, Sainte-Cécile et Cairanne. La minéralisation de ces eaux est proche de  $525 \pm 141$  mg/l.



### 5.2.2. Les eaux bicarbonatées sodiques – $\text{HCO}_3^- / \text{Na}^+$ (B)

Ce faciès se rencontre dans la partie centrale de l'aquifère, c'est-à-dire dans l'aquifère captif sous couverture pliocène. Seules quelques eaux présentent un caractère bicarbonaté sodique affirmé. La plupart des eaux sous couverture dénotent une amorce d'évolution en ce sens (faciès de transition) et se trouvent à mi-parcours entre les pôles bicarbonaté calcique et bicarbonaté sodique. La minéralisation de ces eaux est assez stable et comprise entre 420 et 500 mg/l, donc légèrement inférieure à la moyenne des eaux du bassin.

### 5.2.3. Les eaux chlorurées sodiques – $\text{Cl}^- / \text{Na}^+$ (C)

Ce faciès n'est représenté que par un seul forage situé au Sud-Ouest du village de Suze-la-Rousse. Cet ouvrage fournit une eau atypique dans le contexte du bassin de Valréas, dont la minéralisation atteint 1056 mg/l.

Il capte les niveaux plio-crétacés. Néanmoins, compte tenu de la proximité du réservoir helvétique, il existe une possibilité de communication entre aquifères.

La signature géochimique de ces eaux est caractéristique de venues minéralisées profondes ayant circulé au contact de formations évaporitiques et remontant vers la surface au moyen d'une faille. Ce phénomène est bien connu dans le bassin de Carpentras (FAURE, 1982 ; ROUDIER, 1987). Cependant, le forage Su2 est le seul exemple connu de ce type dans le bassin de Valréas. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, la région de Suze-la-Rousse est affectée par une série de failles identifiées d'un point de vue géophysique et dont la présence est confirmée par les fortes teneurs en hélium mesurées dans le secteur.

## 5.3. Distribution des éléments

Le tableau 5.1 présente quelques données statistiques sur la composition des eaux du réservoir miocène.

<i>mg/l</i>	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$
Min.	12,1	1,2	2,5	0,2	203,0	4,2	3,4	0,0
Max.	178,5	46,3	317,5	9,4	483,0	223,5	268,0	132,9
<b>Moy.</b>	<b>91,6</b>	<b>17,5</b>	<b>17,6</b>	<b>1,9</b>	<b>311,7</b>	<b>48,1</b>	<b>16,6</b>	<b>13,4</b>
Méd.	90,4	16,3	8,3	1,5	299,5	42,1	11,2	2,6
$\sigma$	38,0	12,7	35,3	1,6	50,4	37,1	27,3	22,9

Tableau 5.1 : Concentrations moyennes en éléments majeurs mesurées sur les eaux de l'aquifère miocène.

De façon générale, on observe une variation importante des paramètres. La moyenne et la médiane sont relativement proches pour l'ensemble des majeurs, sauf dans le cas des nitrates ou la médiane est alors très faible par rapport à la moyenne. La moyenne est fortement influencée par les nombreuses concentrations élevées du Nord du bassin. La médiane en revanche reflète plus fidèlement l'état réel des eaux miocènes, qui globalement présentent de faibles concentrations en nitrates.

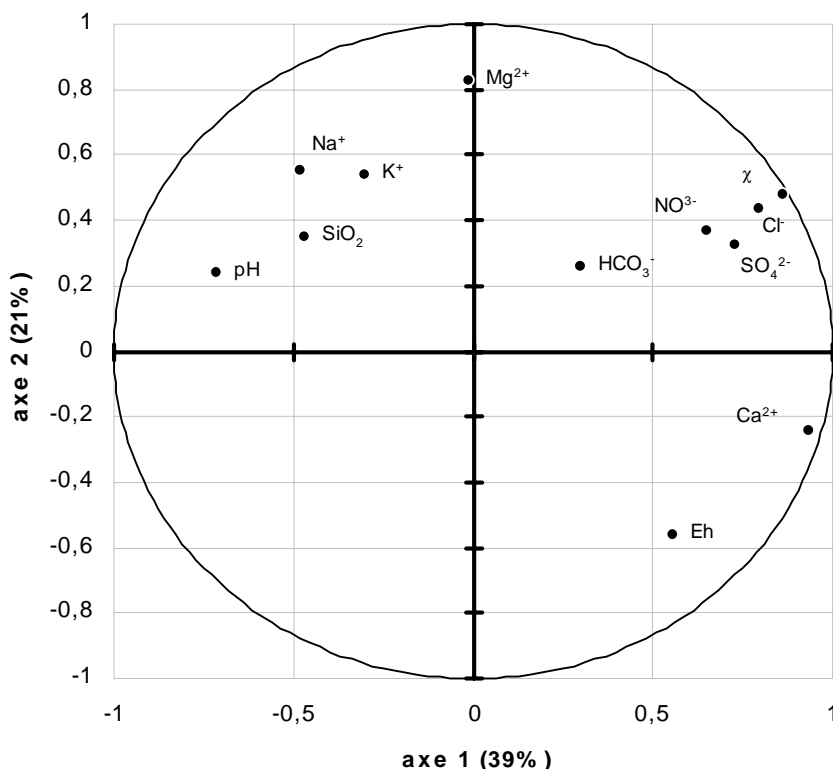


Figure 5.3 : Analyse en composantes principales à partir des données chimiques.

La figure 5.3 présente une analyse en composantes principales réalisée à partir des données chimiques (12 paramètres). Les deux premiers axes permettent d'expliquer 60% de la variance, ce qui est un peu faible mais tout de même significatif. Les principaux phénomènes affectant la chimie des eaux de l'aquifère miocène peuvent être divisés en deux groupes.

D'une part, cette figure montre la prépondérance des interactions eaux-roches liées au temps de résidence des eaux dans le réservoir, ceci est perceptible grâce à la corrélation entre les teneurs en Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, mais aussi par la bonne corrélation des teneurs en SiO<sub>2</sub> et du pH. Ces paramètres sont anti-corrélés avec les teneurs en Ca<sup>2+</sup>, autre élément affecté par le temps de séjour des eaux dans l'aquifère. Le Eh montre lui aussi une corrélation

inverse avec ce premier groupe et insiste sur les caractéristiques réductrices des eaux anciennes, comme nous l'avons vu au paragraphe 5.1.4.

D'autre part, le second phénomène influençant la chimie des eaux est à relier à la contamination des eaux par le biais des pratiques culturales. Ainsi, les teneurs en  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ainsi que la conductivité montrent une forte corrélation.

Les bicarbonates sont peu dépendants des autres paramètres, ce qui s'explique par la très faible variation de leur concentration que ce soit dans l'aquifère libre ou l'aquifère captif.

Cette première approche statistique confirme les phénomènes mis en évidence par le diagramme de Piper, à savoir une évolution du faciès des eaux engendrée par un échange de base. Elle insiste aussi sur la forte corrélation existant entre les divers indicateurs de contaminations superficielles que sont les chlorures, nitrates et sulfates.

## **5.4. Les chlorures**

### 5.4.1. Distribution des teneurs en chlorures

Les teneurs en chlorures varient de façon générale entre 5 et 40 mg/l. Il est possible de distinguer plusieurs secteurs sur la figure 5.4 ainsi que sur un profil présentant l'évolution des concentrations le long de la ligne principale d'écoulement (figure 5.5). Ainsi on distinguera 3 zones :

1 – une première zone à l'extrême Nord du bassin avec des teneurs en chlorures inférieures ou égales à 10 mg/l ;

2 – une seconde zone comprenant toute l'agglomération de Valréas, le Nord de Richerenches et de Visan, pour laquelle les teneurs en chlorures sont élevées et atteignent 30 à 40 mg/l. Cette zone est agricole et réservée à la polyculture alors que le reste du bassin est essentiellement viticole ; ceci implique l'utilisation de nombreux amendements riches en chlorures ;

3 – une troisième zone, qui comme la zone 1 montre des concentrations inférieures ou proches de 10 mg/l, correspond à l'aquifère captif parfaitement protégé vis à vis des contaminations anthropiques (figure 5.4).

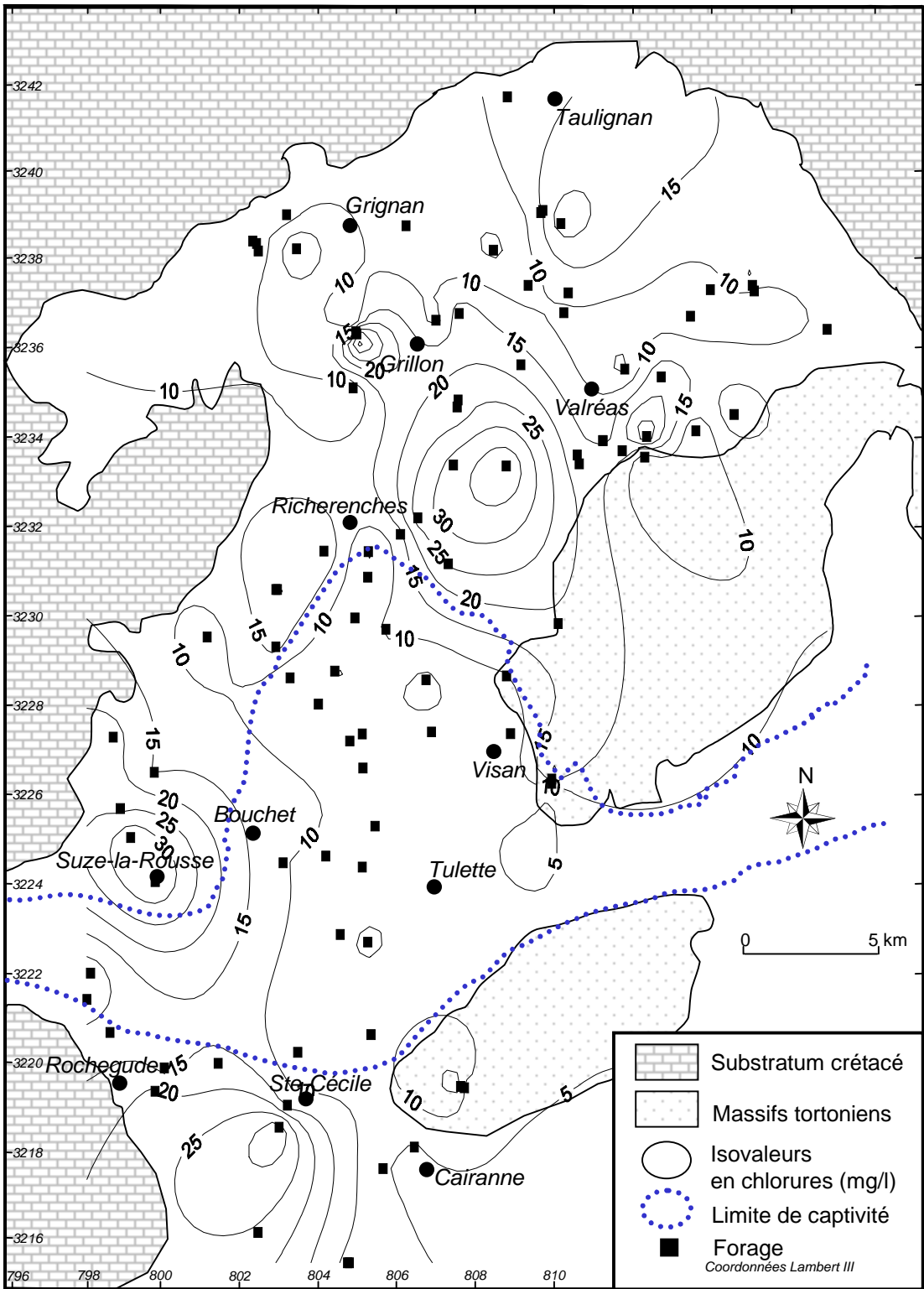


Figure 5.4 : Distribution des teneurs en chlorures.

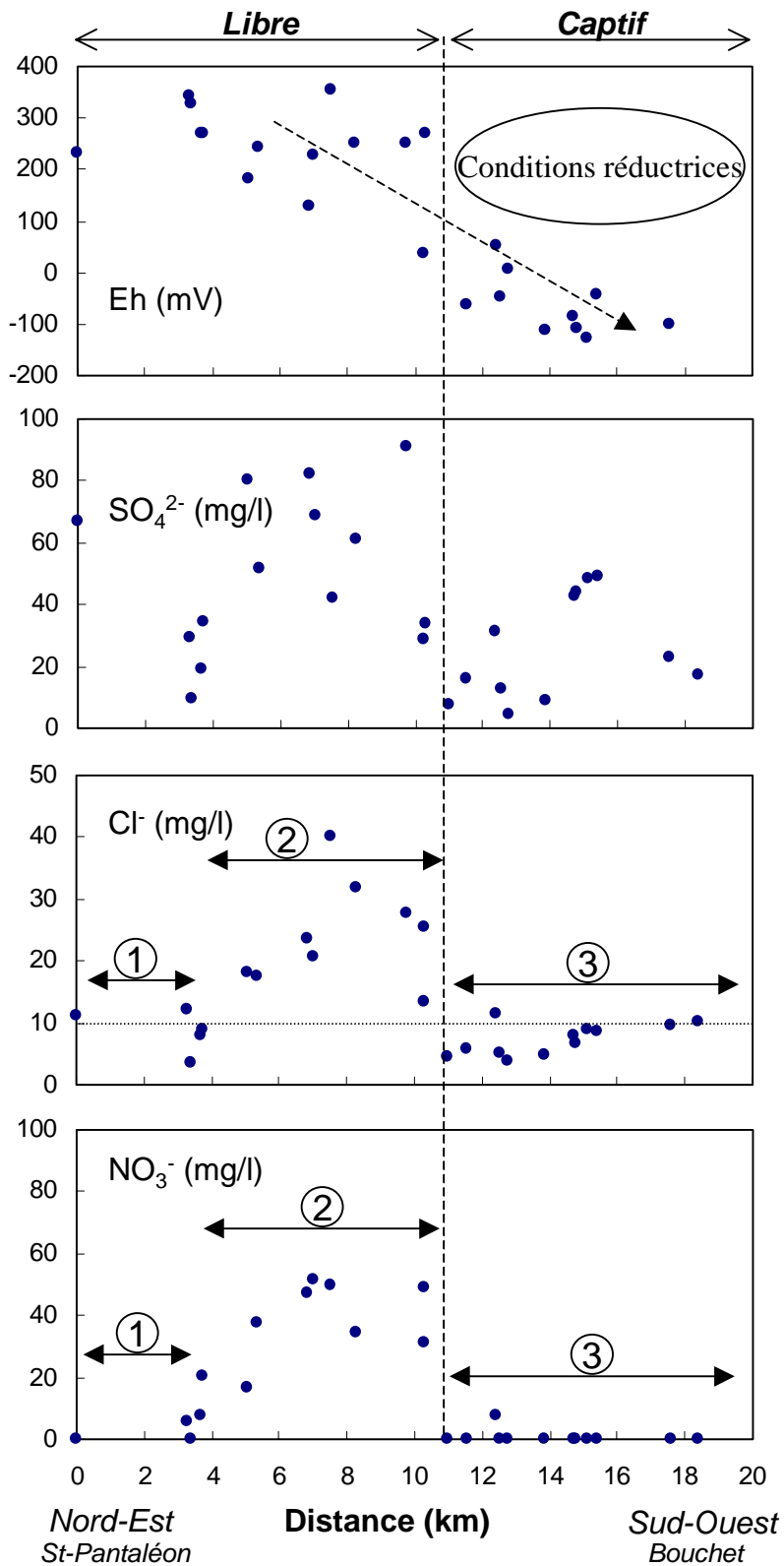


Figure 5.5 : Evolution des différents paramètres liés aux conditions redox et à la contamination anthropique du système (sulfates, nitrates, chlorures).

Deux zones marginales près de Suze et de Ste-Cécile se distinguent par leurs concentrations élevées en chlorures, elles présentent comme la zone de Valréas, une contamination anthropique notable.

#### 5.4.2. Origine des chlorures

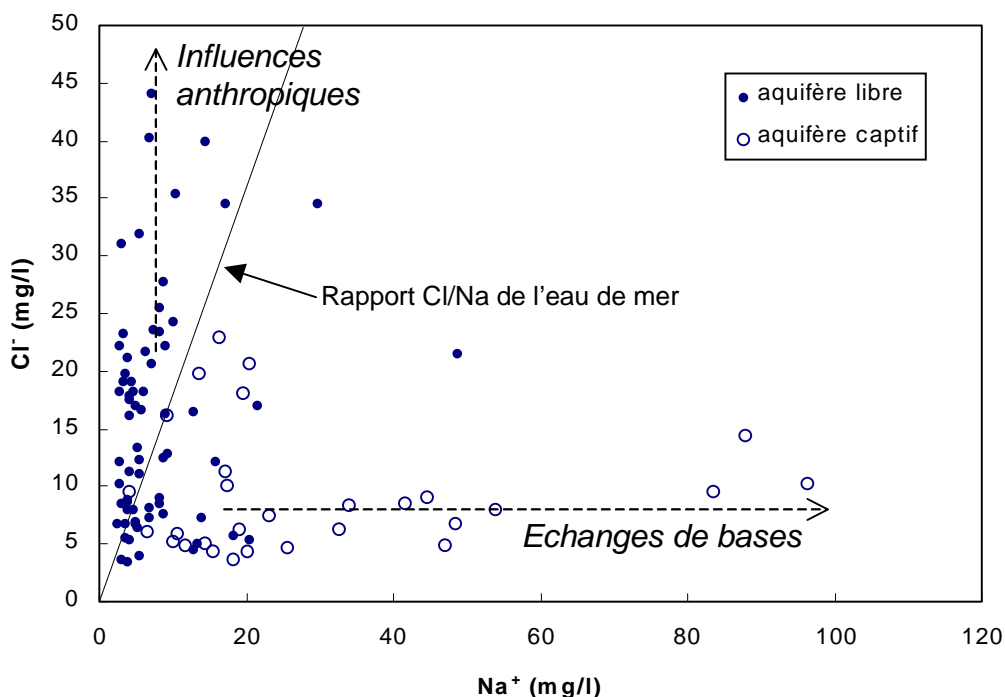


Figure 5.6 : Evolution des teneurs en chlorures en fonction du sodium.

La zone 2 montre donc une forte contamination anthropique tandis que les teneurs rencontrées dans les zones 1 et 3 montrent une absence d'influence humaine et indique des concentrations naturelles liées principalement aux apports chlorurés des pluies. CELLE (2000) a mesuré sur les pluies avignonaises une teneurs moyenne pondérée en chlorures proche de 1,33 mg/l. Si l'on tient compte d'un facteur de concentration proche de 4,3 correspondant au rapport pluie/pluie-efficace dans notre secteur d'étude, nous obtenons une concentration moyenne dans les eaux souterraines proche de 5,7 mg/l. La figure 5.4 montre bien l'existence dans l'aquifère de teneurs compatibles avec cette estimation, avec pour les eaux captives des concentrations comprises entre 5 et 10 mg/l. Les teneurs supérieures à 10 mg/l indiquent une influence anthropique. Des teneurs similaires proches de 8 mg/l et attribuées aux pluies ont été mesurées dans l'aquifère anglais des grès triasiques (EDMUNDS & SMEDLEY, 2000).

Le signal chlorures fourni par les pluies semble donc parfaitement préservé dans les eaux anciennes de l'aquifère miocène. Il n'est pas possible de discerner une différence dans le contenu en chlorures des eaux anciennes et des eaux récentes non influencées par des contaminations superficielles.

L'origine purement anthropique de l'excès en chlorure de la zone 2 par rapport aux teneurs des pluies est confirmée par la figure 5.6, qui montre une absence de corrélation entre chlorures et sodium. On écarte ainsi toute possibilité de dissolution de halite ou de venues d'eau minéralisée ayant circulé au contact du Trias salifère comme c'est le cas plus au Sud, dans le bassin de Carpentras (FAURE, 1982). Nous remarquons sur la figure 5.6 que les eaux faiblement concentrées en  $\text{Cl}^-$  et en  $\text{Na}^+$  sont situées à la base d'une droite représentant le rapport  $\text{Cl}/\text{Na}$  (1,8 en mg/l) de l'eau de mer, signal que l'on retrouve dans l'eau de pluie. Par contre les eaux influencées par des phénomènes d'échange de base se trouvent enrichies en  $\text{Na}^+$  tandis que les eaux marquées par une influence anthropique sont enrichies en  $\text{Cl}^-$ .

Enfin, les faibles teneurs en chlorures des eaux à long temps de séjour sont un argument en faveur de l'absence de venues d'eau par drainance ascendante depuis les niveaux turoniens sous-jacents. Les niveaux aquifères turoniens de la région présentent de façon générale des teneurs naturelles en chlorures plus importantes et toujours supérieures à 10-12 mg/l (POUZANCRE, 1971 ; COMBET, 1995). Leur participation à l'alimentation de l'aquifère miocène serait ainsi perceptible sur les eaux miocènes et principalement sur les eaux à long temps de résidence dans le réservoir.

## 5.5. Les nitrates

### 5.5.1. Evolution des teneurs en nitrates

La figure 5.5 représente l'évolution des teneurs en nitrates le long de la ligne principale d'écoulement, qui montre la même tendance que les chlorures, à savoir un découpage possible de l'aquifère en 3 zones :

- 1 – la bordure Nord de l'aquifère, comprenant la région de Taulignan, où les nitrates sont quasiment absents ;
- 2 – la région de Valréas au sens large, c'est-à-dire incluant les communes de Grillon, le Nord de Richerenches et le Nord de Visan. Les concentrations en nitrates sont élevées, proches de 40-50 mg/l et peuvent localement atteindre 100 mg/l ;

3 – la zone captive sous couverture pliocène où les eaux sont bien protégées et les nitrates inexistant.

Comme nous l'avons vu précédemment, la contamination nitratée s'accompagne d'un cortège d'éléments, dont les teneurs en chlorures (associés aux engrais azotés), sulfates (engrais et traitements sanitaires de la vigne) et potassium (engrais) sont les révélateurs.

L'aquifère miocène semble donc très sensible à la pollution nitratée présente dans la zone de recharge de l'aquifère. Cependant, les teneurs mesurées restent inférieures aux teneurs mesurées dans le bassin miocène de Carpentras (MUSSET, 1999). La sensibilité de l'aquifère est établie, et la pollution nitratée n'est que le révélateur de toute une série de pollutions liées aux pratiques agricoles sur la zone.

#### 5.5.2. Distribution spatiale des teneurs en nitrates

La distribution des teneurs en nitrates (figure 5.7) confirme bien les tendances décrites plus haut et insiste sur la grande sensibilité de la zone de recharge aux contaminations nitratées. Les teneurs atteignent en certains points 100 mg/l. On ne peut exclure la présence de pollutions très ponctuelles pour expliquer de telles teneurs. Il est probable que certains des forages échantillonnés présentent des mélanges avec la nappe superficielle contenue dans les dépôts quaternaires. Cependant une teneur de fonds notable et non négligeable proche de 30-40 mg/l se retrouve sur l'ensemble de cette zone.

Une contamination nitratée est incontestable dans les horizons supérieurs de la zone d'alimentation de l'aquifère. Cette contamination se retrouve dans toutes les zones non protégées par la couverture argileuse pliocène, c'est-à-dire la zone d'alimentation principale et dans le Sud du bassin sur les communes de Cairanne, Sainte-Cécile-les-Vignes, Rochegude et l'Ouest de Suze-le-Rousse. Toutes ces zones peuvent être considérées comme sensibles aux nitrates. Il convient, cependant, de noter que la contamination de ces secteurs est beaucoup moins prononcée que celle de l'agglomération valréassienne, et les teneurs demeurent faibles, environ 20 mg/l).

ROUDIER (1987) a déjà mis en évidence la sensibilité des parties libres de l'aquifère, cependant les teneurs mesurées montrent quelques différences avec notre étude. La zone Sud proche de Sainte-Cécile montre dans l'étude de ROUDIER des teneurs supérieures à celles que nous avons mesurées. Les teneurs de la zone Nord mesurées à l'occasion de notre étude sont plus élevées que celles de ROUDIER.



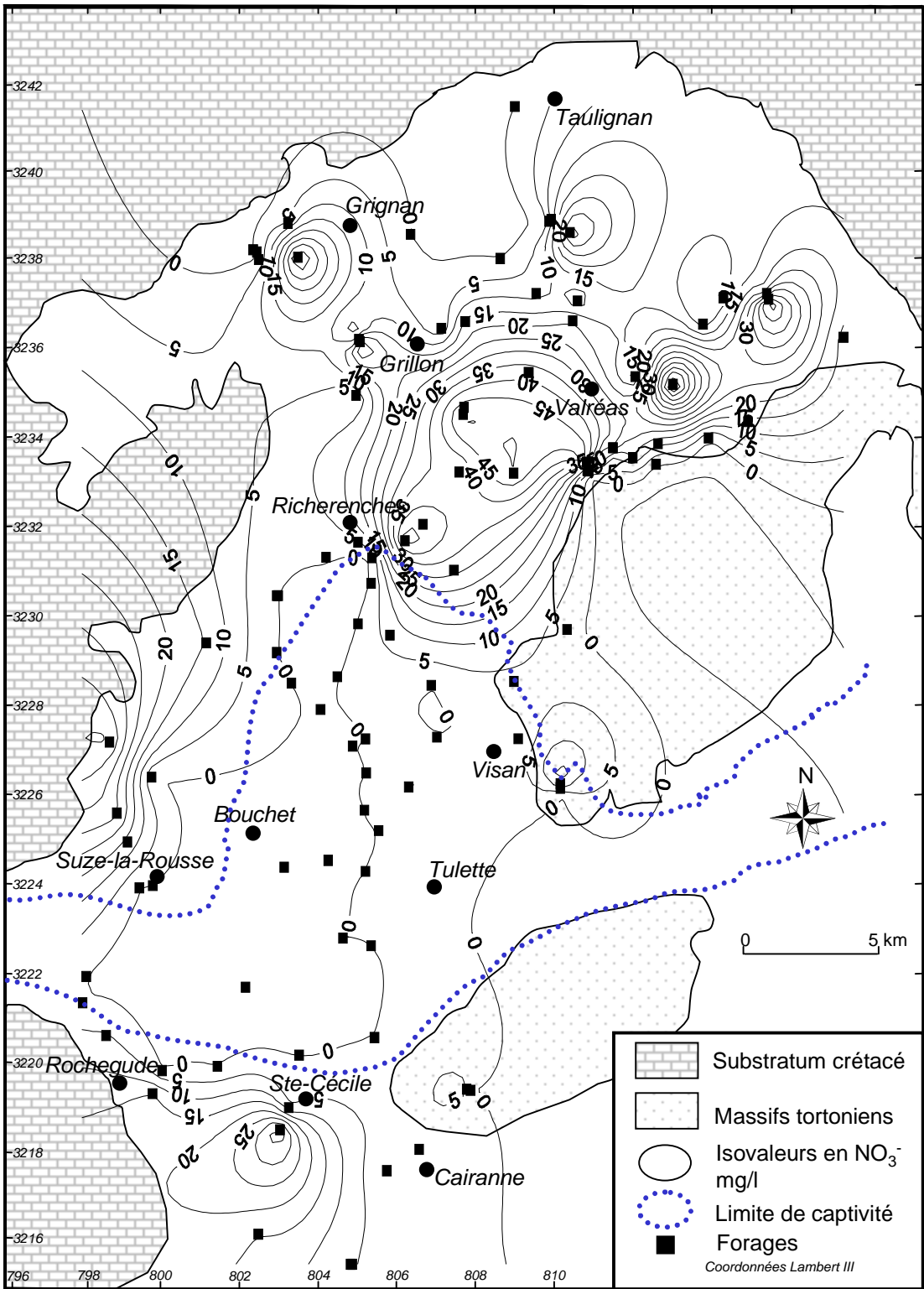


Figure 5.7 : Teneurs en nitrates dans les eaux de l'aquifère miocène.

Ceci peut s'expliquer par une procédure d'échantillonnage différente dans l'étude de ROUDIER qui fait que ce dernier n'a peut-être pas échantillonné uniquement l'aquifère miocène, mais probablement la nappe superficielle présentant des teneurs élevées en nitrates. Concernant la partie Nord de l'aquifère, il est probable que les concentrations aient augmenté entre 1987 et 1998.

Enfin, il convient de mentionner que les conditions réductrices mises en évidence plus haut dans la portion confinée de l'aquifère sont favorables à la dénitrification naturelle des eaux. Néanmoins, l'étude de ce phénomène n'a pas été approfondie par cette étude comme cela a pu être fait dans les horizons superficiels du Miocène dans le bassin de Carpentras (MUSSET, 1999).

## 5.6. Les sulfates

Les teneurs en sulfates sont assez variables dans l'aquifère miocène (figure 5.5), on note par exemple des teneurs variant de 10 à 100 mg/l dans la zone de recharge de l'aquifère. Cependant, si l'on considère les eaux de la partie captive, on observe une diminution notable des teneurs dans une gamme de valeurs comprises entre 5 et 50 mg/l par rapport aux teneurs en  $\text{Na}^+$ , élément considéré comme bon indicateur de temps de séjour dans ce contexte (figure 5.8). Cette constatation paraît en contradiction avec les résultats de ROUDIER (1987) qui observe une augmentation des teneurs en sulfates sous la couverture pliocène qu'il explique par l'oxydation de la pyrite contenue dans les dépôts pliocènes. Cependant, la présence de pyrite attestée par ROUDIER, n'a pu être confirmée par les analyses de roche totale que nous avons pratiquées sur les sédiments pliocènes. C'est pourquoi, la diminution des teneurs que nous observons semble résulter du contraste entre l'importante contamination anthropique de la zone libre de l'aquifère, contamination qui n'était pas aussi présente lors de l'échantillonnage de ROUDIER et les teneurs de fonds naturelles de l'aquifère captif. Ces dernières résultent pour l'essentiel des pluies dont la contribution est estimée à environ 10 mg/l (valeur qui se rencontre dans la plupart des forages superficiels dépourvus de nitrates échantillonnés à proximité de Grignan et Rochegude) et d'une possible oxydation de pyrite. Néanmoins les conditions réductrices des eaux captives semblent peu favorables à un tel phénomène. Une origine évaporitique des sulfates ne peut pas être envisagée, car de tels dépôts sont absents dans le bassin.

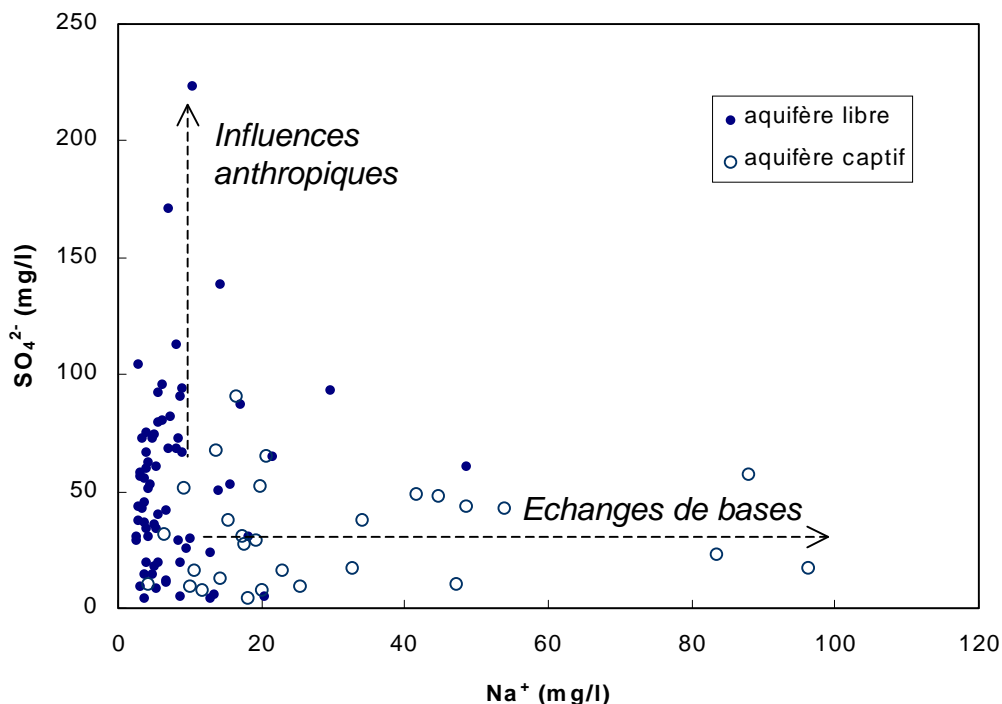


Figure 5.8 : Evolution des teneurs en sulfate en fonction des teneurs en sodium.

Les fortes teneurs en sulfates observées dans la zone de recharge sont à mettre en relation avec une influence anthropique liée à l'activité agricole qui est confirmée par la forte corrélation observée entre sulfates, nitrates et chlorures. Etant donné les conditions réductrices de l'aquifère confiné (potentiel redox inférieur à  $-100\text{mV}$ ), on pourrait également soupçonner un début de réduction des sulfates, avec la présence d' $\text{H}_2\text{S}$  dans la plupart des forages captant les eaux miocènes en nappe captive mais aussi dans quelques forages situés dans l'aquifère libre. Néanmoins, il est courant que ce phénomène se produise uniquement dans les tubages en fer, qui peuvent dans certains cas héberger des populations bactériennes susceptibles de réduire les sulfates.

## 5.7. Le carbone inorganique total dissous : bicarbonates

L'ion bicarbonate est le principal représentant des espèces carbonées dans les conditions physico-chimiques de l'aquifère miocène. L'étude des teneurs en bicarbonates confirme les hypothèses émises au chapitre 2. On note donc une évolution générale des eaux dans un système fermé, pour les eaux captives, mais également pour la plupart des eaux libres. Une évolution en système fermé suppose une stabilité des concentrations en carbone, indépendamment du pH de la solution (KALIN, 2000).

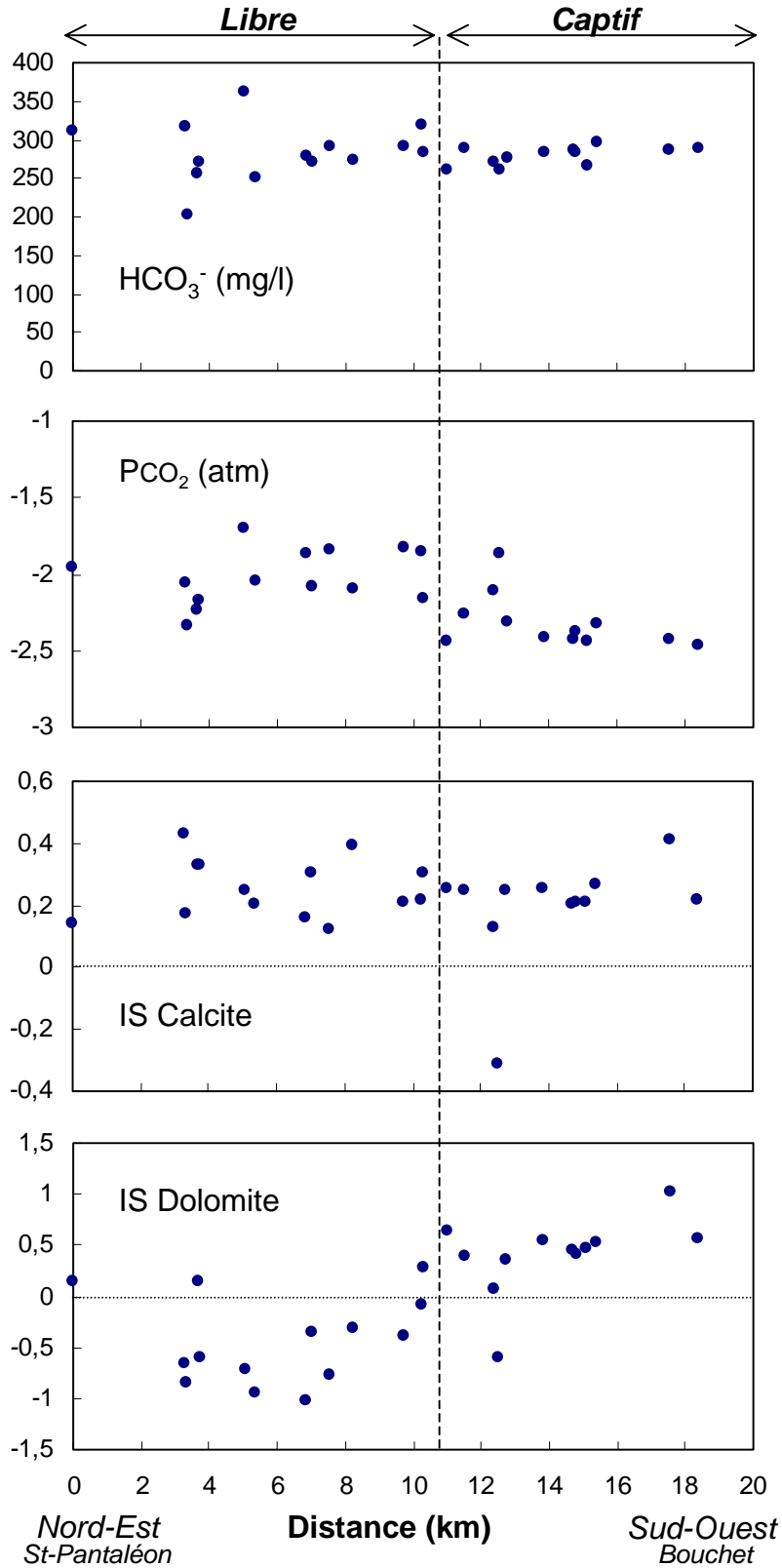


Figure 5.9 : Evolution des paramètres liés au carbone inorganique dissous dans les eaux de l'aquifère miocène entre Taulignan et Bouchet.

La figure 5.9 montre la stabilité des teneurs en bicarbonates au fil de l'écoulement. Les concentrations semblent toutefois un peu plus dispersées dans la partie libre de l'aquifère par rapport à la zone captive, mais il existe tout de même une certaine homogénéité des teneurs autour de 275 mg/l. Parallèlement, il est intéressant de suivre l'évolution de la  $PCO_2$ . Cette dernière demeure stable dans la partie libre de l'aquifère, proche de  $10^{-2}$  atm. Une baisse légère de la pression est amorcée au passage en zone captive, où la  $PCO_2$  peut atteindre  $10^{-2.6}$ . Il est possible de voir dans cette légère baisse la préservation du signal paléoclimatique. En effet, la température moyenne étant plus basse d'environ  $7^\circ C$ , il est probable que la production de  $CO_2$  dans le sol était beaucoup moins importante au Pléistocène. Les eaux sont saturées vis-à-vis de la calcite, que ce soit dans la partie libre ou dans la partie captive de l'aquifère. La saturation par rapport à la dolomite montre que les eaux de la partie libre sont nettement sous-saturées tandis que les eaux confinées deviennent saturées. Ceci est à mettre en relation avec l'augmentation du magnésium qu'entraîne une augmentation du temps de séjour des eaux.

## 5.8. Evolution des cations : $Ca^{2+}$ , $Mg^{2+}$ , $Na^+$ , $K^+$

### 5.8.1. Alcalino-terreux : Calcium et Magnésium

Les teneurs en calcium et en magnésium évoluent de façon significative dans l'aquifère. On note une très grande différence entre la composition des eaux de l'aquifère libre, dont les teneurs bien qu'assez dispersées sont proches de 120 mg/l en  $Ca^{2+}$  et 5 à 10 mg/l en  $Mg^{2+}$ , et de celles de l'aquifère captif où une forte baisse des teneurs en  $Ca^{2+}$  est observée. La teneur en  $Mg^{2+}$  après avoir subi une augmentation, amorce une baisse des teneurs dans la partie captive de l'aquifère dès que le temps de séjour des eaux est important.

L'étude des teneurs en calcium et en magnésium montre ainsi une évolution en deux étapes représentées sur la figure 5.10.

A : Dans un premier temps, on note une augmentation des teneurs en magnésium au détriment des teneurs en calcium. Ceci peut être expliqué par plusieurs phénomènes géochimiques tels des substitutions isomorphiques au niveau des argiles miocènes, des échanges  $Ca^{2+} \leftrightarrow Mg^{2+}$  lors des réactions de précipitation ou de recristallisation de la calcite

(EDMUNDS et al., 1987) ou encore une dissolution incongruente de la dolomite (WIGLEY, 1973).

B : A la suite des phénomènes précédents, la figure 5.10 indique une diminution concomitante du magnésium et du calcium due à la substitution des ions alcalino-terreux par des ions alcalins. Ce phénomène, d'échange de bases est particulièrement mis en évidence dans la partie captive de l'aquifère où le temps de résidence des eaux est élevé et où les phénomènes peuvent se développer de façon prononcée.

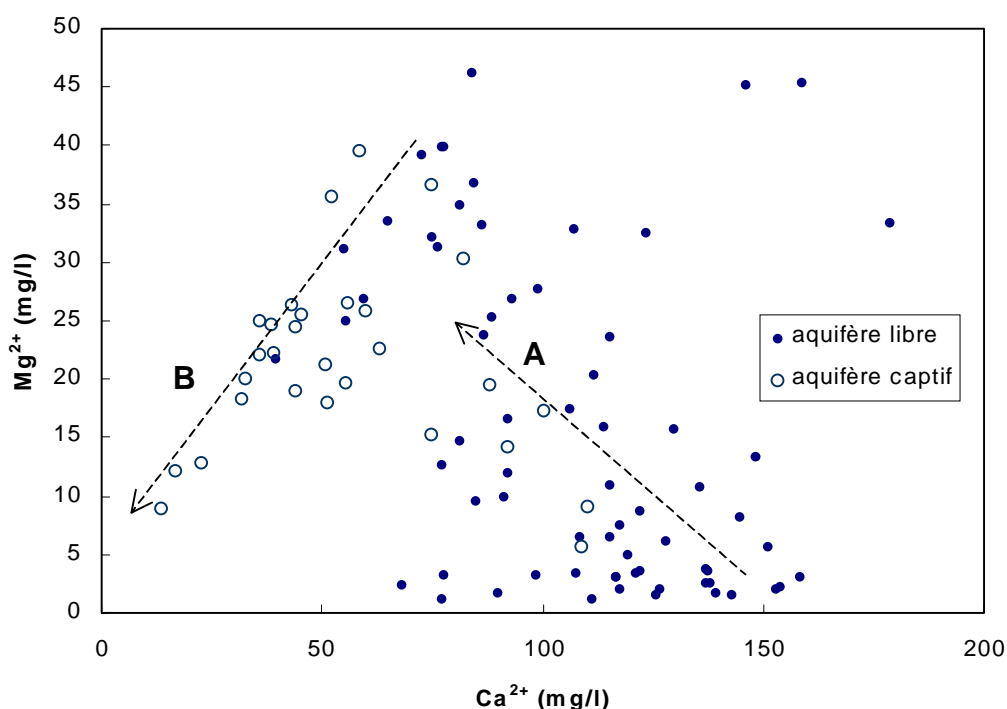


Figure 5.10 : Evolution des teneurs en magnésium en fonction de la teneur en calcium des eaux de l'aquifère miocène.

### 5.8.2. Alcalins : Sodium et Potassium

L'évolution des teneurs en sodium et potassium est étroitement liée à celle des ions alcalino-terreux. Comme nous l'avons vu au paragraphe 5.8.1, les phénomènes d'échanges de bases sont marqués, et l'évolution progressive des eaux du faciès bicarbonaté calcique au faciès bicarbonaté sodique au fil de l'écoulement en est la manifestation la plus évidente.

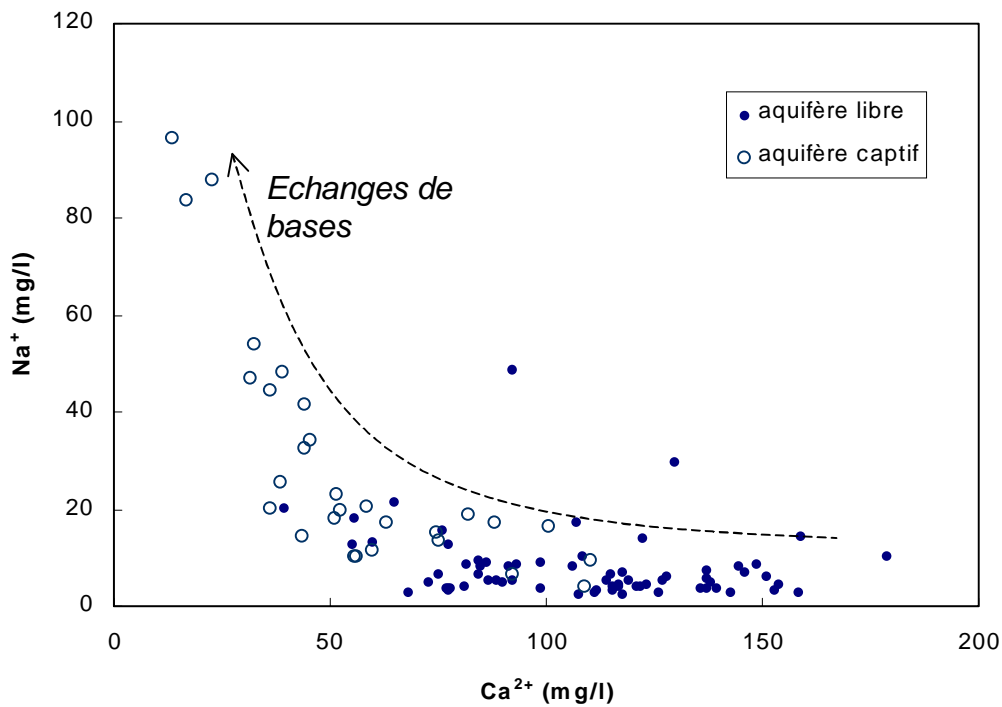


Figure 5.11 : Evolution des teneurs en sodium en fonction des concentrations en calcium dans les eaux de l'aquifère miocène.

La figure 5.11 montre l'évolution des teneurs en  $\text{Na}^+$  en fonction des teneurs en  $\text{Ca}^{2+}$ . Ce dernier élément a été choisi comme marqueur qualitatif du temps de séjour des eaux dans l'aquifère. Les concentrations en  $\text{Na}^+$  sont faibles, inférieures à 20 mg/l dans la partie libre de l'aquifère. Elles augmentent progressivement avec le temps de résidence des eaux dans l'aquifère captif. Cependant, les évolutions les plus marquées ne s'observent que sur les eaux anciennes, âgées de plus de 18 000 ans. Ceci laisse penser qu'un temps de contact important est nécessaire, dans le contexte de l'aquifère miocène, pour observer un phénomène d'échange de bases bien marqué. Dans le cas des eaux les plus anciennes, les teneurs peuvent atteindre des concentrations en  $\text{Na}^+$  de 80 à 100 mg/l.

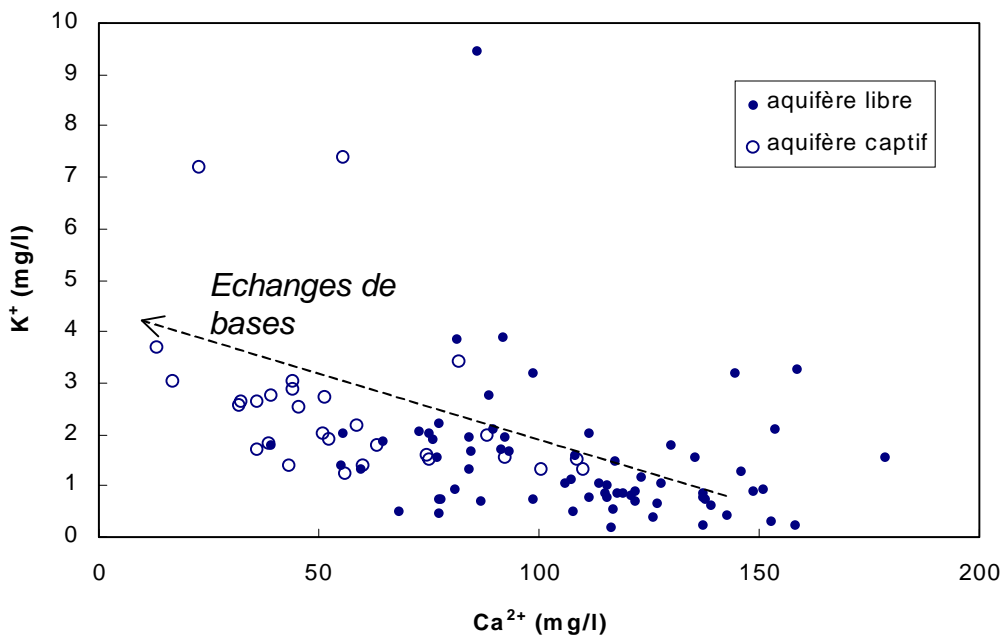


Figure 5.12 : Evolution des teneurs en potassium en fonction des teneurs en calcium dans les eaux de l'aquifère miocène.

Les teneurs en potassium montrent une évolution similaire aux concentrations en sodium. Néanmoins, la gamme de variations des teneurs est beaucoup moins large. Les concentrations en potassium sont assez variables et dispersées dans les eaux de la nappe libre, cependant une teneur moyenne proche de 1 à 2 mg/l peut être estimée. L'évolution des teneurs en potassium est surtout nette lorsque l'on étudie les concentrations des eaux captives. Dans ce cas, il est possible de discerner une augmentation depuis des teneurs proches de 1 mg/l pour les eaux peu évoluées, jusqu'à 3,5 – 4 mg/l pour les eaux âgées de plus de 18 000 ans. Sur la figure 5.12, les quelques valeurs dépassant ces dernières concentrations correspondent à des eaux de nappe libre car riches en calcium et fortement influencées par les activités anthropiques. L'analyse de la roche totale effectuée sur quelques sédiments miocènes ayant démontré la présence de feldspaths potassiques en profondeur dans le réservoir, il ne faut donc pas exclure la possibilité d'une dissolution de ces minéraux aboutissant à la libération du potassium.

La figure 5.13 résume les différents phénomènes mis en évidence précédemment. On note l'augmentation des teneurs en alcalins au détriment du calcium, et l'évolution plus complexe des teneurs en magnésium augmentant dans un premier temps, puis diminuant dans les eaux âgées piégées sous la couverture pliocène.



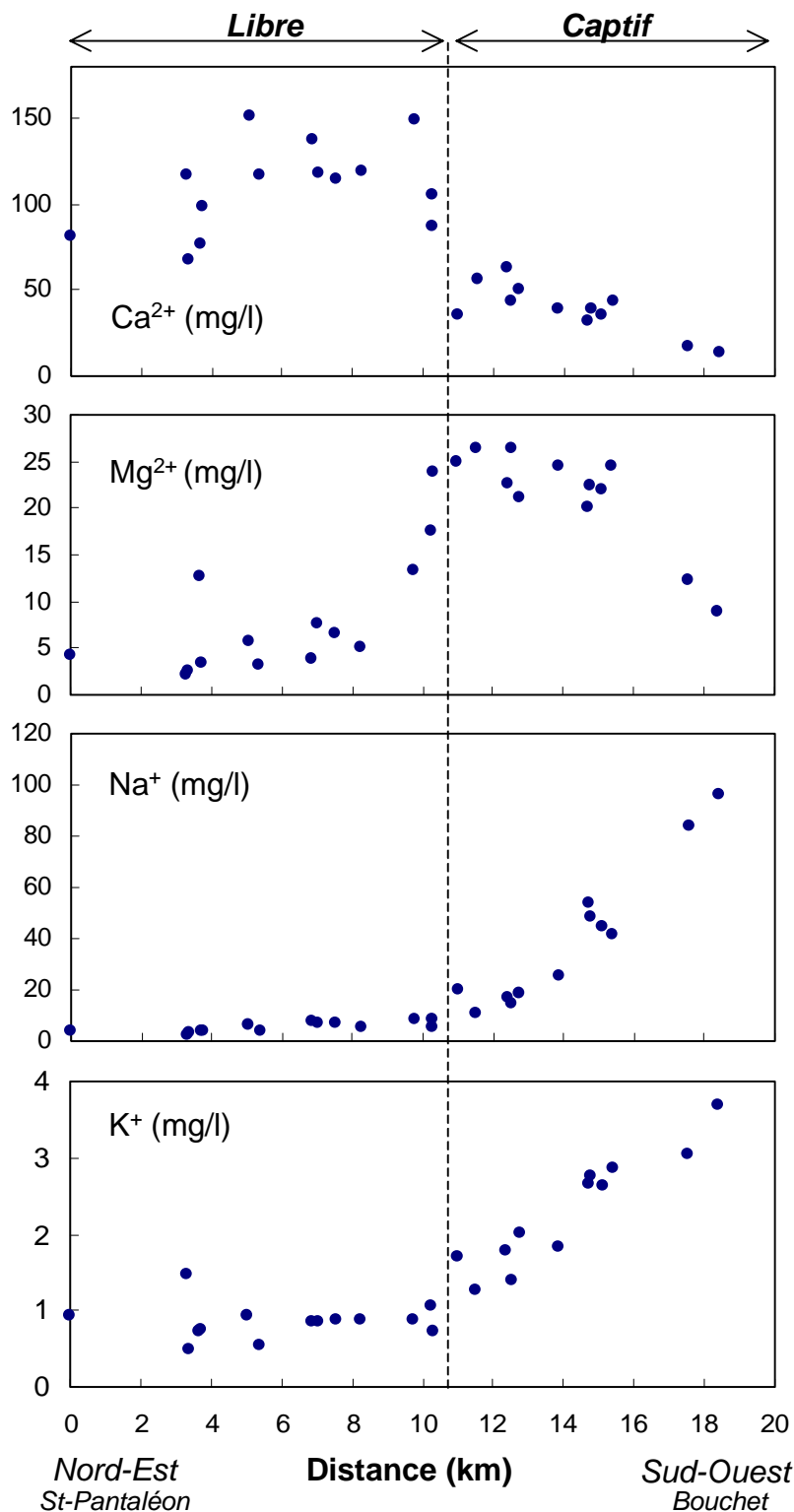


Figure 5.13 : Evolution comparée des concentrations en Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup> sur une sélection de forages situés le long de la ligne d'écoulement principale entre Taulignan et Bouchet.

### 5.8.3. Rôle de la fraction argileuse dans l'évolution des cations

ROUDIER (1987) a soupçonné une participation importante des eaux piégées dans les dépôts pliocènes pour expliquer l'évolution des faciès chimiques.

Cependant, des interactions eau-roche à l'intérieur même du réservoir miocène sous l'effet d'un long temps de résidence dans le système pourraient, de façon plus certaine, contribuer aux réactions de substitutions cationiques mises en évidence précédemment.

Il s'agit des phénomènes d'échange de bases qui se produisent au contact des minéraux argileux contenus dans le réservoir. Afin de préciser ces phénomènes il convient de s'interroger sur la nature exacte de ces minéraux argileux.

#### 5.8.3.1. Composition minéralogique des argiles et des sédiments pliocènes et miocènes

Forages	Profondeur (m)	Kaolinite	Illite	Chlorite	Smectite 10-14	Corrensite
Su26 (Pliocène)	54-58	3	30	4	63	traces
	95-100	2	31	4	63	
Tu20 (Pliocène)	18-22	0	39	6	55	traces
	58-62	2	37	6	55	
	85-90	1	36	5	58	traces
Ri5 (Miocène)	91-90	2	30	4	64	traces
	154-159	1	22	5	72	traces
	219-223	1	8	2	89	

Tableau 5.3 : Composition minéralogique (%) de la fraction argileuse des sédiments miocènes et pliocènes sur quelques forages et à différentes profondeurs.

Forages	Profondeur (m)	Argiles	Quartz	Feld. K	Plagio.	Calcite	Dolomite
Su26 (Pliocène)	54-58	26	34	1	2	35	2
	95-100	21	35	1	5	34	4
Tu20 (Pliocène)	18-22	26	32	0	2	26	14
	58-62	5	36	2	3	50	4
	85-90	27	41	0	2	28	2
Ri5 (Miocène)	91-90	33	27	0	1	36	3
	154-159	24	37	5	6	24	4
	219-223	8	56	1	9	18	8

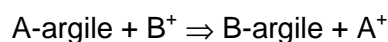
Tableau. 5.4 : Composition (%) de la roche totale.

Globalement, les argiles pliocènes et miocènes présentent une composition proche (tableau 5.3), ce qui confirme les conclusions de ROUDIER (1987) et de ET-TOUHAMI (1988). Ces dépôts contiennent une proportion majoritaire d'illite et de smectite ainsi qu'une fraction marginale de kaolinite, de chlorite et des traces de corrensite (interstratifié illite-smectite). Ces proportions évoluent avec la profondeur, la fraction de smectite devenant

majoritaire dans les sédiments miocènes au delà de 200 m. Les analyses de roche totale (tableau 5.4) montrent une composition principalement à base de calcite, quartz et argiles pour les sédiments miocènes et pliocènes. Une fraction marginale de dolomite mais également de feldspath potassique et plagioclases peut aussi être mise en évidence. Néanmoins en fonction de la nature plus ou moins détritique du niveau ces proportions peuvent légèrement varier.

### 5.8.3.2. Mécanismes régissant les échanges de bases

L'illite et la smectite sont des minéraux à forte capacité d'échange cationique (DREVER, 1997). Les échanges d'ions se produisent selon l'équation du bilan de masse suivante :



A représentant les ions  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$

B représentant les ions  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$

Illites et smectites sont des minéraux bien connus pour leur capacités d'échange et l'on peut résumer leurs principales caractéristiques comme suit :

Groupe de l'illite : minéraux silicatés composés d'une couche octaédrique comprise entre deux feuillets tétraédriques, structure TOT. Les espaces interfoliaires sont occupés habituellement par des ions  $\text{K}^+$ , cet ion peut être remplacé par  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$  ou  $(\text{OH}_3)^+$ .

Groupe de la smectite : minéraux silicatés, identiques à l'illite d'un point de vue structural (type TOT). Cependant les liaisons interfeuillets sont plus faibles, favorisant ainsi la présence de molécules d'eau dans les espaces interfoliaires, d'où une certaine aptitude à gonfler pour ces matériaux. Des substitutions peuvent avoir lieu dans les octaèdres avec un remplacement partiel de l'aluminium par du magnésium. Le déficit de charge est compensé par des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  échangeables, situés entre les feuillets (APPELO & POSTMA, 1996).

Les cations situés entre les feuillets de ces argiles peuvent donc être échangés facilement et expliquent les substitutions observées dans l'aquifère captif. L'intensité du phénomène et donc le stade d'évolution de l'échange, dépendra ainsi uniquement du temps de contact entre l'argile et l'eau souterraine. L'appauvrissement des teneurs en  $\text{Ca}^{2+}$  au profit de  $\text{Na}^+$  et de  $\text{K}^+$  sous les argiles pliocènes est un phénomène plusieurs fois observé (EDMUNDS et al.,

1987 ; EDMUNDS & SMEDLEY, 2000). Il peut être considéré comme un excellent indicateur qualitatif de l'âge des eaux, comme nous le verrons au chapitre 6.

### 5.8.3.3. Equilibres vis à vis des minéraux silicatés

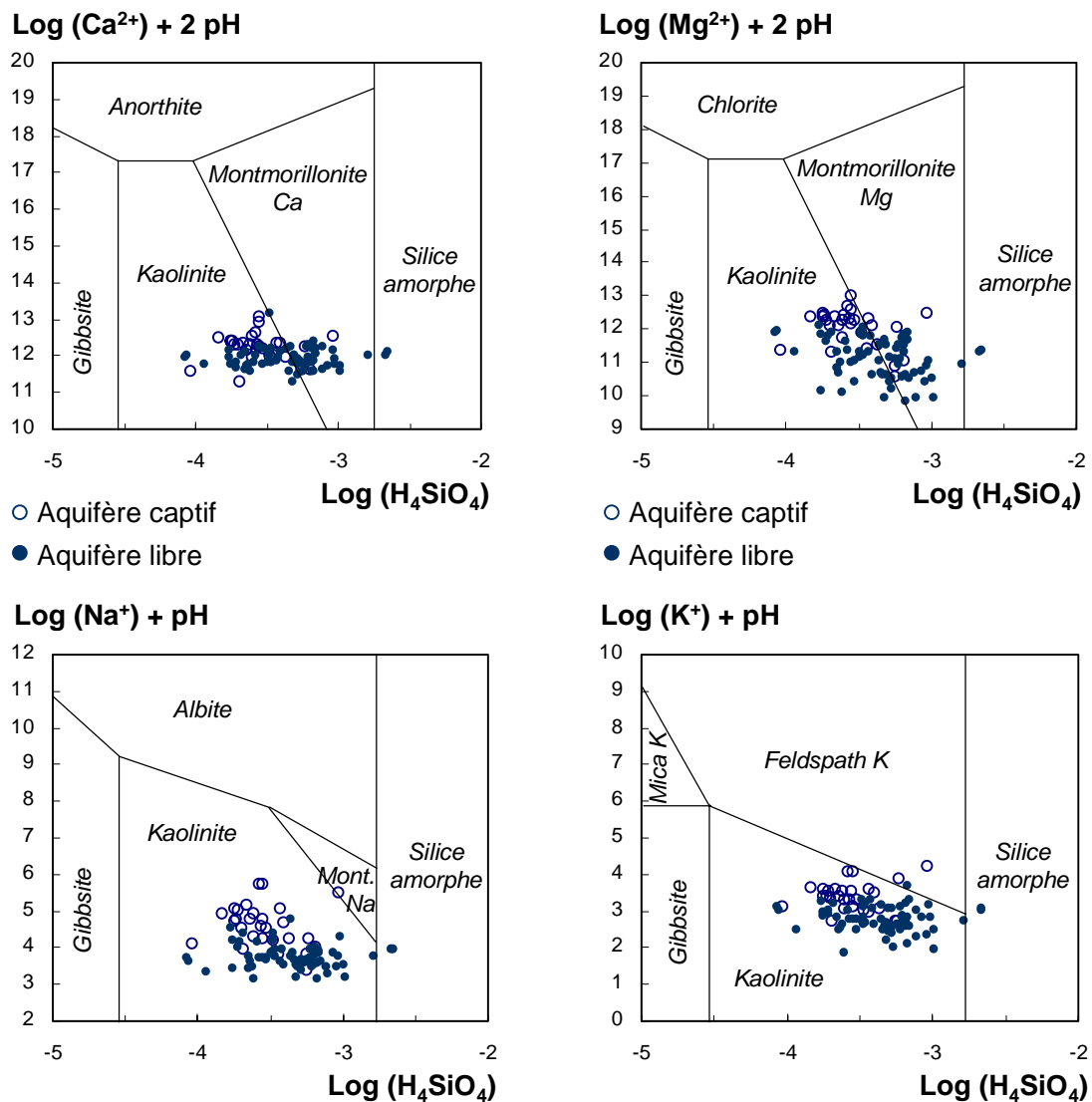


Figure 5.14 : Diagrammes de stabilité des minéraux silicatés (données traitées avec le logiciel WATEQF).

Les diagrammes de stabilité des minéraux silicatés (figure 5.14) tendent à indiquer un équilibre entre les eaux et les minéraux argileux, principalement avec la montmorillonite (groupe des smectites) et son produit d'altération, la kaolinite (TARDY, 1969 ; APPELO &

POSTMA, 1996). La smectite (ou montmorillonite) est très présente dans les sédiments miocènes et pliocènes comme l'attestent les analyses de roche totale (tableau 5.4). Concernant la kaolinite, les trois forages que nous avons échantillonnés ne montrent qu'une présence discrète dans les sédiments (de 1 à 2%). Cependant ROUDIER (1987) a déterminé une proportion de kaolinite pouvant varier de 10 à 20% dans les sédiments miocènes, son analyse se base sur un grand nombre de prélèvements, et semble donc corroborée par l'évolution chimique des eaux. La figure 5.14 semble d'autre part indiquer un équilibre des eaux confinées avec les feldspaths potassiques, ce qui peut contribuer à l'augmentation des teneurs en potassium dans cette portion de l'aquifère.

#### 5.8.3.4. La silice ( $\text{SiO}_2$ )

Les teneurs en silice varient de 8,9 à 36,8  $\text{mgSiO}_2/\text{l}$  dans l'aquifère miocène avec une teneur moyenne de  $19,2 \pm 5,6$   $\text{mgSiO}_2/\text{l}$ . Elles montrent une évolution spatiale liée à l'augmentation du temps de séjour des eaux dans l'aquifère (figure 5.15).

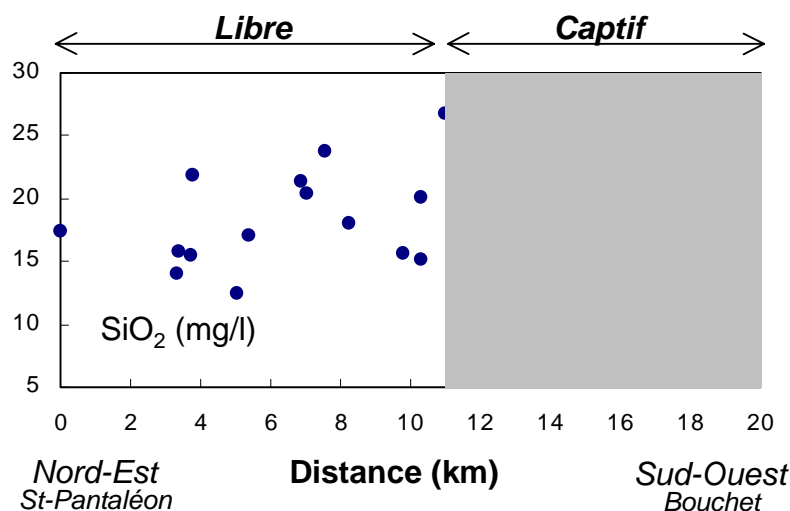
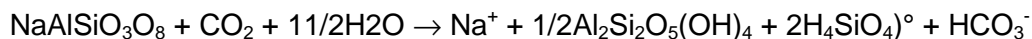


Figure 5.15 : Evolution des teneurs en silice ( $\text{SiO}_2$ ) le long de la ligne principale d'écoulement de l'aquifère.

Dans la portion libre de l'aquifère (figure 5.15), les teneurs oscillent entre 15 et 25  $\text{mgSiO}_2/\text{l}$  tandis que les eaux captives à long temps de séjour montrent des teneurs supérieures ou égales à 25  $\text{mgSiO}_2/\text{l}$ . Les eaux captives sont toutes saturées par rapport au quartz. Cependant, les fortes teneurs en silice mesurées ne peuvent être expliquées par l'état de saturation par rapport au quartz. La calcédoine peut potentiellement être invoquée en tant

que régulateur des teneurs en silice compte tenu de son état de saturation proche de 0, comme cela a déjà été suggéré par EDMUNDS et al. (1987). L'augmentation des teneurs en silice peut également être mise en relation avec l'altération des plagioclases et particulièrement de l'albite en kaolinite, qui libère de la silice, mais aussi du sodium selon la réaction suivante :



Néanmoins, l'influence de ces réactions ne peut être que limitée étant donnée l'absence de source de  $\text{CO}_2$  dans l'aquifère captif et la stabilité des concentrations en bicarbonates.

## 5.9. Conclusions

La géochimie des eaux met en évidence la sensibilité des eaux du réservoir miocène aux contaminations anthropiques, les fortes teneurs en nitrates, sulfates et chlorures rencontrées dans l'aquifère libre en sont les signes les plus évidents. L'intense activité agricole de la région du Haut Comtat laisse ainsi peser une lourde menace sur la qualité d'une ressource qui est en outre extrêmement sollicitée d'un point de vue quantitatif pour l'irrigation des cultures.

Les interactions eau-roche conditionnent l'évolution du faciès chimique des eaux. Les minéraux argileux sont à l'origine d'une augmentation des concentrations en sodium et potassium au détriment du calcium et du magnésium. L'intensité de ces phénomènes d'échange de bases est proportionnelle au temps de séjour des eaux dans le réservoir. Le faciès des eaux est ainsi un indicateur du temps de séjour des eaux dans l'aquifère.

**CHAPITRE 6  
CONCLUSIONS GENERALES  
FONCTIONNEMENT DU SYSTEME**

## **Chapitre 6**

### **Conclusions générales Fonctionnement du système**



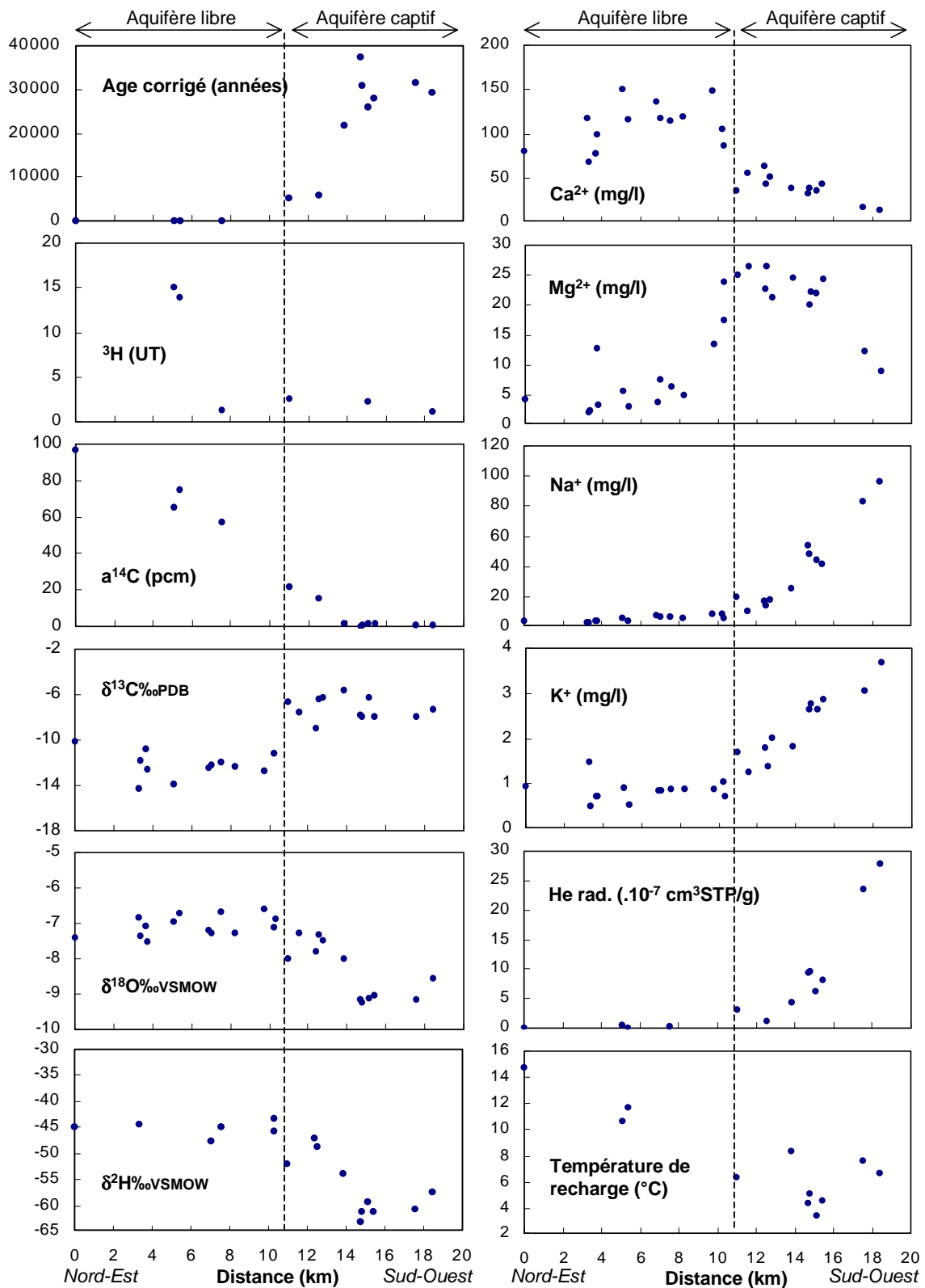


Figure 6.1 : Les différents indicateurs de temps de séjour mis en évidence dans l'aquifère miocène de Valréas. Répartition des teneurs sur un profil Nord-Est / Sud-Ouest reliant Taulignan à Bouchet.

Cette étude à la fois hydrogéologique, géochimique et paléoclimatique avait pour but de comprendre le fonctionnement de l'aquifère miocène de Valréas. A l'issue de ce travail, il convient de regrouper nos principaux résultats afin de faire apparaître une vision globale du fonctionnement de ce système.

## 6.1. Des eaux à long temps de séjour

Le fort contraste isotopique entre aquifère libre et aquifère captif sous couverture pliocène nous a permis de mettre en évidence un temps de séjour des eaux dans le réservoir supérieur à 20 000 ans. Cette constatation fait de l'aquifère miocène un site intéressant pour étudier les différents indicateurs de temps de séjour, qu'ils soient qualitatifs ou quantitatifs (figure 6.1) :

### - Les indicateurs isotopiques de temps de séjour :

Ceux-ci peuvent être soit quantitatifs comme le tritium et le carbone-14, soit qualitatifs comme le carbone-13, l'oxygène-18 et le deutérium. Les teneurs en carbone-13 sont directement liées au temps de séjour et montrent une évolution graduelle avec l'âge carbone-14 des eaux souterraines. Comme nous l'avons déjà évoqué au chapitre 2, les teneurs en carbone-13 dépendent du stade d'évolution des phénomènes d'échange matriciel entre les carbonates du réservoir et le carbone dissous dans les eaux. Plus le temps de résidence dans le réservoir est élevé, plus le phénomène d'échange est prononcé et plus les teneurs en carbone-13 sont enrichies. On observera ainsi une évolution des valeurs depuis  $-13$  à  $-14 \delta^{13}\text{C}\%$  à l'affleurement vers la signature isotopique du réservoir proche de 0. Dans l'exemple de l'aquifère miocène, les valeurs semblent cependant atteindre un plafond proche de  $-5 \delta^{13}\text{C}\%$ . Une étude des isotopes du carbone dans un contexte similaire, le bassin de Carpentras, a mis en évidence des teneurs allant jusqu'à un enrichissement plus abouti entre  $-3$  et  $-4 \delta^{13}\text{C}\%$  (HUNEAU & BLAVOUX, 2000).

Les isotopes stables de la molécule d'eau s'avèrent aussi de bons indicateurs de la présence d'eaux anciennes dans l'aquifère, compte tenu du fort appauvrissement engendré par la transition climatique Tardiglaciaire/Holocène. Des teneurs appauvries de  $2 \delta^{18}\text{O}\%$  et

15  $\delta^2\text{H}\%$  par rapport au contenu isotopique des pluies actuelles indiquent de façon certaine un effet paléoclimatique et donc la présence d'eau infiltrée au Pléistocène.

**- Les indicateurs paléoclimatiques de temps de séjour :**

Les paramètres climatiques enregistrés par les gaz rares sont des outils précieux. Dans le cas de l'aquifère miocène, les paléotempératures de recharge définies au moyen des concentrations en gaz rares dissous permettent de mettre en évidence une recharge pléistocène des eaux avec des températures faibles par rapport à la température moyenne actuelle de la région du Haut Comtat. Ainsi des températures de recharge voisines de 3 à 5°C indiquent sans aucun doute des eaux âgées de plus de 15 à 20 000 ans.

**- Les indicateurs chimiques de temps de séjour :**

Les indicateurs chimiques de temps de séjour montrant l'évolution la plus nette dans le contexte de l'aquifère miocène sont le  $\text{Ca}^{2+}$ , le  $\text{Mg}^{2+}$ , le  $\text{Na}^+$  et le  $\text{K}^+$ . L'évolution de leurs concentrations est à mettre en relation avec la cinétique des interactions eau-roche dans le réservoir. Les phénomènes d'échange de bases entre argiles miocènes et pliocènes et les eaux souterraines sont à l'origine d'une diminution des teneurs en calcium au profit d'une nette augmentation des teneurs en sodium et potassium. Parallèlement à ces échanges les teneurs en magnésium présentent une évolution en deux phases : tout d'abord, une augmentation des teneurs liée au temps de séjour dans le réservoir (substitutions isomorphiques, précipitation/recristallisation de la calcite ou encore dissolution incongruente de dolomite) suivie, dans un second temps, d'un échange de base avec les argiles. Ces réactions entraînent une évolution des eaux du faciès bicarbonaté calcique au faciès bicarbonaté sodique dans l'aquifère captif.

La silice s'avère aussi un indicateur de temps de séjour intéressant bien que les concentrations dans la partie libre soient assez variables. Dans la partie captive de l'aquifère, les teneurs en silice, stables et élevées, peuvent contribuer de façon sûre à l'identification des eaux à long temps de séjour.

Ces différents indicateurs de temps de séjour montrent donc la présence d'eaux anciennes dans le système. Cependant, il faut garder à l'esprit la taille du bassin de Valréas, proche de 500 km<sup>2</sup>. Comment peut-on expliquer la présence d'eaux aussi anciennes dans un aquifère d'extension aussi limitée ? Nous connaissons de nombreux exemples d'aquifères abritant des eaux anciennes mais ils s'inscrivent tous dans le cadre de grands bassins sédimentaires comme le bassin de Paris (RAOULT, 1999), le grand bassin artésien australien (AIREY et al., 1978) ou la plaine hongroise (STUTE & DEAK, 1989).

Pour tenter d'expliquer la présence de ces eaux à long temps de séjour dans le système nous avons comparé les vitesses d'écoulement fournies par les paramètres hydrodynamiques de l'aquifère avec les données radioisotopiques fournies par la présente étude.

## 6.2. Confrontation des vitesses d'écoulement radioisotopiques et hydrauliques

La confrontation entre les vitesses d'écoulement radioisotopiques (déduites des activités carbone-14) et les vitesses hydrauliques (obtenues en appliquant la loi de Darcy) a pour but d'expliquer l'incompatibilité apparente entre le temps de résidence, la longueur de l'écoulement de 25 km au maximum et la nature des sédiments. Pour cela, plusieurs intervalles entre forages situés le long de l'axe d'écoulement principal ont été sélectionnés (figure 6.2). Ils ont été choisis dans la portion libre de l'aquifère d'une part, de part et d'autre de la limite de captivité ou uniquement en zone captive d'autre part.

Les vitesses hydrauliques ont été déterminées à partir des données piézométriques et hydrodynamiques de ROUDIER (1987), en appliquant la loi de Darcy :

$$V_H = \frac{K}{n} \cdot \frac{\Delta h}{\Delta l} \quad (1)$$

avec :  $V_H$  = vitesse hydraulique ;  $K$  = conductivité hydraulique ;  $n$  = porosité cinématique ;  $\Delta h/\Delta l$  = gradient hydraulique.

La porosité cinématique de l'aquifère composé en grande majorité de grès est estimée à 10%.

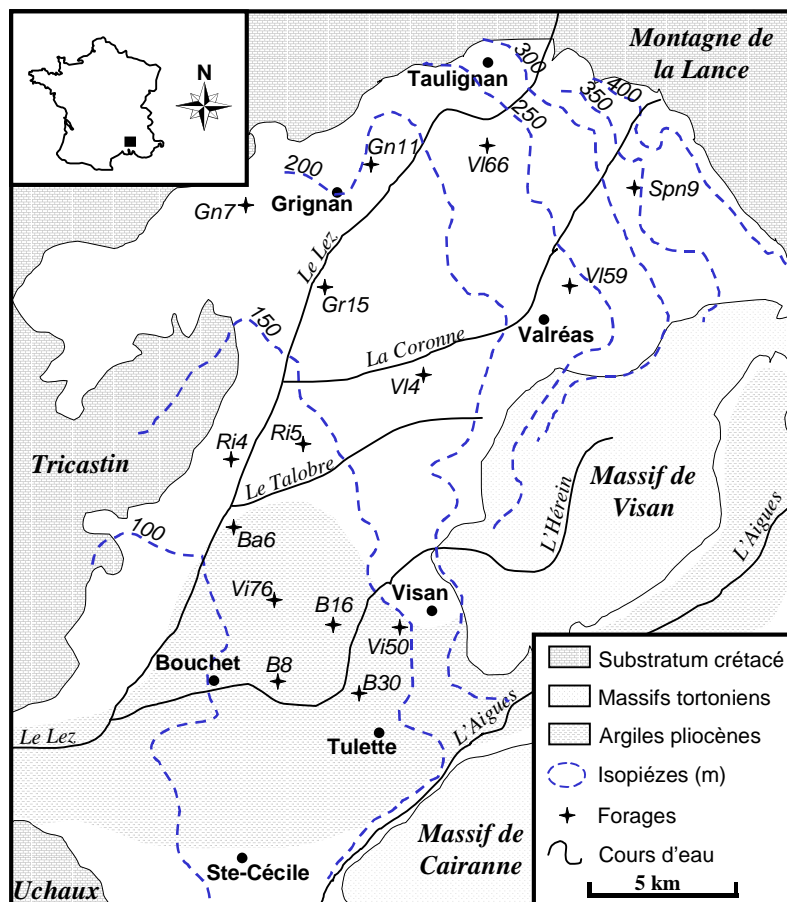


Figure 6.2 : Position des différents forages utilisés pour le calcul des vitesses d'écoulement.

L'expression des vitesses radioisotopiques découle de la loi de décroissance radioactive :

$$t_s = \left[ \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \right] \cdot \ln \frac{a_1}{a_2} \quad (2) \qquad V_{^{14}\text{C}} = \frac{l}{t_s} \quad (3)$$

avec :  $V_{^{14}\text{C}}$  = vitesse radioisotopique ;  $\Delta l$  = distance entre deux forages ;  $t_s$  = temps de séjour moyen entre deux forages ;  $a_1$  = activité  $^{14}\text{C}$  des eaux du forage amont ;  $a_2$  = activité  $^{14}\text{C}$  des eaux du forage aval ;  $T_{1/2}$  = période de  $\frac{1}{2}$  vie du  $^{14}\text{C}$  = 5730 ans.

Nous avons choisi d'interpréter les teneurs en  $^{14}\text{C}$  en terme d'activité et non en terme d'âge. Ceci nous permet de nous affranchir de l'erreur sur la correction proposée par le modèle. Ces calculs supposent un écoulement majoritairement horizontal. Les résultats sont présentés dans le tableau 6.1.

Intervalle	$\Delta h/\Delta l$ (‰)	$K \cdot 10^{-6}$ ( $m \cdot s^{-1}$ )	$V_H$ ( $m \cdot an^{-1}$ )	$V^{14}_c$ ( $m \cdot an^{-1}$ )
1:Spn9-VI59	20,3	0,50	3,20	3,19
2:VI59-VI4	15,3	0,50	2,41	1,15
3:Spn9-VI4	18,2	0,50	2,86	1,59
4:VI66-VI4	12,9	0,50	2,03	2,65
		<b>Moyenne =</b>	<b>2,62</b>	<b>2,14</b>
5:Gn7-Gr15	6,2	1,00	1,95	0,28
6:Gn11-Gr15	12,7	1,00	3,99	0,26
7:VI4-Ri5	8,2	0,75	2,60	0,16
8:VI66-Ri5	12,2	1,00	2,88	0,31
9:Gr15-Ri5	5,0	1,00	1,58	0,30
10:Ri5-Vi76	6,7	1,00	2,12	0,27
11:Ri4-Ba6	3,8	1,00	1,21	0,38
12:Ba6-Vi76	5,7	1,00	1,80	0,06
13:Vi50-B16	9,8	1,00	3,08	0,52
14:B30-B8	4,6	1,00	1,45	0,12
		<b>Moyenne =</b>	<b>2,26</b>	<b>0,26</b>

Tableau 6.1 : Comparaison des vitesses hydrauliques et radioisotopiques ( 1 à 4 : aquifère libre ; 5 à 14 : aquifère captif).

Les vitesses hydrauliques et radioisotopiques obtenues sont concordantes pour les intervalles 1, 2, 3 et 4 situés dans la partie libre de l'aquifère ( $V_H$  moyenne de  $2,62 m \cdot an^{-1}$  et  $V^{14}_c$  moyenne de  $2,14 m \cdot an^{-1}$ ). En revanche, les intervalles situés dans la partie captive ou bien de part et d'autre de la limite de captivité indiquent des vitesses hydrauliques moyennes proches de  $2,26 m \cdot an^{-1}$ , et des vitesses radioisotopiques près de 10 fois plus faibles avec une valeur moyenne d'environ  $0,26 m \cdot an^{-1}$ . Cette dernière valeur est proche des résultats obtenus à partir de quelques données bibliographiques sur l'aquifère miocène de Carpentras, situé 30 km au sud (HUNEAU & BLAVOUX, 2000). Le fait que ces deux méthodes d'évaluation fournissent des vitesses différant de plus d'un ordre de grandeur dans les aquifères captifs a déjà été constaté (MAZOR & KROITORU, 1987 ; MAZOR & NATIV, 1992 ; LOVE et al., 1994 ). Dans le cas du bassin de Valréas, la concordance des deux méthodes dans la partie libre de l'aquifère apporte du crédit aux deux approches. Il convient alors d'expliquer pourquoi elles entraînent de telles divergences dans la portion captive.

### **6.3. Implications sur le fonctionnement et la paléohydrogéologie du système aquifère**

La présence d'eaux âgées de plus de 20 000 ans dans un aquifère d'extension aussi limitée que celui de Valréas peut paraître étonnante. Elle ne peut toutefois être remise en cause puisque les teneurs en isotopes stables, comme celles en gaz rares, indiquent indiscutablement que ces eaux se sont bien infiltrées durant une période froide de la fin du Pléistocène. Si l'on peut discuter le modèle qui permet de traduire les activités en âge, l'ordre de grandeur est cependant respecté. Il faut donc admettre que pour la zone captive de l'aquifère de Valréas, c'est le calcul des vitesses hydrauliques qui pose problème. Les caractéristiques hydrodynamiques du réservoir, mesurées par essais de pompage et qui donnent des résultats concordants en zone libre, ne peuvent pas être remises en cause, d'autant qu'il n'existe pas de discontinuité sédimentaire entre partie libre et partie captive de l'aquifère miocène. C'est donc la signification du gradient hydraulique en zone captive qui doit être discutée. Il nous faut comprendre pourquoi les gradients hydrauliques étaient 10 fois plus faibles dans le passé. Ceci est possible si l'on considère la situation avant l'exploitation par les forages sur le schéma de circulation de la figure 6.3. Avant exploitation, la partie captive présentait des circulations extrêmement limitées avec probablement un faible drainage profond par la base de la ria messinienne qui comporte des niveaux conglomératiques. La partie libre, quant à elle était principalement drainée par les cours d'eau superficiels (Le Lez, La Coronne, Le Talobre et L'Hérein) ainsi que par quelques sources de débordement situées au contact Miocène/Pliocène. La zone captive présentait alors un phénomène d'artésianisme jaillissant important, ce qui est attesté d'un point de vue historique (GIGNOUX, 1929), et une piézométrie dictée principalement par les difficultés d'écoulement par la ria profonde et par drainance ascendante. De ce fait, une forte discontinuité hydrodynamique existait entre la partie libre avec des gradients hydrauliques élevés et la partie captive avec des gradients très faibles. La surexploitation de l'aquifère en zone captive efface petit à petit cette discontinuité hydrodynamique en augmentant et accélérant les sorties profondes. L'effet ne porte encore que sur la pression dans l'aquifère mais il est à craindre que les eaux anciennes progressivement soustraites par pompage laissent la place à des eaux récentes.

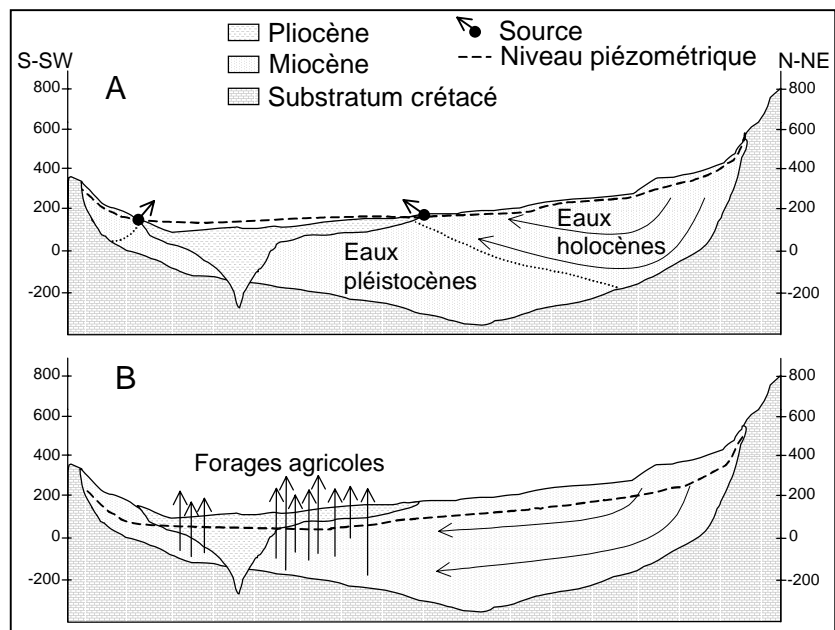


Figure 6.3 : schéma de fonctionnement permettant d'expliquer les différences entre vitesses radioisotopiques et hydrauliques observées.

A : avant l'exploitation, circulations limitées dans la partie captive et drainage de la partie libre par sources et cours d'eau.

B : depuis l'exploitation, pompage des eaux anciennes et arrivée d'eaux récentes sous la couverture.

#### 6.4. Schéma de fonctionnement de l'aquifère miocène

La figure 6.4 rassemble les principales informations que nous avons obtenues au cours de cette étude sur le fonctionnement de l'aquifère. Celle-ci représente une section d'aquifère orientée S-SW/N-NE et reliant les villages de Taulignan et Rochegude.

Il est possible de résumer nos travaux par le biais d'un bilan faisant état, à l'échelle du système aquifère, des entrées et des sorties.



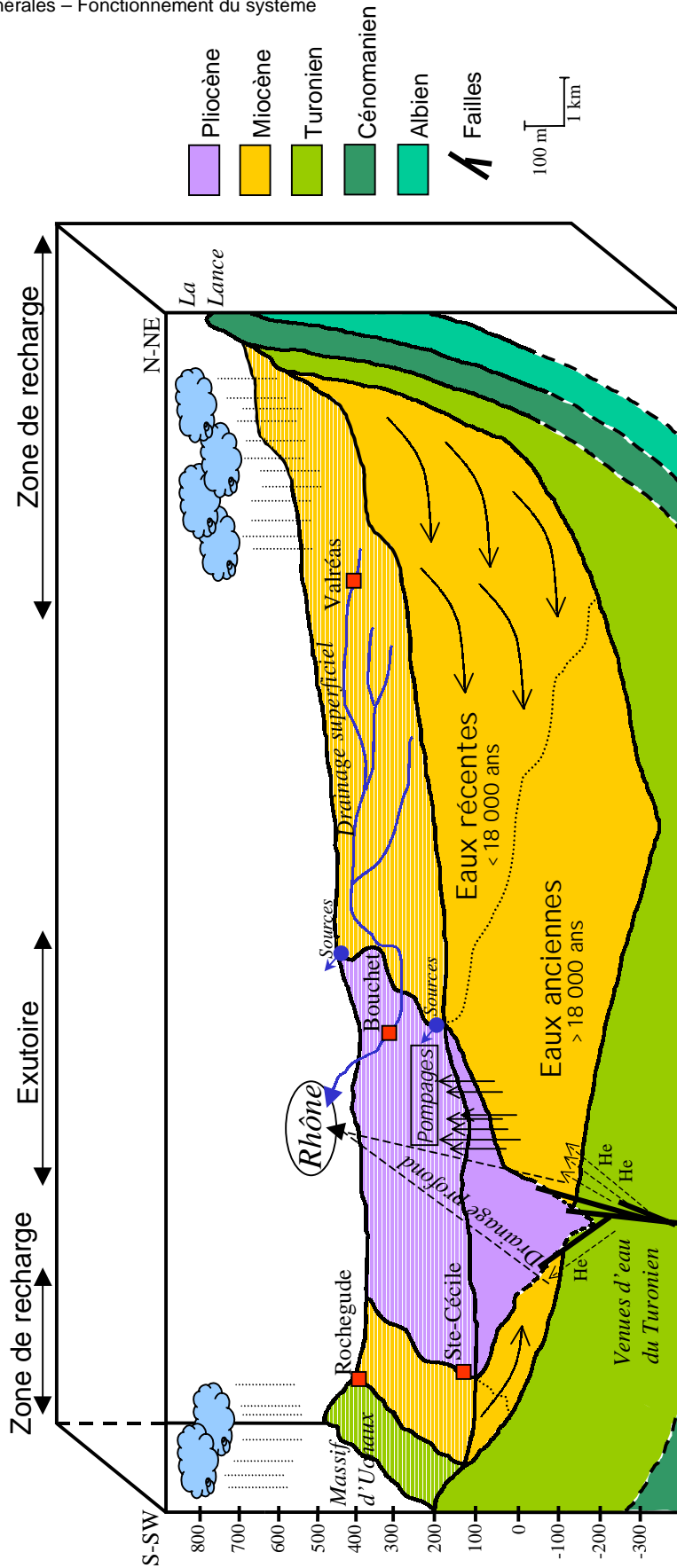


Figure 6.4 : Schéma proposé du fonctionnement de l'aquifère miocène.

### Les entrées :

– Les pluies constituent l'entrée principale du système. Il a été possible de la définir et de localiser les zones de recharge grâce à l'étude des isotopes stables de la molécule d'eau ( $^{18}\text{O}/^2\text{H}$ ). L'alimentation de l'aquifère miocène est complexe et il est possible de distinguer deux zones d'alimentation. Une zone d'alimentation principale inclut la région de la ville de Valréas au sens large et la bordure septentrionale du bassin (Montagne de la Lance, Tricastin, reliefs tortoniens). Une seconde zone, de moindre importance, a été mise en évidence en bordure du massif d'Uchaux.

– Les fortes teneurs en hélium mesurées sur quelques forages laissent soupçonner des venues d'eau profondes à proximité des failles situées sous le remplissage miocène. Ce sont des indices de venues d'eaux à très long temps de séjour, en provenance soit des niveaux turoniens sous-jacents, soit des niveaux de base miocènes. A proximité de Suze-la-Rousse, des venues d'eau minéralisées ayant probablement circulé au contact de niveaux évaporitiques profonds ont été mises en évidence. Elles laissent là aussi penser à des circulations à la faveur de la fracturation locale reconnue par les études géophysiques.

L'alimentation des niveaux miocènes par les niveaux crétacés sous-jacents ne peut être corroborée en dehors des zones de failles associées au linéament de Nyons. Cependant, l'épaisseur des niveaux miocènes est importante et peut atteindre plus de 600 m. Les forages les plus profonds ne dépassent pas 350 m et il est possible que l'on ne puisse dénoter une quelconque influence des venues profondes sur la chimie des eaux en raison de la stratification chimique de l'aquifère. Néanmoins, les teneurs en chlorures mesurées sur les eaux les plus anciennes sont faibles et compatibles avec un apport par les pluies. On ne note donc pas d'indices de mélange avec des eaux en provenance du réservoir turonien qui est régionalement connu pour fournir des eaux riches en chlorures.

### Les sorties :

L'exutoire de l'aquifère est complexe et plusieurs composantes peuvent être identifiées. Il est en effet nécessaire de tenir compte du fonctionnement passé de l'aquifère, mais aussi de l'influence anthropique toujours grandissante, sur l'organisation des écoulements.

– Un drainage superficiel de la partie libre est assuré par les cours d'eau. Ceux-ci, hormis le Lez, ne sont pas pérennes et leur contribution au drainage est principalement hivernale. Cependant, la baisse générale du niveau piézométrique tend à estomper ce phénomène.

– Une drainage superficiel est également réalisé par des sources de débordement à l'interface miocène / argiles pliocènes. Comme dans le cas précédent, la baisse de la piézométrie limite de nos jours ce phénomène.

– La base de la ria pliocène constitue un autre exutoire possible pour les eaux. Celle-ci est essentiellement constituée de dépôts de type conglomératique dont le rôle sur le drainage profond de l'aquifère ne peut être négligé. Cependant, il est difficile d'estimer les volumes en jeu.

La vallée du Rhône collecte les eaux de ces trois types d'exutoire.

– Enfin, l'exutoire le plus évident à l'heure actuelle est constitué par les pompages agricoles responsables de la baisse du niveau piézométrique. Ces pompages sont répartis sur la presque totalité du bassin avec une concentration particulièrement importante de forages à fort débit dans les environs de Bouchet, Tulette et Visan. Cette zone montre les meilleures productivités pour les forages dépassant l'épaisse couverture argileuse de ce secteur. Elle correspond à une zone d'artésianisme de l'aquifère et semble accuser une baisse forte de la piézométrie. En 1987, ROUDIER citait un exemple d'artésianisme à 4 m au-dessus du niveau du sol à proximité du hameau du Gibard. En 1999, l'artésianisme ne s'élevait plus qu'à environ 20 cm au dessus du sol.

## **6.5. Menaces sur la ressource**

Cette étude a également mis en évidence la vulnérabilité du système aquifère miocène. Celui-ci est encore considéré par beaucoup comme un système bien protégé des contaminations anthropiques, mais nos résultats semblent indiquer au contraire une sensibilité grandissante de la ressource. Les zones d'alimentation de l'aquifère montrent de forts indices de contamination avec de fortes teneurs en nitrates, sulfates et potassium. Ces marqueurs de contamination sont liés aux pratiques agricoles, et ne constituent que les indices les plus évidents d'une contamination insidieuse par tout un cortège de produits phytosanitaires dans la région de Valréas. L'absence de couverture argileuse imperméable dans ce secteur rend les horizons superficiels du miocène très sensibles à ces flux de polluants.

Les horizons profonds du miocène dans la zone d'alimentation semblent encore épargnés par une contamination forte. Cependant, le phénomène est amorcé et la venue d'eaux polluées dans le système est un phénomène probable, soit par appel d'eaux superficielles dans les zones de forage, soit par contamination par l'intermédiaire des tubages souvent défectueux de ces mêmes forages. De plus, le schéma de fonctionnement proposé plus haut indique la possibilité de venues d'eaux récentes sous la couverture pliocène, là où l'on trouve encore des eaux anciennes, indemnes de contaminations.

La zone sous couverture semble réunir les conditions physico-chimiques favorables à la dénitrification et possède ainsi une certaine capacité d'auto-épuration. Une trop grande pression agricole induisant des prélèvements importants dans cette zone risquerait de rompre cet équilibre.

Une meilleure gestion de la ressource en eau semble ainsi urgente à envisager, car il semble difficile de continuer à irriguer la vigne avec des eaux anciennes indemnes d'influence anthropique, et de réserver les nappes alluviales pour l'alimentation en eau potable. Les eaux miocènes devraient faire l'objet d'une gestion patrimoniale d'intérêt stratégique étant donné leur parfait confinement. Si ces conditions ne sont pas mises en place rapidement, la pérennité et surtout la qualité de la ressource ne seront plus assurées.

## 6.6. Perspectives

D'un point de vue qualitatif, cette étude a permis pour la première fois d'identifier toutes les entrées et sorties du système. Elle a aussi permis de proposer un schéma de fonctionnement de l'aquifère qui puisse rendre compte de la composition isotopique et chimique des eaux.

Néanmoins, la quantification de tous les phénomènes mis en évidence est difficile car, soit l'information n'existe pas (débits des cours d'eaux, drainage par la base de la ria, contribution des reliefs périphériques), soit elle n'est que peu fiable (débits prélevés pour l'irrigation). Ceci rend une estimation du bilan du bassin difficile ; celle-ci pourra être améliorée par la confrontation des données géochimiques et isotopiques avec une modélisation mathématique des écoulements. Il sera également nécessaire de tenir compte des modifications climatiques enregistrées par les eaux du réservoir miocène (modélisation de l'impact des fluctuations climatiques sur la recharge de l'aquifère) mises en évidence par notre étude.

La mise en place d'un réseau de surveillance piézométrique mais aussi chimique des eaux doit aussi être envisagée. L'Agence de Bassin Rhône-Méditerranée-Corse étudie actuellement cette possibilité.

Enfin, l'étude des temps de séjour dans l'aquifère grâce aux concentrations en hélium semble prometteuse. Pour cela une estimation fiable de la production d'hélium in situ est indispensable pour calibrer des âges hélium et les comparer avec les datations carbone-14

## **6.7. Les eaux souterraines en tant qu'archives paléoclimatiques**

Les eaux de l'aquifère miocène constituent des archives paléoclimatiques précieuses pour comprendre l'évolution climatique de la région occidentale de la Méditerranée. Elles ont enregistré la transition climatique Tardiglaciaire/Holocène. Ainsi, d'une part la persistance de l'excès en deutérium met en évidence la constance des circulations atmosphériques entre la dernière phase glaciaire et l'Actuel, d'autre part, les gaz rares permettent de reconstituer l'amplitude de cette variation climatique et fournissent une valeur d'environ 7°C, conforme à ce qui a été déterminé sur plusieurs aquifères d'Europe de l'Ouest ou Centrale. Ceci permet d'affirmer que la région méditerranéenne occidentale a été affectée de la même façon que l'Europe septentrionale par le bouleversement climatique Pléistocène/Holocène. Les phénomènes de dispersion du signal isotopique dans l'aquifère, ainsi que les différents phénomènes géochimiques affectant les isotopes du carbone, contribuent à une certaine imprécision des datations carbone-14. Ainsi, nous localisons la transition vers 20 000 ans BP alors que les études palynologiques ou des dépôts varvés, plus précises, localisent ce bouleversement environ 2 à 3000 ans plus tôt.

Enfin, l'étude combinée des isotopes stables et des gaz rares dans les aquifères est un moyen de déterminer de façon directe la relation à long terme (glaciaire/interglaciaire) entre isotopes et température. De telles études peuvent être utilisées pour calibrer le paléothermomètre oxygène-18 dans divers régions du globe. Les résultats obtenus à Valréas laissent apparaître une relation  $^{18}\text{O}$ /température qui peut être utilisée pour interpréter en terme de température d'autres enregistrements en oxygène-18 dans le sud de la France et plus généralement en Méditerranée occidentale.

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## Références bibliographiques

- ABED A.M. & YAGHAN R. (2000)** : On the paleoclimate of Jordan during the last glacial maximum. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 160, 23-33.
- AESCHBACH-HERTIG W., PEETERS F., BEYERLE U. & KIPFER R. (1999)** : Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. *Water Resources Research*, 35, 2779-2792.
- AESCHBACH-HERTIG W., PEETERS F., BEYERLE U. & KIPFER R. (2000)** : Palaeotemperature reconstruction from noble gases in groundwater taking into account equilibration with entrapped air. *Nature*, 405, 1040-1044.
- AIREY P.L., CALF G.E., CAMPBELL B.L., HARTLEY P.E., ROMAN D. & HABERMEHL M.A. (1978)** : Aspects of isotopes hydrology of the Great Artesian Basin, Australia. In : *Isotope Hydrology*, IAEA, Vienna, 205-219.
- ALLARD P. (1986)** : Géochimie isotopique et origine de l'eau, du carbone et du soufre dans les gaz volcaniques : zone de rift, marges continentales et arcs insulaires. Thèse 3<sup>ième</sup> cycle, Univ. Paris VII, 387 p.
- ALLEN J.R. M., BRANDT U., BRAUER A., HUBBERTEN H.W., HUNTLEY B., KELLER J., KRAML M., MACKENSEN A., MINGRAM J., NEGENDANK J.F.W., NOWACZYK N.R., OBERHÄNSLI H., WATTS W.A., WULF S. & ZOLITSCHKA B. (1999)** : Rapid environmental changes in southern Europe during the last glacial period. *Nature*, 400, 740-743.
- ANDREWS J.N. & LEE D.J. (1979)** : Inert gases in groundwater from the Bunter Sandstones of England as indicators of age and palaeoclimatic trends. *Journal of Hydrology*, 41, 233-252.
- ANDREWS J.N., BALDERER W., BATH A.H., CLAUSEN H.B., EVANS G.V., FLORKOWSKI T., GOLDBRUNNER J., IVANIVICH J., LOOSLI H. & ZOJER H. (1984)** : Environmental isotope studies in two aquifer systems : A comparison of groundwater dating methods. In : *Isotope Hydrology*, 1983. IAEA, Vienna, 535-577.
- ANDREWS J.N., GOLDBRUNNER J.E., DARLING W.G., HOOKER P.J., WILSON G.B., YOUNGMAN M.J., EICHINGER L., RAUERT W. & STICHLER W. (1985)** : A radiochemical, hydrochemical and dissolved gas study of groundwater in the Molasse basin of Upper Austria. *Earth and Planetary Science Letters*, 73, 317-332.
- APPELO C.A.J. & POSTMA D. (1996)** : *Geochemistry, groundwater and pollution*. Balkema eds., 3<sup>rd</sup> edition, Rotterdam, 536 p.
- BALLENTINE C.J. & HALL C.M. (1999)** : Determining paleotemperature and other variables by using an error-weighted, nonlinear inversion of noble gas concentrations in water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63, 2315-2336.
- BALLESIO R. (1972)** : Etude stratigraphique du Pliocène rhodanien. *Docum. Lab. Géol. Fac. Sci. Lyon*, n°53, 333 p.

- BALLESIO R. & TRUC G. (1967)** : Contribution à la connaissance du Néogène de la moyenne vallée du Rhône. Le Miocène supérieur et le Pliocène du Haut Comtat Venaissin. Trav. Lab. Géol. Fac. Sci. Lyon, NS, n°14, 79-101.
- BARBECOT F. (1999)** : Approche géochimique des mécanismes de salinisation des aquifères côtiers, chronologies  $^{14}\text{C}$ - $^{226}\text{Ra}$ . Thèse Doct. Univ. Paris XI, 261 p.
- BARD E., ARNOLD M., FAIRBANKS R.G. & HAMELIN B. (1993)** :  $^{230}\text{Th}$ - $^{234}\text{U}$  and  $^{14}\text{C}$  dates obtained by mass spectrometry on corals. Radiocarbon, 35, 191-199.
- BATARD F., BAURBON J.C., BOSCH B., MARCE A. & RISLER J.J. (1982)** : Isotopic identification of gases of a deep origin in French thermomineral waters. Journal of Hydrology, 56, 1-21.
- BATH A.H., DARLING W.G. & BRUNDSON A.P. (1982)** : The stable isotopic composition of infiltration moisture in the unsaturated zone of the English Chalk. In : H. Förstel and K. Heinziger (Ed.), Stable Isotopes. Elsevier, Amsterdam, 161-167.
- BATH A.H., EDMUNDS W.M. & ANDREWS J.N. (1979)** : Palaeoclimatic trends deduced from the hydrochemistry of Triassic Sandstone aquifer, United Kingdom. In : Isotope Hydrology, 1978. IAEA, Vienna, 545-568.
- BATH A.H., McCARTNEY R.A., RICHARDS H.G., METCALFE R. & CRAWFORD M.B. (1996)** : Groundwater chemistry in the Sellafield area : preliminary interpretation. Quarterly Journal of Engineering Geology, 29, 39-57.
- BAUDRIMONT A. F. & DUBOIS P. (1977)** : Un bassin mésogéen du domaine péri-alpin : le sud-est de la France. Bulletin Centres Rech. Explor. Prod. Elf-aquitaine, 1, 261-308.
- BAUMARD B., BEAUDOIN B. & BRULHET J. (2000)** : Un exemple d'incision et de remplissage complexes. Morphologie et caractérisation du niveau marin dans des rias pliocènes du Gard (sud-est de la France) Compte-Rendu des Journées des Doctorants ANDRA, Paris, 14 juin 2000, 59-67.
- BEAUDOIN B., ACCARIE H., BERGER E., BRULHET J., COJAN I., HACCARD D., MERCIER D., MOUROUX B. & CLAUZON G. (1997)** : Caractérisation de la « Crise messinienne » et de la réinondation pliocène. Compte-Rendu des Journées Scientifiques ANDRA, Bagnols-sur-Cèze, 20-21 octobre 1997, 20-21.
- BERSIER A. (1958)** : Séquences détritiques et divagations fluviales ( $\text{V}^{\text{e}}$  Cong. Intern. de Sédim.). Ecl. Geol. Helv., t. 51, n°3, 854-892.
- BERTLEV B., ELLWANGER D., SZENKLER C., EICHINGER L., TRIMBORN P. & WOLFENDALE N. (1993)** : Interpretation of hydrochemical and hydroisotopical measurements on palaeogroundwaters in Oberschwaben, South German Alpine Foreland, with focus in Quaternary geology. In Isotope Hydrology, IAEA, Vienna, 337-357.
- BEYERLE U., AESCHBACH-HERTIG W., IMBODEN D.M., BAUR E., GRAF T. & KIPFER R. (2000)** : A mass spectrometric system for the analysis of noble gases and tritium from water samples. Environ. Sci. Technol., 34, 2042-2050.
- BEYERLE U., PURTSCHERT R., AESCHBACH-HERTIG W., IMBODEN D.M., LOOSLI H.H., WIELER R. & KIPFER R. (1998)** : Climate and groundwater recharge during the last glaciation in an ice-covered region. Science, 282, 731-734.



- BLAVOUX B. (1978)** : Etude du cycle de l'eau au moyen de l'oxygène-18 et du tritium. Possibilités et limites de la méthode des isotopes du milieu en hydrologie de la zone tempérée. Thèse Etat, Univ. Paris 6, 333 p.
- BLAVOUX B. & MUDRY J. (1990)** : Les teneurs en Oxygène-18 en fonction de l'altitude des impluviums des réservoirs karstiques du Jura et du Vaucluse. Mémoires du 22<sup>ème</sup> Congrès AIH, Lausanne, 331-338.
- BLAVOUX B. & OLIVE P. (1981)** : Radiocarbon dating of the aquifer confined in the Lower Triassic sandstones of the Lorraine region, France. *Journal of Hydrology*, 54, 167-183.
- BLAVOUX B., DRAY M., FEHRI A., OLIVE P., GRONING G., SONNTAG C., HAUQUIN J.P., PELISSIER G. & POUCHAN P. (1993)** : Palaeoclimatic and hydrodynamic approach to the Aquitaine basin deep aquifer (France) by means of environmental isotopes. In : *Isotope Techniques in the Study of Past and Present Changes in the Hydrosphere and Atmosphere*, IAEA, Vienna, 293-305.
- BOINET N. (1996)** : Structure, hydrogéologie et circulations profondes entre Ventoux, Baronnies et bordure ardéchoise. Fonctionnement des bassins sédimentaires de Valréas, Carpentras et de la vallée du Rhône. Mémoire DEA, Univ. Avignon, 114 p.
- BORTOLAMI G.C., RICCI B., SUSELLA G.F. & ZUPPI G.M. (1979)** : Isotope hydrology of the Val Corsaglia, Maritime Alps, Piedmont, Italy. In : *Isotope Hydrology 1978*, vol. 1, IAEA, Vienna, 327-350.
- BOTTINGA Y. (1968)** : Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen in the system calcite - carbone dioxyde – water. *Journal Physical Chemistry*, 72, 800-808.
- BOYLE E.A. (1997)** : Cool tropical temperatures shift the global  $\delta^{18}\text{O-T}$  relationship : an explanation for the ice core  $\delta^{18}\text{O}$ -borehole thermometry conflict. *Geophysical Research Letters*, 24, 273-276.
- BRASSEUR R. (1962)** : Etude géologique du massif de Suzette (Vaucluse). Thèse Doct. Univ. Lyon, 195 p.
- BROUSTE L. (1996)** : Hydrochimie et géochimie isotopique de la nappe phréatique de la Comarca Lagunera (Nord Mexique). Thèse Doct. Univ. Paris XI, 227 p.
- BROUSTE L., MARLIN C. & DEVER L. (1997)** : Geochemistry and residence time estimation of groundwater from the upper aquifer of the Chihuahua desert (Comarca Lagunera, Northern Mexico). *Applied Geochemistry*, 12, 775-786.
- CASAGRANDE L. (1989)** : Evolution tectonosédimentaire mio-pliocène du bassin du Comtat Venaissin (Vallée du Rhône). *Géologie de la France*, 3, 13-20.
- CASTANY G. & MARGAT J. (1977)** : Dictionnaire français d'hydrogéologie. Editions du BRGM, Orléans, 249 p.
- CASTRO M.C., JAMBON A., de MARSILY G. & SCHLOSSER P. (1998)** : Noble gases as natural tracers of water circulation in the Paris Basin. 1 Measurements and discussion of their origin and mechanisms of vertical transport in the basin. *Water Resource Research*, 34, 2443-2466.

- CASTRO M.C., STUTE M. & SCHLOSSER P. (2000)** : Comparison of  $^4\text{He}$  ages and  $^{14}\text{C}$  ages in simple aquifer systems : implications for groundwater flow and chronologies. *Applied Geochemistry*, 15, 1137-1167.
- CATZIGRAS F. & COLOMB E. (1965)** : Précisions sur l'emploi du terme de « molasse » et de quelques autres dénominations courantes dans le Miocène du Sud-Est de la France. *C. R. Somm. S. G. F.*, 312-313.
- CELLE H. (2000)** : Caractérisation des précipitations sur le pourtour de la méditerranée occidentale, approche isotopique et chimique. Thèse Doct. Univ. Avignon, 222 p
- CELLE H., TRAVI Y. & BLAVOUX B. (1999)** : Spatial and temporal variability of stable isotope composition of precipitations over the western mediterranean region. Involvement on regional aquifers recharge. In *International Symposium on Isotope Techniques in Water Resources Development and Management, Proceedings of the Symposium held in Vienna, 10-14 May 1999, IAEA, C&S Papers Series 2/C (8p)*.
- CELLE H., DANIEL M., MUDRY J. & BLAVOUX B. (2000)** : Signal pluie et traçage par les isotopes stables en Méditerranée occidentale. Exemple de la région avignonnaise (SE de la France). *C. R. Acad. Sci. Paris, Sciences de la Terre et des Planètes*, 331, 647-650.
- CHAMPION C., CHOUKROUNE P. & CLAUZON G. (2000)** : La déformation post-Miocène en Provence occidentale. *Geodinamica Acta*, 13, 67-85.
- CHERY L., BLAVOUX B., DRAY M. & POUCHAN P. (2000)** : Paléocirculations dans le système minéral de Dax : évidences isotopiques. 18<sup>ème</sup> Réunion des Sciences de la Terre, RST2000, Paris, France, p 105.
- CLARK I.D. & FRITZ P. (1997)** : *Environmental isotopes in hydrogeology*. Lewis Publishers, 328 p.
- CLARKE W.B., JENKINS W.B. & TOP Z. (1976)** : Determination of tritium by mass spectrometric measurement of  $^3\text{He}$ . *Int. J. Appl. Rad. Isot.*, 27, 217-225.
- CLEVER H.L. (1979)** : *Krypton, Xenon and Radon – Gas Solubilities*. Solubility Data Series, Vol. 2, International Union of Pure and Applied Chemistry, Pergamon Press, Oxford.
- COMBET P. (1995)** : Etude géochimique des eaux des trois formations urgoniennes, turoniennes et coniaciennes sur le site ANDRA Gard. Mémoire DESS, Univ. Avignon, 78 p.
- COUTURAUD A. (1993)** : Hydrogéologie de la partie occidentale du système karstique de Vaucluse (karstification et aquifère sous couverture). Thèse Doct. Univ. Avignon, 159 p.
- CRAIG H. (1961)** : Isotopic variations in meteoric waters. *Science*, 133, 1702-1703.
- DANSGAARD W. (1964)** : Stable isotopes in precipitations. *Tellus*, 16, 436-468.
- DARLING W.G., EDMUNDS W.M. & SMEDLEY P.L. (1997)** : Isotopic evidence for palaeowaters in the British Isles. *Applied Geochemistry*, 12, 813-829.
- DAVIDSON M.R. & AIREY P.L. (1982)** : The effect of dispersion on the establishment of a palaeoclimatic record from groundwater. *Journal of Hydrology*, 58, 131-147.
- DAVIS G.H., MEYER G.L. & YEN C.K. (1968)** : Isotope hydrology of the artesian aquifers of the Styrian Basin, Austria. *Steirische Beit. Hydrogeol.*, 20, 51-62.
- DEAK J. (1979a)** : Environmental isotopes and water chemical studies for groundwater research in Hungary. In : *Isotope Hydrology, 1978*. IAEA, Vienna, 221-251.

- DEAK J. (1979b)** : Investigation of the supplying and draining process of a regional groundwater system using environmental isotopes. IAHS Publ. n°128, 287-296.
- DEAK J. (1980)** : Radiocarbon dating of the thermal waters in the Budapest area. Z.F.I. Mitt. (Ber. Zentralinst. Isot. Strahlenforsch), 29, 38-49.
- DEINES P., LANGMUIR D. & HARMON R. S. (1974)** : Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate groundwaters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38, 1147-1164.
- DEMARCO G. (1964)** : Notice explicative de la carte géologique de Valréas au 1/50000. Ministère de l'Industrie, Service de la Carte Géologique de France, n°XXX-39.
- DEMARCO G. (1970)** : Etude stratigraphique du Miocène rhodanien. Mémoire du BRGM, n°61, 257 p.
- DEVER L. (1985)** : Approches chimiques et isotopiques des interactions fluides-matrice en zone non saturée carbonatée. Thèse d'Etat, Univ. Paris XI, 196 p.
- DIGERFELDT G., OLSSON S. & SANDGREN P. (2000)** : Reconstruction of lake-level changes in lake Xinias, central Greece, during the last 40 000 years. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 158, 65-82.
- DOMENICO P.A. & SCHWARTZ F.W. (1990)** : Physical and chemical hydrogeology. John Wiley and Sons, New York, 824 p.
- DÖRR H. & MÜNNICH K.O. (1979)** : Carbon-14 and carbon-13 in soil CO<sub>2</sub>. Proc. 10<sup>th</sup> Int. Radiocarbon Conf., Bern-Heidelberg, 715-726.
- DOWNING R.A., PEARSON F.J. & SMITH D.B. (1979)** : The flow mechanism in the Chalk based on radioisotope analyses of groundwater in the London Basin. *Journal of Hydrology*, 40, 67-83.
- DOWNING R.A., SMITH D.B., PEARSON F.J., MONKHOUSE R.A. & OTLET R.L. (1977)** : The age of groundwater in the Lincolnshire Limestone, England and its relevance to the flow mechanism. *Journal of Hydrology*, 33, 201-216.
- DRAY M., FERHI A., JUSSERAND C. & OLIVE P. (1997)** : Palaeoclimatic indicators deduced from isotopic data in the main french deep aquifers. In : *Isotope Techniques in the Study of Environmental Change*, IAEA, Vienna, 683-692.
- DREVER J.L. (1997)** : The geochemistry of natural waters, surface and groundwater environments. 3<sup>rd</sup> ed., Prentice Hall, New Jersey, 436 p.
- EDMUNDS W.M. & SMEDLEY P.L. (2000)** : Residence time indicators in groundwater : the East Midland Triassic sandstone aquifer. *Applied Geochemistry*, 15, 737-752.
- EDMUNDS W.M., COOK J.M., DARLING W.G., KINNIBURGH D.G., MILES D.L., BATH A.H., MORGAN-JONES M. & ANDREWS J.N. (1987)** : Baseline geochemical conditions in the Chalk aquifer, Berkshire, UK : a basis for groundwater quality management. *Applied Geochemistry*, 2, 251-274.
- EDMUNDS W.M., DARLING W.G., KINNIBURGH D.G., DEVER L. & VACHIER P. (1992)** : Chalk groundwater in England and France : hydrogeochemistry and water quality. *British Geological Survey Eds.*, 126 p.
- EDMUNDS W.M., FELLMAN E., BABA GONI I., McNEIL G. & HARKNESS D.D. (1997)** : Groundwater, palaeoclimate and palaeorecharge in the Southwest Chad Basin, Borno State,

- Nigeria. In : Isotope techniques in the study of environmental change, IAEA, Vienna, 693-707.
- EICHINGER L. (1983)** : A contribution to the interpretation of  $^{14}\text{C}$  groundwater ages considering the example of a partially confined sandstone aquifer. In Stuiver M. and Kra R.S., eds, Proceedings of the 11<sup>th</sup> International  $^{14}\text{C}$  Conference. Radiocarbon, 25(2), 347-356.
- EMBLANCH C. (1997)** : Les équilibres chimiques et isotopiques du carbone dans les aquifères karstiques : étude en région méditerranéenne de montagne. Thèse Doct. Univ. Avignon, 198 p.
- EPSTEIN S. & MAYEDA T.K. (1953)** : Variations of the  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratio in natural waters. Geochimica et Cosmochimica Acta, 4, 213-224.
- ET-TOUHAMI M. (1988)** : Evolution et comparaison des cortèges argileux relatifs au Miocène supérieur et au Pliocène dans le bassin de Valréas. Mémoire DEA, Univ. Lyon 1, 31 p.
- EVANS G.V., OTLET R.L., DOWNING A., MONKHOUSE R.A. & RAE G. (1979)** : Some problems in the interpretation of isotope measurements in United Kingdom aquifers. In Isotope Hydrology II. Vienna, IAEA, 679-708.
- FAURE G. (1982)** : Etude hydrogéologique du bassin miocène de Carpentras (Vaucluse). Relation entre l'aquifère molassique et le substratum (évaporites triasiques, Urgonien karstifié, gypses paléogènes), exploitabilité. Thèse Doct. 3<sup>ème</sup> cycle Univ. Lyon 1, 158 p.
- FERRONSKY V.I., POLYAKOV V.A. & FERRONSKY S.V. (1991)** : Isotope variations in water in the hydrological cycle as a tool in a climate change mechanism study. In : Isotope Techniques in Water Resources Development, IAEA, Vienna, 567-586.
- FERRONSKY V.I., VLASOVA L.S., ESIKOV A.D., POLYAKOV V.A., SELETSKY Y.B., PUNNING Y.M.K. & VAJKMYAEH R.A. (1983)** : Relationship between climatic changes and variations in isotopic composition of groundwater, precipitation and organic soil matter. In : Palaeoclimates and Palaeowaters : a collection of environmental studies, IAEA, Vienna, 13-37.
- FERRY S., BALLELIO R. & MONIER P. (1997)** : Modalité du remplissage sédimentaire de la ria pliocène du Rhône, problèmes en suspens après les premiers travaux ANDRA. Compte-Rendu des Journées Scientifiques ANDRA, Bagnols-sur-Cèze, 20-21 octobre 1997, 22-23.
- FONTES J.C. (1985)** : Some considerations on groundwater dating using environmental isotopes. Hydrogeology in the Service of Man, Memoires of the 18<sup>th</sup> Congress of the International Association of Hydrogeologists, Cambridge, 1985, 118-154.
- FONTES J.C. (1992)** : Chemical and isotopic constraints on  $^{14}\text{C}$  dating of groundwater. In Taylor R.E., Long A. and Kra R.S., eds, Radiocarbon after four decades : an interdisciplinary perspective. Radiocarbon, Springer-Verlag, 242-261.
- FONTES J.C. & GARNIER J.M. (1979)** : Determination of the initial  $^{14}\text{C}$  activity of total dissolved carbon : a review of the existing models and a new approach. Water Resources Research, 15, 399-413.

- FÖRSTEL H. & HÜTZEN H. (1982)** :  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  ratio of groundwater at the Federal Republic of Germany. In : H.L. Schmidt, H. Forstel and K. Heinziger (Ed.), Stable isotopes. Elsevier, Amsterdam, 173-179.
- FRESLON, M. (1980)** : Transferts d'eau et de solutés dans un loess sous climat méditerranéen. Thèse Doct. Univ. Paris VI, 223 p.
- FRICKE H.C. & O'NEIL J.R. (1999)** : 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 and Planetary Science Letters, 170, 181-196.
- FRIEDMAN I., MACHTA L. & SOLLER R. (1962)** : Water vapour exchange between a water droplet and its environment. Journal of Geophysical Research, 67, 2761-2766.
- GAT J.R. & CARMÍ I. (1970)** : Evolution of the isotopic composition of the atmospheric waters in the Mediterranean Sea area. Journal of Geophysical Research, 75, 3039-3048.
- GIGGENBACH W., GONFIANTINI R. & PANICHI C. (1983)** : Geothermal systems. In Guidebook on Nuclear Technique in Hydrology, 24, Technical Reports Series, 91, AIEA, Vienna, 359-379.
- GIGNOUX M. (1929)** : Forages artésiens et rivages pliocènes sur la rive gauche du Rhône entre Carpentras et Valréas. Etudes rhodaniennes, Rev. Geogr. Région. Lyon, Vol. 5, 27-29.
- GODWIN H. (1962)** : Radiocarbonate dating. Nature, 195, 943-945.
- GONFIANTINI R. (1972)** : Notes on isotope hydrology, internal publication, IAEA, Vienna.
- GONFIANTINI R., FROHLICH K., ARAGUAS-ARAGUAS L. & ROZANSKI K. (1998)** : Isotopes in groundwater hydrology. In Kendall C. and McDonnell J.J. eds, Isotope tracers in catchment hydrology. Elsevier, Amsterdam, 839 p.
- GOUGOUSSIS E. (1982)** : Contribution à l'étude hydrogéologique et hydraulique des molasses du bas-dauphiné. Inst. Nat. Polytech. de Lorraine, 124 p.
- GRABCZAK J. & ZUBER A. (1983)** : Isotope composition of waters recharged during the Quaternary in Poland. Freiberg. Forschungsh, C388, 93-108.
- GUIOT J., de BEAULIEU J.L., CHEDDADI R., DAVID F., PONEL P. & REILLE M. (1993)** : The climate in Western Europe during the last Glacial/Interglacial cycle derived from pollen and insect remains. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 103, 73-93.
- GUIOT J., PONS A., de BEAULIEU J.L. & REILLE M. (1989)** : A 140,000-year continental climate reconstruction from two European pollen records. Nature, 338, 309-313.
- GUPTA S.K. (1983)** : An isotopic investigation of near-surface groundwater system. Hydrological Sciences Journal, 2, 261-272.
- HEATON T.H.E. & VOGEL J.C. (1981)** : « Excess air » in groundwater. Journal of Hydrology, 50, 201-216.
- HEATON T.H.E., TALMA A.S. & VOGEL J.C. (1986)** : Dissolved gas paleotemperatures and  $^{18}\text{O}$  variations derived from groundwater near Uitenhage, South Africa. Quaternary Research, 25, 79-88.
- HERZBERG O. & MAZOR E. (1979)** : Hydrological applications of noble gases and temperatures measurements in underground water systems, examples from Israel. Journal of Hydrology, 41, 217-231.

- HUNEAU F. & BLAVOUX B. (2000)** : Isotopic hydrogeology within the Miocene basin of Carpentras-Valreas (southeastern France). In : Dassargues A. (Ed), Tracers and Modelling in Hydrogeology. Proceedings of the TraM'2000 Conference held at Liège, Belgium, May 2000. IAHS Publ. n°262, 433-438.
- INGERSON E. & PEARSON F.J. (1964)** : Estimation of age and rate of motion of groundwater by  $^{14}\text{C}$ -method. In Miyake Y. and Koyama T., eds, Recent Researches in Field of Hydrosphere, Atmosphere and Nuclear Geochemistry. Tokyo, Maruzen, 263-283.
- JOUZEL J., ALLEY R.B., CUFFEY K.M., DANSGAARD W., GROOTES P., HOFFMAN G., JOHNSEN S.J., KOSTER R.D., PEEL D., SHUMAN C.A., STIEVENARD M., STUIVER M. & WHITE J. (1997)** : Validity of the temperature reconstruction from water isotopes in ice cores. *Journal of Geophysical Research*, 102, 26471-26487.
- JOUZEL J., MERLIVAT L. & LORIUS C. (1982)** : Deuterium excess in an East Antarctic ice core suggests higher relative humidity at the ocean surface during the last glacial maximum. *Nature*, 299, 688-691.
- KALIN R.M. (2000)** : Radiocarbon dating of groundwater systems. In Cook P and Herczeg A.L. eds, Environmental tracers in subsurface hydrology. Kluwer Academic Publisher, Boston, 529 p.
- KIMMELMANN A.A., REBOUCAS A.C., SANTIAGO M.M.F. & GOUVEA DA SILVA R.B. (1989)** : Isotopic study of the Botucatu aquifer system in the Brazilian portion of the Parana Basin. In : Isotope Hydrology Investigations in latin America, IAEA-TECDOC-502, IAEA, Vienna, 51-71.
- KLOPPMANN W., DEVER L. & EDMUNDS W.M. (1998)** : Residence time of Chalk groundwaters in the Paris Basin and the North German Basin : a geochemical approach. *Applied Geochemistry*, 13(5), 593-606.
- LASTENNET R. (1994)** : Rôle de la zone non saturée dans le fonctionnement des aquifères karstiques – Approche par l'étude physico-chimique et isotopique du signal d'entrée et des exutoires du massif du Ventoux (Vaucluse). Thèse Doct. Univ. Avignon, 239 p.
- LEHMANN B.E., DAVIS S.N. & FABRYKA-MARTIN J.T. (1993)** : Atmospheric and subsurface sources of stable and radioactive nuclides used for groundwater dating. *Water Resource Research*, 29, 2027-2040.
- LEVIN I., GRAUL R. & TRIVETT N.B.A. (1995)** : Long-term observations of atmospheric  $\text{CO}_2$  and carbon isotopes at continental sites in Germany. *Tellus*, 47B, 23-34.
- LOVE A.J., HERCZEG A.L., LEANEY F.W., STADTER M.F., DIGHTON J.C. & ARMSTRONG D. (1994)** : Groundwater residence time and palaeohydrology in the Otway Basin, South Australia :  $^2\text{H}$ ,  $^{18}\text{O}$  and  $^{14}\text{C}$  data. *J. Hydrol.*, 153, 157-187.
- MALZIEU E. (1987)** : Ressources en eau entre Rhône et Ventoux – Hydrogéologie et hydrochimie du bassin de Bédoin-Mormoiron, de la plaine des Sorgues et du massif de Pernes-les-Fontaines. Thèse Doct. Univ. Avignon, 246 p.
- MAMYRIN B.A. & TOLSTIKHIN I.N. (1984)** : Helium isotopes in nature. Elsevier, 273 p.
- MARC V. (1994)** : Etude des relations pluie-débit sur bassin versant en climat méditerranéen par le traçage chimique et isotopique naturel de l'eau (Réal Collobrier, massif des Maures, Var). Thèse Doct. Univ. Montpellier II, 293 p.

- MASSE J.P. (1984)** : pp.319-323, Provence, bordure cévenole, Languedoc in Cotillon P., Chapitre Crétacé inférieur, Synthèse géologique du Sud-Est de la France. Mém. BRGM Fr., n°125.
- MAZOR E. (1972)** : Paleotemperatures and other hydrological parameters deduced from noble gases dissolved in groundwater : Jordan Rift Valley, Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 36, 1321-1336.
- MAZOR E. (1997)** : Chemical and isotopic groundwater hydrology, the applied approach. Marcel Dekker Inc., 2<sup>nd</sup> edition, New York, 413 p.
- MAZOR E. & KROITORU L. (1987)** : Phreatic-confined discontinuities and restricted flow in confined groundwater systems. In : Proceedings of the International Symposium on the Use of Isotopes Techniques in Water Resources Development, IAEA, Vienna, Austria, 427-437.
- MAZOR E. & NATIV R. (1992)** : Hydraulic calculation of groundwater flow velocity and age : examination of the basic premises. *J. Hydrol.*, 138, 211-222.
- MERLIVAT L. & JOUZEL J. (1979)** : Global climatic interpretation of the deuterium – oxygen-18 relationship for precipitation. *Journal of Geophysical Research*, 84, 5029-5033.
- MONTJUVENT G. (1980)** : p.95, Histoire géologique du Quaternaire in Notice explicative de la carte géologique de Valence au 1/250000. BRGM, n°34.
- MOOK W.G. (1972)** : On the reconstruction of the initial <sup>14</sup>C content of groundwater from the Chemical and isotopic composition. In Rafter T.A. and Grant Taylor T., eds, Proceedings of the 8<sup>th</sup> International <sup>14</sup>C Conference. Wellington, Royal Society of New Zealand, 342-352.
- MOOK W.G. (1976)** : The dissolution-exchange model for dating groundwater with <sup>14</sup>C. In Interpretation of Environmental Isotope and Hydrochemical data in Groundwater Hydrology. Vienna, IAEA, 213-225.
- MOOK W.G. (1980)** : Carbon-14 in hydrogeological studies. In Fritz P. and Fontes J.C., eds, Handbook of Environmental Isotopes Geochemistry 1. Amsterdam, The Netherlands, Elsevier, 50-74.
- MOOK W.G., BOMMERSON J.C. & STAVERMAN W.H. (1974)** : Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth and Planetary Science Letters*, 22, 169-176.
- MUDRY J. (1987)** : Apport du traçage physico-chimique naturel à la connaissance hydrocinématique des aquifères carbonatés. Thèse Etat, Univ. Besançon, 382 p.
- MUSSET J. (1999)** : Déterminisme de la distribution spatiale du nitrate dans un système d'aquifères, application à une petite région agricole méditerranéenne (Comtat Venaissin, Vaucluse, France). Thèse Doct. Univ. Avignon, 96 p.
- OANA S. (1957)** : Bestimmung des Argons im besonderen Hinblick auf gelöste gases in natürlichen Wässern. *J. Earth Sci. (Nagoya Univ.)*, 5, 103-124.
- OZIMA M. & PODOSEK F.A. (1983)** : Noble gas geochemistry. Cambridge University Press, Cambridge, 367 p.
- PEARSON F.J., BALDERER W., LOOSLI H.H., LEHMANN B.E., MATTER A., PETERS T.J., SCHASSMANN H. & GAUTSCHI A. (1991)** : Applied Isotope Hydrology : A case study in Northern Switzerland. Vol. 43, Studies in Environmental Science. Elsevier, Amsterdam.

- PEARSON G.W., PILCHER J.R., BAILLIE M.G.L., CORBETT D.M. & QUA F. (1986)** : High-precision  $^{14}\text{C}$  measurement of Irish oaks to show the natural  $^{14}\text{C}$  variations from AD 1840 to 5210 BC. *Radiocarbon*, 28, 911-934.
- PHILLIPS F.M., PEETERS L.A., TANSEY M.K. & DAVIS S.N. (1986)** : Paleoclimatic inferences from an isotopic investigation of groundwater in the central San Juan Basin, New Mexico. *Quaternary Research*, 26, 179-193.
- PINTI D.L. & MARTY B. (1998)** : The origin of helium in deep sedimentary aquifers and the problem of dating very old groundwaters. In : Parnell J. (Ed.), *Dating and Duration of Fluid Flow and Fluid-Rock Interaction*. Geological society, London, Special Publication, 144, 53-68.
- PLUMMER L.N., JONES D.F. & TRUESDELL A.H. (1976)** : WateqF, a Fortran IV version of WateqQ, a computer program for calculating equilibrium of natural waters, U. S. Geochemical Survey Water Res. Invest., 76(13), 61 p.
- POUZANCRE H. (1971)** : Contribution à l'étude hydrogéologique des bassins d'alimentation de la Cèze (cours moyen et inférieur, Gard). Thèse Doct., Univ. Montpellier, 78 p.
- PRZEWLOCKI K. (1975)** : Hydrologic interpretation of the environmental isotope data in the Eastern Styrian Basin. *Steirische Beitr. Hydrogeol.*, 27, 85-133.
- PUIG J.M. (1987)** : Le système karstique de la Fontaine de Vaucluse. Thèse Doct. 3<sup>ème</sup> cycle, Univ. Avignon, 208 p.
- RAOULT Y. (1999)** : La nappe de l'Albien dans le bassin de Paris : de nouvelles idées pour de vieilles eaux. Thèse Doct. Univ. Paris VI, 170 p.
- ROUDIER P (1987)** : Etude hydrogéologique et hydrochimique des nappes aquifères des bassins miocènes de Valréas, Vaison-la-Romaine, Malaucène et Carpentras (Vaucluse). Thèse Doct. Univ. Lyon 1, 283 p.
- ROZANSKI K. (1985)** : Deuterium and Oxygen-18 in european groundwaters – links to atmospheric circulation in the past. *Chemical Geology*, 52, 349-363.
- ROZANSKI K., ARAGUAS-ARAGUAS L. & GONFIANTINI R. (1992)** : Relation between long-term trends of oxygen-18 isotope composition of precipitation and climate. *Science*, 258, 981-985.
- ROZANSKI K., ARAGUAS-ARAGUAS L. & GONFIANTINI R. (1993)** : Isotopic pattern in modern global precipitation. In : *Continental Isotope Indicators of Climate*, American Geophysical Union Monograph.
- ROZANSKI K., JOHNSEN S.J., SCHOTTERER U. & THOMPSON L.G. (1997)** : Reconstruction of past climates from stable isotope records of palaeo-precipitation preserved in continental archives. *Hydrological Sciences Journal*, 42, 725-745.
- RUDOLPH J., BLAVOUX B., DRAY M. & OLIVE P. (1984)** : Utilisation des gaz rares pour la détermination des conditions climatiques lors de la recharge des nappes aquifères profondes. Cas des grès triasiques de Lorraines. 10<sup>e</sup> Réunion annuelle des Sciences de la Terre, Bordeaux, Soc. Géol. Fr. Edit. Paris, p 490.
- RUDOLPH J., RATH H.U. & SONNTAG C. (1984)** : Noble gases and stable isotopes in  $^{14}\text{C}$ -dated palaeowaters from Central Europe and the Sahara. In : *Isotope Hydrology*, 1983. IAEA, Vienna, 467-481.



- SALEM O., VISSER J.H., DRAY M. & GONFIANTINI R. (1980)** : Groundwater flow patterns in the western Lybian Arab Jamahiriya. In *Arid-Zone Hydrology : investigations with Isotope Techniques*. Vienna, IAEA, 165-179.
- SEGUIN B. (1975)** : Etude comparée des méthodes d'estimation d'ETP en climat méditerranéen du sud de la France (Région d'Avignon). *Ann. Agron.*, 26 (6), 671-691.
- SHACKLETON N.J. (1987)** : Oxygen isotopes, ice volume and sea level. *Quat. Sci. Rev.*, 6, 183-190.
- SIGG L., STUMM W. & BEHRA P. (1994)** : Chimie des milieux aquatiques, chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. 2<sup>nd</sup> Edition, Masson, Paris, 391 p.
- SOLOMON D.K. (2000)** : <sup>4</sup>He in groundwater. In Cook P and Herczeg A.L. eds, *Environmental tracers in subsurface hydrology*. Kluwer Academic Publisher, Boston, 529 p.
- SOLOMON D.K. & COOK P.G. (2000)** : <sup>3</sup>H and <sup>3</sup>He. In Cook P and Herczeg A.L. eds, *Environmental tracers in subsurface hydrology*. Kluwer Academic Publisher, Boston, 529 p.
- SONNTAG C., THORWEIHE U., RUDOLPH J., LÖHNERT E.P., JUNGHANS C., MÜNNICH K.O., KLITZSCH E., SHAZLY E.M. & SWAILEM F.M. (1980)** : Isotopic identification of Saharian groundwaters – Groundwater formation in the past. *Z.F.I. Mitt. (Ber. Zentralinst. Isot. Strahlenforsch.)*, 29, 87-99.
- STUTE M. & DEAK J. (1989)** : Environmental isotope study (<sup>14</sup>C, <sup>13</sup>C, <sup>18</sup>O, D, Noble Gases) on deep groundwater circulation systems in Hungary with reference to paleoclimate. *Radiocarbon*, 31, 902-918.
- STUTE M. & SCHLOSSER P. (1993)** : Principles and applications of the noble gas paleothermometer. In: *Climate Change in Continental Isotopic Records*, American Geophysical Union, Geophysical Monograph 78, 89-100.
- STUTE M. & SCHLOSSER P. (2000)** : Atmospheric noble gases. In Cook P and Herczeg A.L. eds, *Environmental tracers in subsurface hydrology*. Kluwer Academic Publisher, Boston, 529 p.
- STUTE M., FORSTER M., FRISCHKORN H., SEREJO A., CLARK J.F., SCHLOSSER P., BROECKER W.S. & BONANI G. (1995)** : Cooling of tropical Brazil (5°C) during the Last Glacial Maximum. *Science*, 269, 379-383.
- STUTE M., SCHLOSSER P., CLARK J.F. & BROECKER W.S. (1992)** : Paleotemperatures in the Southwestern United States derived from noble gas measurements in groundwater. *Science*, 256, 1000-1003.
- SUESS H. (1971)** : Climatic change and the atmospheric radiocarbon. *Paleoeco. Paleoclim. Paleoeco.*, 199-202.
- SUGUSAKI R. (1961)** : Measurement of effective flow velocity of groundwater by means of dissolved gases. *Am. J. Sci.*, 259, 144-153.
- TAMERS M.A. (1967)** : Radiocarbon ages of groundwater in an arid zone unconfined aquifer. In *Isotope Techniques in the Hydrological Cycle*. American Geophysical Union Monograph, 11, 143-152.
- TARDY Y. (1969)** : Géochimie des altérations, étude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique. Mémoires du service de la carte géologique d'Alsace et de Lorraine, Université de Strasbourg, n°31, 199 p.

- TENU A., CONSTANTINESCU T., DAVIDESCU F., NUTI S., NOTO P. & SQUARCI P. (1981) :** Research on the thermal waters of the Western Plain of Romania. *Geothermics*, 10, 1-28.
- TRIAT J.M. (1979) :** Paléolithisations dans le Crétacé supérieur de Provence rhodanienne. Thèse Doct. Univ. Marseille, 202 p.
- TRUEDELL A.H. & JONES B.F. (1974) :** Wateq, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. *J. Res. Geol. Surv.*, 2(2), 233-248.
- TUREKIAN K.K & WEDEPOHL K.H. (1961) :** Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 72, 175-196.
- VAN DEN STRAATEN C.M. & MOOK W.G. (1984) :** Stable isotopic composition of precipitation and climatic variability. In : *Palaeoclimates and palaeowaters, a collection of environmental isotope studies*. IAEA, Vienna, 53-63.
- VOGEL J.C. (1993) :** Variability of carbon isotope fractionation during photosynthesis. In : J.R. Ehleringer, A.E. Hall and G.D. Farquhar (Eds) *Stable Isotopes and Plant Carbon – Water Relations*, Academic Press, San Diego, CA :29-38.
- VOGEL J.C., GROOTES P.M. & MOOK W.G. (1970) :** Isotope fractionation between gaseous and dissolved carbon dioxide. *Z. Phys.*, 230, 255-258.
- WALRAEVENS K. (1998) :** Natural isotopes and noble gases in groundwater of the Tertiary Ledo-Paniselian aquifer in East and West Flanders. *Natuurwet. Tijdschr.*, 78, 246-260.
- WEISS R.F. (1970) :** The solubility of nitrogen, oxygen and argon in water and seawater. *Deep Sea Research*, 17, 721-735.
- WEISS R.F. (1971) :** Solubility of helium and neon in water and seawater. *J. Chem. Eng. Data*, 16, 235-241.
- WIGLEY T.M.L. (1973) :** The incongruent dissolution of dolomite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 37, 1397-1402.
- WILSON G.B. & MCNEILL G.W. (1997) :** Noble gas recharge temperatures and the excess air component. *Applied Geochemistry*, 12, 747-762.
- ZOLITSCHKA B. & NEGENDANK J.F.W. (1996) :** Sedimentology, dating and palaeoclimatic interpretation of a 76.3 ka record from Lago Grande di Monticchio, Southern Italy. *Quaternary Science Reviews*, 15, 101-112.

## **ANNEXES**

## Annexe 1 : Pluviométrie (mm) au poste de Valréas (240m)

Données CIRAME Vaucluse

	janv.	fév.	mars	avril	mai	juin	juillet	août	sept.	oct.	nov.	déc.	total
1876	27	8	55	116	51	108	0	58	22	37	70	55	607
1877	29	11	64	105	147	26	75	107	23	46	85	52	770
1878	15	4	23	122	107	76	2	127	9	155	75	118	833
1879	73	25	36	166	113	31	62	17	123	7	43	20	716
1880	2	51	10	99	50	108	26	30	65	72	116	16	645
1881	126	51	52	84	68	37	1	97	38	98	36	61	749
1882	33	14	44	70	60	17	58	23	41	211	37	83	691
1883	87	55	68	102	75	33	114	2	138	38	27	6	745
1884	13	30	3	72	125	77	45	7	57	6	12	66	513
1885	7	54	6	105	37	64	15	41	158	128	31	4	650
1886	76	16	34	90	62	12	62	14	28	256	144	57	851
1887	37	30	72	69	28	18	87	7	97	40	194	65	744
1888	36	80	22	65	27	65	115	36	66	33	200	172	917
1889	28	23	60	82	184	54	41	18	6	151	25	15	687
1890	23	33	79	75	87	4	12	29	73	11	39	36	501
1891	12	9	69	48	78	105	24	67	57	286	86	22	863
1892	56	148	21	36	115	40	76	13	68	121	157	4	855
1893	11	82	27	60	63	32	11	15	156	41	48	40	586
1894	81	8	20	74	171	49	44	38	85	53	120	7	750
1895	66	77	11	19	114	149	64	8	12	145	62	50	777
1896	1	0	5	29	61	56	58	16	62	180	38	125	631
1897	24	9	35	35	26	27	30	126	38	75	4	20	449
1898	64	57	76	51	171	68	6	8	8	111	185	13	818
1899	51	18	27	80	84	60	12	20	80	102	55	3	592
1900	59	27	59	48	50	15	50	74	81	24	81	23	591
1901	34	52	91	74	51	18	172	23	128	217	14	111	985
1902	7	131	100	143	46	59	2	88	29	93	96	10	804
1903	10	4	18	99	59	94	56	53	3	190	19	117	722
1904	13	61	50	35	50	114	17	34	37	65	99	43	618
1905	52	6	31	70	74	118	2	67	98	75	87	11	691
1906	70	57	46	37	6	22	28	1	3	83	145	32	530
1907	9	39	22	40	139	30	12	12	144	288	227	117	1079
1908	0	8	24	39	46	87	12	42	84	7	91	56	496
1909	9	14	102	10	6	117	26	49	147	137	53	89	759
1910	3	48	54	97	87	169	23	42	13	161	143	145	985
1911	7	26	68	39	61	54	0	17	79	146	77	149	723
1912	62	91	80	10	41	51	41	223	48	78	49	5	779
1913	68	17	103	139	162	27	10	30	117	139	60	16	888
1914	5	70	48	41	112	52	279	68	35	218	95	73	1096
1915	21	157	50	3	135	173	60	6	74	89	83	58	909
1916	0	91	78	56	69	35	38	89	137	98	80	103	874
1917	60	29	75	21	222	56	51	100	52	67	26	99	858
1918	40	1	49	122	158	89	48	30	79	114	87	28	845
1919	102	82	47	14	2	34	23	9	91	34	79	24	541
1920	24	9	106	97	5	38	34	11	163	108	90	18	703
1921	23	16	2	43	102	4	23	128	43	1	5	29	419
1922	93	37	77	100	15	100	36	79	71	59	45	97	809
1923	3	67	15	111	89	9	0	167	55	108	172	51	847
1924	16	17	91	54	12	10	47	70	229	107	28	31	712
1925	9	67	23	60	138	26	50	73	109	65	20	21	661
1926	49	75	65	38	154	40	7	4	62	215	285	1	995
1927	10	15	113	49	24	60	131	66	83	30	55	102	738
1928	47	12	148	100	88	26	0	5	118	181	70	38	833
1929	6	7	0	28	72	1	5	40	100	95	20	41	415
1930	56	100	1	67	113	107	34	27	119	22	24	43	713
1931	13	7	67	19	150	5	5	85	184	94	71	2	702
1932	42	1	20	56	69	104	75	66	145	25	35	82	720
1933	48	24	51	19	41	70	37	1	321	203	196	89	1100
1934	21	15	112	169	38	268	26	108	35	39	173	97	1101
1935	8	49	46	66	88	27	21	84	53	158	255	185	1040
1936	124	108	142	157	38	46	30	0	13	13	74	12	757
1937	87	50	144	84	70	61	0	10	54	120	78	36	794
1938	19	13	19	0	178	22	30	39	161	38	78	42	639
1939	70	73	6	134	79	103	59	80	20	40	30	70	764

	janv.	fév.	mars	avril	mai	juin	juillet	août	sept.	oct.	nov.	déc.	total
1940	31	5	57	28	80	100	30	10	100	100	60	40	641
1941	110	74	73	87	106	59	49	62	112	45	179	11	967
1942	12	23	50	66	34	11	6	19	58	160	25	107	571
1943	76	9	22	37	88	9	16	42	162	96	92	135	784
1944	4	15	1	21	22	47	50	5	109	148	41	45	508
1945	55	8	29	19	90	2	2	79	27	87	47	43	488
1946	5	11	25	42	113	24	0	141	8	51	78	25	523
1947	55	66	54	10	28	31	44	55	47	81	44	64	579
1948	167	18	40	197	115	53	43	115	168	104	14	58	1092
1949	36	1	117	8	96	0	4	9	99	100	130	90	690
1950	9	25	46	31	36	2	0	49	57	73	60	50	438
1951	46,0	156,0	96,0	40,2	220,9	43,0	17,5	151,9	30,6	97,7	257,8	28,7	1186,3
1952	39,3	8,1	25,5	32,1	51,5	12,9	4,0	110,2	43,3	116,6	63,1	81,7	588,3
1953	0,0	5,7	2,8	27,8	22,8	119,2	17,8	23,7	258,1	128,3	11,4	37,3	654,9
1954	14,6	76,6	57,7	73,6	22,7	27,7	37,7	134,2	55,1	45,3	58,4	85,1	688,7
1955	164,6	192,4	27,9	10,9	52,4	175,4	12,8	33,1	12,7	48,7	86,1	121,3	938,3
1956	66,4	0,5	142,1	71,8	77,2	17,9	60,3	56,8	168,9	43,1	20,0	36,5	761,5
1957	17,8	67,2	49,1	94,9	60,1	67,3	3,6	38,2	21,5	43,6	84,2	93,9	641,4
1958	14,3	13,3	78,0	66,4	24,0	80,2	68,4	28,1	127,7	88,1	28,5	95,7	712,7
1959	7,2	46,1	88,1	84,5	41,2	47,2	9,0	46,4	56,5	110,5	97,0	108,0	741,7
1960	62,9	119,5	160,7	15,8	7,9	58,0	27,8	83,6	208,9	161,9	178,3	62,2	1147,5
1961	57,4	0,0	10,5	95,6	95,7	21,2	22,3	3,2	48,5	94,4	99,8	24,6	573,2
1962	57,1	88,6	62,3	62,2	40,6	5,4	1,0	30,5	170,6	63,2	57,2	59,4	698,1
1963	54,1	105,4	99,3	74,0	36,2	87,8	41,4	185,0	132,6	46,4	63,1	78,9	1004,2
1964	14,0	130,0	169,3	43,1	77,0	50,4	2,6	91,2	55,6	106,1	26,8	33,2	799,3
1965	53,8	14,6	111,5	3,4	11,8	14,4	54,6	75,0	224,3	52,1	45,2	61,7	722,4
1966	34,0	99,7	3,1	99,7	104,1	18,9	68,0	46,3	24,7	219,3	100,8	31,4	850,0
1967	22,0	64,3	24,3	24,4	101,0	81,1	11,1	43,0	43,1	27,8	97,0	13,4	552,5
1968	11,3	112,0	16,5	70,9	99,7	50,6	2,3	177,8	124,9	59,1	101,7	42,4	869,2
1969	70,8	72,2	78,1	36,3	65,2	113,6	40,5	49,9	113,5	35,2	123,8	18,5	817,6
1970	75,1	27,6	71,4	44,0	59,5	122,2	2,2	29,2	42,3	96,4	98,4	56,9	725,2
1971	72,6	3,2	134,4	117,3	121,3	114,1	36,3	26,4	31,1	20,9	94,7	45,2	817,5
1972	59,5	170,0	75,5	36,9	44,6	71,1	1,8	56,5	37,4	149,1	29,6	127,2	859,2
1973	57,0	14,7	24,9	40,1	25,3	67,1	57,5	27,7	62,3	120,0	15,4	29,9	541,9
1974	84,0	172,2	54,0	77,6	46,7	34,7	17,9	74,4	130,5	13,0	45,0	12,2	762,2
1975	43,2	66,3	79,2	29,6	87,9	66,9	14,0	105,3	171,5	15,2	51,4	91,6	822,1
1976	27,2	44,9	56,5	71,5	40,7	9,2	17,0	88,1	135,5	254,2	114,4	34,9	894,1
1977	84,3	62,4	105,0	47,9	208,9	58,3	39,8	59,5	9,0	248,2	62,9	57,4	1043,6
1978	49,8	89,8	51,7	111,0	125,7	13,6	22,1	24,5	15,8	4,4	1,6	60,1	570,1
1979	135,3	62,6	98,2	51,4	41,9	51,9	25,4	62,2	38,2	355,8	18,2	64,3	1005,4
1980	33,0	6,3	91,4	54,0	54,5	34,2	27,7	42,0	9,4	100,3	63,3	14,5	530,6
1981	29,1	14,7	55,8	30,4	119,0	50,6	75,4	12,8	171,4	46,0	4,5	135,0	744,7
1982	12,3	22,4	40,6	17,8	36,0	89,2	113,9	41,2	52,6	65,5	200,2	49,4	741,1
1983	1,7	66,8	49,7	57,4	86,8	38,6	0,9	67,2	29,7	131,2	14,0	62,3	606,3
1984	84,0	67,4	69,4	10,4	145,5	69,4	5,3	62,9	56,6	90,6	125,8	84,4	871,7
1985	50,5	20,8	153,2	22,0	118,2	51,0	25,4	68,9	0,2	24,2	33,4	89,0	656,8
1986	89,7	70,9	22,3	244,6	104,5	21,9	0,5	48,6	44,1	51,6	35,0	54,8	788,5
1987	39,5	94,4	43,3	77,9	58,5	77,9	45,6	71,1	45,1	235,7	50,6	132,0	971,6
1988	80,4	40,9	56,6	147,8	150,1	25,0	65,7	100,4	71,9	132,6	29,0	14,4	914,8
1989	10,0	64,4	30,6	138,1	6,8	12,8	68,0	21,9	42,6	59,8	70,7	34,9	560,6
1990	21,1	32,5	15,0	58,7	66,0	35,7	6,4	58,3	55,3	193,2	35,3	86,9	664,4
1991	20,4	40,6	118,4	37,5	12,8	71,1	106,8	19,0	125,3	110,9	45,2	9,3	717,3
1992	24,9	27,2	30,0	28,9	84,4	148,5	34,9	142,0	123,3	135,3	47,6	46,1	873,1
1993	0,0	9,9	11,9	175,6	43,9	26,5	45,5	38,9	493,3	116,0	68,0	32,6	1062,1
1994	126,4	94,9	14,8	70,3	63,2	15,8	107,5	41,6	292,5	128,8	112,7	19,4	1087,9
1995	53,8	47,6	13,6	133,1	47,0	3,9	6,4	52,8	131,1	70,0	106,4	124,1	789,8
1996	204,4	57,8	60,2	75,2	88,0	108,2	97,6	79,4	52,6	39,8	186,6	97,2	1147,0
1997	136,0	7,6	0,2	20,8	42,0	109,0	128,0	187,4	15,4	116,0	113,4	79,0	954,8
1998	66,2	21,8	9,8	160,2	109,8	37,2	25,4	15,4	97,8	41,6	24,4	22,8	632,4
1999	99,4	8,2	70,4	49,4	52,6	78,4	19,2	82,8	147,0	142,0	94,8	37,4	881,6
<i>moy.</i>	45,3	47,0	55,5	66,6	77,1	56,5	37,3	55,9	86,5	99,9	78,6	57,2	763,2
<i>méd.</i>	36,5	32,8	50,5	59,4	68,5	50,5	27,8	44,7	63,7	94,2	65,7	49,7	747,0
<i>min.</i>	0,0	0,0	0,0	0,0	2,0	0,0	0,0	0,0	0,2	1,0	1,6	1,0	415,0
<i>max.</i>	204,4	192,4	169,3	244,6	222,0	268,0	279,0	223,0	493,3	355,8	285,0	185,0	1186,3
<i>s</i>	39,2	42,5	39,5	45,0	48,3	44,2	39,5	45,1	72,5	68,9	58,2	40,4	174,2

## Annexe 2 : Températures (°C) moyennes mensuelles au poste de Valréas

Moyenne des  $[T_{\max}+T_{\min}]/2$  quotidiennes

Données CIRAME Vaucluse

	janv.	fév.	mars	avril	mai	juin	juillet	août	sept.	oct.	nov.	déc.	moy.
1951				11,7	13,8	18,7	21,7	20,7	18,6	12,1	9,7	5,7	
1952	3,3	4,8	10,1	12,6	17,2	21,6	24,4	21,7	16,2	13,3	7,3	5,3	13,2
1953	1,9	4,1	8,9	12,5	17,6	18,4	21,8	22,7	19,5	14,7	8,9	9,3	13,4
1954	3,9	3,5	9,7	10,8	15,4	20,4	21,3	21,1	18,8	14	10,7	7,5	13,1
1955	7,9	6,5	7,8	13,5	15,9	19,3	22,6	22,4	18,5	13,2	9,3	7,9	13,7
1956	6,8	-2,2	9	10,5	17,3	17,6	21	20,5	18,6	11,8	6,7	6	12,0
1957	4,5	8,5	11,2	12,2	14,3	18	21,9	20	18,1	14	9,2	5,9	13,2
1958	5,1	7,5	7,3	9,8	17,2	18,6	21,5	22,3	19,9	13,2	8	6,8	13,1
1959	4,5	6,8	10,6	11,2	15,5	19,7	23,5	21,4	18,4	12,9	7,7	6,4	13,2
1960	3,9	6,6	9,4	12	16,7	20	20,1	19,6	16,2	12,8	9,1	3,8	12,5
1961	4,4	8,8	10	14,2	14,6	19,3	21	21,2	20,9	14,3	8	6,5	13,6
1962	6,4	4,9	5,9	11,2	14	18,2	22,1	22,7	17,6	13	6,1	2,1	12,0
1963	0,1	1,2	7,7	11,7	14,6	17,7	21,3	18,4	16,3	12,8	10,6	3	11,3
1964	2,9	6,5	7,4	11,6	16,3	19,5	22,2	19,9	17,9	10,7	7,9	3,9	12,2
1965	4,5	2,1	8	10,5	15,2	19,1	19,8	19,7	15,4	14,1	7,9	5,8	11,8
1966	3,2	7,4	9,5	13,4	16,6	19,6	19	19,1	18	10,5	5,5	4,2	12,2
1967	3,7	6,1	9,3	10,8	14,7	17,6	22,9	21	17,4	14,9	8,7	3	12,5
1968	3,3	6,3	8,4	11,9	14	18,1	20,7	18,7	16,1	14,4	8,1	4,3	12,0
1969	5,2	3,7	8	10,9	15,2	16,8	21,1	20,1	17,7	14,5	8,6	0,9	11,9
1970	6	5,1	5,3	9,4	14,4	20	20,7	20,8	18,5	12,6	9,7	3,2	12,1
1971	3,5	5,2	4,1	12,9	15,3	17,4	21,5	21,8	17,3	13,9	5,9	6	12,1
1972	5,2	7,2	9,1	10,8	14,3	17	20,8	18,7	14,9	12,5	9	6	12,1
1973	3,8	3,9	6,7	8,8	16	19,1	20,9	22,1	18,5	11,9	8,6	4,9	12,1
1974	7,5	6,1	9	10,4	14,6	17,9	21	21,3	16,2	8,3	8,4	7,6	12,4
1975	6,7	6,5	6,6	10,4	14,4	17,4	21	21,3	18	11,2	7,6	3,9	12,1
1976	5,1	6,4	7,7	10,2	16,2	20,8	21,8	19,6	15,6	12,6	7,4	5	12,4
1977	5,2	7,7	9,7	10,6	13,7	17,5	19,9	19	16,4	14,9	8,2	6,6	12,5
1978	4,4	5,2	9,2	9,5	14,1	17,7	20,8	20,2	18,5	12,8	7,6	7,1	12,3
1979	3,2	6,1	9,7	10,2	15,2	19,9	22,2	19,9	17,9	14,8	7,9	6,6	12,8
1980	4,5	7,8	7,9	9,2	13,2	17,2	19,5	21,6	18,9	12,4	6,9	2,7	11,8
1981	3,1	3,5	9,7	12,3	14,3	18,6	19,4	21,1	18,4	12,8	7,6	5,2	12,2
1982	6,9	6,7	7,4	11,1	15,3	20,6	24,1	20,7	19,3	12,6	9,8	5,6	13,3
1983	6,8	2,9	8,7	11,1	14,3	19,8	24,9	21,7	18,6	13,7	8,9	5,5	13,1
1984	4,5	4	6,5	10,8	12,5	18,5	21,9	20,3	16,5	13,3	11,2	5,8	12,2
1985	0,1	6,8	6,6	12,2	14,4	18,1	22,9	20,7	20,3	14,6	5,1	7,2	12,4
1986	4,8	2,2	8,3	9,5	17,5	19,5	22,6	21,5	18,7	15	10,2	6,2	13,0
1987	1,2	5,8	6,5	12,3	13,6	18,2	22,2	22,3	20,4	15,1	8,7	7,5	12,8
1988	7,9	5,7	8,4	12	16,2	19	21,9	22	17,6	15,1	7,4	6,3	13,3
1989	5,7	7,5	10,9	10,5	17,3	19,5	23,2	22,6	18,2	13,8	8,8	7,3	13,8
1990	5,7	10	10,5	10,8	17,5	19,1	23,2	23,2	18,5	15,7	8,6	3,3	13,8
1991	4,9	4,4	11,3	10,7	13,9	18,7	23,8	23,3	20,3	12,4	8,1	4,3	13,0
1992	4,1	6,3	9,6	12	17,4	17,4	22	23,3	17,8	11,2	10,2	6,7	13,2
1993	6,6	4,7	8,2	12	16,4	20,1	20,5	22,6	16,6	13	7,1	6,6	12,9
1994	6,2	6,7	12	10	16,1	20,1	24,7	23,7	17,2	13,4	11,8	7,3	14,1
1995	4,9	8,5	7,5	11,7	14,9	18,7	24,1	22,5	16,2	16,4	9	6	13,4
1996	8,2	4,3	7,6	12,1	15,3	19,9	21,1	20,2	15,2	13,3	8,2	6,5	12,7
1997	5,1	7,7	11,5	11,9	16,9	19,2	21,2	23,3	19,3	14,5	10	6,4	13,9
1998	5,7	7,5	9,1	11	17	19,9	23	22,5	17,7	13,1	6,1	5,2	13,2
1999	5,7	4,9	9,8	11,9	18,5	19,2	23,1	22,5	19,9	14,5	6,9	5,1	13,5
<b>moy.</b>	4,8	5,6	8,6	11,3	15,4	18,9	21,8	21,2	17,9	13,3	8,3	5,5	12,7
<b>méd.</b>	4,9	6,1	8,8	11,1	15,3	19,0	21,8	21,3	18,0	13,3	8,2	5,9	12,7
<b>min.</b>	0,1	-2,2	4,1	8,8	12,5	16,8	19,0	18,4	14,9	8,3	5,1	0,9	11,3
<b>max.</b>	8,2	10,0	12,0	14,2	18,5	21,6	24,9	23,7	20,9	16,4	11,8	9,3	14,1
<b>s</b>	1,82	2,19	1,67	1,16	1,40	1,10	1,40	1,37	1,44	1,47	1,44	1,67	0,67

**Annexe 3 : Concentrations en tritium, gaz rares, hélium-3 et ratio  $^3\text{He}/^4\text{He}$**

Forage	$^3\text{H}^* \pm$	He $\pm$	Ne $\pm$	Ar $\pm$	(ccSTP/g)					$^3\text{He} \pm$	$^3\text{He}/^4\text{He} \pm$					
	UT				Kr $\pm$	Xe $\pm$	$^3\text{He} \pm$	$^3\text{He} \pm$	$^3\text{He} \pm$	$^3\text{He} \pm$	$^3\text{He}/^4\text{He} \pm$					
B11		3,04E-07	8,23E-10	2,91E-07	3,11E-09	4,74E-04	4,74E-06	1,09E-07	1,86E-09	1,46E-08	2,54E-10	9,64E-14	4,08E-16	3,17E-07	1,03E-09	
B16		1,56E-07	6,68E-10	3,08E-07	3,04E-09	4,88E-04	5,35E-06	1,10E-07	1,16E-09	1,62E-08	2,17E-10	1,02E-13	4,97E-16	6,51E-07	1,54E-09	
B30		8,51E-08	3,65E-10	2,35E-07	2,32E-09	4,04E-04	4,43E-06	9,31E-08	9,71E-10	1,52E-08	2,07E-10	7,88E-14	4,11E-16	9,25E-07	2,75E-09	
B88		3,45E-07	1,47E-09	2,89E-07	2,85E-09	4,75E-04	5,15E-06	1,08E-07	1,13E-09	1,51E-08	2,04E-10	9,54E-14	4,73E-16	2,77E-07	6,96E-10	
Ba6		8,65E-08	2,33E-10	2,52E-07	2,69E-09	4,24E-04	4,13E-06	9,58E-08	1,59E-09	1,37E-08	2,38E-10	1,09E-13	4,07E-16	1,26E-06	3,26E-09	
Gn11	12,76	0,57	5,98E-08	2,56E-10	2,49E-07	2,46E-09	4,14E-04	4,52E-06	9,36E-08	9,03E-10	1,32E-08	1,78E-10	1,22E-13	5,97E-16	2,04E-06	4,79E-09
Gn7	15,37	0,41	5,57E-08	1,60E-10	2,18E-07	1,44E-09	3,81E-04	1,74E-06	8,79E-08	1,23E-09	1,26E-08	1,55E-10	8,70E-14	3,59E-16	1,56E-06	4,62E-09
Gr15	0,06	0,02	1,35E-07	5,77E-10	4,70E-07	4,64E-09	5,57E-04	6,09E-06	1,08E-07	1,14E-09	1,46E-08	1,97E-10	1,71E-13	8,25E-16	1,27E-06	2,84E-09
R10	4,97	0,56	6,58E-08	2,82E-10	2,48E-07	2,45E-09	4,00E-04	4,38E-06	8,99E-08	8,88E-10	1,24E-08	1,69E-10	1,10E-13	5,40E-16	1,67E-06	4,04E-09
R24	0,04	0,02	9,00E-08	3,85E-10	2,68E-07	2,65E-09	4,18E-04	4,54E-06	9,18E-08	9,26E-10	1,27E-08	1,74E-10	9,24E-14	4,67E-16	1,03E-06	2,75E-09
Ri4		7,85E-08	2,12E-10	2,13E-07	2,26E-09	4,16E-04	4,04E-06	1,00E-07	1,76E-09	1,46E-08	2,50E-10	7,06E-14	3,16E-16	9,00E-07	3,21E-09	
Sc11		1,44E-07	6,17E-10	3,18E-07	3,14E-09	4,71E-04	5,09E-06	1,00E-07	9,89E-10	1,43E-08	1,94E-10	1,07E-13	5,51E-16	7,45E-07	2,11E-09	
Sc6		9,47E-08	4,05E-10	2,72E-07	2,69E-09	4,21E-04	4,57E-06	9,49E-08	9,78E-10	1,26E-08	1,74E-10	9,00E-14	4,59E-16	9,50E-07	2,65E-09	
SPn9	15,38	0,72	5,44E-08	2,34E-10	2,25E-07	2,22E-09	3,77E-04	4,09E-06	8,27E-08	9,82E-10	1,14E-08	1,54E-10	1,15E-13	5,70E-16	2,12E-06	5,14E-09
Su8		4,82E-07	2,07E-09	2,89E-07	2,85E-09	4,86E-04	5,28E-06	1,15E-07	1,21E-09	1,54E-08	2,07E-10	9,91E-14	4,95E-16	2,05E-07	5,31E-10	
Vi11		1,37E-07	3,94E-10	3,10E-07	2,04E-09	4,96E-04	2,55E-06	1,12E-07	1,58E-09	1,69E-08	2,08E-10	1,03E-13	4,14E-16	7,51E-07	2,12E-09	
Vi25		7,04E-08	1,92E-10	2,48E-07	2,64E-09	4,12E-04	4,04E-06	9,39E-08	1,66E-09	1,29E-08	2,25E-10	8,56E-14	3,68E-16	1,22E-06	4,03E-09	
Vi3		1,06E-07	4,55E-10	2,63E-07	2,60E-09	4,38E-04	4,74E-06	9,73E-08	9,90E-10	1,41E-08	1,90E-10	9,00E-14	4,76E-16	8,48E-07	2,62E-09	
Vi50		1,53E-07	4,13E-10	3,24E-07	3,44E-09	4,87E-04	4,72E-06	1,09E-07	1,98E-09	1,47E-08	2,51E-10	1,10E-13	4,68E-16	7,21E-07	2,36E-09	
Vi76		1,61E-07	4,63E-10	2,94E-07	1,94E-09	4,93E-04	2,35E-06	1,14E-07	1,56E-09	1,63E-08	1,99E-10	9,77E-14	4,07E-16	6,06E-07	1,83E-09	
Vi85		2,03E-07	8,70E-10	2,78E-07	2,75E-09	4,73E-04	5,18E-06	1,08E-07	1,02E-09	1,54E-08	2,08E-10	9,37E-14	4,85E-16	4,61E-07	1,34E-09	
Vi86		1,59E-07	6,78E-10	2,74E-07	2,71E-09	4,81E-04	5,21E-06	1,11E-07	1,05E-09	1,59E-08	2,15E-10	9,42E-14	4,74E-16	5,94E-07	1,57E-09	
V4	0,32	0,11	5,15E-08	1,50E-10	2,09E-07	1,38E-09	3,53E-04	1,58E-06	8,11E-08	1,10E-09	1,19E-08	1,46E-10	3,29E-16	1,41E-06	4,89E-09	
V159	0,23	0,25	6,13E-08	2,87E-10	2,51E-07	2,52E-09	4,07E-04	4,48E-06	8,89E-08	8,91E-10	1,19E-08	1,65E-10	5,00E-16	1,49E-06	4,24E-09	
V166	15,77	0,61	5,39E-08	2,32E-10	2,26E-07	2,24E-09	3,88E-04	4,23E-06	8,88E-08	1,02E-09	1,23E-08	1,67E-10	1,99E-13	9,60E-16	3,70E-06	8,02E-09

\* : calculé par dosage de l'hélium-3

#### Annexe 4 : Paramètres statistiques, température de recharge, air en excès et hélium radiogénique calculé par le modèle NOBLEGAS

Le programme « NOBLEGAS » peut être téléchargé à l'adresse suivante :

[http://www.eawag.ch/research\\_e/w+t/UI/noblegasmethod.html](http://www.eawag.ch/research_e/w+t/UI/noblegasmethod.html)

Forage	chi2	Prob. (%)	T ± (°C)		A ± (cc/kg)		F ±		q	v	DNe (%)	He rad ± (ccSTP/g)	
B11	3,72	5,4	7,61	0,76	26,59	7,97	0,56	0,04	1,32	0,74	45,8	2,36E-07	1,26E-09
B16	1,65	19,9	4,62	0,46	8,99	3,99	0,25	0,18	1,26	0,32	49,1	8,22E-08	1,68E-09
B30	51,66	0,0	-	-	1,68	7,88	0,00	4,07	1,08	0,00	17,1	3,08E-08	1,63E-09
B8	0,57	45,0	6,69	0,58	21,64	6,78	0,55	0,05	1,29	0,70	43,0	2,77E-07	1,74E-09
Ba6	0,06	79,9	9,01	0,68	13,49	7,64	0,60	0,10	1,18	0,71	28,1	2,70E-08	9,68E-10
Gn11	0,00	96,0	9,95	0,57	13,76	7,53	0,61	0,09	1,18	0,73	27,8	7,72E-10	8,97E-10
Gn7	0,01	93,8	10,73	0,44	3,38	5,81	0,53	0,60	1,07	0,57	12,7	3,99E-09	7,02E-10
Gr15	6,43	1,1	10,46	0,64	26,04	2,98	0,17	0,03	1,87	0,32	141,7	1,58E-08	1,81E-09
R10	0,21	64,8	11,61	0,59	13,03	6,98	0,59	0,10	1,19	0,71	29,2	6,53E-09	9,08E-10
R24	0,00	96,1	11,63	0,63	16,46	6,11	0,53	0,07	1,27	0,68	39,6	2,56E-08	9,73E-10
Ri4	0,47	49,3	6,35	0,70	19,70	50,96	0,93	0,07	1,04	0,96	5,0	3,03E-08	7,12E-10
Sc11	3,30	6,9	8,84	0,56	15,70	4,11	0,36	0,07	1,38	0,49	61,1	6,66E-08	1,34E-09
Sc6	5,04	2,5	11,50	0,66	20,37	6,76	0,56	0,05	1,29	0,72	41,5	2,97E-08	9,47E-10
SPn9	0,55	45,7	14,67	0,93	32,15	21,80	0,78	0,03	1,16	0,90	20,1	9,24E-10	6,58E-10
Su8	18,33	0,0	-	-	37,44	11,07	0,62	0,03	1,31	0,81	42,5	4,16E-07	2,22E-09
Vi11	1,65	19,8	3,50	0,39	8,00	2,49	0,20	0,14	1,25	0,26	48,5	6,22E-08	1,13E-09
Vi25	0,66	41,7	10,58	0,75	17,43	9,06	0,65	0,07	1,19	0,77	27,9	1,17E-08	8,70E-10
Vi3	2,16	14,2	8,40	0,54	13,00	6,36	0,55	0,10	1,21	0,66	32,6	4,40E-08	1,06E-09
Vi50	1,46	22,7	7,74	0,69	20,60	4,88	0,41	0,05	1,40	0,58	62,1	7,59E-08	1,24E-09
Vi76	0,53	46,6	4,45	0,43	16,68	3,60	0,50	0,04	1,26	0,63	42,4	9,25E-08	8,19E-10
Vi85	0,00	98,1	6,00	0,55	19,62	7,31	0,58	0,06	1,24	0,72	36,9	1,38E-07	1,26E-09
Vi86	0,09	76,2	5,08	0,56	22,80	8,83	0,63	0,05	1,23	0,77	33,4	9,54E-08	1,09E-09
Vi4	24,40	0,0	-	-	0,78	8,09	0,00	9,55	1,04	0,00	10,4	3,02E-09	7,76E-10
Vi59	0,19	66,3	14,34	1,07	42,35	18,78	0,69	0,02	1,27	0,87	33,7	1,55E-09	7,36E-10
Vi66	0,61	43,4	11,68	0,67	19,35	14,45	0,77	0,06	1,13	0,87	17,8	6,66E-10	7,22E-10

"-" : ajustement impossible

chi2 : valeur minimum fournie par la procédure d'ajustement

Prob. : probabilité d'avoir un chi2 supérieur

A : volume d'air piégé par unité de volume d'eau

F : fractionnement

q : rapport entre la pression du gaz dans l'air piégé et celle de l'atmosphère

v : rapport entre le volume de gaz après dissolution partielle et équilibration et le volume de gaz initial

ΔNe : air en excès exprimé en sursaturation en Ne par rapport à l'équilibre avec l'atmosphère



## Annexe 5a : Coordonnées et caractéristiques des ouvrages échantillonnés

Coordonnées Lambert III

Ouvrage	X (km)	Y (km)	Altitude (m)	Prof. (m)	Niveau exploité	Type*	Artésien
B 11	804,600	3224,350	107	280	Plio-Serravallien	F	oui
B 16	805,620	3226,350	123	200	Plio-Serravallien	F	oui
B 30	805,600	3224,100	113	80	Pliocène ou Plio-Serravallien	F	oui
B 4	805,570	3225,500	120	165	Plio-Serravallien	F	non
B 8	803,430	3224,200	120	210	Plio-Serravallien	F	non
Ba 6	803,230	3229,100	128	85	Serravallien	F	non
Ba 8	801,350	3229,320	115	8	Serravallien	P	non
Cn 13	808,400	3219,100	235	150	Vallésien-Tortonien-Serravallien	F	non
Cn 15	806,170	3217,260	112	158	Serravallien	F	non
Cn 16	808,300	3219,125	240	3	Superficiel	S	-
Cn 6	807,030	3217,750	219	226	Serravallien	F	non
F-COU	808,550	3236,650	240	4	Serravallien	S	-
F-Croise	807,200	3220,200	130	-	Serravallien	S	-
F-Taons	810,850	3220,800	315	-	Tortonien	S	-
Gn 10	802,600	3238,300	192	70	Burdigalien	F	non
Gn 11	806,800	3238,650	212	62	Helvétien	F	non
Gn 3	803,800	3238,130	198	35	Serravallien	F	non
Gn 7	802,750	3238,075	184	64	Burdigalien	F	oui
Gn 8	802,700	3238,250	189	9	Burdigalien	P	non
Gn 9	803,525	3238,900	202	60	Burdigalien	F	non
Gr 10	808,260	3236,660	180	150	Serravallien	F	non
Gr 12	807,620	3236,510	225	100	Serravallien	F	non
Gr 14	805,350	3234,975	162	35	Serravallien	F	non
Gr 15	805,425	3236,250	167	100	Serravallien	F	non
Gr 4	805,450	3236,200	167	5	Serravallien	P	non
Jo 9	804,330	3207,230	60,2	80	Plaisancien	F	non
R 10	798,680	3220,350	105	76	Serravallien	F	oui
R 21	798,050	3221,100	96	60	Serravallien	F	oui
R 23	800,170	3219,550	101	120	Serravallien	F	oui
R 24	798,150	3221,700	89	168	Serravallien	F	oui
R 38	799,920	3219,020	110	150	Serravallien-Langhien-Turonien	F	non
R 50	802,400	3221,450	108	10	Superficiel	P	non
Ri 1	805,400	3231,620	155	80	Serravallien	F	non
Ri 3	804,550	3231,270	147	80	Serravallien	F	non
Ri 4	803,230	3230,400	134	109	Serravallien	F	non
Ri 5	805,770	3231,260	156	223,5	Serravallien	F	non
Ri 6	803,275	3230,400	133	40	Serravallien	F	non
Rt 4	816,300	3237,300	348	180	Helvétien	F	non
Sc 11	805,840	3220,300	125	300	Serravallien	F	non
Sc 16	803,320	3218,200	110	135	Pliocène-Miocène	F	non
Sc 21	803,550	3218,700	105	100	Serravallien	F	non
Sc 22	803,830	3219,900	112,5	160	Serravallien	F	non
Sc 23	802,740	3215,810	102	122	Serravallien-Crétacé	F	non
Sc 44	805,200	3215,125	100	7	Superficiel	F	non
Sc 45	805,250	3215,125	100	-	Serravallien ou Superficiel	S	-
Sc 6	801,650	3219,650	100	163	Serravallien	F	non
Sc-Phi-1	815,325	3237,350	312	-	Helvétien	S	-
Sc-Phi-2	815,350	3237,175	312	-	Helvétien	S	-
SPn 5	814,600	3236,600	325	80	Serravallien	F	non
SPn 8	816,350	3237,170	350	8	Helvétien	F	non
SPn 9	815,150	3237,200	308	70	Helvétien	F	non
Su 10	802,550	3222,500	115	300	Plio-Miocène	F	non
Su 14	798,770	3227,050	100	60	Serravallien-Burdigalien	F	non
Su 19	798,970	3225,430	100	40	Serravallien-Langhien-Burdigalien	F	non
Su 2	799,570	3223,720	93,5	221,5	Coniacien-Turonien	F	oui
Su 20	799,250	3224,770	85	30	Serravallien-Coniacien	F	non
Su 26	799,925	3223,775	98	100	Pliocène	F	non
Su 8	799,900	3226,250	105	65	Serravallien-Burdigalien	F	non
Su 9	799,500	3225,700	110	45	Serravallien	F	non
Ta 2	809,580	3241,570	262	55	Burdigalien	F	non
Tu 2	805,950	3225,030	115	183	Plio-Miocène	F	oui
Tu 20	805,000	3222,575	131	100	Pliocène	F	non
Tu 21	806,750	3226,025	131	100	Plio-Serravallien	F	oui
Tu 4	805,750	3222,400	130	168	Plio-Miocène	F	non
Ve 1	818,350	3236,300	414	5	Helvétien	P	non
Vi 11	805,260	3226,960	127	175	Serravallien	F	oui

Coordonnées Lambert III

Ouvrage	X (km)	Y (km)	Altitude (m)	Prof. (m)	Niveau exploité	Type*	Artésien
Vi 25	805,400	3229,750	148	196	Plio-Serravallien	F	non
Vi 26	805,750	3230,680	150	60	Serravallien	F	non
Vi 3	804,850	3228,550	132	100	Plio-Serravallien	F	oui
Vi 45	807,350	3228,350	165	100	Serravallien	F	non
Vi 50	807,500	3227,170	150	100	Plio-Serravallien	F	non
Vi 6	806,250	3229,500	150	235	Plio-Serravallien	F	non
Vi 63	809,670	3227,130	212	120	Pliocène	F	non
Vi 67	810,800	3226,000	229	218	Pliocène	F	non
Vi 68	809,560	3228,440	310	141	Serravallien	F	non
Vi 70	807,960	3230,980	195	129	Serravallien	F	non
Vi 76	804,400	3227,800	129	162	Pliocène ou Plio-Serravallien	F	oui
Vi 82	807,125	3232,025	170	150	Serravallien	F	non
Vi 83	810,800	3226,100	229	-	Superficiel	S	-
Vi 85	803,625	3228,400	128	180	Pliocène ou Plio-Serravallien	F	non
Vi 86	805,600	3227,125	130	150	Plio-Serravallien	F	oui
Vi 87	806,650	3231,650	165	90	Serravallien	F	non
Vi 1	809,200	3238,100	214	4	Serravallien	P	non
Vi 11	811,050	3238,700	253	60	Serravallien	F	non
Vi 13	815,800	3234,370	390	9	Vallésien-Tortonien	P	non
Vi 15	813,400	3233,870	295	80	Tortonien-Serravallien	F	non
Vi 2	808,200	3234,540	193	184	Serravallien	F	non
Vi 29	814,750	3234,000	317	150	Tortonien-Serravallien	F	non
Vi 30	811,500	3233,450	254	30	Tortonien-Serravallien	F	non
Vi 33	811,250	3237,130	240	6	Serravallien	P	non
Vi 36	810,150	3237,300	229	60	Serravallien	F	non
Vi 39	811,130	3236,680	234	52	Serravallien	F	non
Vi 4	809,550	3233,200	200	150	Serravallien	F	non
Vi 47	810,550	3239,000	265	83	Helvétien	F	non
Vi 5	808,230	3234,700	190	100	Serravallien	F	non
Vi 52	812,730	3233,550	325	200	Vallésien-Tortonien-Serravallien	F	non
Vi 57	812,200	3233,780	272	92	Tortonien-Serravallien	F	non
Vi 59	812,800	3235,400	253	101	Serravallien	F	non
Vi 62	813,350	3233,400	315	70	Vallésien-Tortonien-Serravallien	F	non
Vi 63	810,975	3229,625	250	7	Vallésien-Tortonien	P	non
Vi 64	811,550	3233,250	250	-	Tortonien	S	-
Vi 65	808,100	3233,225	182	97	Serravallien	F	non
Vi 66	810,500	3238,950	270	75	Helvétien	F	non
Vi 67	809,950	3235,500	215	80	Serravallien	F	non
Vi 68	813,800	3235,225	275	140	Serravallien	F	non
Vi 69	812,200	3233,775	275	30	Tortonien-Serravallien	F	non

\* : F=forage ; P=puits ; S=source



Ouvrage	pH	c 25°C	T.	Eh	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SiO <sub>2</sub>	Min. Tot. <sup>1</sup>	BI <sup>2</sup>
		μS/cm	°C	mV	mg/l										%	
Vi 83	7,12	590	21,4	288	321	142,70	1,53	2,75	0,41	0,06	104,14	22,17	19,83	14,98	294,00	-6,31
Vi 85	7,81	409	16,8	-131	281	31,66	18,38	47,11	2,58	0,67	10,32	4,87	0,00	19,53	116,67	2,86
Vi 86	7,76	465	17,0	-108	283	38,95	22,32	48,42	2,77	0,35	43,64	6,71	0,00	25,98	164,49	2,22
Vi 87	7,53	496	16,0	270	283	86,60	23,78	5,29	0,71	0,32	34,00	13,32	48,81	15,24	215,65	-0,11
Vi 1	7,59	310	16,4	326	203	68,05	2,47	2,98	0,49	0,35	9,51	3,60	0,00	15,78	87,71	1,69
Vi 11	7,40	581	14,7	219	305	111,40	20,43	3,28	2,04	0,02	72,38	23,21	39,38	17,16	272,76	-2,33
Vi 13	7,21	623	18,5	372	396	153,80	2,27	4,45	2,09	0,65	52,71	19,04	13,78	26,81	249,41	-1,29
Vi 15	7,10	651	17,3	269	368	158,40	3,09	3,02	0,25	0,16	58,09	31,02	11,03	23,24	266,13	0,02
Vi 2	7,44	554	15,6	228	271	117,60	7,58	7,01	0,84	0,18	68,66	20,58	51,75	20,50	274,85	-3,23
Vi 29	7,27	511	22,5	159	357	115,30	10,88	4,10	1,03	0,45	31,09	5,43	0,00	23,53	169,25	1,69
Vi 30	7,36	561	14,0	15	299	137,80	2,61	4,91	0,72	0,33	74,68	17,03	48,11	14,74	286,74	-2,49
Vi 33	7,48	483	15,9	344	316	117,40	2,05	2,64	1,48	0,25	29,21	12,11	5,79	14,13	171,31	-0,26
Vi 36	7,59	408	18,5	270	256	77,22	12,65	3,83	0,72	0,80	19,27	7,96	7,81	15,46	130,78	1,58
Vi 39	7,53	457	14,6	270	271	98,47	3,28	3,81	0,74	0,71	34,49	8,79	20,44	21,83	171,24	-3,08
Vi 4	7,23	560	15,5	354	290	115,00	6,48	6,73	0,87	0,36	41,78	40,22	49,93	23,82	261,95	-6,77
Vi 47	7,34	591	15,4	187	339	98,69	27,78	8,97	3,21	0,16	94,23	16,34	11,48	15,17	261,42	-2,97
Vi 5	7,23	588	15,3	128	279	137,10	3,75	7,31	0,84	0,53	81,95	23,59	47,21	21,35	302,71	-1,24
Vi 52	7,32	555	14,8	302	322	121,00	3,42	4,21	0,82	0,11	62,68	17,89	14,64	15,43	225,27	-5,72
Vi 57	7,24	530	15,2	247	322	126,70	2,03	5,50	0,66	0,20	40,49	11,13	24,51	16,60	211,73	-0,55
Vi 59	7,54	377	15,1	234	266	77,65	3,17	3,71	0,75	0,32	4,18	3,44	8,22	21,32	101,81	-3,87
Vi 62	7,39	542	13,7	-61	386	113,70	15,99	5,53	1,07	0,91	19,96	3,93	0,00	22,36	161,93	3,14
Vi 63	7,11	609	16,5	260	394	152,90	2,12	3,30	0,31	0,00	42,82	19,14	1,37	12,44	222,55	0,30
Vi 64	7,28	590	15,9	125	293	137,20	3,54	5,66	0,24	0,02	92,38	16,71	1,30	16,50	257,59	1,20
Vi 65	7,47	561	18,6	250	273	119,20	5,05	5,35	0,87	0,00	61,14	31,99	34,36	18,05	258,58	-4,22
Vi 66	7,54	523	14,4	8	288	88,49	25,39	5,56	2,75	0,38	79,40	12,40	1,37	14,86	216,29	0,67
Vi 67	7,37	504	15,0	242	250	116,60	3,10	4,05	0,55	0,06	51,59	17,53	37,78	17,17	231,74	-0,04
Vi 68	7,40	556	14,9	231	276	137,10	2,64	3,59	0,76	0,00	45,17	19,78	70,46	18,83	280,02	0,55
Vi 69	7,43	516	15,7	233	323	125,70	1,49	2,85	0,37	0,28	43,94	18,18	11,29	13,10	204,54	-2,74

1 : minéralisation totale

2 : balance ionique

Annexe 5c : Analyses isotopiques

Ouvrage	d <sup>18</sup> O	d <sup>2</sup> H	³H ±		d <sup>13</sup> C	a <sup>14</sup> C ±	
	‰VSMOW	‰VSMOW	UT		‰PDB	pcm	
B 11	-9,17	-60,6			-7,91	0,8	0,2
B 16	-9,06	-61,1			-7,98	1,3	0,2
B 30	-7,70	-48,1			-9,37	9,6	0,3
B 4	-7,31				-12,79		
B 8	-8,55	-57,4	1,1	0,4	-7,33	1,0	0,3
Ba 6	-7,44	-47,4			-9,30	14,6	0,3
Ba 8	-7,45						
Cn 13	-6,89				-11,65		
Cn 15	-7,23	-42,3	1,5	0,5	-6,70	5,7	0,3
Cn 16	-7,67						
Cn 6	-7,20				-6,41		
F-COU	-7,15						
F-Crose	-7,62				-13,22		
F-Taons	-7,03				-12,06		
Gn 10	-7,24				-11,83		
Gn 11	-7,08	-42,3	15,0	1	-8,50	59,2	0,6
Gn 3	-7,18				-11,51		
Gn 7	-7,12	-44,1	15,0	1	-10,71	65,4	0,6
Gn 8	-6,57				-12,67		
Gn 9	-7,33						
Gr 10	-6,98				-13,83		
Gr 12	-7,20				-9,79		
Gr 14	-7,08				-6,25		
Gr 15	-7,70	-49,1			-7,42	16,3	0,3
Gr 4	-6,94				-12,04		
Jo 9	-8,46	-57,1	1,9	0,4		2,2	0,4
R 10	-7,90	-47,6	<1,5		-9,98	61,6	0,5
R 21	-6,93				-8,07		
R 23	-6,97				-6,31		
R 24	-6,90	-40,3	1,2	0,4	-13,24	44,5	0,4
R 38	-7,20				-8,55		
R 50	-6,44						
Ri 1	-7,00				-11,62		
Ri 3	-7,19				-9,66		
Ri 4	-8,10	-55,6	2,5	0,8	-8,68	22,1	0,3
Ri 5	-8,02	-52,0	<0,8		-6,65	2,1	0,3
Ri 6	-7,75				-8,47		
Rt 4	-7,28	-47,4	13,0	2	-12,25		
Sc 11	-8,38	-52,2	<1,8		-7,59	4,1	0,3
Sc 16	-8,06	-49,8	28,0	2	-10,59		
Sc 21	-7,18				-9,33		
Sc 22	-7,63				-7,80		
Sc 23	-7,17				-10,73		
Sc 44	-7,96						
Sc 45	-8,14				-10,40		
Sc 6	-7,11	-44,3			-5,44	24,2	0,4
Sc-Phi-1	-7,15				-13,12		
Sc-Phi-2	-7,00						
SPn 5	-6,84				-11,94		
SPn 8	-7,45						
SPn 9	-6,89	-42,2			-12,64	97,0	0,6
Su 10	-7,38				-12,91		
Su 14	-6,78				-9,56		

Ouvrage	d <sup>18</sup> O	d <sup>2</sup> H	³H ±		d <sup>13</sup> C	a <sup>14</sup> C ±	
	‰VSMOW	‰VSMOW	UT		‰PDB	pcm	
Su 19	-6,56						
Su 2	-8,52	-54,1	0,8	0,3	-6,29	1,5	0,3
Su 20	-7,22				-12,66		
Su 26	-7,10				-11,71		
Su 8	-8,66	-56,1	<1,4		-6,47	6,0	0,3
Su 9	-6,81						
Ta 2	-7,40	-45,0	7,0	1	-10,11		
Tu 2	-7,28				-12,20		
Tu 20	-7,36				-11,79		
Tu 21	-7,14				-12,36		
Tu 4	-8,82	-57,2			-10,12		
Ve 1	-7,22				-12,83		
Vi 11	-9,14	-59,3	<2,2		-6,31	1,3	0,2
Vi 25	-7,30	-48,6			-6,45	15,2	0,3
Vi 26	-7,28				-7,58		
Vi 3	-8,02	-53,8			-5,61	1,9	0,2
Vi 45	-7,46				-6,24		
Vi 50	-8,39	-58,3	<0,9		-6,46	2,1	0,2
Vi 6	-7,78	-47,0	5,0	1	-8,94		
Vi 63	-7,81				-10,57		
Vi 67	-8,52				-10,21		
Vi 68	-7,29	-45,5	5,6	0,9	-10,82		
Vi 70	-7,11	-45,8			-11,17		
Vi 76	-9,16	-63,1			-7,74	0,4	0,3
Vi 82	-6,59				-12,75		
Vi 83	-7,29						
Vi 85	-8,50	-55,7			-6,14	1,1	0,2
Vi 86	-9,23	-61,3			-7,91	0,9	0,3
Vi 87	-6,86	-43,3					
VI 1	-7,36	-44,5	10,4	0,7	-11,75		
VI 11	-7,26				-11,36		
VI 13	-7,37				-13,53		
VI 15	-7,63						
VI 2	-7,29	-47,7			-12,24		
VI 29	-7,47						
VI 30	-7,27				-12,79		
VI 33	-6,84				-14,20		
VI 36	-7,10				-10,83		
VI 39	-7,51				-12,53		
VI 4	-6,70	-44,9	<1,3		-11,92	57,4	0,4
VI 47	-8,09				-11,32		
VI 5	-7,20				-12,49		
VI 52	-6,92				-13,10		
VI 57	-7,41				-12,45		
VI 59	-7,13	-46,0	<1,4		-11,69	86,7	0,6
VI 62	-7,16	-47,9					
VI 63	-6,86				-13,58		
VI 64	-7,28						
VI 65	-7,30				-12,39		
VI 66	-7,90	-50,7	14,0	1	-10,34	74,9	0,5
VI 67	-6,72	-44,4					
VI 68	-7,07						
VI 69	-7,53				-12,91		

## ***Fonctionnement hydrogéologique et archives paléoclimatiques d'un aquifère profond méditerranéen.***

*Etude géochimique et isotopique du bassin miocène de Valréas (Sud-Est de la France).*

### Résumé :

Une étude hydrogéologique a été entreprise sur les eaux de l'aquifère miocène du bassin de Valréas (Vaucluse). Celle-ci vise à améliorer la connaissance du fonctionnement du système grâce à une étude détaillée combinant une vaste gamme d'outils isotopiques et géochimiques qui inclut : les isotopes stables de la molécule d'eau ( $^{18}\text{O}$  et  $^2\text{H}$ ), les isotopes du carbone minéral dissous ( $^{13}\text{C}$  et  $^{14}\text{C}$ ), le tritium, les gaz rares et les éléments chimiques majeurs. Les activités  $^{14}\text{C}$  décroissent depuis environ 100 pcm dans la zone de recharge, jusqu'à des valeurs inférieures à 1 pcm dans l'aquifère captif. Les âges calculés révèlent la présence d'eau dont le temps de séjour atteint plus de 30 000 ans dans la partie confinée. Les teneurs en  $^{18}\text{O}$  et  $^2\text{H}$  mettent en évidence un fort contraste isotopique entre aquifère libre et aquifère captif, et l'étude de la relation  $^{18}\text{O}/^2\text{H}$  souligne la particularité des circulations atmosphériques régionales, sous influence mixte atlantique et méditerranéenne. L'excès en deutérium calculé à partir des eaux anciennes suggère la persistance de ce schéma depuis le Pléistocène. Les paléotempératures de recharge déduites des concentrations en gaz rares fournissent une différence de température entre le Tardiglaciaire et l'Holocène de l'ordre de  $7^\circ\text{C}$  et les teneurs en hélium radiogénique montrent une évolution graduelle avec l'augmentation du temps de séjour. La géochimie des eaux met en évidence la sensibilité des eaux du réservoir miocène aux pollutions d'origine anthropique. Les minéraux argileux sont à l'origine d'échanges de bases dont l'intensité est proportionnelle au temps de séjour. La comparaison des vitesses hydrauliques et des vitesses radioisotopiques indique une grande différence dans les deux méthodes concernant la partie captive de l'aquifère, suggérant l'existence d'eaux quasi-stagnantes dans l'aquifère confiné. A l'issue de cette étude un modèle conceptuel de fonctionnement de l'aquifère est proposé.

### Mots Clés :

Aquifère profond, isotopes stables, carbone-14, gaz rares, paléotempératures, vitesses d'écoulement, temps de résidence, indicateurs de temps de séjour.

---

## ***Hydrogeological functioning and palaeogroundwaters of a deep Mediterranean aquifer.***

*Geochemical and isotopic study of the Miocene basin of Valreas (South-eastern France).*

### Abstract :

A hydrogeochemical survey of the Valreas Miocene aquifer has been carried out from 1997 to 2000. The purpose of this survey is to have an improved knowledge of the system using a set of isotopic and geochemical data. The isotopes include those of water molecule ( $^{18}\text{O}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^3\text{H}$ ) and inorganic carbon ( $^{13}\text{C}$  and  $^{14}\text{C}$ ), whereas the geochemical data are noble gases and major ions. Radiocarbon activities decrease from 100 pmc in the recharge area to less than 1 pmc in the confined aquifer providing ages from present day to 30 000 years BP.  $^{18}\text{O}$  and  $^2\text{H}$  data show a strong isotopic contrast between unconfined and confined aquifer, the later having depleted values. The  $^{18}\text{O}/^2\text{H}$  relationship clearly distinguishes the atmospheric pattern's influence of the Atlantic ( $d\approx 10$ ) and the Western Mediterranean area ( $d\approx 14$ ). Deuterium excess does not show demarcation between Pleistocene and Holocene waters. Palaeorecharge temperatures deduced from noble gases indicate that the Last-Glacial is  $7^\circ\text{C}$  cooler than the Holocene. Radiogenic helium concentrations increase gradually with groundwater residence time in the aquifer giving a relative age to water. Hydrogeochemical data from the recharge area show that groundwater is polluted by anthropogenic sources from their  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Cl}^-$  high concentrations. There is also evidence of water-rock interaction from the evolution of the chemical facies where  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  tend to dominate in the deeper aquifer probably due to reaction with clay minerals as against  $\text{Ca}^{2+}$  in the recharge zone. Velocity of flow estimated for the confined aquifer using the radiocarbon data gives a rate of 0,2 m/year, however this contrasts with estimates of 2 m/year from hydraulic data. In conclusion a conceptual model has been produced to describe the functioning of the aquifer.

### Keywords :

Deep aquifer, stable isotopes, carbon-14, noble gases, palaeotemperatures, flow rate, residence time, residence time indicators.