Origine de la minéralisation des eaux dans un aquifère multicouche profond : exemple de la "zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers" (Bassin Aquitain, France)

Eline Malcuit

▶ **To cite this version:**

Eline Malcuit. Origine de la minéralisation des eaux dans un aquifère multicouche profond : exemple de la "zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers" (Bassin Aquitain, France). Sciences de la Terre. Université Michel de Montaigne - Bordeaux III, 2012. Français. NNT : 2012BOR30019 . tel-00742951v2

HAL Id: tel-00742951

https://theses.hal.science/tel-00742951v2

Submitted on 12 Nov 2012

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.

UNIVERSITE MICHEL DE MONTAIGNE - BORDEAUX 3

ENSEGID - IPB

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BORDEAUX 3
Discipline : Science et Technologie
Spécialité : Sciences de l'eau

Présentée par

Eline MALCUIT

Origine de la minéralisation des eaux dans un aquifère multicouche profond

~

Exemple de la "zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers"(Bassin aquitain, France)

Directeurs de thèse : M. Philippe NEGREL,
M. Olivier ATTEIA

Soutenue le 2 avril 2012
devant la commission d'examen

M. Philippe NEGREL	HDR, Direction des Laboratoires, BRGM	Président
M. Joseph CANEROT	Professeur émérite, Université Paul-Sabatier, Toulouse	Rapporteur
Mme Christelle MARLIN	Professeur, Université Paris-Sud 11, Orsay	Rapporteur
M. Mike EDMUNDS	Professor, University of Oxford, England	Examinateur
M. Olivier ATTEIA	Professeur, Université Michel de Montaigne, Bordeaux 3	Examinateur
M. Michel FRANCESCHI	Maître de Conférences, Université Michel de Montaigne, Bordeaux 3	Examinateur
M. Alain DUPUY	Maître de Conférences, Université Michel de Montaigne, Bordeaux 3	Invité
Mme Nathalie DORFLIGER	Directrice, Direction Eau Environnement Ecotechnologies, BRGM	Invité

UNIVERSITE MICHEL DE MONTAIGNE - BORDEAUX 3

ENSEGID - IPB

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BORDEAUX 3
Discipline : Science et Technologie
Spécialité : Sciences de l'eau

Présentée par

Eline MALCUIT

Origine de la minéralisation des eaux dans un aquifère multicouche profond

~

Exemple de la "zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers"(Bassin aquitain, France)

Directeurs de thèse : M. Philippe NEGREL,
M. Olivier ATTEIA

Soutenue le 2 avril 2012
devant la commission d'examen

M. Philippe NEGREL	HDR, Direction des Laboratoires, BRGM	Président
M. Joseph CANEROT	Professeur émérite, Université Paul-Sabatier, Toulouse	Rapporteur
Mme Christelle MARLIN	Professeur, Université Paris-Sud 11, Orsay	Rapporteur
M. Mike EDMUNDS	Professor, University of Oxford, England	Examinateur
M. Olivier ATTEIA	Professeur, Université Michel de Montaigne, Bordeaux 3	Examinateur
M. Michel FRANCESCHI	Maître de Conférences, Université Michel de Montaigne, Bordeaux 3	Examinateur
M. Alain DUPUY	Maître de Conférences, Université Michel de Montaigne, Bordeaux 3	Invité
Mme Nathalie DORFLIGER	Directrice, Direction Eau Environnement Ecotechnologies, BRGM	Invité

RESUME

La caractérisation géochimique et isotopique des eaux souterraines de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » indique une origine commune de la minéralisation, directement liée à la minéralogie des formations captées par les forages.

La géochimie montre que les interactions eau-roche sont majoritairement influencées par la présence d'évaporites, mais que d'autres interactions mettant en jeu des carbonates, des silicates et des argiles existent. Un modèle géochimique d'acquisition de la minéralisation reconstitue parfaitement la chimie des eaux souterraines à l'échelle de la zone d'étude. Ce modèle, construit en se basant sur la géochimie des eaux et sur la minéralogie des formations tertiaires du nord du Bassin aquitain, met à l'équilibre des eaux avec des formations carbonatées et évaporitiques.

Afin de mieux comprendre la distribution latérale et verticale des formations tertiaires et leur minéralogie, une approche paléogéographique et sédimentologique a permis de localiser les différents horizons riches en sulfates et/ou en fluorures, mais aussi de comprendre leur origine de dépôt.

En se basant sur l'hydrogéologie, la paléogéographie, la minéralogie et la géochimie, des hypothèses de répartition de la minéralisation à l'échelle du forage ont pu être testées. Les résultats de la modélisation couplée hydrodynamique–transport reconstituent la chimie des eaux prélevées par les forages de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ». Au vu de ces résultats, un modèle avec obturation des horizons riches en sulfates et en fluorures a été testé et les résultats obtenus ouvrent des perspectives pour des futures recherches. Ce travail a donc permis de comprendre l'origine de la minéralisation des eaux de « la zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers », mais aussi de proposer des améliorations et des perspectives pour une meilleure gestion d'une des principales ressources en eau potable de la Gironde.

Mots clefs : Bassin aquitain, Entre-Deux-Mers, Eocène, aquifère multicouche, eaux souterraines, hydrogéologie, analyses géochimiques, analyses isotopiques, interaction eau-roche, datation, paléogéographie, minéralogie, évaporites, fluorures, modélisation couplée hydrodynamique-transport, dilution, mélange.

ABSTRACT

Title: Origin of groundwaters' mineralization in a deep multi-layered aquifer: Example of the "mineralized Entre-Deux-Mers area" (Aquitaine Basin, France)

Geochemical and isotopic characterizations of groundwaters in the "mineralized Entre-Deux-Mers area" indicate a common origin of the mineralization, directly linked to the mineralogy of the formations abstracted by drilling.

Geochemistry shows that water-rock interactions are mainly influenced by the presence of evaporites, and that but that other interactions involving carbonates, silicates and clays exist. A geochemical model based on the water geochemistry and mineralogy of the Tertiary formations of northern Aquitaine Basin fix waters in equilibrium with evaporitic and carbonated formations. This model reconstitutes perfectly the groundwaters' chemistry across the study area and explains the mineralization acquisition.

Improving the understanding of the lateral and vertical distribution of tertiary formations and their mineralogy requires a sedimentological and paleogeographical approach. This approach allowed to locate the different layers rich in sulphates and/or fluoride and to understand also their origin.

Based on hydrogeology, paleogeography, mineralogy and geochemistry, the distribution of the mineralization has been tested at the borehole scale. The results of this coupled hydrodynamic-transport modeling reconstitute the chemistry of the groundwaters in the "mineralized Entre-Deux-Mers area." A model, that considers the sealing of sulphates- and fluorides-rich layers has been tested and its results highlights future research perspectives. This work has allowed understanding the origin of the mineralization of the waters "of the mineralized Entre-Deux-Mers area" and also suggests improvements and prospects for sustainable management of a major drinking water resource in Gironde.

Keywords : Aquitaine Basin, Entre-Deux-Mers, Eocene, multi-layered aquifer, groundwaters, hydrogeology, geochemical and isotopic analyzes, water-rock interaction, dating tools, paleogeography, mineralogy, evaporates, fluoride, coupled hydrodynamic-and transport model, dilution/mixture (mixing).

AVANT-PROPOS

Je tiens à adresser tous mes remerciements…

Aux financeurs

Ces travaux de recherche ont été financés par le Conseil général de la Gironde, la Région Aquitaine, l'Agence de l'Eau Adour Garonne, un abondement Carnot-BRGM et le BRGM.
Je remercie les membres du comité de pilotage de ce projet de recherche, notamment Pierre Marchet (AEAG), Céline Debrieu-Levrat et Nathalie Briche (CG33), Bruno de Grissac et Fréderick Lapuyade (SMEGREG).

Aux membres du jury

A Philippe, pour qui la présidence fut une première
A Mike Edmunds qui m'a fait l'honneur de faire partie de mon jury
A mes rapporteurs Joseph Canerot et Christelle Marlin pour leur relecture pertinente et leur présence
A Nathalie Dörfliger pour sa présence et sa relecture
A Olivier, Michel et Alain : les 3 mousquetaires !

En amont de la thèse, il y avait…

- *"PhN", que j'ai eu la chance de croiser quelques années avant de faire cette thèse : et oui à toi Philippe, qui dès 2005, d'Orléans à Madinina, m'a encouragé dans l'idée de reprendre mes études. Nous voici quelques années plus tard et cette collaboration distante de quelques 8000 km s'est transformée en ce manuscrit de quelques pages☺. Merci donc Philippe, pour avoir été là, d'abord à distance, puis lors de mon M2 et pendant ces 3 ans de thèse… en espérant que ce ti bout de chemin à tes côtés se poursuive…*
- *Serge, Henry, François et Francis rencontrés en Gwada : « mèsi missié » et sachez que pendant ces 4 années en métropole le dicton « Kimbé red pa moli, sé moli ki red » ne m'a pas lâché !*

Serge, à nos discussions techniques qui se terminent toujours en discussions philosophiques ! Et surtout merci d'avoir été là au bon moment !

- *Merci aussi à toute l'équipe de Sisyphe, je pense particulièrement à Pierre Ribstein, pour m'avoir fait confiance et ainsi permis de reprendre mes études, mais aussi à Christelle Marlin et Emmanuel Ledoux pour leurs conseils avisés.*
- *Merci beaucoup à Philippe Dutartre, pour avoir cru en moi et m'avoir permis de réaliser ma thèse au BRGM Aquitaine.*

Aux co-encadrants

- *de l'ENSEGID : un grand merci à Olivier et Michel, géochimistes de brio, qui pendant ces 3 ans se sont montrés aussi têtus que moi ☺ (mais pas bornés), à Alain et François, les hydros de choc ! A toi aussi, Serge, pour toutes ces nocturnes dédiées aux DRX, à ces discussions qui me manquent déjà, merci donc le beau gosse ☺*
- *du BRGM : autre trio de choc à ne surtout pas oublier : Philippe, Manu et Nico !*

- Philippe, que dire de plus si ce n'est : « bon le corbières ce n'est pas mauvais, mais tout de même en plein milieu de l'Entre-Deux-Mers, ne serait-ce pas un peu abusé ? »
- Un grand merci à Manu, présente à mes côtés sur le terrain, de jour comme de nuit !, toujours dispo et aux conseils pertinents ! merci "mum" ;)
- A Nico, oh "grand scarabée" tu vas me manquer tu sais !

A tous ceux qui m'ont aidé sur le terrain et dans les labos

- *A l'équipe de LAB/ISO : merci à toute l'équipe des laboratoires d'Orléans, anciennement « MMA », avec une spéciale dédicace à Anne-Marie, Catoch, Christine, Christophe, Romain, Wolfram… merci biensûr pour les analyses, mais aussi pour votre accueil à chacun de mes passages orléanais. A l'ami Michel B., l'as du prélèvement, merci pour tous tes conseils et ces quelques semaines de terrain passées ensemble.*

- *A l'équipe du BRGM Aquitaine : A Cricri et ti Pierre, les rois de l'échantillonnage et de la filtration, même quand ça gèle ! A Jean-Pierre, pour tes conseils, ta relecture, ton aide sur le terrain et toutes ces discussions passionnantes. A Thomas pour nos conversions géologiques et minéralogiques enrichissantes, une histoire de bino à suivre…*
- *A l'équipe de l'ENSEGID :*

- que ce soit pour faire des tours en voiturette de golf ou caler la nuit des modèles qui fonctionnent étonnamment trop bien, n'est pas Olivier ? Plus sérieusement : merci beaucoup Olivier, pour ta présence, tes conseils, tes relectures, …, pour avoir été mon "co"directeur pendant ces 3 années !
- que ce soit pour jouer avec une disqueuse sur une tête de forage ou découvrir les joies du minitel, n'est-ce pas Alain ? Merci aussi pour les croissants après les nuits passées à la fraîche sur site de pompage, pour ta disponibilité durant ces 3 ans !
- quand le géochimiste trouve du gypse ou oublie que le terrain ne rime pas forcément avec resto le midi, n'est-ce pas Michel ? J'attends la prochaine sortie terrain où c'est toi qui pilote ;) Michel, merci aussi pour m'avoir fait une "sacrée" place dans ton bureau, et ainsi avoir été présent, we compris, lors de la rédaction de ce manuscrit ! Le plaisir était pour moi !
- mais aussi « qu'il fait soif à Bassens ! », n'est pas Olivier C. ?
- sans oublier Corinne, Greg & Jessy qui m'ont filé un coup de main quand justement il m'en maquait une !

- *A toi Sabine, pour ton aide sur le terrain et dans les labos ; pour tous tes conseils aussi bien scientifiques que personnels : la gamine te remercie !*

Aux équipes du BRGM et de l'ENSEGID : à tous ceux qui n'étaient pas impliqués dans ce travail scientifique mais qui par leur présence ont contribué à ce résultat !

- *Merci à tous les Egidiens et Egidiennes, et ils sont nombreux !*

Bonne continuation aux thésards : à ceux qui commencent juste et ceux qui voient la fin arriver à grands pas !

- *Merci à toute l'équipe du BRGM Aquitaine, pour m'avoir accueillie pendant presque 4 ans en fait. Là aussi, il y a du monde et que de changement en 4 ans ! un grand merci destiné aussi bien à ceux qui sont partis (Gaby, Sandrine, Julie, etc..), ceux qui sont toujours là et ceux qui sont arrivés en cours de route !*

Aux géologues retraités mais toujours passionnés, mais aussi aux syndicats, exploitants, mairies, bureaux d'études, etc… qui ont collaboré à ce travail

- *A André Klingebiel pour sa disponibilité, son humilité, mais aussi sa présence lors de ma soutenance et toute sa connaissance de la géologie et sédimentologie du nord du Bassin aquitain,*
- *Je tiens à remercier particulièrement les 2 présidents des syndicats de Bonnetan et d'Arsac-Margaux,*
- *Un merci aussi à tous ceux qui ont contribué de près et de loin à ce projet de recherche, à tous les exploitants qui ont bien voulu m'ouvrir les portes de leur(s) forage(s)*

- à la Lyonnaise des Eaux : pour leur collaboration, que ce soit à Langoiran, Bassens ou sur la CUB. Un merci donc à l'équipe de Michel Fargeot, mais aussi de Jean-Paul Garcia et une spéciale dédicace à Cécile Meule : souvenir d'orage assez foudroyant sous château d'eau ! ne perds surtout pas ton accent ;)
- à tous les autres syndicats, mairies, agriculteurs, qui m'ont permis de récupérer eaux & cuttings,
- aux bureaux d'études : ANTEA (Bruno, Yoann, etc…), Idées Eaux (Yann, Benoit), Hydro-Assistance (Alain), Géopal (Michel), GéoAquitaine, Foradour,…

Au cercle des proches

Ce travail, je le dédicace aux amis d'ici et de là-bas : la liste est longue !!! Un gros merci à Pierre, Delph, Christian, François et Seb, Vivi et Jo, Mumu, Michèle et France, Céline, Nane, Hendrick, Christelle et Nolann,Caro, Nadine, Pipo, Marie-Claude, etc… Une grosse pensée aussi à Susie et André qui ont été présents malgré les kilomètres et à Huguette toujours fidèle au poste. Un énorme merci à Sédrine, pour son soutien, sa patience et sa compréhension pendant ces 3 années de doctorat, comme quoi les histoires d'"eau" finissent bien en général ;)

Enfin, ce mémoire je le dédie à ma grand-mère, qui fut toujours présente à mes côtés et qui est partie quelques mois avant la fin de ce travail.

TABLE DES MATIERES

RESUME **1**

ABSTRACT **2**

AVANT-PROPOS **3**

TABLE DES MATIERES **5**

INTRODUCTION **9**

CHAPITRE I **13**

LE CONTEXTE GEOLOGIQUE ET HYDROGEOLOGIQUE DU BASSIN NORD AQUITAIN **13**

I. 1. Géologie et paléogéographie et du Bassin nord aquitain 14

1.1. Les grandes étapes géologiques 16

1.2. Les grands traits structuraux du nord du Bassin aquitain 29

I. 2. Corrélations stratigraphiques et hydrogéologiques des formations du nord du Bassin aquitain 33

2.1. Les formations aquifères du Crétacé supérieur et du Tertiaire 33

2.2. Les formations semi-perméables et imperméables du Tertiaire 34

2.3. Corrélations lithostratigraphiques et hydrogéologiques 35

I. 3. Fonctionnement hydrogéologique global de l'aquifère de l'Eocène nord aquitain 39

3.1. Le système aquifère Eocène du Bassin nord aquitain 39

3.2. Ecoulement global du système aquifère de l'Eocène inférieur à moyen 41

3.3. Evolution piézométrique de l'aquifère de l'Eocène inférieur à moyen 44

3.4. Importance des aquifères tertiaires pour l'Alimentation en Eau Potable (AEP) 48

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES **51**

II. 1. Les différents points de suivis 52

1.1. Les points de suivi de la « zone minéralisée » 53

1.2. Les points de suivi de CARISMEAU 53

1.3. Les points complémentaires en Gironde 53

1.4. Les analyses géochimiques et isotopiques 57

II. 2. Les échantillons solides 58

2.1. Prélèvements d'échantillons de roches 58

2.2. Les analyses minéralogiques (DRX - MEB-X-EDS) 59

CHAPITRE III **61**

GEOCHIMIE DES EAUX SOUTERRAINES DE LA « ZONE MINERALISEE DE L'ENTRE-DEUX-MERS » **61**

1ERE PARTIE : DES DEPOTS EVAPORITIQUES A LA GEOCHIMIE DES EAUX SOUTERRAINES..... 62

III. 1.Les évaporites et les eaux minéralisées 63
1.1. Les évaporites : généralités 63
1.2. Les évaporites : différents types de dépôts 67
1.3. Minéralisation des eaux drainant des évaporites 71
III. 2.Apports de la minéralogie des formations du Bassin nord aquitain 72
2.1. Données issues de la bibliographie 72
2.2. Nouvelles données minéralogiques 76
III. 3.Composition chimique des eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » 88
3.1. Les paramètres de terrain, mesures *in situ* 88
3.2. Distribution des éléments 89
3.3. Caractérisation géochimiques des eaux 91
3.4. Relation inter-éléments : corrélation des eaux prélevées 95
3.5. Diagrammes binaires en fonction des pôles silicates, évaporites et carbonates 107
3.6. Spéciation des eaux - Indice de saturation des eaux prélevées 111
III. 4.Modèle conceptuel de l'acquisition de la composition chimique des eaux 114
4.1. Définition du flux entrant dans le système 114
4.2. Modèle conceptuel de reconstitution de la chimie des eaux 115
4.3. Résultats de la modélisation 123
III. 5.Distribution spatialisée de la géochimie 128
III. 6.Conclusions majeures 129

2EME PARTIE : DES MINERAUX SOURCES EN FLUOR AUX CONCENTRATIONS EN FLUORURES ANALYSEES DANS LES EAUX SOUTERRAINES 131

III. 7.Le fluor : Généralités 132
7.1. Minéraux contenant du fluor 132
7.2. Différents dépôts riches en fluor 134
7.3. Les fluorures dans les eaux souterraines 138
III. 8.Origine du fluor : approche minéralogique 142
8.1. Données minéralogiques du Bassin nord aquitain 142
8.2. Données minéralogiques des échantillons récoltés : résultats des DRX 145
III. 9.Les fluorures et la composition des eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux Mers » 146
9.1. Les eaux souterraines du Bassin nord aquitain prélevées en 2009-2011 146
9.2. Comparaison avec les données antérieures sur la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » 151
III. 10. Modèle conceptuel de l'acquisition de la minéralisation en fluorures 152
10.1. Les différentes phases du modèle et la teneur en fluorures 152
10.2. Paramètre de validation du modèle pour le fluor 153
10.3. Les résultats du modèle 154
III. 11. Distribution spatiale des fluorures dans les eaux souterraines 155
III. 12. La fluorine et sa solubilité en fonction des paramètres du milieu 156
12.1. Calculs simples de dissolution de fluorine en fonction du milieu 157
12.2. Simulations géochimiques de dissolution de fluorine 158
12.3. Classification des eaux prélevées suivant leur teneur en fluorures 159
III. 13. Conclusions majeures 161

3EME PARTIE : OUTILS ISOTOPIQUES APPLIQUES AUX EAUX SOUTERRAINES 163

III. 14. Outils de datation des eaux / estimation des temps de résidence des eaux 164
14.1. Tritium ^{3}H 164
14.2. Isotopes stables de la molécule d'eau 166
14.3. Isotopes $\delta^{13}C$ et ^{14}C 175
14.4. Isotopes U-Th 179
III. 15. Interactions eaux-roche : mélanges en fonction de différents pôles caractéristiques des encaissants rocheux 185
15.1. Isotopes du soufre et de l'oxygène des sulfates et isotopes du strontium 187
15.2. Isotopes du bore 196
III. 16. Conclusions majeures 199

CHAPITRE IV 201

INFLUENCE DE LA PALEOGEOGRAPHIE SUR LA DISTRIBUTION SPATIALISEE DES SULFATES ET DES FLUORURES 201

IV. 1. Approche litho-hydrogéologique : distribution verticale de la minéralisation au sein du système multicouche nord aquitain 202
1.1. Définition des catégories litho-hydrogéologiques 202
1.2. Comparaison de la nature des horizons captés et de la géochimie des eaux souterraines 204
1.3. Apports de l'approche litho-hydrogéologique et statistique 207
IV. 2. Paléogéographie et sédimentologie à l'Eocène 208
2.1. Paléogéographie et dépôts à l'Eocène inférieur 208
2.2. Paléogéographie et dépôts à l'Eocène moyen 221
2.3. Influences marines et continentales au sein de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » .. 231
2.4. Epaisseur des formations aquifères de l'Eocène inférieur et moyen 233
IV. 3. Les formations de l'Eocène du Bassin nord aquitain : géométrie et structure des dépôts 234
3.1. Représentation simplifiée des formations de l'Eocène sur le secteur de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » 235
3.2. Evolution paléogéographique et sédimentologique schématisée dans le secteur de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » à l'Eocène et de la faille de Bordeaux 237
3.3. Zonation des horizons argileux et/ou marneux de l'Eocène inférieur à moyen 240
3.4. Exemples d'implantation de forage au sein du multicouche tertiaire du Bassin nord aquitain ... 243
IV. 4. Localisation des fluorures 245
4.1. Comparaison entre les lithologies et les concentrations en fluorures dans l'eau 245
4.2. Distribution verticale des fluorures 251
IV. 5. Distribution spatialisée des sulfates et des fluorures au sein du multicouche nord aquitain 252
5.1. Distribution des concentrations en fluorures pour les eaux prélevées en fonction de la paléogéographie 252
5.2. Distribution des concentrations en sulfates pour les eaux prélevées en fonction de la paléogéographie 256
IV. 6. Conclusions majeures 260

CHAPITRE V 263

HYDRODYNAMIQUE ET ORIGINE DE LA MINERALISATION 263

V. 1. Estimation des distances d'incidence des volumes captés 264
1.1. Méthodologie 264

1.2. Rayon d'incidence des volumes captés et qualité des eaux 265
V. 2. Variabilité à court terme de la qualité des eaux souterraines 267
2.1. Comportement des éléments majeurs et traces lors de pompage longue durée à débit constant . 268
2.2. Comportement des éléments majeurs et traces lors de pompage longue durée à débit variable . 270
V. 3. Variabilité à long terme de la qualité des eaux souterraines 272
3.1. Méthodologie appliquée 272
3.2. Evolution temporelle de la qualité des eaux des forages, en fonction des prélèvements et de la piézométrie 275
3.3. Discussion et propositions d'amélioration pour le suivi de la qualité 281
V. 4. Distribution verticale de la qualité des eaux 281
4.1. Approche temporelle des paramètres *in situ* et des éléments majeurs 282
4.2. Variation de la composition des eaux selon la verticale du forage 283
V. 5. Phénomènes de dilution/mélange au sein d'un ouvrage 286
5.1. Méthode de calcul 286
5.2. Comparaison aux données réelles des forages 288
5.3. Explication de la relation SO_4^{2-} *vs.* F^- 292
V. 6. Modélisation couplée hydrodynamique-transport à l'échelle du forage 296
6.1. Principe de la modélisation 296
6.2. Cas des 2 forages de Le Pout 299
6.1. Cas du forage d'Arsac 306
V. 7. Effet du positionnement des zones crépinées sur la qualité de l'eau extraite 306
7.1. « Bonne » qualité des eaux souterraines pour certains forages 307
7.2. Test de réponse vis-à-vis de l'obturation de niveaux argilo-marneux minéralisés 307
V. 8. Conclusions majeures 309

CONCLUSIONS GENERALES ET RECOMMANDATIONS 311

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 317

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX 333

Liste des figures 333
Liste des tableaux 342

ANNEXES 343

Annexe A : Les outils analytiques 345
Annexe B : Evolutions temporelles des concentrations en sulfates, chlorures et fluorures 367
Annexe C : Les analyses 393
Annexe D : Liste de communications et publications 397
Annexe E : Articles publiés et/ou soumis 399

INTRODUCTION

Les grands bassins sédimentaires, souvent exploités et étudiés pour leurs ressources nombreuses et variées (pierres de taille, minéraux, ressources en eau), doivent leur "architecture" a une succession de phénomènes paléogéographiques et tectoniques souvent complexe. En effet, du fait de nombreuses variations latérales de faciès, les aquifères correspondent en fait à des systèmes multicouches au sein de ces séries sédimentaires. Dans le Bassin de Paris, par exemple, il existe plus d'une centaine d'aquifères et d'aquicludes. Les eaux souterraines des grands bassins sédimentaires constituent des ressources en eau importantes, qui donnent lieu à des problématiques de gestion aussi bien quantitative que qualitative. Afin de mieux connaitre les écoulements souterrains, les temps de résidence des eaux dans les grands bassins sédimentaires ont donné lieu à de nombreuses études, incluant les zones de recharge potentielles situées en bordure de bassin et les aquifères profonds (Edmunds et al., 2000). Les eaux souterraines des bassins sédimentaires peuvent aussi poser des problèmes de salinité, comme par exemple en Australie (Petrides et al., 2006 ; Cartwright et al., 2006). Et parfois, un problème de qualité des eaux s'ajoute à un contexte déjà compliqué pour la gestion quantitative de la ressource en eau, comme ceci est le cas pour cette étude.

Dans le Bassin aquitain, un des deux grands bassins sédimentaires français, les aquifères profonds sont largement sollicités, notamment pour l'alimentation en eau potable. De plus, le système multicouche présente une grande hétérogénéité verticale et latérale entre et au sein même des différentes couches aquifères. Dans la partie septentrionale du Bassin aquitain, les études antérieures ont mis en évidence, pour l'aquifère de l'Eocène inférieur à moyen, la présence d'un "domaine minéralisé" qui suit l'axe actuel de la Garonne, centré sur l'Entre-Deux-Mers (Bardy et al., 1975, Dusseau, 1992, 1993 ; Dusseau et al., 1993 ; Chery , 1993, Chery et al., 1994 ; Corbier et al., 2005). Dans ce domaine, désigné par le terme de "zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers" (Figure 1), les eaux issues de l'aquifère présentent de fortes concentrations en sulfates et fluorures, parfois excessives vis-à-vis des valeurs guides de potabilité. La surveillance de cet aquifère s'inscrit dans le cadre de l'annexe II de la Directive Cadre sur l'Eau, § 2. Eaux Souterraines, 2.2 (2006/118/CE). De plus, la problématique de l'exploitation des eaux de la "zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers" a été clairement identifiée lors de l'élaboration du SAGE Nappes Profondes de la Gironde mis en

place en novembre 2003, puis lors de l'établissement de l'Atlas des zones à risques (Corbier et al., 2005). A cet aspect s'ajoutent les préoccupations des gestionnaires et exploitants de cette ressource en eau à but d'eau potable, et pour qui l'origine de la minéralisation mais également les risques d'évolution spatiale et temporelle de cette minéralisation dans un secteur de la région Aquitaine où la demande en eau potable est forte et en croissance, reste un questionnement majeur.

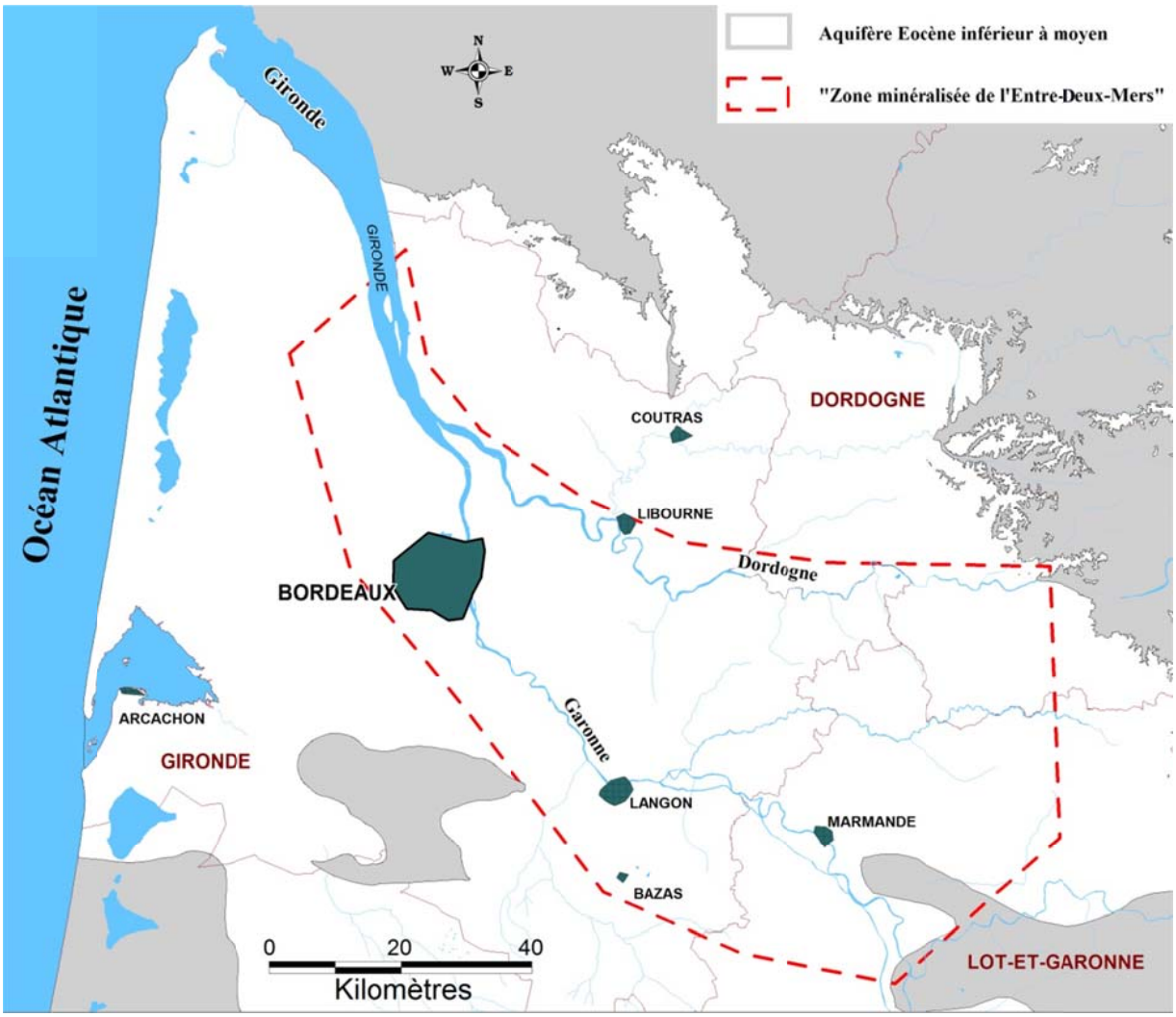


Figure 1 : Localisation de la zone d'étude et extension de l'aquifère de l'Eocène inférieur à moyen dans le nord du Bassin aquitain.

Enfin le volet sanitaire lié aux concentrations en fluorures préoccupe également les gestionnaires, exploitants et les autorités sanitaires. Les fluorures à trop fortes concentrations dans les eaux souterraines peuvent avoir des répercussions sur la santé (Ozsvath, 2006, 2008 ; Gautam et al., 2011). Les questions de l'origine et du transport des fluorures dans les eaux ont déjà donné lieu à des travaux (Travi, 1988 ; Sahu et al., 1989 ; Sreedevi et al., 2006 ; Edmunds et al., 2005 ; Pauwels et al., 2007 ; Padhi et al., 2011).

L'objectif de ce travail est de comprendre l'origine de la minéralisation des eaux de l'Eocène. Pour caractériser cette minéralisation, les différents processus géochimiques entrant en jeu doivent être compris, ainsi que la circulation des eaux au sein du système multicouche (Moussié, 1972 ; Corbier et al., 2005, 2011 ; Pédron et al., 2005).

Dans le Bassin de Paris, les formations riches en fluor sont mieux connues. Plusieurs origines expliquent la présence de fluor: pour l'Eocène moyen, le fluor provient de cristallisations diffuses de fluorine ; pour l'Eocène inférieur, de la fluorapatite a été trouvée au niveau des anomalies fluorées du Cuisien-Sparnacien (Lachaise, 1968 ; Travi, 1988). De même, des dépôts de gypse dans l'Eocène moyen et supérieur existent dans le Bassin de Paris (Rouchy et al., 2006). Au regard des dépôts de gypse, de fluorine et de fluorapatite du Bassin de Paris, la présence de minéraux évaporitiques et de minéraux riches en fluor peut tout à fait être envisagée dans les étages stratigraphiques de même âge pour le Bassin aquitain.

Afin d'améliorer nettement la connaissance du fonctionnement du système aquifère multicouche nord aquitain, les domaines suivants ont été traités dans ce travail : sédimentologie, paléogéographie, minéralogie, géochimie, isotopie, modélisation géochimique et modélisation couplée hydrodynamique-transport. Cette démarche, tout à fait originale par son approche pluridisciplinaire et transposable à l'étude des systèmes multicouches en général, a permis de comprendre l'origine de la minéralisation des eaux.
Il a donc été nécessaire :

- de préciser la composition géochimique des eaux de la « zone minéralisée ». Une campagne d'analyses géochimiques et isotopiques a donc été réalisée en ciblant spécifiquement les eaux les plus minéralisées de la zone d'étude.
- de mieux connaître l'origine minéralogique des éléments chimiques responsables de la minéralisation excessive, en réinterprétant les données minéralogiques et sédimentologiques disponibles, mais aussi en recherchant les minéraux riches en sulfates ou en fluorures dans les formations tertiaires du nord du Bassin aquitain et d'expliquer leur présence dans les dépôts (origine et mécanismes de dépôt et de libération dans les eaux).
- d'élaborer une approche couplée hydrodynamique et transport à une échelle locale pour mieux prendre en compte l'ensemble des processus entrant en jeu dans l'acquisition de la minéralisation des eaux lors de l'exploitation.

Ce travail s'articule autour de 5 chapitres.

Après avoir restitué brièvement les contextes géologique et hydrogéologique dans le chapitre I, une présentation de l'ensemble des points de suivi et des méthodes analytiques est faite dans le chapitre II. Le chapitre III est consacré à la caractérisation géochimique des eaux minéralisées de l'Eocène inférieur à moyen. L'approche retenue est une caractérisation chimique et isotopique (^{3}H, $\delta^{18}O$, $\delta^{2}H$, $^{234}U/^{238}U$, $\delta^{34}S\text{-}SO_4$, $\delta^{18}O\text{-}SO_4$, $\delta^{11}B$, $^{87}Sr/^{86}Sr$) couplée à une analyse minéralogique des formations tertiaires de la zone d'étude, à partir des données anciennes disponibles et de nouvelles investigations. La compréhension de la composition chimique des eaux permet, par couplage avec la minéralogie des formations tertiaires de la plate-forme nord aquitaine, de proposer un schéma d'acquisition de la minéralisation en cohérence avec les informations sédimentologiques. Compte tenu de l'importance des teneurs en fluorures dans certaines eaux et des implications sanitaires, une partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de l'origine de cet élément dans les eaux souterraines de l'Eocène et aux paramètres géochimiques contrôlant sa concentration. Dans le chapitre IV, un modèle conceptuel des différentes conditions paléogéographiques et sédimentologiques au cours du Tertiaire dans le nord du Bassin aquitain apporte des indications sur la distribution latérale et verticale des minéralisations en sulfates et en fluorures et permet ainsi de vérifier la validité du schéma géochimique conceptuel proposé. Finalement, le chapitre V au travers d'une approche couplée hydrodynamique et transport à une échelle locale permet de prendre en compte l'ensemble des processus entrant en jeu dans l'acquisition de la minéralisation des eaux extraites de l'aquifère éocène dans la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».

La conclusion générale reprend les apports majeurs de ce travail et ouvre des perspectives d'une meilleure gestion de cette ressource, stratégique pour l'alimentation en eau potable de la population girondine.

N.B. D'un point de vue terminologique, pour définir la zone d'étude, qui se situe dans la partie nord du Bassin aquitain, le terme « Bassin nord aquitain » est utilisé dans cette thèse.

CHAPITRE I

LE CONTEXTE GEOLOGIQUE ET HYDROGEOLOGIQUE DU BASSIN NORD AQUITAIN

SOMMAIRE

I. 1. Géologie et paléogéographie et du Bassin nord aquitain 14
1.1. Les grandes étapes géologiques 16
1.2. Les grands traits structuraux du nord du Bassin aquitain 29
I. 2. Corrélations stratigraphiques et hydrogéologiques des formations du nord du Bassin aquitain 33
2.1. Les formations aquifères du Crétacé supérieur et du Tertiaire 33
2.2. Les formations semi-perméables et imperméables du Tertiaire 34
2.3. Corrélations lithostratigraphiques et hydrogéologiques 35
I. 3. Fonctionnement hydrogéologique global de l'aquifère de l'Eocène nord aquitain 39
3.1. Le système aquifère Eocène du Bassin nord aquitain 39
3.2. Ecoulement global du système aquifère de l'Eocène inférieur à moyen 41
3.3. Evolution piézométrique de l'aquifère de l'Eocène inférieur à moyen 44
3.4. Importance des aquifères tertiaires pour l'Alimentation en Eau Potable (AEP) 48

I. 1. Géologie et paléogéographie et du Bassin nord aquitain

Le Bassin aquitain, situé dans le sud-ouest de la France, est un grand bassin sédimentaire qui repose sur des terrains paléozoïques. Le Massif Central et le Massif Armoricain, situés au nord du Bassin aquitain sont constitués par ces formations paléozoïques. Au Mésozoïque et au Cénozoïque, le soubassement paléozoïque du futur bassin a été recouvert par des sédiments provenant de l'altération et l'érosion des reliefs le bordant. La partie septentrionale a suivi une évolution plus stable et moins subsidente que la partie méridionale, où la puissance des différents formations est plus importante. L'évolution du bassin a été influencée depuis le Trias par les mouvements relatifs des plaques ibérique et eurasienne (fermeture de la Téthys, ouverture de l'Océan Atlantique, mise en place des Pyrénées) et contrôlée par les anciennes structures hercyniennes. Le bassin a évolué d'un stade extensif du Trias au Crétacé inférieur, à un stade à dominante compressive du Crétacé supérieur au Tertiaire.

Le bloc diagramme « *il y a quelques 40 millions d'années* » (Figure I - 1), donne une représentation simplifiée du bassin à l'Eocène moyen, période qui nous intéresse tout particulièrement pour comprendre la minéralisation des eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » du Bassin nord aquitain.

Les formations géologiques du Tertiaire du Bassin nord aquitain ont une « architecture » complexe. Au fur et à mesure de la réalisation de nouveaux forages, la géométrie des formations du Tertiaire nord aquitain est affinée et la connaissance des conditions paléogéographiques et sédimentologiques de cette période s'améliore. Néanmoins, les formations du Tertiaire du Bassin nord aquitain réservent encore aujourd'hui un certain nombre d'inconnues.

Afin de comprendre la structure actuelle des formations tertiaires du Bassin nord aquitain, une présentation des grandes étapes géologiques qui ont permis la mise en place du Bassin aquitain s'appuyant sur les travaux existants est présentée ci-après.

De nombreux écrits traitent de la géologie du Bassin aquitain avec notamment tous les travaux du BRGM, de la recherche pétrolière (ESSO-TOTAL), des universités de Bordeaux I et Bordeaux III, de la Société Géologique de France, etc....

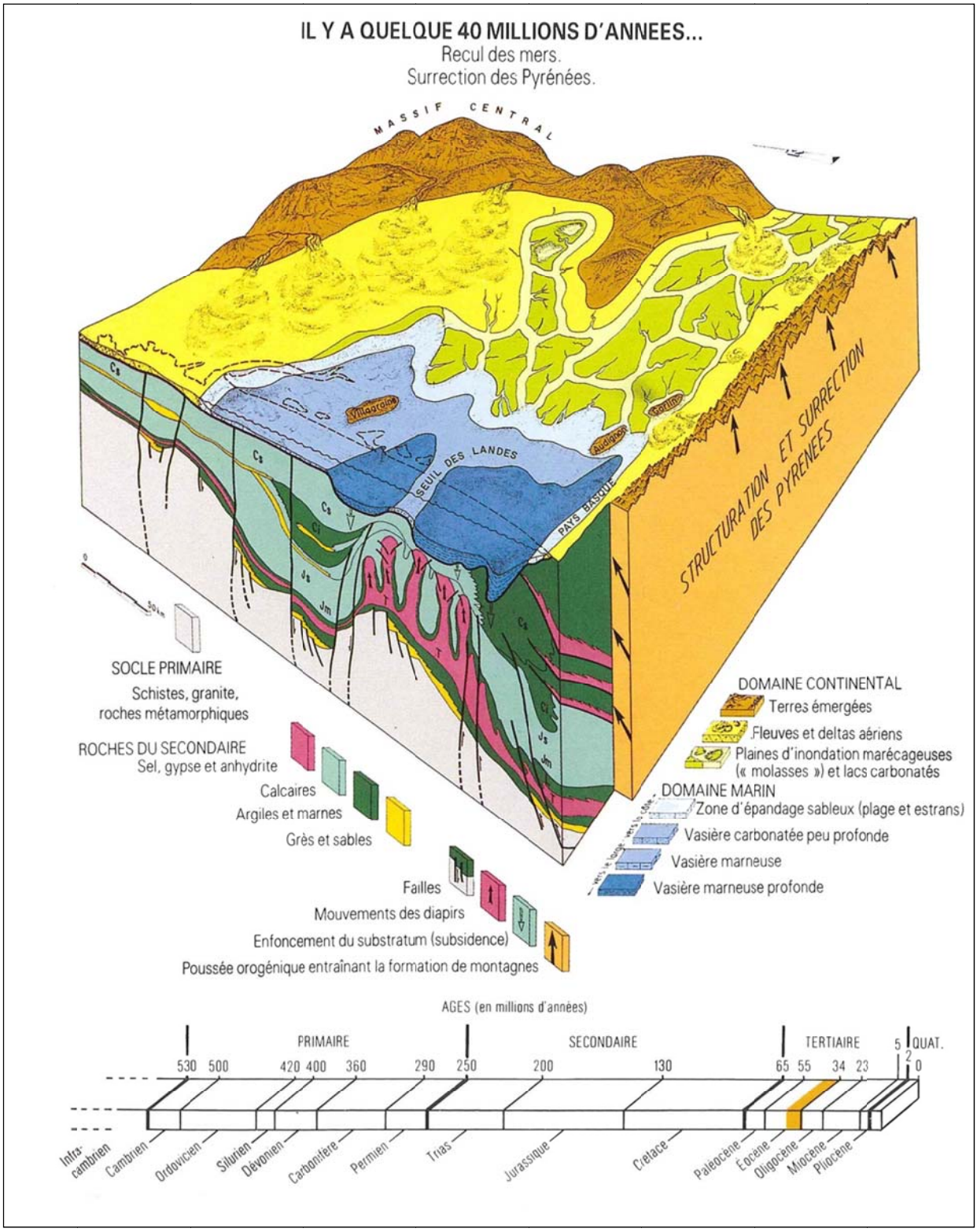


Figure I - 1 : Bloc-diagramme illustrant la situation paléogéographique du Bassin aquitain à l'Eocène moyen et supérieur (ANDRA-BRGM, 1986).

Une synthèse des connaissances géophysiques et géologiques des formations du Mésozoïque et Cénozoïque a été réalisée en 1974 (BRGM et al., 1974). Les données ont été reprises et réinterprétées par Serrano (2006), qui présente une vision actuelle synthétique de la géologie du Bassin aquitain. Ces résultats sont utilisés ici pour représenter les grandes étapes géologiques du Bassin aquitain. De plus, cette présentation générale s'appuie sur les thèses d'Etat de Platel (1987), Dubreuilh (1987), Capdeville (1987) qui traitent tout particulièrement de la géologie des formations du Crétacé supérieur et du Tertiaire du Bassin nord aquitain.
Les grandes étapes de la mise en place du Bassin aquitain sont ensuite décrites. Pour chaque période géologique, les conditions paléogéographiquesde la plate-forme nord aquitaine sont illustrées.

1.1. Les grandes étapes géologiques

1. Paléogéographie et contexte géologique au Mésozoïque (Secondaire)

A la fin de l'orogenèse hercynienne, le Massif Central et le Massif Armoricain qui sont les restes « émergés » de la chaîne varisque s'ennoient respectivement vers le sud-ouest et le sud sous les sédiments nouvellement déposés. Sous l'action de contraintes tectoniques, au sud du futur Bassin aquitain, un sillon se met en place. Ainsi, le socle hercynien se situe à des profondeurs importantes.

Paléogéographie au Permien et Trias

L'érosion des jeunes massifs hercyniens est active. Les sédiments qui s'accumulent dans le Bassin aquitain sont constitués en grande partie des produits de cette érosion. Au Trias, les premiers traits du Bassin aquitain actuel s'esquissent. Un bombement se met en place selon un axe est-ouest Toulouse-Arcachon qui va scinder le bassin en deux ensembles. Alors que le sud du bassin, très subsident, est le siège de faciès détritiques et salifères avec quelques intrusions ophitiques, au nord du bassin se déposent des sables et des argiles rouges. La constance des assises évaporitiques (Figure I - 2) dans tout le sud du bassin jouera un rôle important dans la tectonique salifère postérieure.

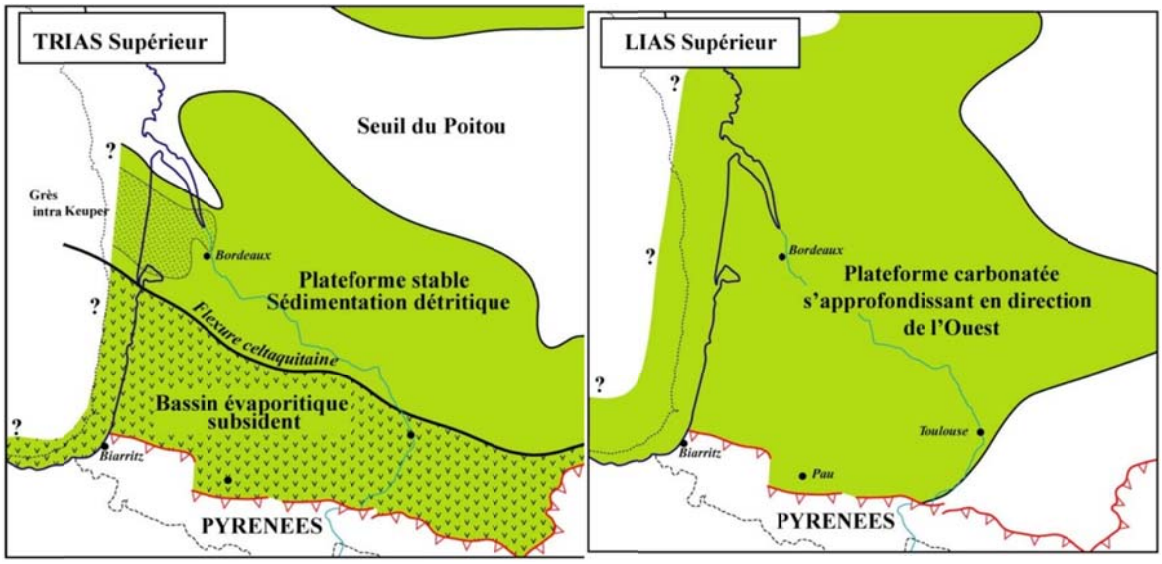


Figure I - 2 : Cartes simplifiées du Trias supérieur au Lias supérieur du Bassin aquitain (Serrano et al., 2006, d'après BRGM et al., 1974).

Paléogéographie au Lias - Jurassique moyen et supérieur

Le Bassin aquitain est immergé. Des sédimentations marines carbonatées de plate-forme puis argilo-marneuse se mettent en place (Figure I - 2). C'est aussi l'apparition d'un bombement nord-sud entre l'ouest du Massif Central et le Béarn. Au Dogger, cet axe sera jalonné de récifs coralliens. Cette nouvelle barrière sépare le bassin en deux zones, une occidentale et une orientale. La partie occidentale est océanique avec des dépôts marno-calcaires. Celle orientale est constituée de dépôts exclusivement carbonatés. Il y existe quelques environnements saumâtres où se déposent des évaporites, par périodes.

Paléogéographie au Jurassique terminal

Une sédimentation marno-calcaire se met en place sur l'ensemble du bassin. La barrière nord-sud s'est effacée et le bombement Toulouse-Arcachon impose à nouveau des environnements de dépôts sensiblement différents au nord et au sud. Une régression marine importante ferme les détroits du Poitou et de Rodez. Dans les Charentes ainsi isolées se développe un environnement évaporitique (« Pays-Bas de Matha-Cognac »).

Paléogéographie au Crétacé

On assiste d'abord à une régression marine très importante, qui sera le trait dominant pendant le Crétacé inférieur. La sédimentation, très localisée au niveau des sous-bassins de Parentis,

de l'Adour et des Pyrénées qui sont le siège de zones de rifting dûs à l'ouverture du golfe de Gascogne, est sablo-argileuse puis carbonatée. Le reste du bassin est soumis à une forte érosion et à la karstification des massifs calcaires jurassiques. A ce stade, l'Aquitaine septentrionale est une plateforme stable à la différence du sud de l'Aquitaine qui est affectée par une forte subsidence. Le sillon pyrénéen (bassin d'avant-pays) joue le rôle d'une fosse de réception qui va accueillir plus de 5 000 m de flysch. Dès le Crétacé inférieur, la charge imposée par ces sédiments va déclencher des phénomènes d'halocinèse mobilisant les couches salifères du Trias ; des structures diapiriques se créent le long d'accidents profonds le plus souvent distensifs. Au Crétacé supérieur, la deuxième et dernière grande transgression marine se produit dans le Bassin aquitain lors l'ouverture de l'Atlantique nord et le niveau marin remonte très nettement jusqu'à couvrir la quasi-totalité du bassin. Elle est synchrone d'une élévation du niveau des mers à l'échelle mondiale (eustatisme).

Platel (1987) illustre la paléogéographie à la fin du Crétacé supérieur ainsi :
« Au Campanien-Maastrichtien, on note une accélération de la sédimentation aussi bien sur la plate-forme que dans les bassins. À Parentis, l'épaisseur des dépôts reste faible, sauf sur la marge septentrionale. …/… Ainsi, le Crétacé supérieur correspond à une période charnière entre une dynamique extensive et une dynamique compressive même si des évidences de compressions sont enregistrées dès le Turonien dans les Pyrénées orientales. Pour Choukroune (1976), les faits structuraux majeurs du Crétacé supérieur (bassins subsidents, failles synsédimentaires, diapirisme, volcanisme) indiquent que le domaine Nord-Pyrénéen était en extension et que ce domaine constituait une zone à croûte amincie. L'enregistrement de déformations compressives à cette époque dans les Pyrénées orientales n'est nullement en contradiction avec les déformations extensives en Aquitaine au même moment, en raison du diachronisme de la déformation d'est en ouest (distension croissante d'est en ouest, marquée par une activité volcanique de plus en plus intense dans cette direction (Choukroune, 1976). »

Les représentations cartographiques de la paléogéographie du nord du Bassin aquitain pour le Campanien supérieur et pour le Maastrichtien (Platel, 1987) sont montrées Figures I - 3 et 4. La sédimentation carbonatée est dominante sur la plate-forme nord aquitaine, bien que les environnements de dépôts puissent être différents.

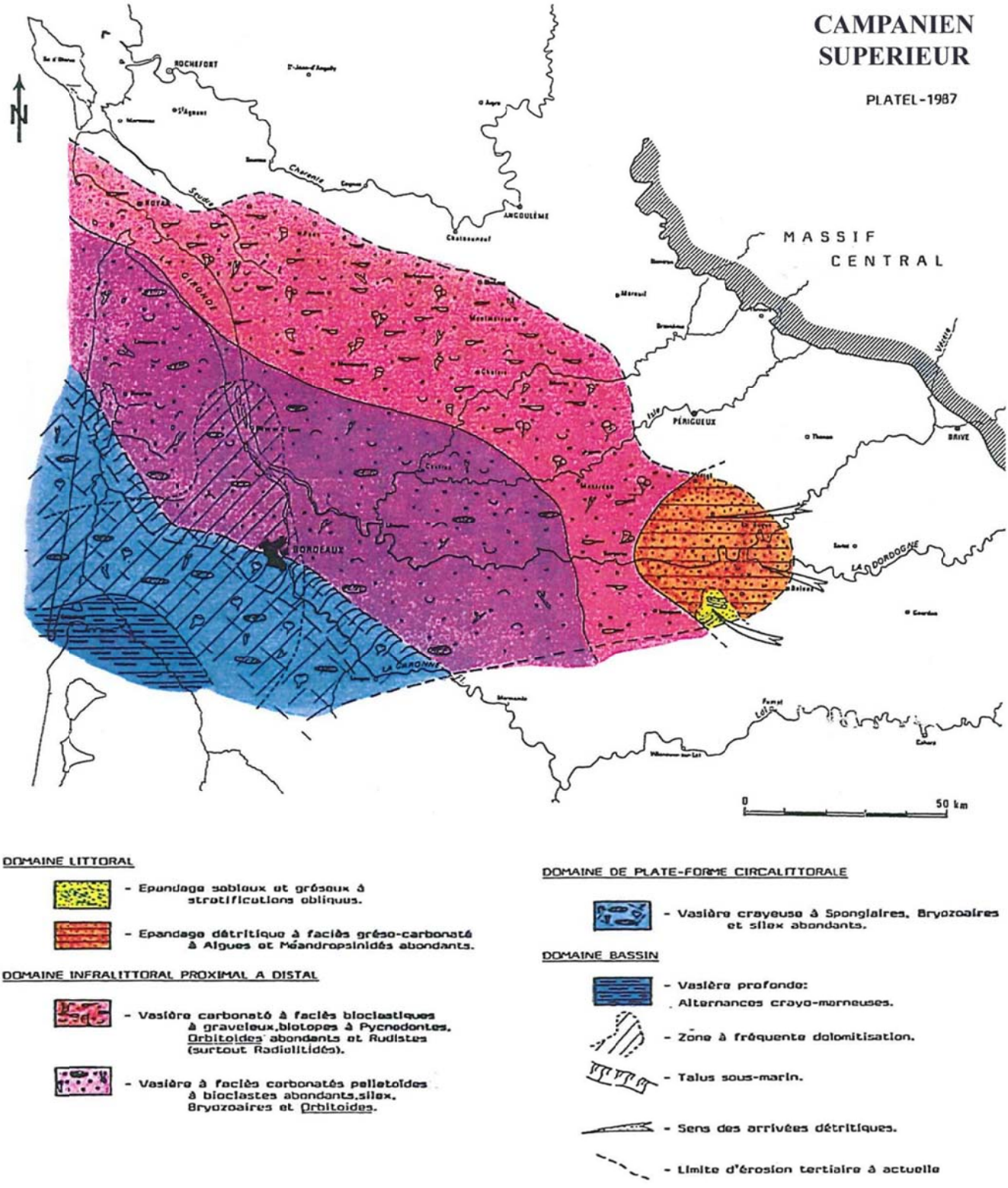


Figure I - 3 : Carte de paléogéographie et répartition des faciès durant le Campanien supérieur (Platel, 1987).

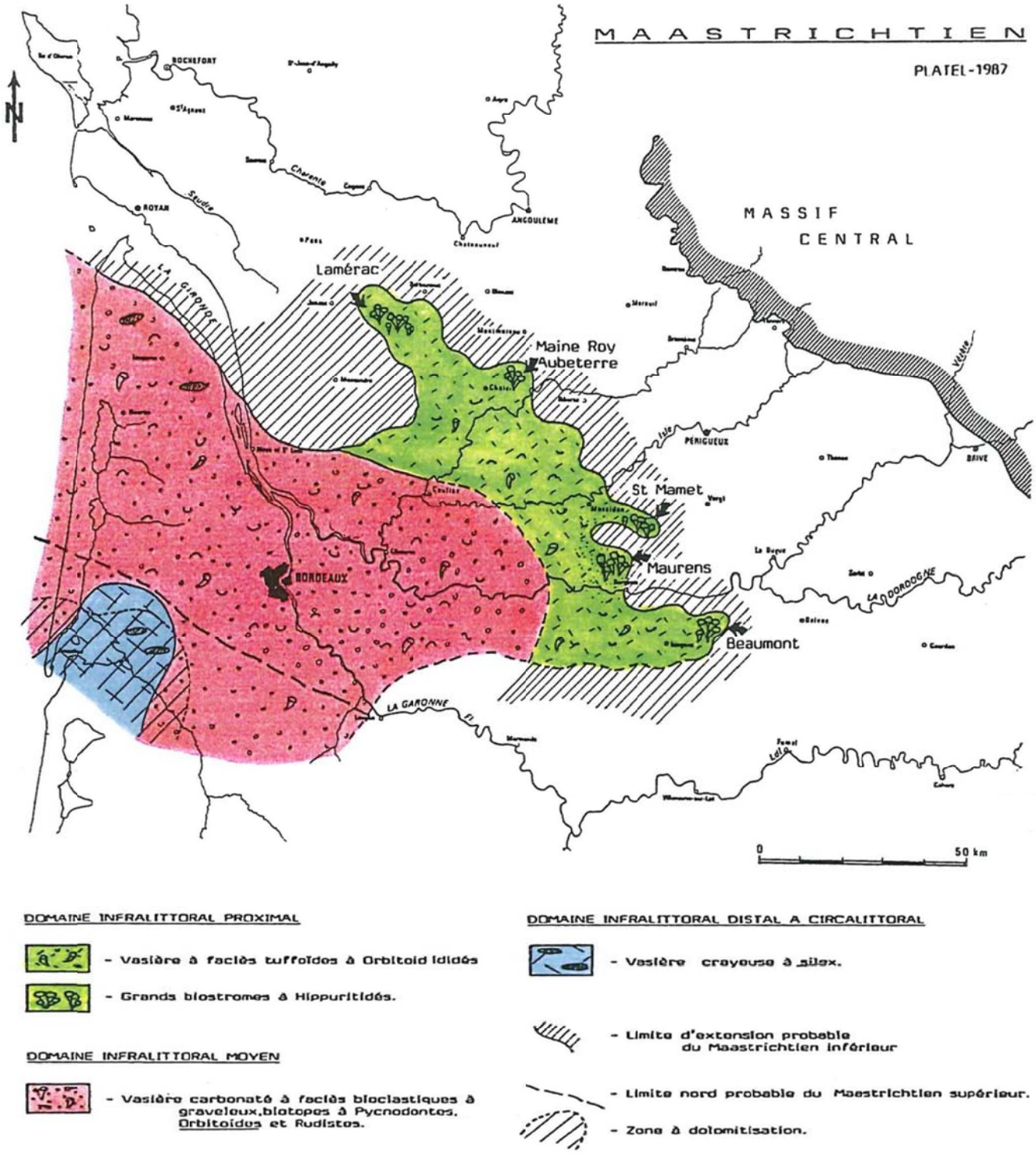


Figure I - 4: Carte de paléogéographie et répartition des faciès durant le Maastrichtien (Platel, 1987).

2. Paléogéographie du Bassin aquitain au Cénozoïque (Tertiaire)

Le Tertiaire se caractérise par l'évolution tectonique en système cycle compressif avec convergence oblique de la plaque ibérique vers la plaque eurasienne. En effet, l'Océan Atlantique s'ouvre et la fermeture de la Téthys, commencée au Trias, se poursuit.

Serrano (2006) illustre ce passage Crétacé - Tertiaire pour le Bassin aquitain ainsi :
« La transition entre le Mésozoïque et le Cénozoïque dans les Pyrénées est le reflet de l'établissement de conditions de convergence des plaques Europe et Ibérie. On passe ainsi des bassins profonds et de leurs marges ibériques et aquitaines au Mésozoïque, au développement est-ouest diachrone des bassins d'avant-pays tertiaires. Après une période relativement calme à la transition Crétacé/Paléocène, la compression, initiée au Turonien à l'est, se poursuit et se concentre près de la Faille Nord-Pyrénéenne. Elle se caractérise par des plissements et des chevauchements impliquant le socle anté-triasique. …/… Le schéma de type bassin flexural est reproduit avec une migration vers le nord par rapport au Crétacé.»

Au Tertiaire, une phase globalement régressive débute donc. Les Pyrénées se structurent, surgissent puis s'érodent. La continentalisation du bassin continue, avec le comblement progressif du Bassin aquitain, qui ne s'achèvera qu'au Quaternaire. Vatan (1967) a illustré l'évolution de ce comblement en trois étapes : Crétacé supérieur, Paléocène et Oligocène (Figure I -5). Pour chaque étape, la provenance et le sens des apports en sédiments soit du Massif Central, soit des Pyrénées y sont indiqués. La nature des formations altérées, érodées et transportées, mais aussi l'épaisseur des dépôts sont des facteurs importants. En effet, ils conditionnent directement la complexité du système nord aquitain mais aussi la qualité des eaux souterraines prélevées dans les aquifères du Bassin nord aquitain.
D'après Vatan (1967), à partir de l'Eocène, le nord du Bassin aquitain est surtout alimenté par des apports terrigènes détritiques en provenance des massifs de bordure septentrionale, que sont le Massif Central et avec une moindre importance le Massif Armoricain ; les apports en provenance des Pyrénées n'affectant pas ou peu la sédimentation de ce secteur.

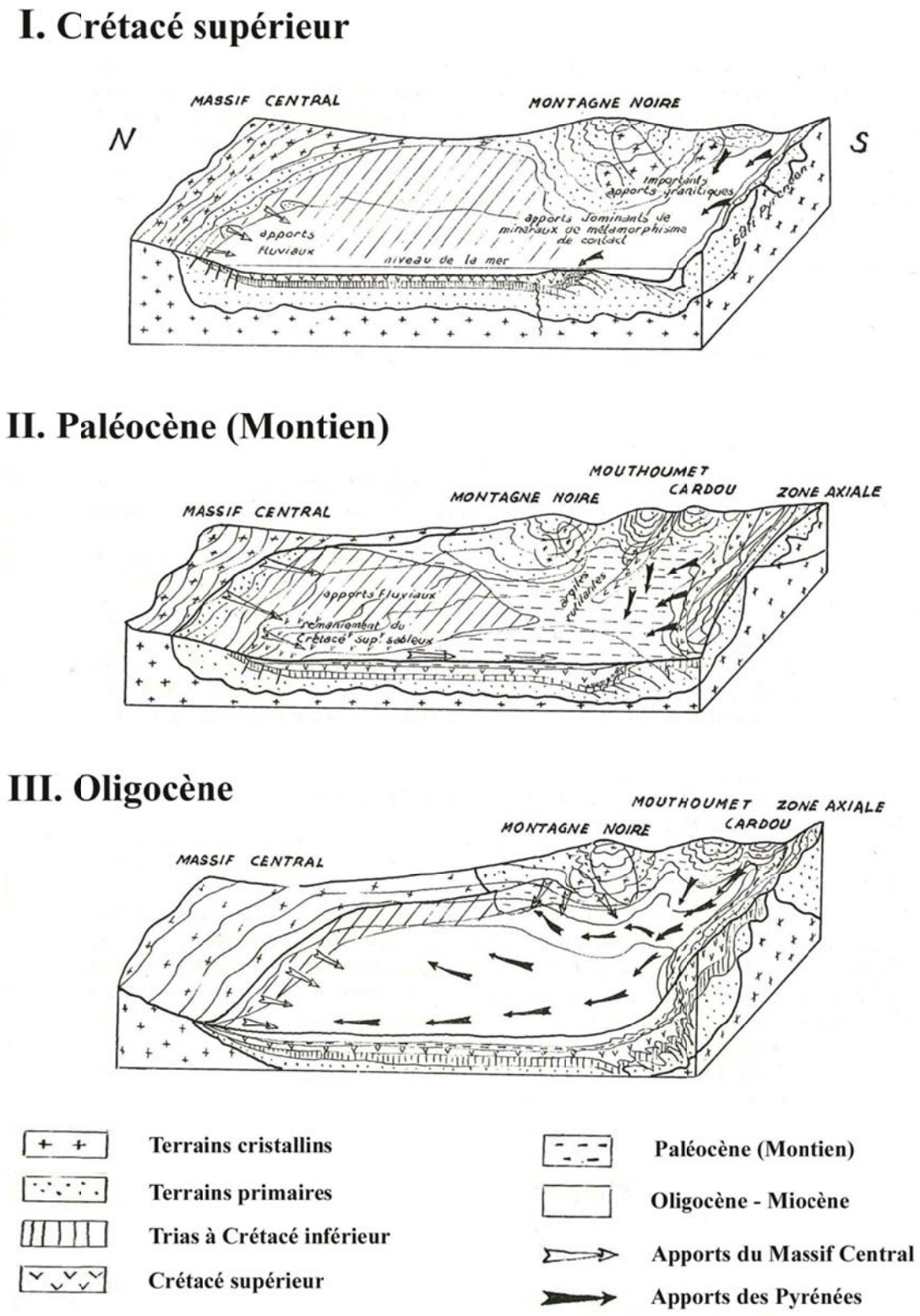


Figure I - 5 : Stéréogrammes paléogéographiques schématiques du Bassin aquitain à trois périodes majeures de son histoire et sens des apports (d'après Vatan, 1967).

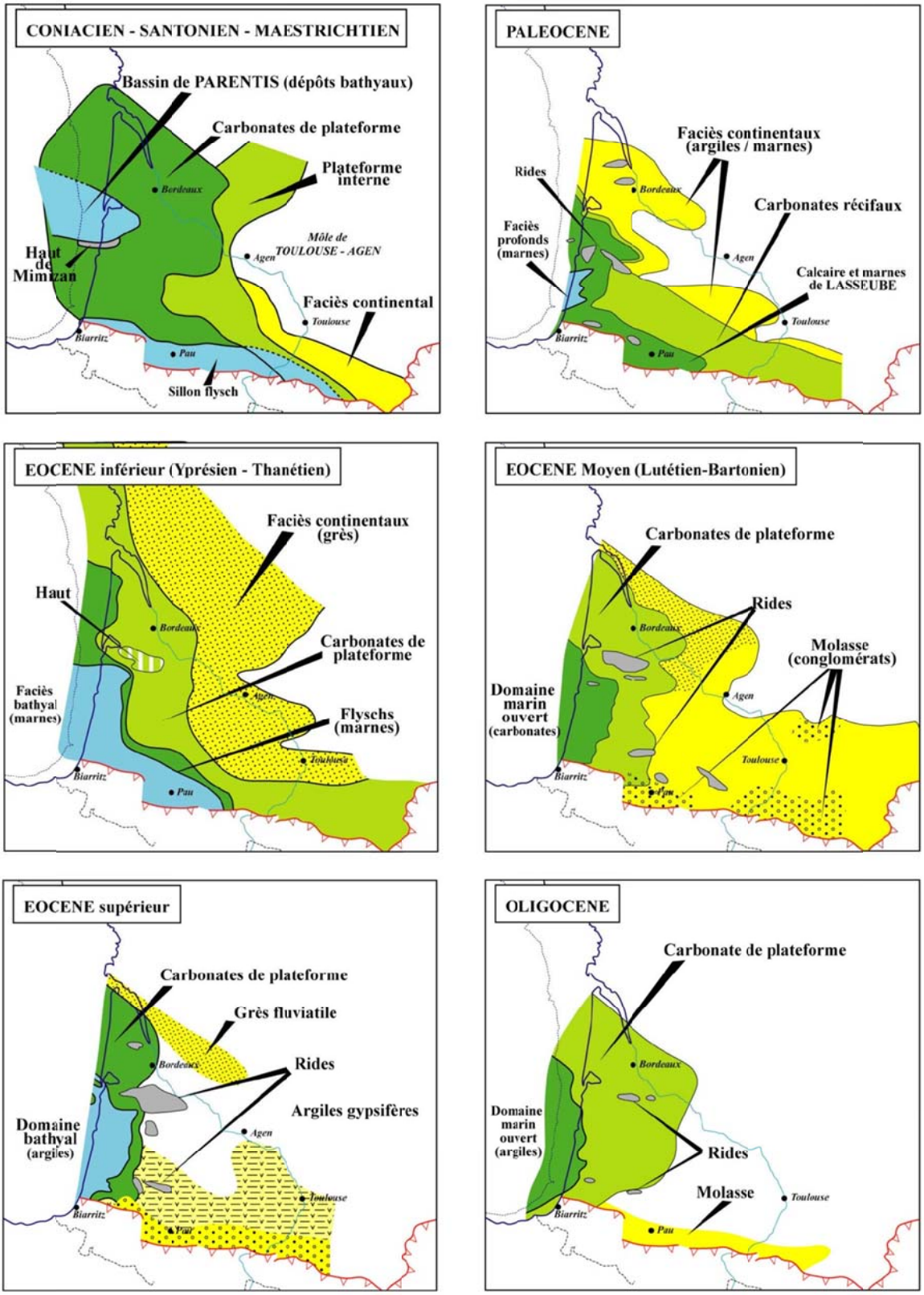


Figure I - 6 : Cartes simplifiées du Crétacé supérieur à l'Oligocène du Bassin aquitain (Serrano et al., 2006 ; d'après BRGM et al., 1974).

1. Paléogéographie au début du Paléogène

Après la régression de la fin du Crétacé, la répartition des dépôts permet de distinguer deux zones morphologiques :

- une zone au nord de la ligne Arcachon-Toulouse, qui s'enfonce lentement. Cette partie est parfois émergée avec des dépôts continentaux.
- une zone au sud avec une partie occidentale subsidente alors que la partie orientale reste stable d'un point de vue tectonique. Du sillon pyrénéen jusqu'au milieu des Landes, la subsidence est très importante, d'où le développement d'un environnement marin distal. C'est dans ce secteur que l'halocinèse est le plus fortement active.

2. Paléogéographie du Paléocène

Sur le plateau nord-aquitain, la sédimentation, essentiellement continentale sous la forme d'argiles et de marnes, reste faible. Au sud, les dépôts sont plus importants et leur épaisseur augmente en direction du bassin flexural nord pyrénéen (Figure I - 6).

3. Paléogéographie de l'Eocène

A l'Eocène inférieur

D'importants apports détritiques continentaux provenant des Pyrénées s'accumulent, notamment dans la partie orientale du golfe. Cette sédimentation est associée à une subsidence considérable (plus de 2500 m de molasses dans le bassin de Pamiers). A l'Eocène inférieur, la transgression prend d'ampleur et la mer atteint le Médoc (sédimentation à dominante sableuse et calcaire) (Figure I - 6).

A l'Eocène moyen et supérieur

Le sud du Bassin aquitain se trouve en domaine océanique profond où des marnes se déposent. A l'Eocène moyen et supérieur (Figure I - 6), la partie résiduelle du bassin nord-pyrénéen, entre Pau et Biarritz, est comblée par des marnes bleues pélagiques, puis une régression générale se produit.

Paléogéographie à l'Eocène du nord du Bassin aquitain

Cette évolution paléogéographique de l'Eocène a été illustrée par Dubreuilh (1987) pour les formations du Bassin nord aquitain. Trois cartes paléogéographiques sont présentées

Figures I - 7, 8 et 9, afin de montrer la complexité de la géologie de l'Eocène nord aquitain, par l'importance de ses variations latérales et verticales de faciès.

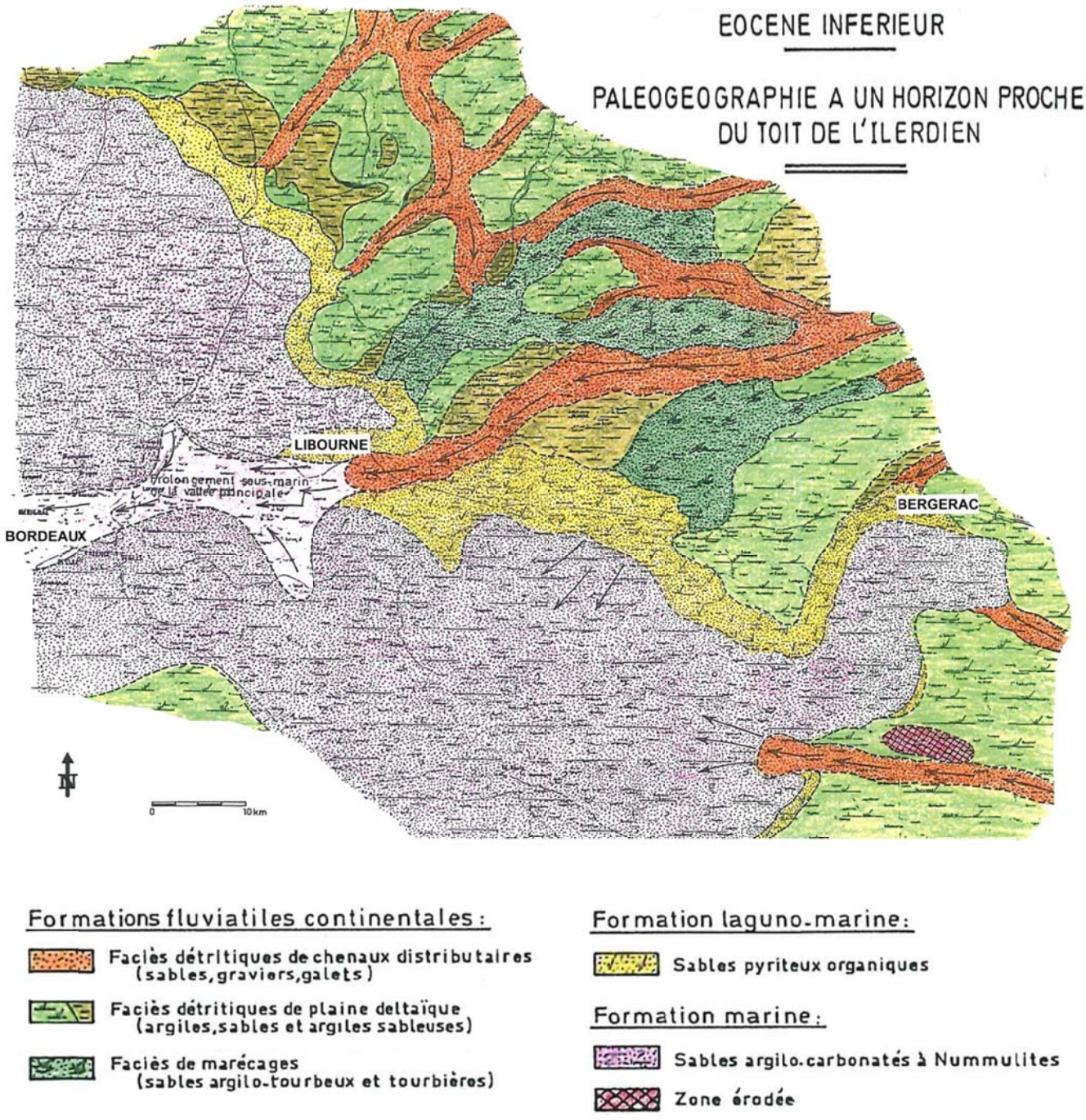


Figure I - 7 : Paléogéographie du nord du Bassin aquitain à un horizon proche du toit de l'Ilerdien (Eocène inférieur) (Dubreuilh, 1987).

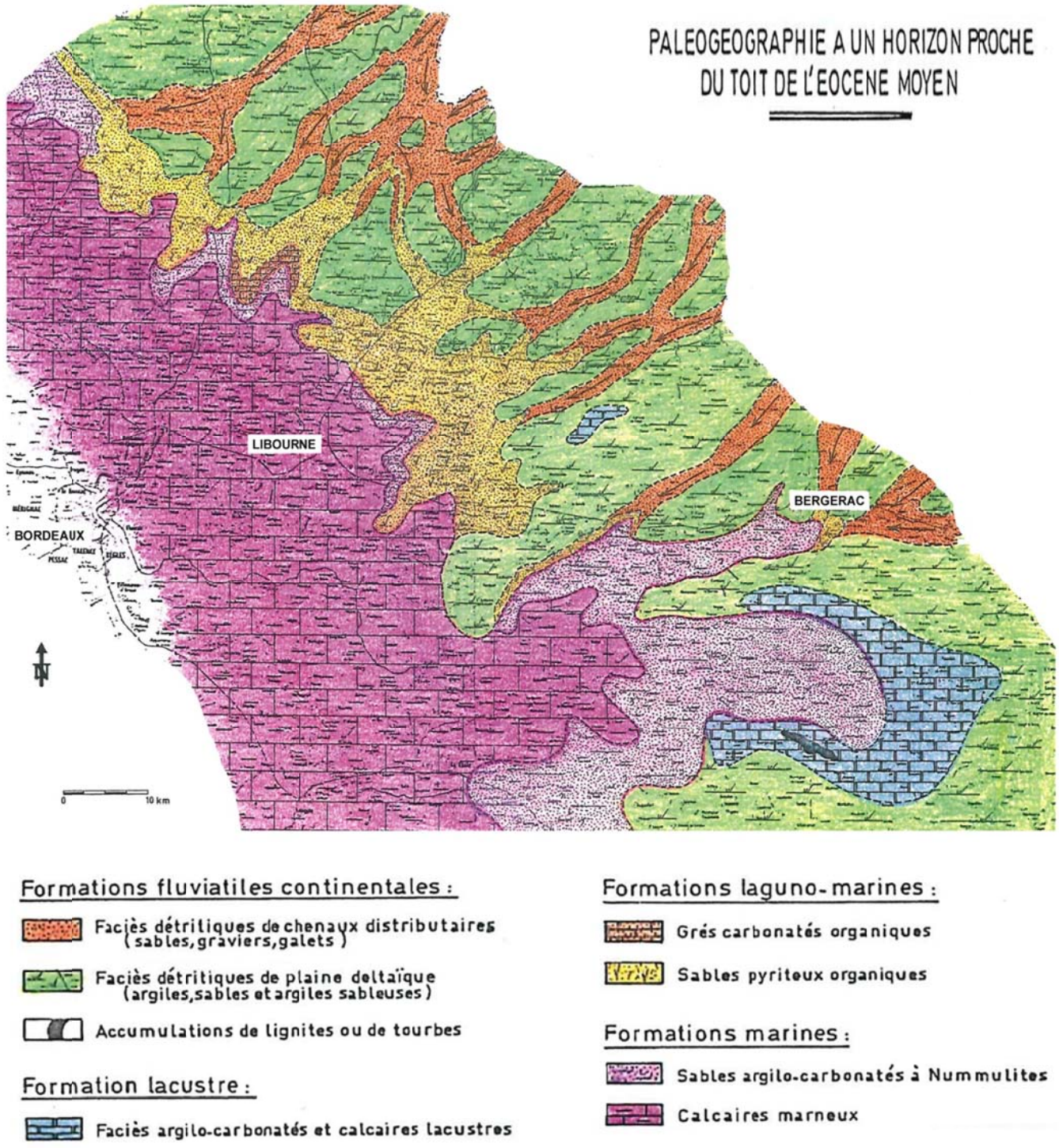


Figure I - 8 : Paléogéographie du nord du Bassin aquitain à un horizon proche du toit de l'Eocène moyen (Dubreuilh, 1987).

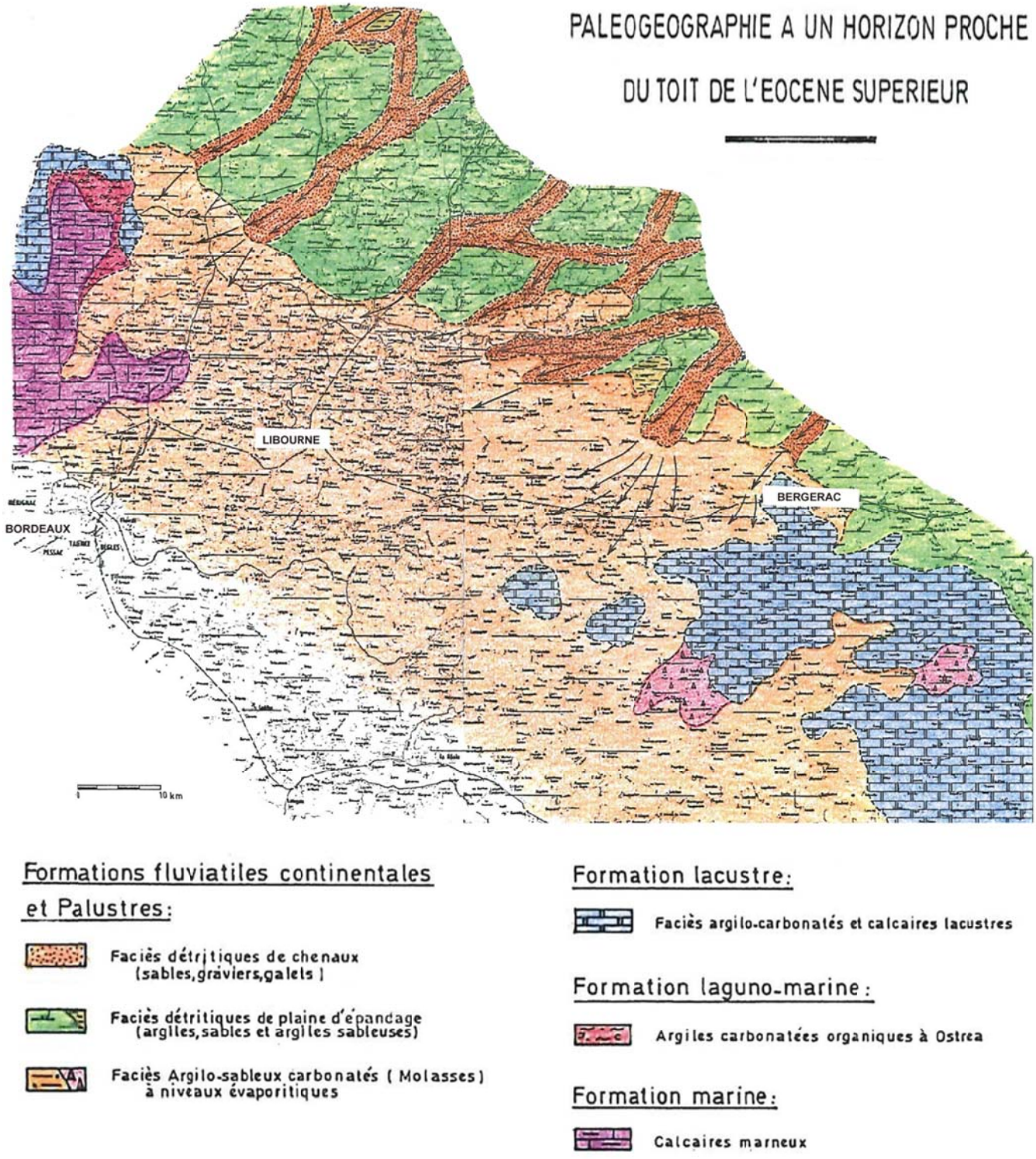


Figure I - 9 : Paléogéographie du nord du Bassin aquitain à un horizon proche du toit de l'Eocène supérieur (Dubreuilh, 1987).

Les cartes de Dubreuilh (1987) sont valables pour une période donnée, par exemple « *à un horizon proche du toit de l'Eocène moyen* », sachant qu'entre le début de l'Eocène moyen et sa fin, des variations lithologiques importantes peuvent exister pour les formations éocènes du nord du Bassin aquitain.

Les apports de matériaux détritiques terrigènes en provenance du Massif Central et de son auréole sédimentaire mésozoïque sont chenalisés tout au long de l'Eocène (Figure I-7, 8 et 9), ce qui confère à ces formations une grande variabilité. De plus, les mouvements d'ingression[1] et de transgression comme ceux de la fin de l'Eocène moyen (Figure I-8), influencent la sédimentation du nord du Bassin aquitain. A l'Eocène supérieur, une régression relativement importante permet la mise en place de formations molassiques sur quasiment tout le nord du bassin. Ces molasses constituent aujourd'hui l'Eocène supérieur d'une grande partie de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».

4. Paléogéographie de l'Oligocène

Au cours de l'Oligocène inférieur, une nouvelle transgression se développe et la mer regagne sur une grande partie du territoire qu'elle avait abandonné durant l'Eocène supérieur. Dans le bassin nord-pyrénéen existe une sédimentation néritique. Avec le remplissage du bassin nord-pyrénéen, la sédimentation fine et marneuse atteint le Bassin de Parentis, qui se comble surtout à partir de l'Oligocène (Figure I - 6), par la progradation de plates-formes carbonatées.

5. Paléogéographie du Miocène

Au **Miocène**, le domaine de sédimentation ne s'étend plus qu'au sud de la Garonne : continental à l'est et marin à l'ouest (Figure I - 10). Le talus continental se situe à proximité du rivage des Landes. Au cours du Miocène supérieur et du Pliocène, il se déplace vers l'ouest et se positionne à 50-60 km de la côte landaise actuelle. La partie interne du golfe, est rapidement comblée par les sables fluviatiles. Après une forte régression marine c'est au Miocène moyen que se déposent les sables continentaux appelés « Sables Fauves » dans tout le bassin.

Suivent, au **Quaternaire,** différents types de dépôts continentaux qui ne seront pas détaillés ici.

[1] Transgression marine localisée qui ne se traduit que par l'envahissement des vallées ou de certaines régions basses (Foucault et al., 2000).

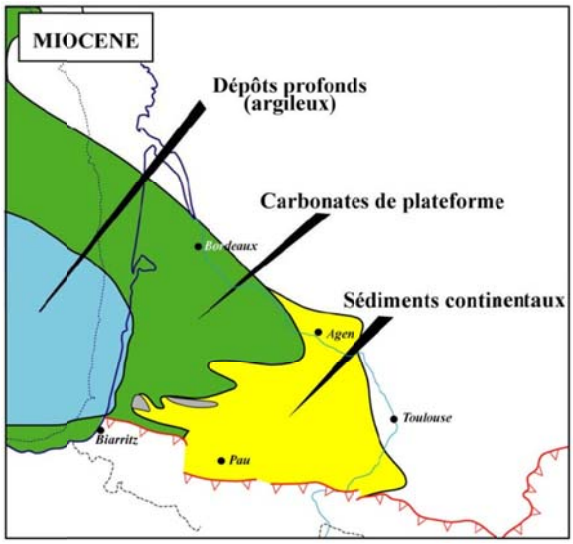


Figure I - 10 : Carte simplifiée du Miocène du Bassin aquitain (Serrano et al., 2006 ; d'après BRGM et al., 1974).

1.2. Les grands traits structuraux du nord du Bassin aquitain

1. Les principales structures anticlinales et synclinales

Le nord du Bassin aquitain correspond à un domaine de plate-forme. Les déformations sont contrôlées par le rejeu des accidents préexistants du socle hercynien, et donc pas toujours orientées selon les contraintes compressives tertiaires qui en sont la cause. Le nord du Bassin aquitain commence à se structurer au Crétacé inférieur, où la structure de Villagrains-Landiras commence à se dessiner. Mais la structuration de cette partie du bassin s'effectue majoritairement à l'Eocène moyen et à l'Oligocène. De nombreuses rides anticlinales se créent sous l'effet des contraintes liées à l'orogénèse pyrénéenne.

La représentation cartographique (Figure I - 11) de Platel (1987) apporte une vision synthétique pour le nord du Bassin aquitain des principales structures anticlinales, synclinales mais aussi des accidents majeurs, tels la faille de Bordeaux de direction NW-SE, qui comme son nom le précise passe par Bordeaux. Pour le secteur de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers, la faille de Bordeaux est l'accident majeur à prendre en compte (Figure I – 11). Le petit axe anticlinal de Blaye-Listrac, au niveau de l'estuaire de la Garonne, limite la « zone minéralisée » dans sa partie septentrionnale.

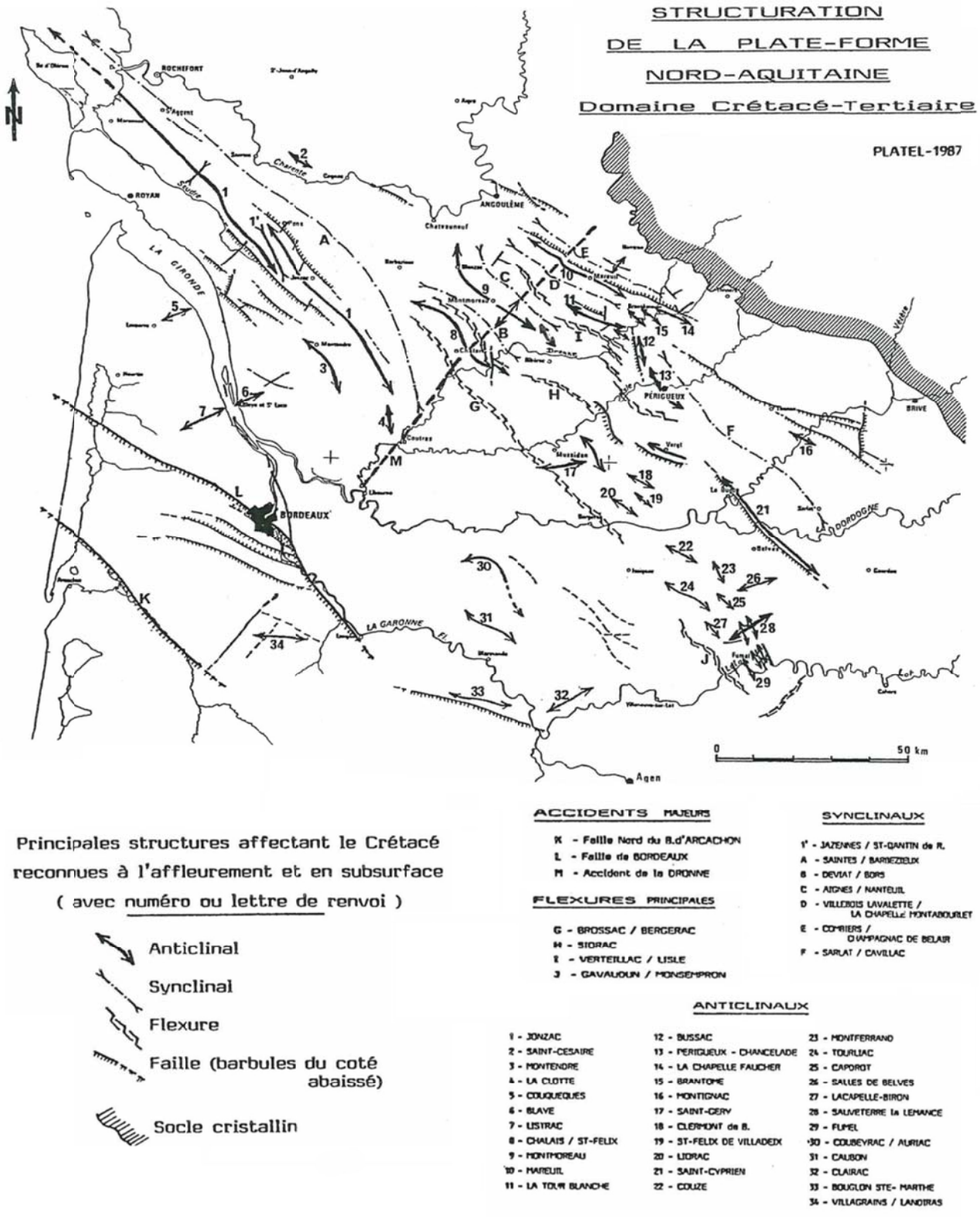


Figure I - 11 : Structuration de la plate-forme nord-aquitaine – Domaine Crétacé-Tertiaire (Platel 1987).

1. La faille de Bordeaux

La faille de Bordeaux est une structure importante dans la compréhension de la mise en place des formations sédimentaires du Tertiaire nord aquitain.

Autrefois, non représentée sur les cartes géologiques du nord du Bassin aquitain, soit à cause d'une vision géologique différente, soit par manque de connaissance, elle fut par la suite un peu plus comprise et enfin prise en compte. Son tracé précis peut encore évoluer en fonction de l'amélioration des connaissances.

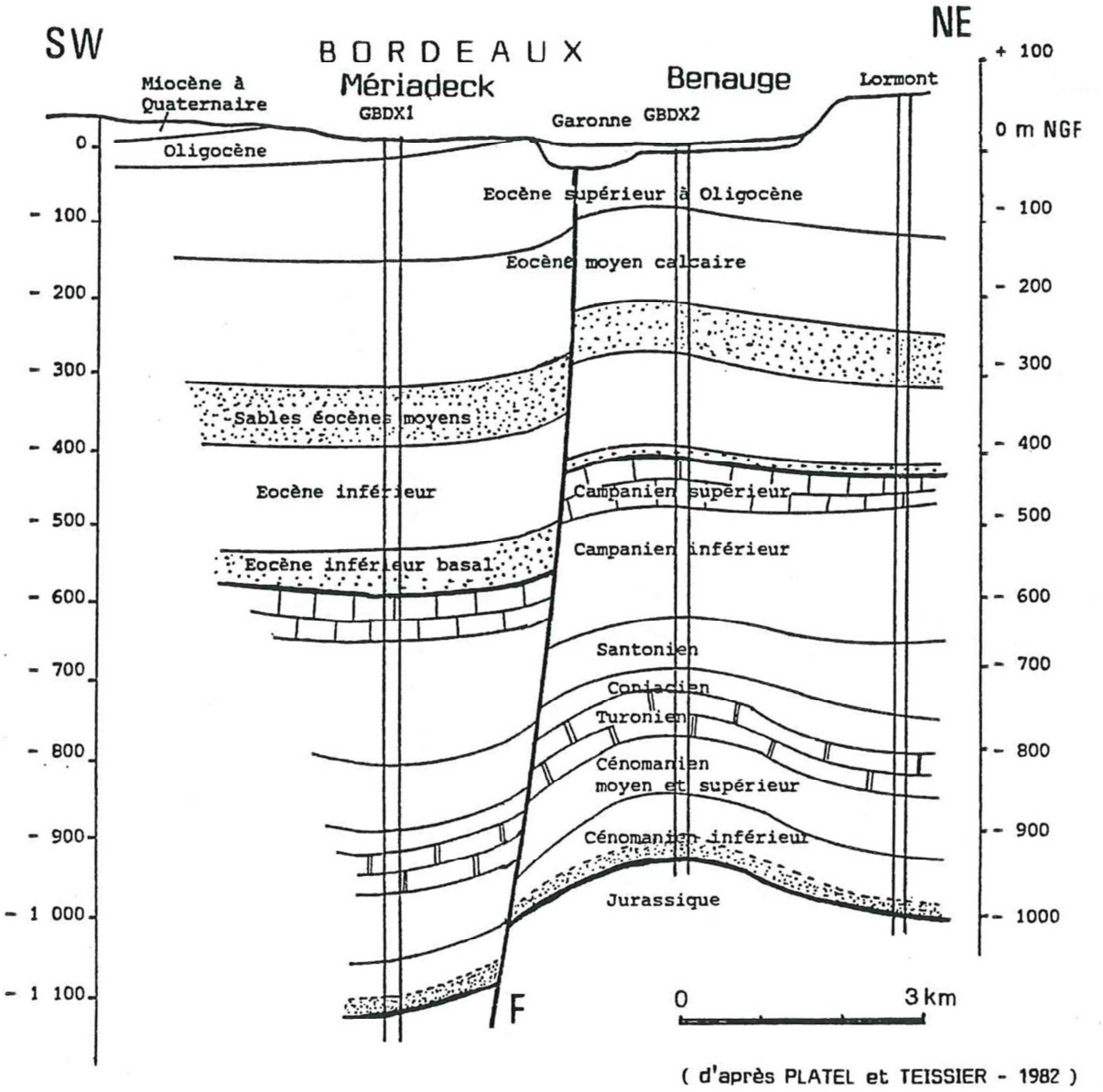


Figure I - 12 : Corrélation entre les forages géothermiques encadrant la faille de Bordeaux (d'après Platel et Teissier, 1982 ; Platel, 1987).

Son tracé cartographique s'étend globalement selon une axe NW-SE, avec de Langon à Bordeaux, un seul trait de faille qui suit un axe parallèle au cours de la Garonne, puis son tracé passe à un chevelu un peu plus complexe, qui s'étend sur le sud de l'agglomération bordelaise et le Médoc.

Une corrélation stratigraphique de part et d'autre de la faille de Bordeaux (Figure I – 12) a été réalisée sous Bordeaux par Platel (1987), elle permet de comprendre le fonctionnement de la faille du Secondaire au Tertiaire, et son rôle dans la sédimentation du Bassin nord aquitain. Platel (1987) illustre le structure et le rôle de la faille de Bordeaux ainsi :
« La faille de Bordeaux est une faille normale à regard sud-ouest, avec des rejets de 75 à 200 m à la base du Tertiaire et de l'ordre de 100 m seulement à la base du Crétacé sous Bordeaux. Le jeu principal de la faille de Bordeaux se situe à la limite du Turonien-Coniacien ; des rejets importants ont existé à l'Eocène inférieur basal et à l'Eocène moyen vues les différences de subsidence importantes enregistrées à ces périodes de chaque côté de la faille, la zone abaissée possédant des dépôts plus épais ; par contre, il n'y a que peu de différence dans la puissance du Crétacé supérieur. A partir de l'Eocène moyen, l'accident devient de moins en moins actif et le taux de sédimentation s'homogénéise partout : la faille se résout peu à peu en une flexure qui ne semble presque plus active aujourd'hui sauf quelques rejeux de peu de mètres durant l'époque historique dûs aux surcharges eustatiques. »

Cette différenciation dans le comportement de la faille de Bordeaux selon l'époque est importante. Elle permettra d'expliquer dans le Chapitre IV un peu plus en détail la lithologie et la minéralogie des formations éocènes de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».

I. 2. Corrélations stratigraphiques et hydrogéologiques des formations du nord du Bassin aquitain

2.1. Les formations aquifères du Crétacé supérieur et du Tertiaire

1. Les formations aquifères du Crétacé supérieur

Au sein du Crétacé supérieur du Bassin nord aquitain, quatre aquifères partiellement karstifiés existent (Platel, 1987). Ils sont surtout captés en Dordogne, car relativement peu profonds (300 à 400 m). Dans la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers », seule une dizaine de forages captent le Crétacé supérieur, dont le toit se situe généralement à plus de 500 m de profondeur sous Bordeaux. Ces réservoirs sont les suivants (avec entre parenthèses leur puissance) :

- les calcaires et grès du Campanien supérieur-Maastrichtien (50 à 100 m),
- les calcaires et grès ou sables du Coniacien-Santonien (30 à 275 m),
- les calcaires, grès et sables du Turonien moyen et supérieur (30 à 80 m),
- les calcaires, grès et sables du Cénomanien (0 à 160 m).

Ces réservoirs peuvent être localement subdivisés en "sous-réservoirs", comme par exemple pour le réservoir du Santonien-Coniacien qui peut être ponctuellement séparé en deux aquifères par une couche de marnes.

2. Les formations aquifères du Tertiaire

Les réservoirs du Tertiaire sont en majorité constitués par des formations silicoclastiques, notamment dans le nord du bassin, secteur plus proche des apports détritiques en provenance des massifs paléozoiques. Leurs puissances sont généralement très variables et les changements de faciès y sont fréquents et parfois rapides, car les milieux de dépôts fluviatiles sont propices aux variations latérales de faciès et les transgressions et régressions se sont succédées.

Les principaux réservoirs sont les suivants :

- les grès et sables du Miocène moyen (Langhien-Serravallien), aussi appelé de façon ancienne "aquifère de l'Helvétien", qui n'existent qu'à l'ouest de la Garonne ;

- les grès coquilliers et grès calcaires du Miocène inférieur (Aquitanien-Burdigalien) qui correspondent en particulier aux faluns de Saucats et de Léognan ;
- les calcaires bioclastiques et grès de l'Oligocène (formation du Calcaire à Astéries principalement), bien développé dans l'Entre-Deux-Mers, le Bourgeais et le Bordelais ;
- les calcaires, grès et sables de l'Eocène inférieur à moyen et plus rarement supérieur.

2.2. Les formations semi-perméables et imperméables du Tertiaire

Pour décrire ces formations peu perméables du Tertiaire du Bassin nord aquitain, les termes d'« éponte » ou d'« aquitard » sont utilisés. Ces formations se situent généralement entre deux couches aquifères identifiées. De plus, pour parler de ces couches dites « imperméables », il serait plus juste d'utiliser les termes peu ou très peu perméables.
En fait, étant donné l'architecture complexe du Bassin nord aquitain, ces formations sont des horizons d'extension et d'épaisseur variables. Compte tenu de l'importance des variations latérales et verticales de faciès, le Tertiaire du Bassin nord aquitain correspond à un véritable mille-feuille, au sein duquel les horizons perméables et les horizons semi-perméables et imperméables s'accolent et se chevauchent au sein d'une même unité.
Les principales formations peu perméables du Tertiaire sont les suivantes :
- les « Sables Fauves », au-dessus du réservoir du Miocène, localement en discordance, mais aussi parfois localement aquifères ;
- les marnes de la base du Miocène moyen ou du sommet du Burdigalien ;
- les marnes de l'Oligocène supérieur ;
- les marnes de la base de l'Aquitanien ;
- les calcaires argileux de la base de l'Oligocène inférieur ;
- les marnes grises de la base de l'Eocène supérieur ;
- les puissantes marnes de l'Eocène inférieur (Marnes à nummulites du Bordelais).

Au sein d'une entité aquifère, il est donc possible de retrouver des niveaux semi-perméables et imperméables. Ils peuvent correspondre à des lentilles argileuses ou marneuses au sein des sables, grès ou calcaires de l'Eocène par exemple.

Afin de comprendre un peu plus l'agencement de ces différents horizons entre eux, il convient de s'intéresser aux corrélations stratigraphiques au sein du Tertiaire nord aquitain.

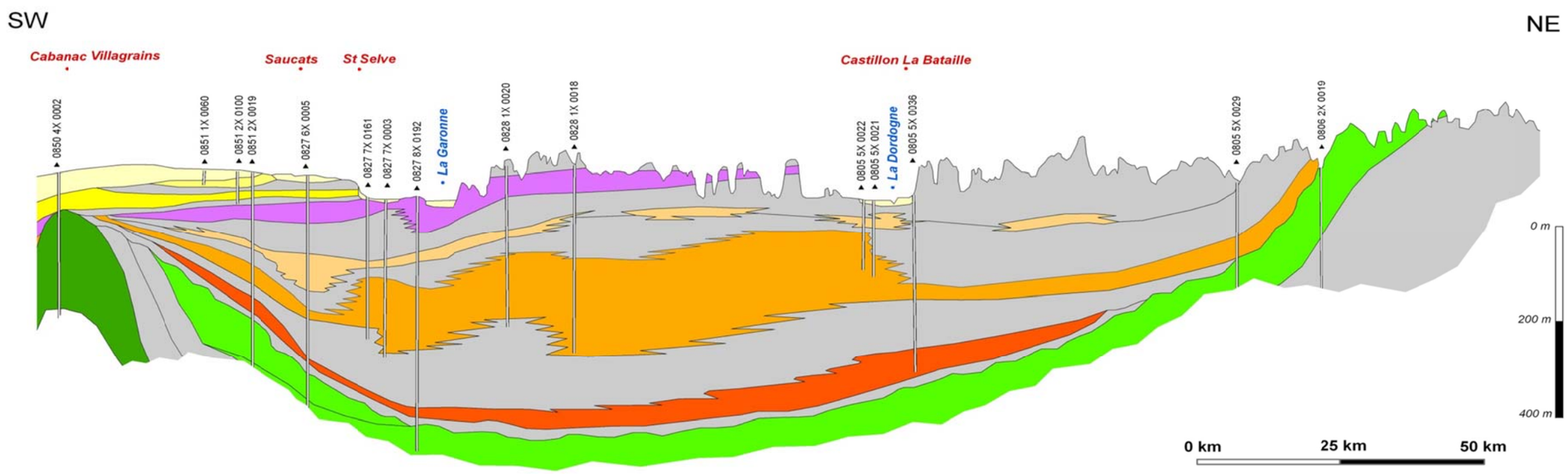
2.3. Corrélations lithostratigraphiques et hydrogéologiques

Le système tertiaire nord aquitain est un système multicouche complexe, avec une importante hétérogénéité des dépôts et des faciès.
Un transect NE-SW (Figure I - 13), recoupant la « zone minéralisée de l'Entre-deux Mers », et allant des formations éocènes à l'affleurement jusqu'à la structure antiforme de Villagrains-Landiras est présenté, avec une identification grossière des formations aquifères et des formations peu perméables. Cette représentation simplifiée permet néanmoins de donner les grands traits de l'architecture géologique de la zone d'étude.

Dans la réalité, sur l'ensemble du Bassin nord aquitain, une seule et même unité est constituée par des formations d'âges identiques avec des propriétés hydrogéologiques, hydrodynamiques et minéralogiques différentes (Figure I - 14). Nous pouvons constater la juxtaposition de formations aquifères et de formations peu perméables. Ceci est particulièrement valable pour l'Eocène sur l'ensemble du Bassin nord aquitain. Des formations marneues et/ou argileuses sont présentes au sein même des sables et des calcaires de l'Eocène. Leur extension et leurs épaisseurs sont variables.

En tenant compte de l'ensemble de ses hétérogénéités, il parait alors évident que le fonctionnement du système multicouche aquifère garde encore de nos jours un certain nombre d'incertitudes et d'inconnues.

Des connexions entre sables et calcaires de l'Eocène sont supposées et constatées. Mais est-il possible avec le niveau de connaissance actuelle de savoir exactement comment s'écoulent réellement les eaux entre les différents horizons de lithologie différentes ?
De plus, quelle est l'influence réelle de ces horizons semi-perméables et imperméables sur les écoulements et sur la chimie des eaux ?
Autant de questions, qui pour l'instant, restent en suspens, mais qui sont importantes pour la compréhension de la minéralisation des eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».



Plio-Quaternaire

Plio-Quaternaire Sables, graviers et sables argileux

Miocène

Miocène sup. (Tortonien) Argiles et argiles sableuses

Miocène moy. (Helvétien) Grès calcaires

Miocène Marnes

Miocène inf. (Burdigalien - Aquitanien) Grès calcaires

Oligocène

Miocène à Oligocène Marnes et molasses

Oligocène inf. (Rupélien) Calcaires, calcaires lacustres et calcaires gréseux

Eocène

Oligocène inf. à Eocène sup. Molasses

Eocène sup. (Priabonien) Grès et sables +/- argileux Calcaires gréseux

Eocène sup. à moy. Molasses , marnes et argiles

Eocène moy. (Bartonien - Lutétien) Grès et sables +/- argileux Calcaires et calcaires gréseux

Eocène moy. à inf. Molasses et marnes

Eocène moy. à Inf. (Lutétien - Yprésien) Grès et sables +/- argileux Calcaires et calcaires gréseux

Eocène inf. à Maastrichien Argiles et marnes

Crétacé

Campanien sup. à Maastrichien Calcaires et calcaires gréseux

Campanien - Santonien Marno-calcaires

Coniacien - Santonien Calcaires

Coniacien Marnes

Turonien Calcaire

Figure I - 13 : Coupe NE-SW du Bassin nord aquitain - Extension et puissances des épontes (modifié d'après Saltel et al., 2011).

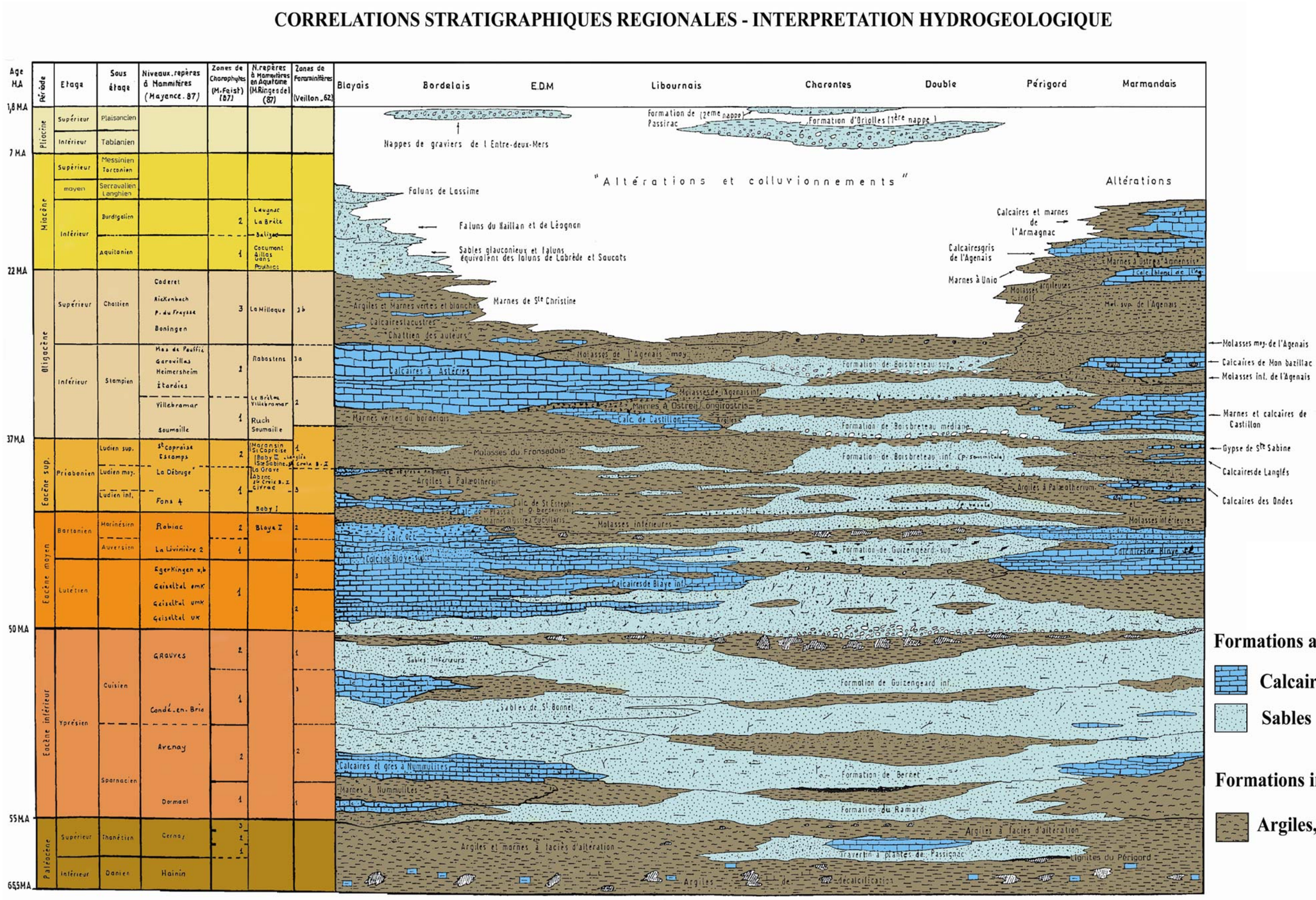


Figure I - 14 : Tableau de corrélations lithostratigraphiques (modifié d'après Dubreuilh, 1987) et interprétation hydrogéologique des formations du Tertiaire du Bassin nord aquitain.

I. 3. Fonctionnement hydrogéologique global de l'aquifère de l'Eocène nord aquitain

3.1. Le système aquifère Eocène du Bassin nord aquitain

Le fonctionnement hydrogéologique du Tertiaire du Bassin nord aquitain dépend principalement de son architecture géologique. Les couches aquifères au sein du système multicouche du Bassin nord aquitain sont constituées par les aquifères du Plio-Quaternaire, du Miocène, de l'Oligocène, de l'Eocène supérieur (très localisé), de l'Eocène inférieur à moyen, du Crétacé supérieur et du Jurassique. L'aquifère concerné par la problématique des eaux minéralisées de l'Entre-Deux-Mers est l'aquifère éocène.

1. Recharge de l'aquifère Eocène

Pour l'aquifère éocène inférieur à moyen, une recharge directe par les précipitations, est supposée avoir lieu dans les zones géographiques où la couche éocène est à l'affleurement, à savoir au nord-est du secteur d'étude. Compte tenu de la complexité des formations au sein même de l'Eocène dans ce secteur, le processus de recharge en lui-même est encore mal connu. Une autre source potentielle d'alimentation de l'aquifère éocène peut être supposée par phénomène de drainance. Deux cas sont à prendre en compte, la drainance descendante et la drainance ascendante. Des phénomènes de drainance descendante peuvent avoir lieu avec les aquifères sus-jacents, comme celui de l'Oligocène (Cabaret, 2011), et plus rarement celui de l'Eocène supérieur, dont l'extension est plus réduite sur le secteur de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ». La drainance ascendante de l'aquifère du Crétacé supérieur peut également être source d'alimentation pour l'aquifère éocène. Au sud de la zone d'étude, sur le secteur de Villagrains-Landiras, les couches à l'affleurement, d'âge plus ancien, comme le Crétacé, participent dans ce secteur à la recharge du système (Saltel, 2008). Les écoulements convergent vers le nord ensuite latéralement vers la dépression piézométrique située sous la Communauté Urbaine de Bordeaux.

2. Les exutoires naturels de l'Eocène

Les exutoires naturels de l'aquifère de l'Eocène inférieur à moyen se situent à l'ouest de la zone d'étude. Ces exutoires peuvent se trouver soit au large en mer, soit dans l'estuaire de la Gironde. Différents types d'exutoires sont donc possibles. Ils dépendent de la nature lithologique des formations du Tertiaire et enfin des valeurs de charge de l'aquifère éocène inférieur à moyen. Moussié (1972) a schématisé ces types d'exutoires (Figure I - 15). A cause

de variations latérales de faciès, des formations imperméables peuvent contraindre les écoulements (A). De plus, compte tenu de la présence du littoral, les invasions d'eau salée sont fréquentes, leur forme biseautée contraint les circulations des eaux souterraines (B, C, D). Par ailleurs, les eaux se rejettent soit directement en mer, soit dans l'estuaire de la Gironde (C, D).

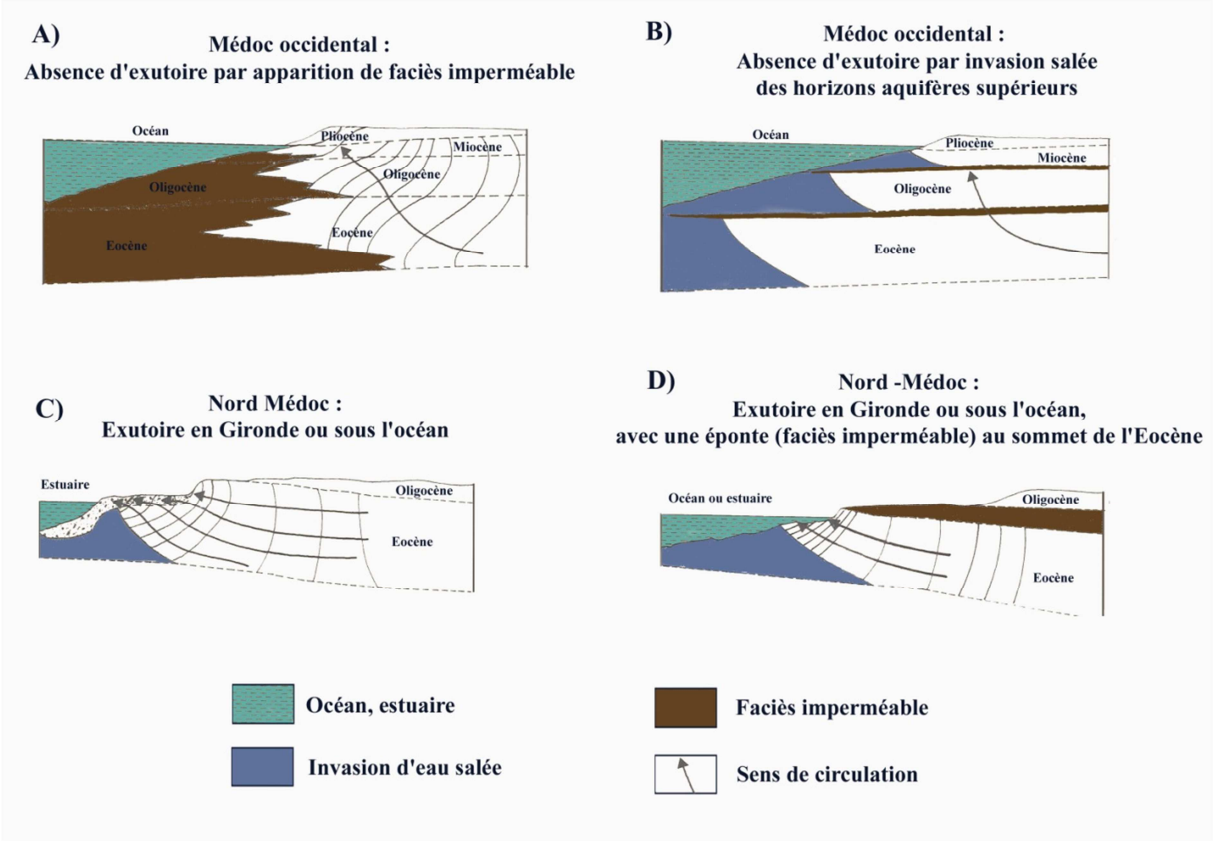


Figure I - 15 : Représentation des différents types d'exutoires possibles pour l'aquifère de l'Eocène (d'après Moussié, 1972).

Des études postérieures à Moussié (1972) ont montré que les eaux localement salées de l'estuaire de la Gironde sont en fait des eaux d'une ancienne transgression marine piégées sous les argiles du Flandrien (Platel et al., 1997, 2003, 2008).

3. Les prélèvements dans l'aquifère de l'Eocène inférieur à moyen.

Un autre « exutoire » de l'aquifère est principalement constitué par les prélèvements. Ces prélèvements dans l'aquifère ont augmenté au fil des années et de l'accroissement de la population girondine, notamment la population de la Communauté Urbaine de Bordeaux. Dans les années 1950, lorsque les forages à l'Eocène étaient encore peu nombreux et représentaient un faible volume d'eau prélevée, les forages sur ce secteur étaient artésiens. De

nos jours, compte tenu de l'évolution de la charge piézométrique, il n'y a plus d'artésianisme pour l'aquifère de l'Eocène.

Les volumes prélevés dans l'aquifère éocène sont principalement destinés à l'alimentation en eau potable de la population. Quelques forages à l'Eocène existent pour l'agriculture, mais ils sont rares. A titre indicatif, les prélèvements dans la nappe de l'Eocène inférieur à moyen, pour le département de la Gironde, s'élèvent à 57,6 millions de m^3 pour l'année 2009 (Corbier et al., 2011).

3.2. Ecoulement global du système aquifère de l'Eocène inférieur à moyen

1. Représentation spatiale des écoulements au sein de l'Eocène

La circulation des eaux de l'Eocène inférieur à moyen dans le Bassin nord aquitain correspond à trois secteurs principaux (Figure I - 16) :

- le secteur de l'estuaire de la Gironde, au nord de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers »,
- le secteur du littoral, qui s'étend du Nord Médoc jusqu'au Bassin d'Arcachon,
- le secteur centré sur la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».

Ces 3 secteurs sont séparés les uns des autres par des crêtes piézométriques, en rapport avec des structures géologiques (crêtes topographiques, anticlinal). Ces trois secteurs, ainsi que les sens de circulation des eaux souterraines au sein de l'Eocène inférieur à moyen sont indiqués sur la Figure I - 16. Pour le secteur du littoral, toutes les eaux s'écoulent vers l'Océan Atlantique, avec les différents types d'exutoires décrits précédemment (Moussié, 1972). Pour le secteur de l'estuaire de la Gironde, il faut prendre en compte à la fois les eaux provenant du Nord Médoc, rive gauche de la Gironde, qui s'écoulent dans un sens SE-NW et les eaux provenant de la rive droite de la Gironde, qui s'écoulent dans un sens E-W. Les affleurements de l'Eocène au cœur même de l'estuaire peuvent constituer des exutoires naturels à ces eaux. Pour le secteur de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » les eaux, provenant des zones de recharge de l'aquifère, s'écoulent en direction de la dépression piézométrique située au droit de la Communauté Urbaine de Bordeaux (Figure I - 16).

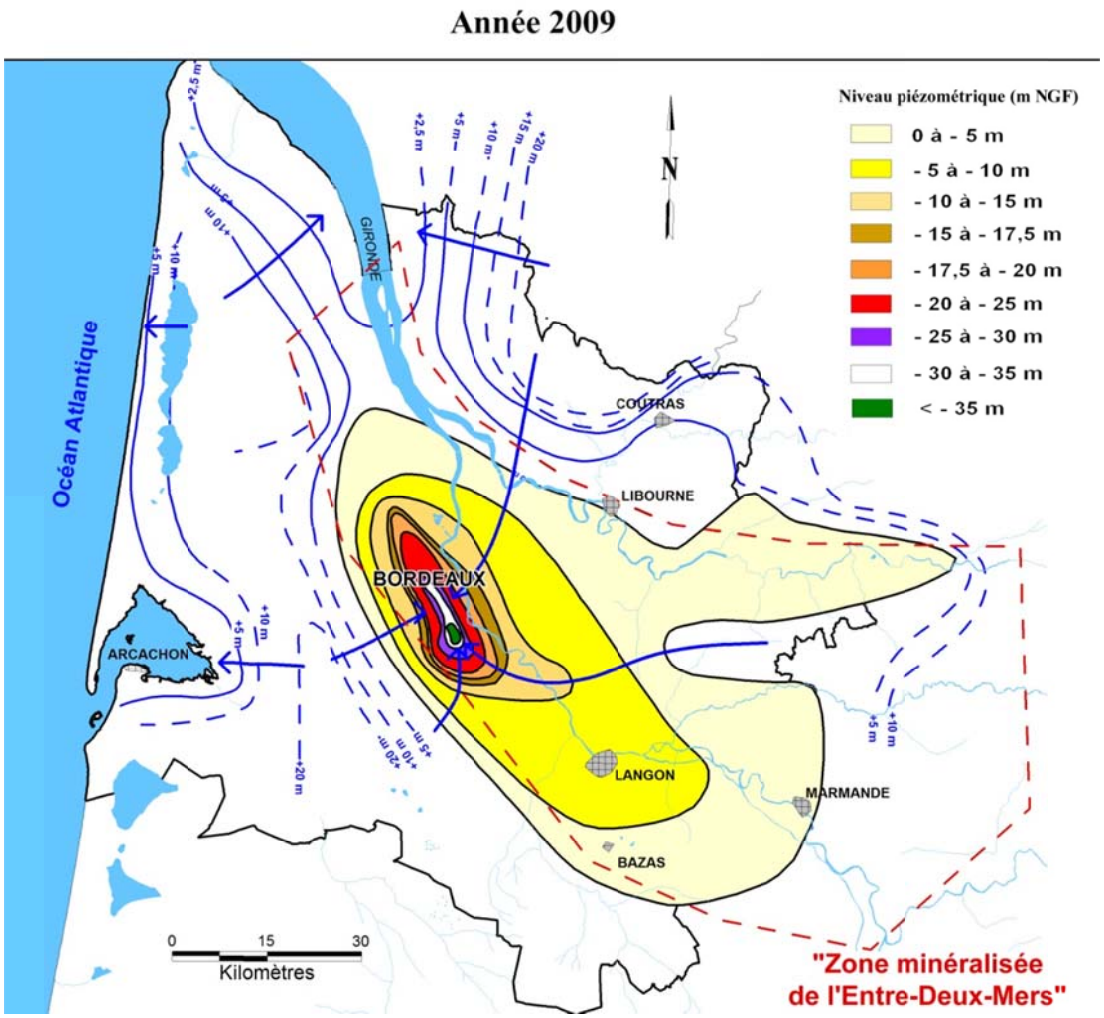


Figure I - 16 : Représentation spatiale de la piézométrie de l'aquifère Eocène inférieur à moyen, pour l'année 2009 (modifié d'après Corbier et al., 2011).

2. Représentation latérale des écoulements au sein de l'Eocène

La représentation des écoulements latéraux au sein de l'aquifère Eocène inférieur à moyen n'est pas évidente. En effet, pour comprendre ces écoulements, il est nécessaire de prendre en compte à la fois la variabilité latérale et horizontale des couches aquifères tertiaires, mais aussi l'hétérogénéité de la lithologie au sein même de l'Eocène inférieur à moyen. De plus, les prélèvements influencent les charges piézométriques et donc les directions et les sens d'écoulement.

Néanmoins, pour comprendre la complexité de ces écoulements, les schémas simplifiés de Moussié (1972) permettent de saisir à la fois l'architecture des couches aquifères et ces couches imperméables, mais aussi les sens de circulation des eaux. En 1972, les prélèvements étaient moins importants, mais la piézométrie était sensiblement la même. Ces schémas (Figure I - 17) indiquent les écoulements des eaux souterraines pour les trois secteurs

délimités précédemment. Sur le premier transect SW-NE, la coupe passe par la Gironde. La crête piézométrique, correspond à une crête topographique (structure anticlinale) qui sépare les écoulements. Pour la partie littorale, les écoulements se font vers l'Océan Atlantique, avec les exutoires soit en mer, soit sur le trait de côte. Pour le secteur de l'estuaire de la Gironde, les eaux arrivent aussi bien du sud-ouest que du nord-est pour rejoindre leur exutoire au sein même de l'estuaire. Nous constatons que la recharge de l'aquifère a lieu par les zones d'affleurement de l'Eocène et qu'une alimentation a aussi lieu par drainance ascendante à partir du Crétacé supérieur.

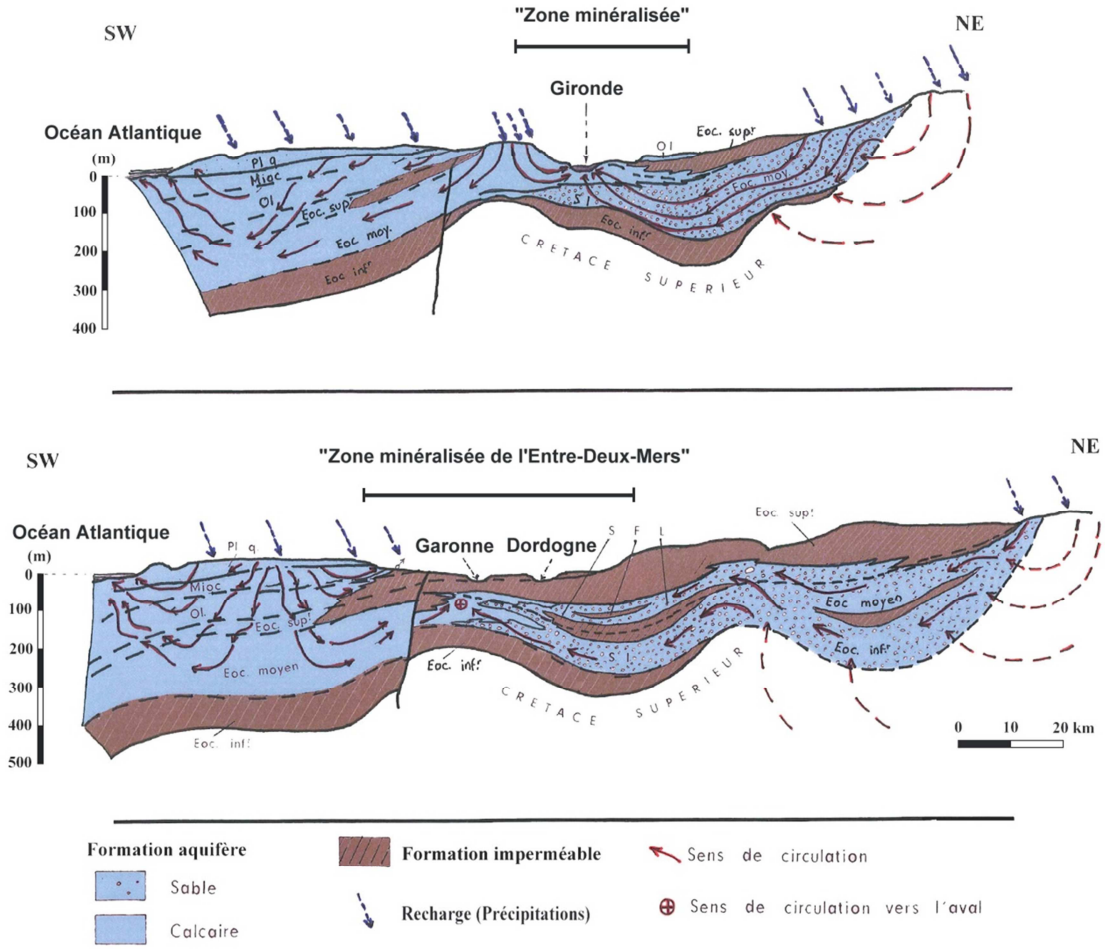


Figure I - 17 : Coupes schématiques SW-NE de la zone d'étude, avec en rouge les hypothèses de circulations des eaux minéralisées (d'après Moussié, 1972).

Sur le deuxième transect, recoupant la Gironde et la Dordogne, deux secteurs sont présents : celui du littoral et la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ». Sur ce dernier, l'Eocène supérieur constitue une éponte imperméable sur la majeure partie de l'aquifère, la recharge directe a lieu à l'extrémité nord-est par les zones à l'affleurement. Une recharge de l'Eocène semble s'effectuer aussi via le Crétacé par drainance ascendante ou latérale. Au sein de

l'aquifère Eocène inférieur à moyen, les eaux s'écoulent préférentiellement dans les horizons les plus perméables, préférant les sables et calcaires de l'Eocène aux lentilles et/ou passées argileuses au sein même de ces formations. Arrivés à l'axe de la Garonne, les écoulements continuent vers l'aval, dans le sens SE-NW.

3.3. Evolution piézométrique de l'aquifère de l'Eocène inférieur à moyen

Au fur et à mesure des années, l'aquifère de l'Eocène inférieur à moyen a été de plus en plus sollicité pour couvrir les besoins en eau potable de la population bordelaise mais aussi la majeure partie de la population girondine. Un historique du nombre de forages et du volume total des prélèvements effectués dans l'Eocène inférieur à moyen depuis les années 1950 à nos jours (Figure I - 18) permet de constater l'importance de cet aquifère. Le début des années 1960 correspond à une forte augmentation des prélèvements dans la région bordelaise et 2007 correspond à un maximum pour le volume prélevé. Sur cette période, on assiste à l'augmentation de l'extension spatiale de la dépression piézométrique sous la Communauté Urbaine de Bordeaux (CUB), mais aussi à son creusement (Figure I - 19).

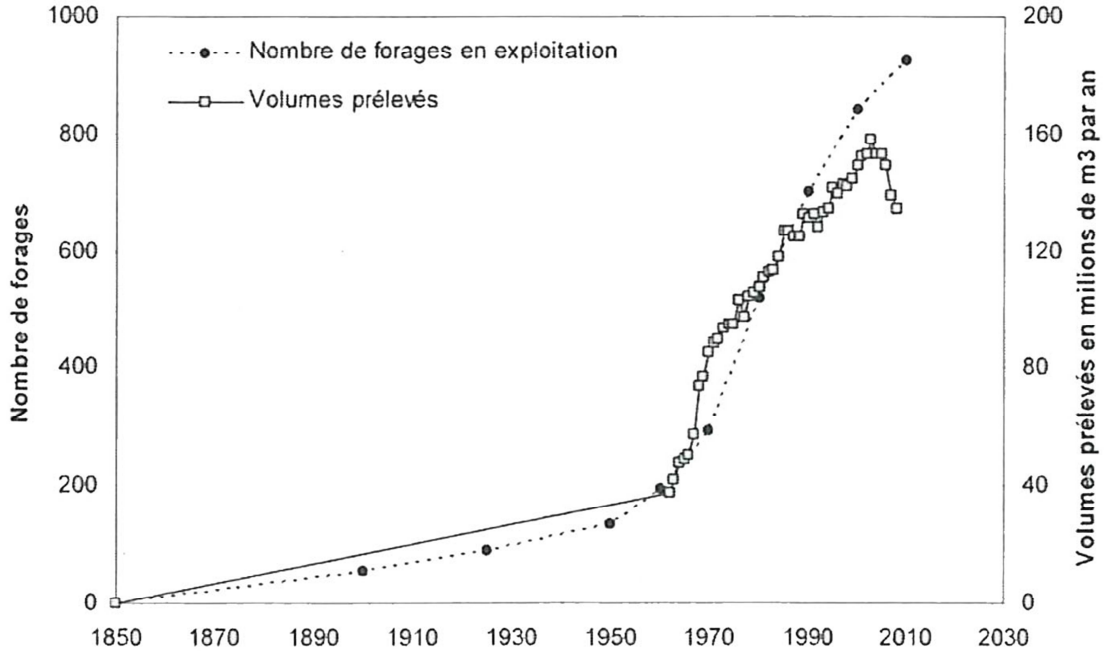


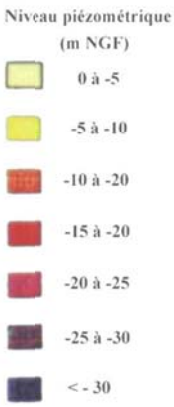
Figure I - 18 : Nombre de forages en exploitation et volumes prélevés dans les nappes profondes de Gironde (Source SMEGREG, B. De Grissac, 2010)

1950

Prélèvements : 27,5 M de m^3

1965

Prélèvements : 26,1 M de m^3

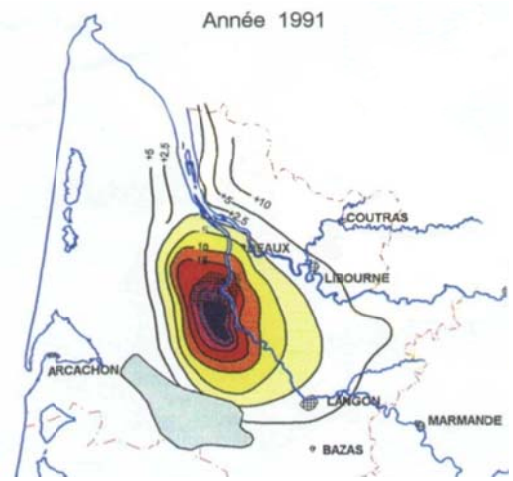


1976

Prélèvements : 52,3 M de m^3

1991

Prélèvements : 64,2 M de m^3



2005

Prélèvements : 64,5 M de m^3

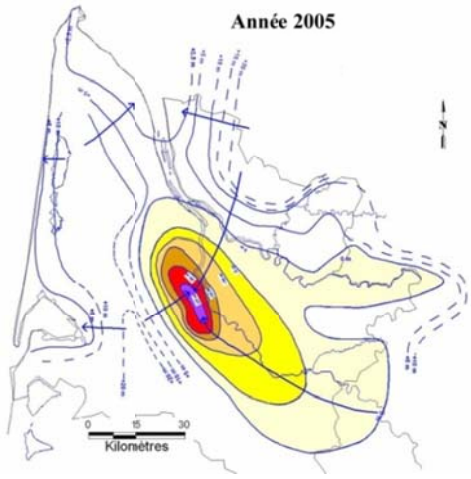


Figure I - 19 : Evolution piézométrique de l'aquifère Eocène inférieur à moyen de 1950 à 2005 (Corbier et al., 2011).

Evolution de la piézométrie de l'Eocène inférieur à moyen du nord du Bassin aquitain

Cinq cartes piézométriques sont présentées Figure - 19 pour mettre en évidence l'évolution piézométrique de l'Eocène inférieur à moyen de 1950 à nos jours.

- En 1950, les prélèvements représentent 27.5 millions de m^3. La dépression piézométrique est fermée à + 10 m NGF sous Bordeaux, avec des baisses de niveaux de 5 m au centre de cette dépression.
- En 1965, le niveau piézométrique au centre de la dépression continue à baisser, passant à + 5 m NGF. De nombreux forages sont encore artésiens. Les prélèvements sont de 26.1 millions de m^3.
- En 1976, année connue comme étant une année particulièrement sèche, le nombre de forages à l'Eocène continue à augmenter, ce qui a comme conséquence directe une forte hausse des prélèvements qui ont doublé par rapport à 1965, pour atteindre 52.3 millions de m^3.

Le centre de la dépression atteint la cote de - 10 m NGF. De plus, on constate aussi une extension de la zone comprise entre 0 et - 10 m NGF.

- En 1991, la cote de - 20 m NGF est atteinte au centre de la dépression. Les prélèvements sont alors de 64.2 millions de m^3.
- En 2005, les - 25 m NGF sont atteints au centre de la dépression sous la Communauté Urbaine de Bordeaux. Son extension augmente au sud-est, dans l'axe de la Garonne, et au nord est, en direction de la Dordogne. Les prélèvements continuent à augmenter en atteignant 64.5 millions de m^3.
- En 2009, le seuil des - 30 m NGF est atteint au centre de la dépression piézométrique, voire sous la Communauté Urbaine de Bordeaux - 35 m NGF. Grâce aux efforts réalisés dans le cadre du SAGE Nappes Profondes, les prélèvements ont légèrement baissé. Ils sont de 57.6 millions de m^3.

Evolution de la piézométrie simulée entre 1972 et 2007

Les résultats de la piézométrie ont été simulés pour un pas de temps annuel avec le MOdèle hydrodynamique Nord Aquitain dans sa version 3.3 (MONA V3.3, Gomez et al, 2010). Deux dates distinctes ont été choisies : 1972 année de calage en régime permanent du modèle et 2007 année calée en régime transitoire ; ces deux dates étant des dates clefs de l'évolution piézométrique.

Entre 1972 et 2007, la dépression piézométrique s'est étendue et creusée au droit de l'agglomération bordelaise (Figure I - 20). En 2007, l'influence de cette dépression est mesurée (entre - 5 et 0 m NGF) sur la quasi-totalité de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-

Mers ». La crête piézométrique au nord-ouest de la « zone minéralisée » la séparant de la zone de l'estuaire se maintient avec les années, elle forme une ligne de partage des eaux. Il en est de même pour la crête piézométrique d'axe NW-SE, du Nord Médoc à la structure de Villagrains-Landiras (lacune de sédimentation de l'Eocène), qui sépare la « zone minéralisée » de celle du littoral. Entre 1972 et 2007, les charges hydrauliques du littoral ont nettement baissé, notamment pour le secteur de Lacanau au Bassin d'Arcachon. En 2007, on remarque même sur le secteur du Bassin d'Arcachon, l'apparition d'une légère dépression piézométrique avec une côte négative (- 5 à 0 m NGF).

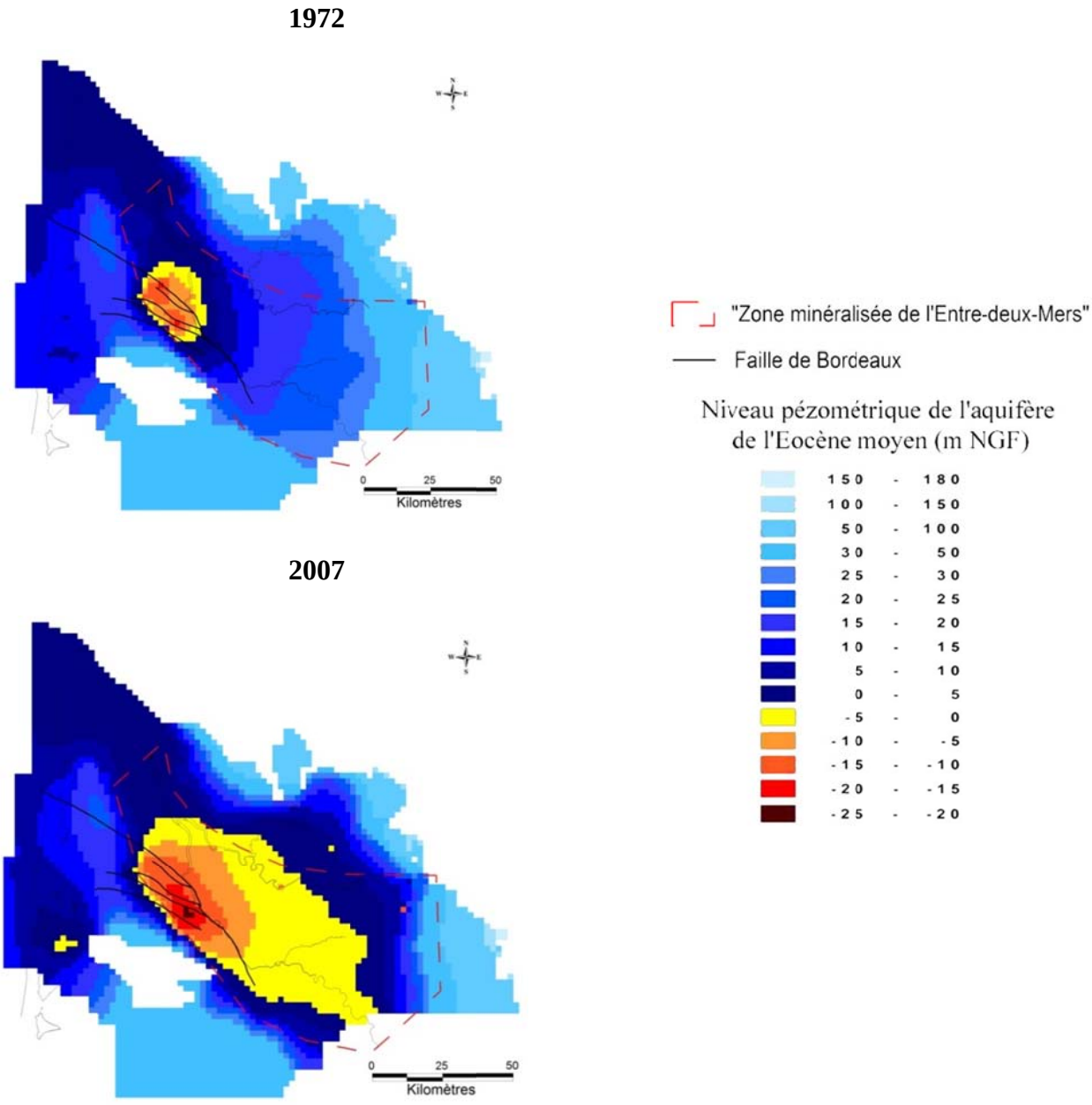


Figure I - 20 : Evolution piézométrique entre 1972 et 2007 pour la couche aquifère de l'Eocène moyen, d'après les données de MONA (V3.3) (Malcuit, 2010).

3.4. Importance des aquifères tertiaires pour l'Alimentation en Eau Potable (AEP)

Dans le nord du Bassin nord aquitain, l'aquifère de l'Eocène est l'une des deux principales ressources en eau exploitées pour l'Alimentation en Eau Potable.

En 2008, les prélèvements dans l'Eocène inférieur à moyen étaient de 56 millions de m^3. Ils ne représentaient que 46 % des volumes totaux prélevés pour l'alimentation en eau potable de la population girondine (Figure I - 21).

En effet 45 % provenait des prélèvements dans l'Oligocène, 4 % du Miocène, 2 % du Plio-quaternaire et 2 % du Crétacé supérieur et 1 % de l'Eocène supérieur.

Près de 97 % des volumes d'eau souterraine pour l'alimentation en eau potable proviennent donc d'aquifères tertiaires du Bassin nord aquitain. Ils sont donc très importants aussi bien d'un point de vue quantitatif, mais aussi qualitatif.

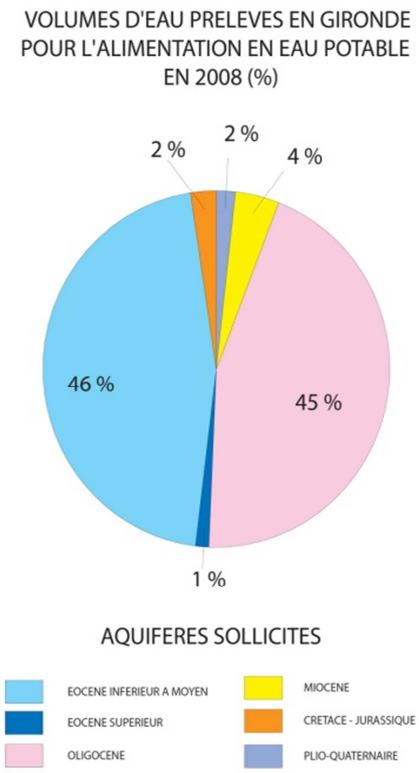


Figure I - 21 : Répartition des volumes d'eau prélevés en Gironde pour l'Alimentation en Eau potable en 2008.

La question de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » concerne donc un aquifère qui représente près de 50 % des eaux prélevées pour l'alimentation en eau potable du département de la Gironde.

La sur-minéralisation des eaux vis-à-vis des valeurs guide de potabilité, notamment en fluorures ou en sulfates, implique des questions de gestion. Pour le moment, les eaux trop chargées en sulfates et/ou en fluorures sont diluées avec des eaux moins minéralisées, principalement les eaux de l'Oligocène, afin que l'eau distribuée soit conforme. Mais compte tenu des baisses piézométriques constatées, des questions de gestion vont être de plus en plus présentes. En effet, les volumes nécessaires pour la dilution ne sont pas toujours disponibles. Des forages aux eaux trop minéralisées doivent donc être abandonnés.

Les techniques de traitement, qui jusque-là étaient mises de côté compte tenu de leur coût, comme par exemple l'osmose inverse, vont devoir être étudiées plus en détail et peut-être mises en application.

Par ailleurs, le fait de trouver des ressources non contaminées par les sulfates et/ou les fluorures est une question à fort enjeu pour l'avenir de la région bordelaise et de son alimentation en eau potable.

CHAPITRE II : MATERIEL ET METHODES

SOMMAIRE

II. 1. Les différents points de suivis 52

1.1. Les points de suivi de la « zone minéralisée » 53

1.2. Les points de suivi de CARISMEAU 53

1.3. Les points complémentaires en Gironde 53

1.4. Les analyses géochimiques et isotopiques 57

II. 2. Les échantillons solides 58

2.1. Prélèvements d'échantillons de roches 58

2.2. Les analyses minéralogiques (DRX - MEB-X-EDS) 59

II. 1. Les différents points de suivis

Un travail de sélection des points de suivi de la composition des eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » a été réalisé en amont de la campagne de terrain. Le secteur géographique de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » a été déterminé par le comité de pilotage de la thèse. Puis, au sein de ce secteur, un travail de sélection des ouvrages (Malcuit, 2009) a eu lieu suivant plusieurs critères :

1) critères géographiques

Les ouvrages doivent être situés dans la « zone minéralisée ».

2) critères hydrogéologiques

Les ouvrages retenus captent les aquifères cibles : aquifère de l'Eocène inférieur à moyen, aquifère du Crétacé supérieur, aquifère de l'Oligocène.

3) critères géochimiques

Une analyse des données existantes a été réalisée pour sélectionner les forages à retenir en fonction des conductivités électriques et des concentrations en sulfates et en fluorures,

4) critères techniques

Une visite de chaque site a également été faite pour vérifier l'état des ouvrages, et, dans certains cas, il a été nécessaire de modifier des ouvrages non équipés pour les rendre accessibles aux mesures en diagraphie et prélèvements de fond (Castres-Gironde, CRZM3),

5) critères de répartition spatiale

Le choix des différents points selon leur répartition spatiale a été effectué en tenant compte des points de suivi du projet CARISMEAU[2] (2006-2009).

6) critères des sites à intérêts supplémentaires

- possibilité d'avoir des doublets de forages sur le même site (ou à proximité) deux forages captant deux aquifères différents, par exemple un forage à l'Eocène inférieur à moyen et un forage captant le Crétacé supérieur (forages de Bassens, CRZM2 et EMZM34), ou un ouvrage

[2] Projet de recherche CARISMEAU (CARactérisation ISotopique et géochimique des Masses d'EAU dans le bassin Adour-Garonne) : http://carismeau.brgm.fr/

à l'Oligocène et un forage à l'Eocène inférieur à moyen (Arsac : OLZM1 et EMZM11 et Saint Félix de Foncaude : EMZM39 et OLZM3),

- possibilité d'avoir un forage représentatif d'un état « zéro », avec une eau minéralisée et que ce forage ne soit pas encore en exploitation (Le Pout, F2, EMZM7),
- possibilités de pouvoir effectuer des essais de pompage longue durée (Arsac, EMZM11 ; Margaux, EMZM9 ; Le Pout, EMZM7)
- possibilités d'effectuer des prélèvements sélectifs au sein de l'ouvrage (Haux, EM7 ; Arsac EMZM11),

Les différents points pris en compte sont explicités ci-après.

1.1. Les points de suivi de la « zone minéralisée »

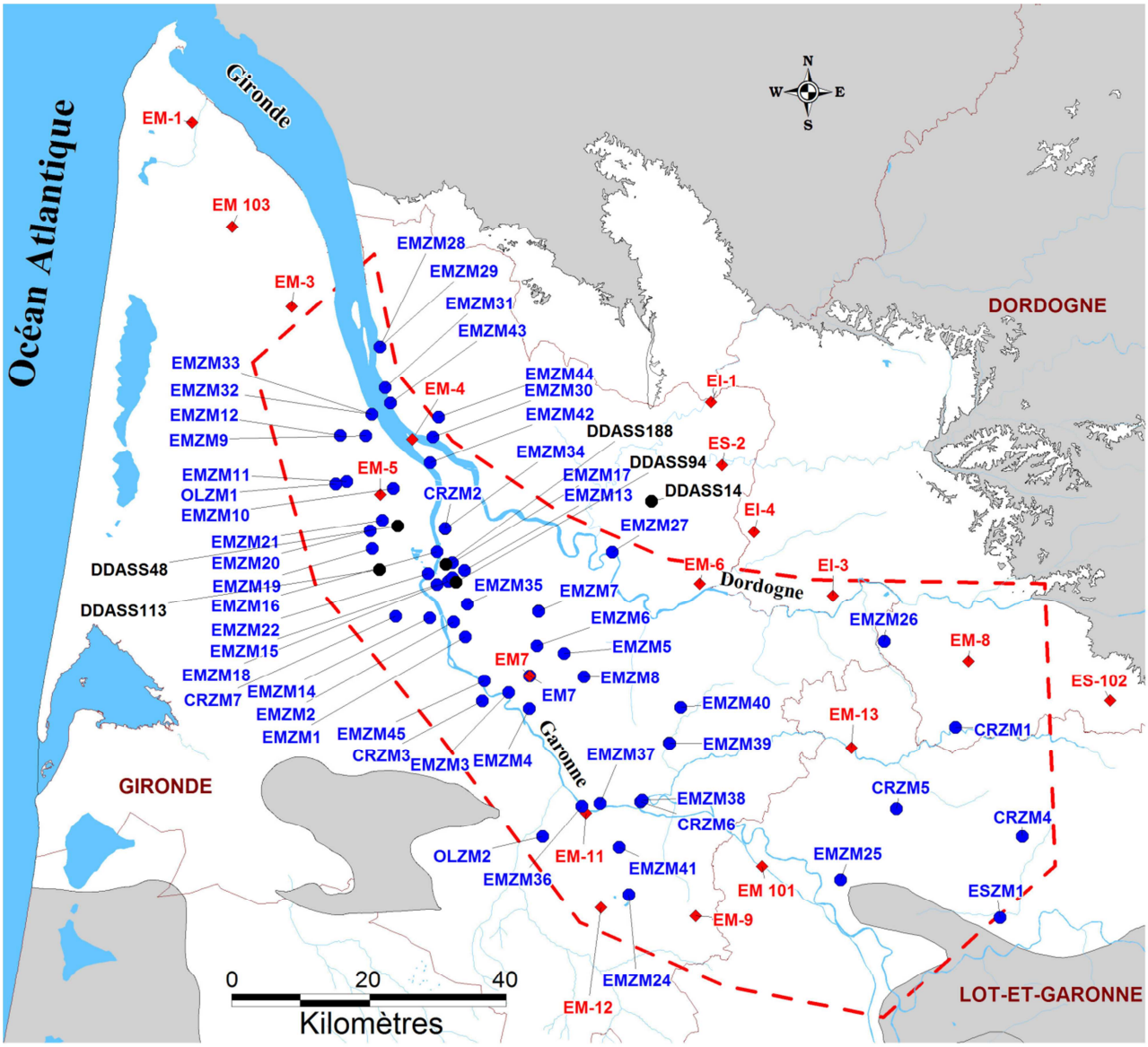
Les points de suivi de la « zone minéralisée » sont localisés sur la Figure II - 1 et sont décrits dans les tableaux ci-après (Tableau II - 1). Le nombre total de points de suivi s'élève à 58. Une importante campagne de terrain a eu lieu de septembre à octobre 2009, puis par la suite, des interventions complémentaires ont été effectuées de fin 2009 à 2011. Un codage a été adopté pour l'appellation de ces différents sites. Tous les points de suivi de la « zone minéralisée » comportent les deux lettres « ZM » afin de les différencier des points CARISMEAU (2006-2009). Les deux premières lettres du nom indiquent l'aquifère prélevé, comme c'était le cas lors du projet CARISMEAU, par exemple « EM » : « Eocène moyen », « EI » : « Eocène inférieur », « CR » : « Crétacé ». Et enfin le nom se termine par un chiffre, pour identifier plus précisément le site suivi. Par exemple, « EMZM6 » signifie que ce point de suivi de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » est le point n°6 prélevé de l'Eocène moyen.

1.2. Les points de suivi de CARISMEAU

Les 17 points du projet CARISMEAU (2006-2009) correspondant au secteur d'étude de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » sont aussi localisés sur la Figure II - 1 et sont décrits dans le tableau ci-dessous (Tableau II - 2).

1.3. Les points complémentaires en Gironde

Des points complémentaires ont été suivis au pas de temps annuel d'un point de vue quantitatif (volume annuel prélevé et niveau piézométrique et qualitatif (conductivité électrique, teneur en sulfates, chlorures et fluorures). Ces 5 points correspondent à 5 forages destinés à l'alimentation en eau potable en Gironde (Tableau II - 3).



Département (ex: GIRONDE)

Limite d'extension de l'Eocène inférieur à moyen

Aquifère Eocène inférieur à moyen

"Zone minéralisée de l'Entre-deux-Mers"

Point de suivi de CARISMEAU (2006-2009)

Point de suivi de la"zone minéralisée de l'Entre-deux-Mers" (2009-2011)

Point AEP complémentaire

Nomination des points

OL : Oligocène	EI : Eocène inférieur
ES : Eocène supérieur	CR : Crétacé supérieur
EM : Eocène moyen	ZM : Zone Minéralisée

Par exemple :
- EMZM5 : prélèvement n°5 effectué dans l'aquifère de l'Eocène moyen lors de la campagne de terrain de la "zone minéralisée de l'Entre-deux-Mers"

- EM-6 : prélèvement n°6 réalisé dans l'aquifère de l'Eocène moyen lors du projet CARISMEAU (2006-2009)

Figure II - 1 : Carte de localisation des points de suivi de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » pour le Bassin nord aquitain et localisation des points de suivi de CARISMEAU (2006-2009).

CARACTERISTIQUES DES SITES					PRELEVEMENTS		PARAMETRES *IN SITU*		ANALYSES GEOCHIMIQUE		ANALYSES ISOTOPIQUES						
CODE ECHANTILLON	INDICE BSS	DES BSS	COMMUNE	LIEU-DIT	TYPE DE PRELEVEMENT	SUIVI PARTICULIER, CUTTINGS	DIAGRAPHIES	MULTI-PARAMETRES	ELEMENTS MAJEURS	ELEMENTS TRACES	^{3}H	STABLES	SULFATES	BORE	STRONTIUM	URANIUM
OLZM1	08024X0070	F13	ARSAC	LE SALZET	Exhaure agricole				X	X	X	X	X	X	X	X
OLZM2	08525X0028	F2	SAUTERNES	BROUQUET	Piquage AEP			X	X	X	X	X	X	X	X	X
OLZM3	08287X0014	S	SAINT FELIX DE FONCAUDE	SOURCES DE FONTET	Source - trop plein			X	X	X	X					
ESZM1	08782X0022	F	MONCLAR	BORN A COTE DE LA RESERVE D'EAU.DEP.667	Exhaure agricole			X	X							
EMZM1	08273X0353	F3	LATRESNE	CHICAND	Piquage AEP			X	X							
EMZM2	08273X0262	F1	LATRESNE	COULOMB	Piquage AEP			X	X	X		X		X	X	
EMZM3	08278X0129	F2	LANGOIRAN	COMMUNAL	Piquage AEP			X	X	X			X			X
EMZM4	08285X0012	F2	PAILLET	COMMUNAL - LASSERRE	Piquage AEP			X	X	X		X		X	X	
EMZM5	08281X0018	RIOT2	LA SAUVE	LE RIOT	Piquage AEP			X	X	X			X			X
EMZM6	08281X0007	LAFONT	CREON	LAFONT - MONTUARED	Piquage AEP			X	X	X			X			X
EMZM7	08281X0033	F2	LE POUT	ROCHON 2	Piquage AEP	Suivi de pompage longue durée		X	X	X		X	X	X	X	X
EMZM7BIS	08281X0022	F	LE POUT	ROCHON	Piquage AEP			X	X	X						X
EMZM8	08282X0029	F2	TARGON	COMMUNAL	Piquage AEP			X	X	X		X	X	X	X	X
EMZM9	07795X0003	F2	MARGAUX	STADE	Piquage AEP	Suivi de pompage longue durée		X	X	X	X	X	X	X	X	X
EMZM10	08032X0331	F2	LE PIAN MEDOC	GRAVIEL	Piquage AEP			X	X	X	X	X		X	X	
EMZM11	08031X0241	F	ARSAC	GOURION	Piquage AEP	Prélèvements sélectifs, Suivi de pompage longue durée		X	X	X	X	X	X	X	X	X
EMZM12	07788X0037	F4	AVENSAN	VILLEGEORGES	Piquage AEP			X	X	X			X			X
EMZM13	08037X0396	F1	ARTIGUES PRES BORDEAUX	MOULINAT - MIRAIL	Piquage AEP			X	X	X						
EMZM14	08272X0007	F3	BEGLES	VERDUN	Piquage AEP			X	X	X	X	X	X	X	X	X
EMZM15	08037X0042	F	BORDEAUX	LA BENAUGE	Piquage AEP			X	X	X		X		X	X	
EMZM16	08037X0040	F	BORDEAUX	AMELIN	Piquage AEP			X	X	X		X	X	X	X	X
EMZM17	08037X0429	F2	LORMONT	LA RAMADE	Piquage AEP			X	X	X		X	X	X	X	X
EMZM18	08037X0041	F	CENON	CAVAILLES	Piquage AEP			X	X	X			X			X
EMZM19	08035X0270	F	EYSINES	CANTINOLLE	Piquage AEP			X	X							
EMZM20	08031X0198	F	LE TAILLAN MEDOC	L'ECUREUIL	Piquage AEP			X	X	X		X	X	X	X	X
EMZM21	08031X0172	F	BLANQUEFORT	LINAS	Piquage AEP			X	X							
EMZM22	08036X0018	F	BORDEAUX	BOURBON	Piquage AEP			X	X							
EMZM23	08037X0313	F1	CENON	LORET-ZUP	Piquage AEP		X	X	X							
EMZM24	08763X0016	F2	BAZAS	LE PIGEAN 2	Piquage AEP			X	X	X			X			X
EMZM25	08537X0201	F	SAINT-PARDOUX-DU-BREUIL	LES BATANERES	Piquage agricole			X	X							
EMZM26	08294X0011	F	MONESTIER	CHÂTEAU LE VIGIER	Exhaure agricole			X	X	X		X		X	X	
EMZM27	08046X0005	F2	LIBOURNE	GUEYROSSE	Prélèvement de fond		X	X	X							
EMZM28	07791X0220	PZEM11	SAINT-GENES-DE-BLAYE	SEGONZAC	Pompe surface		X	X	X							
EMZM29	07791X0008	PZEM12	SAINT-GENES- DE-BLAYE	SEGONZAC	Prélèvement de fond		X	X	X							
EMZM30	07796X0069	F	BOURG	LE PORT	Prélèvement de fond		X	X	X	X	X	X		X	X	
EMZM31	07791X0219	PZEM7	PLASSAC	TERRAIN DE BOULES	Pompe surface		X	X	X							
EMZM32	07795X0106	PZEM9	SOUSSANS	LE PORT	Prélèvement de fond		X	X	X							
EMZM33	07795X0105	PZEM8	SOUSSANS	LE PORT	Pompe surface		X	X	X							
EMZM34	08033X0294	F4	BASSENS	CFA	Prélèvement de fond		X	X	X							
EMZM35	08037X0169	F	BOULIAC	BOULIAC 1	Prélèvement de fond		X	X	X	X						
EMZM36	08522X0011	F	TOULENNE	COMMUNAL	Prélèvement de fond		X	X	X							
EMZM37	08522X0024	F2	SAINT MACAIRE	COMMUNAL	Piquage AEP			X	X	X		X	X	X	X	X
EMZM38	08523X0092	F1	CAUDROT	LE GRAVA	Piquage AEP			X	X	X			X			X
EMZM39	08287X0015	F	SAINT FELIX DE FONCAUDE	SOURCES DE FONTET	Piquage AEP			X	X	X	X	X		X	X	
EMZM40	08288X0003	F3	SAUVETERRE DE GUYENNE	COMMUNAL	Prélèvement de fond			X	X							
EMZM41	08526X0053	F	AUROS	LE CAMPECH	Piquage AEP			X	X	X		X	X	X	X	X
EMZM42	07796X0025	F1	AMBES	CENTRALE THERMIQUE	Prélèvement de fond		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
EMZM43	07795X0006	F2	VILLENEUVE	ROQUE DE THAU	Prélèvement lors d'un essai pompage		X	X	X							
EMZM44	07796X0101	F	LANSAC	LES MOISELLES (DEMOISELLES)	Prélèvement lors d'un essai pompage		X	X	X		X					
EMZM45	08278X0248	F4	BAURECH	LE PETIT PORT	Prélèvement lors d'un essai pompage	Cuttings	X	X	X							
EMZM46	08037X0810	F	YVRAC	LE CABET		Cuttings										
CRZM1	08305X0002	F	EYMET	LE CAROUSSEL	Piquage AEP			X	X							
CRZM2	08033X0157	F1	BASSENS	CFA	Prélèvement de fond		X	X	X							
CRZM3	08278X0192	F	CASTRES –GIRONDE	CHÂTEAU D'EAU	Prélèvement de fond		X	X	X							
CRZM4	08547X0008	Pz	MONBAHUS	AUX BIARDS	Prélèvement lors d'un essai pompage	Cuttings		X	X							
CRZM5	08534X0009	Pz	PEYRIERES	GRAND GUILLEM	Prélèvement lors d'un essai pompage	Cuttings		X	X							
CRZM6	08523X0095	F2	CAUDROT	LE GRAVA 2	Prélèvement lors d'un essai pompage		X	X	X							
CRZM7	08272X0056	F1/ EMPTY	PESSAC	STADIUM I	Piquage			X	X	X				X		X
EM7	08281X0020	F	HAUX	CHÂTEAU D'EAU	Prélèvement de fond bouteille	Prélèvements sélectifs	X	X	X	X						

Tableau II - 1 : Tableau des points de suivis de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».

CODE ECHANTILLON	INDICE BSS	COMMUNE	LIEU-DIT
ES2	07808X0006	SAINT SAURIN SUR L'ISLE	SOCAR
ES102	08308X0018	SAINT LEON D'ISSIGEAC	LES GRANDES VIGNES
EM3	07547X0068	SAINT SAUVEUR	SABLONNET
EM4	07796X0110	AMBES	EKA-NOBEL
EM5	08031X0199	LE PIAN MEDOC	COMMUNAL - BOUCHAUD
EM6	08048X0048	SAINT MAGNE DE CASTILLON	CHAPOUTERE
EM7	08281X0020	HAUX	CHATEAU D'EAU
EM8	08301X0002	FLAUGEAC	FLAUGEAC
EM9	08764X0005	CAUVIGNAC	LE LYSOS
EM11	08522X0116	LANGON	LES SALIERES
EM12	08762X0018	BAZAS	LES POUILLES
EM13	08297X0001	AURIAC SUR DROPT	LES PIERRES
EM101	08535X0020	MARCELLUS	MUSCAT
EM103	07542X0002	LESPARRE-MEDOC	PRADAL
EI1	07804X0001	EGLISOTTES ET CHALAURES	COMMUNAL
EI3	08057X0030	PORT SAINTE FOY ET PONCHAPT	GARRIGUES
EI4	08051X0035	MONTPEYROUX	TROMPETTE

Tableau II - 2 : Points CARISMEAU (2006-2009) correspondant au secteur d'étude de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».

CODE ECHANTILLON	INDICE BSS	DES BSS	COMMUNE	LIEU-DIT
DDASS48	08032X0221	F	BLANQUEFORT	TREMBLAY
DDASS14	08043X0029	F	LES ARTIGUES DE LUSSAC	MOULIN GAILLARD
DDASS94	08037X0425	F	CENON	LA MAREGUE
DDASS113	08035X0376	F2	EYSINES	LA FORET
DDASS188	08037X0400	F2	LORMONT	GENICART

Tableau II - 3 : Points complémentaires observés au pas de temps annuel.

1.4. Les analyses géochimiques et isotopiques

Des analyses géochimiques et isotopiques ont été effectuées sur les échantillons d'eau prélevées aux laboratoires de l'ENSEGID et du Service Métrologie Monitoring Analyses du BRGM.

Des analyses géochimiques complémentaires ont aussi été effectuées par le laboratoire IPL de Bordeaux. L'ensemble des analyses réalisées sur les eaux prélevées de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » est présenté de façon synthétique sous forme de tableau (Tableau II - 3).

Les paramètres mesurés pour chaque catégorie sont les suivants :

1) Paramètres physico-chimiques mesurés *in situ* : température, pH, Eh, conductivité électrique (EC, à 25 °C), Oxygène dissous.

2) Eléments majeurs : sodium, potassium, magnésium, calcium, chlorures, nitrates, sulfates, fluorures, bicarbonates, carbonates,

3) Eléments traces : bromures, phosphates, ammonium, aluminium, arsenic, baryum, bore, lithium, manganèse, molybdène, plomb, rubidium, strontium, sélénium, vanadium, zinc, silice.

4) Analyses isotopiques : tritium (^{3}H), isotopes stables de la molécule d'eau ($\delta^{18}O$, $\delta^{2}H$), isotopes de l'uranium ($^{234}U/^{238}U$), isotopes du soufre ($\delta^{34}S$-$_{SO4}$) et de l'oxygène ($\delta^{18}O$-$_{SO4}$) des sulfates, isotopes du bore ($\delta^{11}B$), isotopes du strontium ($^{87}Sr/^{86}Sr$).

Les différentes méthodes d'analyses isotopiques sont décrites en annexe A et les résulats sont présentés en Annexe C.

II. 2. Les échantillons solides

Des échantillons solides des formations du Bassin nord aquitain ont été collectés afin d'apporter des indications complémentaires à la minéralisation des eaux de la « zone minéralisée ». En effet, pour mieux caractériser une eau, il est important de connaître les roches qu'elle a potentiellement lessivées. A cet effet, des échantillons de gypse à l'affleurement au nord-est de la zone d'étude ont été récoltés, mais aussi des échantillons de « cuttings » de forages, qui ont été réalisés en même temps que ce travail, sur le secteur de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».

2.1. Prélèvements d'échantillons de roches

Deux types d'échantillons de roches ont été analysés lors de cette thèse. Des échantillons pris à l'affleurement sur le site de l'ancienne mine » de gypse de Sainte Sabine-en-Born et de ses environs et des échantillons de « cuttings » pour des forages réalisés dans la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».

Echantillons de gypse et carbonates des formations Eocène –Oligocène de Sainte Sabine en Born

Le site de Sainte Sabine en Born est situé en bordure nord-est de la zone d'étude. Il correspond à une ancienne carrière de gypse datant de l'avant-guerre.

Des échantillons ont été récoltés à l'affleurement au sein d'argiles et de carbonates à différents niveaux stratigraphiques (Eocène supérieur - Oligocène).

Echantillons de « cuttings » de forage

Des échantillons de « cuttings » de 5 forages ont pu être collectés pour différents horizons allant de l'Oligocène au Crétacé supérieur. Ces échantillons de « cuttings » présentent une

incertitude beaucoup plus importante que les échantillons directement collectés à l'affleurement. En effet, la technique de foration en destructif à l'eau / à la boue bentonitique ne permet pas une remontée exacte des « cuttings » en fonction des horizons traversés. Cette technique peut aussi provoquer la dissolution des minéraux solubles contenus dans les « cuttings ». Le stockage des « cuttings » sur le site du forage, en fonction des conditions météorologiques (pluies, etc…) peut être également en partie responsable du lessivage de minéraux.

Les échantillons qui ont été analysés par la suite en DRX ont été choisi avec soin, afin qu'ils soient représentatifs de la formations traversée :

- validation suivant la coupe lithologique détaillée et stratigraphique,
- choix d'un échantillon, d'une taille suffisante pour les besoins de l'analyse et représentatif de la formation ciblée.

2.2. Les analyses minéralogiques (DRX - MEB-X-EDS)

Les analyses réalisées sur les échantillons de roches sont détaillées dans le chapitre III (§ III.2.2) et les méthodes d'analyses minéralogiques sont expliquées en Annexe A.

CHAPITRE III

GEOCHIMIE DES EAUX SOUTERRAINES DE LA « ZONE MINERALISEE DE L'ENTRE-DEUX-MERS »

1ERE PARTIE : DES DEPOTS EVAPORITIQUES A LA GEOCHIMIE DES EAUX SOUTERRAINES

2EME PARTIE : DES MINERAUX SOURCES EN FLUOR AUX CONCENTRATIONS EN FLUORURES ANALYSEES DANS LES EAUX SOUTERRAINES

3EME PARTIE : OUTILS ISOTOPIQUES APPLIQUES AUX EAUX SOUTERRAINES

1ERE PARTIE : DES DEPOTS EVAPORITIQUES A LA GEOCHIMIE DES EAUX SOUTERRAINES

SOMMAIRE

III. 1. Les évaporites et les eaux minéralisées 63
1.1. Les évaporites : généralités 63
1.2. Les évaporites : différents types de dépôts 67
1.3. Minéralisation des eaux drainant des évaporites 71
III. 2. Apports de la minéralogie des formations du Bassin nord aquitain 72
2.1. Données issues de la bibliographie 72
2.2. Nouvelles données minéralogiques 76
III. 3. Composition chimique des eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » 88
3.1. Les paramètres de terrain, mesures in situ 88
3.2. Distribution des éléments 89
3.3. Caractérisation géochimiques des eaux 91
3.4. Relation inter-éléments : corrélation des eaux prélevées 95
3.5. Diagrammes binaires en fonction des pôles silicates, évaporites et carbonates 107
3.6. Spéciation des eaux - Indice de saturation des eaux prélevées 111
III. 4. Modèle conceptuel de l'acquisition de la composition chimique des eaux 114
4.1. Définition du flux entrant dans le système 114
4.2. Modèle conceptuel de reconstitution de la chimie des eaux 115
4.3. Résultats de la modélisation 123
III. 5. Distribution spatialisée de la géochimie 128
III. 6. Conclusions majeures 129

Ce chapitre est consacré à la géochimie des eaux souterraines de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ». L'objectif est de comprendre pourquoi les eaux de l'aquifère Eocène inférieur à moyen peuvent avoir des concentrations en sulfates et fluorures aussi élevées, avec localement des concentrations dépassant la valeur-guide pour l'alimentation en eau potable (250 mg/l pour SO_4^{2-} et 1.5 mg/l pour F^-).

Avant d'examiner dans le détail les données géochimiques de la « zone minéralisée », le premier volet de ce chapitre est consacré aux sources possibles d'éléments pouvant expliquer les eaux minéralisées, en présentant des généralités sur les évaporites, mais aussi en étudiant la minéralogie des formations du Bassin nord aquitain. Puis, un fois ce bilan géologique et minéralogique effectué, la géochimie des eaux prélevées est examinée dans le détail et interprétée. La construction d'un modèle conceptuel de l'acquisition de la minéralisation des eaux est expliquée. Ce modèle, qui reproduit la géochimie des eaux, permet de mieux comprendre les processus géochimiques en jeu. Enfin, un point sur la distribution spatiale de la minéralisation en sulfates est exposé.

III. 1. Les évaporites et les eaux minéralisées

« Les évaporites constituent des dépôts d'origine exogène formés par précipitation. Elles font partie des roches sédimentaires. Ce type de dépôt, en plus de former d'importants gisements, permet aux scientifiques d'étudier l'évolution dans le temps et l'espace des contraintes hydrologiques de différents bassins sédimentaires, et par le fait même, la chimie des eaux les entourant » (Hardie et al., 2003).

« Selon leur origine, les évaporites peuvent être de deux types, marines ou non-marines. Les premières se forment en milieu marin ou continental alors que les secondes ne se trouvent qu'en contexte continental. Ces dernières sont aussi dîtes continentales dans la littérature scientifique, mais le terme non-marines est plus commun. Malgré tout, le mode de formation des deux types est semblable » (Jébrak et al., 2008).

Les évaporites non marines sont appelées sous le qualitatif de « continentales » dans ce manuscrit.

1.1. Les évaporites : généralités

Pour que les minéraux évaporitiques puissent se former, deux conditions sont nécessaires. L'environnement de dépôts doit être favorable, avec un climat aride qui permette l'évaporation, mais aussi des conditions de géomorphologie doivent être satisfaites. Le milieu

doit correspondre à un bassin de type fermé ou du moins restreint. De cette manière, la salinité de l'eau augmente et des phases minérales évaporitiques peuvent précipiter et sédimenter dans le bassin.

1. Les minéraux évaporitiques

Les phases minérales évaporitiques sont nombreuses et diffèrent en environnement marin ou continental. Les minéraux évaporitiques les plus courants qu'ils soient marins ou continentaux sont représentés ci-dessous (Tableau III - 1).

Évaporites marines		Évaporites non-marines	
halite	NaCl	halite	NaCl
sylvite	KCl	sylvite	KCl
carnalite	$KMgCl_3$, $6H_20$	anhydrite	$CaSO_4$
kaïnite	$KMgClSO_3$, $3H_20$	epsomite	$MgSO_4$, $7H_20$
anhydrite	$CaSO_4$	trona	$Na_2CO_3.NaHCO_3$, $2H_20$
gypse	$CaSO_4$, $2H_20$	mirabilite	Na_2SO_4, $10H_2O$
polyhalite	$K_2MgCa_2(SO_4)_4$, $2H_20$	thenardite	Na_2SO_4
bischofite	$MgCl_2$, $6H_20$	bloedite	$Na_2SO_4.MgSO_4$, $4H_20$
kieserite	$MgSO_4$, H_20	gaylussite	$Na_2CO_3.CaCO_3$, $5H_20$
		glauberite	$CaSO_4.Na_2SO_4$

Tableau III - 1 : Les différentes espèces minérales des dépôts évaporitiques marins et continentaux (Cojan, 2006).

2. Le processus d'évaporation

En règle générale, une phase minérale peut précipiter quand son indice de saturation devient positif. Les minéraux évaporitiques se forment dans un ordre précis. Dans l'eau, en fonction de son origine (eau de mer, eau continentale, eau de pluie, eau souterraine) mais aussi de la température, les solutions évoluent lors de l'évaporation, atteignent progressivement l'équilibre et la saturation vis-à-vis des phases minérales qui précipitent dans un ordre précis.

De plus, ces conditions d'évaporation diffèrent suivant le contexte géologique, si on se situe par exemple dans un bassin fermé, ou dans un bassin à seuil. De plus, des gisements anciens d'évaporites peuvent très bien être redissous, et être repris lors d'une nouvelle phase d'évaporation.

« Le maintien des conditions évaporitiques nécessite un climat aride et un certain isolement, total ou partiel, du bassin par rapport à l'océan. Cet isolement peut résulter de barrières tectoniques, volcaniques, sableuses ou récifales » (Jébrak et al., 2008).

La séquence de cristallisation type des évaporites a été largement étudiée. Suivant le flux entrant, à savoir de l'eau continentale, de l'eau de mer, ou un mélange des deux, les espèces minérales qui vont cristalliser vont être semblables mais pas identiques. Certains minéraux

peuvent tout à fait être remplacés par d'autres. Néanmoins, dans une séquence type d'évaporation, les minéraux précipitent généralement dans l'ordre suivant : anhydrite et/ou gypse, halite et sylvite et autres sels de magnésium (Figure III - 1).

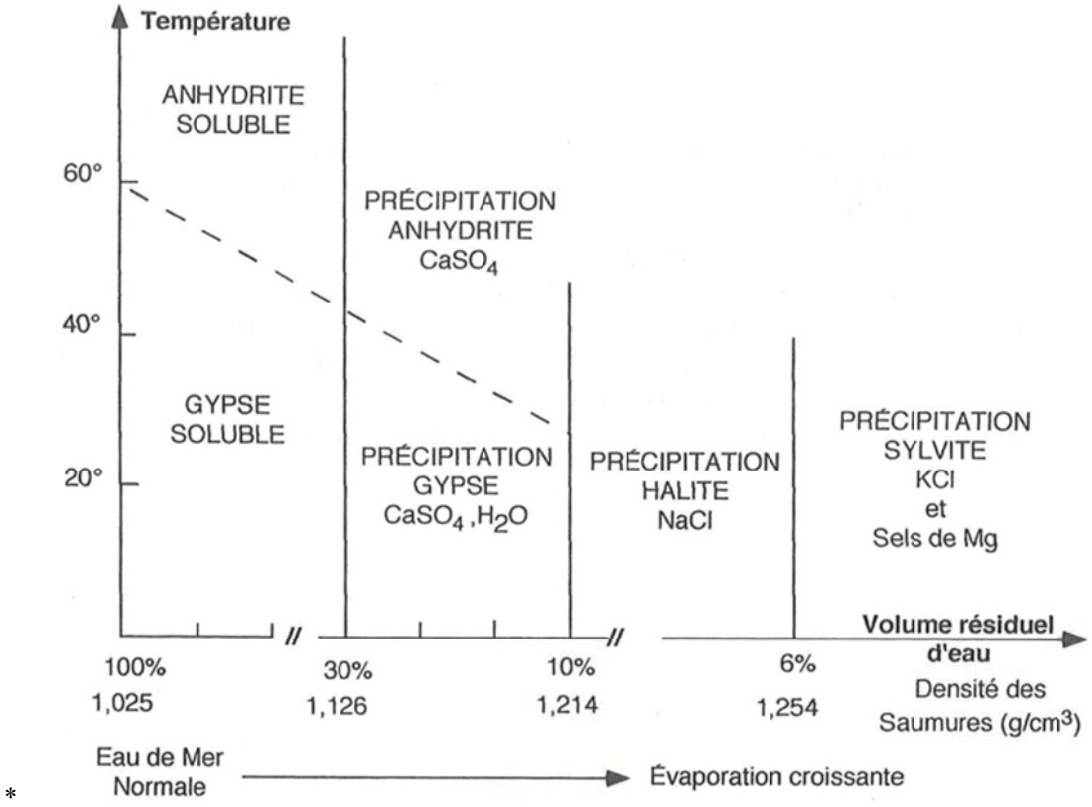


Figure III - 1 : Domaine de précipitation des différents minéraux évaporitiques marins en fonction de la température et du degré d'évaporation. (Pomeral et al., 2000)

3. Formation des évaporites marines et continentales

Les dépôts des formations évaporitiques, marines ou continentales, peuvent se former sur de très grandes étendues avec des puissances très importantes, le terme de gisement est alors fréquemment employé.

Ces gisements souvent stratiformes sont en fait constitués d'alternance des dépôts détritiques sous forme de séquence reproductible. A la base, vont se former les carbonates, comme l'aragonite, la dolomite ou l'ankérite, puis le gypse/anhydrite, la halite, surmontés en fin de séquence par la sylvite et des sels magnésiens ou potassiques. Ces dépôts sont variables dans l'espace. En effet, il ne faut pas perdre de vue que ces dépôts sont aussi directement liés à l'environnement et des différents apports continus ou pas. Les formes dites «d'œil » ou de « gouttes » sont respectivement usitées pour décrire les bassins fermés, sans apport marin ou des bassins type bassin à seuil, avec des apports intermittents d'eau de mer. La réalité est

souvent plus complexe, l'extension et la nature des évaporites varient horizontalement et verticalement

4. Origine des eaux qui vont former les évaporites : différentes lignées d'évaporites continentales

Différentes lignées d'évaporation sont à prendre en compte. Elles dépendent directement de la composition d'origine des eaux. En effet, l'eau de mer est naturellement salée à 35‰. Par contre, pour la composition de l'eau continentale, la composition varie en fonction du type de faciès lessivé. Meybeck (1986) et Gaillardet et al. (1999) ont notamment travaillé sur la qualification des différents types d'eau résultant du drainage de différentes roches, comme les roches sédimentaires, volcaniques, métamorphiques. Les différentes lignées de précipitations à prendre en compte peuvent être variables suivant le contexte géologique, la qualité de l'eau entrant dans le système évaporitique, mais aussi les variations climatiques. En Figure III - 2 sont reprises différentes lignées de précipitations, dans un contexte de lac temporaire, où l'origine de l'eau est continentale.

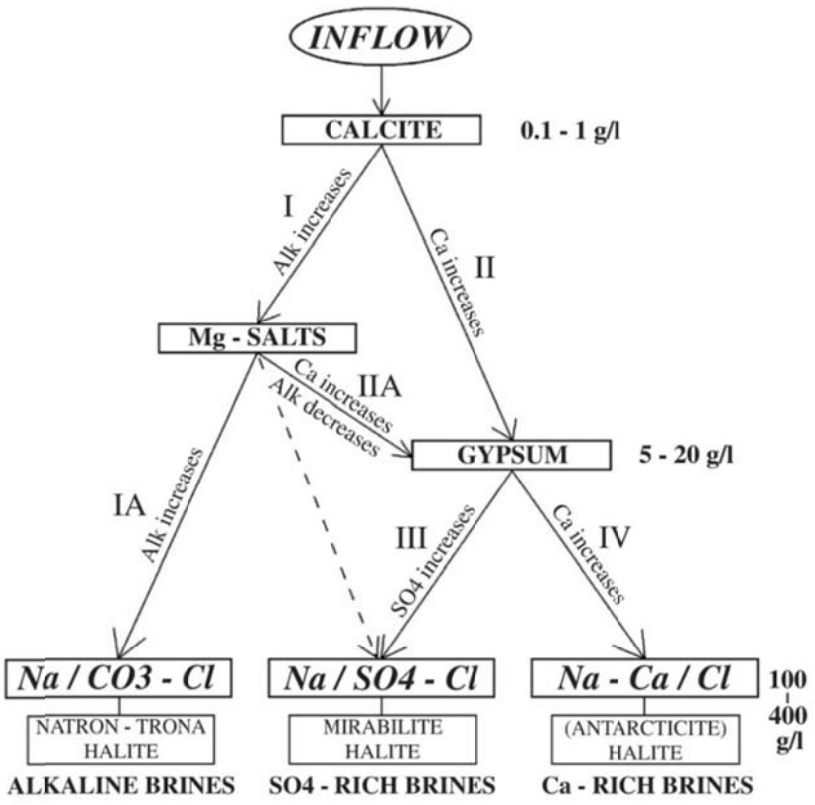


Figure III - 2 : Les différentes lignées de précipitations dans les lacs en fonction de la qualité chimiques des eaux affluentes (d'après Eugster et Hardie, 1978, modifié par Risacher, 2003).

1.2. Les évaporites : différents types de formations

1. Exemple d'évaporites marines : le diapir de sel

Pour illustrer une formation type d'évaporites marines, les exemples connus dans le Bassin aquitain sont les diapirs de sel du Bassin sud aquitain.

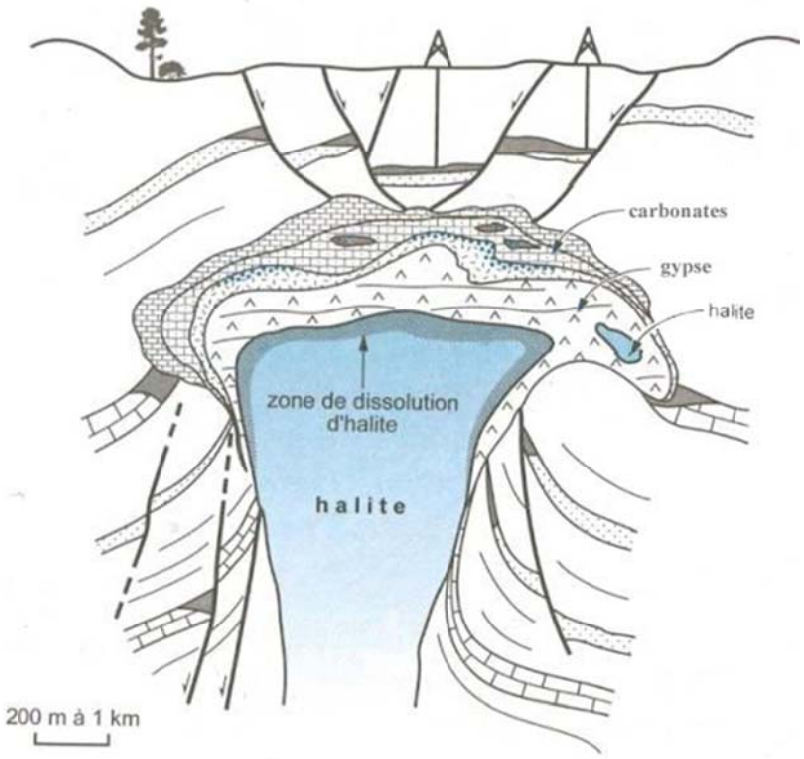


Figure III - 3 : Diapir de sel (Jébrak et al., 2008).

Ces diapirs résultent de la remontée lors de l'orogénèse pyrénéenne de couches de sels déposées au Trias et au Lias. Ce phénomène est appelé diapirisme ou halocinèse. La forme en dôme est caractéristique. Ils sont présents à l'affleurement dans le sud du bassin par érosion successive des couches supérieures. Ils sont composés des évaporites du Trias et Lias, constituées exclusivement d'halite (NaCl). Le sommet du dôme est appelé cap rock. Cette séquence au sommet est composée successivement d'une couche de carbonates, d'une couche de gypse et d'une couche d'anhydrite. La structure d'un diapir de sel est présentée sur la Figure III - 3.

2. Exemples d'évaporites continentales

La différence principale entre les évaporites marines et les évaporites continentales est la nature des eaux d'origine. Qu'elles soient constituées d'eaux superficielles ou d'eaux souterraines, elles drainent les roches encaissantes qui sont aussi parfois composées

d'anciennes évaporites, d'où la grande variabilité minéralogique des évaporites continentales. (Jébrak et al., 2008 ; Boggs, 2009). En général, les évaporites continentales contiennent moins de halite que les évaporites marines (Jébrak et al., 2008). Par contre, elles comportent un grand nombre de minéraux différents suivant le contexte propre de chaque dépôt salifère.

Prenons l'exemple des lacs temporaires, qui peuvent aussi suivant le contexte être appelés « sebkha ». Ils correspondent également au modèle de Coorong (Rosen et al., 1988 ; Warren J.K., 1990).

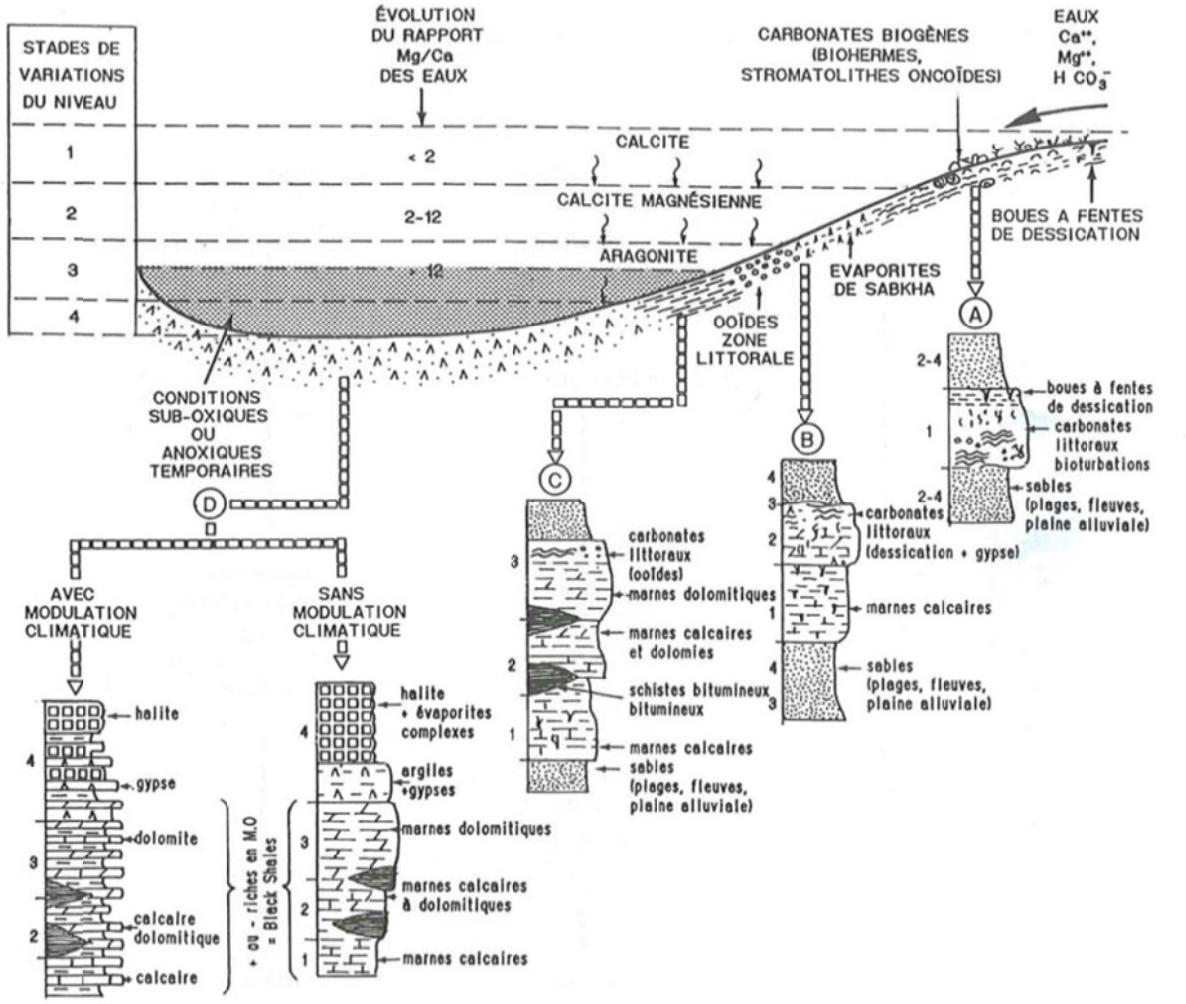


Figure III - 4 : Evolution schématique de la sédimentation dans un lac carbonaté fermé lors de l'augmentation de la concentration ionique (d'après Einsele, 1992 ; modifié Cojan et al., 2006).

Des études ont montré des différences dans la répartition des différents minéraux évaporitiques en fonction par exemple du rapport Mg/Ca dans les eaux (Figure III - 4) au fur et à mesure du processus d'évaporation. Au début précipitent la calcite, la calcite

magnésienne, puis la dolomite, elles sont suivies du gypse et de la halite (Einsele, 1992 ; Cojan et al, 2006), ainsi que suivant les contextes de sels magnésiens et potassiques. Les variations de faciès latérales (et verticales) sont importantes (Figures III - 4 et 5).

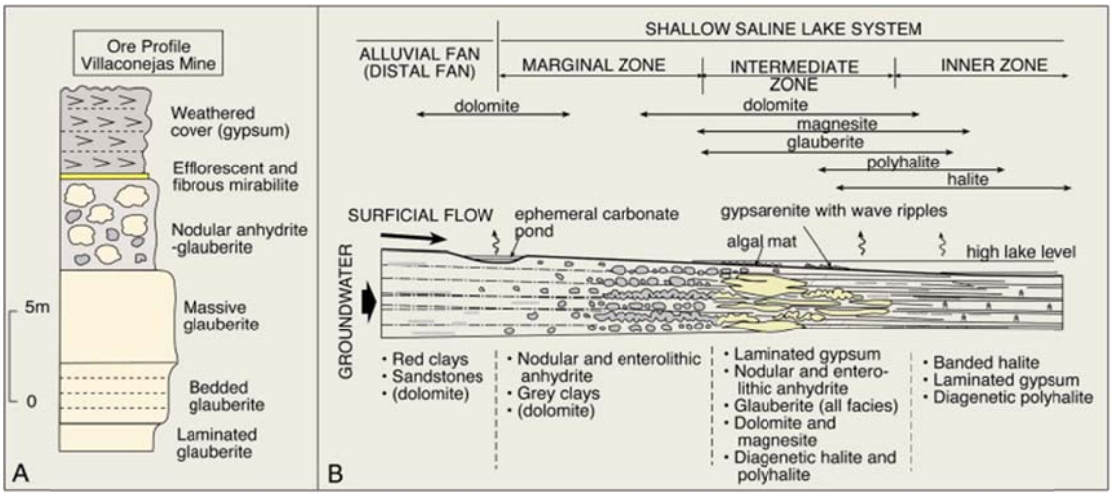


Figure III - 5 : Variation latérale de faciès d'un dépôt évaporitique du Miocène. A) Profil dans la mine de Villaconejas, Espagne. B) Modèle sédimentologique des dépôts évaporitiques (d'après Salvany et al., 1997 ; Warren, 2009).

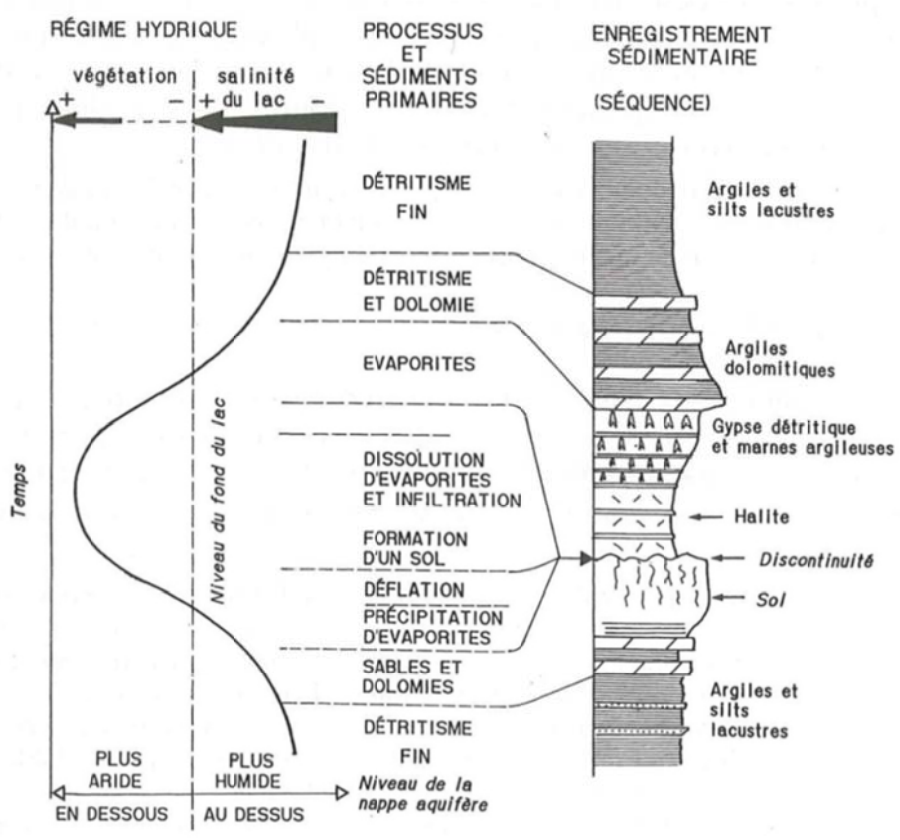


Figure III - 6 : Interactions entre les fluctuations du niveau de la nappe, les processus et dépôts sédimentaires dans un lac temporaire (Bowler, 1986, Cojan et al., 2006).

De tels phénomènes peuvent être dus par exemple à des fluctuations du niveau de la nappe (Figure III - 6), mais aussi à des cas plus complexes avec le lessivage des formations contenant des évaporites par des eaux plus récentes, comme par exemple pour le gypse de l'Eocène du Bassin Parisien, une coupe (Figure III - 7) resitue le dépôt compris dans un ensemble marneux.

Concernant le Bassin Parisien, il est intéressant de noter que d'importants dépôts de gypse ont eu lieu au Cénozoïque, notamment à l'Eocène. Il existe du gypse du Lutétien (Eocène moyen), mais aussi des couches de gypses sont présentes au sein du Bartonien (Eocène moyen) et du Priabonien (Eocène supérieur). Le gypse du Bassin Parisien est plus connu, car en plus d'être exploités industriellement, ces gisements ont été étudiés dès le 19ème siècle, notamment en minéralogie et en paléontologie (Rouchy et al., 2006).

Le fait de trouver dans le Bassin Parisien, bassin sédimentaire proche du Bassin aquitain, pour l'Eocène moyen, des dépôts de gypse importants, nous permet d'émettre une hypothèse sur des dépôts éventuels de gypse dans le Bassin aquitain, à la même époque, si bien sûr les conditions de paléogéographie le permettaient.

De plus, il est intéressant de noter que la lithologie la plus fréquemment rencontrée pour les dépôts d'évaporites continentales est constituée de sables et grès (Jébrak et Marcoux, 2008).

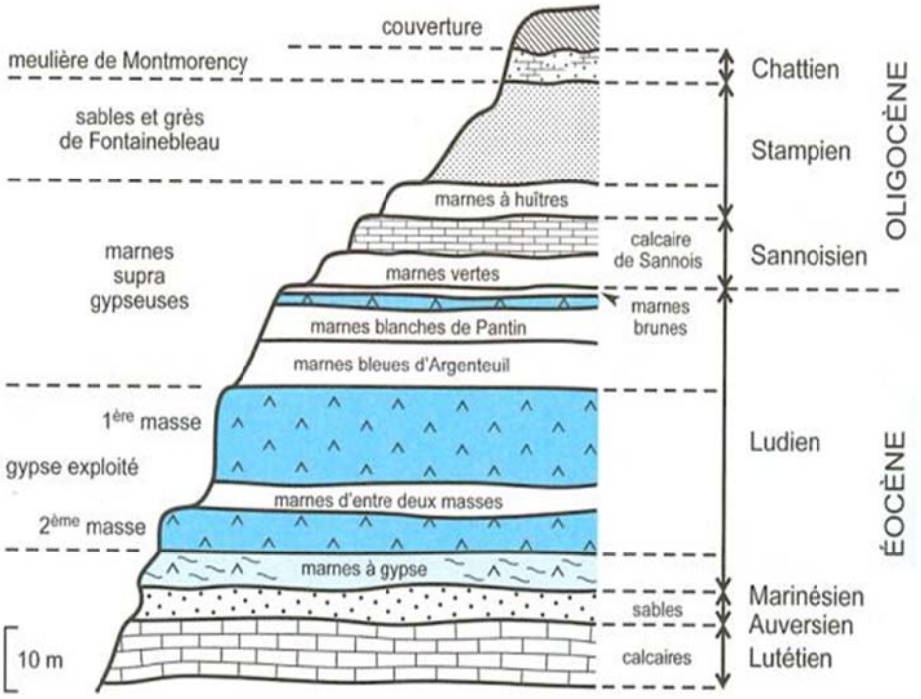
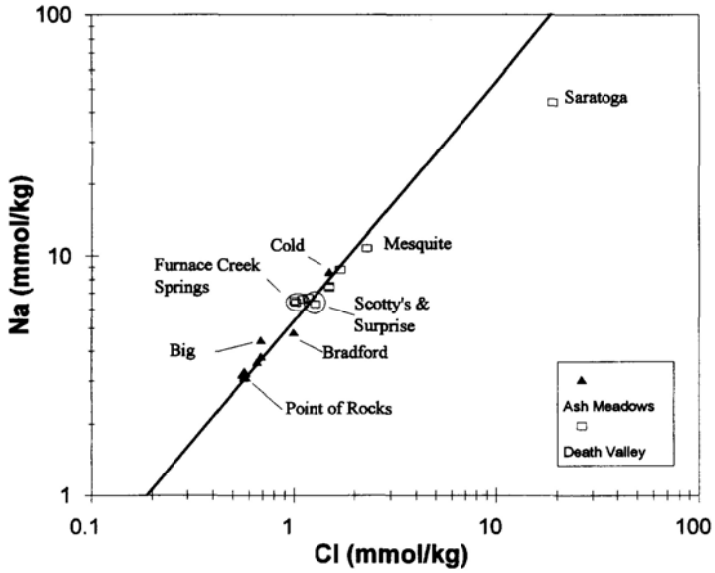


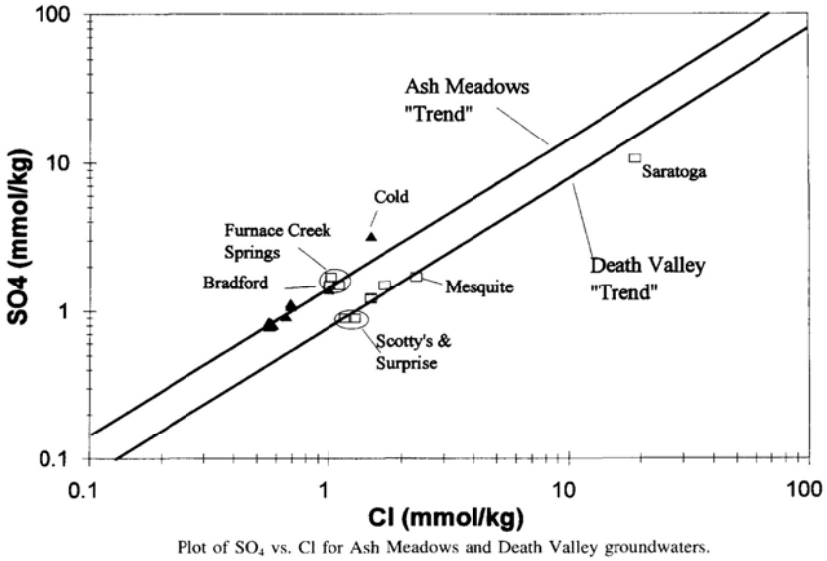
Figure III - 7 : Évaporites du Bassin de Paris (Jébrak et Marcoux, 2008).

1.3. Minéralisation des eaux drainant des évaporites

La bibliographie donne de nombreux exemples d'eaux drainant des évaporites marines et/ou continentales. Néanmoins, compte tenu de la grande variabilité de nature minéralogique des évaporites continentales, il n'est pas possible de décrire l'ensemble des eaux de drainage des évaporites. De plus, la halite étant beaucoup plus soluble que le gypse, très peu de halite drainée suffit pour donner à une eau une signature en NaCl typique. Meybeck (1986) a analysé des eaux superficielles drainant deux types d'évaporites, constituées pour l'une de marnes à gypse et halite et pour l'autre de marnes à gypse. Ces deux eaux ont une chimie très différente.



Plot of the Na vs. Cl concentrations of the Ash Meadows and Death Valley groundwaters. The majority of the samples plot along a conservative mixing line with a slope of unity.



Plot of SO_4 vs. Cl for Ash Meadows and Death Valley groundwaters.
Groundwaters plot along separate conservative mixing (evaporation) lines with slopes of unity.

Figure III - 8 : Corrélation Na^+ vs. Cl^- et SO_4^{2-} vs. Cl^- (Hodge et al., 1996).

Néanmoins, des travaux comme ceux de Hodge et al. (1996) montrent une corrélation entre Na^+ et Cl^- importante due à l'influence directe de la dissolution de halite, mais aussi une corrélation entre SO_4^{2-} et Cl^- dû aux apports de sulfates provenant de la dissolution de gypse conjointement à la dissolution de halite (Figure III - 8).

III. 2. Apports de la minéralogie des formations du Bassin nord aquitain

2.1. Données issues de la bibliographie

Les données minéralogiques des formations du Bassin nord aquitain ont notamment été étudiées dans les années 1960-70 par Klingebiel (1961, 1967), Klingebiel et al., (1962, 1964, 1966), Lalanne de Haut et al. (1962), Reichiniac (1962, 1964), Veillon (1958, 1962), Veillon et al. (1955, 1956, 1959, 1961, 1964), Vigneaux (1964, 1975) et Vigneaux et al. (1956). De nombreux écrits illustrent leurs travaux. Puis, dans les années 1980-90, Dubreuilh (1987), Dubreuilh et al. (1983), Capedeville (1987) et Platel (1987) ont étudiés les formations du Tertiaire et du Crétacé du Bassin nord aquitain. Plus récemment, Morabito (1999) a publié ses travaux sur le site de Ste Sabine, en bordure est de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers », où du gypse a été exploité avant la seconde guerre mondiale. Peu d'études récentes traitent de la minéralogie des formations du Tertiaire du Bassin aquitain.

Les minéraux cités en bibliographie pour les formations du Tertiaire sont nombreux. Ils comprennent bien sûr les minéraux des carbonates (calcite, dolomite), les feldspaths, les micas (biotite, muscovite), les différents types d'argiles (kaolinite, illite, montmorillonite, chlorite, interstratifié), les minéraux lourds (andalousite, disthène, grenat, staurotide, tourmaline, zircon, rutile), les minéraux évaporitiques (gypse, anhydrite, halite), la barytine, le fer sous forme de sidérite et de pyrite.

Dans ce contexte de bassin sédimentaire, les carbonates ont été abondamment décrits. Les minéraux tels que la calcite, la dolomite, la calcite magnésienne sont présents dans les formations tertiaires de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».

D'un point de vue sédimentologique, les argiles ont été aussi bien étudiées, ce qui a amené une meilleure compréhension de la paléogéographie du Crétacé supérieur jusqu'au Quaternaire. La kaolinite, plus importante dans les formations détritiques de l'Eocène inférieur, semble issue de la présence de latérites sur le continent.

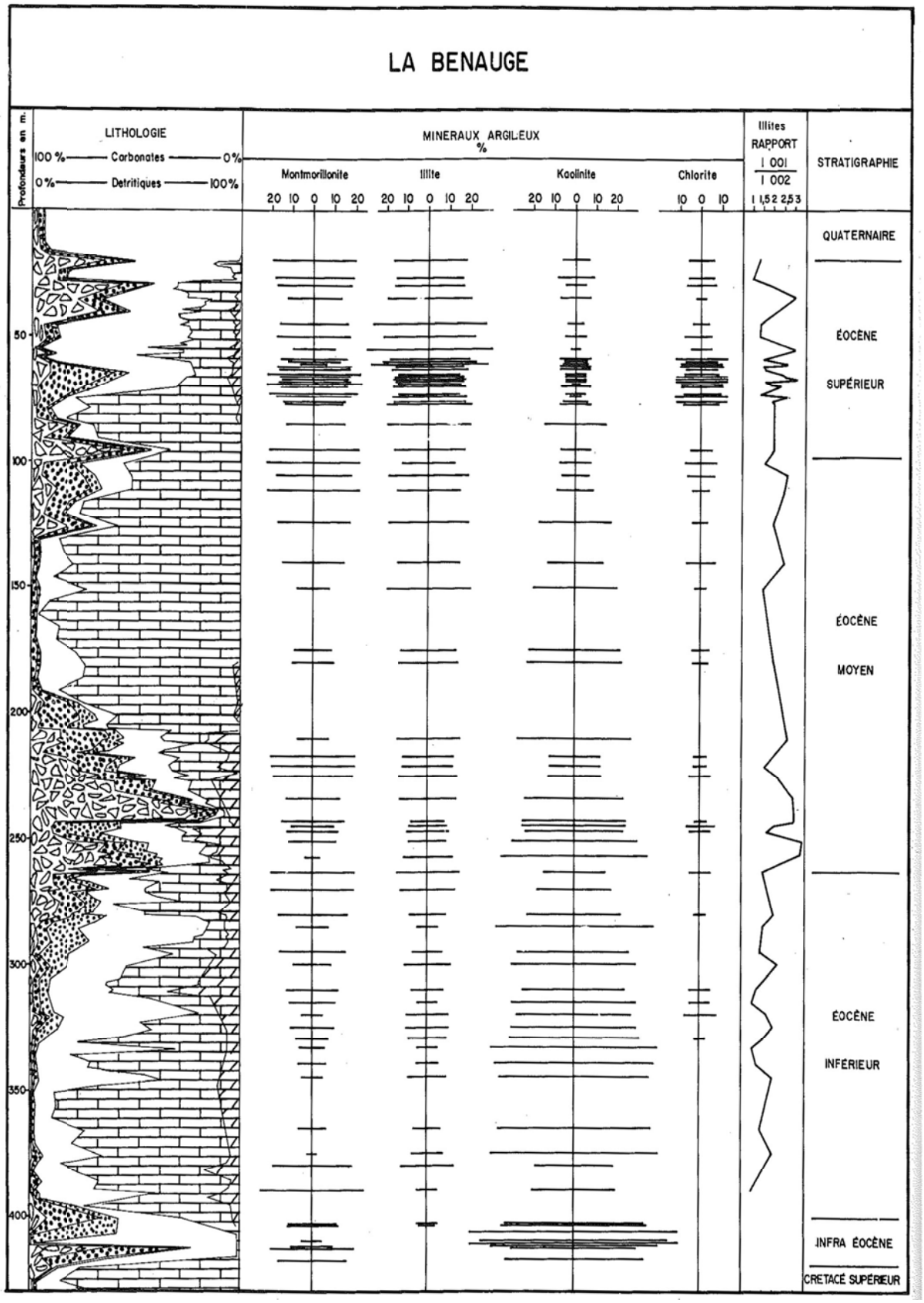


Figure III - 9 : Coupe litho-stratigraphie du forage EMZM15 (Bordeaux – La Benauge) et nature des minéraux argileux (Klingebiel, 1967).

L'importance de la kaolinite a par la suite, à l'Eocène moyen, tendance à diminuer, elle est remplacée par de l'illite puis par la montmorillonite, ce qui montre localement la mise en place d'une transgression et le passage à un régime lagunaire de fin de cycle (Figure III - 9).
De plus, les apports terrigènes en provenance du Massif Central ont été plus ou moins importants suivant les secteurs du Bassin nord aquitain. Ils ont eu lieu de l'Eocène inférieur à l'Eocène supérieur (Klingebiel et Pons, 1962).
La barytine a été identifiée par Klingebiel (1967), notamment dans les formations de l'Eocène inférieur basal des forages de Bordeaux et de Bassens (Figure III - 10). Elle est présente dans les formations de l'Eocène.

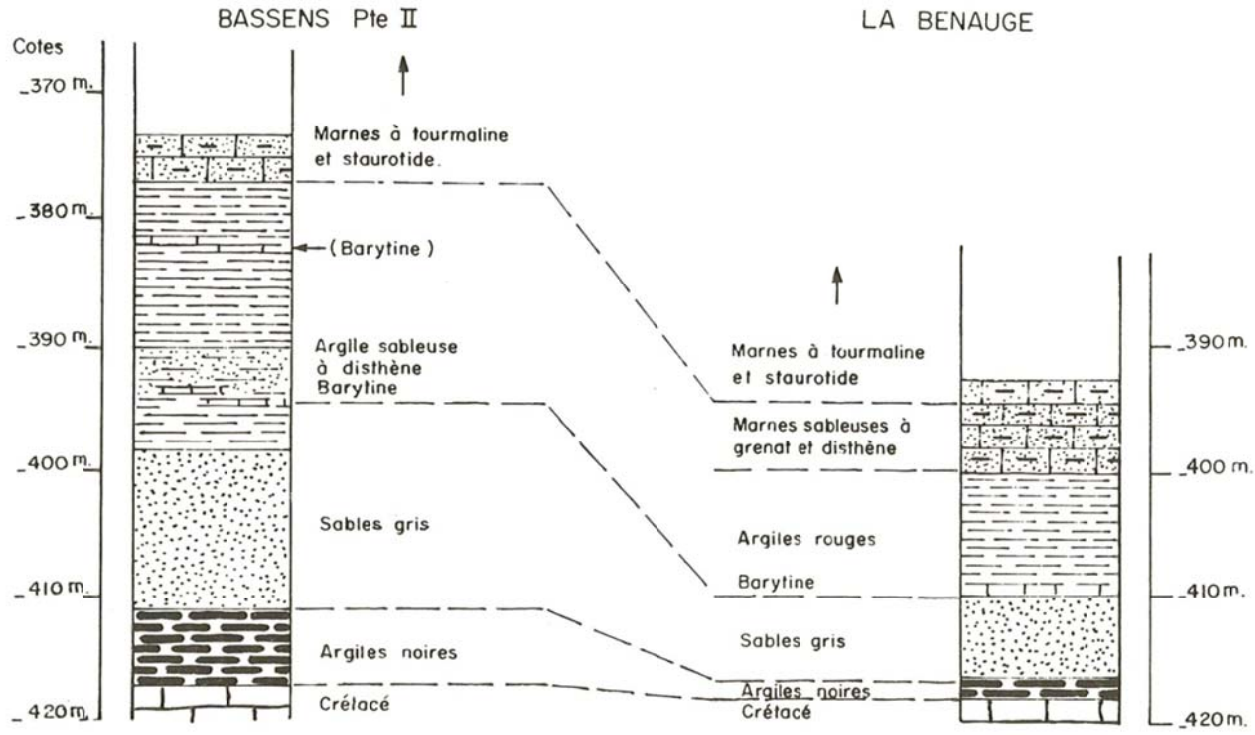
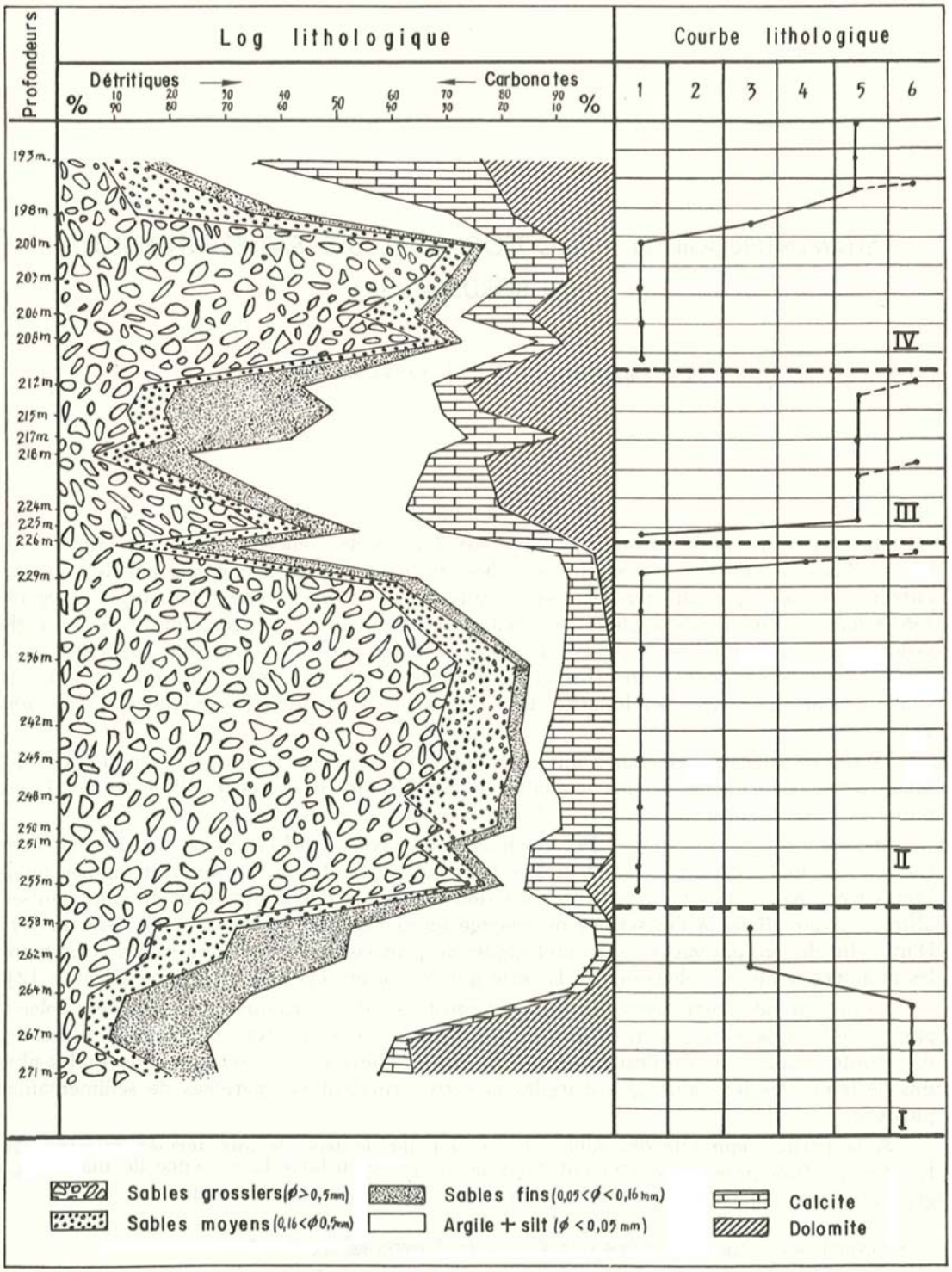


Figure III - 10 : Comparaison lithostratigraphique des formations de l'Eocène inférieur basal à Bassens et à Bordeaux (EMZM15), présence de barytine (Klingebiel, 1967).

Le gypse est connu dans le Bassin nord aquitain, comme par exemple sur le site de Ste Sabine, notamment d'après une étude de Morabito (1999) et les travaux antérieurs de Dubreuilh et al (1983), Dubreuilh (1987), Capdevile (1987). De plus, d'après Capdeville et Dubreuilh, le gypse a été trouvé dans les formations molassiques, comme les Molasses du Fronsadais. Mais le gypse a aussi été mis en évidence dans les Sables « inférieurs » du Bordelais par Klingebiel et Lalanne de Haut (1962).



1 – Sables grossiers
2 – Sables
3 – Sables argileux
4 – Argiles sableuses
5 – Mollasses ou sables calcaires ou calcaires sableux
6 – Faciès marno-dolomitique contenant éventuellement des évaporites

Figure III - 11 : Forage de Bassens, Sables « inférieurs » du Bordelais, Eocène inférieur à moyen, séquence lithologiques (Klingebiel et Lalanne de Haut, 1962).

La présence de minéraux dits « pré-évaporitiques » ou évaporitiques dans les séquences litho-stratigraphiques de l'Eocène a également été clairement mis en lumière par les travaux de Klingebiel et al. (1962, 1967), comme le montrent par exemple pour les Sables « inférieurs » du Bordelais du forage de Bassens (Figure III - 11) les résultats de Klingebiel et Lalanne de Haut (1962).

La halite, connue au Trias et au Lias, puis sous forme de diapir de sel pour le Bassin sud aquitain, n'a pas été citée dans les minéraux reconnus pour le Bassin nord aquitain. Cependant, le fait de ne pas être *a priori* cité ne veut pas forcément dire qu'elle n'existe pas, mais peut-être simplement qu'elle n'a peut-être pas été recherchée.

Cette explication sur le fait de ne pas être citée dans les cortèges minéralogiques du Bassin nord aquitain est aussi valable pour la fluorine. En effet, les centres d'intérêts à l'époque étaient autres, et l'absence de citation n'est pas une preuve de son absence dans les formations, mais juste le fait qu'à l'époque elle n'était pas recherchée.

2.2. Nouvelles données minéralogiques

Afin de mieux comprendre l'origine de la minéralisation des eaux de l'Entre-Deux-Mers, et compte tenu des connaissances avant ce travail de thèse, de nouvelles données de la minéralogie des formations du Tertiaire et du Crétacé supérieur du Bassin nord aquitain ont été recherchées.

Il aurait été certainement plus qu'intéressant de pouvoir disposer d'un forage carotté recoupant l'intégralité des formations tertiaires et du toit du Crétacé supérieur. Ne disposant pas d'un tel ouvrage, la recherche d'échantillons des formations géologiques s'est tournée vers les forages réalisés en destructif de façon synchrone à ces travaux de doctorat. Les forages à l'Eocène dans le secteur d'étude sont principalement des forages réalisés pour l'alimentation en eau potable, et les cuttings, qui servent notamment à l'établissement de la coupe géologique, sont généralement jetés après la réalisation de cette dernière. C'est pourquoi le fait de pouvoir disposer d'échantillons à différentes horizons litho-stratigraphiques, sous forme de cuttings est déjà très satisfaisant. Ces échantillons ont pu être récoltés grâce notamment aux différents syndicats d'alimentation en eau potable, aux sociétés de forage, aux différents acteurs locaux.

De plus, compte tenu des indications des thèses de Dubreuilh (1987) et Capdeville (1987), de la notice de la carte géologique de Belvès (Dubreuilh et al, 1983) mais surtout d'échanges avec J.P. Platel, il a été possible de collecter des échantillons de gypse à l'affleurement, correspondant à la limite Eocène-Oligocène, et ce à proximité du secteur d'étude.

Les échantillons de cuttings sont présentés dans un premier temps, les échantillons prélevés à l'affleurement sur la commune de Ste Sabine-en-Born viennent dans un second temps.

1. Les échantillons de cuttings de forages et de gypse à l'affleurement

Des cuttings ont pu être récupérés sur 4 forages de la zone d'étude réalisés entre fin 2009 et fin 2011. Ces forages recoupent les formations de l'Oligocène au Crétacé supérieur. Ces forages ont été labellisés en fonction de l'aquifère capté : CRZM pour les eaux du Crétacé supérieur, EMZM pour les eaux de l'Eocène moyen, et OLZM pour les eaux de l'Oligocène. Les échantillons prélevés prennent en compte différents horizons litho-stratigraphiques de chaque ouvrage. La localisation des 4 ouvrages par rapport à la zone d'étude est présentée sur la Figure III - 12.

De plus, la Figure III - 14 et la Figure III - 13 permettent de prendre en compte les corrélations stratigraphiques entre les ouvrages et le site de Ste Sabine, mais aussi le nombre d'échantillons en fonction des horizons litho-stratigraphiques.

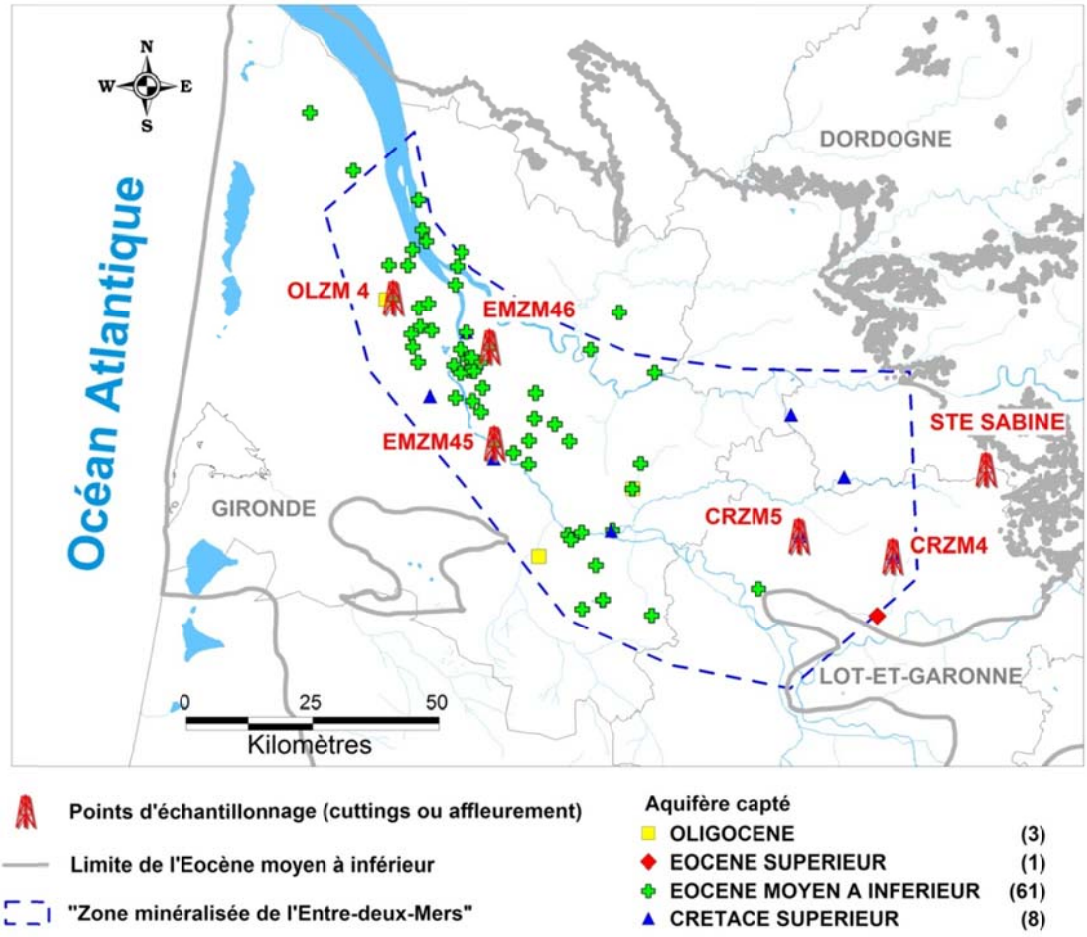


Figure III - 12 : Localisation des différents sites d'échantillonnage (cuttings de forage, échantillons à l'affleurement) pour analyses minéralogiques.

HORIZONS PRELEVES	OLIGOCENE	EOCENE SUPERIEUR	EOCENE MOYEN	EOCENE INFERIEUR	CRETACE SUPERIEUR
FORAGE / SITE	OLZM4 *STE SABINE*	CRZM5 CRZM4 EMZM45 EMZM46 OLZM4 *STE SABINE*	EMZM45 EMZM46 CRZM4 CRZM5	EMZM45 EMZM46 CRZM4 CRZM5	CRZM4 CRZM5
NOMBRE TOTAL D'ECHANTILLONS	5	16	13	5	2

Figure III - 13 : Récapitulatif des analyses en DRX réalisées.

Qualité des analyses issues de cuttings

Les forages pris en compte pour cette approche minéralogique ont été effectués en destructif (rotary à la boue, à l'air), les échantillons des formations remontés sont donc des cuttings.
Contrairement aux carottes de forages qui reconstituent bien le sous-sol, les cuttings donnent une représentation du sous-sol plus incertaine. En effet, les cuttings ne représentent pas avec certitude une profondeur, leur remontée n'est pas aussi précise qu'une carotte. De plus, lors de la foration, des boues de forage ont été utilisées. L'incertitude sur la contamination éventuelle des échantillons par la boue de forage est d'autant plus grande que l'échantillon est meuble. Autrement dit, un échantillon de calcaire dur aura beaucoup moins de risque d'être contaminé par de la boue de forage qu'une marne ou une argile. Pour l'ensemble des forages, les boues de forage utilisées ont été prises en compte. Pour 4 forages (EMZM45, EMZM46, CRZM4 et CRZM5) les boues étaient des boues bentonitiques (Bentonite GELCLAY HR SP, GELCLAY R90), pour le forage d'OLZM4, la foration a été réalisée au rotary à l'air.
De plus, une attention particulière a été portée dans le choix des échantillons à broyer pour passage en DRX, afin de minimiser la contamination due aux boues de forage. Les échantillons n'ont pas été lavés à l'eau, de façon à éviter les pertes de fines.

1. Phases minérales des échantillons de « cuttings »: Résultats DRX

Les résultats de l'ensemble des échantillons analysés en diffraction de rayon X sont présentés de façon synthétique Figure III - 15. Les phases minérales identifiées ont été indiquées en fonction de leur fréquence par étage géologique. Le quartz, minéral ubiquiste, se retrouve quasiment dans l'ensemble des échantillons. Puis, suivent les phases carbonatées, comme la calcite, la calcite magnésienne, la dolomite, l'ankérite. Les feldspaths potassiques tels que le microcline, l'orthose, et la sanidine reviennent aussi fréquemment dans les échantillons ; ce qui est aussi le cas de la muscovite, très abondante dans certaines formations. Les argiles ont aussi été identifiées, comme la kaolinite, l'illite et la montmorillonite.

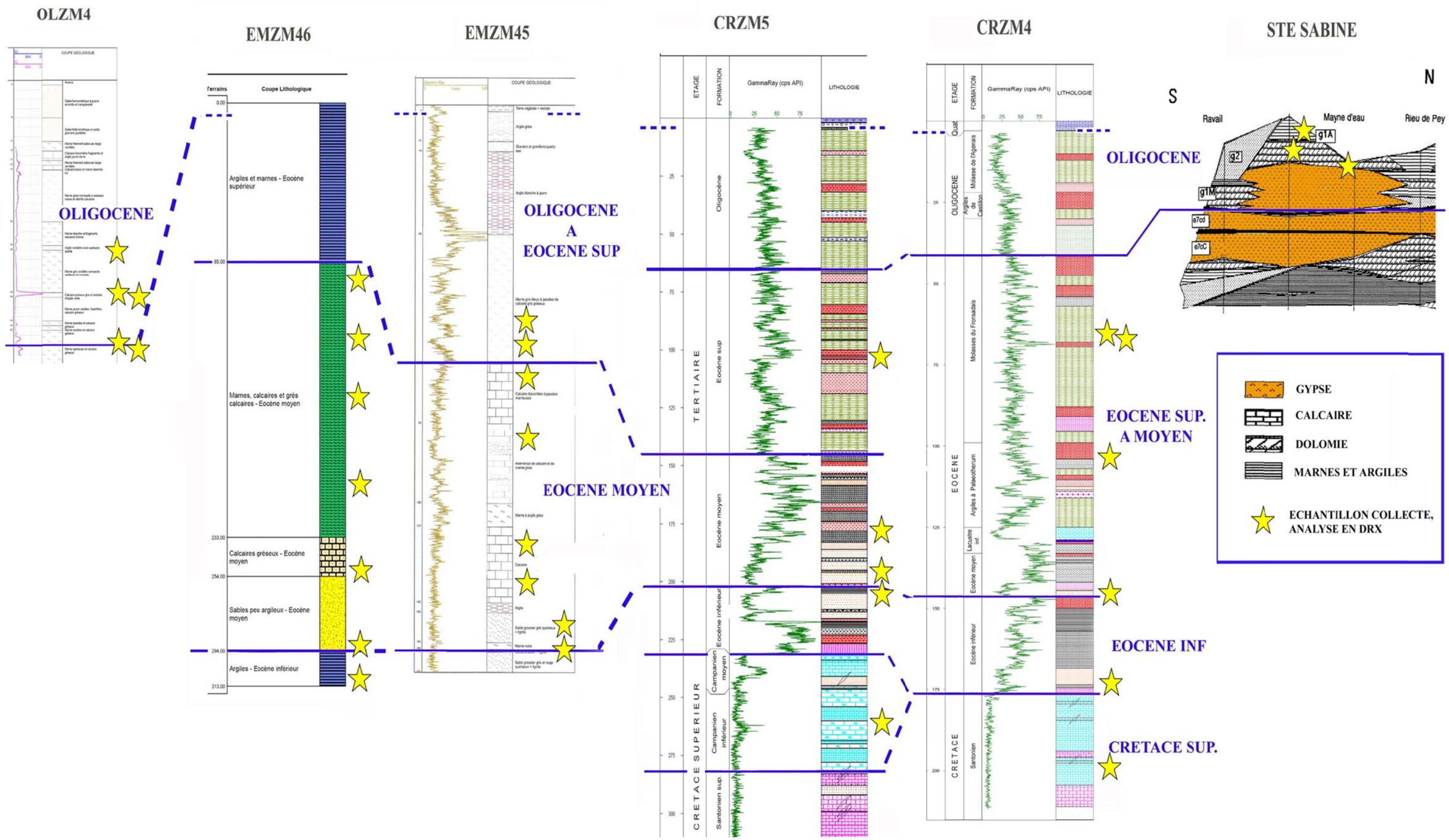


Figure III - 14 : Corrélation stratigraphique entre les échantillons minéralogiques issus de forages et de l'affleurement de gypse.

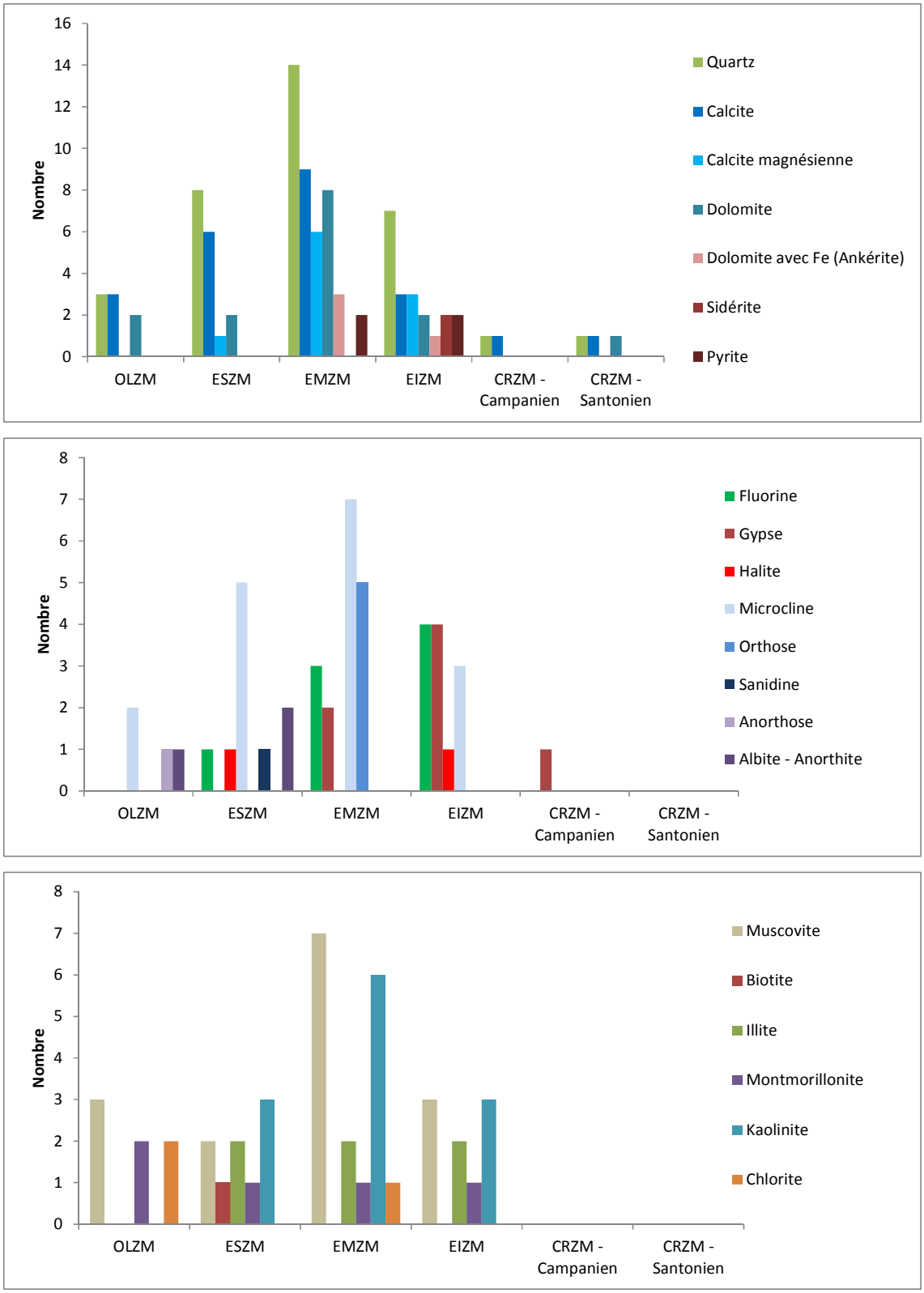


Figure III - 15 : Phases minérales reconnues en DRX dans les échantillons de cuttings de forages du Bassin nord aquitain (en fonction du nombre d'échantillons).

Il faut noter qu'en DRX, la distinction entre la muscovite et l'illite est difficile à faire compte-tenu de leur structure proche, comme l'explique le schéma d'évolution des feldspaths, micas et argiles (Figure III - 16).

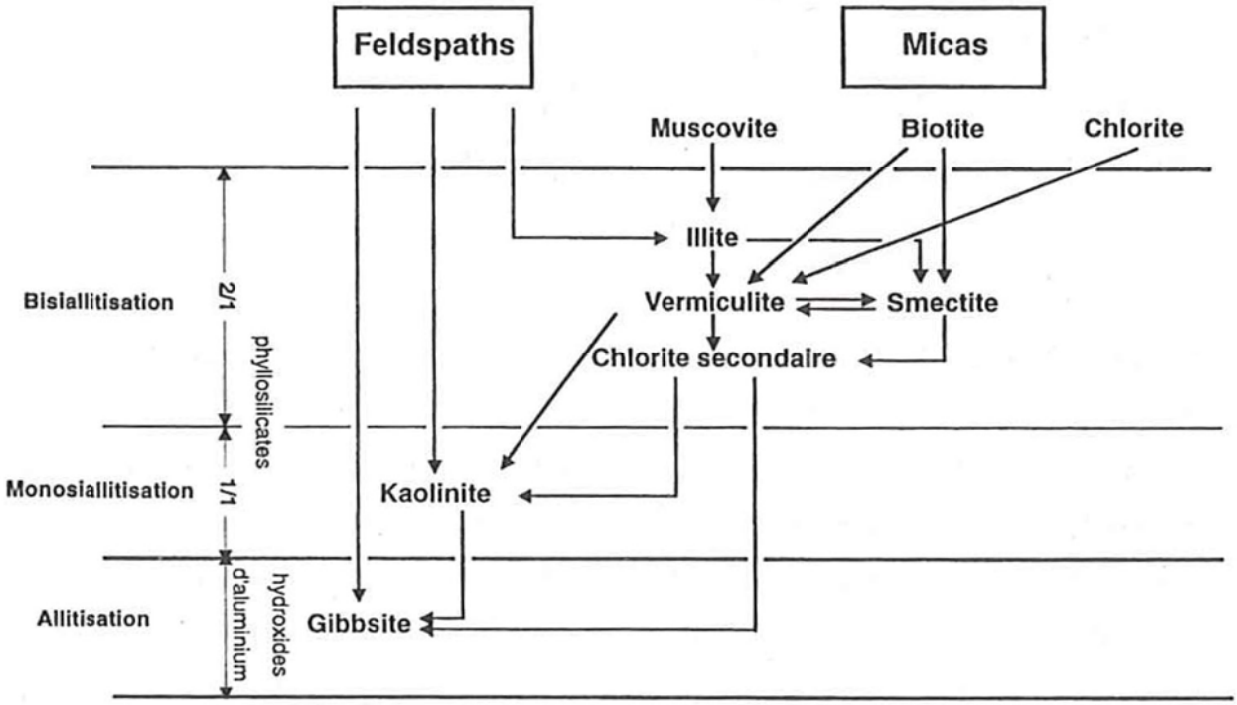


Figure III - 16 : Schéma d'évolution des feldspaths, micas et argiles au cours des différents stades d'hydrolyse (Cojan et al, 2006).

Pour les minéraux riches en sulfates et en fluorures, il apparaît sur la Figure III - 15 que leur répartition diffère. Du gypse a été identifié dans des échantillons de cuttings de marnes et/ou d'argiles de l'Eocène moyen, de l'Eocène inférieur et aussi du toit du Campanien. Il apparaît aussi que de la dolomite et de la calcite magnésienne sont associées à la présence de gypse. De la fluorine a été identifiée dans des marnes et/ou argiles de l'Eocène supérieur à l'Eocène inférieur. Les minéraux riches en fer, sidérite, pyrite et ankérite, ont été identifiés pour l'Eocène inférieur et moyen.

Les formations de l'Eocène inférieur à moyen contiennent bien à la fois de la fluorine et et du gypse. Nous pouvons aussi constater que de l'halite a été identifiée sur un seul échantillon de l'Eocène inférieur.

De plus, les minéraux argileux identifiés dans les « cuttings » sont en accord avec les travaux de Klingebiel et al. (1962, 1964). Ils illustrent les différentes phases d'altération et de

transport des formations du Massif Central du Crétacé supérieur au Tertiaire pour composer les formations du Bassin nord aquitain.

Prenons par exemple, le spectre interprété de Diffraction de Rayon X (poudre) du forage EMZM46, à l'horizon de l'Eocène moyen des marnes grises (Figure III - 17). Les phases minérales reconnues sont le quartz alpha, la calcite, la dolomite, les micas sous forme de muscovite, peut être aussi un peu d'illite, un feldspath potassique sous forme de microcline, du gypse, un peu de fluorine et de la chlorite.

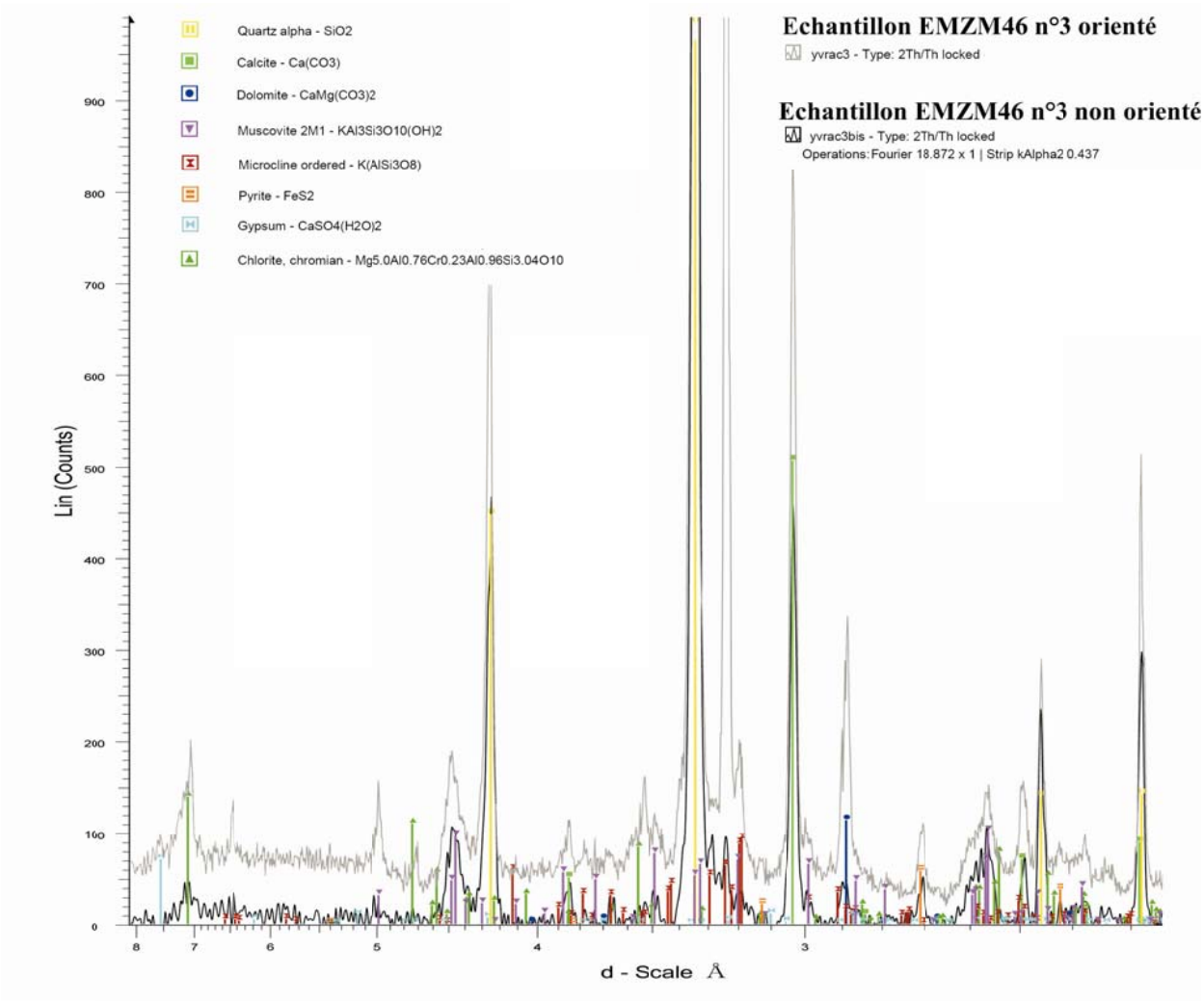


Figure III - 17 : Spectre de diffraction de rayon X, EMZM46, profondeur d'échantillonnage 134-135 m, correspondant à l'Eocène moyen marneux.

Prenons un second exemple, toujours pour le même ouvrage, mais cette fois, dans un horizon de l'Eocène inférieur, composé d'argiles (Figure III - 18). Les phases minérales identifiées à cette profondeur sont légèrement différentes et plus nombreuses. Elles comprennent le quartz

alpha, la calcite, la fluorine, la muscovite, la sidérite, le gypse, mais aussi la kaolinite, la pyrite et l'halite. On note ici l'absence de la dolomite et de la calcite magnésienne.

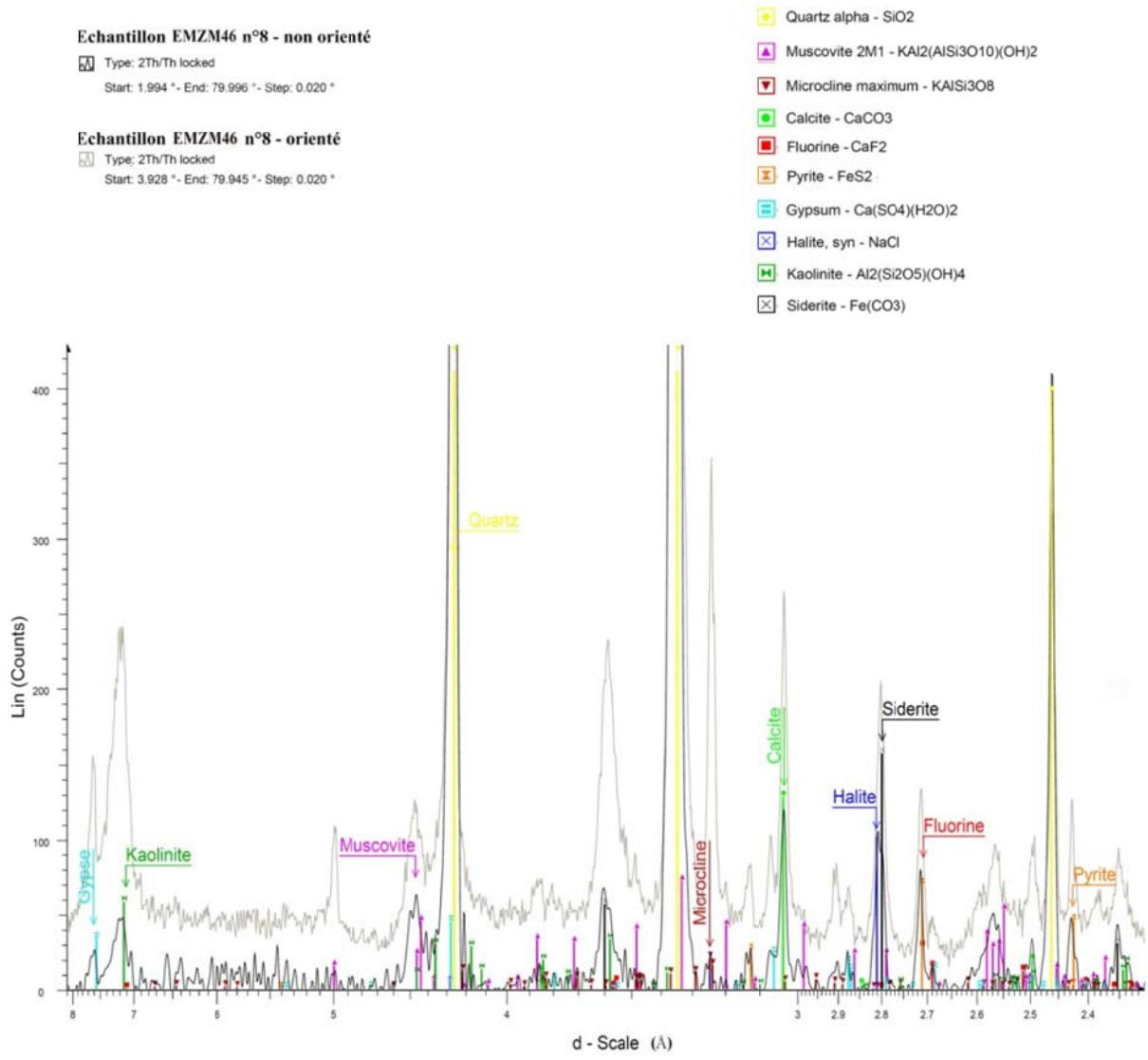


Figure III - 18 : Spectre de diffraction de rayon X (diffractogramme), EMZM46, Profondeur d'échantillonnage 295-297 m, correspondant à l'Eocène inférieur.

Les deux exemples cités représentent très bien les variations minéralogiques de l'ensemble des échantillons de cuttings.

On note donc qu'avec ces deux exemples choisis à l'Eocène moyen, dans un horizon marneux, et dans les argiles de l'Eocène Inférieur, on peut déjà identifier la différence de répartition des argiles. En effet, la kaolinite est bien plus présente à l'Eocène inférieur qu'à l'Eocène moyen. Elle indique le transport d'un sédiment continental qui a d'abord été latéritisé. Alors que l'illite, puis la montmorillonite indiquent plus une phase de transgression suivie de l'installation d'un environnement de dépôt type lagunaire.

Il est aussi intéressant de noter la présence dans ces formations marno-argileuses de fluorine et de gypse. Ces minéraux n'ont pas été reconnus dans tous les échantillons observés et la présence de l'un n'est pas liée à la présence de l'autre.
L'halite identifiée sur le spectre de l'Eocène inférieur n'a été identifiée qu'une seule fois sur l'ensemble des échantillons. Si elle est encore présente dans les échantillons, elle est présente sous forme de traces. Sa présence dans les formations de l'Eocène est donc difficile à montrer.

2. Phases minérales des échantillons de gypse à l'affleurement : Résultats de DRX et de MEB-X-EDS

Les échantillons collectés sur le site de Sainte Sabine-en-Born ont été analysés en DRX et en MEB-X-EDS. Les résultats ont permis d'identifier différents types de carbonates et de gypse, mais aussi d'autres minéraux du cortège minéral associé à ces évaporites.

Phases minérales : Résultats de la diffraction des rayons X (DRX)

Les échantillons collectés à l'affleurement à Ste Sabine-en-Born sont à classer en deux catégories, ceux qui contiennent du gypse (Figure III - 19) et les autres.

Le gypse a été trouvé à la fois au sein des carbonates type calcite et/ou calcite magnésienne, mais aussi au sein d'argiles. Sa composition est donc plus ou moins pure, et la taille et le type de cristaux différent légèrement.

Figure III - 19 : Cristaux de gypse (longueur 2 cm), au sein d'argile photo réalisée in situ.

Néanmoins, un cortège minéral commun a pu être associé à ses échantillons : gypse $CaSO_4,(H_2O)_2$, calcite $CaCO_3$, calcite magnésienne $Mg_{0,03}Ca_{0.97}(CO_3)$, dolomite $CaMg(CO_3)_2$, quartz SiO_2, microcline $KAlSiO_8$, muscovite $KAl_2[Si_3AlO_{10}(OH,F)_2]$ et/ou illite $K(Al_4Si_2O_9(OH)_3)$ et kaolinite $Al_2Si_2O_6(OH)_4$.
Les échantillons sans gypse ont été collectés au-dessus (stratigraphiquement) des dépôts de gypse. Ils correspondent à des carbonates composés de calcite, de dolomite et de quartz.

Eléments et phases minérales : Résultats de la microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse électronique (X-EDS).

Un échantillon de gypse de Ste Sabine (Figure III - 20) montrant des laminations a été choisi pour être analysé au Microscope Electronique à Balayage (MEB) avec EDS (Energy Dispersive Spectroscopy).

Cet échantillon principalement composé de gypse montre des différences de nature de gypse (système cristallins légèrement différents qui induit ces laminations visibles à l'œil nu), mais aussi des minéraux traces, tels que de la célestine (Figure III - 21 et Figure III - 22).

Un composé constitué principalement de Na-Cl-K a aussi été identifié en faible quantité au sein de cet échantillon.

Figure III - 20 : Lame épaisse de gypse de Ste Sabine passée au MEB.

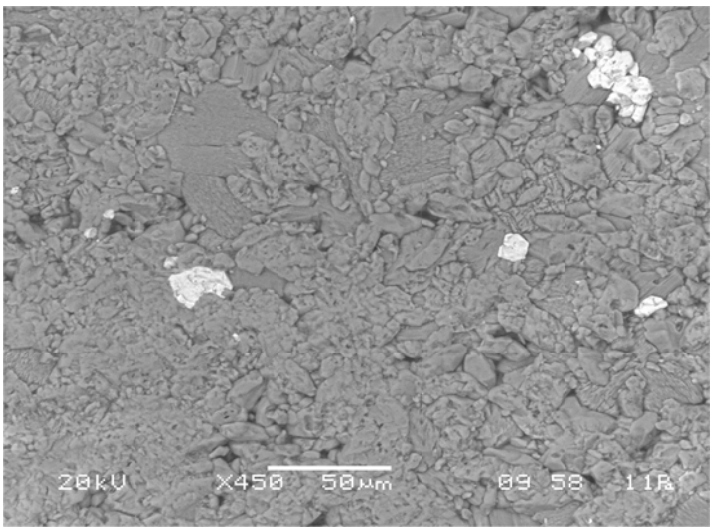


Figure III - 21 : Echantillon de gypse de Ste Sabine analysé au MEB (image rétrodiffusée (back-scattering electron)), en gris le gypse et en blanc la célestine.

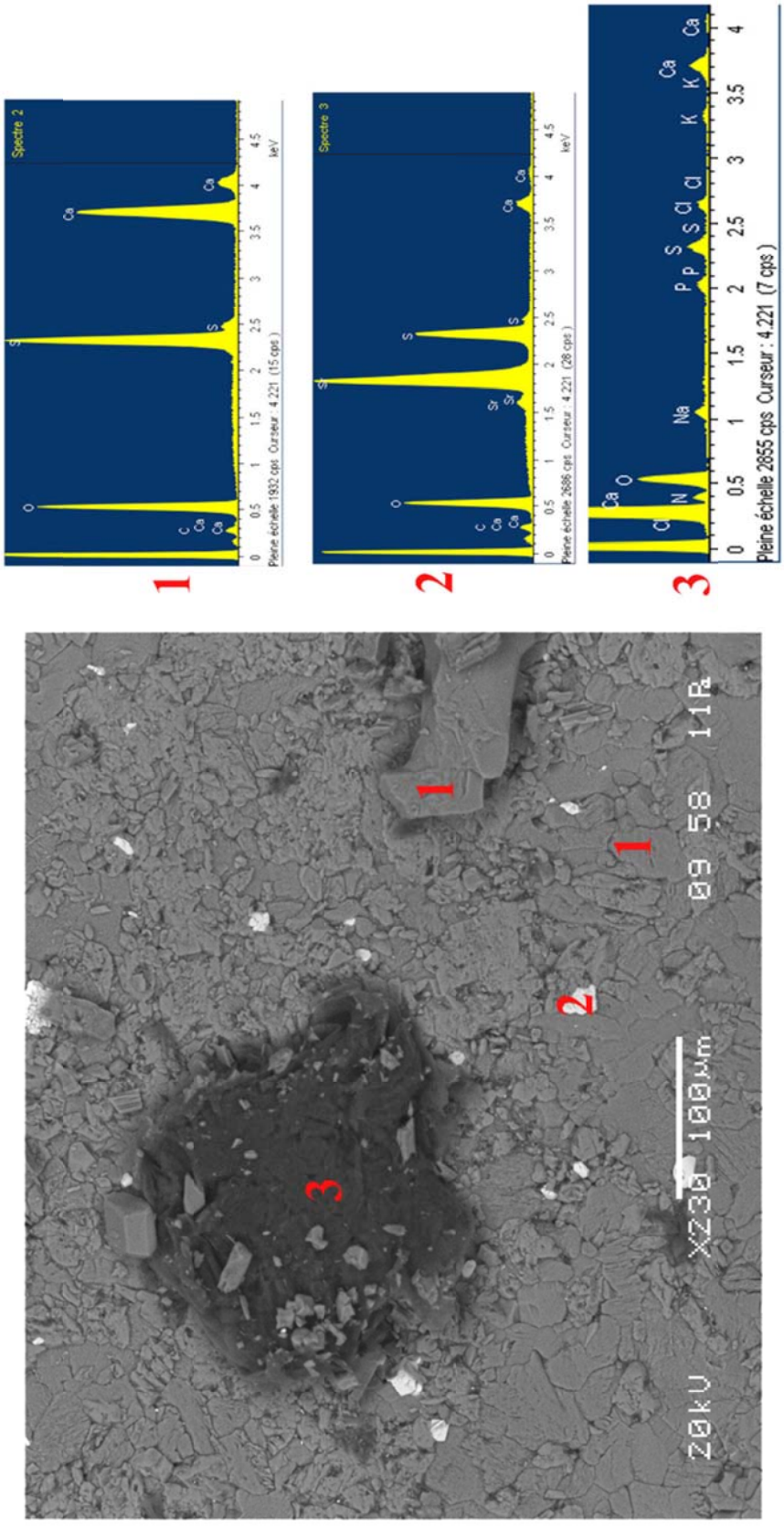


Figure III - 22 : Echantillon de gypse, passé au MEB-EDS, en 1 du gypse ($CaSO_4$,2H2O), en 2 de la célestine ($SrSO_4$), en 3 un composé contenant Na-Cl-K.

III. 3. Composition chimique des eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers »

3.1. Les paramètres de terrain, mesures *in situ*

Les mesures physico-chimiques *in situ* ont été effectuées de 2009 à 2011. Ces résultats sont présentés sans distinction en fonction des aquifères prélevés (Tableau III - 2).

	pH	Température (°C)	Conductivité électrique (µs/cm)	Eh (mV)	O_2 (mg/l)
Minimum	6.8	13.8	134	18	0.0
Maximum	9.7	33.3	1627	444	6.5
Moyenne	7.8	21.1	743	155	2.2
Médiane	7.6	21.1	725	123	1.9
Ecart-type	0.5	3.3	366	103	1.8

Tableau III - 2 : Distribution des paramètres physico-chimiques in situ pour les eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » (n = 54).

Les températures des eaux varient de 13,8°C à 33,3°C, pour une température moyenne de 21,1°C. Les températures les plus élevées correspondent aux eaux de l'aquifère Crétacé supérieur.

Quant au pH, la majorité des points est caractérisée par une eau de pH neutre à légèrement basique avec des valeurs comprises entre 6.8 et 8,5**.** La plus forte valeur mesurée est 9,**7.** Les pH sont donc conformes au pH attendus pour des eaux souterraines, mis à part quelques anomalies (pH ≥ 9) dûes certainement aux ouvrages en eux-mêmes (présence de ciment).

La plus large gamme de variation des mesures in situ est celle de la conductivité électrique. Les valeurs de conductivité mesurées sont normalisées à 25°C. La valeur minimale est de 134 µS/cm ce qui correspond à une eau très peu minéralisée pour le point EMZM35 (Bouliac) et la plus forte avec une valeur de 1627 µS/cm ce qui indique une forte minéralisation pour le point EMZM16 (Bordeaux). Les conductivités les plus élevées correspondent aux eaux de l'aquifère de l'Eocène inférieur à moyen.

Les valeurs de la teneur en oxygène dissous de ces eaux varient de 0 à 6.5 mg/l. Dans la majorité des cas, les eaux prélevées par forage proviennent d'un aquifère captif, il est tout à fait attendu que la teneur en oxygène dissous soit nulle ou quasi nulle. Les fortes valeurs correspondent à des mesures réalisées à l'exhaure de forages agricoles, mais aussi au trop

plein d'une source. Dans ces conditions, il parait tout à fait normal que les teneurs en oxygène soit plus élevées.

Les valeurs du potentiel d'oxydo-réduction (Eh, corrigé) varient de 18 mV à 444 mV, avec une moyenne de 141 mV. La majorité des valeurs est comprise entre 10 et 350 mV, ce qui caractérise des milieux faiblement oxydants. Seul un point (OLZM3) s'individualise avec une valeur de 444 mV, ce qui indique un milieu oxydant.

3.2. Distribution des éléments

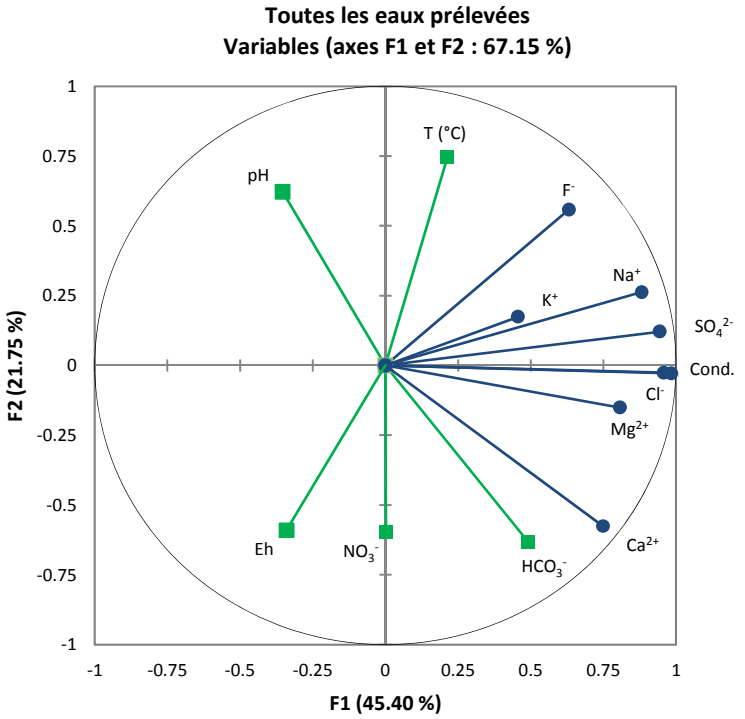
La distribution des éléments majeurs, du fluor et des nitrates, est présentée dans le Tableau III - 3. Ces données prennent en compte l'ensemble des eaux prélevées, tous aquifères confondus. Les gammes de répartition les plus larges avec une dispersion la plus importante concernent les teneurs en SO_4^{2-}, Cl^- et HCO_3^-.

De plus, ces eaux sont dépourvues de nitrates, seul le point OLZM3 indique une teneur en nitrates de 10 mg/l, ce qui est largement en dessous de la norme de potabilité (50 mg/l). Cette valeur de 10 mg/l correspond à la limite supérieure pour une concentration en nitrates d'origine naturelle. Ce point particulier est en fait la seule source prélevée. Tous les autres points indiquent une teneur en nitrates nulle ou quasi nulle (valeur comprise dans l'incertitude d'analyse).

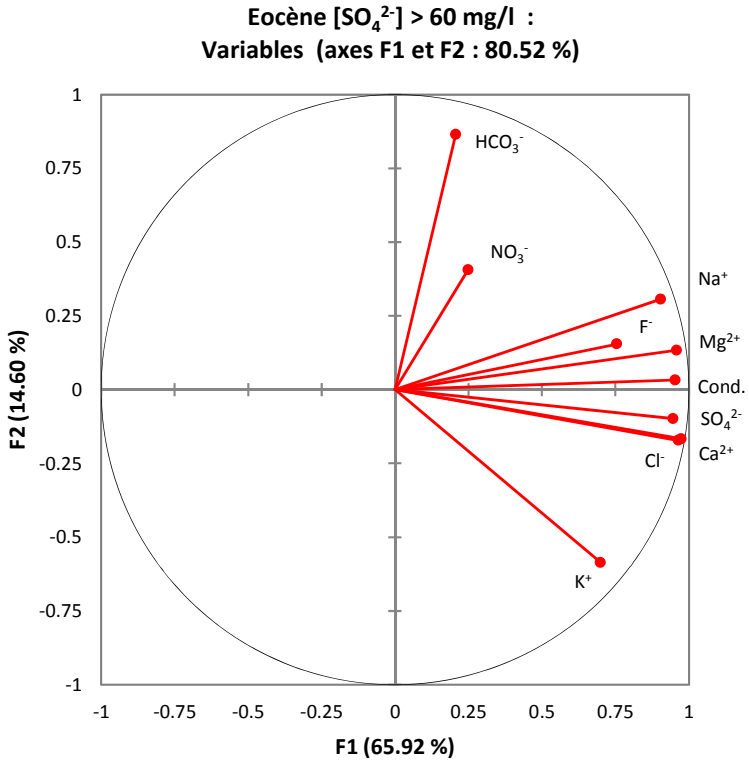
	Conductivité électrique (µS/cm)	HCO_3^- (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	Cl^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	K^+ (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	F^- (mg/l)
Minimum	134	78.8	11.0	12.1	2.3	0.4	3.8	0.5	0.0	0.0
Maximum	1627	518.0	380.8	152.2	137.3	59.6	138.5	36.8	10.3	4.6
Moyenne	743	289.1	118.7	56.9	59.1	22.0	67.8	7.4	0.8	1.3
Médiane	725	286.7	71.0	46.3	55.6	21.4	74.0	6.2	0.2	1.3
Ecart-type	366	86.7	103.8	39.2	30.6	12.1	40.9	5.5	2.2	0.9

Tableau III - 3 : Distribution des éléments majeurs, ainsi que les fluorures et les nitrates pour les eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».

Des analyses en composantes principales (ACP) ont été réalisées à partir des données en éléments majeurs, en fluorures et nitrates et de la conductivité électrique. Deux ACP ont été effectuées. La première représente l'ensemble des eaux prélevées dans la « Zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers », la seconde ne prend en compte que les eaux minéralisées de l'Eocène inférieur à moyen, c'est-à-dire les eaux pour lesquelles la concentration en sulfates dépasse les 60 mg/l. Les résultats sont représentés Figure III - 23.



A)



B)

Figure III - 23 : Analyses en composantes principales des données physico-chimiques : A) toutes les eaux prélevées, B) Eaux de l'Eocène minéralisé ([SO_4^{2-}] > 60 mg/l).

Pour l'ensemble des eaux, les deux premiers axes expliquent 67 % de la variance. L'axe 1 représente les teneurs en sulfates, très bien corrélés aux chlorures, et à la conductivité électrique. Cet axe prend aussi en compte les ions : Mg2+, Na+, K+. Le calcium et les fluorures sont un peu moins corrélés à l'axe 1 tiré par les sulfates et les chlorures. L'axe 2 prend en compte les nitrates, particulièrement anti-corrélés aux autres éléments majeurs et aussi plus faiblement les hydrogénocarbonates. De plus, le pH, la température et le potentiel d'oxydo-réduction ne sont pas corrélés aux teneurs en sulfates.

Pour l'ACP des eaux minéralisées de l'Eocène, le pourcentage de représentation de la variance représenté par les 2 premiers axes est de 81 %. Dans cette ACP ont été pris en compte la conductivité électrique et les ions majeurs, nitrates et fluor compris. Les relations définies entre les éléments sont donc encore meilleures. Mise à part les hydrogénocarbonates et les nitrates qui sont bien anticorrélés aux autres éléments, les ions majeurs sulfates, calcium, chlorures et magnésium sont très liés entre eux, et aussi à la conductivité électrique. Cette corrélation est un peu moins bonne pour le sodium, les fluorures et le potassium moins liés aux sulfates.

Ces deux ACP montrent le même comportement global pour l'ensemble des eaux prélevées, d'un aquifère visiblement influencé par les carbonates, mais aussi par un pôle vraisemblablement tiré par les sulfates. En réalisant un zoom sur les eaux minéralisées, ayant une teneur en sulfates supérieure à 60 mg/l, les corrélations inter-éléments sont très bonnes. Toutes ces eaux minéralisées semblent influencées par le même processus, elles ont une signature très proche les unes des autres.

3.3. Caractérisation géochimiques des eaux

Les eaux souterraines prélevées et analysées ont été présentées dans un diagramme de Piper, celui-ci permet de représenter en pourcentage les relations entre les anions et les cations, sans notion de minéralisation, il permet de caractériser une eau en fonction de son faciès géochimique, mais aussi de pouvoir mettre en évidence des évolutions entre des eaux de géochimie différente.

Le faciès géochimique majoritaire est le faciès bicarbonaté calcique (Figure III - 24).

Le diagramme de Piper met en évidence pour les eaux de l'Eocène inférieur à moyen l'importance des sulfates. Les autres aquifères prélevés dont le nombre de points est

nettement moindre ne montrent pas *a priori* de tendance particulière. Les points du Crétacé et de l'Oligocène ont un faciès soit bicarbonaté-calcique soit bicarbonaté-sodique.
Seuls les points de l'Eocène moyen semblent montrer une évolution avec un enrichissement en sulfates, ce qui implique aussi pour un certain nombre d'entre eux le dépassement de la norme de potabilité pour les sulfates (250 mg/l).

1. Les eaux de l'Oligocène

Les eaux de l'Oligocène sont peu minéralisées, elles sont représentées par 3 points. Deux de ces points (OLZM1 et OLZM3) ont un faciès bicarbonaté calcique et le troisième (OLZM2) à un faciès bicarbonaté sodique.

2. Les eaux du Crétacé supérieur

Les eaux du Crétacé supérieur sont peu minéralisées. Elles ont été prélevées dans 7 forages distincts captant des formations allant du Santonien au Campanien. Les 6 premiers points suivis de CRZM1 à CRZM6 indiquent 2 types de faciès géochimiques : bicarbonaté calcique et bicarbonaté sodique, avec concentration en sulfates inférieure à 60 mg/l. Seul CRZM7 dépasse cette concentration en sulfates, et indique un faciès chloruré-sodique (Figure III - 24).
On peut déjà supposer que les eaux classées dans cette catégorie « Crétacé supérieur » proviennent au moins 2 types de formations différentes. Les eaux bicarbonaté-calcique type, proviennent plutôt de l'horizon Crétacé supérieur (Campanien à Turonien) dont les carbonates sont bien marqués. Alors que les eaux à faciès bicarbonaté-sodique, pour lesquels les concentrations en éléments alcalins sont importants ne semblent pas provenir du même horizon, ici la signature géochimique semble indiquer que ces eaux sont en contact avec les argiles de la base de l'Eocène inférieur et du sommet du Crétacé supérieur (Campanien-Maastrichtien).

3. Les eaux de l'Eocène inférieur à moyen

Les eaux de l'Eocène inférieur à moyen présentent des faciès plus diversifiés.
Les mécanismes en jeu ici sont un peu plus complexes que pour les aquifères Oligocène et Crétacé supérieur. Il semblerait que l'acquisition de la minéralisation se fasse par plusieurs processus (Figure III - 25) :
- une première acquisition de la minéralisation par interaction eau-roche dans un système carbonaté. Les eaux ont alors un profil classique bicarbonaté calcique,
- un enrichissement en éléments dissous, avec notamment l'augmentation de la teneur en sulfates.

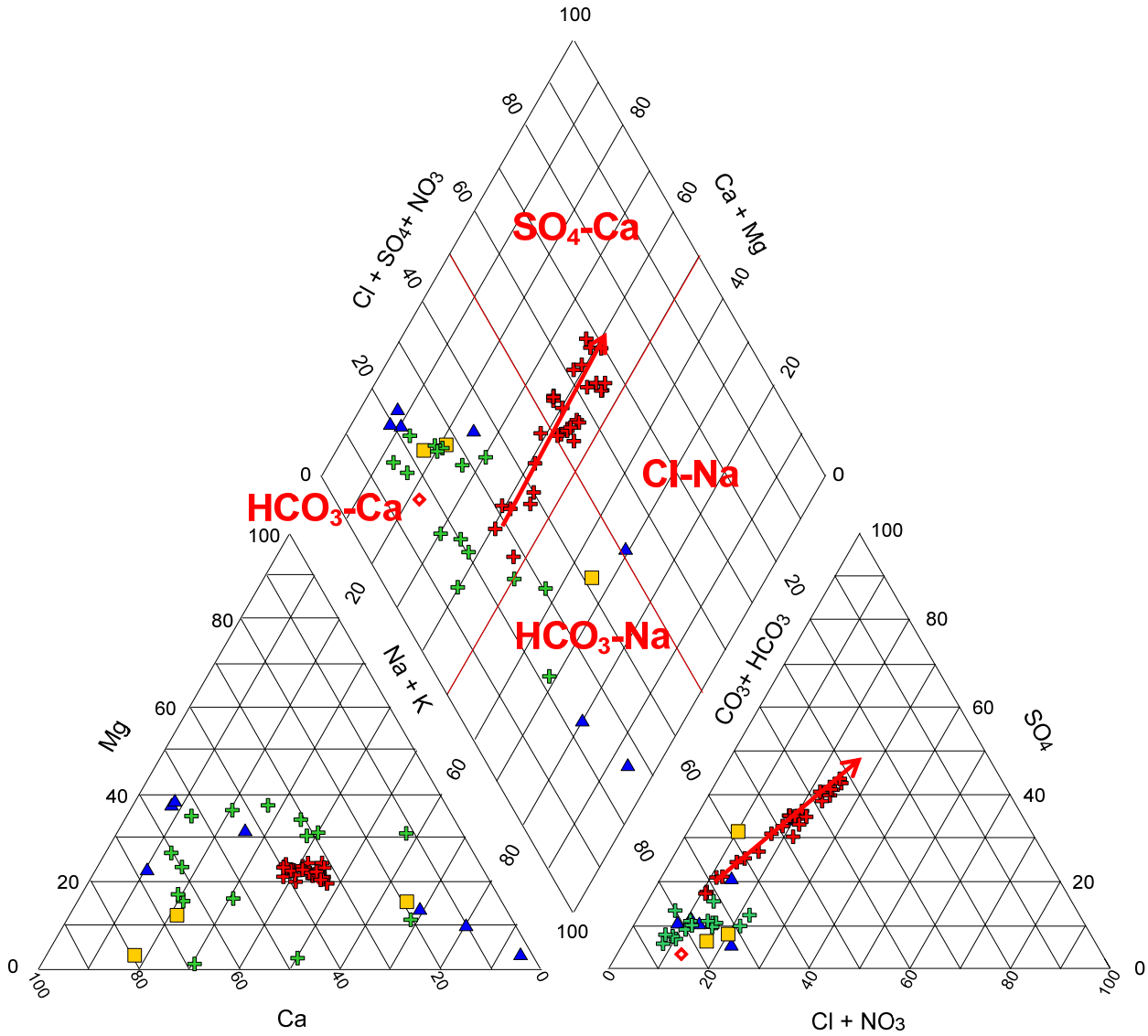


Figure III - 24 : Diagramme de Piper des eaux prélevées.

Il semblerait que l'on puisse « placer » une limite arbitraire autour de 60 mg/l pour les sulfates si on cherche à distinguer les 2 groupes.

1) Les eaux peu minéralisées de l'Eocène inférieur à moyen

La majorité de ces eaux est de faciès bicarbonaté-calcique. Seulement 3 forages se distinguent avec un faciès différent. Au sein des eaux bicarbonaté-calciques, les principales variations se situent entre les teneurs en Na^+ et K^+ et en Mg^{2+}.

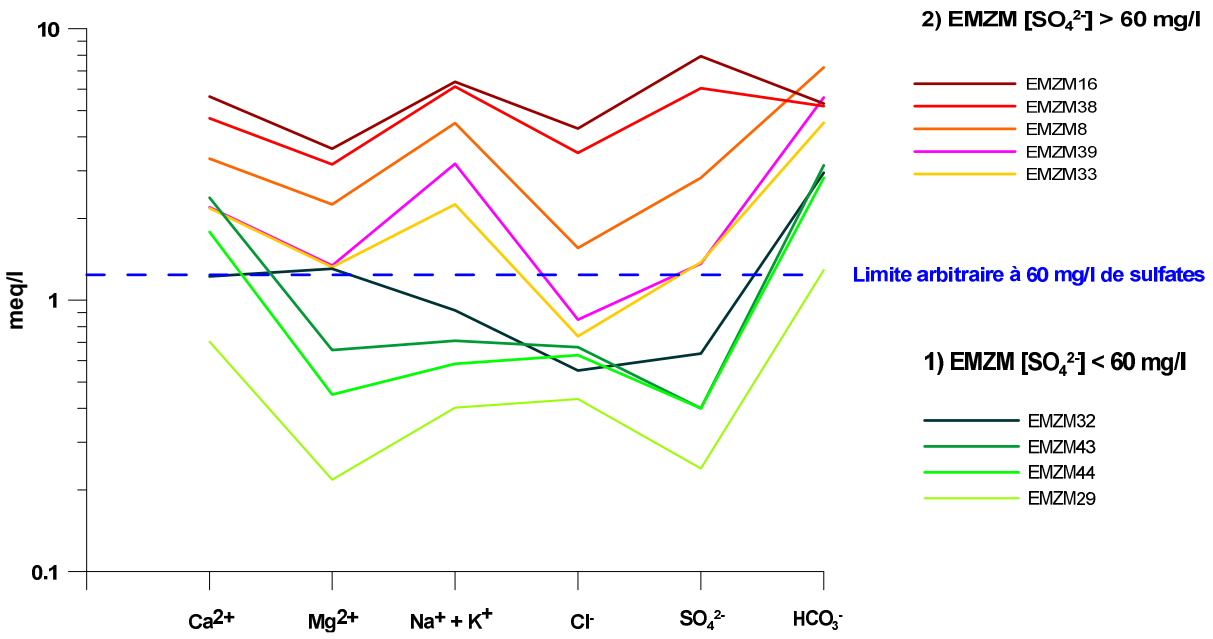


Figure III - 25 : Diagramme de Schoeller-Berkaloff des eaux de l'Eocène inférieur à moyen : évolution d'un faciès peu minéralisé à un faciès minéralisé, illustrée par des forages représentatifs.

2) Les eaux minéralisées de l'Eocène inférieur à moyen

Les eaux minéralisées de l'Eocène inférieur à moyen indiquent toutes clairement la même typologie, avec un enrichissement progressif en sulfates associés aux autres éléments majeurs. Elles passent ainsi d'un faciès géochimique bicarbonaté-calcique à un faciès sulfaté-calcique.
Par ailleurs, d'un point de vue qualitatif pour l'eau potable, on note que 9 de ces points ont une teneur en sulfates qui dépasse les 250 mg/l, concentration correspondant à la norme de potabilité.

3.4. Relation inter-éléments : corrélation des eaux prélevées

1. Quelques notions sur les dissolutions probables dans ce type d'aquifère

Dans le Bassin nord aquitain, les formations aquifères du Tertiaire sont au contact principalement de carbonates, comme de la calcite, la dolomite et des marnes, mais aussi de silicates et d'argiles. Au sein de ces formations tertiaires, se rencontrent aussi des micas, de la pyrite et des évaporites comme du gypse. A partir de ces quelques phases minérales identifiées dans le bassin sédimentaire, les réactions les plus attendues sont bien sûr la dissolution de carbonates et la dissolution d'évaporites.

Dans les processus de dissolution des carbonates, le premier processus à prendre en compte est la mise en solution du CO_2 atmosphérique (1)

$$CO_2 + H_2O \leftrightarrow H_2CO_3 \qquad H_2CO_3 \leftrightarrow HCO3^- + H^+ \qquad (1)$$

La dissolution de la calcite (2) vient en second. En effet, la calcite de composition $CaCO_3$ est un minéral ubiquiste des calcaires. On peut aussi la trouver dans les roches métamorphiques et parfois dans certaines roches magmatiques.

$$CaCO_{3(s)} + CO_2 + H_2O \leftrightarrow Ca^{2+} + 2HCO_3^- \qquad (2)$$

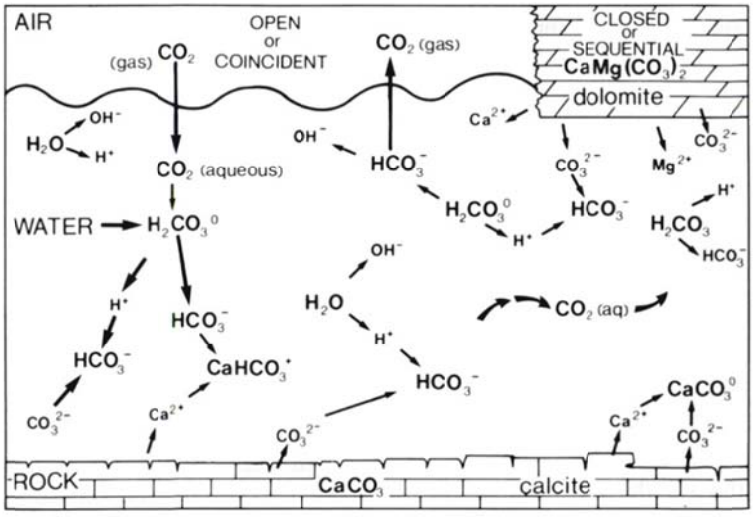


Figure III - 26 : Réactions chimiques eau/roches dans les aquifères carbonatées (Ford et Williams, 1992).

Dans les aquifères carbonatés, la dissolution de la dolomite, de composition $CaMg(CO_3)_2$ doit aussi être prise en compte (Figure III – 26). La cinétique de dissolution de la dolomite est plus lente que la dissolution de calcite. C'est pourquoi les ions Mg^{2+} peuvent être considérés comme un indicateur de temps de séjour de l'eau dans l'aquifère, ce qui est particulièrement le cas dans les aquifères karstiques (Mudry, 1987, Charmoille, 2005, Plagne, 1997).

Généralement, cette dissolution est congruente (3), mais dans certaines conditions, elle devient incongruente (4).

$$CaMg\,(CO_3)_{2(s)} + 2\,CO_2 + 2H_2O \rightarrow Ca^{2+} + Mg^{2+} + 4\,HCO_3^- \quad (3)$$

$$CaMg\,(CO_3)_{2(s)} + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca\,CO_{3(s)} + Mg^{2+} + 2\,HCO_3^- \quad (4)$$

Et enfin, la dissolution de la magnésite (5), aussi appelée Giobertite, dont la composition est $MgCO_3$.

$$MgCO_{3(s)} + CO_2 + H_2O \leftrightarrow Mg^{2+} + 2HCO_3^- \quad (5)$$

Les sources envisageables d'ions sulfates sont de deux types, d'une part l'oxydation de pyrite FeS_2 (6) en présence d'oxygène et d'autre part la dissolution de gypse $CaSO_4{,}2\,H_20$ (7).

$$FeS_{2(s)} + 7/2\,O_2 + H_2O \leftrightarrow Fe^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2\,H^+ \quad (6)$$

$$CaSO_4{,}2H_2O_{(s)} \leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2\,H_2O \quad (7)$$

2. Les corrélations inter-éléments

Les corrélations Ca-Mg-HCO_3-SO_4

Quatre groupes distincts de points de suivis ont été pris en compte :

- les eaux de l'Oligocène,
- les eaux du Crétacé supérieur,
- les eaux peu minéralisées de l'Eocène inférieur à moyen, dont la teneur en sulfates n'excède pas 60 mg/l
- les eaux minéralisées de l'Eocène inférieur à moyen, dont la concentration en sulfates est supérieure à 60 mg/l ;

L'échantillon ESZM1, seul échantillon supposé capter l'Eocène supérieur, est individualisé sur les figures. Il peut être assimilé avec les eaux peu minéralisées de l'Eocène inférieur à moyen .

La relation calcium – magnésium – hydrogénocarbonates

Sur le diagramme Ca^{2+} *vs.* HCO_3^- (Figure III - 27), la droite de pente 1:1 représente la dissolution de la calcite à pH neutre. La quasi-totalité des points très peu corrélés, à part 4 points de l'Eocène moyen minéralisé, sont en dessous de cette droite. Ils montrent donc un déficit en Ca^{2+} par rapport aux concentrations en HCO_3^-.

Sur le diagramme $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ vs HCO_3^-, la droite de pente 1 :1 indique la dissolution de carbonates (calcite $CaCO_3$, calcite magnésienne $Ca_xMg_{(1-x)}CO_3$, dolomite $CaMg(CO_3)_2$ et magnésite $MgCO_3$). Deux tendances se distinguent, les eaux peu minéralisées de l'Oligocène,

du Crétacé supérieur et de l'Eocène qui ont leur concentration en HCO_3^- supérieure ou égale à leur teneur en Ca^{2+} + Mg^{2+} ; et la majorité des eaux minéralisées de l'Eocène (SO_4^{2-} > 60 mg/l) qui sont plus riches en Ca^{2+} + Mg^{2+} qu'en HCO_3^-.

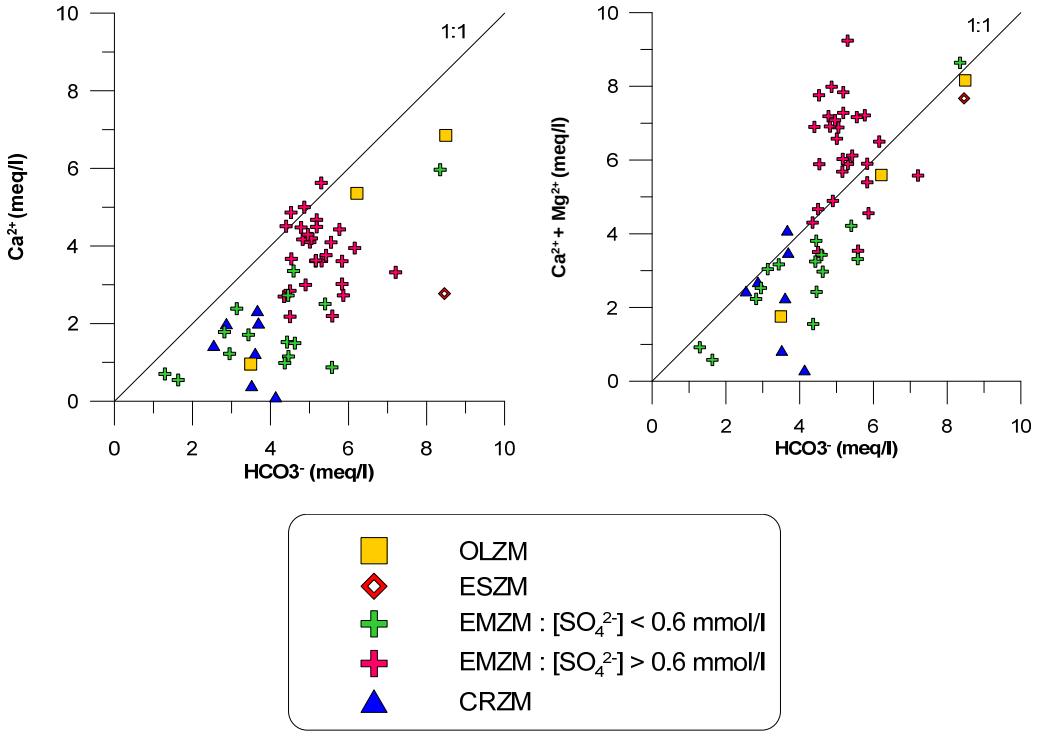


Figure III - 27 : Corrélations Ca^{2+} vs. HCO_3^- et (Ca^{2+}+Mg^{2+}) vs. HCO_3^- des eaux souterraines prélevées.

La relation sulfates - calcium

Deux tendances bien différenciées apparaissent Figure III - 28. La première concerne les eaux de l'Oligocène, du Crétacé supérieur et de l'Eocène peu minéralisé. La seconde concerne les eaux minéralisées de l'Eocène. Les eaux peu minéralisées indiquent clairement un enrichissement en Ca^{2+} alors que la concentration en SO_4^{2-} reste assez faible. Tous les points de l'Eocène minéralisé montrent (Figure III - 28) une bonne corrélation (R^2 = 0.9). Ces points semblent d'abord avoir été enrichis en Ca^{2+}, puis ils suivent un enrichissement en Ca^{2+} et SO_4^{2-} avec une pente proche de celle de la droite de dilution de l'eau de mer.

Les points de l'Eocène minéralisé n'évoluent pas selon la droite de pente 1 :1, qui correspond à la droite de dissolution d'évaporite de type gypse (ou anhydrite) $CaSO_4$. Il ne s'agit donc pas d'une simple dissolution de gypse en système ouvert.

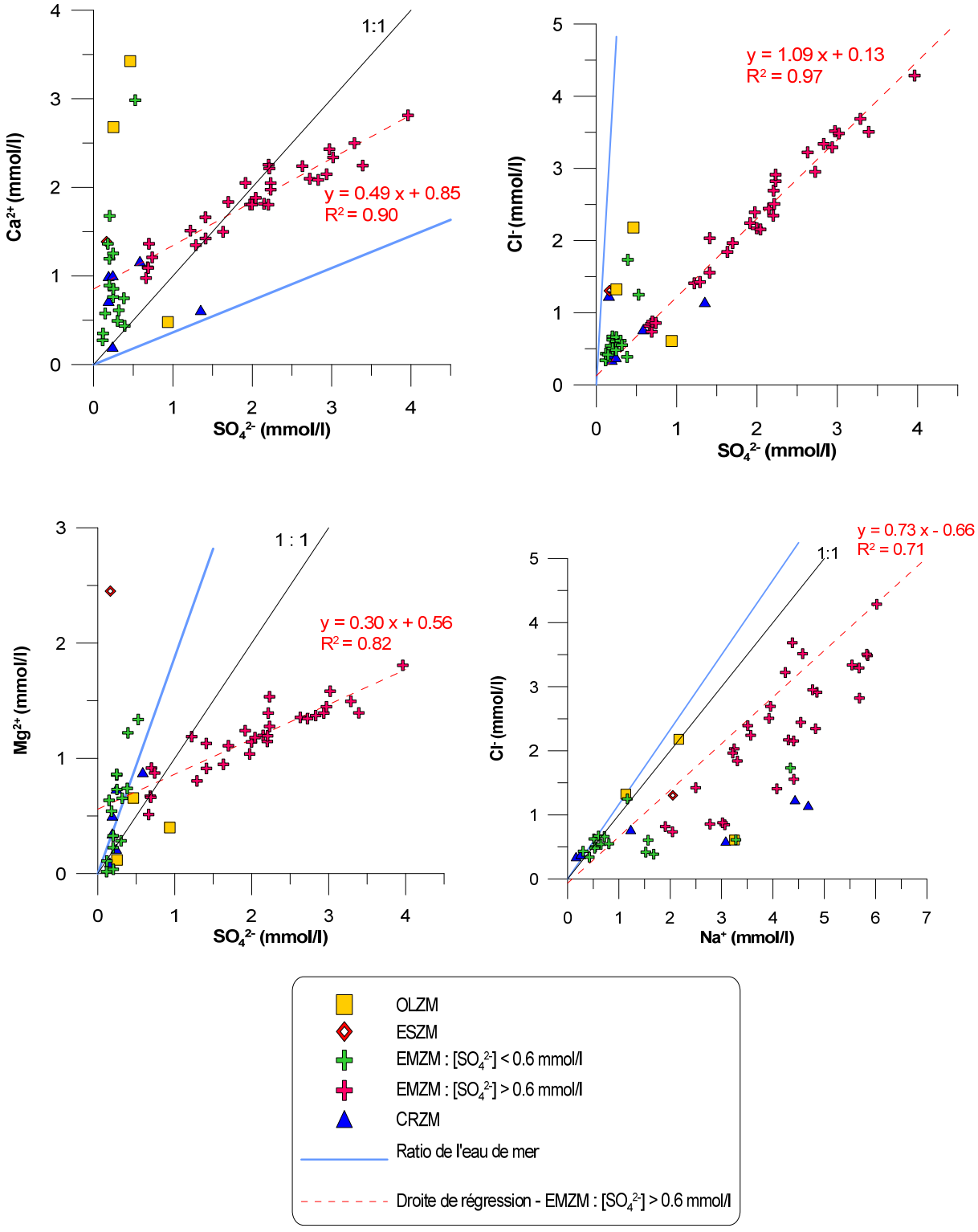


Figure III - 28 : Corrélations Ca^{2+} vs. SO_4^{2-}, Cl^- vs. SO_4^{2-}, Mg^{2+} vs. SO_4^{2-}, Na^+ vs. Cl^- des eaux souterraines prélevées.

La relation sulfates - magnésium

La tendance globale des points est quasi-identique de celle décrite avec la relation sulfates – calcium. Les eaux peu minéralisées indiquent un enrichissement progressif en magnésium des points à partir des faibles teneurs en Mg^{2+} (inférieure à 1 mg/l) vers des concentrations en Mg^{2+} de 60 mg/l (2.5 mmol/l). La droite de corrélation de ces points montre une pente proche de celle de l'eau de mer. Les points des eaux éocènes minéralisées ont une bonne corrélation (R^2 = 0.82), avec une pente de la droite plus faible que celle de l'eau de mer.

Les corrélations Na - K - Cl - SO4

Relation sulfates - chlorures

Il existe une très bonne corrélation entre les sulfates et les chlorures (coefficient de régression R^2= 0.97) sur l'ensemble des eaux minéralisées de l'Eocène. La droite de corrélation est parallèle à une droite de pente 1 :1 et très différente de celle de l'eau de mer. Les dépôts évaporitiques qui donnent cette minéralisation à l'eau des forages semblent donc ne pas avoir une origine marine directe, mais indiquent nettement une origine commune pour les eaux de l'Eocène moyen.

Relation sodium - chlorures

La majorité des points ont un rapport Cl/Na très faible par rapport à la droite de dissolution de la halite (NaCl). Les points minéralisés de l'Eocène ont un rapport Cl/Na inférieur à celui de l'eau de mer. La minéralisation de ces eaux échantillonnées ne provient donc pas simplement d'eau de mer, ils ont été enrichis en sodium. Outre les apports océaniques, l'enrichissement en Na^+ peut provenir de l'altération d'aluminosilicates sodiques, mais aussi d'échanges cationiques avec les argiles. Par contre, certains points Oligocène, Crétacé et une dizaine de points de l'Eocène peu minéralisé semblent indiquer un rapport Cl/Na proche de l'eau de mer et de celui de la dissolution de la Halite (NaCl), droite de pente 1:1.

3. Synthèse des diagrammes binaires inter-éléments

Pour l'ensemble de ces données acquises lors de campagne de terrain 2009-2011, la première conclusion importante est que l'ensemble des eaux minéralisées de l'Eocène ont un comportement bien distinct des autres eaux. Les eaux de l'Oligocène, de l'Eocène supérieur, du Crétacé supérieur et de l'Eocène peu minéralisé semblent indiquer un comportement de dissolution des roches encaissantes composées principalement de carbonates (calcite, calcite magnésienne, dolomite) et de silicates.

Les eaux minéralisées de l'Eocène montrent quant à elles des bonnes corrélations pour la majorité des éléments pris en compte (SO_4^{2-}, Cl^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}). Ces eaux se situent donc dans le même contexte hydrogéologique. Leur circulation s'effectue au sein du même cortège minéral (les rapports molaires des ions entre eux sont stables) et dans des conditions thermodynamiques semblables. Ces eaux, *a priori* enrichies dans un premier temps en éléments du système carbonaté, marquent leur différence par leur enrichissement en sulfates, auxquels sont associés d'autres ions majeurs de signature évaporitique tels que les chlorures.

4. Les éléments traces

Les corrélations Sr-SO_4 et Ba-SO_4

Les deux éléments, strontium et baryum, sont constitutifs de minéraux associés aux évaporites ou à la fluorine. On retrouve le strontium associé au gypse sous forme de célestine, de plus le baryum fréquemment associée à la fluorine est sous forme de barytine (§ III.9.1).

Ces éléments traces ont été analysés pour 30 échantillons. La majorité des points sont des eaux minéralisées de l'Eocène, à ces derniers s'ajoutent quatre points de l'Eocène peu minéralisé et les trois points de l'Oligocène (Figure III - 29).

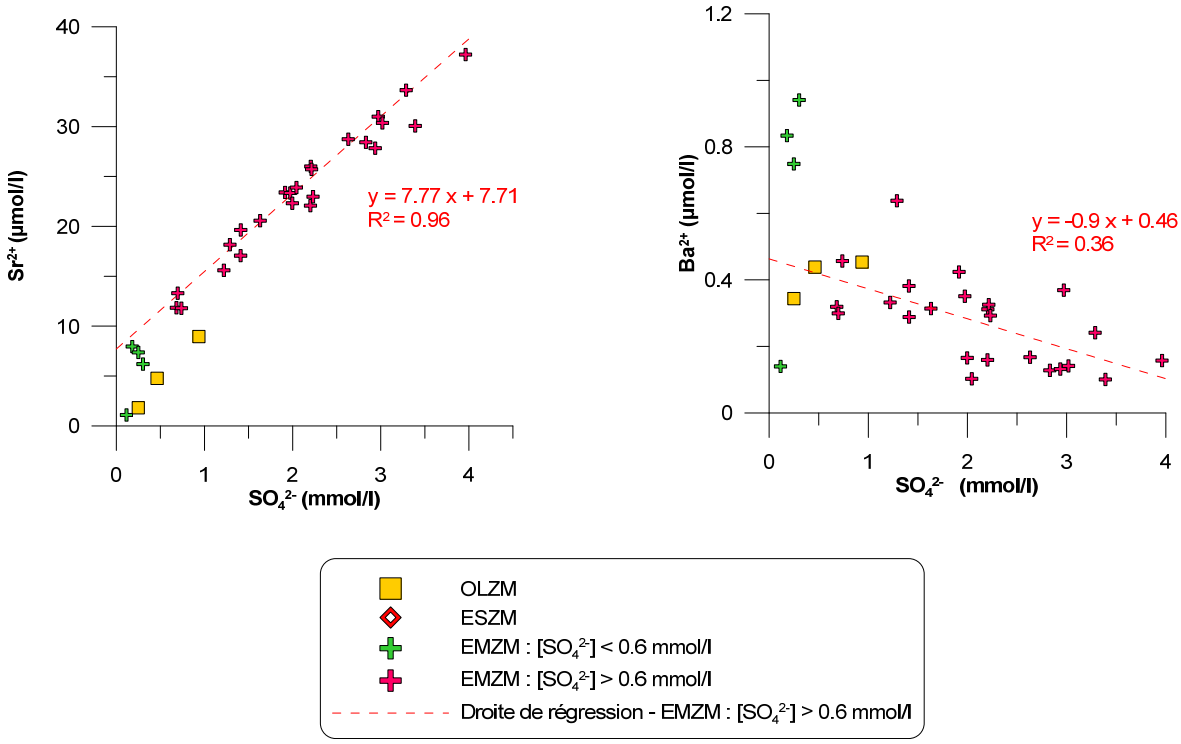
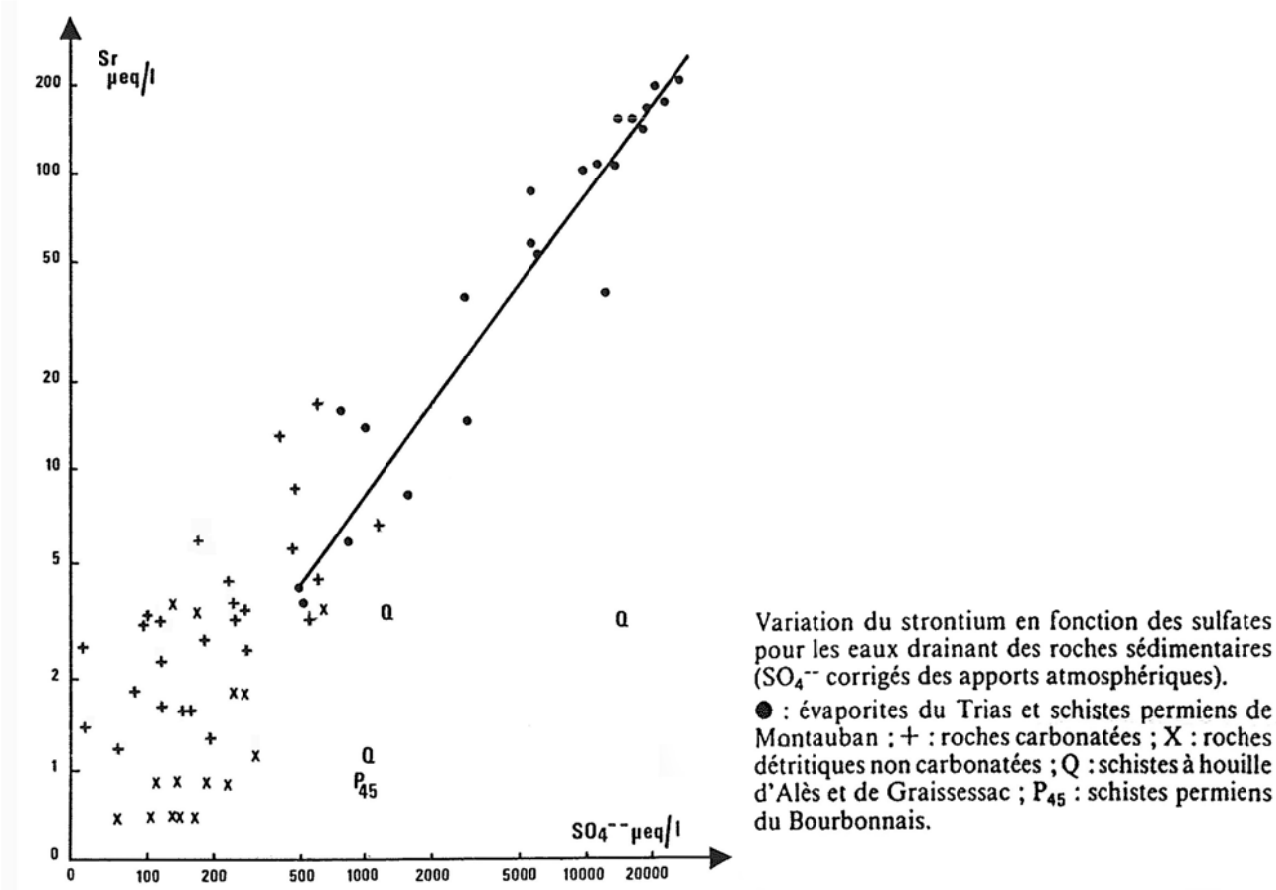


Figure III - 29 : Corrélations Sr-SO_4 et Ba-SO_4.

Relation strontium-sulfates

Le rapport Sr/SO_4 des eaux minéralisées de l'Eocène est constant avec une valeur de 7.7 µmol/mmol. Ces deux éléments montrent une très bonne corrélation (R^2 = 0.96). Par contre les eaux peu minéralisées de l'Eocène et de l'Oligocène ont un rapport Sr/SO_4 plus faible. Les eaux minéralisées de l'Eocène ayant déjà par leur teneur en sulfates et en chlorures une signature évaporitique montrent ici une nouvelle indication qu'elles drainent des évaporites. En effet, ce rapport constant Sr/SO_4 marque la dissolution de Célestine de formule $SrSO_4$, un minéral associé au gypse. Cette relation entre Sr et SO_4, mise en évidence d'après les données de Meybeck (1986), est illustrée dans le diagramme suivant (Figure III - 30). Sur ce diagramme, on observe la bonne corrélation des valeurs pour les plus fortes concentrations en SO4 et Sr, correspondant aux eaux de drainage d'évaporites du Trias et schistes permien de Montauban. Les eaux minéralisées ($[SO_4^{2-}]$ > 60 mg/l) de l'Eocène inférieur à moyen de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » sont donc bien au contact d'évaporites auxquelles est associée de la célestine.



Variation du strontium en fonction des sulfates pour les eaux drainant des roches sédimentaires (SO_4^{--} corrigés des apports atmosphériques).
● : évaporites du Trias et schistes permiens de Montauban ; + : roches carbonatées ; X : roches détritiques non carbonatées ; Q : schistes à houille d'Alès et de Graissessac ; P_{45} : schistes permiens du Bourbonnais.

Figure III - 30 : Variation du strontium en fonction des sulfates pour les eaux de drainage de roches sédimentaires (Meybeck, 1986).

De plus, les échantillons de gypse de Sainte Sabine-en-Born, analysés au MEB-X-EDS, ont permis de mettre en évidence la célestine au sein même des échantillons de gypse (§ III.2.2).

Relation baryum-sulfates

Deux tendances s'observent pour les relations Ba-SO_4. D'une part, les eaux peu minéralisées de l'Eocène et les points Oligocène montrent une variation de la teneur en Ba avec une teneur en SO_4 faible. D'autre part, les points de l'Eocène minéralisé montrent une diminution de la concentration de baryum avec l'augmentation en sulfates. La dispersion autour de la droite de régression est relativement importante. Néanmoins la pente négative de la droite est nettement visible. Les teneurs, autour de 0.8 µmol/l, pour les eaux peu minéralisées de l'Eocène indiquent *a priori* la dissolution de barytine de formule $BaSO_4$. Par contre, le phénomène observé pour les eaux minéralisées de l'Eocène laisse à penser à une précipitation de barytine dans l'aquifère, avec ainsi une diminution de la teneur en Ba^{2+}. Si tel est le cas, ces eaux seront à l'équilibre ou légèrement sursaturée en barytine, ce qui se verra avec le calcul des indices de saturation (Figure III - 35). En tout cas, la barytine est un minéral qui a été observé, notamment par Klingebiel (1972), dans les formations tertiaires du Bassin nord aquitain.

5. Comparaison avec les données antérieures

Les comportements observés pour les eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers », décrits précédemment, sont observables dans l'espace à un temps t (2009-2011). On peut se poser la question de savoir si ces corrélations observées notamment pour les eaux minéralisées de l'Eocène ($[SO_4^{2-}]$ > 60 mg/l) ont toujours existé, où s'il y a eu une évolution dans le temps de ces concentrations. Les relations Ca-SO_4, Mg-SO_4 (Figure III - 31) et Cl-SO_4 (Figure III - 32) sont représentées pour les eaux prélevées de 1968 à 2007 pour 40 forages de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » captant l'Eocène inférieur à moyen . Les corrélations indiquées en rouge sur les diagrammes sont celles calculées pour les points des eaux minéralisées de l'Eocène inférieur à moyen prélevées sur la période 2009-2011.

En comparant les anciennes données « qualité » de 40 forages de la « zone minéralisée » avec les corrélations obtenues pour les eaux souterraines minéralisées ($[SO_4^{2-}]$ > 60 mg/l) pour la période 2009-2011, la première conclusion est que l'ensemble des anciennes données correspondent parfaitement aux corrélations inter-éléments obtenues pour 2009-2011. En effet que ce soit pour Ca^{2+} *vs.* SO_4^{2-}, Mg^{2+} *vs.* SO_4^{2-}, et Cl^- *vs.* SO_4^{2-}, l'ensemble des points des eaux prélevées de 1968 à 2007 se situent sur ou à proximité des 3 droites de corrélation calculées pour les eaux prélevées en 2009-2011.

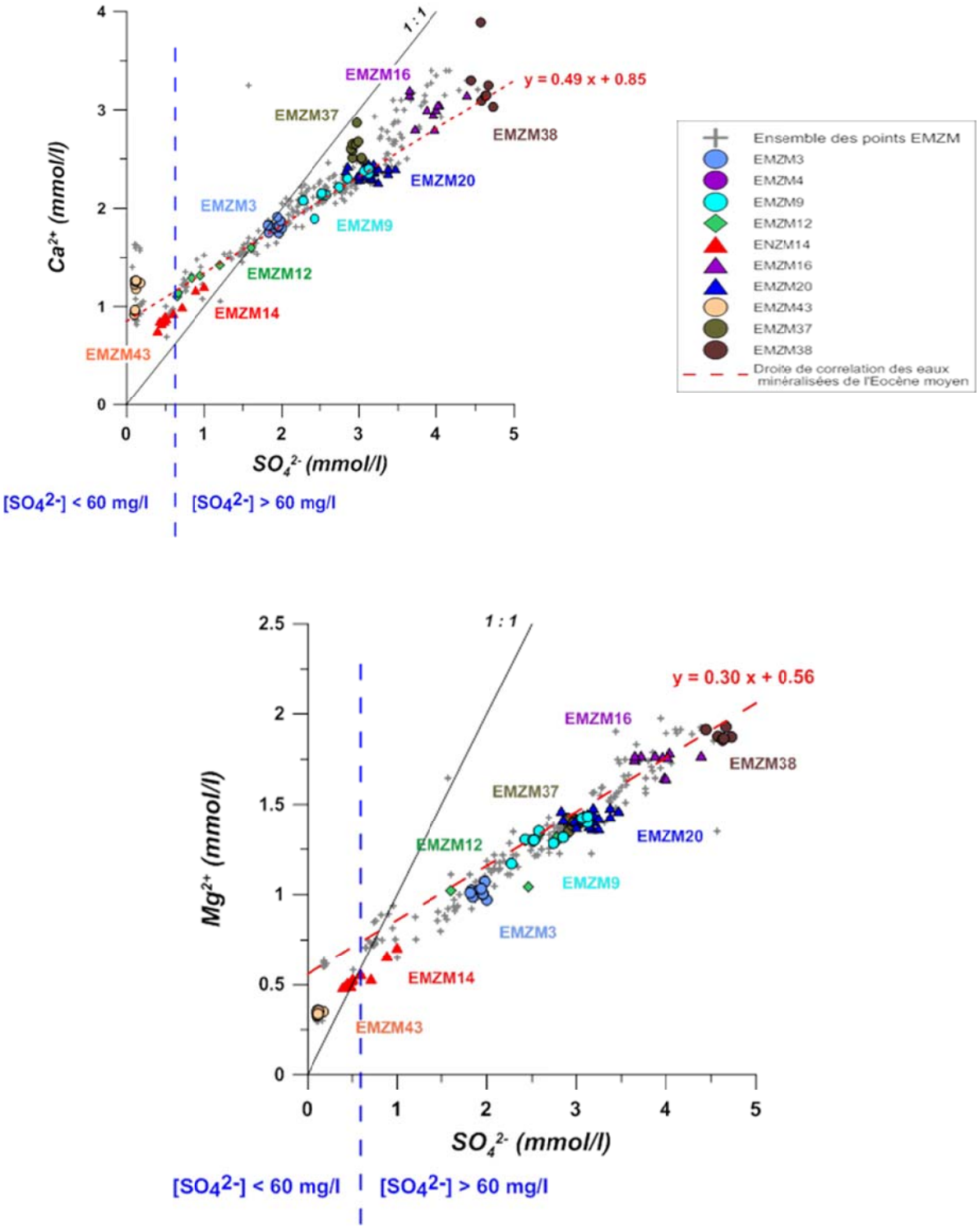


Figure III - 31 : Diagrammes binaires Ca^{2+} vs. SO_4^{2-} et Mg^{2+} vs. SO_4^{2-} des eaux de l'Eocène inférieur à moyen du Bassin nord aquitain, données de 40 forages de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » de 1968 à 2007 (source ARS, ADES).

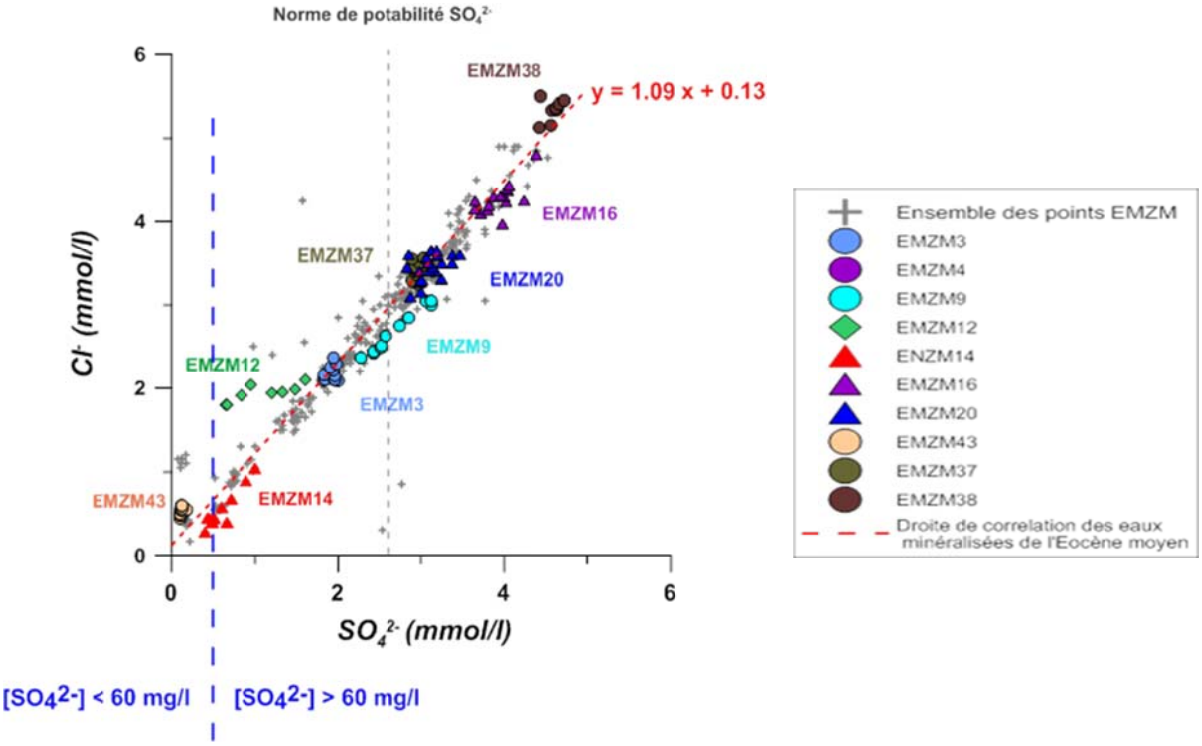


Figure III - 32 : Diagramme binaire Cl^- vs. SO_4^{2-} des eaux de l'Eocène inférieur à moyen du Bassin nord aquitain, données de 40 forages de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » de 1968 à 2007 (source ARS, ADES).

La dispersion des points de part et d'autre de ces droites de corrélation est relativement réduite. On peut donc en conclure que les observations faites à la période t (2009-2011) sont aussi valables pour l'ensemble des années antérieures.

L'observation des données forage par forage permettrait d'apporter des renseignements sur les évolutions temporelles de la qualité de l'eau des forages. Ces évolutions seront regardées dans le chapitre V, en fonction de l'hydrogéologie et de l'hydrodynamique.

Globalement, l'ensemble des forages ont leurs concentrations en sulfates, chlorures, calcium et magnésium relativement stables dans le temps ; néanmoins la qualité des eaux de certains forages semble évoluer dans le temps, avec un élément qui peut augmenter alors que les autres paramètres restent stables. Par exemple, le forage EMZM14 voit ses concentrations en sulfates, chlorures, calcium et magnésium augmenter au fil des années. Le forage EMZM12 a ses concentrations en sulfates et calcium qui augmentent avec le temps, alors que la hausse de sa concentration en chlorures est moins nette.

La comparaison avec les anciennes données permet donc de s'apercevoir que les tendances mises en évidence pour les eaux minéralisées de l'Eocène pour la période 2009-2011 sont également valables sur les 40 dernières années. Les différents processus en jeu dans

l'acquisition de la minéralisation des eaux souterraines de l'Eocène inférieur à moyen de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » sont donc présents depuis la réalisation et la mise en exploitation de chaque ouvrage du secteur d'étude, et ceci depuis plus de 40 ans.

De plus, on remarque des variations des concentrations en Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-} et Cl^- dans le temps, qui diffèrent selon certains forages. Des facteurs locaux doivent donc en plus complexifier le système.

Comparaison des eaux minéralisées du Bassin nord aquitain aux eaux de drainage de roches sédimentaires.

En s'appuyant sur les résultats des eaux de drainage de roches sédimentaires (Meybeck, 1986), l'objectif est de comparer par rapport à la bibliographie (Tableau III - 4) les résultats obtenus pour les eaux des aquifères tertiaires du Bassin nord aquitain, de façon à les encadrer par des eaux de drainage connues.

COMPOSITION DES EAUX DE DRAINAGE DES ROCHES SÉDIMENTAIRES
(médianes des valeurs corrigées des apports atmosphériques)

() valeurs approchées; Σ^+ somme des cations µeq/l; de Ca^{++} à HCO_3^-; pourcentages de la somme des cations ou des anions;

	SiO_2 µmole/l	Σ^+ µeq/l	Ca^{++} %	Mg^{++} %	Na^+ %	K^+ %	Cl^- %	SO_4^{--} %	HCO_3^- %	$\frac{SiO_2}{\Sigma^+}$ mole/eq	$\frac{Ca^{++}}{Na^+}$ eq/eq	$\frac{Ca^{++}}{Mg^{++}}$ eq/eq
A. Roches détritiques non carbonatées												
Sables et grès quartzeux (n = 15)	170	170	30	20	45	5	0	(40)	(60)	1.0	0.7	1.5
Sables et grès argileux (n = 19)	135	300	53	17	13	17	0	(30)	(70)	0.45	4.0	3.0
Arkose (n = 6)	200	400	48	35	12	5	0	(20)	(80)	0.5	4.0	1.4
Grauwackes (n = 4)	90	350	58	22	18	2	0	(20)	(80)	0.25	3	2.6
Schistes houilliers (n = 3)	150	5000	30	55	14	1	0	20 à 90	80 à 10	0.03	2.0	0.6
B. Roches détritiques carbonatées												
Schistes (n = 15)	90	500	60	30	8	1.5	0	25	75	0.18	7.5	2.0
Schistes et argiles permiens (n = 5)	175	2200	53	35	8	4	(0 à 20)	10	90 à 70	0.08	6.6	1.5
Gaize (n = 5)	320	1500	87	6	6	2	0	5	95	0.2	10	16
Molasse (n = 3)	280	2500	80	17	3	0.3	0	2	98	0.1	25	5
Flysch (n = 6)	50	2200	79	19	1.5	0.5	0	2	98	0.03	50	6
Marnes (n = 7)	90	3000	83	14	2.5	0.5	0	2	98	0.03	50	6
C. Roches carbonatées												
Calcaires purs (n = 17)	60	4500	95	3	0.6	0.4	0	2.5	97.5	0.01	200	30
Calcaires dolomitiques	60	4500	72	26	0.6	0.4	0	3.5	96.5	0.01	150	2.7
Craie (1) (n = 1)	200	4500	95	2.5	2.2	0.5	0	2.5	97.5	0.04	200	40
Dolomie (n = 1)	67	5900	54	46	0.1	0.1	0	8.5	91.5	0.01	>200	1.2
D. Évaporites												
Marnes à gypse (MD 93)	160	22000	77	22	0.2	0.2	0	83	17	0.007	400	3.5
Marnes à halite et gypse (MD 2)	133	27500	34	32	33	(0.8)	36	44	20	0.005	1.0	1.0

(1) La valeur de silice est la médiane de 10 mesures tirées de la littérature.
(n) Nombre d'analyses utilisées.

Tableau III - 4 : Composition des eaux de drainage des roches sédimentaires (Meybeck, 1986).

Il est important de noter que dans un cas les eaux de drainage sont des eaux superficielles non polluées et dans l'autre cas la majorité des eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » sont des eaux souterraines, isolées des apports atmosphériques (système fermé). Il n'existe pas *a priori* de données bibliographiques sur des eaux souterraines de drainage monolithologique.

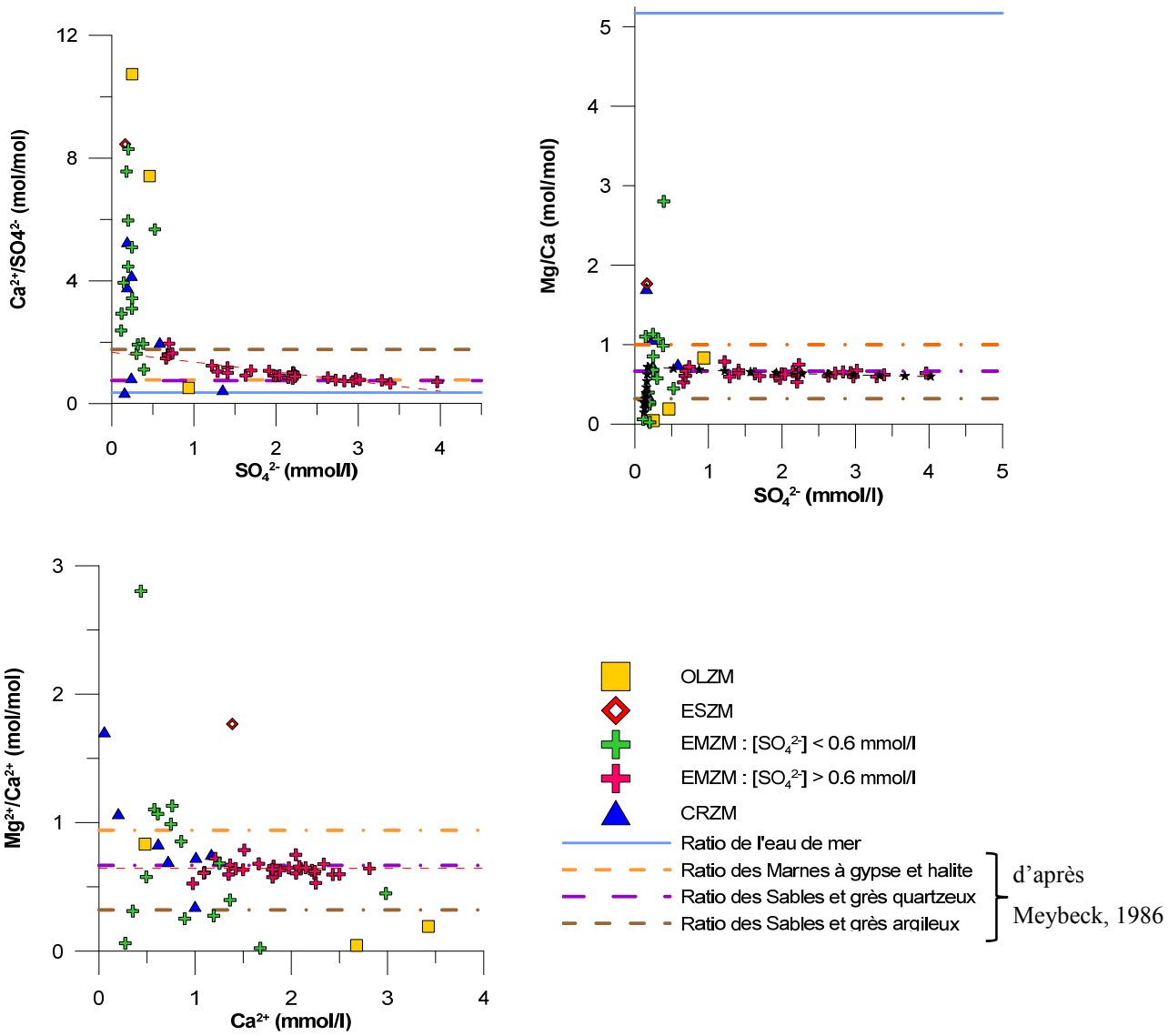


Figure III - 33 : Rapports élémentaires des eaux de l'Eocène vis-à-vis des eaux drainant des marnes à gypse et halite, des sables et grès quartzeux et des sables et grès argileux (d'après Meybeck, 1986).

Les eaux minéralisées de l'Eocène sont encadrées par les eaux de drainage des sables et grès argileux, des sables et grès quartzeux et des marnes à gypse et halite (Figure III - 33). Les eaux de drainage des marnes à gypse sont très différentes des eaux de l'Eocène de l'Entre-Deux-Mers.

3.5. Diagrammes binaires en fonction des pôles silicates, évaporites et carbonates

L'influence de la lithologie sur la composition chimique de l'eau des aquifères est importante. Or pour une même lithologie, en fonction du temps de transit qui conditionne le temps d'interaction eau-roche, du volume d'eau au contact des roches, et de l'évaporation éventuelle, un effet dilution-concentration peut donner des concentrations chimiques très différentes en différents points de l'aquifère. Afin de s'affranchir de cet effet lors de l'interprétation des données, une méthode consiste à normer les différents éléments chimiques par rapport à l'un d'entre eux (Négrel et al., 1993 ; Gaillardet et al., 1997 et 1999, Négrel et al., 2006). Ainsi sur un diagramme binaire, la droite de dilution correspondant à une lithologie se ramène à un point. Nous avons ici utilisé le sodium pour normer les analyses, étant donné que celui-ci est produit essentiellement par la dissolution des aluminosilicates sodiques et à un degré moindre par la dissolution des évaporites. Il en résulte que les eaux drainant des roches carbonatées contiendront des quantités bien moindres de sodium, ce qui devrait nous permettre de différencier les eaux sous influence de roches silicatées de celles contrôlées par des roches carbonatées (Négrel et al., 1993).

En utilisant les données de Meybeck (1986) sur les eaux de drainage de différents types de roches, citées précédemment (Tableau III - 4), différents rapports inter-éléments ont pu être calculés (Tableau III - 5). Ces rapports élémentaires X/Na vont servir à identifier des pôles carbonates, évaporites et silicates. Ces données acquises sur des petits bassins mono-lithologiques permettent de définir les pôles sables et grès quartzeux, marnes, calcaire pur et dolomite, marnes à gypse, marnes à halite et gypse reportés sur la Figure III - 34.

L'objectif de cette approche est de comprendre la composition géochimique des eaux souterraines de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers », ou autrement dit quels sont pour une eau les apports en carbonates, en évaporites et en silicates.

	Ca/Na mol/mol	Mg/Na mol/mol	K/na mol/mol	Cl/Na mol/mol	SO4/Na mol/mol	HCO3/Na mol/mol	Ca/SO4 mol/mol	Mg/SO4 mol/mol	Mg/Ca mol/mol
Roches détritiques non carbonatées									
Sables et grès quartzeux	0.33	0.22	0.11	0.00	0.44	1.33	0.75	0.50	0.67
Sables et grès argileux	2.04	0.65	1.31	0.00	1.15	5.38	1.77	0.57	0.32
Arkose	2.00	1.46	0.42	0.00	0.83	6.67	2.40	1.75	0.73
Schistes houilliers	1.07	1.96	0.07	0.00	1.96	3.21	0.55	1.00	1.83
Roches détritiques carbonatées									
Molasse	13.33	2.83	0.10	0.00	0.33	32.67	40.00	8.50	0.21
Flysch	26.33	6.33	0.33	0.00	0.67	65.33	39.50	9.50	0.24
Marnes	16.60	2.80	0.20	0.00	0.40	39.20	41.50	7.00	0.17
Roches carbonatées									
Calcaires purs	79.17	2.50	0.67	0.00	2.08	162.50	38.00	1.20	0.03
Calcaires dolomitiques	60.00	21.67	0.67	0.00	2.92	160.83	20.57	7.43	0.36
Craie	21.59	0.57	0.23	0.00	0.57	44.32	38.00	1.00	0.03
Dolomie	270.00	230.00	1.00	0.00	42.50	915.00	6.35	5.41	0.85
Evaporites									
Marnes à gypse	192.50	55.00	1.00	0.00	207.50	85.00	0.93	0.27	0.29
Marnes à halite et gypse	0.52	0.48	0.02	1.09	0.67	0.61	0.77	0.73	0.94

Tableau III - 5 : Rapports molaires moyens des eaux drainant des roches sédimentaires, calculés d'après Meybeck, 1986.

La difficulté de ce travail, en plus de la grande diversité de nature minéralogique des évaporites et donc des eaux qui les drainent, est l'absence de bases de données caractérisant géochimiquement les eaux souterraines. Rares sont les eaux souterraines ne drainant qu'une seule lithologie connue. De plus, les processus à prendre en compte pour les eaux souterraines différent de ceux contrôlant les eaux superficielles.

Ces rapports inter-éléments vont donc servir à identifier les différents pôles en fonction aussi de la chimie des eaux souterraines de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».

Des droites de mélange ont été tracées entre les différents pôles. En effet, en connaissant la composition chimique de chacun des pôles, il est possible de calculer une droite de mélange entre deux pôles, en définissant les proportions de mélange de 0 à 100%. Ainsi, un mélange dont on connaît les concentrations des deux termes et la proportion de mélange correspond à :

$$[X]_{mélange} = f.[X]_1 + (f-1).[X]_2$$

avec :

- $[X]_{mélange}$: la concentration de l'élément X dans le mélange,
- $[X]_1$ et $[X]_2$: les deux concentrations initiales des deux pôles 1 et 2,
- f : la proportion du terme 1 dans le mélange

A l'inverse, il est possible de calculer des taux de mélange connaissant les signatures des deux termes du mélange et de la résultante. Ces fonctions linéaires représentées en échelle log/log sur la Figure III - 34 prennent la forme de courbes.

1. Relation Ca/Na vs. SO_4/Na

Les points peu minéralisés de l'Oligocène, du Crétacé supérieur et de l'Eocène indiquent une influence marquée à la fois de l'eau de mer et du drainage des carbonates (Figure III - 34). L'influence des silicates est un peu plus visible pour les points peu minéralisés de l'Eocène, par contre les eaux minéralisées de l'Eocène montrent une forte influence d'un pôle constitué par des silicates et des marnes à gypse et halite. On note que la lithologie des marnes à gypse (sans halite) de Meybeck (1986) ne correspond pas du tout à ces eaux souterraines.

2. Relation K/Na vs. Mg/Ca

En utilisant la relation K/Na vs. Mg/Ca, l'objectif est d'essayer de mettre plus en évidence le rôle des silicates, par rapport aux marnes à gypse et halite.

Or, d'après les connaissances bibliographiques, les dépôts d'évaporites, sont fréquemment associés aux sables et grès (Jébrak et Marcoux, 2008), mais se retrouvent aussi souvent au sein d'horizons marneux.

Ce graphique (Figure III - 34), permet de bien visualiser l'évolution des eaux minéralisées de l'Eocène entre un pôle constitué par les silicates (sables et grès quartzeux) et le pôle évaporitique (marnes à gypse et halite). Les eaux peu minéralisées sont toujours principalement sous l'influence des carbonates, tout en montrant un apport un peu plus important en silicates pour les eaux peu minéralisées de l'Eocène.

Si on compare ces résultats à la lithologie réelle des formations du Tertiaire et du Crétacé supérieur du Bassin nord aquitain, on s'aperçoit que les formations captées de l'Eocène, tels que les Sables « inférieurs » du Bordelais sont effectivement constitués principalement de sables et grès quartzeux, avec une proportion d'argiles variable. Et aussi que les dépôts de gypse connus dans le nord du bassin sont effectivement situés dans ou à proximité d'argiles et/ou marnes. Par contre, il n'y a pas *a priori* de halite connue dans ces dépôts nord aquitains. Pourtant d'après les résultats obtenus dans l'Eocène, les eaux correspondent davantage à un drainage conjugué des marnes à gypse et halite, ce qui pourrait nous laisser penser qu'il y a du gypse et de la halite à proximité ou dans l'aquifère Eocène.

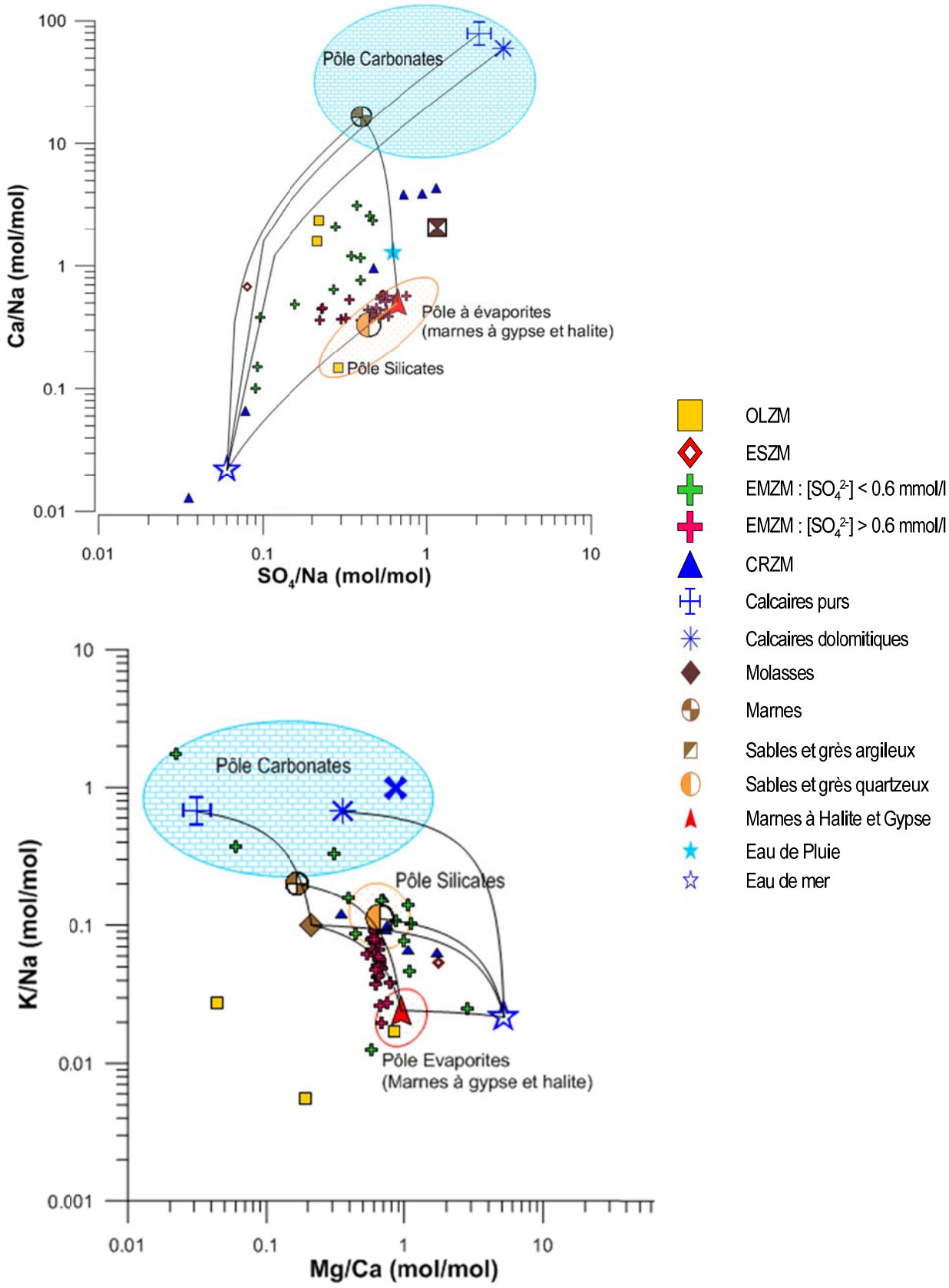


Figure III - 34 : Eaux prélevées en fonction des pôles Carbonates-Evaporites-Silicates.

Les résultats des analyses minéralogiques (DRX, § III.2.2) effectuées sur les cuttings de forages à l'Eocène sur le secteur de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » ont permis d'identifier du gypse et un peu de halite au sein même des formations éocènes, ce qui apporte une indication supplémentaire de la présence d'évaporites au sein même de la formation aquifère de l'Eocène inférieur à moyen.

3.6. Spéciation des eaux - Indice de saturation des eaux prélevées

Il est théoriquement possible de prévoir la composition chimique d'une eau souterraine à l'équilibre thermodynamique si l'assemblage minéral, le produit de solubilité (K_S) de chaque minéral et enfin la température sont connus. L'expression de la saturation est donnée par l'indice de saturation (IS) qui est le logarithme décimal du quotient du produit d'activité ionique (PAI ou Qs) et du produit de solubilité. Prenons l'exemple de la réaction (1) dont le produite de solubilité K_s est explicité en (2).

$$A_aB_b \Leftrightarrow aA^{b+} + bB^{a-} \quad (1)$$

$$K_s = \left|A^{b+}\right|^a \left|B^{a-}\right|^b \quad (2)$$

Les activités (3) et la force ionique (4) permettent de connaître le produit d'activité ionique PAI, aussi appelé IAP ou Qs (5) et enfin l'indice de saturation IS (6).

$$\left|A^{b+}\right| = \gamma_b \left[A^{b+}\right] \quad \text{et} \quad \left|B^{a-}\right| = \gamma_a \left[B^{a-}\right] \quad (3)$$

$$I = \frac{1}{2}\sum z_i^2 C_i \quad (4)$$

$$Q_s = \left|A^{b+}\right|^a \left|B^{a-}\right|^b \text{ soit } Q_s = \left(\gamma_b \left[A^{b+}\right]\right)^a \left(\gamma_a \left[B^{a-}\right]\right)^b \quad (5)$$

$$IS = \log\frac{Q_s}{K_s} \quad (6)$$

L'interprétation des indices de saturation est relativement simple. Si l'IS est positif, la solution est sursaturée par rapport au minéral, et le minéral peut potentiellement précipiter. Si l'IS est négatif la solution est sous-saturée et alors le minéral peut potentiellement se dissoudre. On considère l'équilibre pour un IS compris entre -0.5 et 0.5.

Les calculs de spéciation ont été effectués avec le code de calcul PHREEQC avec la base de données « Lawrence Livermore National Laboratory » (LLNL) pour l'ensemble des analyses d'eaux prélevées. Les résultats sont présentés graphiquement (Figure III - 35).

La majorité des eaux sont à l'équilibre avec les phases carbonatées, telles que la calcite et l'aragonite, mais aussi avec la barytine. Elles sont sur-saturées vis-à-vis de la dolomite, par contre pour la dolomite-dis, les eaux passent de sous-saturées à saturées, bien que la majeure partie des eaux minéralisées de l'Eocène soient à l'équilibre. La répartition des IS de la magnésite est similaire à ceux de la dolomite-dis.

Compte tenu de la problématique de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers », les indices de la fluorine et des phases minérales des évaporites marines et continentales les plus courantes (gypse, anhydrite, halite, sylvite, mirabilite, glaubérite, kaïnite, thenardite et epsomite) ont aussi été calculés. Les résultats (Figure III - 35) indiquent que l'ensemble des eaux sont sous-saturées vis-à-vis de ces phases minérales. Les indices de saturation des eaux du Crétacé supérieur sont les plus faibles pour le gypse, l'anhydrite et la halite. Vis-à-vis de la fluorine, tous les échantillons sont sous-saturés ; par contre il est intéressant de noter que les indices de saturation des eaux du Crétacé supérieur peuvent être aussi élevés que ceux des eaux minéralisées de l'Eocène inférieur à moyen, tout en se rapprochant de la zone d'équilibre.

Les eaux souterraines de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » sont soumise à la précipitation de carbonates, comme la calcite et la dolomite si les conditions le permettent.

De plus, si des minéraux évaporitiques, tels que du gypse, de la halite, sont présents au sein des aquifères, les indices de saturations des eaux indiquent que ces phases minérales évaporitiques devraient être dissoutes par les eaux.

Pour la fluorine, les indices de saturation indiquent que toutes les eaux sont sous-saturées, quelques unes se rapprochent de l'équilibre.

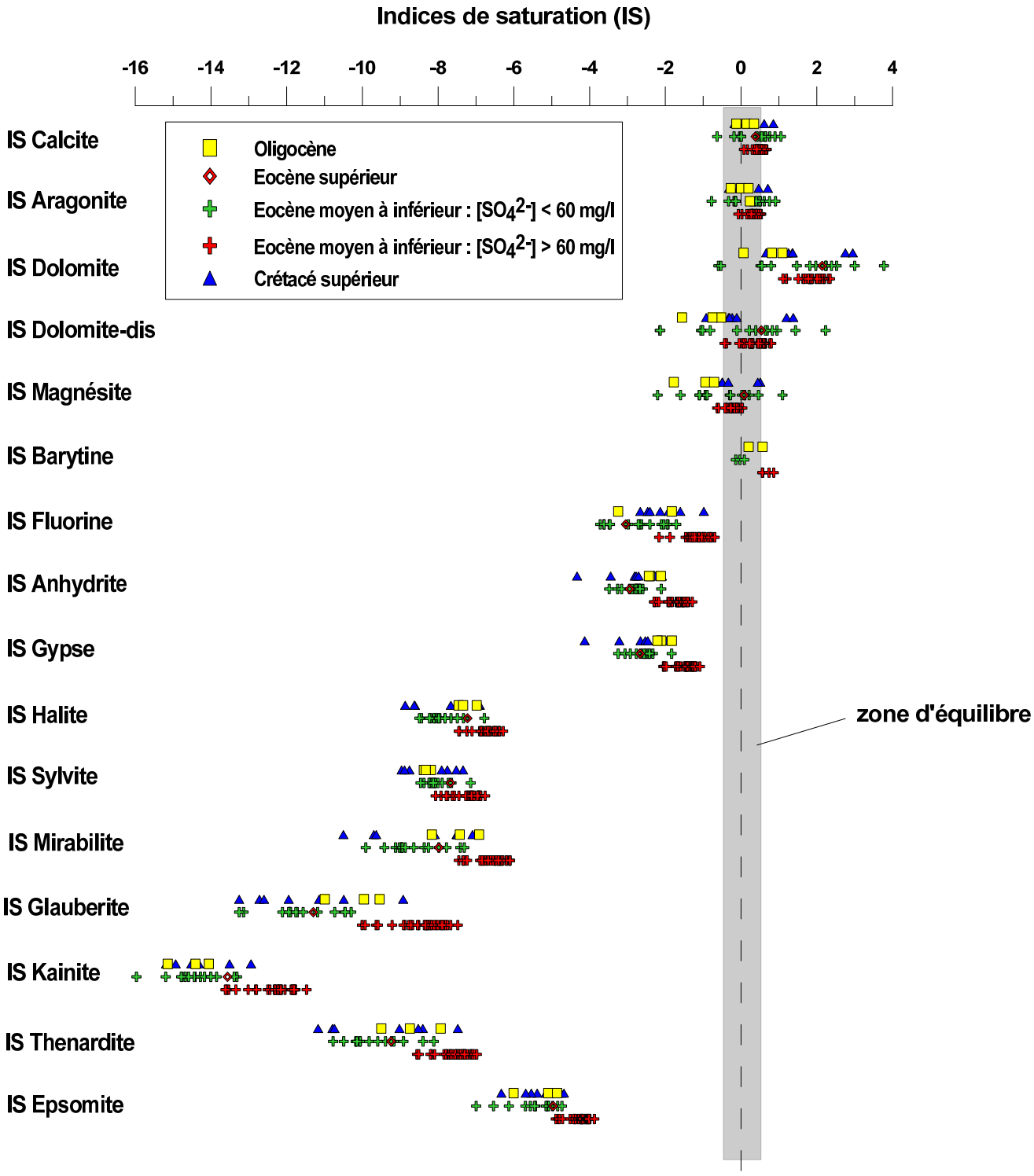


Figure III - 35 : Indices des saturations des eaux souterraines prélevées.

III. 4. Modèle conceptuel de l'acquisition de la composition chimique des eaux

Afin de mieux appréhender l'acquisition de la minéralisation des eaux du Bassin nord aquitain, notamment des eaux minéralisées de l'Eocène, un travail de modélisation géochimique avec le code de calcul PhreeqC a été entrepris. Ce travail s'appuie d'une part sur les données bibliographiques et d'autre part sur les données acquises dans le cadre de cette thèse. Les données bibliographiques concernent aussi bien des eaux de drainage de terrain sédimentaires que des données de minéralogie acquises lors de travaux antérieurs de sédimentologie (§ III.2.1). Les données nouvelles sont celles acquises avec la minéralogie des cuttings de forage, mais aussi les analyses géochimiques des eaux prélevées. L'objectif du modèle est de représenter les différentes étapes d'acquisition de la minéralisation des eaux de l'Eocène minéralisé du Bassin nord aquitain.

Le concept de modélisation revient simplement à un modèle « bécher », dans lequel on a une eau type (flux entrant), à laquelle on ajoute progressivement des cortèges de minéraux différents, tout en contrôlant l'équilibre avec l'atmosphère. Les circulations des eaux ne sont pas reproduites dans ce type de modèle.

4.1. Définition du flux entrant dans le système

L'objectif étant de mieux comprendre l'acquisition de la minéralisation de l'Eocène du Bassin nord aquitain, il est nécessaire de connaitre la nature géochimique des eaux qui s'infiltrent dans le multicouche nord aquitain. Il fallait donc déterminer une composition moyenne des eaux de drainage du Bassin nord aquitain. En l'absence de données lors de la période d'infiltration, des stations d'analyses de la qualité des eaux superficielles sur le bassin versant amont de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » ont été recherchées. Les eaux échantillonnées devaient être représentatives du lessivage des terrains sédimentaires du Nord du Bassin aquitain, mais aussi du Massif Central. De plus, il fallait prendre en compte les hétérogénéités des eaux de la Dordogne et de la Garonne. Ce travail de caractérisation des eaux de drainage de terrains sédimentaires et de socle s'appuie sur les travaux antérieurs de Meybeck (1986) et Gaillardet et al. (1999).

Deux stations ont donc été choisies : la première sur la Dordogne, située dans le cingle de Trémolat, après la confluence de la Vézère et de la Dordogne ; la deuxième sur le Lot, à

Casseneuil avant la confluence avec la Garonne, dans des régions peu influencées par l'activité anthropique.

Les analyses d'eau disponibles pour les éléments majeurs et traces ont été collectées, sur les périodes suivantes : de 1971 à 2011 pour Casseneuil et de 1975 à 2011 pour Trémolat. Les valeurs des paramètres *in situ*, ainsi que des ions majeurs et traces ont été moyennées sur l'ensemble de la période de données disponibles (Tableau III - 6).

Pour le flux entrant dans le modèle conceptuel, les paramètres ont été choisis en fonction des valeurs moyennées pour les deux stations. Ces paramètres sont décrits dans le Tableau III - 6.

Dans un souci de représenter les eaux moins minéralisées que la composition moyenne des eaux de drainage du Bassin nord aquitain, les paramètres de l'eau de pluie ont aussi été pris en compte. De cette manière, l'ensemble des eaux peu minéralisées est représenté, entre le pôle de l'eau de pluie et le pôle de la composition moyenne des eaux de drainage. Les données de l'eau de pluie, à Monsteny, sont également indiquées Tableau III - 6.

	pH	Température (°C)	Conductvité à 25°C (µS/cm)	HCO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	K^+ (mg/l)	Al^{2+} (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	F^- (mg/l)
Casseneuil (1975-2011)	**7.9**	**16.8**	**254**	**130.6**	**34**	**5.6**	**11.7**	**5.7**	**7**	**2.1**	**0.2**	**4.5**	**0.11**
nombre de valeurs	*449*	*451*	*449*	*245*	*175*	*175*	*255*	*174*	*256*	*174*	*24*	*364*	*29*
Tremolat (1971-2011)	**7.5**	**14.6**	**166**	**91.2**	**24**	**2.7**	**7.6**	**6.1**	**7.2**	**1.8**	**-**	**4.7**	**0.06**
nombre de valeurs	*293*	*293*	*293*	*178*	*133*	*133*	*187*	*133*	*187*	*133*	*0*	*292*	*1*

Flux entrant dans le modèle	**pH**	**Température** (°C)	**pe** mV	HCO_3^- (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	Na^+ (mg/l)	Cl^- (mg/l)	K^+ (mg/l)	Al^{2+} (mg/l)	NO_3^- (mg/l)	F^- (mg/l)
Eau de drainage	**7.7**	**15**	**3.5**	**100**	**30**	**5**	**12**	**10**	**10**	**1.9**	**0.2**	**0**	**0.06**
Eau de pluie				0.84	1.15	0.12	2.21	0.51	1.01	0.15			

Tableau III - 6 : Composition des eaux superficielles du Bassin nord aquitain et composition du flux entrant dans le modèle conceptuel.

4.2. Modèle conceptuel de reconstitution de la chimie des eaux

D'après les travaux d'Eugster et al. (1978) et Cojan (2006), présentés Figure III - 36, et de Risacher (2003) Figure III - 2, différentes lignées de précipitations dans les lacs temporaires en fonction de la qualité chimique des eaux affluentes doivent être prises en compte. Ces différentes lignées sont principalement classées au départ par leurs concentrations en hydrogénocarbonates, en magnésium et en calcium.

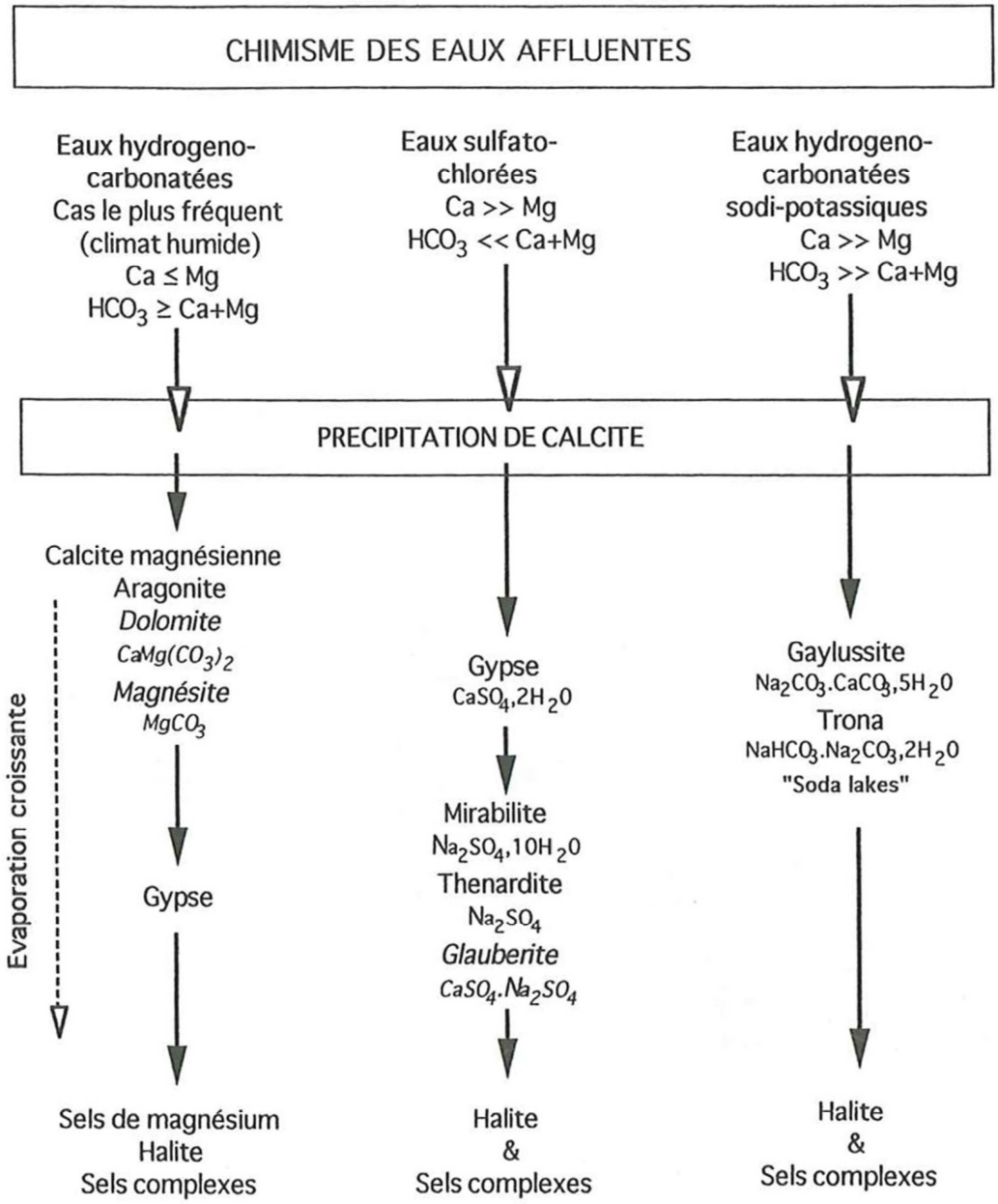


Figure III - 36 : Les différentes lignées de précipitations dans les lacs en fonction de la qualité chimiques des eaux affluentes (d'après Eugster et Hardie, 1978). Les noms en italique correspondent aux minéraux secondaires diagénétiques. (Cojan, 2006.)

En se basant sur ce travail de détermination de lignées de précipitation en fonction des teneurs en hydrogénocarbonates, en calcium et magnésium (Figure III - 36), un travail similaire de classification a été entrepris sur les eaux du Bassin nord aquitain (Figure III - 37), afin d'essayer de distinguer une logique particulière dans la minéralisation des eaux.

Cette classification des eaux souterraines a pour but la distinction des différents groupes. Les eaux de pluie, de drainage et les eaux prélevées ont été donc classées en fonction leurs teneurs en Ca^{2+}, Mg^{2+}, HCO_3^-.

Cette classification a été ensuite mise en rapport avec les différents processus de dissolution en jeu, pour constituer les différentes étapes du modèle conceptuel (Figure III - 38).

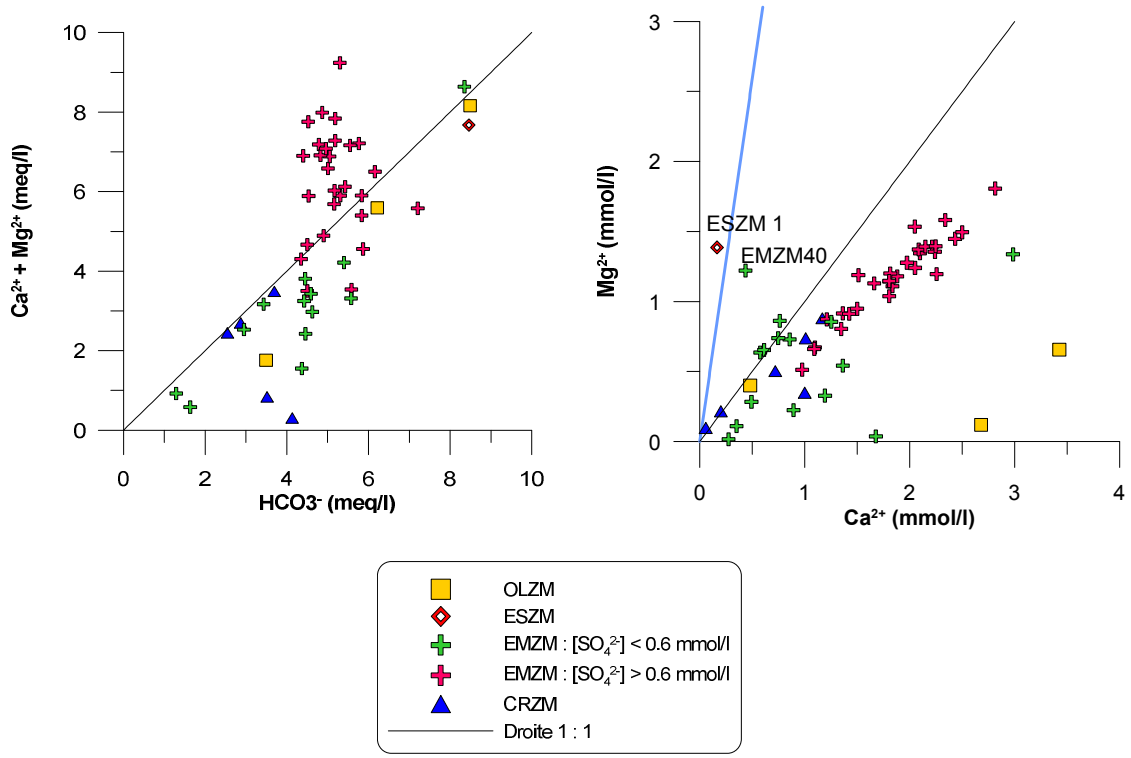


Figure III - 37 : Relation HCO_3^- vs. $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ et Ca^{2+} vs Mg^{2+} des eaux prélevées de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».

Cette classification a donc permis d'identifier 5 groupes, dont 2 pour le flux entrant et 3 pour les eaux souterraines en elles-mêmes. Ces différents groupes se retrouvent sur le modèle conceptuel, ainsi que les rapports de concentrations (Figure III - 38).

pour le flux entrant :

- les eaux de drainage du Bassin nord aquitain,
- l'eau de pluie,

pour les eaux souterraines du Bassin nord aquitain (Figure III - 37) :

- les eaux peu minéralisées de l'Eocène ($[SO_4^{2-}] < 60$ mg/l), de l'Oligocène et du Crétacé supérieur,
- les eaux minéralisées de l'Eocène ($[SO_4^{2-}] > 60$ mg/l),
- deux points peu minéralisés ESZM1 et EMZM40.

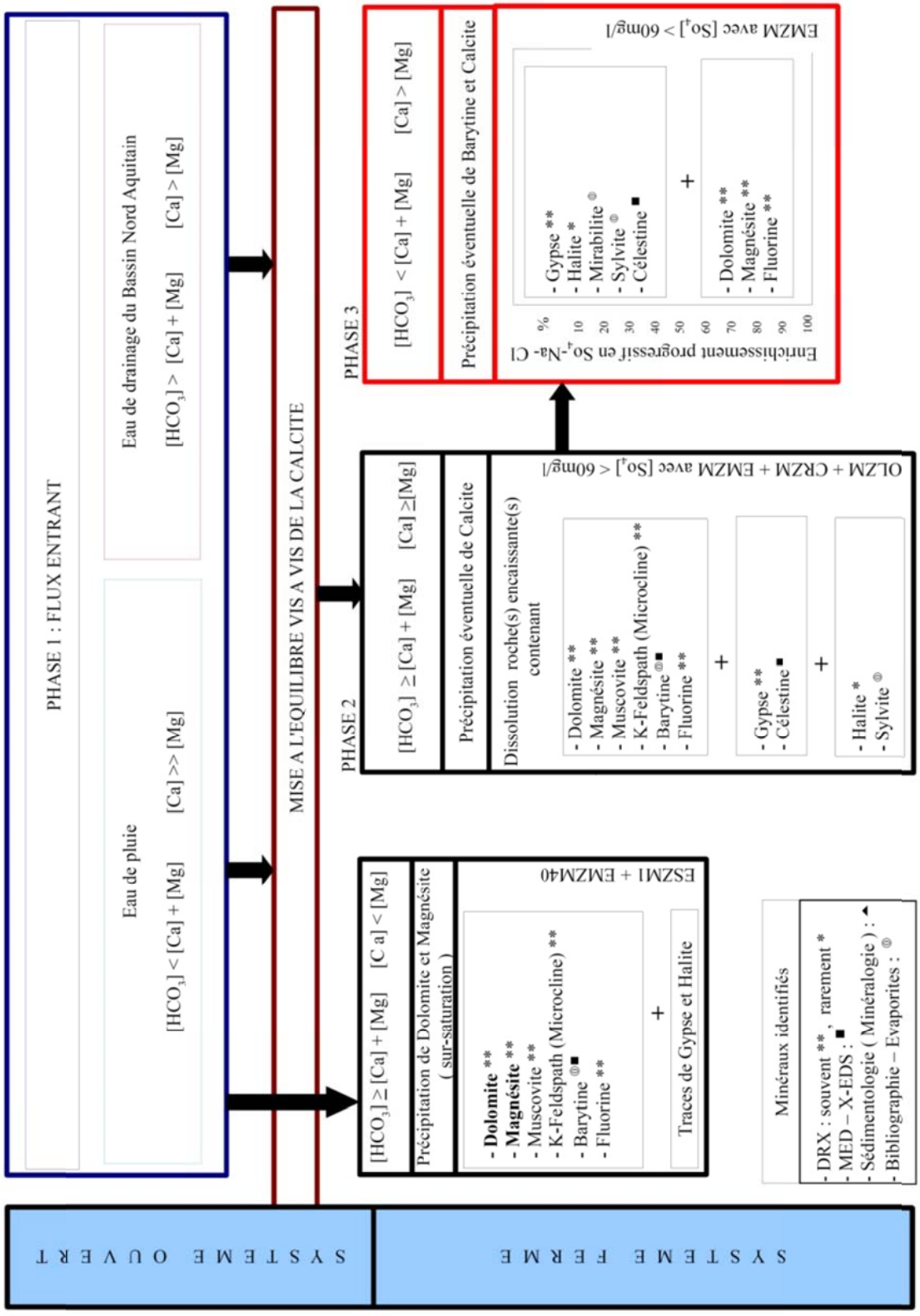


Figure III - 38 : Modèle conceptuel d'acquisition minéralogique des eaux de la « Zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » (N.B. : la dissolution de fluorine est contrôlée par la concentration en Ca^{2+} qui dépend des IS de la calcite et du gypse).

Ce modèle conceptuel a pour objectif d'expliquer l'acquisition de la minéralisation des eaux souterraines minéralisées de l'Entre-Deux-Mers. Le groupe formé par les points ESZM1 et EMZM40 répond à une logique différente des eaux souterraines minéralisées. Il ne sera pas traité ici. Néanmoins, les processus en jeu étant plus simples, des indications ont été précisées dans le schéma conceptuel (Figure III - 38), qui expliquent l'acquisition de leur minéralisation.

1. La construction du modèle

Le modèle a été conçu en 3 phases afin de prendre en compte l'ensemble des eaux du Bassin nord aquitain. La phase 1 concerne le flux entrant, la phase 2 l'acquisition de la minéralisation des eaux peu minéralisées ($[SO_4^{2-}] < 60$ mg/l) et la phase 3 concerne l'acquisition des eaux minéralisées de l'Eocène.

Pour les phases 2 et 3, phases pendant lesquelles se font les ajouts de cortège de minéraux, les quantités de minéraux mis en dissolution respectent les gammes de concentrations des eaux prélevées, ainsi que les calculs de spéciation effectués pour les phases minérales carbonatées, silicatées et évaporitiques.

De plus, les minéraux qui interviennent dans le modèle conceptuel, sont en premier ceux reconnus en DRX sur les échantillons de cuttings et les échantillons de Sainte Sabine-en-Born (DRX et MEB-XEDS), en second ceux définis par les travaux antérieurs, notamment de Klingebiel (1962, 1964, 1967) Klingebiel et al. (1962, 1964, 1966), Reichiniac (1962, 1964) et Dubreuilh (1986, 1987), sur les formations du Crétacé supérieur et du Tertiaire du Bassin nord aquitain et enfin les minéraux connus en bibliographie dans les séquences évaporitiques continentales (Cojan et al. (2006), Eugster et Hardie (1978), Risarcher et al. (2003), Warren (2000)).

Dans le cas de la calcite magnésienne $Ca_{0.97}Mg_{0.03}CO_3$ reconnue dans les cuttings, le code de calcul PhreeqC ne permet pas simplement d'observer sa dissolution en plusieurs étapes. Pour certains échantillons, de la calcite et/ou de la dolomite et/ou de la calcite magnésienne ont été reconnues. Afin de conserver l'apport supplémentaire de Mg^{2+} dû à la calcite magnésienne, il a été choisi de reproduire ce rapport Mg/Ca dans le ratio entre la magnésite $MgCO_3$ et la dolomite $CaMg(CO_3)_2$; la calcite étant mise à l'équilibre dans notre système. L'apport de Mg^{2+} provenant de la calcite magnésienne dans notre système est donc ainsi reproduit.

2. PHASE 1 : Flux entrant en système ouvert

Les caractéristiques de l'eau de drainage du Bassin nord aquitain sont utilisées comme solution de départ dans le modèle. L'eau de drainage s'infiltre dans le sol, afin de tenir compte de l'équilibre avec le sol, on estime une $P_{CO2(g)}$ moyenne à $10^{-2.5}$atm. Le système est ouvert. Le flux entrant est mis en contact avec les roches carbonatées du système, principalement composé de calcite. Comme les calculs des indices de saturation des eaux indiquent tous que la calcite est à l'équilbre dans les eaux souterraines, la mise à l'équilibre avec la calcite est donc imposée. De la calcite se dissout donc pour obtenir un IS de 0.

3. PHASE 2 : Enrichissement principalement en carbonates en système fermé

Dans la phase 2, on passe en système fermé. Cette phase concerne le premier enrichissement des eaux, principalement en carbonates, à savoir de la dolomite et un peu de magnésite. Cette phase prend aussi en compte les autres éléments constitutifs des formations tertiaires du Bassin nord aquitain, tels des micas comme la muscovite, des feldspaths ici potassiques avec la microcline (K-feldpar) et d'autres minéraux également reconnus comme la barytine, la fluorine, le gypse, la célestine, la halite, qui sont ajoutés en quantité très faible par rapport à la dolomite.

La mise en solution de phases sulfatées est faite de façon à ne pas dépasser les 60 mg/l de sulfates. La composition du cortège minéral mis en dissolution est calé en fonction des concentrations des eaux prélevées. Les ajouts de petites quantités de minéraux sont calés de façon à reproduire l'évolution de la minéralisation et les rapports entre éléments. Les minéraux en sur-saturation sont autorisés à précipiter et pour les minéraux sous-saturés, les IS modélisés sont conformes aux IS des eaux prélevés.

La phase 2 est faite en plusieurs étapes dans un souci de visibilité graphique, et de calage des gammes de concentration de la majorité des eaux peu minéralisées du Bassin nord aquitain : ce qui comprend les eaux de l'Oligocène, les eaux du Crétacé supérieur et les eaux peu minéralisées de l'Eocène.

De plus, un intérêt particulier est porté à la $P_{CO2(g)}$ et au pH afin que ces paramètres soient conformes à ceux des eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».

Dans le modèle, la température d'entrée des eaux de drainage est fixée à 15 °C, ce qui correspond à la température moyenne des eaux de drainage du Bassin nord aquitain. Cependant, les eaux souterraines, telles que les eaux de l'Eocène circulant à plus ou moins 200 m de profondeur ont une température plus proche des 22 - 25 °C. De plus, la température

joue un rôle important sur la solutilité des minéraux, tels la calcite, la dolomite ou la magnésite. Afin de tester la sensibilité du modèle vis-àvis de la température, deux simulations différentes ont été effectuées, la première à 15°C et la deuxième à 25°C.

Dans le modèle, en phase 2, la calcite est autorisée à précipiter, sans autre apport de calcite. L'influence de la température va surtout jouer sur la dolomite, qui voit sa solubilité augmenter avec la température. Entre 15 et 25°C, on a donc une augmentation de la concentration en Mg^{2+} et une baisse de la concentration en Ca^{2+}, par précipitation de $CaCO_{3(s)}$. Cet effet est d'autant plus marqué que la température augmente (Figure III - 39).

Les autres relations ne semblent pas sensiblement influencées par la température, comme c'est le cas pour Cl-SO_4 (Figure III - 39).

Cette variation de température permet d'encadrer un nombre de points peu minéralisés plus important, lors de cette phase 2. Il semblerait donc que ces variations observées au sein des eaux peu minéralisées notamment de l'Eocène, puissent être reliées à une variation de la température au sein du système multi-couche. La composition des eaux du Crétacé supérieur (eaux plus chaudes, jusqu' à 33-35°C) peut aussi s'expliquer en partie par cette variation de température, qui influence la solubilité des minéraux et qui change légèrement la chimie des eaux. Les deux points (ESZM1 et EMZM40) constituant le groupe mis à part précédemment, indiquent un comportement bien différent (Mg^{2+} *vs*. Ca^{2+}, Figure III - 39). Ils ne peuvent pas être expliqués par cette phase 2. Leur chimie indique des teneurs en magnésium beaucoup plus importantes, comme le montre la Figure III - 39. Le cortège minéral de la phase 2 ne convient donc pas. Il faudrait certainement ajouter en plus grande proportion de la dolomite ou de la magnésite de façon à augmenter le rapport Mg/Ca beaucoup plus fort. Ceci est confirmé par les indices de saturation calculés pour ces deux points. Ils sont tous les deux nettement sur-saturés en calcite, dolomite et magnésite.

4. PHASE 3 : Enrichissement principalement en sulfates, en système fermé

La phase 3 est faite pour simuler le comportement des eaux minéralisées de l'Eocène, celles dont la concentration en sulfates est supérieure à 60 mg/l. Cette phase 3 intervient directement à la suite de la phase 2, autrement dit, c'est la composition de l'eau simulée à la fin de la phase 2, qui va être enrichie par un nouveau cortège minéral contenant principalement des évaporites.

Les eaux, après avoir été mises en solution avec des carbonates, rencontrent donc des évaporites sulfatées, la concentration en SO_4^{2-} des eaux dépasse les 60 mg/l et augmente

progressivement en respectant les ratios observés avec les autres ions Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cl^{-}, K^{+}, Na^{-}, Sr^{2+}, Ba^{2+} et F^{-}.

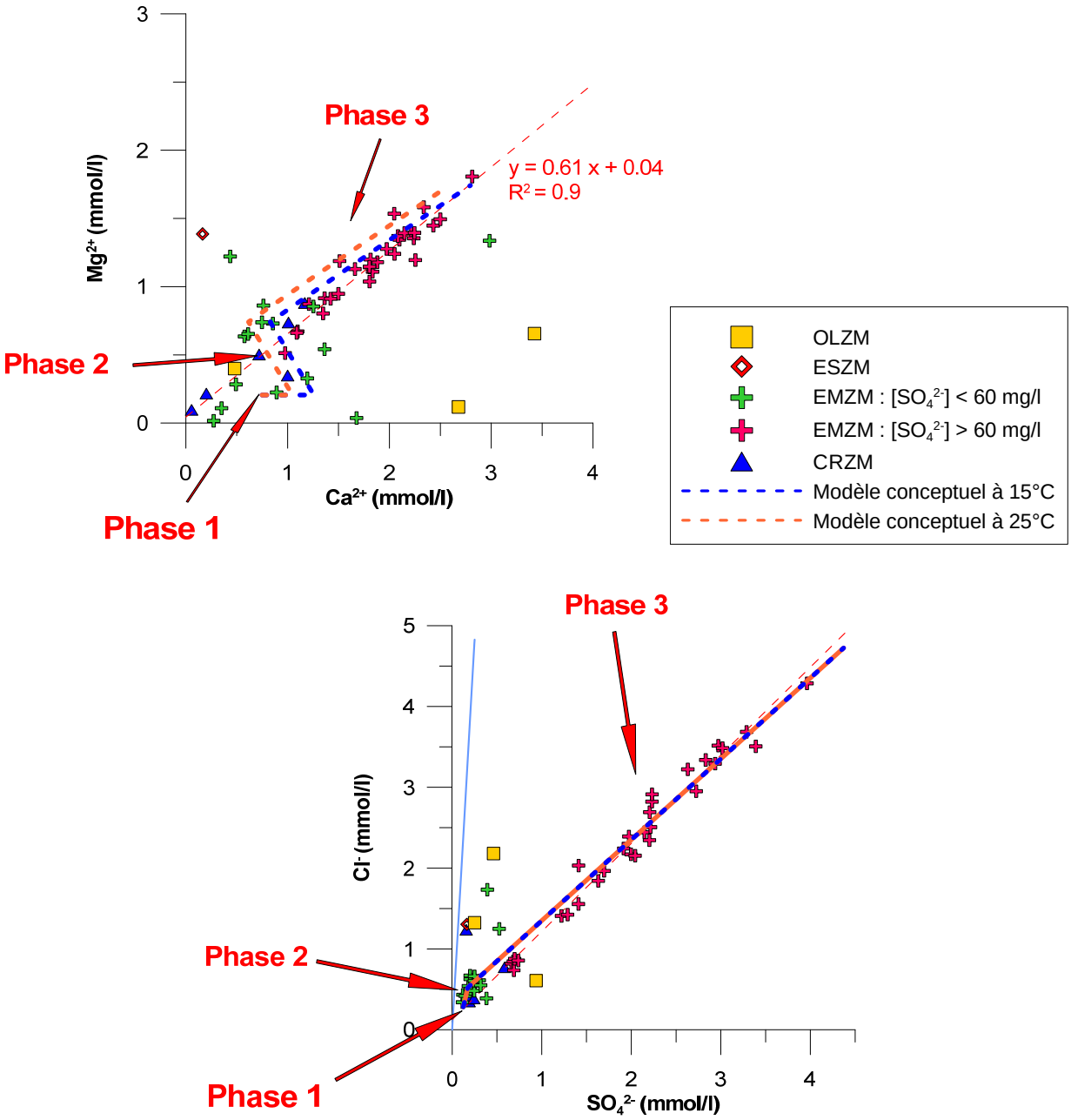


Figure III - 39 : Sensibilité du modèle conceptuel vis-à-vis de la température, et les 3 phases de modélisation.

Le cortège minéral ajouté a été calé de façon à reproduire le mieux possible l'ensemble des corrélations inter-éléments, décrites précédemment pour l'Eocène minéralisé.

Le système reste fermé vis-à-vis du CO_2 et la calcite est toujours à l'équilibre dans l'eau. De plus, la barytine atteint l'équilibre, conformément aux indices de saturation des eaux minéralisées de l'Eocène.

4.3. Résultats de la modélisation

1. Les paramètres de validation du modèle conceptuel

Les paramètres de validation du modèle géochimique utilisés sont le pH et les indices de saturation. Les résultats de ces paramètres en fonction de la géochimie des eaux du Bassin nord aquitain sont présentés (Figure III - 40).

Le graphique pH *vs*. SO_4^{2-} permet de s'assurer que le modèle simule correctement les pH des eaux simulées en fonction de leur teneur en sulfates et que cela correspond parfaitement aux données des eaux minéralisées de l'aquifère de l'Eocène inférieur à moyen. Il apparait que les valeurs de pH simulées reflètent correctement, avec les phases 2 et 3, le comportement géochimique des eaux minéralisées. Les réactions acides-bases, principalement dues au système carbonaté, ont donc été reproduites correctement.

Les indices de saturation simulés par le modèle versus de la teneur en sulfates indiquent eux aussi que le calage du modèle géochimique d'acquisition de la minéralisation est satisfaisant. Les évolutions des indices de saturation simulés vis-à-vis du gypse et de la halite en fonction de la minéralisation correspondent très bien aux évolutions constatées pour les eaux souterraines prélevées de l'Eocène inférieur à moyen.

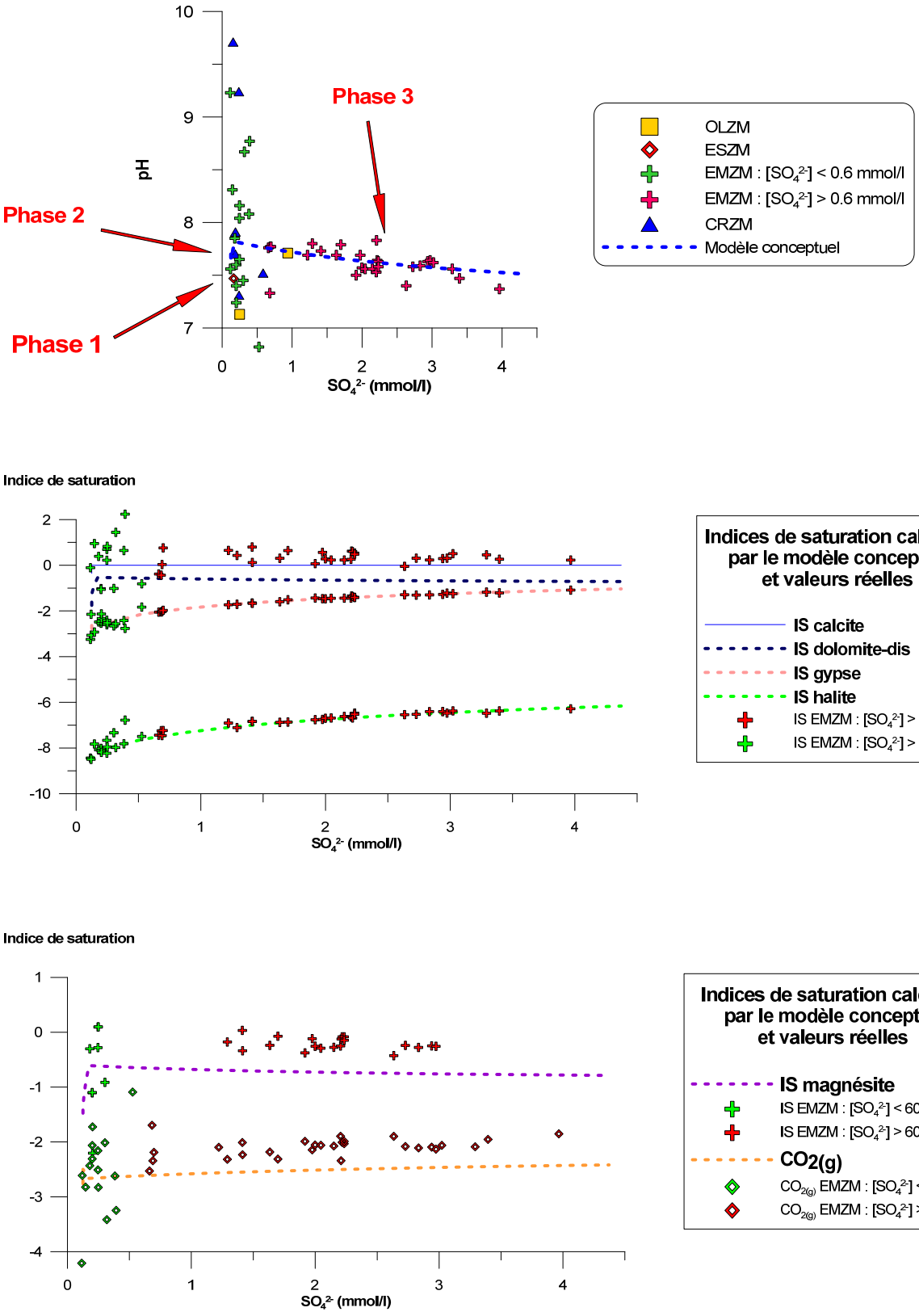


Figure III - 40 : Paramètres de validation du modèle : le pH et les indices de saturation (IS) des phases minérales réelles et modélisées.

2. Les résultats et apports du modèle conceptuel

Les résultats du modèle géochimique conceptuel sont montrés Figure III - 41, 42 et 43, en fonction des relations inter-éléments. L'objectif de reproduire le mieux possible le comportement des eaux peu minéralisées et minéralisées du Bassin nord aquitain a été atteint.

Les eaux des points ESZM1 et EMZM40 ayant une chimie légèrement différente n'ont pas été ici explicitées par le modèle géochimique en lui-même, mais leur mécanisme global est tout de même expliqué dans le schéma conceptuel du modèle Figure III - 38.

La dissolution de gypse, en système ouvert, donne une pente de 1 pour la droite de dissolution de $CaSO_4$, ce qui ne correspond pas à la réalité des eaux de la « zone minéralisée ».

Par contre, ce modèle conceptuel permet de représenter l'évolution générale de la minéralisation des eaux de la « zone minéralisée », à savoir un enrichissement en sulfates, avec une pente Ca-SO_4 différente de 1. Ceci ne peut s'obtenir que si l'on accepte une évolution en 2 étapes majeures : des eaux au départ en équilibre avec les carbonates en système ouvert, puis une évolution en système fermé vis-à-vis du $CO_{2(g)}$ avec un apport de minéraux type évaporitiques. Ces apports ne se font pas forcément par la dissolution de minéraux, ils peuvent aussi provenir de dissolution de saumures. L'eau reste sous-saturée vis-à-vis du gypse et largement sous-saturé vis-à-vis de la halite (Figure III - 40).

Ce modèle permet aussi d'expliquer les teneurs en minéraux traces présents dans les eaux souterraines comme le strontium et le baryum.

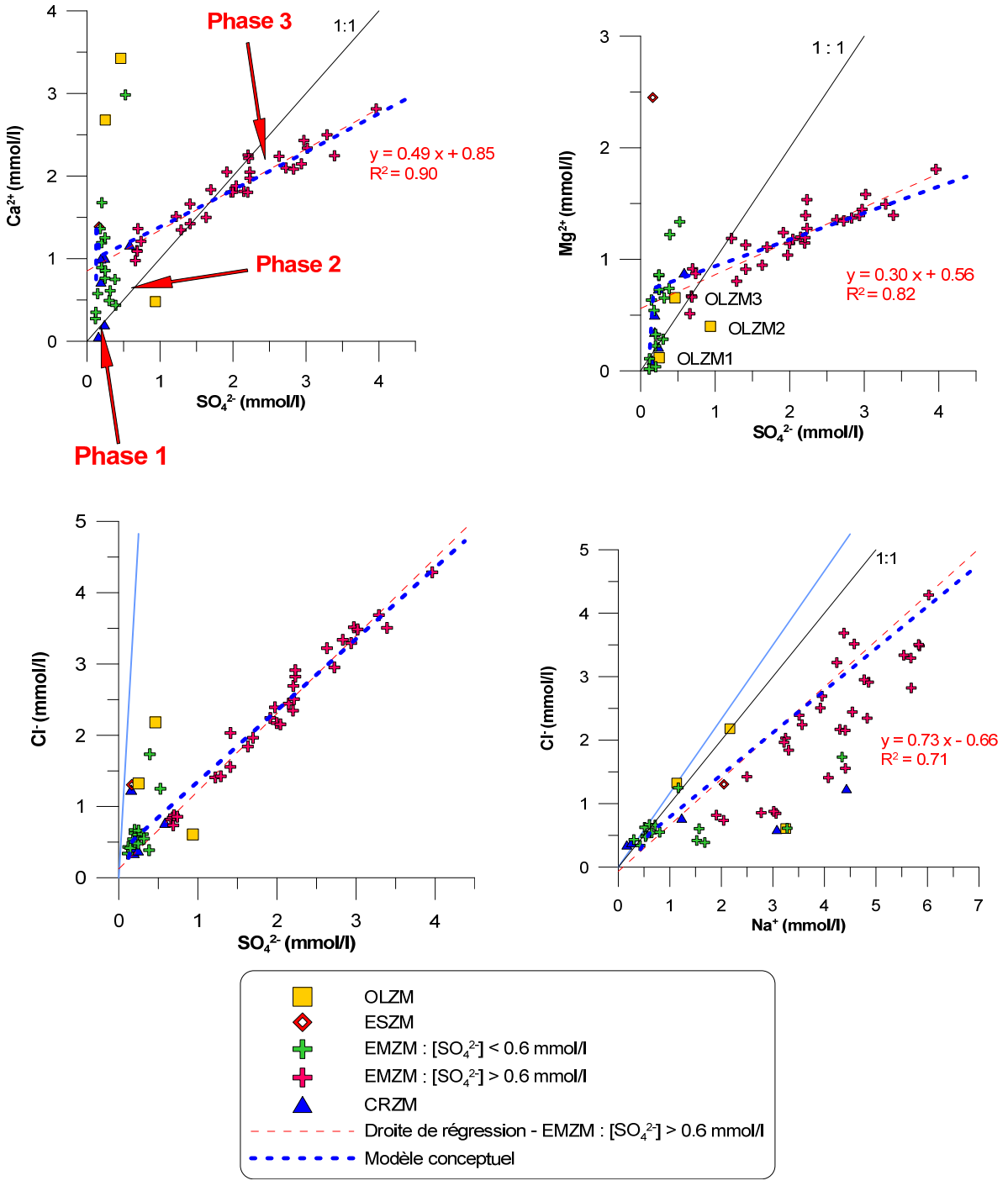


Figure III - 41 : Relations inter-éléments et résultats du modèle conceptuel d'acquisition de la minéralisation des eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».

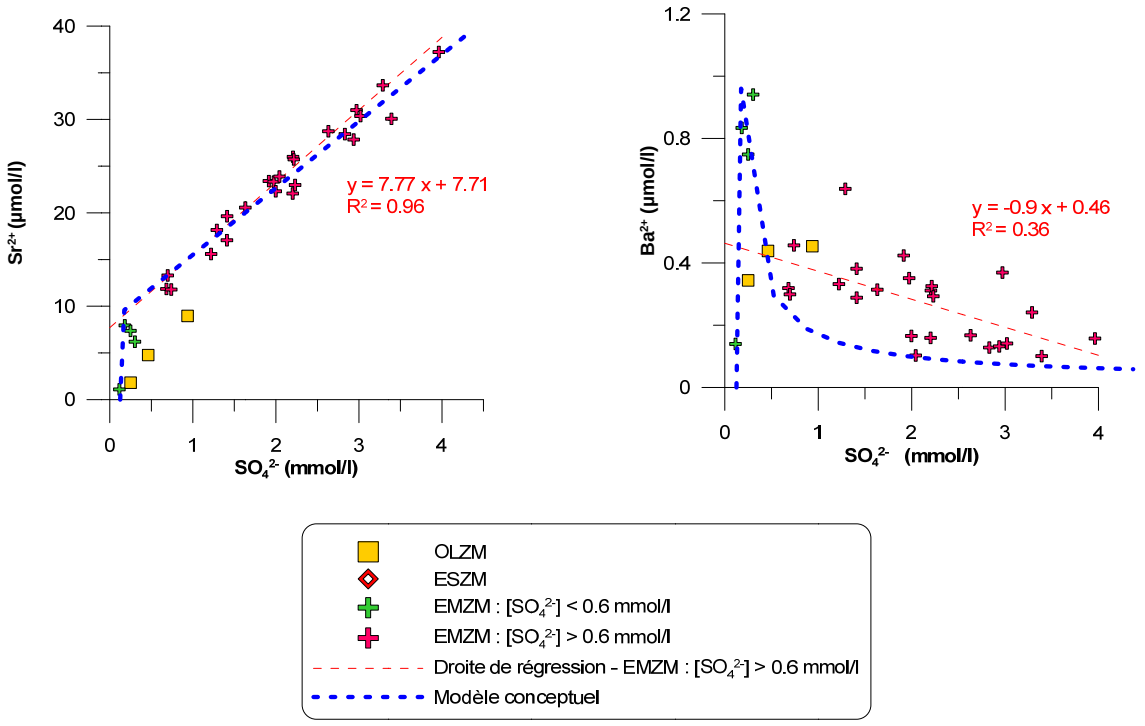


Figure III - 42 : Relations inter-éléments Sr^{2+} vs. SO_4^{2-} et Ba^{2+}vs. SO_4^{2-} ; résultats du modèle conceptuel d'acquisition de la minéralisation des eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».

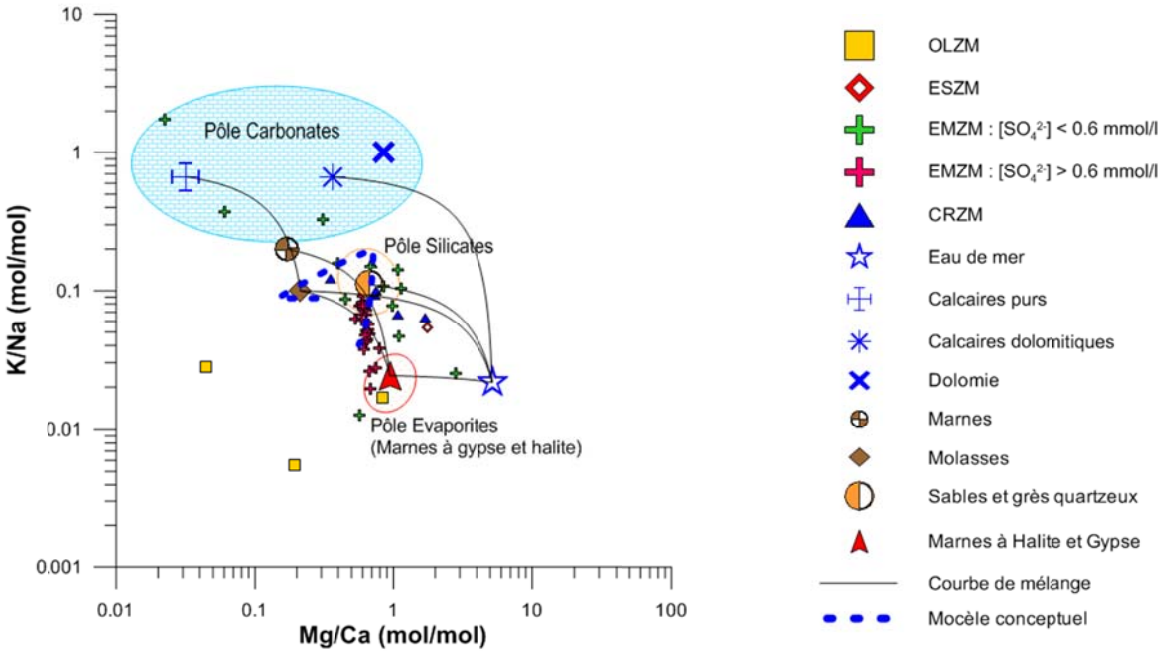


Figure III - 43 : Relation K/Na vs Mg/Ca des eaux et résultats du modèle conceptuel d'acquisition de la minéralisation des eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».

III. 5. Distribution spatialisée de la géochimie

Afin de représenter spatialement la géochimie des eaux souterraines, une carte des concentrations en sulfates en fonction des aquifères captés est présentée à la Figure III - 44. Les gammes de concentration prennent en compte tout d'abord le seuil de concentration à 60 mg/l qui est la limite entre un faciès « peu minéralisé » et un faciès « minéralisé », et le seuil à 250 mg/l qui est la limite de potabilité des eaux pour les sulfates.

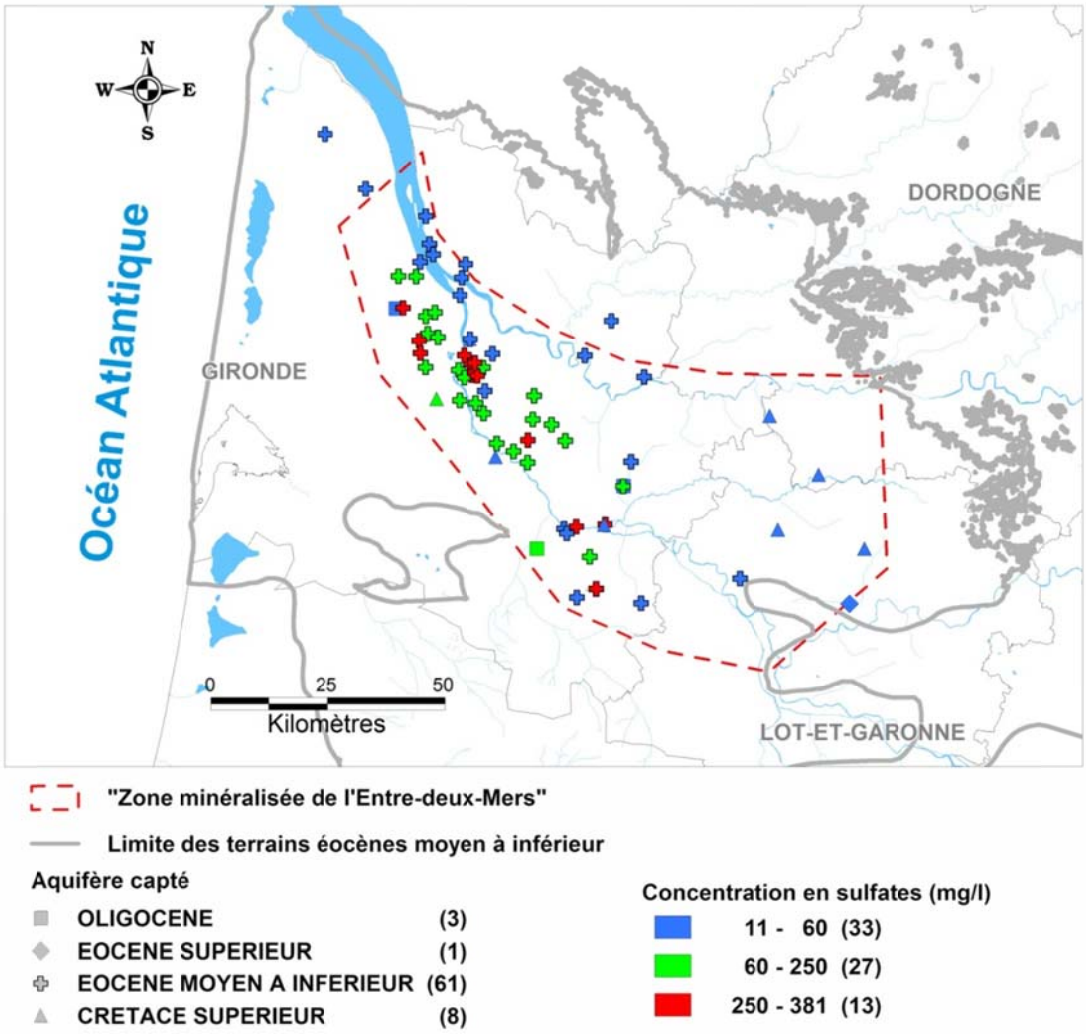


Figure III - 44 : Répartition spatiale des teneurs en sulfates pour les forages de la « Zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».

Cette analyse spatiale a aussi pris en compte les différents aquifères captés. La répartition spatiale des eaux souterraines minéralisées (SO_4^{2-} > 60 mg/l) concerne clairement les eaux de l'Eocène inférieur à moyen. Ces pôles plus minéralisés sont répartis sur la CUB (Communauté Urbaine de Bordeaux), dans le Bas- Médoc, dans l'Entre-Deux-Mers à

proximité de la Garonne et enfin plus au sud autour de Langon. La répartition géographique de ces teneurs en sulfates ne permet pas de distinguer une logique particulière au sein de la zone à plus forte minéralisation. De plus, ceci est validé par le fait qu'on ne peut caler un variogramme pour analyser géographiquement cette minéralisation et donc la représenter par exemple sous forme d'isovaleurs ou d'isolignes.
Cette absence de zonation spatiale conduit à penser que la minéralisation locale n'est pas due à un simple transport depuis une zone riche en minéraux, mais elle est plutôt due à des minéralisations locales.

III. 6. Conclusions majeures

La minéralisation des eaux de l'Eocène inférieur à moyen est principalement portée par les teneurs en sulfates auxquelles sont corrélées la majorité des autres éléments (Ca, Mg, Cl, Sr).
Parmi les eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers », il est possible de distinguer deux catégories : les eaux peu minéralisées, dont la concentration en sulfates n'excède pas les 60 mg/l et les eaux minéralisées pour lesquelles la concentration en sulfates est supérieure à 60 mg/l et peut parfois dépasser les 250 mg/l (valeur-guide de potabilité).
Les eaux de l'Oligocène, de l'Eocène supérieur du Crétacé supérieur et une partie des eaux de l'Eocène inférieur à moyen entrent dans la catégorie des eaux peu minéralisées. Le groupe des eaux minéralisées ne comprend que des eaux de l'Eocène inférieur à moyen.
D'après le modèle conceptuel, on ne peut expliquer la minéralisation des eaux de l'Eocène inférieur à moyen que par une mise en contact avec des carbonates, suivie dans un second temps, pour les eaux minéralisées ($[SO_4^{2-}]$ > 60 mg/l), d'une mise en contact avec des évaporites, notamment du gypse et un peu de halite, les eaux restant sous-saturées vis-à-vis de ces deux minéraux.
La répartition spatiale des concentrations en sulfates ne permet pas simplement de comprendre l'origine et la distribution latérale et verticale de cette minéralisation au sein du système multicouche tertiaire du Bassin nord aquitain.
Un travail plus approfondi sur la distribution verticale et latérale de cette minéralisation des eaux souterraines, à corréler avec la nature lithologique et minéralogique des formations captées, semble nécessaire pour comprendre l'acquisition de la minéralisation des eaux de l'Eocène inférieur à moyen.

2EME PARTIE : DES MINERAUX SOURCES EN FLUOR AUX CONCENTRATIONS EN FLUORURES ANALYSEES DANS LES EAUX SOUTERRAINES

SOMMAIRE

III. 7. Le fluor : Généralités 132
7.1. Minéraux contenant du fluor 132
7.2. Différents dépôts riches en fluor 134
7.3. Les fluorures dans les eaux souterraines 138
III. 8. Origine du fluor : approche minéralogique 142
8.1. Données minéralogiques du Bassin nord aquitain 142
8.2. Données minéralogiques des échantillons récoltés : résultats des DRX 145
III. 9. Les fluorures et la composition des eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-deux Mers » 146
9.1. Les eaux souterraines du Bassin nord aquitain prélevées en 2009-2011 146
9.2. Comparaison avec les données antérieures sur la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » 151
III. 10. Modèle conceptuel de l'acquisition de la minéralisation en fluorures 152
10.1. Les différentes phases du modèle et la teneur en fluorures 152
10.2. Paramètre de validation du modèle pour le fluor 153
10.3. Les résultats du modèle 154
III. 11. Distribution spatiale des fluorures dans les eaux souterraines 155
III. 12. La fluorine et sa solubilité en fonction des paramètres du milieu 156
12.1. Calculs simples de dissolution de fluorine en fonction du milieu 157
12.2. Simulations géochimiques de dissolution de fluorine 158
12.3. Classification des eaux prélevées suivant leur teneur en fluorures 159
III. 13. Conclusions majeures 161

III. 7. Le fluor : Généralités

7.1. Minéraux contenant du fluor

Le fluor peut être présent dans différents minéraux, en tant qu'élément majeur, comme par exemple dans la fluorine (CaF_2) ou dans les fluor-apatites ($Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)$), mais aussi en tant qu'élément mineur ou trace comme dans certaines tourmalines ou dans la muscovite. En tant qu'élément trace, le fluor occupe souvent des sites cristallochimiques réservés aux groupes OH^-, et plus rarement O_2 et Cl^-(Travi, 1998).

Le fluor est très stable à l'état ionique. De plus, étant le plus léger des halogènes et aussi le plus électronégatif, ce composé peut aussi se fixer à de nombreux métaux.

1. La fluorine

La fluorine (CaF_2) est le minéral autrefois aussi appelé commercialement « spath fluor », de forme cubique, transparent ou translucide, de couleur variable, et fluorescent à l'ultra-violet. Elle est souvent associée à la barytine, au quartz et à des carbonates.

L'origine de la fluorine peut être variable. Elle est connue pour être un minéral abondant dans des filons épithermaux (Chermette, 1960). En fait, la fluorine peut être présente dans les gites pneumatolytiques d'étain de haute température, elle est alors associée à d'autres minéraux contenant aussi du fluor, tels que la tourmaline, l'apatite, la topaze et le lépidote. On trouve aussi la fluorine dans les gites hydrothermaux, qu'ils soient des gites d'imprégnation ou de remplacement dans des assises sédimentaires, ou des filons. La fluorine des gites d'imprégnation se situe dans des gangues de quartz et de calcite, en association avec la blende (ZnS), la galène (PbS), la barytine ($BaSO_4$), mais aussi avec la pyrite (FeS_2), la marcassite (FeS_2), la chalcopyrite et la witherite ($CaCO_3$). Ce type de gisement se trouve en France, dans l'auréole sédimentaire du Massif Central, la fluorine y est associée à de la barytine et de la galène. La fluorine peut donc aussi être directement sous forme de filons, où elle est un élément majeur. Ces filons se situent principalement le long des chaines hercyniennes, notamment en France dans le Massif Central. La fluorine est alors associée au quartz et à la barytine ; de plus, il est possible que les sulfures arrivent à totalement disparaître.

2. Autres minéraux contenant du fluor

De nombreux minéraux silicatés ou non contiennent du fluor. Dans cette partie ne sont explicités que les minéraux pour lesquels l'apport de fluor est important, mais aussi ceux dont

la présence est avérée dans les formations du Crétacé supérieur et du Tertiaire du Bassin nord aquitain. Un listing des minéraux contenant du fluor est présenté en Tableau III - 7.

Les apatites

Dans les apatites dont la formule est $Ca_5(PO_4)_3(OH,F,Cl)$, le fluor est souvent dominant, l'apatite ainsi formée est appelé fluorapatite.

L'apatite est un minéral accessoire, en petits cristaux, des roches riches en Ca (carbonates, calcaires métamorphiques) et des roches magnatiques alcalines (granites, syénites, pegmatites et laves équivalentes). L'apatite peut être présente dans les phosphorites, dans les roches sédimentaires et dans la gangue de minerais de fer oolithiques (Foucault et al., 2000).

La muscovite

La muscovite appartient à la famille des micas. Ce mica blanc alumineux, facilement reconnaissable à son côté nacré, est de formule $KAl_2\ [SiAlO_{10}(OH,F)_2]$. C'est un minéral peu soluble très fréquent dans les roches plutoniques acides (granites, pegmatites) et dans les roches métamorphiques (Foucault et al., 2000).

Elle est présente dans le Massif Central et aussi au sud du Massif Armoricain. On la retrouve dans les formations sédimentaires du Bassin aquitain.

Les tourmalines

Les tourmalines sont des cyclosilicates, de formule générale $Al_6Y_3Na\ [(Si_6O_{18})\ (BO_3)_3\ (OH, F)]$, dans laquelle l'élément générique « Y » peut être remplacé par Mg, par Fe, Mn ou enfin par Li, Al.

La tourmaline est un minéral accessoire des roches magmatiques et métamorphiques, en cristaux isolés. On trouve sous forme de schorlite (ou schorl avec Y = (Fe, Mn)) dans des granites, pegmatites, filons de quartz, micaschistes et gneiss, sous forme de dravite (Y = Mg) dans des calcaires, dolomies et schistes métamorphiques, et enfin sous forme d'elbaïte (Y = (Li, Al)) dans des pegmatites (Foucault et al, 2000).

Parmi la famille des tourmalines, certaines contiennent du fluor, comme indiqué dans les exemples suivants :

- la Buergerite : $Al_6Fe_3Na\ [(Si_6O_{18})(BO_3)_3(O3,F)]$,
- l'Elbaïte : $Al_6(Li,Al)_3Na\ [(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH,F)_4]$,
- la Liddicoatite : $Al_6(Li,Al)_3Ca\ [(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH,F)_4]$,
- l'Uvite : $MgAl_5(Mg,Fe)_3Ca\ [(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH,F)_4]$.

Minéraux	Gisements (d'après DEER et al., 1972)
Minéraux non silicatés	
- Fluorine	minéral filonnien des roches plutoniques (granites pneumatolitiques), des calcaires et dolomies (origine métasomatique)
- Fluor-apatite et Fluor-carbonate-apatite	minéraux accessoires très commun des roches plutoniques, sédimentaires et métamorphiques
- Cryolite	minéral rare des pegmatites
Minéraux silicatés	
1) Orthosilicates et sorosilicates	
- sphène	minéral accessoire des roches plutoniques et métamorphiques
- vésuvianite	minéral commun des calcaires métamorphiques
- topaze	minéral en filons ou géodes des granites et pegmatites
- épidote	minéral des roches plutoniques, sédimentaires ou métamorques (métamorphisme régional moyen) et altération des plagioclases
- tourmaline	minéral des granites et pegmatites, filons pneumatolitiques, quelques roches métamorphiques et sédimentaires détritiques
2) Tectosilicates	
-scapolite	minéral commun des roches métamorphiques riches en calcium
3) Phyllosilicates	
Micas :-Muscovite	minéral très répandu dans une grande variété d'environnement géologique
-phlogopite	essentiellement calcaires métamorphisés et roches ultrabasiques
-biotite	minéral commun des roches plutoniques et métamorphiques.
-lépidolite	minéral des pegmatites
-zinnwaldite	dans pegmatites et filons de cassitérite
4) Inosilicates	
Amphiboles :	
-anthophyllite	dans les roches métamorphiques et métasomatiques
-tremolite, actinolite	minéraux du métamorphisme (essentiellement régional)
-hornblende	minéral commun des roches plutoniques et métamorphiques
-kaersutite	dans les roches volcaniques et quelques roches plutoniques et alcalines
-riébekite	dans les roches plutoniques acides
-richtérite	dans calcaires métamorphiques et produit hydrothermal dans les roches magmatiques filoniennes alcalines
-katophorite	minéral rare des roches les plus basiques

Tableau III - 7 : Minéraux contenant du fluor (Travi, 1988).

Les tourmalines font partie des minéraux lourds. Les études, notamment de Klingebiel (1962, 1967) les associent aux formations sédimentaires.

7.2. Différents dépôts riches en fluor

Le fluor peut être présent dans les régions de socle et dans les grands bassins sédimentaires. Dans les régions de socle, cristallin ou cristallophyllien, le fluor va principalement provenir

du lessivage de roches granitiques ou de roches alcalines (importance des micas : biotite et muscovite). Ce type de minéralisation en fluor se rencontre par exemple en Inde, en Afrique du Sud ou au Japon. Néanmoins, les gisements les plus riches en fluor proviennent de dépôts de fluorine, souvent filoniens, mais aussi de carbonate fluorapatite ou de phosphorites.

1. Carbonate Fluorapatite (CFA) - Francolite

Des dépôts de carbonate fluorapatite (aussi appelé CFA ou francolite) peuvent être d'importants gisements de fluor. De nombreuses études traitent du sujet. Des études pour mieux comprendre leur mise en place, notamment sur les marges continentales, comme par exemple la marge atlantique de l'Afrique à la limite Crétacé - Tertiaire ont été menées (Lucas et al., 1975, Nathan et al., 1972). On trouve ces phosphorites sur la plate-forme nord Espagnole, au Sénégal, au Maroc, en Israël. Des travaux sur les phosphorites du Crétacé supérieur et Eocène au Maroc ont été réalisées (Prévôt et al., 1998), mais aussi sur l'affleurement de francolite de Lano, en Espagne.

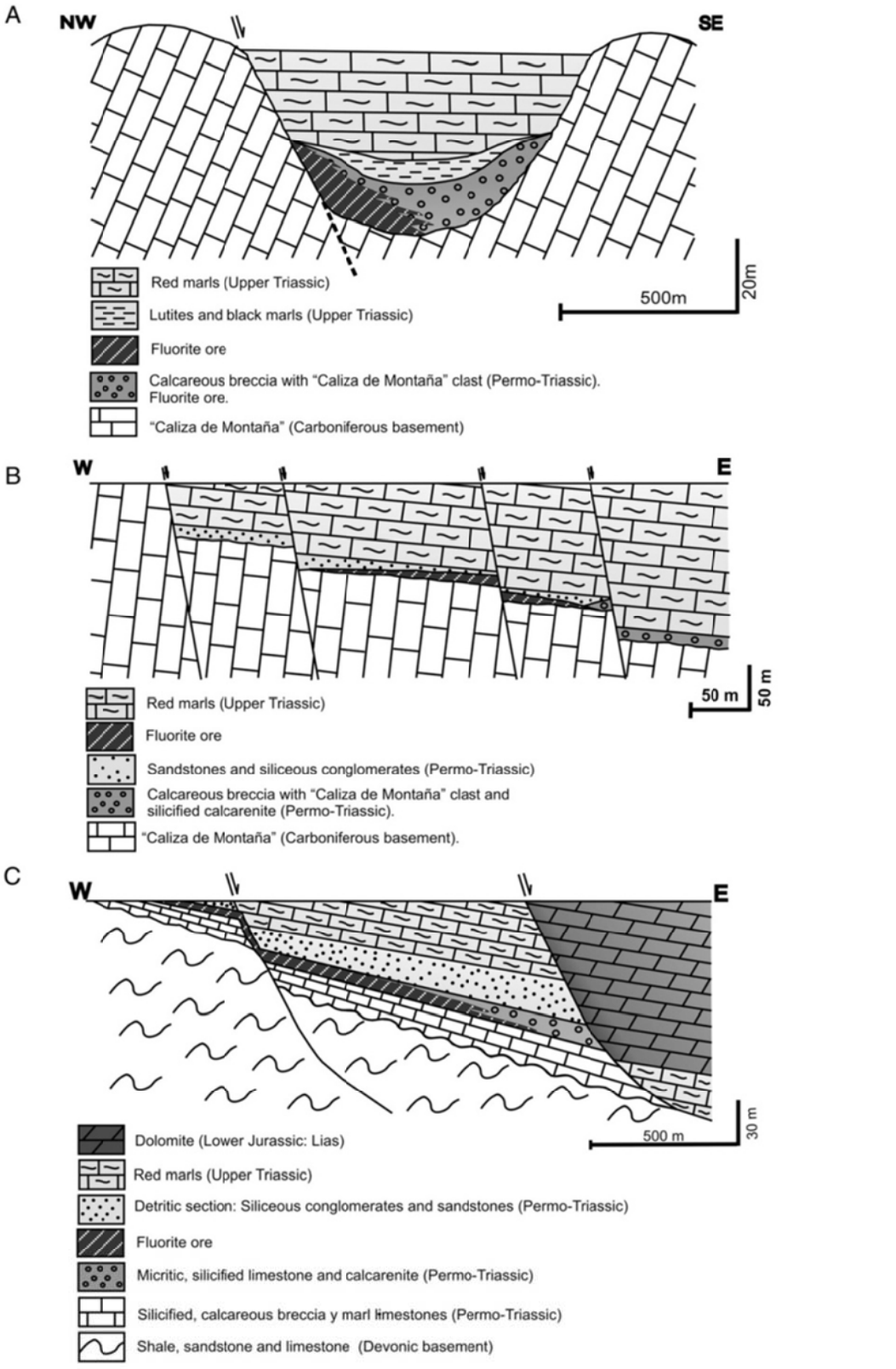
Au Sénégal, la présence de fluor dans les eaux souterraines, utilisées pour l'alimentation en eau des populations, a donné lieu à de nombreuses études pour connaître l'origine et les conditions de transport du fluor dans ces eaux souterraines (Travi, 1983, 1984, 1988). Des dépôts de carbonates fluorapatite sont bien la cause de la contamination des eaux par le fluor, mais ensuite les mécanismes de transport du fluor sont complexes.

En France, il existe des études sur les carbonates fluorapatite du Bassin Parisien au Crétacé supérieur (Jarvis, 2005). Des études ont aussi été menées sur les phosphorites du Quercy, qui sont riches en fluor. Ces phosphorites sont situées à proximité du Bassin nord aquitain.

2. Fluorine

Divers dépôts, ou gisements, de fluorine sont connus, souvent filoniens, comme par exemple en Espagne sur les sites des mines d'Emilio, de la Viesca ou de Moscona (Figure III - 45).

En France, il existe des données sur les différents sites propices à l'exploitation industrielle et commerciale du fluor. Cette exploitation surtout importante dans l'Entre-deux-guerres, a



Simplified cross-sections of fluorite deposits (A) Emilio Mine, Berbes district, (B) La Viesca Mine, La Collada district, and (C) Moscona Mine, Villabona district.

Figure III - 45 : Exemple de dépôts de fluorine dans des mines espagnoles (Sanchez et al., 2010).

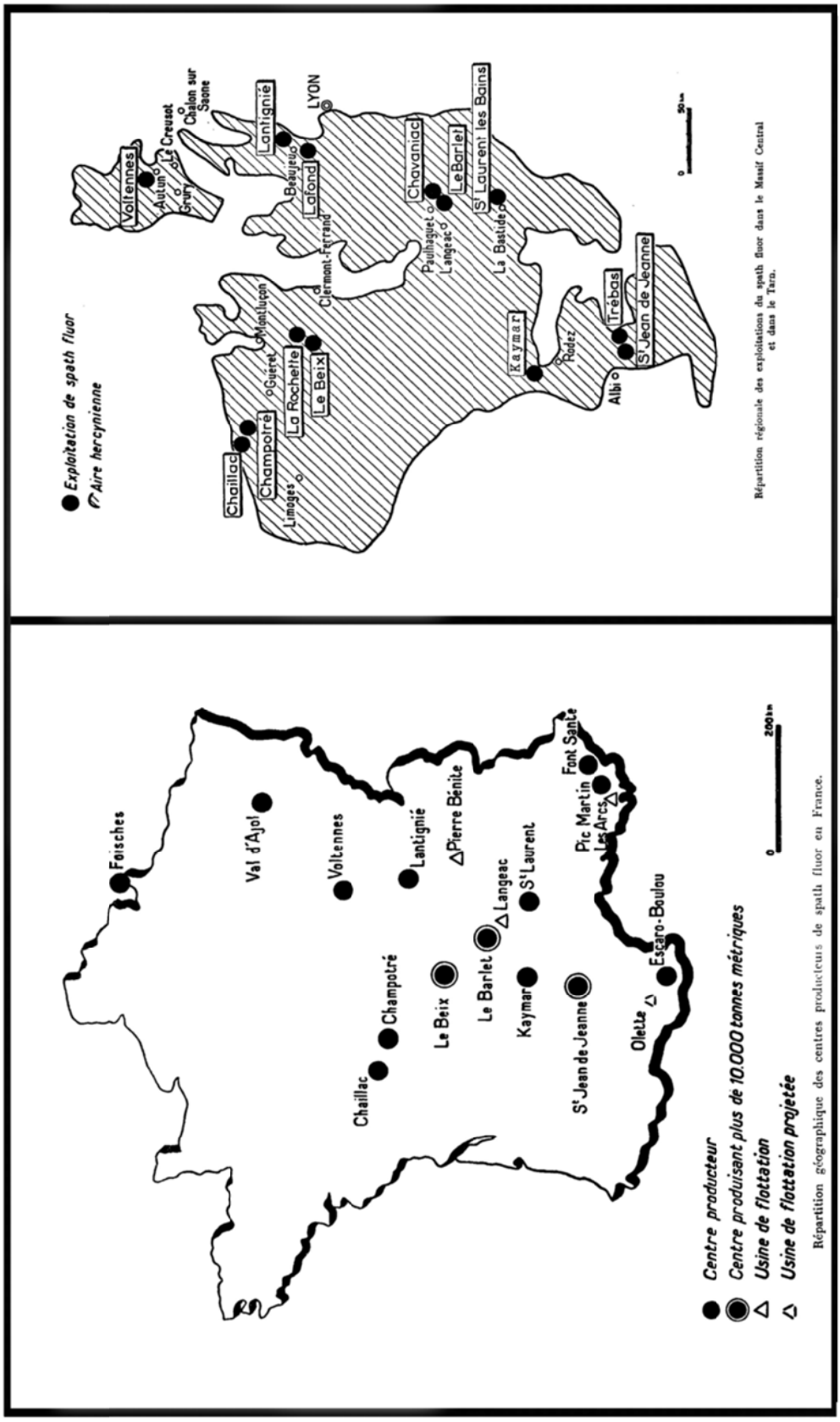


Figure III - 46 : Répartition des ressources en fluorine en France, zoom sur le Massif Central (Chermette, 1960).

amené à un recensement de ces gisements de fluorine (Chermette, 1960), situés principalement dans l'auréole sédimentaire du Massif Central (Figure III - 46).

Des études plus récentes notamment sur les gisements de fluorine de l'Albigeois (Bles et al., 1982, Munoz et al., 1997, 1999), ont explicité la mise en place de ces filons de fluorine (Figure III - 47).

Des dépôts de fluor sont aussi connus dans le Bassin de Paris. Plusieurs origines peuvent expliquer sa présence dans les aquifères du Bassin parisien. En effet, pour les formations de l'Eocène moyen, plus précisément du Lutétien supérieur le fluor provient de cristallisations diffuses de fluorine. Pour l'Eocène inférieur, de la fluorapatite a été trouvée au niveau des anomalies fluorées du Cuisien-Sparnacien (Lachaise, 1968 ; Travi, 1988). Pour le Crétacé supérieur, des gisements de phosphates ont été trouvés dans la craie sénonienne (Monciardini, 1980). De plus, au Jurassique, dans les formations bajociennes du Bassin Parisien, les teneurs en fluor sont supposées provenir de la présence de fluorine (Gadalia et al., 1994).

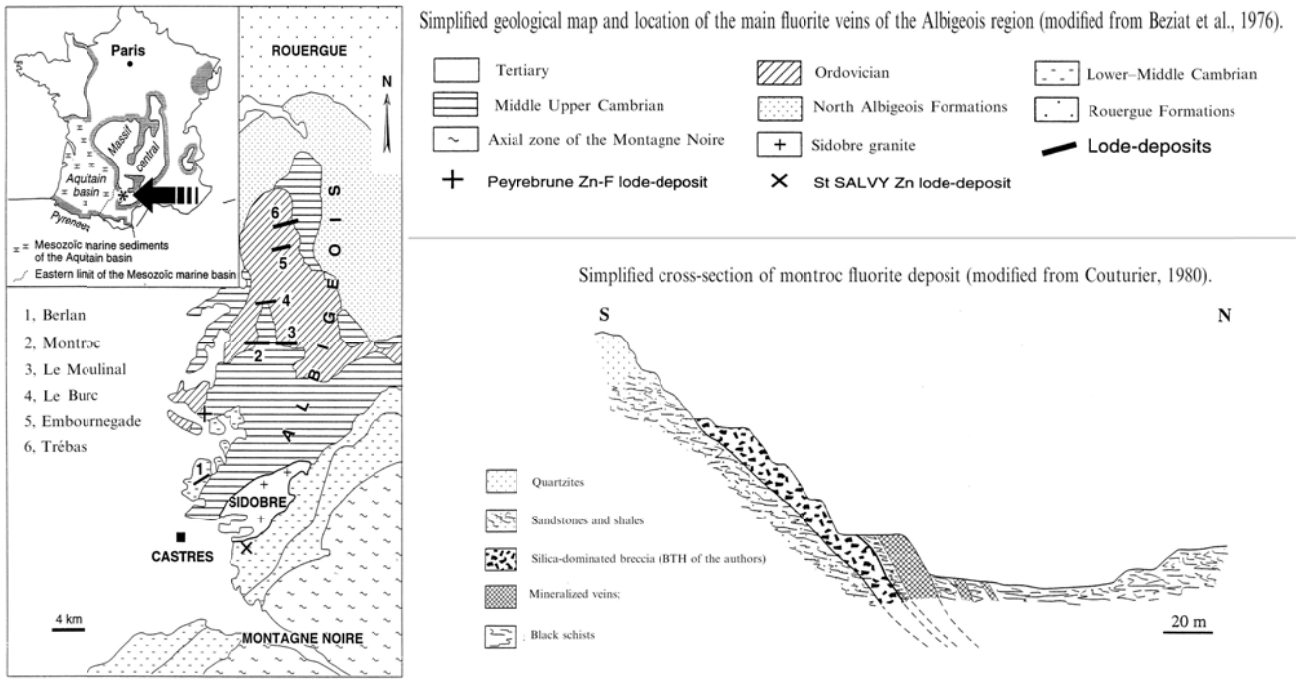


Figure III - 47 : Gisement de fluorine de l'Albigeois, carte géologique simplifiée et transect localisant plus précisément un filon de fluorine (modifié d'après Munoz et al., 1999).

7.3. Les fluorures dans les eaux souterraines

Les fluorures à trop fortes concentrations dans les eaux souterraines peuvent entrainer des maladies : fluorose dentaire, voire osseuse (Ozsvath, 2006, 2008 ; Gautam R. et al., 2011). Des études pour mieux comprendre l'origine et le transport des fluorures dans les eaux ont été

menées (Travi, 1988 ; Sahu et al., 1989 **;** Sreedevi et al., 2006 ; Edmunds et al., 2005 ; Padhi et al., 2011).

1. Exemples d'eaux souterraines fluorées

Le fluor pose des problèmes de santé publique par exemple en Inde, où des travaux de recherche avec le CEFIRES (Sreedevi et al., 2006 , Pauwels et al., 2007) ont lieu, mais aussi au Sénégal, en Chine, en Russie, aux Etats-Unis, etc…

L'origine des fluorures dans ces eaux est diverse. Ils peuvent provenir directement des roches encaissantes de l'aquifère, composées principalement de granitoïdes par exemple, ils peuvent aussi résulter d'eaux drainant des roches phosphorées telles des carbonates-fluorapatites situées à proximité de l'aquifère.

A) B)

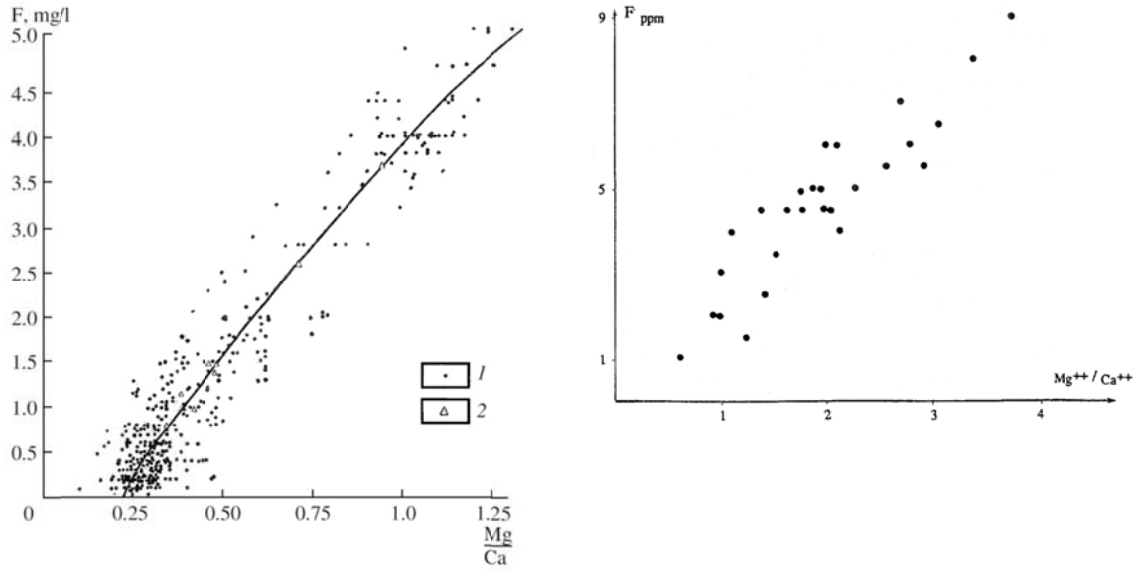


Figure III - 48 : Relation entre les concentrations en fluorures et le rapport Mg/Ca des eaux A) dans les eaux du Carbonifère, Bassin de Moscou, Russie (Limantseva et al, 2006) ; B) de la nappe du Paléocène, Sénégal (Travi, 1988).

Souvent, il est constaté une corrélation entre les teneurs en fluorures et le rapport Mg/Ca (Figure III - 48), comme ceci est le cas par exemple pour les eaux de l'aquifère du Carbonifère du Bassin de Moscou (Limantseva et al, 2006) ou pour les eaux de la nappe Paléocène au Sénégal (Travi, 1983, 1984, 1987). L'augmentation des concentrations en fluorures dans les eaux est corrélée à une augmentation du rapport Mg/Ca, donc il existe une relation entre la présence de dolomite ($MgCa(CO3)_2$) et la présence de fluorine.

Pour la région bordelaise, les travaux de Bardy et al. (1975) ont tenté de répondre à la question de l'origine des fluorures dans les eaux souterraines du Bassin nord aquitain. Une première approche de classification a été réalisée. Ces travaux mettaient en avant à l'époque une minéralisation de l'aquifère en lui-même, mais sans avoir les arguments nécessaires pour le prouver. « *La minéralisation en sulfates et fluor serait due à la nature de la couche aquifère constituée, sur les zones hautes, de marnes et argiles* ». En effet, le manque de connaissances plus précises en sédimentologie et minéralogie limitait l'interprétation : « *la possibilité d'analyser les carottes des forages au niveau des terrains sédimentaires concernés (principalement le magnésium, les chlorures, les sulfates et le fluor) aurait permis de trouver des corrélations entre la teneur des eaux en ces éléments et la géochimie* ».

2. Les fluorures dans les eaux souterraines : impact sanitaire

Les effets des fluorures sur la santé dépendent directement de la teneur de l'eau et de la durée d'ingestion (Tableau III - 8). La fluorose dentaire et osseuse est une conséquence directe de la présence de fluorures (Travi et al, 1982 ; Dissanayake, 1991 ; Edmunds et al., 1996 ; Ozsvath, 2006, 2008 ;.Oza Gautam R. et al., 2011, Jha et al. 2011, Pauwels et al., 2007).

Effects of fluoride ingestion on human health

Fluoride concentration (mg/L)	Effect on human health
< 0.5	Conducive to dental caries
0.5–1.5	Promotes development of strong bones and teeth
1.5–4.0	Promotes dental fluorosis in children
> 4.0	Promotes dental and skeletal fluorosis
> 10	Crippling skeletal fluorosis, possibly cancer

Tableau III - 8 : Effet sur la santé de l'ingestion de fluor, Source : Dissanayake, 1991 (Ozsvath, 2006, 2008 ; Edmunds et al., 1996).

Les fluorures dans les eaux souterraines du Bassin nord aquitain et implication directe sur la santé

Pour le Bassin nord aquitain, la majorité des forages exploités servent pour l'alimentation en eau potable. L'Agence Régionale de la Santé (ARS) suit donc de près les teneurs en fluorures dans les eaux souterraines prélevées et distribuées, et elle tient informés les spécialistes de santé. Des données, comme des cartes de répartition par commune de la concentration en fluorures des eaux distribuées au robinet (Figure III - 49), leur sont transmises.

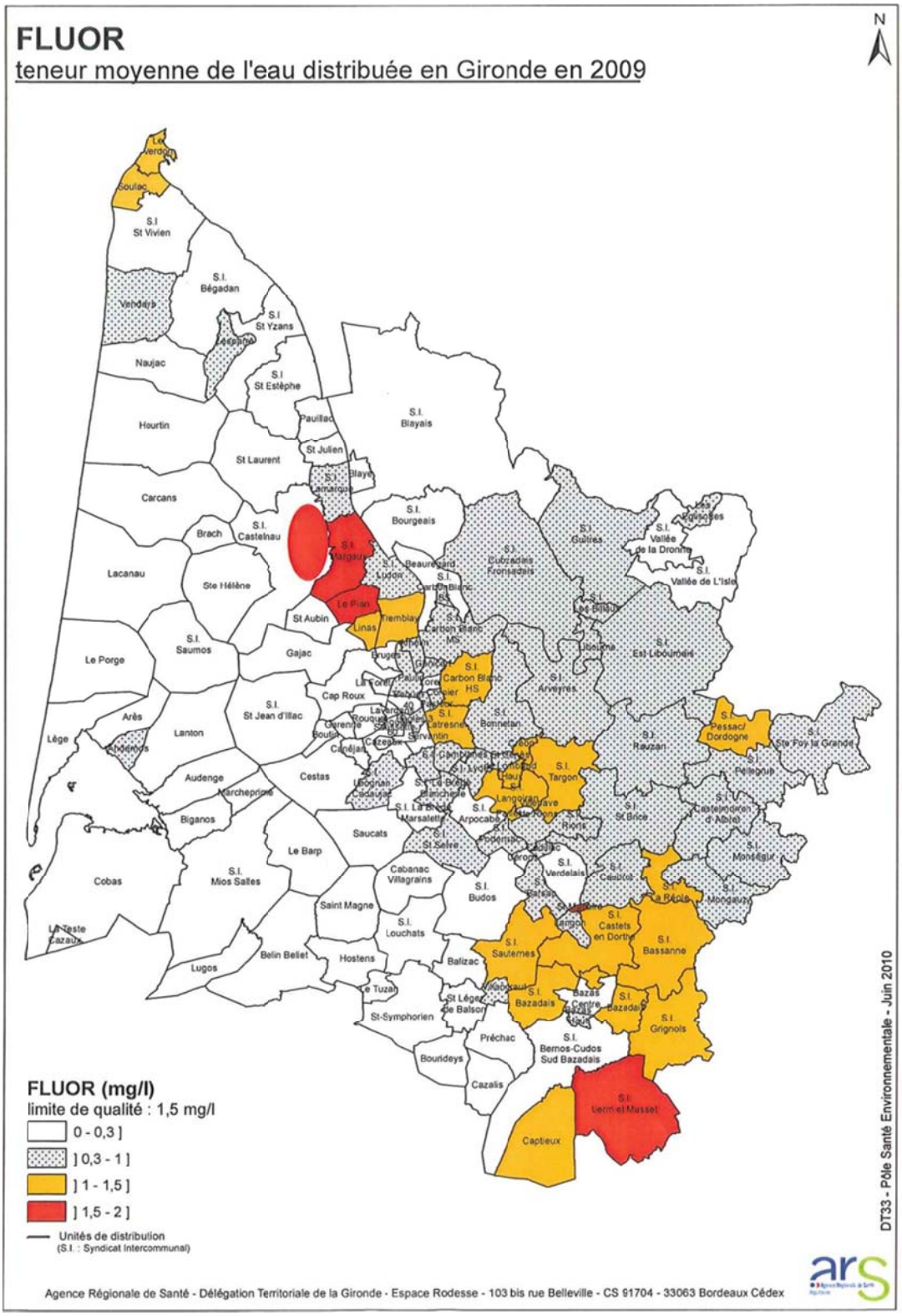


Figure III - 49 : Carte de la teneur moyenne en fluorures dans l'eau distribuée en Gironde (ARS) en 2009.

La limite de potabilité (valeur guide) pour l'eau distribuée est fixée à 1.5 mg/l, néanmoins une dérogation est autorisée pour les communes jusqu'à 2 mg/l. Au-dessus de 2 mg/l, l'eau est considérée impropre à la consommation humaine et ne peut être distribuée.

Compte-tenu de la population actuelle en Gironde, de son développement futur et des questions déjà liées à la quantité et à la qualité de l'eau distribuée, les fluorures posent dès aujourd'hui des problèmes dans la gestion des ressources en eaux souterraines du Bassin nord aquitain. La détermination de son origine, ainsi que de son transport est une question clef d'un point de vue de l'alimentation en eau potable du département de la Gironde.

III. 8. Origine du fluor : approche minéralogique

8.1. Données minéralogiques du Bassin nord aquitain

1. La fluorine

La fluorine n'a pas été décrite dans les publications, thèses et rapports traitant des formations du Crétacé supérieur et du Tertiaire du Bassin nord aquitain. Cela ne signifie pas pour autant qu'il n'y ait en pas, mais simplement qu'à l'époque de ces écrits (de 1960 à 1990), la fluorine n'avait pas été recherchée.

Dans les dépôts filoniens du Massif Central ou dans son auréole sédimentaire, d'où proviennent en fait la majeure partie des formations sédimentaires du Bassin nord aquitain, notamment pour le Crétacé supérieur et le Tertiaire, la fluorine est associée au quartz, minéral ubiquiste, mais surtout à la barytine (Chermette, 1960). La barytine a notamment été identifiée par Klingebiel (1967) dans les formations détritiques à la base de l'Eocène inférieur du Bassin nord aquitain comme montré Figure III - 50.

Ces formations de l'Eocène inférieur basal correspondent au Sidérolithique. Ces sédiments sont en fait à l'origine des formations du Massif Central qui ont été latéritisées sur place, puis transportées. La kaolinite qui constitue la proportion la plus importante des argiles de cet horizon confirme cette sédimentation.

2. Les tourmalines

Comme montré précédemment, certaines tourmalines peuvent contenir du fluor. Dans les travaux anciens sur la sédimentation du Bassin nord aquitain (Klingebiel et al., 1962, 1967, Dubreuilh, 1967), des tourmalines ont été mises en évidence dans les cortèges de minéraux lourds. Malheureusement, aucune distinction n'ayant été faite, on ne sait pas si les tourmalines reconnues contiennent ou pas une proportion de fluor.

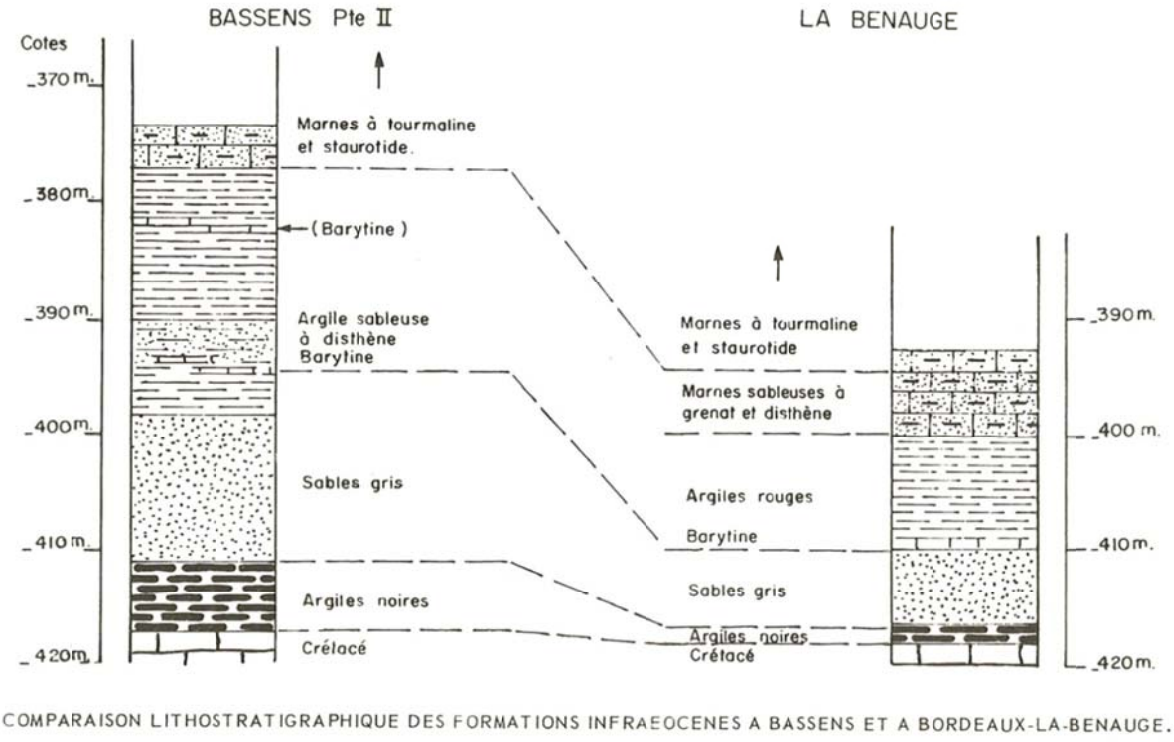


Figure III - 50 : Comparaison lithostratigraphique des formations de l'Eocène inférieur basal à Bassens et à Bordeaux La Benauge (Klingebiel, 1967).

Ces tourmalines représentent une proportion parfois importante du cortège de minéraux lourds, notamment pour l'Eocène inférieur et pour l'Eocène moyen (Figure III - 51)

Par ailleurs, Dubreuilh (1987) apporte une précision intéressante sur l'origine des tourmalines mais aussi sur leurs conditions de transport et de dépôts au sein du Tertiaire nord aquitain :
« La comparaison entre la distribution de la monzonite et celle de la tourmaline est intéressante, car cette dernière se présente dans tous les échantillons sous son faciès génétique et marque probablement une province d'origine très voisine, sinon identique. Sédimentée à la faveur de conditions hydrauliques comparables à celles de la monzonite, malgré son caractère nettement plus résistant, ces deux espèces se trouvent toujours associées. La roche mère de ces minéraux devrait être recherchée parmi les granitoïdes et les roches métamorphiques (faciès à amphiboles et granulites) ».

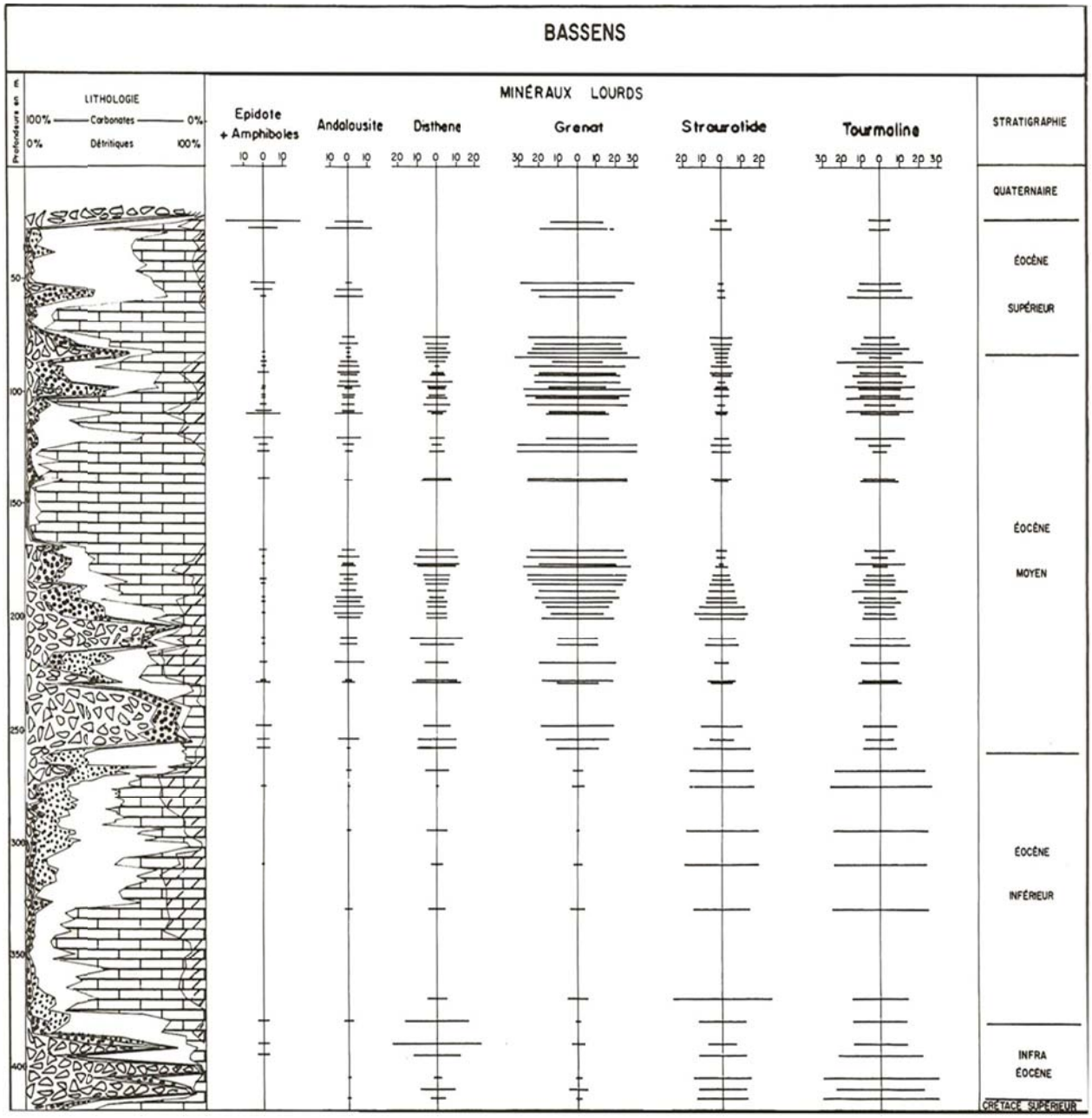


Figure III - 51 : Tourmaline dans le cortège de minéraux lourds, pour le forage de Bassens (Klingebiel, 1967).

3. La muscovite

Des formations micacées ont été décrites sur les coupes géologiques de certains forages de la zone d'étude.

4. La fluorapatite (francolite)

Les dépôts de carbonate fluorapatite (francolite) ne sont pas décrits dans les formations du Bassin nord aquitain. On peut supposer qu'ils ne se sont pas déposés au Crétacé supérieur et à l'Eocène, à cause de conditions pouvant être trop acides.

8.2. Données minéralogiques des échantillons récoltés : résultats des DRX

1. La fluorine

De la fluorine a été identifiée dans des échantillons de « cuttings » analysés en DRX (Diffraction par Rayon X). Ces résultats ont été décrits précédemment dans le chapitre III (§ III.2.2). La fluorine a été reconnue sur 4 échantillons de cuttings :

- 2 échantillons correspondaient à des argiles/marnes de l'Eocène inférieur,
- 1 échantillon prélevé dans un banc marneux de l'Eocène moyen,
- 1 échantillon, collecté dans les formations marno-argileuses, à la limite entre les « Molasses du Fronsadais » de la base de l'Oligocène et les argiles à Paléothérium » au toit de l'Eocène supérieur dans le Médoc.

Pour ces 4 échantillons, dans lesquels la fluorine a été identifiée, aucun ne contenait de barytine sur la portion de poudre analysée. Ceci ne signifie pas avec certitude que de la barytine n'existe pas dans le même horizon collecté, mais simplement que dans l'échantillon de poudre de quelques grammes analysés, les deux espèces ne coexistent pas.

2. Les micas : la muscovite, la biotite

La muscovite a été fréquemment retrouvée dans les formations du Tertiaire du Bassin nord aquitain, de l'Eocène inférieur à l'Oligocène. Certains horizons sont même fortement micacés. Bien que sa solubilité soit moindre que celle de la fluorine, il ne faut néanmoins pas négliger son importance, comme source potentielle d'une partie du fluor des eaux souterraines.

La biotite, bien que moins reconnue, entre dans la composition des formations tertiaires du Bassin nord aquitain.

3. Les tourmalines

La complexité de la famille de la tourmaline ne permet généralement pas une identification précise en DRX. Il faut rechercher une tourmaline précise pour éventuellement pouvoir l'identifier. Et comme cela a été expliqué (§ III.7.2), il existe plusieurs tourmalines contenant du fluor. Aucune tourmaline n'a été identifiée en DRX.

III. 9. Les fluorures et la composition des eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux Mers »

9.1. Les eaux souterraines du Bassin nord aquitain prélevées en 2009-2011

1. Distribution des teneurs en fluorures

Les teneurs en fluorures des eaux prélevées varient de 0.1 à 4.6 mg/l, avec une valeur moyenne de 1.3 mg/l et un écart-type de 0.9 mg/l. La majorité des eaux a une concentration en fluorures comprise entre 0.1 et 2.6 mg/l. Deux valeurs largement supérieures se distinguent (Figure III - 52).

La majorité des eaux souterraines du Bassin nord aquitain sont prélevées pour l'alimentation en eau potable de la population du département de la Gironde. Parmi nos échantillons, 11 présentent des eaux prélevées avec une concentration en fluorures supérieure ou égale à 2 mg/l et 9 d'entre eux servent à l'alimentation en eau potable. Des moyens de gestion supplémentaires doivent donc être mis en place comme la dilution avec de l'eau d'autres forages ayant des concentrations en fluorures plus faibles, inférieures à 1.5 mg/l ou un traitement par osmose inverse, afin que ces eaux soient distribuées avec une concentration inférieure à 2 mg/l voire idéalement à 1.5 mg/l.

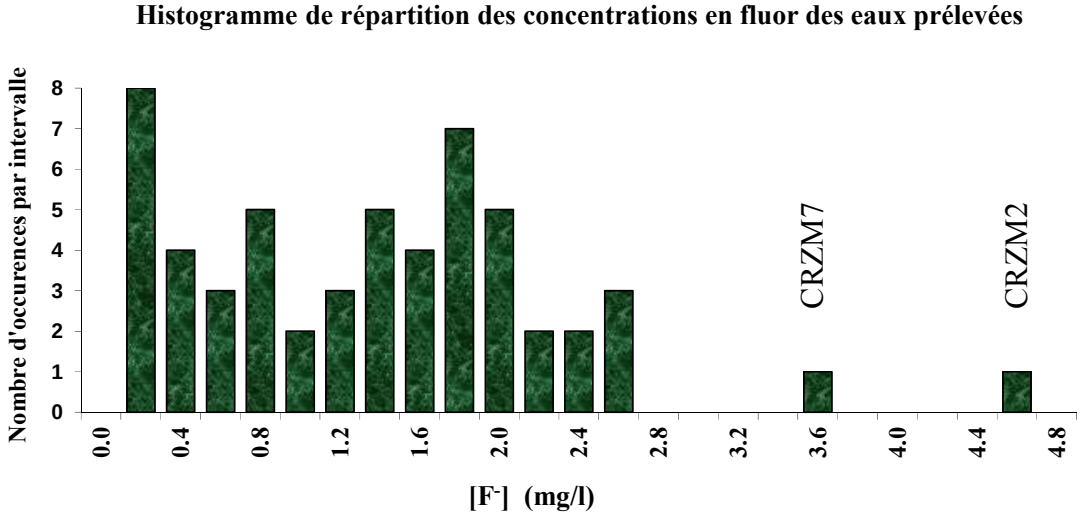


Figure III - 52 : Histogramme de répartition des teneurs en fluorures dans les eaux souterraines prélevées.

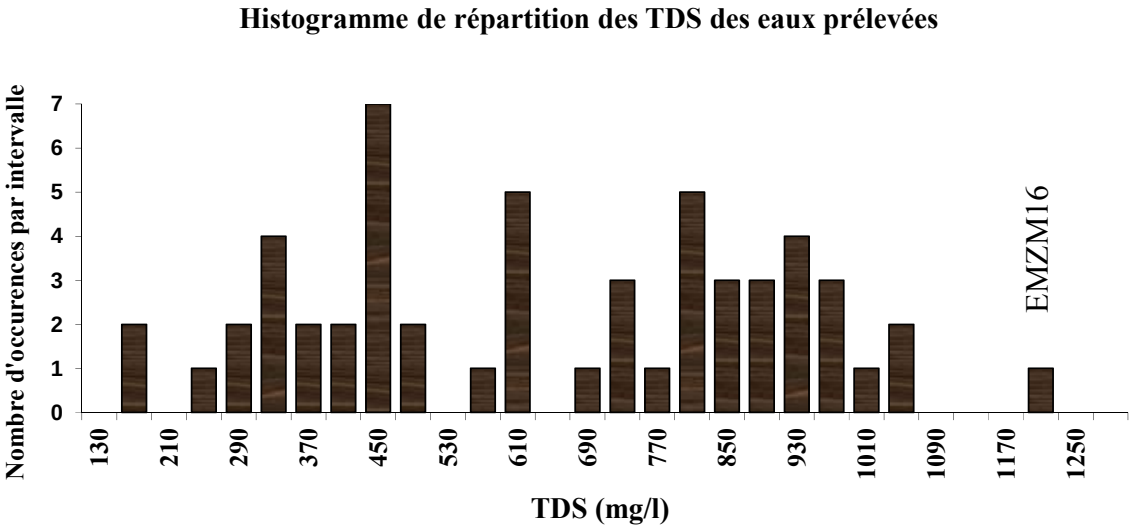


Figure III - 53 : Histogramme de répartition des TDS des eaux souterraines prélevées.

En comparaison, l'histogramme de la minéralisation totale (TDS) des eaux prélevées (Figure III - 53) montre des valeurs allant de 133 à 1172 mg/l, pour une moyenne de 627 mg/l et un écart-type de 209 mg/l.

Les valeurs de fluorures comparées à l'histogramme de répartition des TDS (Figure III - 53) et au graphique F^- *vs*. TDS (Figure III - 54), indiquent une relation complexe entre les teneurs en fluorures et les TDS des eaux souterraines.

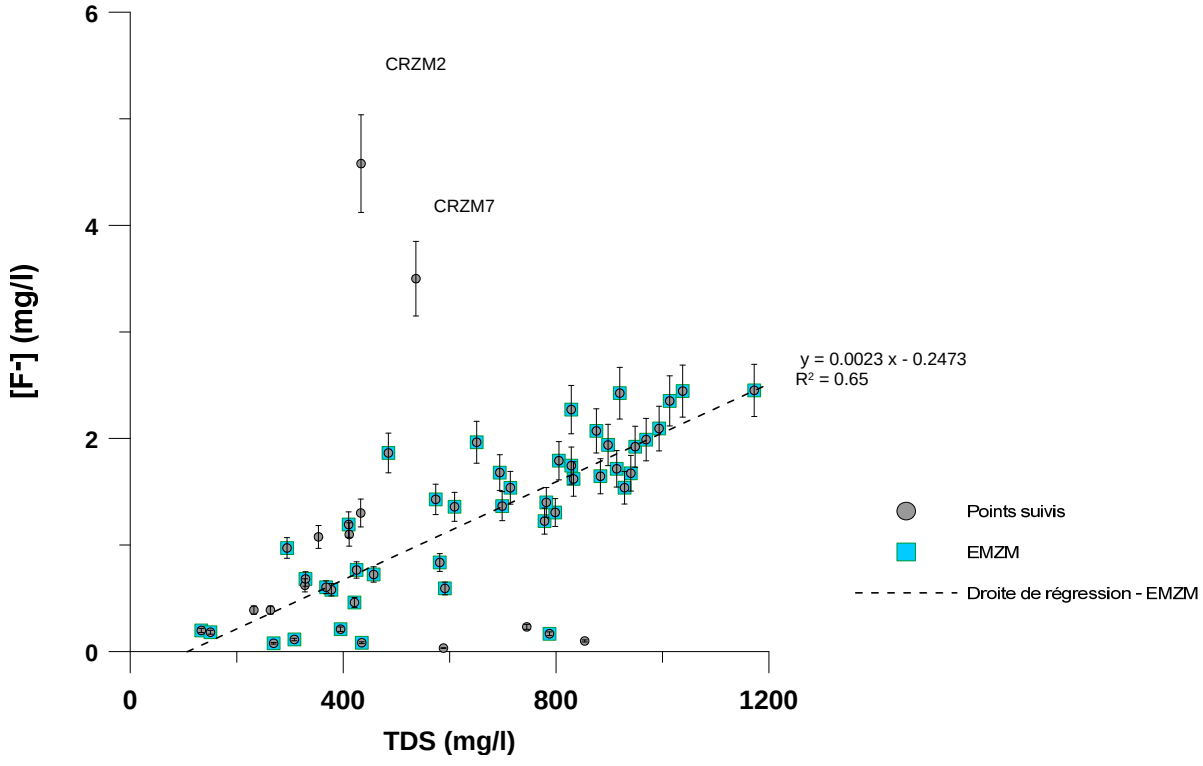


Figure III - 54 : F^- vs TDS des eaux prélevées.

Pour la majorité des eaux souterraines, les processus en jeu semblent néanmoins provoquer une augmentation conjointe de la teneur en fluorures et des TDS (principalement sulfates). Les concentrations en fluorures des points suivis ont été indiquées en tenant compte de l'erreur d'analyse. Les eaux souterraines de l'Eocène inférieur à moyen indiquent une bonne corrélation entre les teneurs en fluorures et la minéralisation totale (R^2 = 0.65). Deux échantillons d'eau du Crétacé supérieur sortent de cette tendance avec des valeurs en fluorures beaucoup plus élevées.

Par la suite, les données seront analysées en fonction des aquifères captés, afin d'améliorer la compréhension de l'origine et des processus d'acquisition de la minéralisation en fluorures des eaux.

2. Relations inter-éléments : corrélations des eaux prélevées

Relation fluor- sulfates (Figure III - 55)

Les eaux prélevées dans la « zone minéralisée » indiquent deux tendances. La première concerne les eaux peu minéralisées, dont la concentration en sulfates est inférieure à 60 mg/l (0.62 mmol/l, limite indiquée en vert sur le graphique F^- *vs.* SO_4^{2-}). Ces eaux présentent des teneurs variables en fluorures (entre 0.002 et 0.06 mmol/l) en restant à des concentrations faibles en sulfates (< 0.6 mmol/l). La deuxième tendance est l'enrichissement progressif en sulfates et en fluor des eaux minéralisées de l'Eocène, avec une bonne corrélation (R^2 = 0.75). Cette droite de corrélation tient compte des barres d'erreur dues aux erreurs d'analyses des fluorures et des sulfates.

Deux points correspondant au Crétacé supérieur (CRZM) présentent des teneurs élevées en fluorures et faibles en sulfates et calcium. La concentration maximale des eaux prélevées en fluorures atteint 0.24 mmol/l, soit 4.5 mg/l.

Relation fluor-calcium

La relation F^- *vs.* Ca^{2+} parait plus complexe que celle entre F^- et SO_4^{2-}. Deux groupes se distinguent. Les eaux peu minéralisées forment le premier groupe, où les points sont plutôt dispersés. Le second groupe est constitué par les eaux minéralisées, qui sont relativement bien corrélées (R^2 = 0.63).

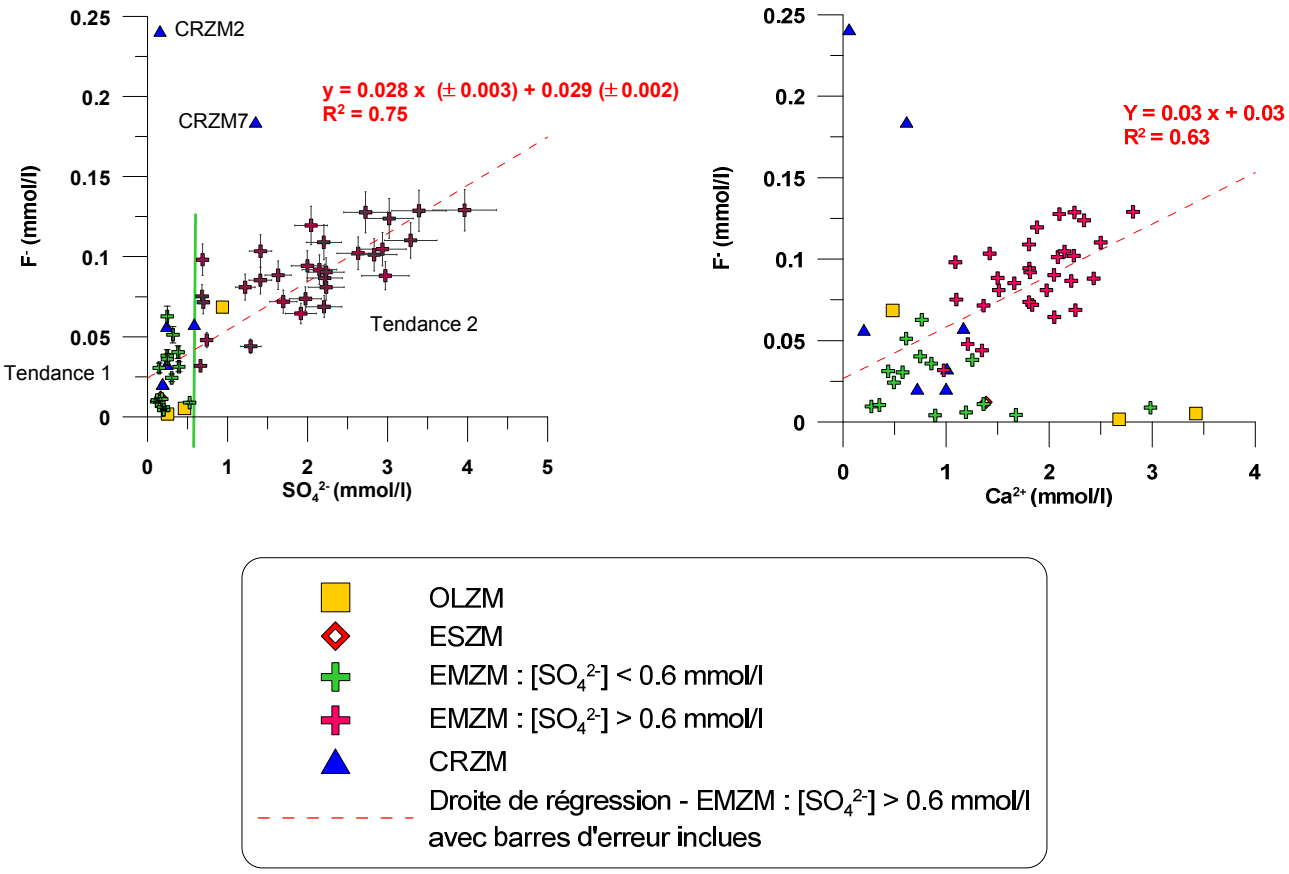


Figure III - 55 : Relations F^- vs SO_4^{2-}, F^- vs Ca^{2+} pour les eaux souterraines du Bassin nord aquitain, campagne de prélèvement 2009-2011 (sur le graphe de gauche, les barres d'erreur indiquent l'erreur analytique).

Comparaison avec la solubilité de la fluorine (CaF_2) à 15°C et 35 °C.

Les calculs de solubilité de la fluorine ont été effectués avec le code de calcul PHREEQC et la base de données LLNL (Lawrence Livermore National Laboratory) dans laquelle le produit de solubilité (Ks) de la fluorine est $10^{-10.037}$ à 25°C. Deux températures sont utilisées et représentent l'eau du flux entrant dans le système à 15 °C, et la température des eaux du Crétacé supérieur à 35°C. La Figure III - 56 indique la solubilité de la fluorine à 15 et 35°C, en fonction des concentrations en fluor et calcium des eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ». Toutes les eaux prélevées sont bien sous-saturées vis-à-vis de la fluorine, comme cela a été déjà expliqué (§ III.3.6). Les eaux de l'Eocène moyen minéralisé, avec leur enrichissement progressif en fluor et calcium, tendent vers l'équilibre.

Par ailleurs, le facteur température doit être pris en compte, il augmente la solubilité de la fluorine, et peut expliquer en partie les concentrations un peu plus élevées en fluorures pour les eaux du Crétacé supérieur, qui sont pourtant peu minéralisées.

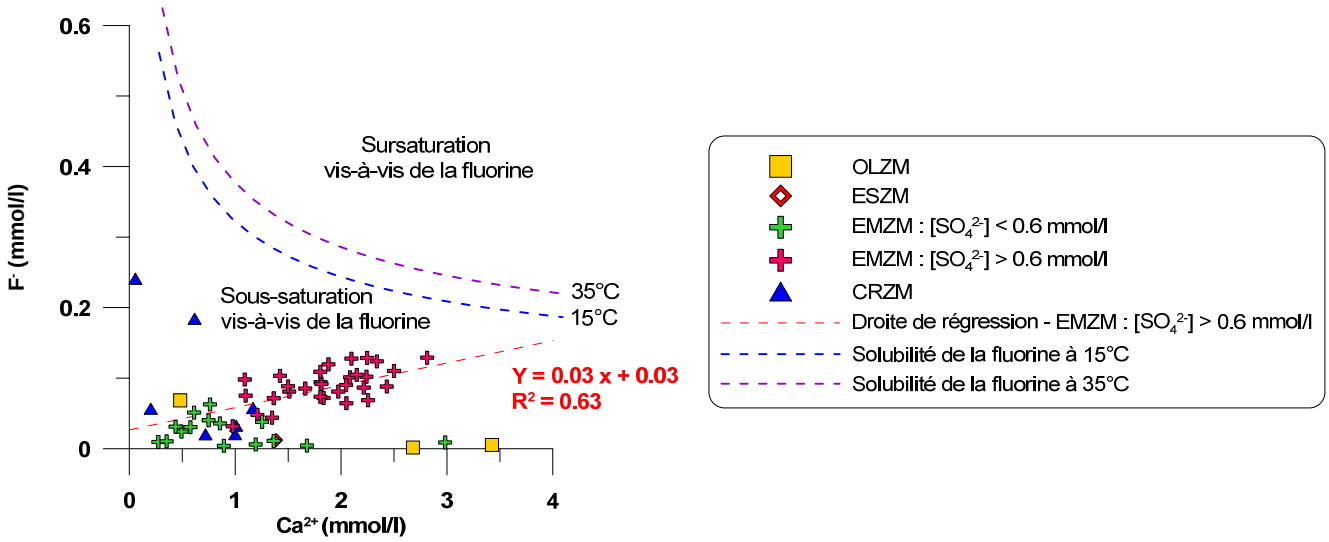


Figure III - 56 : F^- vs. Ca^{2+} des eaux prélevées en fonction de la solubilité de la fluorine à 15°C et 35°C.

Relation fluor - rapport Mg/Ca

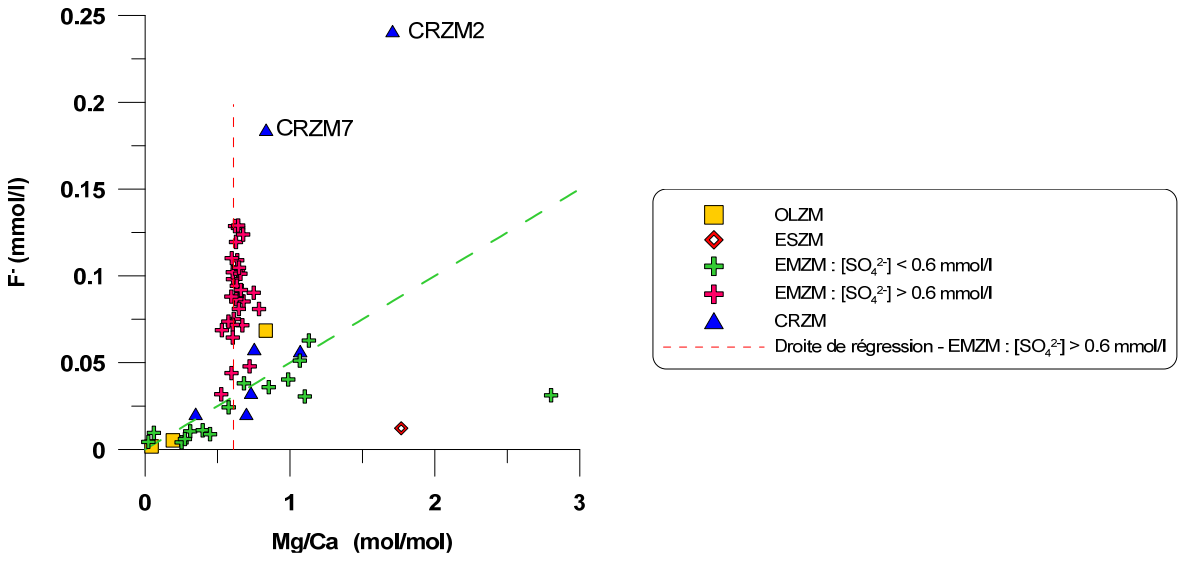


Figure III - 57 : Relation F^- vs. Mg^{2+}/Ca^{2+} pour les eaux souterraines du Bassin nord aquitain, campagne de prélèvement 2009-2011.

Deux tendances différentes sont mises en évidence (Figure III -57) : (1) la majorité des eaux peu minéralisées de l'Oligocène, du Crétacé supérieur et de l'Eocène pour lesquelles l'augmentation du rapport Mg/Ca se fait conjointement à un enrichissement en fluorures ;

(2) les eaux minéralisées de l'Eocène ($[SO_4^{2-}]$ > 0.6 mmol/l) montrent une absence de corrélation entre leur rapport Mg/Ca, qui reste stable, alors que les teneurs en fluorures augmentent progressivement.

Les teneurs en fluorures les plus élevées, observées pour deux forages captant le Crétacé supérieur (CRZM2 et CRZM7), ne semblent pas être conformes à ces deux tendances.

9.2. Comparaison avec les données antérieures sur la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers »

Afin d'évaluer ces observations faites sur une courte période de temps (2009-2011), avec pour la majorité des points de suivis une seule valeur, un travail sur les 40 dernières années a aussi été réalisé. L'objectif est d'observer la variabilité des teneurs en fluor et en sulfates, au fur et à mesure des années de production des forages.

La corrélation générale entre les teneurs en sulfates et en fluorures identifiée pour les eaux de l'Eocène minéralisé de la période 2009-2011 apparaît aussi sur les 40 dernières années (Figure III - 58). De plus, il existe une variabilité des concentrations en fluorures, dans le temps, pour un même forage.

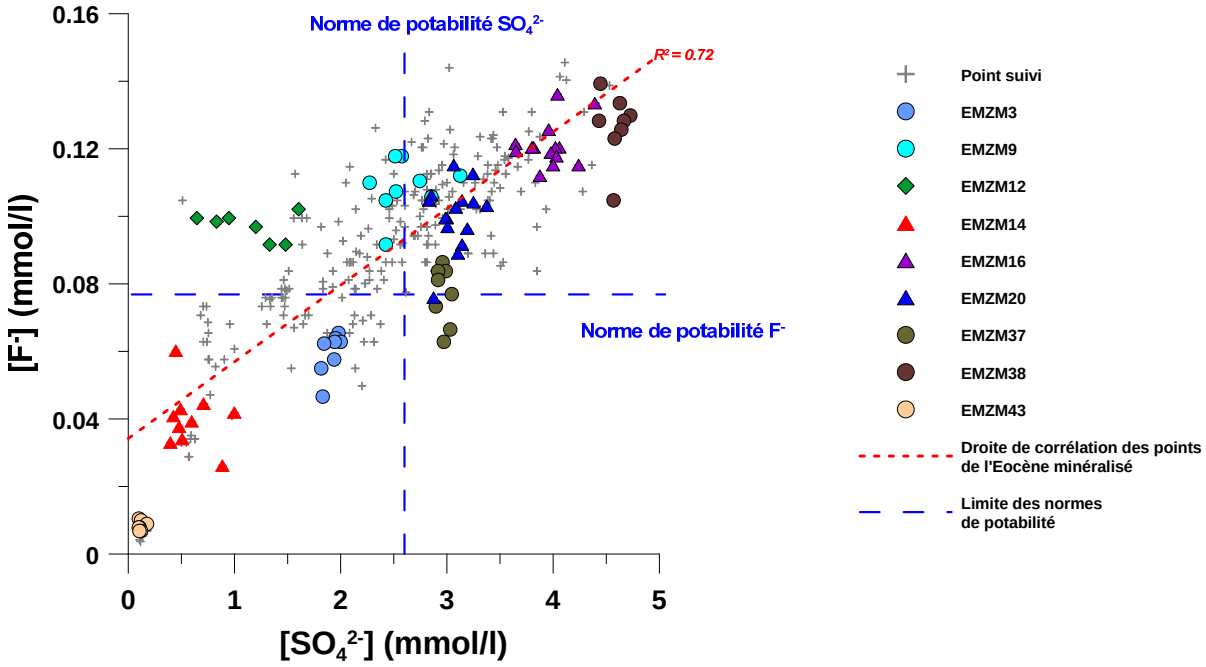


Figure III - 58 : Graphique F^- vs. SO_4^{2-} (mmol/l), pour les eaux des forages d'alimentation en eau potable de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » captant l'Eocène inférieur à moyen - Evolution sur les 30 dernières années.

Il existe une relation globale (Figure III - 58) entre les concentrations en fluorures et les concentrations en sulfates, avec un coefficient de régression significatif (R^2=0.72). Tous les

points de cette étude couvrent la gamme de 0 à 5 mmol/l de sulfates et se situent de part et d'autre de la droite de régression générale, des points, comme EMZM43, peu minéralisés et situés en zone d'affleurement de l'Eocène moyen, au point le plus minéralisé EMZM38.
Cette corrélation générale entre l'ensemble des points n'est cependant pas confirmée point par point. Les relations entre SO_4^{2-} et F^- semblent plus complexes. Certains points, comme EMZM37 et EMZM38, présentent des variations en F^- avec une concentration stable en SO_4^{2-}. A l'inverse, certains points, par exemple le point EMZM12, ont des teneurs stables en F^- dans le temps alors que SO_4^{2-} varient. Des cas intermédiaires sont aussi observables, ainsi que des points pour lesquels les teneurs en F^- et SO_4^{2-} restent stables dans le temps.
Il semble donc qu'il n'y ait pas de processus unique d'acquisition de la minéralisation en sulfates et en fluorures. L'ensemble des eaux souterraines de l'Eocène minéralisé indiquent une même tendance d'enrichissement conjoint en sulfates et en fluor, mais il apparaît aussi que des facteurs locaux au forage et certainement à son environnement proche doivent être pris en compte, afin d'expliquer la variation de part et d'autre de la droite de corrélation, mais aussi les tendances à la hausse ou à la baisse des teneurs en fluorures ou en sulfates.

III. 10. Modèle conceptuel de l'acquisition de la minéralisation en fluorures

10.1. Les différentes phases du modèle et la teneur en fluorures

Le modèle conceptuel (§ III.4) a été réalisé afin de comprendre l'acquisition de la minéralisation, notamment en sulfates, des eaux minéralisées de l'Eocène inférieur à moyen du Bassin nord aquitain. Il a été réalisé en 3 phases, afin de reproduire la caractérisation géochimique de ces eaux minéralisées. Cette partie est dédiée aux fluorures.

1. Phase 1 : Flux entrant

Pour le flux entrant, correspondant à une eau de composition moyenne drainant le Bassin nord aquitain et le Massif Central, la teneur en fluorures introduite dans le modèle est de 0.06 mg/l.

2. Phase 2 : Enrichissement en carbonates

Pendant la phase 2, les phases minérales constitutives des formations du Tertiaire du Bassin nord aquitain sont ajoutées. La muscovite et la fluorine font partie de ce cortège de minéraux. Il faut noter que la base de données utilisée sous PHREEQC (LLNL) n'a pas de muscovite

dont la formule minéralogique contient du fluor. De plus, les tourmalines n'existent pas dans les différentes bases de données utilisées sous PHREEQC.

Les quantités de muscovite (sans fluor) et fluorine, ajoutées dans le cortège minéral, représentent respectivement 0.01 % et 3 % de la quantité de dolomite ajoutée.

3. Phase 3 : Enrichissement en évaporites

Pendant cette phase 3, consacrée à l'enrichissement par interaction avec des minéraux évaporitiques, le pourcentage de fluorine ajouté correspond à moins de 2 % de l'apport de gypse. Ce pourcentage a été obtenu après calage du modèle. Il n'y a pas de muscovite dans le cortège minéral de cette phase.

10.2. Paramètre de validation du modèle pour le fluor

Des paramètres de contrôle permettant de vérifier la qualité du calage du modèle géochimique (André et al., 2004), comme le pH et les indices de saturation des différentes phases minérales prises en compte, ont été présentés dans le chapitre géochimie (§ III.4). Ces résultats ont validé le modèle géochimique dans son ensemble.

Ici, pour s'assurer de la validation des concentrations en fluorures calculées par le modèle en fonction des concentrations observées dans les eaux souterraines du Bassin nord aquitain, on utilise les résultats des indices de saturation simulés en fonction des indices de saturation des eaux prélevés (Figure III - 59). Ces résultats indiquent que le modèle reproduit la réalité observée.

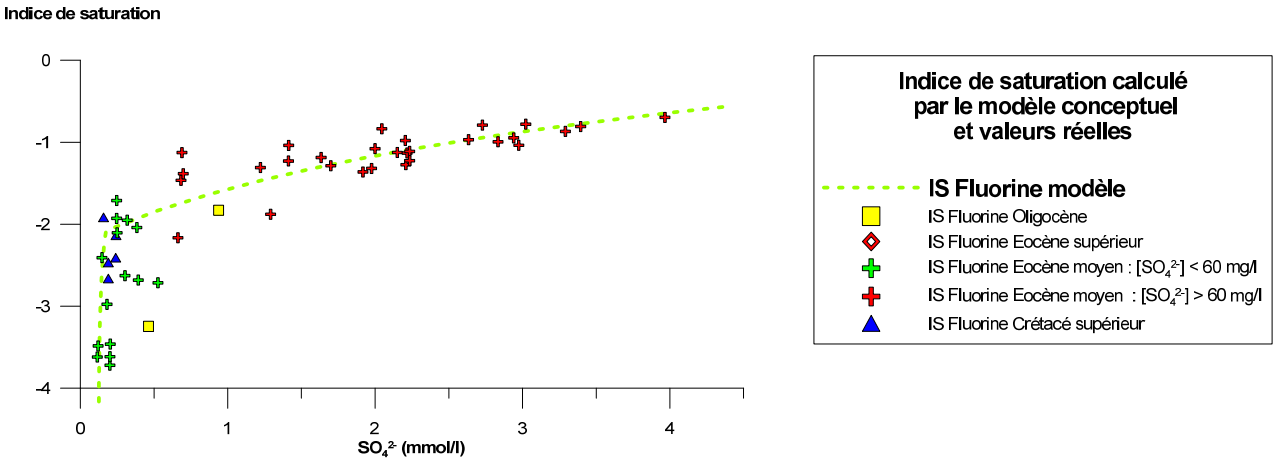


Figure III - 59 : Paramètre de validation des teneurs en fluorures, indices de saturation de la fluorine simulés pour une température de 25°C et indices de saturation des eaux souterraines prélevées vis-à-vis de la fluorine.

10.3. Les résultats du modèle

Les résultats du modèle d'acquisition de la minéralisation des eaux minéralisées de l'Eocène moyen sont présentés ci-après (Figure III - 60). Ils reproduisent l'enrichissement en sulfates, en magnésium et en fluor durant les phases 2 et 3 décrites précédemment.

Sur le graphique F^- *vs.*SO_4^{2-}, la droite de corrélation calculée tient compte des barres d'erreurs d'analyses pour les sulfates et les fluorures. La dispersion des points de l'Eocène minéralisé ($[SO_4^{2-}] > 60$ mg/l), situés de part et d'autre de la droite de corrélation, peut être expliquée en partie par l'erreur d'analyse. Toutefois, un processus géochimique complémentaire doit être envisagé pour expliquer cette dispersion observée.

Le modèle géochimique d'acquisition de la minéralisation des eaux de l'Eocène minéralisé restitue bien les deux étapes successives (Phase 2 et Phase 3) d'enrichissement en sulfates et en fluorures.

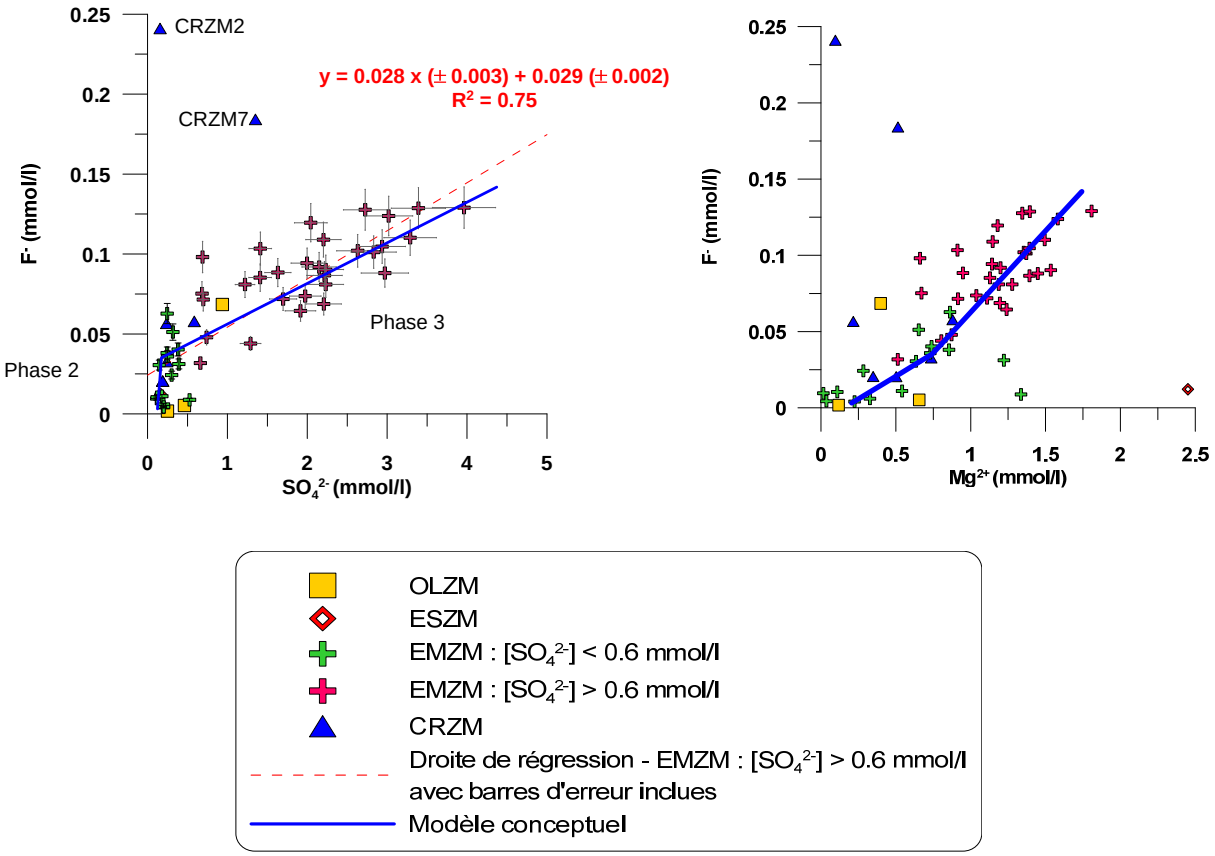


Figure III - 60 : F^- vs SO_4^{2-} et F^- vs Mg^{2+} (mmol/l) : résultats du modèle conceptuel d'acquisition de la minéralisation des eaux de l'Eocène, pour les concentrations en fluorures, comparaison avec les eaux prélevées.

D'après ce modèle, la concentration en fluorures des eaux de l'Eocène minéralisé est due à au moins 2 étapes, correspondant à la dissolution de fluorine dans deux environnements différents. Le premier processus correspond à la dissolution de fluorine dans un environnement principalement carbonaté, où les évaporites sont absentes. Le deuxième processus correspond à la dissolution de fluorine dans un environnement riche en évaporites, notamment en gypse.

Si l'objectif de ce modèle d'acquisition de la minéralisation était d'expliquer la minéralisation des eaux minéralisées de l'Eocène inférieur à moyen, notamment riches en sulfates, mais aussi en fluorures, il n'explique cependant pas le processus différent, qui a lieu, pour les fortes teneurs de fluorures enregistrées dans les eaux du Crétacé supérieur (CRZM2 et CRZM7).

III. 11. Distribution spatiale des fluorures dans les eaux souterraines

Afin de représenter spatialement la minéralisation en fluorures des eaux, une carte des concentrations en fluorures en fonction des aquifères captés est présentée Figure III - 61. Les gammes de concentrations prennent en compte les valeurs guide appliquées pour l'alimentation en eau potable, à savoir une première catégorie de 0 à 1.5 mg/l (en dessous de la valeur-guide de potabilité), une seconde de 1.5 à 2 mg/l (limite de dérogation pour l'eau potable), et une dernière catégorie pour les eaux dont la concentration est supérieure ou égale à 2 mg/l (eau impropre à la consommation).
Il en ressort que les eaux dont les teneurs en fluorures sont supérieures à 1.5 mg/l sont les eaux de l'Eocène minéralisé et de deux forages captant le Crétacé supérieur. Les pôles présentant les concentrations en fluorures les plus élevées de la zone d'étude, pour les eaux de l'Eocène, sont répartis du sud-est au nord-ouest : autour de St-Macaire - Caudrot, autour de Haux, rive droite de la Garonne pour la Communauté Urbaine de Bordeaux et enfin dans le Bas-Médoc. Les 2 forages présentant les plus fortes teneurs en fluorures (supérieures à 2.5 mg/l) captent le Crétacé supérieur et se situent en rive gauche de la Garonne.
Il ne se distingue *a priori* pas de logique particulière dans la répartition spatiale de ces teneurs en fluorures au sein de la zone la plus minéralisée.

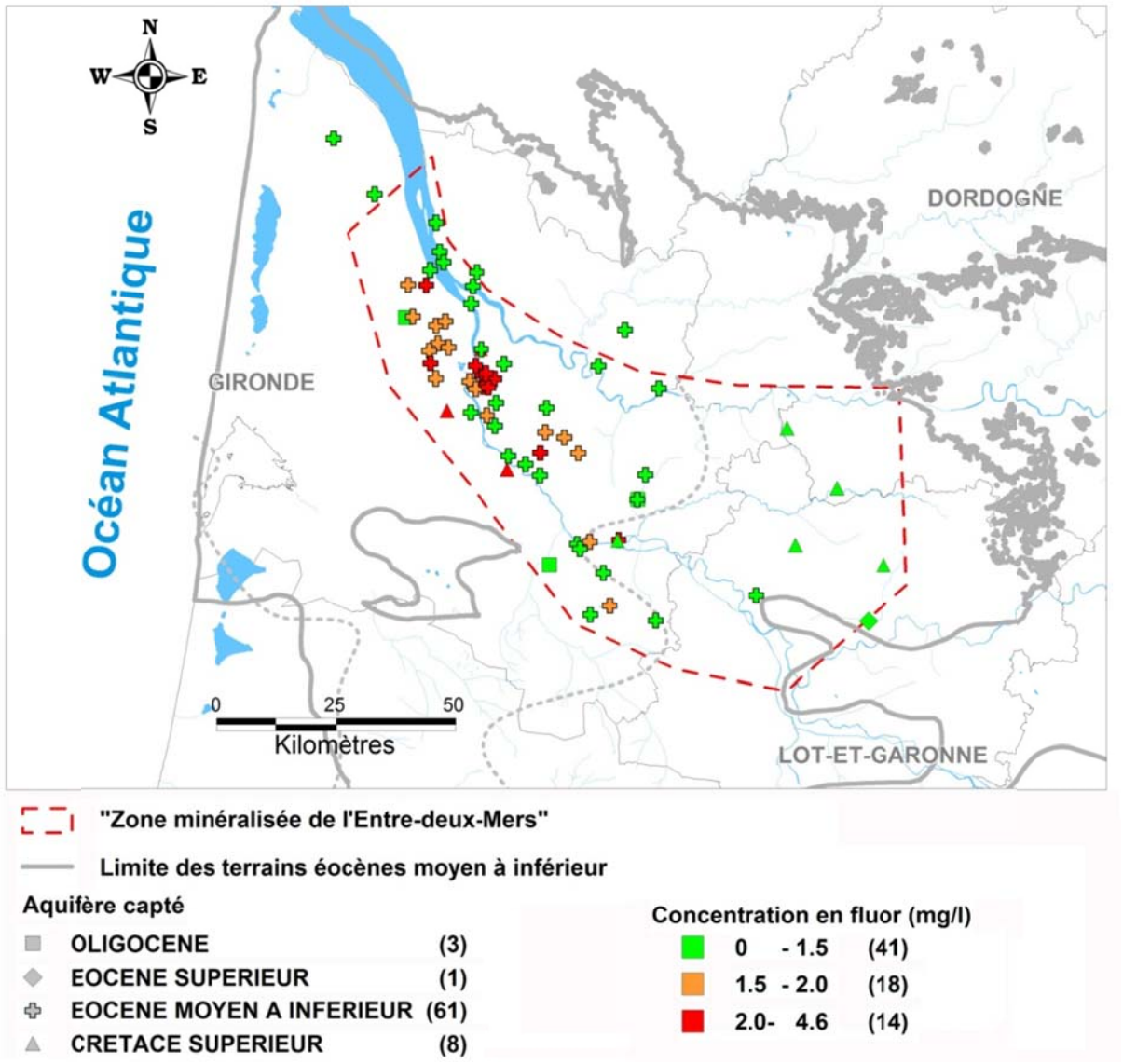


Figure III - 61 : Répartition spatiale des teneurs en fluorures pour les forages de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».

III. 12. La fluorine et sa solubilité en fonction des paramètres du milieu

La solubilité de la fluorine dépend de la température du milieu, des coefficients d'activités, et aussi de la présence d'ion commun.

Dans le cas des aquifères du Crétacé supérieur et de l'Eocène du Bassin nord aquitain, il parait important de prendre en compte les températures des aquifères mais aussi la présence ou non d'évaporites comme le gypse ou l'anhydrite.

12.1. Calculs simples de dissolution de fluorine en fonction du milieu

Afin de mieux comprendre la dissolution de fluorine, plusieurs cas simples vont être explicités ci-dessous. Ces exemples de « calcul à la main » illustrent le facteur lié à la présence d'ion commun, avec différentes concentrations.

Cas simple n°1 : de la fluorine seule est dissoute dans de l'eau pure, pour une température de réaction de 25°C et une pression de 1 bar.

Solubilité de la fluorine dans de l'eau pure, à 25°C : $K = [Ca^{2+}].[F^-]^2$

$CaF_{2(s)} \leftrightarrow Ca^{2+} + 2F^-$ avec $[F-] = 2\ [Ca^{2+}]$

On en déduit : $K = 4\ [Ca^{2+}]$ et donc $[Ca^{2+}] = \sqrt[3]{K/4}$

Soit x la solubilité à l'équilibre thermodynamique, $x = [CaF_2]$

$[Ca^{2+}] = x$ et $[F^-] = 2\ x$

Avec $K = 10^{-10.037}$ ($Ks_{(fluorine)}$ de la base LLNL, à 25°C, 1 bar) on a $x = 2.8.\ 10^{-4}$ mol/l, d'où **$[Ca^{2+}] = 11.2$ mg/l et $[F^-] = 10.7$ mg/l.**

Cas simple n °2 : dissolution de fluorine et de gypse

Il faut préciser que pour les valeurs de gypse ajouté, il n'est pas encore nécessaire de prendre en compte les coefficients d'activités, car les teneurs sont relativement faibles. On dissout du gypse et de la fluorine, tout en veillant à rester nettement sous-saturé vis-à-vis du gypse.

- Pour une concentration de 250 mg/l de SO_4^{2-}, on a $2{,}60\ 10^{-3}$ mol/l de $CaSO_{4(s)}$ (anhydrite) ou $CaSO_4{,}2H_2O_{(s)\ (gypse)}$

$CaSO_{4(s)} \leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-}$ ou $CaSO_4{,}2H_2O_{(s)} \leftrightarrow Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2\ H_2O$, avec $[Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}]$

On a alors $K = [Ca^{2+}].[F^-]^2$

Soit x la solubilité à l'équilibre thermodynamique, $x = [CaF_2]$

$[Ca^{2+}] = x$ et $[F^-] = 2\ x$

$K = (1.53\ 10^{-2} + x).(2x)^2$

$K = 1.04.10^{-2}\ x^2 + 4x^3$

Avec $K = 10^{-10.037}$ on a $x = 9.23\ 10^{-5}$ mol/l, d'où **$[F^-] = 3.5$ mg/l et $[Ca^{2+}] = 108$ mg/l**.

- Pour une concentration de 350 mg/l de SO_4^{2-}, on a $3{,}64\ 10^{-3}$ mol/l de $CaSO_{4(s)}$ (anhydrite) ou $CaSO_4{,}2H_2O_{(s)}$ (gypse), et on obtient $x = 7.85\ 10^{-5}$ mol/l, d'où **$[F^-] = 3.0$ mg/l et $[Ca^{2+}] = 148$ mg/l**.

A l'équilibre vis-à-vis du gypse, 1,53 10^{-2} mol/l de gypse et/ou d'anhydrite sont dissous. A une telle salinité, il faut prendre en compte les coefficients d'activité, mais aussi la formation du complexe $CaSO_4^0$. On ne peut exécuter le simple calcul à la main, comme précédemment. Pour avoir un résultat juste, ce calcul va être effectué à l'aide de PhreeqC.

12.2. Simulations géochimiques de dissolution de fluorine

Les facteurs tels la présence d'ions communs, la température du milieu de réaction, ainsi que les autres conditions du milieu réactionnel, sont pris en charge lors de cette simulation géochimique sous PhreeqC. En fait, plusieurs simulations ont été réalisées, pour des températures de réaction différentes (25°C, 35°C, et 45°C), correspondant aux gammes de température rencontrées dans les formations du Bassin nord aquitain, mais aussi en fonction de la présence ou pas de gypse en plus de la fluorine. Les résultats de ces simulations de dissolution sont présentés dans le Tableau III - 9.

Température de réaction (°C)	Quantité de gypse ajouté (mmol /l)	IS en équilibre vis-à-vis de	$[SO_4^{2-}]$ (mg/l)	$[F^-]$ (mg/l)	$[Ca^{2+}]$ (mg/l)
25	0	Fluorine	0	6.2	49
35	0	Fluorine	0	7.0	43
45	0	Fluorine	0	7.8	39
25	2.6	Fluorine	250	4.3	151
35	2.6	Fluorine	250	4.7	145
45	2.6	Fluorine	250	5.1	140
25	3.6	Fluorine	350	4.0	193
35	3.6	Fluorine	350	4.4	186
45	3.6	Fluorine	350	4.7	181
25	15.3	Fluorine, Gypse	1474	2.9	660
35	15.4	Fluorine, Gypse	1482	3.4	658
45	15.3	Fluorine, Gypse	1471	3.1	648

Tableau III - 9 : Résultats de simulations de dissolution de fluorine, en fonction de la température de réaction et de la dissolution simultanée de gypse.

Ces calculs ont été effectués avec la base de données LLNL, base utilisée pour le modèle conceptuel de l'acquisition de la minéralisation des eaux de l'Eocène inférieur à moyen, dans laquelle les produits de solubilité de la fluorine et du gypse pour une température de 25°C et une pression d'un bar sont définis ainsi : $Ks_{(fluorine)} = 10^{-10.037}$ et $Ks_{(gypse)} = 10^{-4.48}$. A titre de comparaison, dans la base de données Wateq4F, on a $Ks_{(fluorine)} = 10^{-10.6}$ et $Ks_{(gypse)} = 10^{-4.58}$ (25°C , 1 bar), ce qui donnerait donc sensiblement les même résultats.

La dissolution de fluorine dans l'eau pure a été simulée pour tous les cas avec les paramètres suivants : pH = 7, $P_{CO2(g)}$: $10^{-2.5}$ atm., équilibre vis-à-vis de la calcite.

Ces simulations indiquent plusieurs points :

- l'effet du facteur température sur la solubilité de la fluorine : plus la température augmente plus la teneur en fluorures dans l'eau est importante, et ce, quelle que soit la quantité de gypse ajouté à la solution,
- l'effet d'ion commun : plus la quantité de gypse ajouté est importante (jusqu'à ce que les eaux soit en équilibre vis-à-vis du gypse), plus la concentration en fluorures dans les eaux diminue, passant, par exemple pour une température de 25 °C, de 6.2 mg/l (sans gypse) à 2.9 mg/l (pour l'eau en équilibre vis-à-vis du gypse), soit une baisse de plus de 50 % de la teneur en fluorures. Cette baisse atteint les 60 % pour une température de réaction de 45°C.

Il est donc important pour comprendre les concentrations en fluorures dans les eaux, de prendre en compte, à la fois la température de réaction, à savoir la température de l'aquifère, mais aussi l'équilibre avec la calcite et la concentration en sulfates, provenant de la dissolution de gypse.

Il ne faut pas non plus négliger, la dissolution de carbonates qui apporte également des ions Ca^{2+}, ions jouant également un rôle sur la dissolution de la fluorine.

12.3. Classification des eaux prélevées suivant leur teneur en fluorures

Parmi les eaux prélevées, trois groupes peuvent être constitués :

- les eaux peu minéralisées ($[SO_4^{2-}] < 60$ mg/l) et dont la concentration en fluorures est inférieure à 1.5 mg/l,
- les eaux minéralisées ($[SO_4^{2-}] > 60$ mg/l) et dont la concentration en fluorures est comprise entre 1.5 mg/l et 3 mg/l,
- les eaux dont la concentration en fluorures est supérieure à 3 mg/l.

1. Les eaux peu minéralisées ayant une faible teneur en fluorures

Pour les eaux souterraines peu minéralisées, avec une concentration en sulfates inférieure à 60 mg/l et une concentration en fluorures inférieure à 1.5 mg/l, la concentration de fluorures dépend de la présence de fluorine et de sa solubilité. Le calcium de ces eaux provient principalement de la dissolution de carbonates (calcite, calcite magnésienne, dolomite) et de l'équilibre calco-carbonique.

D'après les données sur la solubilité de la fluorine, les fluorures dans l'eau pour une température de 25°C, peut atteindre sans la présence de gypse, une concentration de 6.2 mg/l. Or ici ce n'est pas le cas, ce qui laisse supposer une forte dilution de cette teneur, donc une faible représentabilité de la fluorine au sein même de l'horizon capté.

2. Les eaux minéralisées ($[SO_4^{2-}]$ > 60 mg/l et dont la teneur en fluorures est comprise entre 1.5 mg/l et 3 mg/l.

Pour les eaux de l'Eocène minéralisé, on a prouvé précédemment que la teneur en Ca^{2+} provient principalement de la dissolution de gypse. D'après les données sur la solubilité de la fluorine, la concentration en fluorures dans l'eau ne peut dépasser les 2.9 mg/l dans un sédiment en équilibre avec le gypse.

La concentration en fluorures dans les eaux de l'Eocène minéralisé, d'après le modèle géochimique, résulte en fait d'un mélange de deux eaux. La première résultant d'une réaction de dissolution principalement de carbonates contenant un peu de fluorine et la deuxième d'une réaction de dissolution d'évaporites contenant aussi de la fluorine. C'est le cumul de ces deux teneurs en fluorures qui pourrait expliquer les concentrations en fluorures de l'Eocène minéralisé.

3. Les eaux dont la teneur en fluorures est supérieure à 3 mg/l

Ces eaux dont la teneur en fluorures est supérieure à 3 mg/l correspondent aux eaux captant la base de l'Eocène inférieur et/ou le toit du Crétacé supérieur. Ces formations, plus profondes, offrent une température de réaction plus élevée pour la dissolution de fluorine. De plus, elles ne contiennent pas ou très peu de gypse, ce qui favorise la dissolution de fluorine. La teneur en fluorures des eaux drainant les formations argileuses et/ou marneuses de l'Eocène inférieur peut atteindre 7 mg/l. Les concentrations observées dans les eaux prélevées doivent certainement être le résultat de dilution.

III. 13. Conclusions majeures

Les fluorures des eaux souterraines de la « Zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » proviennent en majorité de la dissolution de fluorine présente dans les formations du Tertiaire du Bassin nord aquitain. Ces fluorures pourraient aussi être liés en plus faible proportion à la présence de micas (biotite et muscovite) et des tourmalines dans ces mêmes formations.

Quelle est l'origine de la fluorine ?

La fluorine provient à l'origine de filons situés dans l'auréole sédimentaire du Massif Central. Ces formations démantelées ont d'abord été latéritisées à l'Eocène inférieur et par la suite transportées dans le Bassin nord aquitain, comme l'attestent l'importance de kaolinite dans les dépôts détritiques inférieurs. L'érosion continuant tout au long de l'Eocène, ces formations continuent à faire partie des éléments détritiques transportés et sédimentant dans le Bassin nord aquitain sous forme de faciès terrigènes continentaux.

Où trouve-t-on de la fluorine dans le Bassin nord aquitain ?

Les dépôts contenant de la fluorine se trouvent au sein des formations du Tertiaire du Bassin nord aquitain. Pour comprendre pourquoi certaines formations contiennent de la fluorine, il est nécessaire de tenir compte des conditions de paléogéographie, des conditions de dépôts, du rôle de la faille de Bordeaux. Leur répartition verticale et latérale sera expliquée par la suite (Chapitres IV).

Quels facteurs jouent sur la dissolution de la fluorine ?

La dissolution de fluorine a lieu de façon différente suivant le milieu réactionnel. Selon la température de l'aquifère, qui par exemple est plus élevée pour les eaux plus profondes du Crétacé supérieur, la solubilité de la fluorine augmente. De plus, suivant la concentration de calcium provenant de la calcite et en grande partie de la dissolution de gypse, la dissolution de la fluorine peut être nettement réduite. Ces contrôles géochimiques induisent des teneurs différentes en fluorures selon les différents horizons du Tertiaire du Bassin nord aquitain. (1) Dans les eaux minéralisées, le gypse dont la dissolution apporte beaucoup de calcium, limite la dissolution de fluorine. (2) Dans les eaux peu minéralisées, l'équilibre calco-carbonique, la dissolution de carbonates (calcite, dolomite, calcite magnésienne) contrôlent la dissolution de la fluorine.

(3) Dans les formations peu perméables du toit du Crétacé supérieur et/ou la base de l'Eocène inférieur, les eaux, dont la température est plus élevée, et dont le temps de séjour est aussi

plus long (formations argileuses), exempte de gypse, la concentration en fluorures peut atteindre 4-5 mg/l.

Pourquoi retrouve-t-on des fluorures dans les eaux souterraines ?

L'eau prélevée par un forage provient en fait des horizons lithologiques captés. Or suivant les forages, ces horizons lithologiques diffèrent, c'est-à-dire la position des crépines change et la nature lithologique des terrains évolue en fonction des variations latérales et horizontales de faciès de l'Eocène inférieur à l'Eocène supérieur.

La présence de fluorures dans l'eau d'un forage provient d'un ou plusieurs horizons lithologiques contenant du fluor. Ces fluorures dans l'eau souterraine proviennent de la dissolution de fluorine elle-même contenu dans la roche encaissante de l'aquifère ou dans une éponte proche de cet aquifère.

L'enrichissement en fluorures des eaux de l'Eocène minéralisé, principalement dû à la dissolution de fluorine au sein même du complexe aquifère éocène, a lieu en deux étapes. Un premier enrichissement a lieu au sein même de l'aquifère carbonaté, où la présence d'évaporites est nulle ou très faible. Le deuxième processus a lieu dans un milieu contenant principalement des évaporites. C'est le cumul de ces deux processus qui confère aux eaux de l'Eocène minéralisé leur teneur en fluorures.

3EME PARTIE : OUTILS ISOTOPIQUES APPLIQUES AUX EAUX SOUTERRAINES

SOMMAIRE

III. 14. Outils de datation des eaux / estimation des temps de résidence des eaux 164

14.1. Tritium ^{3}H 164

14.2. Isotopes stables de la molécule d'eau 166

14.3. Isotopes $\delta^{13}C$ et ^{14}C 175

14.4. Isotopes U-Th 179

III. 15. Interactions eaux-roche : mélanges en fonction de différents pôles caractéristiques des encaissants rocheux 185

15.1. Isotopes du soufre et de l'oxygène des sulfates et isotopes du strontium 187

15.2. Isotopes du bore 196

III. 16. Conclusions majeures 199

III. 14. Outils de datation des eaux / estimation des temps de résidence des eaux

L'eau prélevée par pompage dans un forage est une eau qui provient des différents horizons crépinés et prélevés. En effet, suivant les équipements des forages, la zone crépinée peut être constituée d'une seule et même entité, mais peut aussi être subdivisée en plusieurs parties, tout en sachant que les hauteurs de crépines sont variables, de quelques mètres à plus d'une centaine de mètres. Ainsi, on peut donc solliciter pour un même forage des horizons différents, qui ont leur propre signature isotopique, l'eau prélevée étant alors la résultante des différentes composantes du mélange au sein du forage en fonction de leur poids respectif.

Les données d'estimation des temps de résidence, et/ou d'âge des eaux, sont représentatives de l'eau prélevée, et peuvent donc représenter un horizon lithologique précis ou un ensemble au sein duquel il existe de nombreuses variations aussi bien sur le plan lithologique et minéralogique, que sur le plan hydrodynamique.

Néanmoins, les outils, tels les données du tritium, des isotopes stables de la molécule d'eau et des radioéléments $^{14}C/^{13}C$ et U/Th, permettent d'obtenir des renseignements significatifs sur les conditions de recharge et les temps de résidence de la masse d'eau considérée dans son ensemble. Ils sont représentatifs d'un état de la masse d'eau pour une localisation géographique précise qui est à relier aux écoulements globaux du système aquifère. Des variations locales dans la répartition spatiale des âges des eaux sont possibles, dues aux caractéristiques techniques et hydrogéologiques des forages.

En l'état actuel des connaissances, ces valeurs et leur interprétation sont donc souvent à considérer comme des valeurs guide, ou valeurs moyennes, pour lesquelles on peut déterminer de grandes tendances.

14.1. Tritium ^{3}H

Au vu des écoulements globaux du système aquifère, de ses paramètres hydrodynamiques locaux, des analyses tritium sur 11 échantillons ont tout de même été effectuées pour des points pouvant être proches des zones d'affleurement.

Parmi les 11 points, 8 correspondent aux formations de l'Eocène inférieur à moyen et 3 aux formations de l'Oligocène (Figure III - 62). Toutes les eaux de l'Eocène inférieur à moyen ont des valeurs inférieures ou égales à 1 UT, valeur qui correspond à la limite de quantification.

Ces eaux correspondent donc à une période de recharge antérieure aux premiers essais nucléaires aériens. Elles ont à minima 50 ans (avec un maximum datant de 1963).

Le site OLZM2, site pour lequel l'Oligocène est captif, affiche une valeur inférieure ou égale à 1 UT, ce qui est cohérent avec son contexte hydrogéologique. Deux des prélèvements « oligocènes » ont des valeurs à 2 ± 1 UT. Cette valeur est proche de la limite de quantification. Le point OLZM1 correspond à une zone où l'aquifère Oligocène est quasiment à l'affleurement, avec une zone de recharge supposée relativement proche. Le point OLZM3, correspond à une source captée dont l'origine n'est pas réellement connue. L'eau circulerait dans les formations calcaires de l'Entre-Deux-Mers de l'Oligocène. Les données tritium (2 ± 1 UT) indiquent que ces eaux se sont infiltrées lors d'une période de recharge différente, un peu moins veille que celle des eaux de l'Eocène.

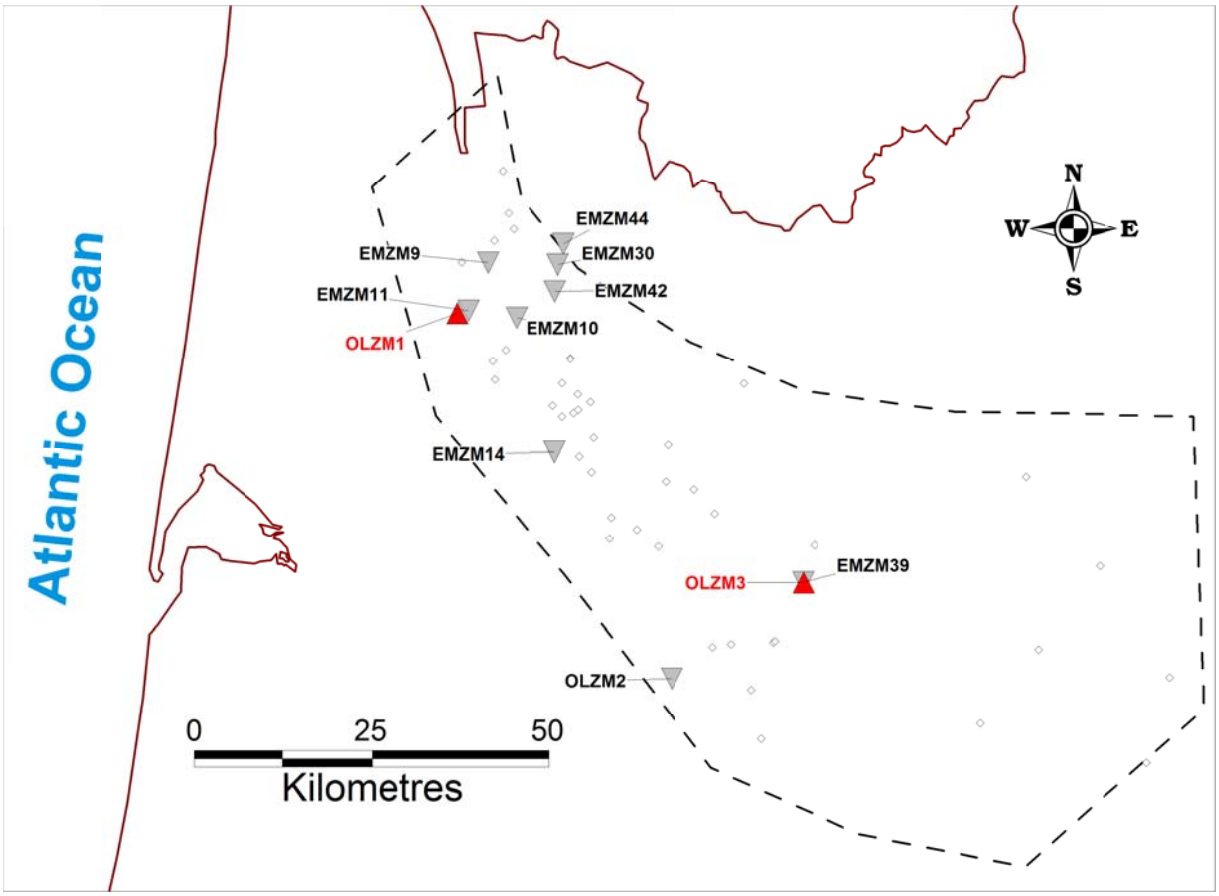


Figure III - 62 : Représentation spatiale des résultats des analyses tritium des eaux prélèves (2009), en gris les valeurs inférieures ou égales à 1UT, en rouge les valeurs égales à 2 ± 1 UT (Malcuit, 2011).

14.2. Isotopes stables de la molécule d'eau

1. Les isotopes stables : systématique isotopique

Les isotopes stables de la molécule d'eau ont été utilisés afin de mieux connaître la recharge et d'approcher les temps de résidence dans le système aquifère du Bassin nord aquitain. Ils comprennent les isotopes stables de l'oxygène et de l'hydrogène.

Les rapports des isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène sont exprimés en unité de déviation par rapport à un standard de référence. La notation utilisée δ est exprimée en parts pour mille (‰) selon :

$$\delta_{\text{échantillon}}\ (‰) = [(R_{\text{échantillon}} / R_{\text{standard}}) - 1] \times 1000$$

où R est le rapport isotopique, isotope lourd sur isotope léger, c'est-à-dire $^{18}O/^{16}O$ et $^{2}H/^{1}H$.

Le standard de référence est le SMOW (Standard Mean Ocean Water) qui est à 0 ‰ pour une eau de mer moyenne.

En l'absence d'évaporation ou d'échange avec des gaz dissous, les isotopes stables de la molécule d'eau se comportent comme des traceurs conservatifs et reflètent le mélange des différentes recharges ayant alimenté les eaux souterraines considérées. L'histoire hydro-climatique d'un aquifère peut être reconstituée par l'abondance des isotopes stables lourds de l'oxygène (^{18}O) et de l'hydrogène (^{2}H) dont les signatures correspondent à des environnements et des épisodes hydroclimatiques spécifiques, ou des altitudes de recharge différentes. Sous certaines conditions (faible rapport eau/roche, temps de résidence long, température élevée du réservoir, échange avec CO_2, évaporation, …), les interactions roche - eau peuvent modifier la composition isotopique initiale de l'eau (Négrel et al., 2004, 2008).

2. Les données

Les données utilisées ici correspondent à l'ensemble des données existantes pour le Bassin aquitain, concernant les aquifères du Crétacé supérieur et du Tertiaire. Elles sont composées par les données des études antérieures sur le Bassin aquitain réalisées par André, 2002 ; Chery, 1993 ; Chery et al. 1994, 1999, 2001 ; Franceschi, 2005 ; Platel et al. 1999 ; Saltel, 2008 ; Schnebelen et al., 2002b ; Négrel et al., 2008 ; Négrel et Petelet-Giraud, 2011.

D'autres résultats des isotopes stables de l'eau existent au nord de la zone d'étude, en bordure septentrionale du Bassin aquitain, dans les départements de Charente maritime et des Deux-Sèvres. Ces valeurs, concernant les aquifères du Jurassique (Infra-Callovien) et du Crétacé (Coniacien-Turonien, Cénomanien), ont été publiées par Le Gal La Salle et al., 1996 ; Marlin, 1996 ; Marlin et Vacher, 1996 et Jirakova et al., 2009. Ces données concernant des aquifères

différents et géographiquement distants de la problématique de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » ne sont pas prises en compte ici.
De plus, ce travail s'appuie sur les interprétations des données du projet CARISMEAU sur le Bassin Adour-Garonne (Négrel et al., 2008, Négrel and Petelet-Giraud, 2011).
Dans le cadre de cette thèse, 20 analyses supplémentaires ont été réalisées (Malcuit et al., 2011). Les eaux à analyser ont été choisies pour être représentatives des aquifères prélevés. L'ensemble des paramètres liés au forage, à l'échantillonnage, etc., sont connus.

Les valeurs en $\delta^{18}O$ des eaux souterraines du Tertiaire et du Crétacé supérieur du Bassin aquitain sont décrites ci-dessous dans le Tableau III - 10

	$\delta^{18}O$ (‰)	$\delta^{2}H$ (‰)
Minimum	-10.6	-72.3
Maximum	-1.5	-16.4
Moyenne	-7.1	-45.5
Ecart-type	1.2	8.2

Tableau III - 10 : Répartition des valeurs des isotopes stables de l'eau, pour les aquifères Crétacé supérieur et Tertiaire du Bassin aquitain.

Les eaux de l'Eocène et de l'Oligocène de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers, qui ont été prélevées sur la période 2009-2011, ont des gammes de valeurs en $\delta^{18}O$ et $\delta^{2}H$ qui sont centrées respectivement sur -7.5‰ et -47.6 ‰ (Tableau III - 11).

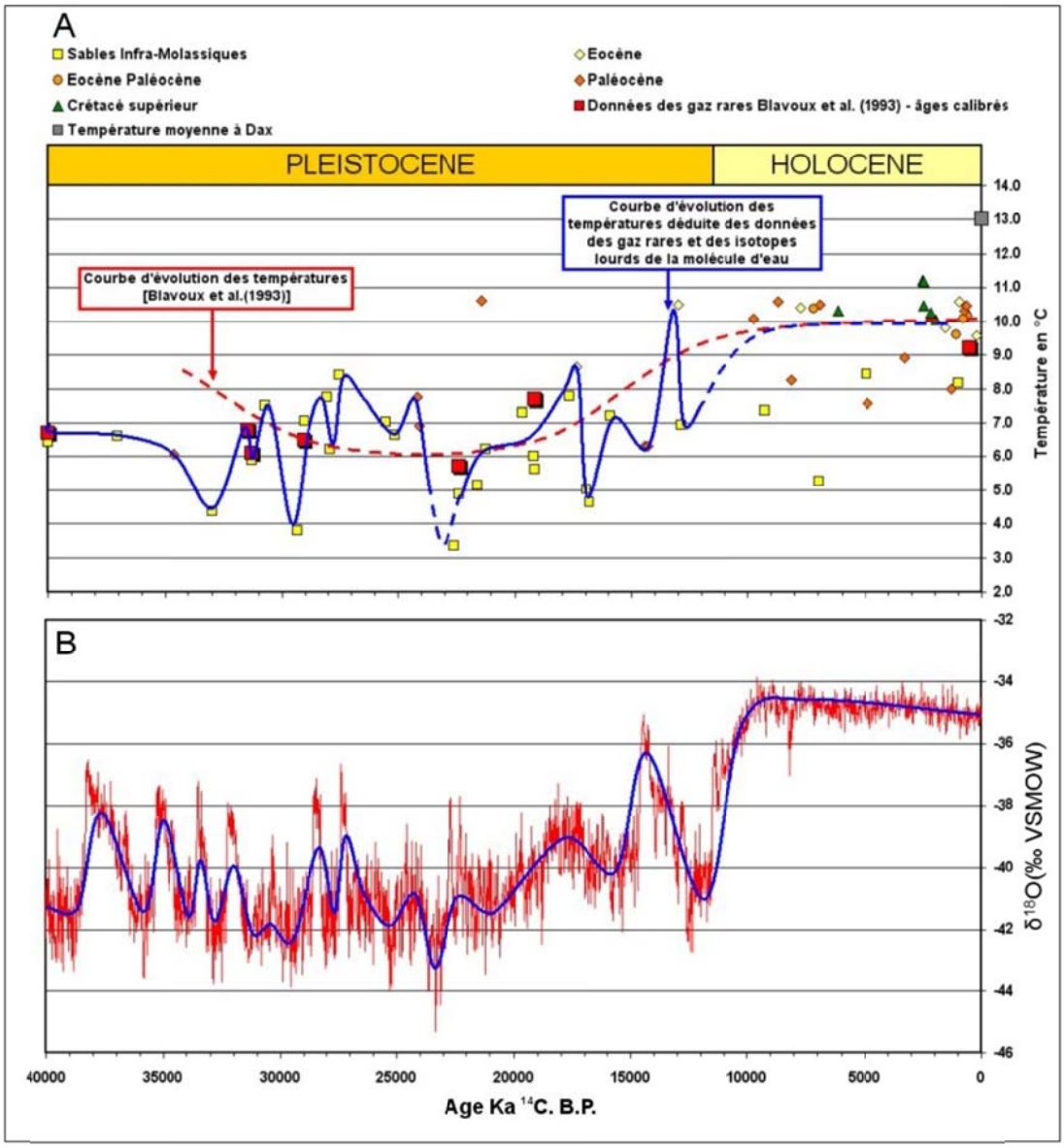
	$\delta^{18}O$ (‰)	$\delta^{2}H$ (‰)
Minimum	-8.1	-51.2
Maximum	-5.5	-32.6
Moyenne	-7.5	-47.6
Ecart-type	0.7	4.8

Tableau III - 11 : Répartition des valeurs des isotopes stables de l'eau, pour les aquifères du Tertiaire de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».

3. Exploitation et interprétation

Paléo-recharge : température de recharge et âge des eaux

Les conditions de paléo-recharge pour le Bassin aquitain ont fait l'objet de travaux antérieurs (Blavoux et al., 1993; André, 2002, Douez, 2007, Négrel et al., 2008 ; Saltel, 2008). Des corrélations existent entre les températures de recharge et l'âge des eaux (Figure III-63).



A- Évolution de la température déduite des valeurs de δ^2H et $\delta^{18}O$ et des gaz rares des aquifères du Sud-Aquitain

B : évolution de la teneur en $\delta^{18}O$ dans la carotte GRIP au Groënland (Courbe rouge - JOHNSEN et *al.* (2001))

Figure III - 63 :Evolution des températures en fonction des âges des eaux des aquifères du Tertiaire et du Crétacé supérieur du Bassin aquitain (Douez, 2007).

Les températures de paléo-recharge des aquifères du Paléocène et de l'Eocène correspondent à une période qui s'étale du Pléistocène à l'Holocène (Figure III - 63). Au Pléistocène, avant le Dernier Maximum Glaciaire (21000±2000 ans B.P.), les températures étaient plus froides qu'à l'actuel. Puis à l'Holocène, les températures ont augmenté brusquement. Ces variations de températures de recharge expliquent la répartition des données des isotopes stables des eaux des aquifères Paléocène, Eocène et Oligocène du Bassin aquitain. Plus les eaux du Bassin aquitain sont appauvries en δ^2H et $\delta^{18}O$ (i.e. valeurs négatives), plus elles correspondent à une période de recharge froide et donc ancienne.

Le contexte de la recharge pour l'ensemble du Bassin aquitain

La comparaison des eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » avec les eaux du Tertiaire et du Crétacé supérieur de l'ensemble du Bassin aquitain dans un graphique δ^2H *vs.* $\delta^{18}O$ (Figure III - 64) met en évidence que :

- tous les points sont alignés, à part ceux des eaux de la base du Crétacé supérieur (Cénomanien). Ces données sont soit directement alignées sur la droite météoritique mondiale (Craig, 1961 ; Craig et al., 1965), soit comprises entre deux droites météoritiques locales, celle de Dax et celle du Massif Central (Millot et al., 2010). Toutes ces eaux n'ont donc pas subi de fractionnement important. Seule exception, les eaux du Cénomanien qui semblent indiquer une influence de la température, un phénomène d'évaporation, mais en l'absence de données complémentaires, il est difficile de l'expliquer.
- conformément à cet alignement des points du Tertiaire, on retrouve une certaine logique : les eaux des aquifères les plus profonds (qui sont aussi les plus anciens) ont les teneurs en δ^2H et $\delta^{18}O$ les plus appauvries en isotopes lourds alors que les eaux de l'Oligocène, moins profondes, sont plus enrichies en isotopes lourds et plus jeunes (Figure III – 64). Les données de l'aquifère du Paléocène sont de loin les plus appauvries. Les données de l'aquifère des Sables Infra-Mollassiques (SIM) d'âge Eocène pour le Bassin Sud Aquitain et des aquifères de l'Eocène inférieur à moyen et de l'Eocène supérieur pour le Bassin nord aquitain indiquent globalement les mêmes gammes de valeurs, ce qui laisse supposer des conditions de recharges semblables. Dans le détail, les eaux des SIM ne présentent de recharge récente contrairement aux eaux de l'Eocène du nord du bassin.

Les eaux du Crétacé du Bassin nord aquitain, classées en deux catégories, celles du toit Crétacé supérieur (Campanien-Maastrichtien) et celles de la base du Crétacé supérieur (Cénomanien) montrent de valeurs relativement enrichies, dans les gammes des eaux de

l'Oligocène. Plusieurs facteurs sont à prendre en compte pour expliquer ces valeurs des eaux du Campanien-Maastrichtien.

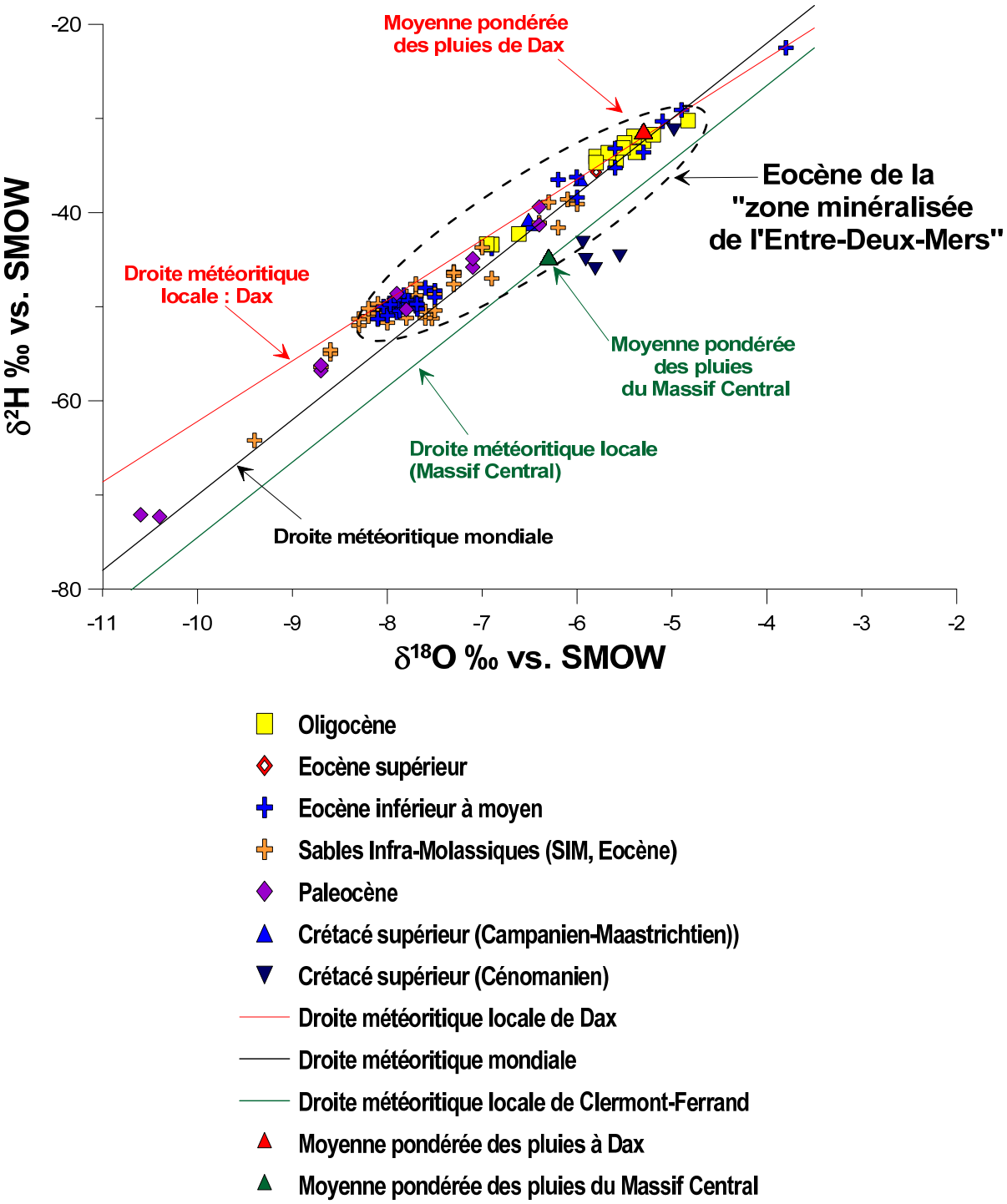


Figure III - 64 : $\delta^{18}O$ vs.$\delta^{2}H$ des eaux de l'ensemble du Bassin aquitain (Chery, 1993, Chery et al., 1999, 2001 ; André, 2002, Douez, 2007, Négrel et al., 2008) et des eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».

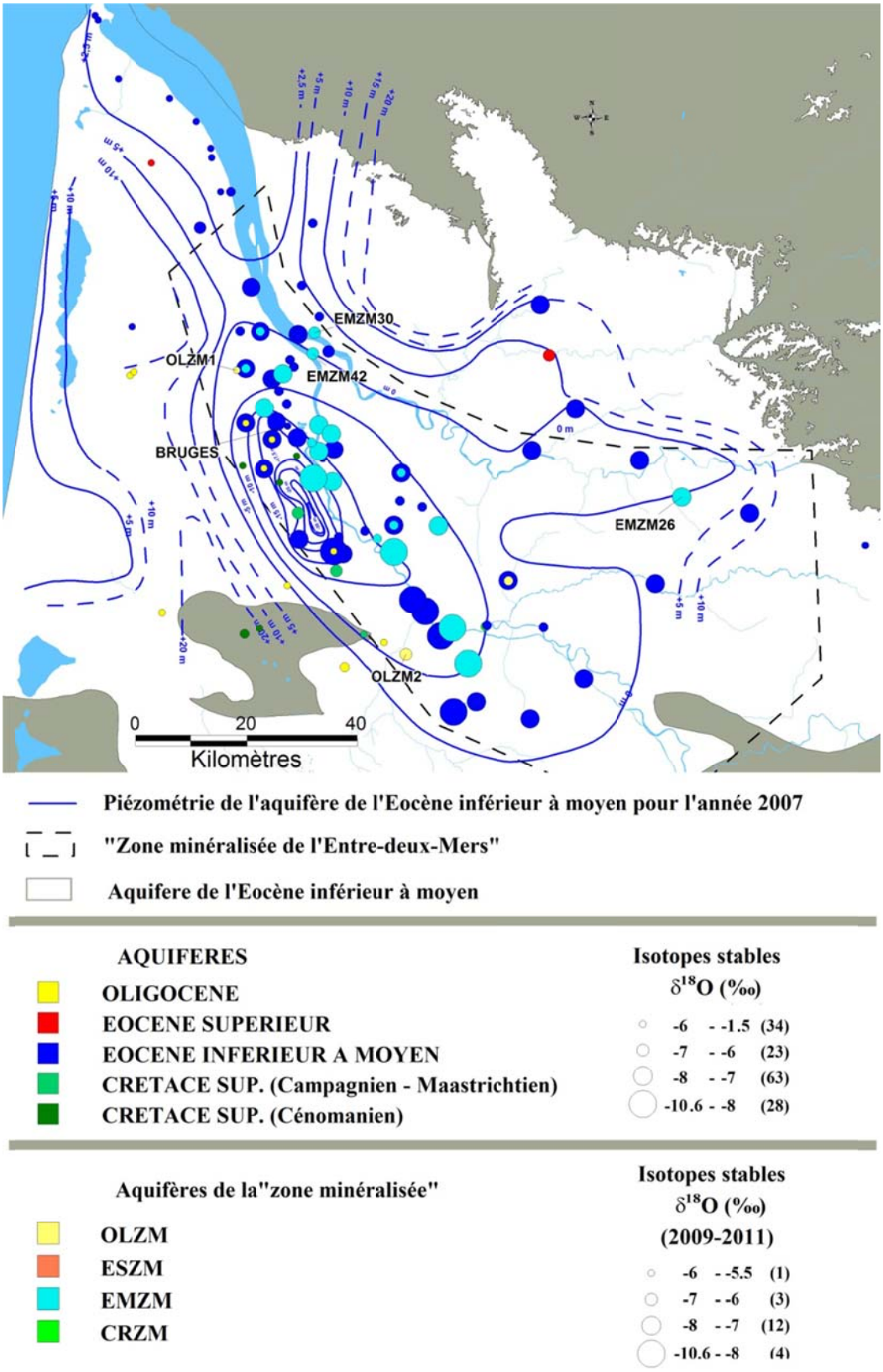


Figure III - 65 : Ecoulements des eaux souterraines de l'Eocène inférieur à moyen de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » et isotopes stables de la molécule d'eau.

Tout d'abord, la structure antiforme de Villagrains-Landiras (au sud de Bordeaux) où l'Eocène est absent et qui constitue une zone de recharge des eaux du Crétacé supérieur (Saltel, 2008) est relativement proche des forages prélevés (Figure III -65). De plus, l'aquifère du Crétacé supérieur (Campanien-Maastrichtien) est un aquifère calcaire qui a subi à la fin du Crétacé et au début du Tertiaire une intense phase d'érosion et de latéritisation (Chapitre IV), il est fortement karstifié, ce qui pourrait expliquer en partie cet enrichissement en oxygène 18 et deutérium avec des temps de résidence plus courts.

Nous pouvons constater sur le graphique (Figure III - 64) que des eaux de l'Eocène ont des valeurs dans la même gamme que les eaux de l'Oligocène. De plus, une eau de l'Eocène inférieur à moyen représente l'eau la plus enrichie, *de facto* l'eau la plus jeune du Bassin nord aquitain. Ces variations concernant les eaux du nord du Bassin aquitain vont être expliquées ci-après.

Le contexte de la recharge pour la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers »

Dans cette partie, l'ensemble des données concernant les aquifères de l'Eocène inférieur à moyen et de l'aquifère de l'Oligocène du Bassin nord aquitain ont été conservées. Les données de l'aquifère de l'Eocène inférieur à moyen ont été classées en deux catégories, suivant leurs concentrations en sulfates : les eaux peu minéralisées avec moins de 60 mg/l de sulfates et les eaux minéralisées avec plus de 60 mg/l de sulfates (Figure III - 66).

Toutes ces eaux montrent des valeurs alignées entre la droite météoritique locale de Dax et la droite météoritique mondiale. Les eaux de l'Oligocène sont relativement regroupées, autour de -35 ‰ en δ^2H et de -5‰ en $\delta^{18}O$. Par contre, les eaux de l'Eocène s'étalent de -25 à -55 ‰ en δ^2H et de -3.5 à -8.5‰ en $\delta^{18}O$. Il apparaît que les eaux minéralisées de l'Eocène font partie des eaux les plus appauvries. Une exception avec l'eau du forage de Bruges qui est situé près des eaux de l'Oligocène, celle-ci sera expliquée par la suite.

Pour le Bassin nord aquitain, les eaux de l'Oligocène semblent correspondre à une même période de recharge, relativement récente. Par contre, les eaux de l'Eocène inférieur à moyen, indiquent une période de recharge de l'aquifère sur un grand intervalle de temps. Certains points de l'Eocène représentent une eau de recharge actuelle, d'autres d'âge similaire à l'Oligocène et enfin d'autres correspondent à des eaux beaucoup plus anciennes.

Si l'on tient compte de la répartition spatiale des points de l'Eocène les plus enrichis (Figure III - 65), il apparaît que ces points sont situés en zone où l'Eocène affleure, ou du moins proche des zones d'affleurement. Le point le plus enrichi correspond à la recharge actuelle du système aquifère Eocène.

Parmi les eaux les plus appauvries, on retrouve la majorité des eaux minéralisées, on a également beaucoup d'eaux non minéralisées.

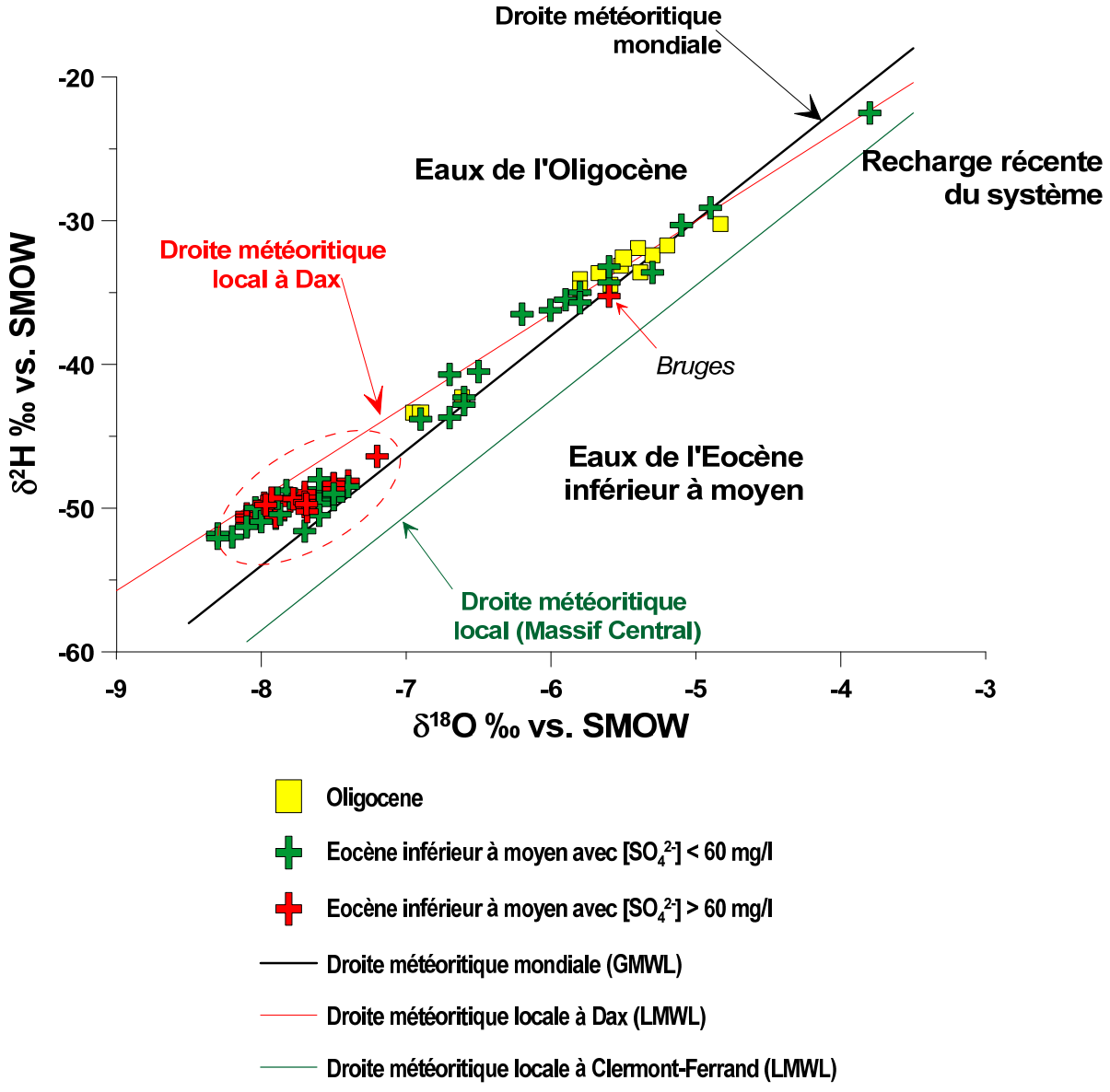


Figure III - 66 : $\delta^{18}O$ vs.$\delta^{2}H$ des eaux des aquifères Oligocène et Eocène inférieur à moyen de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».

Pour comprendre l'étalement de données de l'Eocène de long de la droite météoritique locale, il faut tenir compte des écoulements au sein du système aquifère Eocène du Bassin nord aquitain (§ I.5). Pour la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers », les eaux de l'Eocène inférieur à moyen s'écoulent des zones d'affleurement vers le centre de la dépression bordelaise (§ I.5 et Figure III - 65). Les eaux les plus jeunes sont donc en bordure de cette

dépression. Par contre, au centre, suivant un axe Langon-Bordeaux, on retrouve globalement les eaux les plus appauvries, c'est-à-dire les plus vieilles (Figure III - 65).

Les 20 analyses en isotopes stables pour les eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » concernent 18 forages captant l'Eocène inférieur à moyen et deux points de l'Oligocène. Toutes les eaux sont alignées sur la droite météorique locale de Dax, proche de la droite de référence des précipitations mondiales.

La représentation spatiale de ces données en fonction du fonctionnement hydrodynamique global de l'aquifère Eocène inférieur à moyen pour le Bassin nord aquitain (Figure III - 65), permet de comprendre les valeurs en isotopes stables obtenues.

Les eaux minéralisées de l'Eocène inférieur à moyen prélevées sur la période 2009-2011 sont celles qui sont les plus appauvries et donc ont les temps de résidence les plus longs. Ceci est confirmé par leur localisation géographique en fonction du fonctionnement hydrodynamique global du système aquifère Eocène inferieur à moyen. Ces forages captent donc des eaux anciennes du fait de la circulation des eaux au sein de l'Eocène, mais ces eaux sont aussi chargées en sulfates et fluorures (Chapitre IV).

Les eaux de l'Oligocène (Figure III - 65) correspondent à deux situations différentes. En effet, OLZM1 est un forage peu profond, réalisé dans un secteur où l'Oligocène est très proche de l'affleurement, les valeurs en isotopes stables pour l'eau de ce forage sont donc représentatives d'une recharge récente. Le forage OLZM2 capte l'aquifère Oligocène dans un contexte de nappe captive. Il est situé au sud-est de la zone d'étude, où l'épaisseur des formations au-dessus de l'horizon capté est proche de 100 mètres. L'eau de ce forage est donc plus ancienne.

Les forages EMZM42 et EMZM30 captent l'Eocène inférieur à moyen captif dans des secteurs proches des zones de recharge. L'horizon capté pour le forage EMZM30, situé un peu plus loin des zones d'affleurement que EMZM42, a des valeurs en δ^2H et $\delta^{18}O$ un peu plus appauvries. Le forage, EMZM26, situé en bordure nord-est de la zone d'étude a des valeurs relativement appauvries pour une concentration en sulfates inférieure à 60 mg/l. Ce forage capte en effet une eau qui a un temps de résidence relativement long dans une zone géographique non touchée par la problématique des eaux minéralisées de l'Entre-Deux-Mers.

A l'inverse, le forage de Bruges (Figures III - 65 et 66) est situé dans un secteur correspondant à la problématique des eaux minéralisées (Chapitre IV), aussi bien en sulfates qu'en fluorures. Par sa situation géographique, il est également situé relativement proche des zones de recharge proche de l'estuaire de la Gironde. Il est crépiné sur 80 m et captent à la

fois les calcaires et sables de l'Eocène inférieur à moyen, ce qui peut induire des effets de dilution relativement important dans le forage. Ces informations permettent donc de comprendre pourquoi ce forage avec des eaux relativement récentes est pourtant minéralisé.
Il n'y a donc pas de lien direct entre les temps de résidence et la minéralisation des eaux, qui sont deux phénomènes différents qui se surimposent spatialement. De plus, des incohérences sont constatées au centre de la dépression bordelaise, avec la succession possible d'eaux jeunes et vieilles. Ces observations faites pour les isotopes stables de la molécule d'eau vont être complétées par les données isotopiques $\delta^{13}C$ et ^{14}C.

14.3. Isotopes $\delta^{13}C$ et ^{14}C

Activités en ^{14}C et temps de résidence des eaux

Les données $\delta^{13}C$ et ^{14}C sont celles de la même base de données que pour les isotopes stables de la molécule d'eau.
Une double analyse thématique cartographique, en fonction des aquifères du Bassin nord aquitain, et des valeurs en activités ^{14}C a été réalisée (Figure III - 67). Elle permet de comprendre en fonction de la circulation des eaux au sein de l'aquifère inférieur à moyen la répartition des activités du ^{14}C.
Comme pour les analyses en isotopes stables, les valeurs d'activité en ^{14}C des eaux souterraines prélevées dépendent directement de la circulation des eaux au sein du multicouche nord-Aquitain.
Les eaux du Crétacé ont des valeurs d'activité relativement élevées, ce qui va correspondre à des temps de résidence relativement court par rapport aux eaux de l'Eocène.
Les eaux de l'Oligocène, surtout captée, rive droite de la Garonne, ont de valeurs d'activité un peu plus élevée que les valeurs de l'Eocène inférieur à moyen. Les eaux de l'Eocène inferieur à moyen ont des valeurs d'autant plus faibles qu'elles se rapprochent de la zone de convergence des écoulements (Figure III - 67).
Les données $\delta^{13}C$ et ^{14}C ont été utilisées pour le calcul des temps de résidence suivant 4 modèles de correction : Pearson et Hanshaw (1970), Mook et al. (1974, 1976), Fontes et Garnier (1979), Eichinger (1981). Des variations relativement importantes dans les âges calculés existent entre les modèles. Ces temps de résidence calculés ont été moyennés par point. Les résultats du modèle de Pearson, relativement représentatif, ont été cartographiés (Figure III - 68).

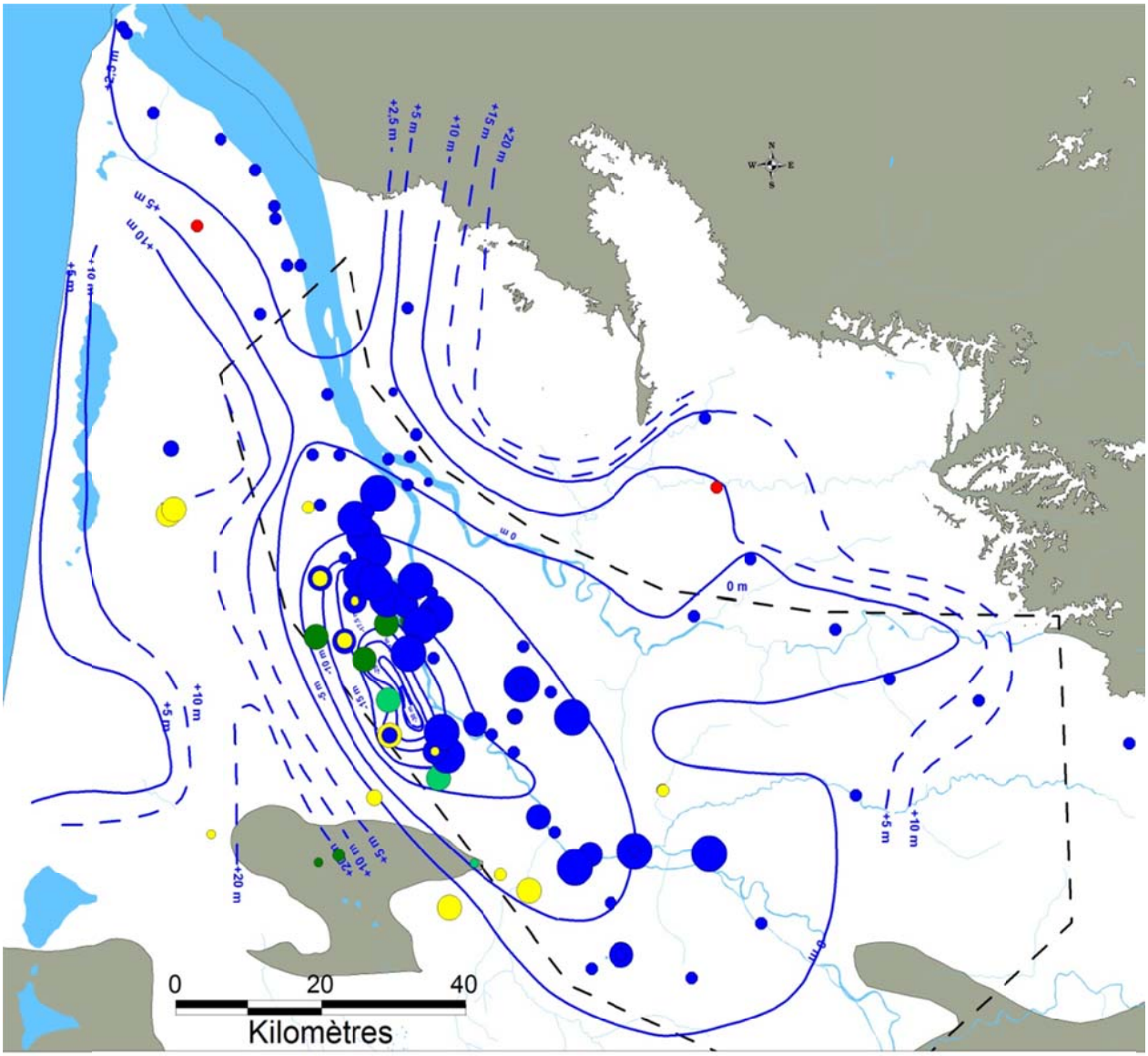


Figure III - 67 : Ecoulements des eaux souterraines de l'Eocène inférieur à moyen du Bassin nord aquitain ; Activités ^{14}C des eaux.

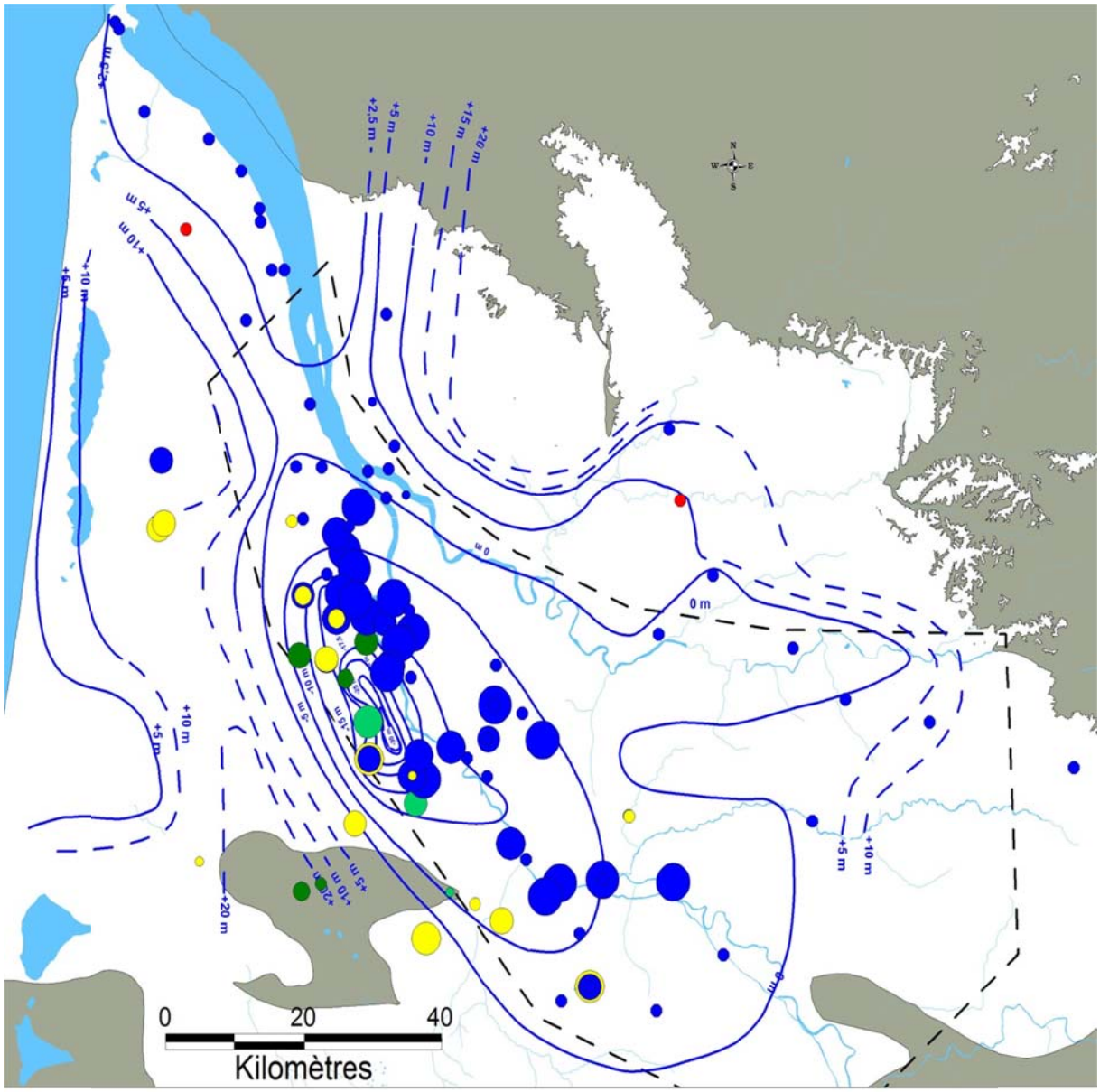


Figure III - 68 : Ecoulements des eaux souterraines de l'Eocène inférieur à moyen de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » ; temps de résidence des eaux (modèle de Pearson).

Les modèles de correction ont déjà été décrits par Chery (1993), Marlin (1996), André (2002) et Saltel (2008). Une double analyse thématique cartographique, en fonction des aquifères du Bassin nord aquitain, et des temps de résidence calculés a été réalisée (Figure III - 68). Les résultats sont en adéquation avec la circulation globale des eaux dans le système multicouche nord-aquitain.

Comparaison des temps de résidence des eaux de l'aquifère de l'Eocène inferieur à moyen avec l'évolution de la piézométrie de l'aquifère.

Afin de mieux comprendre la répartition spatiale des temps de résidence des eaux de l'Eocène inférieur à moyen, une comparaison a été réalisée entre les premières données connues (vers 1870) pour la piézométrie de l'aquifère et l'état actuel de sa piézométrie (Figure III - 69).

Au début de l'exploitation de l'aquifère Eocène inférieur à moyen (vers 1870), l'écoulement naturel des eaux de l'aquifère se faisant selon un axe parallèle au cours actuel de la Garonne jusqu'à l'estuaire de la Gironde, les eaux s'écoulaient alors vers l'estuaire de la Gironde. A l'actuel, la dépression piézométrique a modifié les écoulements.

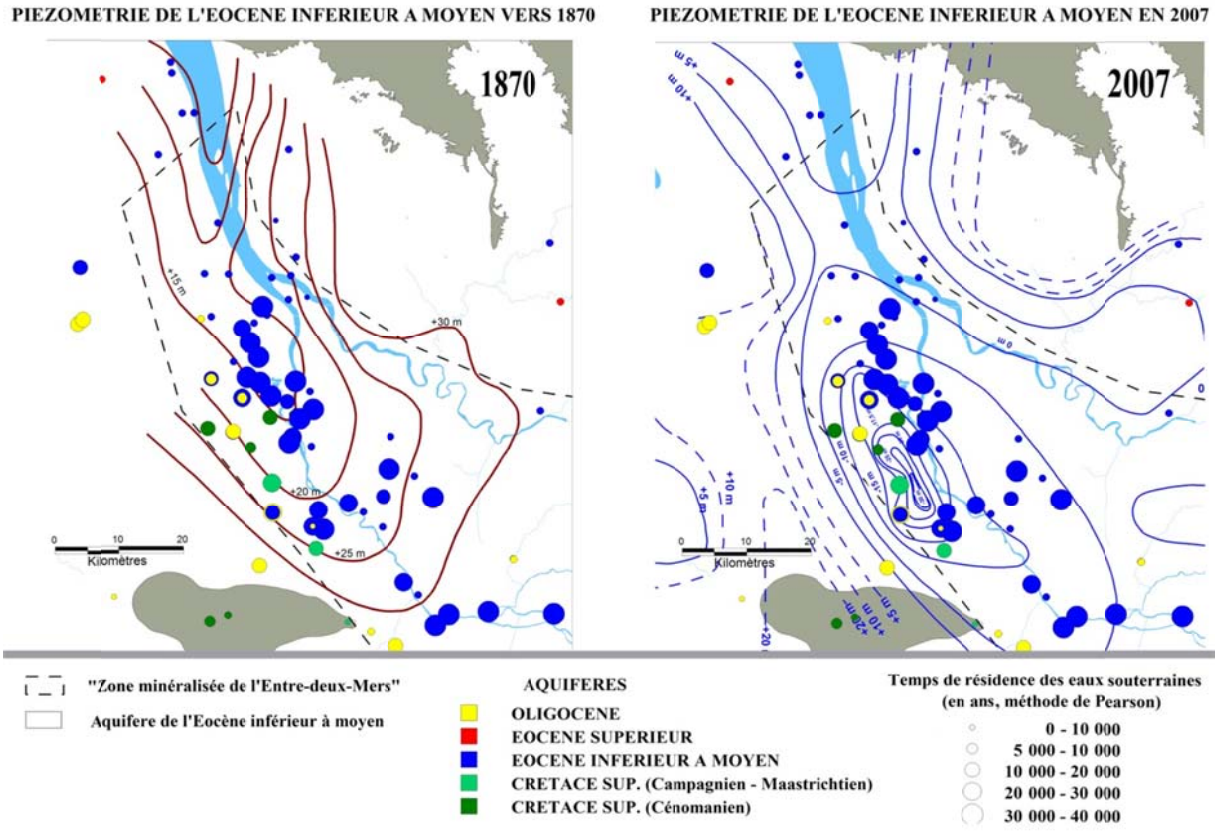


Figure III - 69 : Piézométries de l'Eocène inférieur à moyen de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » à la fin du 19ème siècle et à l'actuel; temps de résidence des eaux.

Nous pouvons constater que les eaux les plus anciennes de la zone d'étude sont localisées selon l'axe de drainage historique de la nappe. La zone de la crête piézométrique correspond *a priori* maintenant à une zone où les temps de résidence sont plus courts.

En conclusion, on s'aperçoit que la minéralisation des eaux n'est pas forcement liées aux temps de résidence des eaux souterraines. Il existe *a priori* deux facteurs distincts, le temps de résidence et la minéralisation, qui se superposent pour une même zone géographique.
Au sein de l'aquifère de l'Eocène inférieur à moyen, les temps de résidence montrent des incohérences, en juxtaposant au sein de la dépression piézométrique des eaux relativement récentes à des eaux beaucoup plus vieilles. Cet aspect sera abordé ultérieurement.

14.4. Isotopes U-Th

L'uranium-238 est l'isotope majeur de l'élément U (plus de 99 % de l'uranium naturel). Sa radioactivité conduit à sa désintégration progressive, avec une demi-vie de l'ordre de 4.5 milliards d'années. Comme ses descendants radiogéniques sont eux aussi radioactifs, il se crée une chaîne de désintégration, qui aboutit finalement à l'isotope stable ^{206}Pb. En système clos, la chaîne est à l'équilibre séculaire, où l'abondance de chaque nucléide est précisément déterminée par sa demi-vie. L'équilibre séculaire se définit par des activités identiques et donc des rapports d'activités égaux à 1, l'activité d'un nucléide se définissant comme son nombre d'atomes multiplié par sa constante de désintégration (égale au quotient de Ln 2 sur sa demi-vie). Cependant, les radionucléides constitutifs de cette chaîne sont des isotopes d'éléments chimiques variés. Ainsi, un processus physico-chimique donné, susceptible de fractionner un élément par rapport à un autre, peut entraîner un déséquilibre de la chaîne. Après cet épisode, en système clos, la chaîne reviendra à l'équilibre séculaire avec des constantes de temps propres à la demi-vie de chaque radionucléide.
Les isotopes radioactifs de la chaîne de l'^{238}U les plus étudiés sont : ^{234}U (demi-vie 248 000 ans), ^{230}Th (75 200 ans) et ^{226}Ra (1600 ans).Le ^{230}Th est un isotope extrêmement minoritaire, la quasi-totalité du Th naturel étant représenté par l'isotope 232. Le cas du ^{226}Ra ne sera pas abordé ici.
Dans les eaux souterraines, la distribution des isotopes de l'uranium et du thorium d'un site est spécifique à la nature hydrogéologique de ce site. Elle dépend notamment de l'état d'oxydo-réduction du milieu. Les eaux souterraines sont ainsi tracées de manière naturelle et spécifique à chaque environnement hydrogéologique (Osmond et Ivanovitch, 1992).

L'uranium présent sous la valence IV dans les roches non altérées en profondeur est peu soluble dans les eaux anoxiques (concentration entre 0.1 ppb et 1 ppm). Dans les milieux oxydants, l'uranium (IV) fait place à la forme plus stable de valence VI. La tendance de l'uranium (VI) à constituer des complexes, en particulier avec les ions carbonates, hydroxydes, phosphates, fluorures et sulfates, augmente considérablement sa solubilité et sa mobilité dans les conditions supergènes (Langmuir, 1978 ; Ghaleb, 1988 ; Goetz, 1990).

Malgré des propriétés chimiques identiques, une différence relative de masse très faible et une filiation de radio-isotopes de très courtes périodes, les isotopes 234 et 238 de l'uranium ne sont généralement pas à l'équilibre dans les eaux naturelles. En règle générale, on constate un enrichissement en uranium-234 qui est attribué à son lessivage préférentiel par les solutions aqueuses. L'effet mécanique de recul produit par la désintégration des isotopes ^{238}U peut en effet : (1) éjecter les isotopes fils ^{234}U dans la phase aqueuse, (2) fragiliser les sites structuraux et faciliter la mobilisation des isotopes ^{234}U, (3) arracher des électrons aux atomes ^{234}U et faciliter leur lessivage sous la forme uranium (VI) (Osmond et Cowart, 1992 ; Gascoyne et Barber, 1992).

Cette mise à disposition préférentielle de l'uranium-234 conduit à l'enrichissement (marqué par des rapports d'activités $^{234}U/^{238}U > 1$) généralement observé dans les eaux de surface et les eaux souterraines superficielles (Osmond et Cowart, 1992). Corrélativement, les roches soumises à ce lessivage préférentiel en conditions supergènes présentent souvent des rapports $^{234}U/^{238}U < 1$. Ce lessivage préférentiel a parfois pour conséquence la formation d'une zone appauvrie en ^{234}U à la surface des minéraux soumis à l'interaction. Cette zone de l'ordre de 20 nm d'épaisseur (Griffault et al., 1993; Bourdon et al., 2003), peut atteindre plusieurs mm, voire plusieurs cm, dans le cas de lessivage prolongé et/ou intense (Suksi et al., 2001). Par la suite, la dissolution congruente d'uranium de cette zone d'interaction des minéraux appauvrie en ^{234}U conduit à une signature isotopique déficitaire en ^{234}U des eaux d'interaction.

Dans le cas d'une nappe libre qui progressivement passe à l'état de nappe captive, la signature isotopique $^{234}U/^{238}U$ de l'eau peut évoluer par précipitation d'uranium si le milieu devient assez réducteur pour engendrer un changement d'état d'oxydation de l'uranium. Dans certaines nappes captives, l'absence d'interaction eau-roche due au caractère insoluble de U réduit, conduit à une décroissance du rapport isotopique, $^{234}U/^{238}U$ de l'uranium résiduel qui tend vers l'équilibre séculaire ($^{234}U/^{238}U = 1$) après une période de l'ordre du million d'années.

La prise en compte du Th, et notamment du nucléide ^{230}Th constitutif de la chaîne de désintégration de ^{238}U, apporte des précisions supplémentaires sur les processus d'interaction

affectant ou ayant affecté les eaux souterraines. Compte tenu de la très faible solubilité du thorium, l'apport de ^{232}Th dans les eaux souterraines peut être négligé. Par contre, ^{230}Th peut être apporté aux eaux par effet de recul alpha de la même façon que l'uranium. L'évolution du thorium et de ses isotopes dans une eau souterraine dépend essentiellement de la décroissance radioactive. Par contre, le rapport ^{230}Th/^{234}U n'est pas nécessairement un bon indicateur du temps de résidence d'une eau souterraine dans un aquifère. En effet, si en système clos ce rapport tend vers l'équilibre des activités vers 300 000 ans, il est souvent très inférieur même dans des eaux très "anciennes", du fait de la faible solubilité de Th qui a pour conséquence de voir ^{230}Th précipiter très facilement (Négrel et al., 2008).

Les travaux d'Innocent et al. (2011) sur l'aquifère éocène du Bassin Sud Aquitain, les Sables Infra-Molassiques (SIM) du Bassin Sud Aquitain, montrent que les rapports d'activité ^{234}U/^{238}U (Figure III - 70) se corrèlent parfaitement avec les âges déduits des données ^{14}C disponibles, avec seulement une exception (SIM14). Les données récentes (2009-2011) pour les eaux de l'Eocène inférieur à moyen de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » (Innocent et al, 2011 ; Malcuit et al., 2011) ont été ajoutées sur le diagramme. Il apparaît qu'elles se placent de part et d'autre de la ligne droite définies précédemment, elles définissent une tendance.

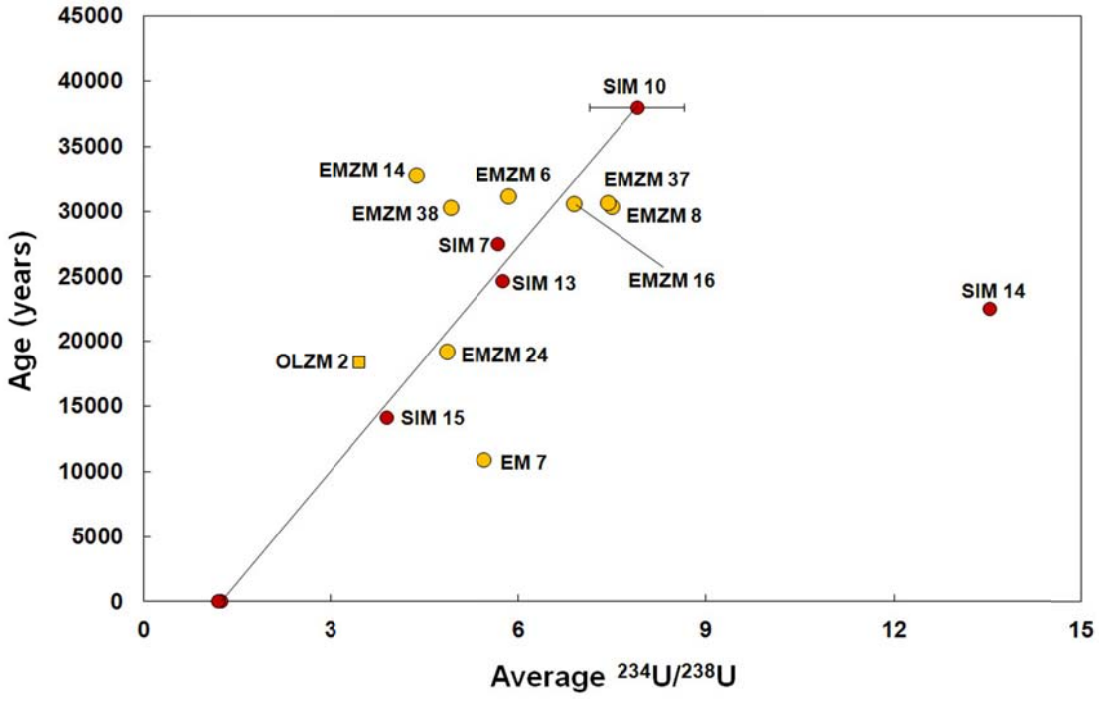


Figure III - 70 : Age des eaux issus du 14C vs. valeur moyenne du rapport ^{234}U/^{238}U pour les eaux des aquifères Eocène et Oligocène du Bassin aquitain (Innocent et al., 2011).

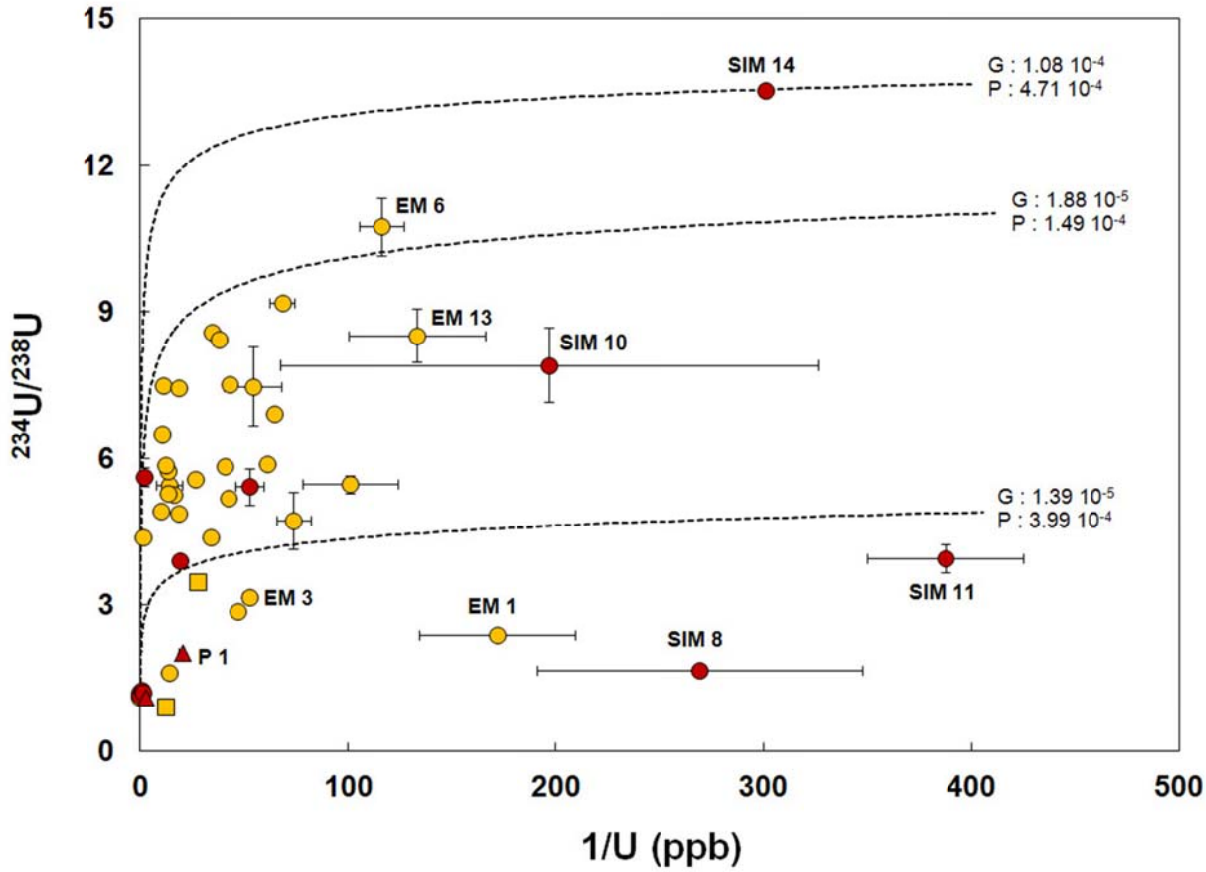


Figure III - 71 : $^{234}U/^{238}U$ vs. 1/U pour les eaux des aquifères Paléocène, Eocène et Oligocène du Bassin aquitain (Innocent et al., 2011).

Basés sur les âges ^{14}C de l'aquifère éocène du Bassin Sud Aquitain, les termes de gain et de perte de U (quantité de U échangée par unité de temps) ont été calculés pour les eaux des aquifères éocènes du Bassin aquitain par Innocent et al. (2011). Le diagramme de mélange de U suggère que les termes de gain et de perte sont dans la même gamme pour les masses d'eau Eocène du nord et du sud du Bassin aquitain (Figure III – 71), ce qui implique que les ratios gain/perte et les taux d'échange sont comparables.

La gamme assez restreinte des termes de gain et de perte possibles a permis de calculer les temps de résidence avec l'uranium, basé sur un modèle d'évolution en système ouvert pour l'uranium des deux masses d'eaux éocènes. Puis, les âges ^{14}C des eaux de la « zone minéralisée de l'Entre deux Mers » ont été comparés aux temps de résidence calculés par le modèle U. La corrélation entre ces deux jeux de données de datation est acceptable. Les barres d'erreurs indiquées sur le graphique (Figure III – 72) correspondent aux barres d'erreurs pour l'ensemble des modèles de correction ^{14}C.

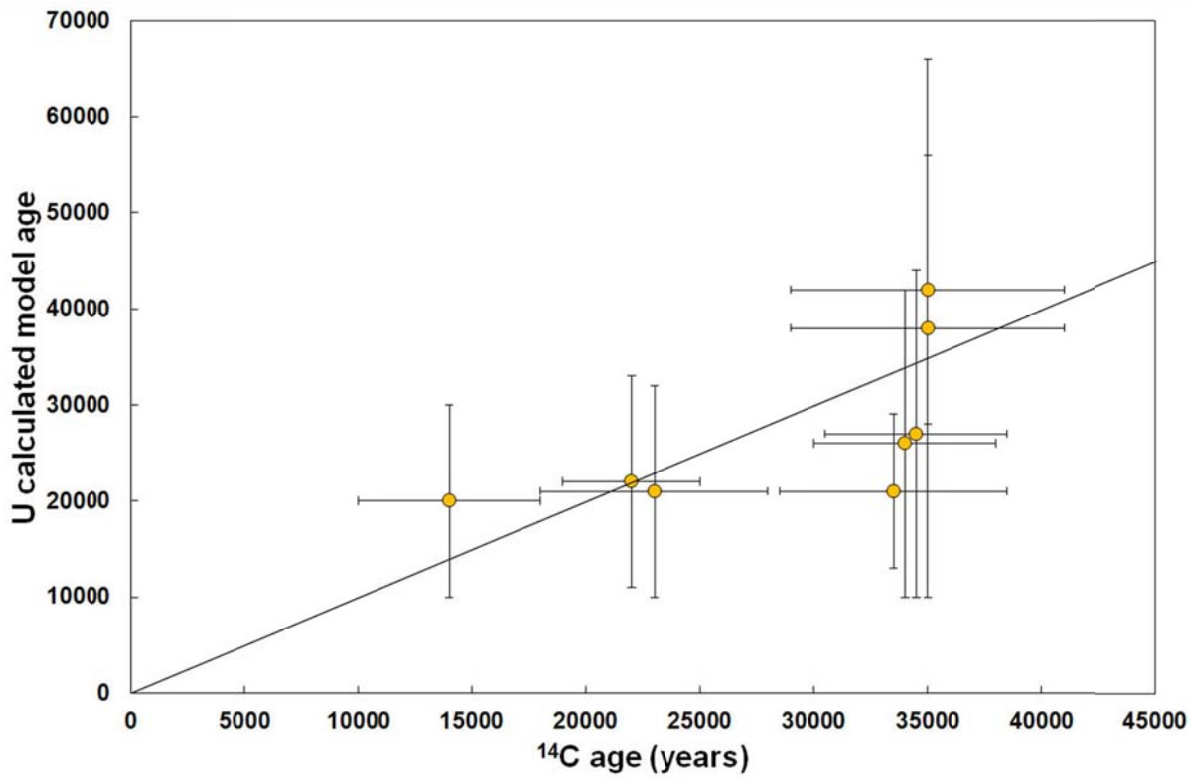


Figure III - 72 : Age calcul d'après le modèle de l'uranium vs. les âges calculés avec le modèle ^{14}C pour les eaux des aquifères, Eocène et Oligocène du Bassin aquitain (Innocent et al., 2011).

Compte tenu de la corrélation obtenue entre les rapports d'activité $^{234}U/^{238}U$ et les âges des eaux souterraines de l'Eocène du sud et du nord du Bassin aquitain, les données $^{234}U/^{238}U$ ont été spatialisées (Figure III - 73). La répartition spatiale des rapports $^{234}U/^{238}U$ est conforme aux résultats des autres outils de datation ou d'estimation des temps de résidence des eaux (isotopes stables de la molécule d'eau, temps de résidence ^{14}C). Les eaux prélevées pour les forages captant l'Eocène sont dans la même gamme de valeurs, elles ont donc des temps de résidence relativement proches. Pour la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers », les rapports $^{234}U/^{238}U$ compris entre 3.5 et 8.5 correspondent bien au centre de la dépression bordelaise et à des eaux de 20 000 à 35 000 ans.

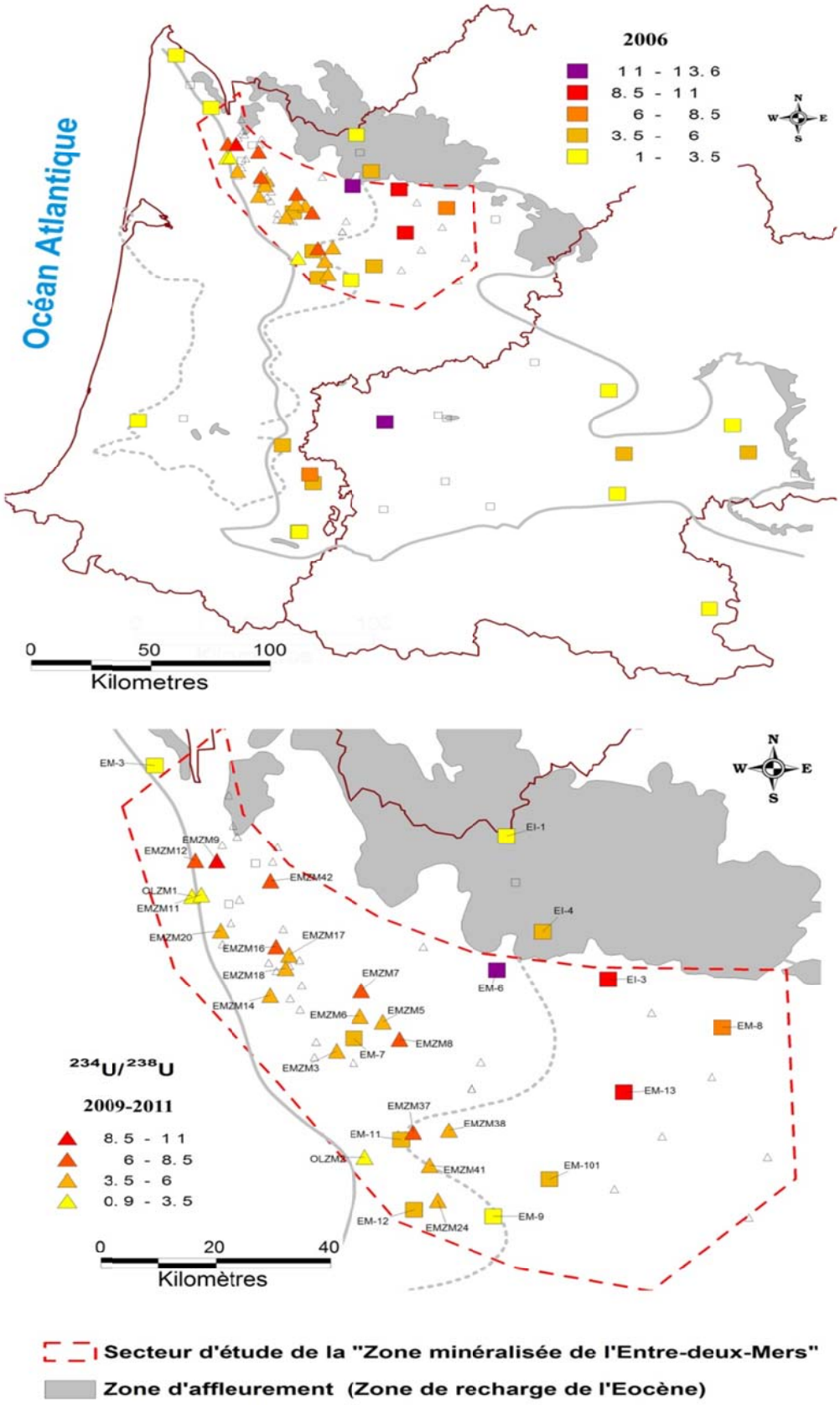


Figure III - 73 : Rapports $^{234}U/^{238}U$ des eaux souterraines des aquifères Paléocène Eocène et Oligocène du Bassin aquitain (Malcuit et al., 2011, Innocent et al., 2011).

III. 15. Interactions eaux-roche : mélanges en fonction de différents pôles caractéristiques des encaissants rocheux

Lors du projet de recherche CARISMEAU[3] (Négrel et al., 2006, 2008 et Malcuit et al. 2008), tout un travail d'investigation a eu lieu afin de caractériser les masses d'eaux souterraines des aquifères paléocène et éocènes du Bassin Adour Garonne. Les outils isotopiques utilisés lors de ce projet, notamment les systématiques isotopiques pour caractériser les interactions eaux - roches ont permis de donner des premières pistes d'interprétations des phénomènes d'interaction au sein des formations des aquifères du Bassin Sud Aquitain (Paléocène et Sables Infra-Molassique (SIM, Eocène) et du Bassin nord aquitain (Eocène inférieur à moyen). Dans le cadre de ce travail, un focus a été réalisé sur l'aquifère Eocène inférieur à moyen de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » du Bassin nord aquitain (Malcuit, 2009, 2010). La représentation spatiale des deux séries de points de suivi sur le Bassin aquitain est représenté ci-après (Figure III – 74). Cette présentation tient compte à la fois des aquifères prélevés avec leur indexation et de la minéralisation des eaux (Total Dissolved Solids), elle sera utilisée pour les systématiques isotopiques des sulfates, du strontium et du bore.

Deux articles traitent de ces systématiques. Ils sont présentés ici sous forme synthétique, les articles complets étant en Annexe E.

Le premier article concerne l'approche couplée des isotopes du soufre $\delta^{34}S$ et de l'oxygène $\delta^{18}O$ des sulfates et isotopes du strontium. Cet article est soumis à Applied Geochemistry.

Brenot A., Négrel Ph., Petelet-Giraud E., Malcuit E., Millot R. soumis. *$\delta^{34}S$ and $\delta^{18}O$ of dissolved sulfate, $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio in large sedimentary aquifers (adour-garonne district, SW France): origin of salinity and dynamic of groundwater circulation). Applied Geochemistry, soumis.*

Le second article, publié à Chemical Geology, concerne l'approche couplée isotopes B- Li et isotopes stables de la molécule d'eau.

Négrel Ph., Millot R., Guerrot C., Petelet-Giraud E., Brenot A., Malcuit E. 2012. *Heterogeneities and interconnections in groundwater: coupled B, Li and stable isotope variations in a large aquifer system (Eocene sand aquifer, France). Chemical Geology, 296-297,pp. 83-95, doi:10.1016.*

[3] http://carismeau.brgm.fr/

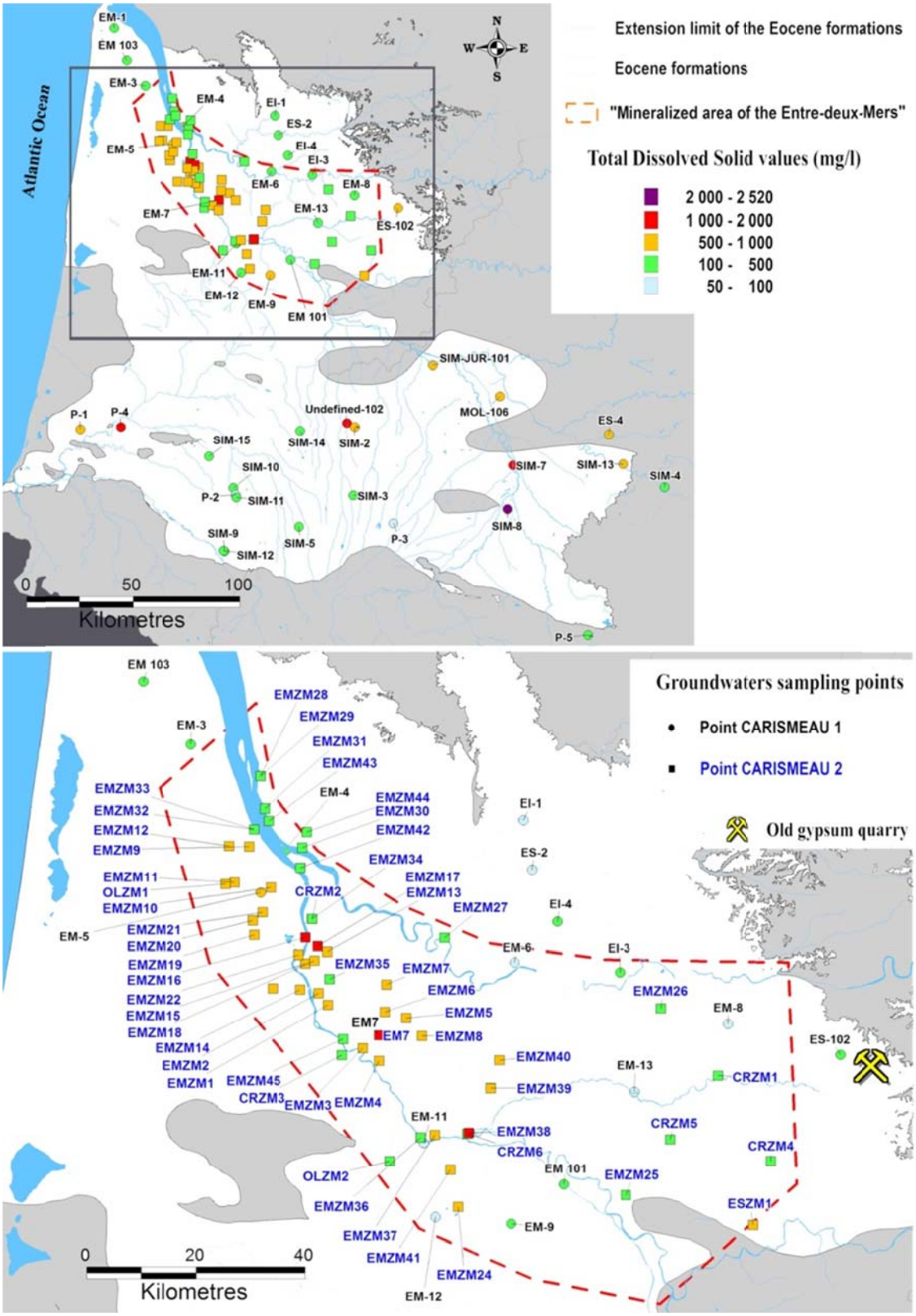


Figure III - 74 : Eaux souterraines des aquifères Paléocène, Eocène et Oligocène du Bassin aquitain prélevées dans le cadre de CARISMEAU (2006) et de la thèse « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » (2009-2011).

15.1. Isotopes du soufre et de l'oxygène des sulfates et isotopes du strontium

1. Les systématiques des isotopes des sulfates et du strontium

Les isotopes du soufre et de l'oxygène des sulfates

Le soufre possède 4 isotopes stables, ^{32}S, ^{33}S, ^{34}S et ^{36}S d'abondances respectives 95 %, 0.76 %, 4.22 % et 0.014 %. Le soufre est impliqué dans plusieurs processus biogéochimiques et par ses divers degrés d'oxydation (-2 à +6), il est présent sous différentes formes (sulfates, sulfures...). L'étude des rapports isotopiques ($^{34}S/^{32}S$) et ($^{18}O/^{16}O$) dans les sulfates dissous permet d'avoir une information sur l'origine de la minéralisation et les processus impliqués comme l'oxydation de sulfures, la réduction bactérienne des sulfates (Pearson et Rightmire, 1980, Krouse, 1980). De même que pour les isotopes stables de la molécule d'eau, on utilise la notation exprimée en parts pour mille selon δ (‰) = [($R_{échantillon}$ / $R_{standard}$) - 1] x 1000 où R est le rapport isotopique, isotope lourd sur isotope léger ($^{34}S/^{32}S$; $^{18}O/^{16}O$) des sulfates. Le standard de référence est le SMOW (Standard Mean Ocean Water) pour le rapport $^{18}O/^{16}O$ et le CDT (Cañon Diablo Troïlite) pour le rapport $^{34}S/^{32}S$.

Dans les océans, le soufre existe essentiellement sous forme de sulfates, et les rapports isotopiques ($^{34}S/^{32}S$) et ($^{18}O/^{16}O$) sont constants pour une période géologique donnée (Figure III - 75), du fait d'un état de régime permanent entre les apports (eaux continentales, dissolution du SO_2 de l'air) et les pertes (précipitation d'évaporite, réduction des sulfates et précipitation des sulfures…). Actuellement la signature des océans est $\delta^{34}S_{-SO4}$ = +20 ‰ vs CDT et $\delta^{18}O_{-SO4}$= +9.45 ‰ *vs.* SMOW (Longinelli, 1989). Les teneurs isotopiques en sulfates de l'atmosphère sont en principe les mêmes que celles des océans mais les émissions volcaniques et industrielles, ainsi qu'une activité bactérienne à la surface des océans, entraînent un appauvrissement en isotopes lourds.

La dissolution des minéraux sulfatés n'amène aucun fractionnement isotopique mais leur précipitation entraîne un appauvrissement en isotopes lourds du sulfate restant en solution, qui se traduit par une droite de pente 0.5 sur le diagramme $\delta^{34}S$ versus $\delta^{18}O$ (Krouse, 1980). La réduction de sulfates en sulfures conduit à l'enrichissement en isotopes lourds du sulfate résiduel (Krouse, 1980), avec un enrichissement 4 fois plus fort pour le soufre que pour l'oxygène ce qui se traduit par une droite de pente égale à 4 dans le diagramme $\delta^{34}S_{SO4}$ versus $\delta^{18}O_{-SO4}$. Quant à l'oxydation des sulfures en sulfates, elle entraîne un léger appauvrissement en soufre-34 si elle se fait par voie biologique. Pour l'oxygène-18, la

signature dépend de la part d'oxygène de l'eau, et d'oxygène de l'atmosphère et du fractionnement qui accompagne l'incorporation de l'oxygène atmosphérique.

Les isotopes du strontium

Le rapport isotopique du strontium ($^{87}Sr/^{86}Sr$) d'un fluide est directement relié à celui du minéral ou à des associations minéralogiques avec lesquelles le fluide a interagi. Les effets de fractionnements isotopiques liés à la différence de masse ne sont pas détectables pour des éléments dont la masse est proche de 80. De plus, les effets de variations du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ liés à la décroissance radioactive du nucléïde père (^{87}Rb) en nucléide fils (^{87}Sr) ne sont pas significatifs, compte tenu de la courte échelle de temps à laquelle ces processus sont étudiés en géochimie environnementale par rapport à la période de décroissance du rubidium.

Dans le cadre de l'étude des circulations de fluides, la nature a directement marqué ceux-ci. Dans une roche silicatée (granite...) les différents minéraux présentent des rapports chimiques Rb/Sr et donc des rapports isotopiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ différents en liaison avec leur formation (Figures III- 75 et 76). Lors des phénomènes d'interaction eau-roche, le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ de la fraction de strontium libéré sera différent de la roche totale et typique du ou des minéraux altérés et ceci en liaison avec la "résistance" des minéraux vis-à-vis de l'agressivité du fluide. Globalement, le strontium solubilisé dans la roche et transporté vers l'extérieur du système formé par la roche est beaucoup moins radiogénique (c'est-à-dire de rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ plus faible) que le strontium dans la roche non altérée ; d'autre part, le strontium des argiles résiduelles est beaucoup plus élevé. Les variations isotopiques observées dans les fluides peuvent être issues du mélange de strontium de compositions isotopiques différentes provenant de différentes sources. Ainsi, dans le cas simple où deux sources de rapport isotopique ou chimique différents sont présentes, la composition du mélange peut être déterminée.

Les variations du rapport isotopique du strontium dans un hydrosystème donnent ainsi des informations sur (1) l'origine et les proportions de mélange des différents composants fluides ainsi que sur (2) la nature et l'intensité des processus d'interaction roche - eau liés notamment à l'altération et à l'érosion.

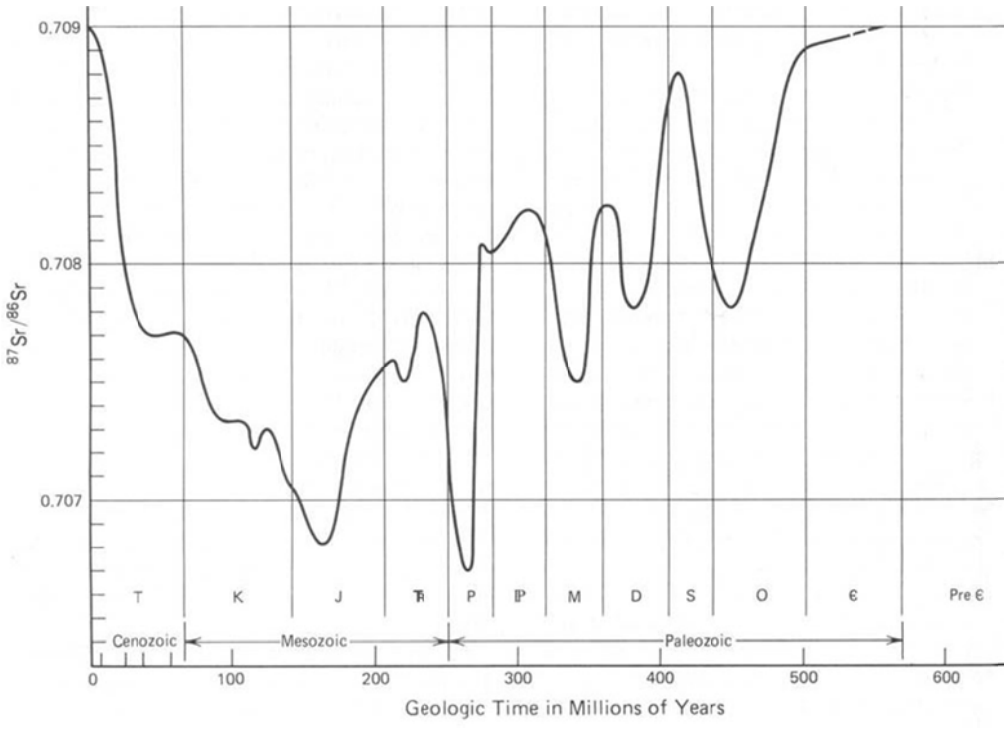


Figure III - 75 : Evolution du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ de l'eau de mer au cours des temps géologiques (d'après Koepnick et al., 1985).

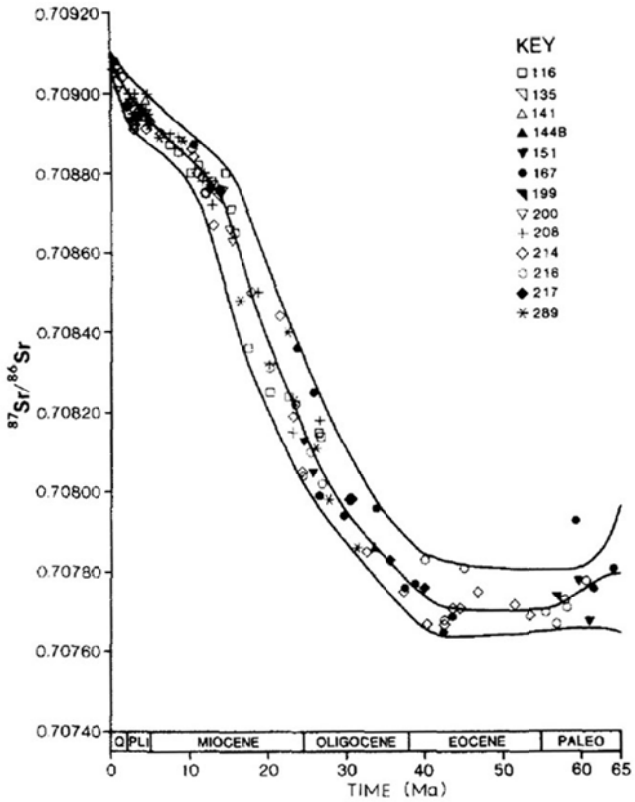


Figure III - 76 : Evolution du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ de l'eau de mer du Paléocène au Quaternaire (Koepnick et al., 1985)

2. Interprétation des données

Relation SO_4^{2-} vs. Cl^- (mmol/l)

Les données de CARISMEAU (Négrel et al, 2012) et de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » pour les concentrations en SO_4^{2-} et Cl^- (mmol/l) (Figure III - 77) montrent de grandes variations, avec des valeurs comprises entre 0,004 mmol/l (P-3) et 10 mmol/l (SIM-8) pour l'ensemble du Bassin aquitain. Les concentrations en sulfates des eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » ont des valeurs différentes en fonction des aquifères (Chapitre III, 1ère partie, § III.3.3). En propageant la droite de régression linéaire calculée précédemment pour les eaux minéralisée de l'Eocène du Bassin nord aquitain, il est possible d'englober le point SIM-8, qui est l'échantillon d'eau analysé le plus minéralisé du Bassin aquitain.

En ajoutant aux données de Brenot et al. (soumis), la limite à 60 mg/l en sulfates et il apparaît une distinction de comportement entre les eaux peu minéralisées et les eaux minéralisées.

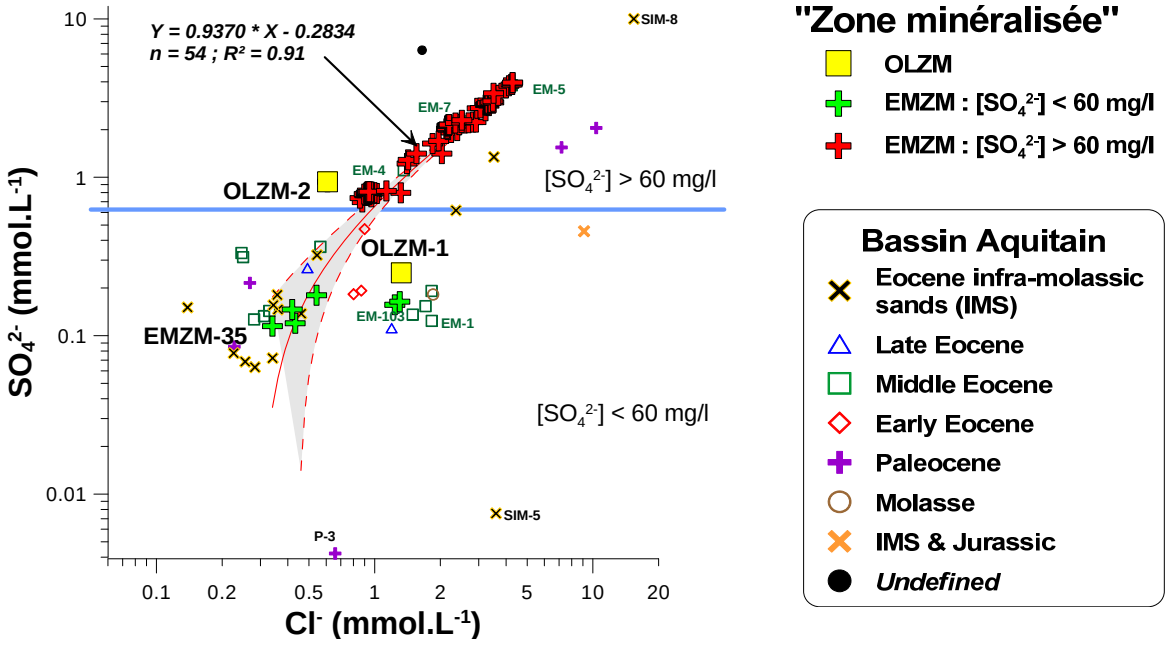


Figure III - 77 : SO_4^{2-} vs. Cl^- (mmol/l) des eaux du Bassin aquitain (Brenot et al., soumis) et de la "zone minéralisée de l'Entre-de-Mers", la régression linéaire est celle des eaux minéralisée de l'Eocène du Bassin nord aquitain.

Les isotopes du soufre et de l'oxygène des sulfates : $\delta^{34}S_{SO4}$ (‰) *vs.* SO_4^{2-} et $\delta^{34}S_{SO4}$ *vs.* $\delta^{18}O_{SO4}$

Trois pôles de mélange ont été définis par Brenot et al. (soumis), ils sont représentés sur les Figures III - 78 et 79.

Le pôle 3 indique une signature isotopique $\delta^{34}S_{SO4}$ qui est en accord avec les valeurs de évaporites marines de l'Eocène (Claypool et coll, 1980 ; Palmer et al, 2004 ; André, 2002) et peut donc représenter la dissolution des évaporites. De plus, les échantillons de roches (gypse) analysés donnent la même signature (Figure III - 78).

Les pôles, 1 et 2, non différenciés dans le diagramme $\delta^{34}S\text{-}_{SO4}$ (‰) vs. SO_4^{2-} (Figure III - 78), s'individualisent sur le graphique $\delta^{34}S\text{-}_{SO4}$ vs. $\delta^{18}O\text{-}_{SO4}$ (Figure III - 79).

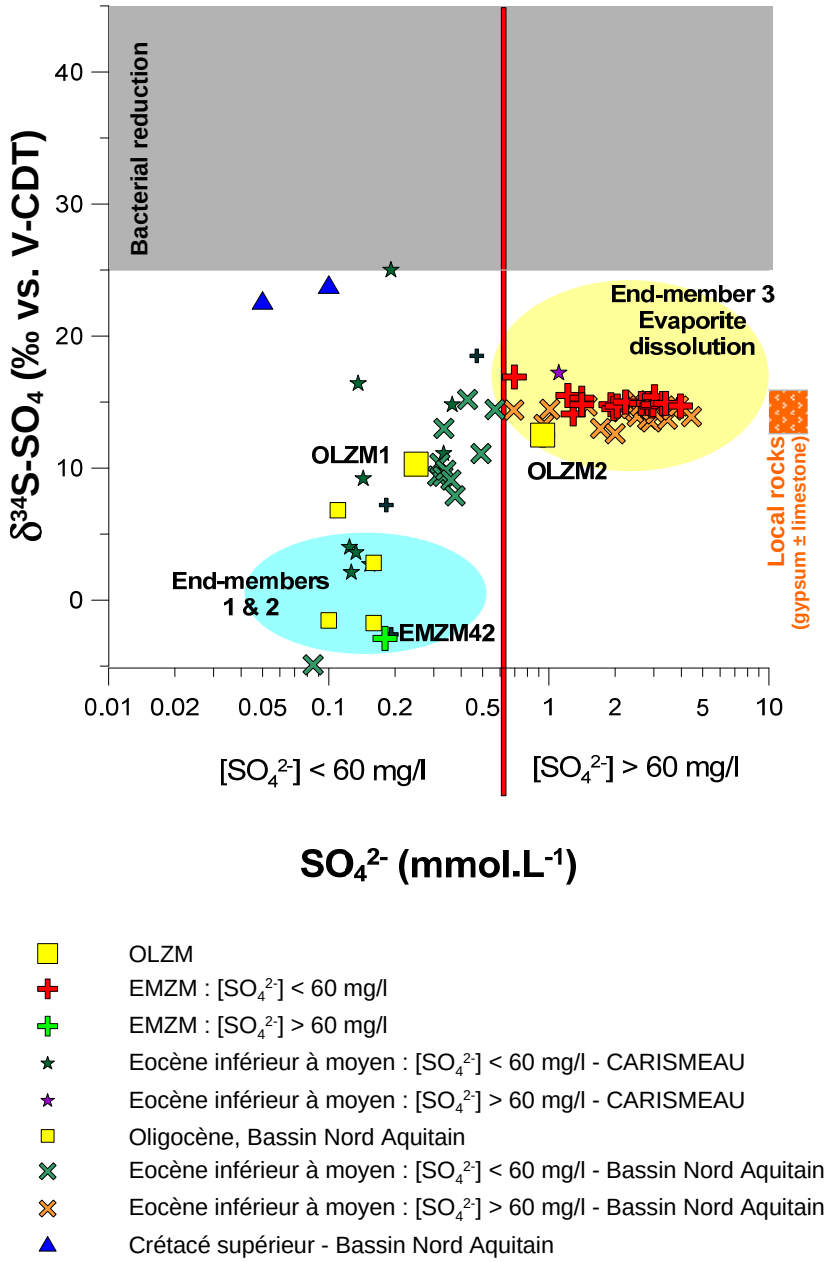


Figure III - 78 : $\delta^{34}S_{SO4}$ (‰) vs. SO_4^{2-} (mmol/l) pour les eaux souterraines de la "zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers, basé sur le schéma déterminé par Brenot et al.(soumis) sur l'ensemble du Bassin aquitain.

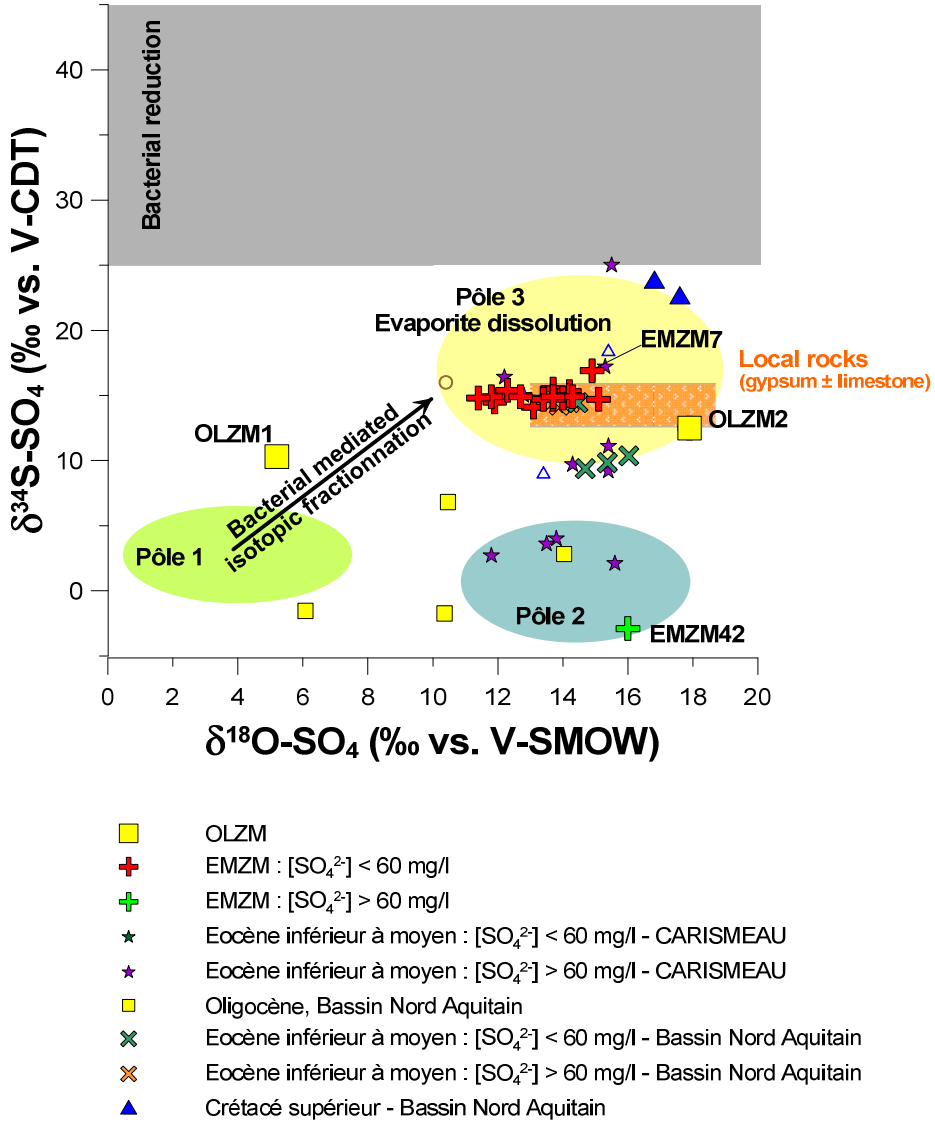


Figure III - 79 : $\delta^{34}S_{-SO4}$ vs. $\delta^{18}O_{-SO4}$ pour les eaux souterraines de la "zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers, basé sur le schéma déterminé par Brenot et al.(soumis) sur l'ensemble du Bassin aquitain.

En effet, les concentrations de sulfates, inférieures à 0,4 mmol/l, des autres échantillons suggèrent d'autres sources (pôles 1 et 2). La contribution en sulfates, provenant des apports atmosphériques peut être une source significative, étant donné les faibles concentrations en sulfates dissous. Elle pourrait expliquer en partie les valeurs mesurées (1,3 à 10 ‰) pour les eaux souterraines.

Après analyses des différents processus, oxydation des sulfures et réduction bactérienne, les pôles 1 et 2 (Figure III - 79) ont pu être déterminés (Brenot et al., soumis). Ils correspondent

respectivement aux sulfates produits par oxydation des sulfures et aux sulfates provenant de l'eau de pluie.

Les valeurs des signatures $\delta^{34}S_{SO4}$ et $\delta^{18}O_{SO4}$ d'échantillons de gypse de Sainte Sabine-en-Born (§III.2.2) suggèrent que la dissolution d'horizons à évaporites est probablement la plus importante source en sulfates du Bassin nord aquitain (Figures III - 78 et 79).
Les signatures isotopiques $\delta^{34}S_{SO4}$ et $\delta^{18}O_{SO4}$ de la « zone minéralisée de l'Entre-deux Mers» sont respectivement comprises entre -2,9 ‰ (EMZM42) et 16,9 ‰ (EMZM7), entre 5,2 ‰ (OLZM1) et 17,9 ‰ (OLZM2). Ces gammes de valeurs correspondent à celles décrites pour l'ensemble du Bassin aquitain (Brenot et al., soumis).
De plus, à ces données relativement récentes a été rajouté l'ensemble des données disponibles pour le Bassin nord aquitain pour les aquifères de l'Oligocène, de l'Eocène et du Crétacé supérieur (Campanien - Maastrichtien). Une différenciation a été fait pour les eaux de l'Eocène inférieur à moyen en fonction de leur concentration en sulfates (limite fixée à 60 mg/l, § III.3.3).
Nous pouvons constater que cette limite fixée à 60 mg/l de sulfates correspond parfaitement au schéma décrit pour les isotopes des sulfates, permettant ainsi de valider le pôle 3 comme représentant les évaporites.
La majorité des points de l'Eocène minéralisé du Bassin nord aquitain correspondent au pôle 3 à évaporites, pour lequel des échantillons de gypse de l'Eocène supérieur, collectés au nord-est de la « zone minéralisée » indiquent clairement une signature isotopique dans la même gamme de valeurs. Ceci apporte un argument supplémentaire, sur l'origine évaporitique des sulfates des eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».
Le point OLZM2, bien qu'un peu différent des points de l'Eocène, est nettement marqué par une signature évaporitique.
Le point EMZM42, dont il a déjà été montré par les données des isotopes de la molécule d'eau qu'il correspond à une recharge relativement récente, correspond ici à un pôle représentatif de l'eau de pluie et donc de la recharge de l'aquifère.

Relation SO_4^{2-} vs. Sr^{2+} (mmol/l)

Les gammes de concentration en sulfates et strontium des eaux de la « zone minéralisée » sont conformes à celles des eaux de Bassin aquitain (Figure III - 80). La droite de corrélation linéaire calculée pour les eaux minéralisée de l'Eocène du Bassin nord aquitain (§. III.3.3) peut être appliquée à l'ensemble des eaux du bassin, ceci reflète une origine commune en

strontium et en sulfates. Le point le plus minéralisé en sulfates et strontium, Ind-102, correspondant à cette tendance. La limite à 60 mg/l en sulfates montre clairement deux comportement différents entre les eaux peu minéralisées et celles minéralisées.

Les sources de Sr dans les eaux souterraines sont l'apport atmosphérique, la dissolution de Sr des minéraux riches en Sr et des apports anthropogéniques (Négrel et al, 2004; Négrel et Petelet-Giraud, 2005). Le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans l'eau reflète les différentes sources en Sr (interaction eau-roche, atmosphérique et pollution) et la signature isotopique en Sr peut fournir des contraintes sur le mélange de ces sources (Négrel et Petelet-Giraud, 2005).

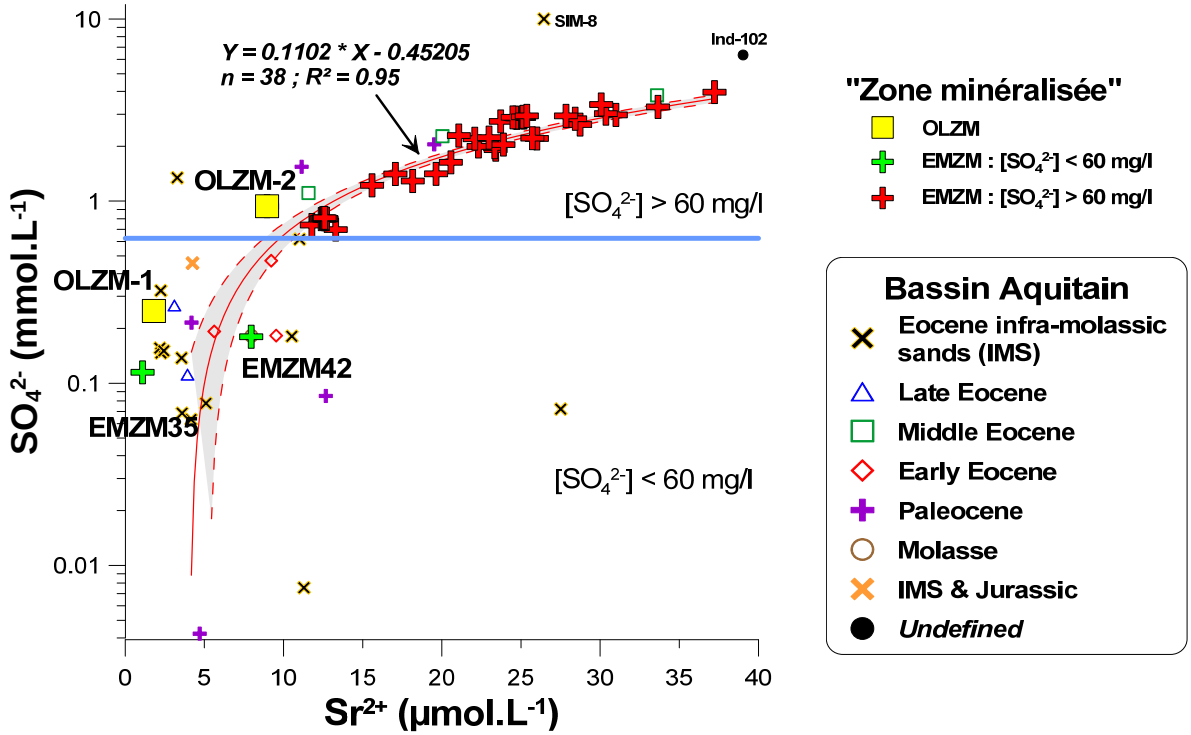


Figure III - 80 : SO_4^{2-} vs. Sr^{2+} (mmol/l) des eaux du Bassin aquitain (Brenot et al., soumis) et de la "zone minéralisée de l'Entre-de-Mers", la régression linéaire est celle des eaux minéralisée de l'Eocène du Bassin nord aquitain.

Relation $^{87}Sr/^{86}Sr$ vs. $1/Sr^{2+}$

En traçant le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ en fonction de la concentration $1/Sr^{2+}$ (Figure III - 81), il apparaît que les points des eaux souterraines du bassin sont compris dans un triangle, ce qui implique des relations entre au moins trois pôles pour expliquer leur composition (Faure, 1986).

Les 3 pôles ont été définis par Brenot et al. (soumis) :

- le pôle A représente l'altération des formations évaporitiques d'âge éocène, contenant des minéraux sulfatés (gypse, célestine),
- le pôle B correspond à l'apport d'eau provenant des aquifères de l'Oligocène et/ou du Miocène, aquifères situés au-dessus de l'Eocène dans le Bassin nord aquitain, par phénomène de drainance descendante,
- le pôle C correspond à l'altération des silicates.

Des proportions de mélange entre ces 3 pôles peuvent définir les compositions de chacune de ces eaux.

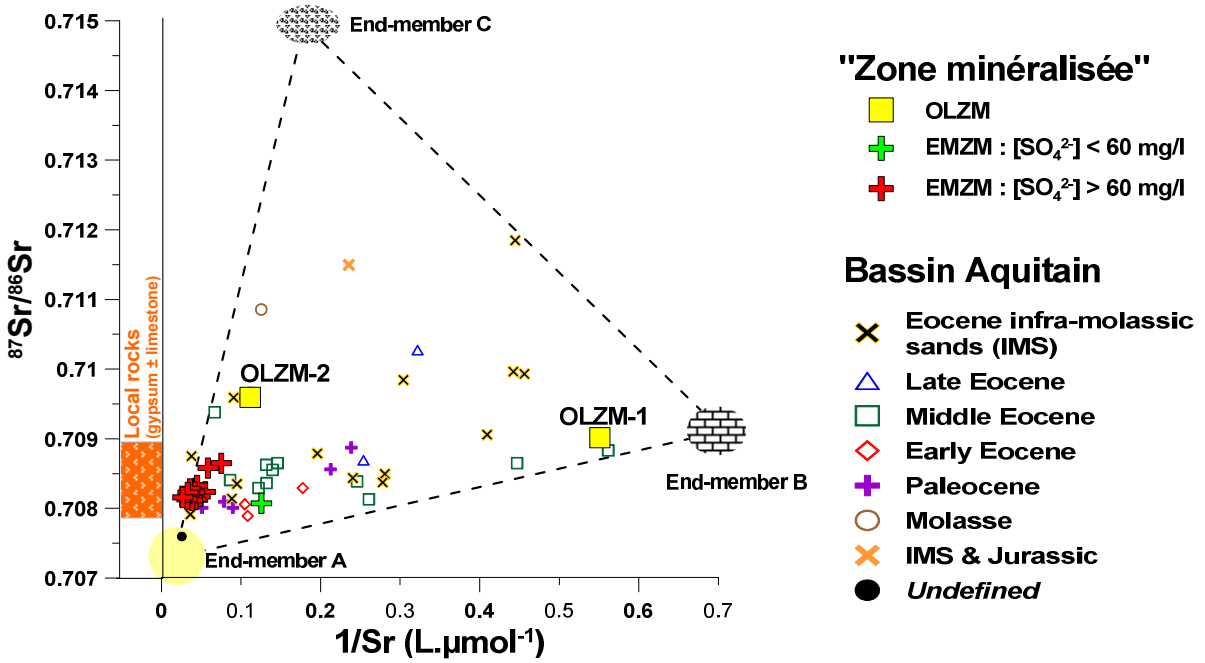


Figure III - 81 : $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio versus $1/Sr^{2+}$ (mmol/l) des eaux du Bassin aquitain (Brenot et al., soumis).et de la "zone minéralisée de l'Entre-de-Mers"

Les points de l'Eocène minéralisé de l'Entre-Deux-Mers se situent tous à proximité du pôle A. De plus, la signature isotopique des échantillons de gypse (§ III.2.2), d'âge Eocène moyen à supérieur / Oligocène, récoltés à Sainte Sabine en Born, permettent de fixer ce pôle A qui correspond bien au lessivage d'évaporites, contenant du gypse et de la célestine. Ceci apporte une indication supplémentaire sur la signature évaporitique des eaux de l'Eocène moyen minéralisé du Bassin nord aquitain. L'eau de l'Oligocène, OLZM1, décrite d'après les données des isotopes stables de la molécule d'eau, est bien en accord avec un pôle carbonaté Oligocène - Miocène.

Les compositions isotopiques en strontium et sulfates permettent donc d'identifier les sources en éléments dissous des eaux souterraines du Bassin aquitain. Trois processus différents pour l'apport d'éléments dissous ont été identifiés :

- la dissolution des évaporites,
- l'altération des minéraux silicatés,
- la contribution des carbonates (Oligocène - Miocène).

Les sources de sulfates sont les suivantes : la dissolution des évaporites, la contribution de l'eau de pluie et de l'oxydation des sulfures sédimentaires. D'après les concentrations en sulfates et de leurs signatures isotopiques, l'origine des sulfates dans les eaux souterraines peut être attribuée à la dissolution d'évaporites.

Apports des isotopes des sulfates et du strontium

Les processus d'altération des roches silicatées et carbonatées sont en partie responsables de la variabilité spatiale de la géochimie des eaux souterraines au sein des aquifères du Bassin nord aquitain.

Des interconnexions entre les différentes couches du système aquifère tertiaire du Bassin aquitain ont été mises en évidence grâce aux compositions isotopiques en sulfates et en strontium des eaux. Cette approche soutient l'hypothèse que les aquifères de l'Eocène du Bassin aquitain subissent l'influence d'eau provenant d'aquifère plus jeune, tels l'Oligocène et/ou le Miocène, probablement via des phénomènes de drainance induite ou naturelle.

Les signatures isotopiques en strontium et sulfates des différentes couches de l'aquifère Eocène (inférieur, moyen et supérieur) sont similaires. En utilisant ces traceurs, il n'est donc pas possible de déterminer les interconnexions entre ces horizons.

Enfin, point important pour l'acquisition de la minéralisation des eaux de l'Eocène du Bassin nord aquitain, le pôle à évaporites marque sensiblement les eaux de l'Eocène minéralisé.

15.2. Isotopes du bore

1. La systématique des isotopes du bore

Le bore est un élément trace possédant deux isotopes stables ^{10}B et ^{11}B extrêmement solubles dans les fluides aqueux. La notation s'exprime en pour mille selon :

$$\delta^{11}B = [\{(^{11}B/^{10}B)_{sample} / (^{11}B/^{10}B)_{standard}\} -1]. 10^3.$$

Le standard de référence est le NBS951. La grande différence relative de masse entre ses isotopes stables ainsi que la forte réactivité géochimique de cet élément entraînent un fractionnement isotopique naturel du bore de l'ordre de 90 unités delta. Les valeurs de $\delta^{11}B$

les plus basses (-30 ‰) correspondent aux évaporites non-marines, tandis que le réservoir le plus enrichi en ^{11}B est représenté par les saumures des lacs salés d'Australie et par la Mer Morte en Israël ($\delta^{11}B$ jusqu'à +59 ‰). Le réservoir océanique présente une valeur de $\delta^{11}B$ mondialement constante de l'ordre de +39.5 ‰. Le bore présente ainsi un fort potentiel de signature isotopique en terme de mélange ou de processus spécifiques (Négrel et al., 2004).

2. Interprétation des données

Les données de CARISMEAU sur les isotopes du bore et du lithium ont été interprétées et publiées (Négrel et al., 2012). Les données de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » sont ajoutées aux données de CARISMEAU. Leur interprétation est donc basée sur les résultats de Négrel et al. (2012).

Ces nouvelles données montrent tout d'abord (Figure III - 82) une répartition cohérente avec le schéma antérieur B^{2+} *vs.* SO_4^{2-}. Les points de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » se répartissent globalement autour de la droite ayant le ratio $SO_4/B = 100$: des eaux les moins minéralisées, correspondant à des zones de recharges de l'aquifère (OLZM1 et OLZM3), qui ont une concentration en bore proche de 1 µmol/l, aux points de l'Eocène minéralisé, qui ont une concentration en bore supérieure à 30 µmol/l.

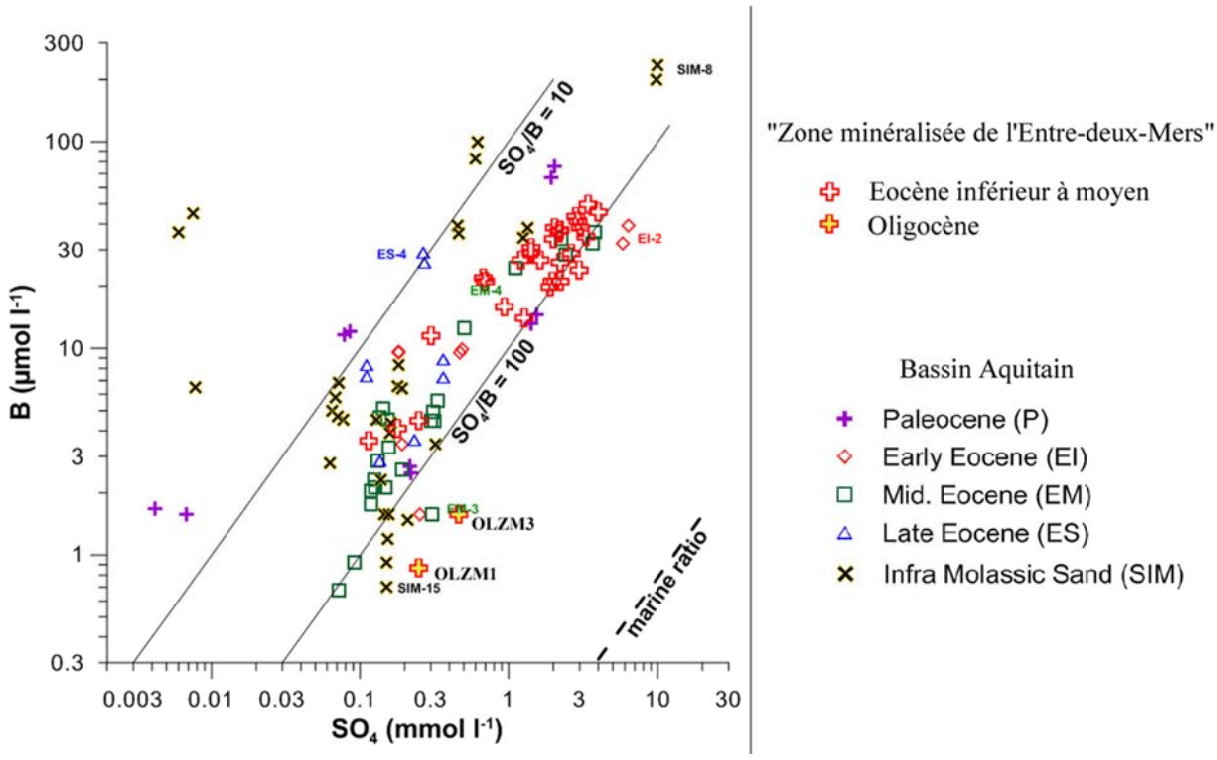


Figure III - 82 : B^{2+} (µmol/l) vs. SO_4^{2-} (mmol/l) des eaux du Bassin aquitain (Négrel et al., 2012) et de la "zone minéralisée de l'Entre-de-Mers".

D'après Négrel et al. (2012), 7 pôles ont été déterminés (Figure III - 83) en utilisant le schéma $\delta^{11}B$ *vs.* B^{2+}:

- 1 pôle correspond à la recharge, situé entre 2 pôles extrêmes correspondant à l'eau de pluie et l'eau de mer. Les points, SIM 12 et SIM 9, décrive ce pôle centré sur $\delta\ ^{11}B$ à 35 ‰ et $[B^{2+}]$ = 20 µg/l.
- 4 pôles correspondent à des lithologies : Carbonates, Silicates, Evaporites, Argiles.

La différence entre le pôle carbonates et le pôle silicates est la valeur de concentration en bore. En effet, tous sont décrits pour un $\delta\ ^{11}B$ à 15-20 ‰, par contre leur concentration en bore passe de 10 µg/l pour les carbonates à plus de 2000 µg/l pour les évaporites. Le pôle carbonates est décrit notamment par le forage SIM15 et le pôle évaporites par le forage SIM8. Le pole silicates, décrits par notamment EM9, correspond à un $\delta\ ^{11}B$ proche de 0 ‰, pour une concentration en bore de 40-50 µg/l. Et enfin le pôle des argiles définis par EM12, correspond à un $\delta\ ^{11}B$ entre -15 et -20 ‰ pour une concentration en B de 100 µg/l.

Des courbes de mélange ont été tracées entre ces différents pôles (Figure III - 83).

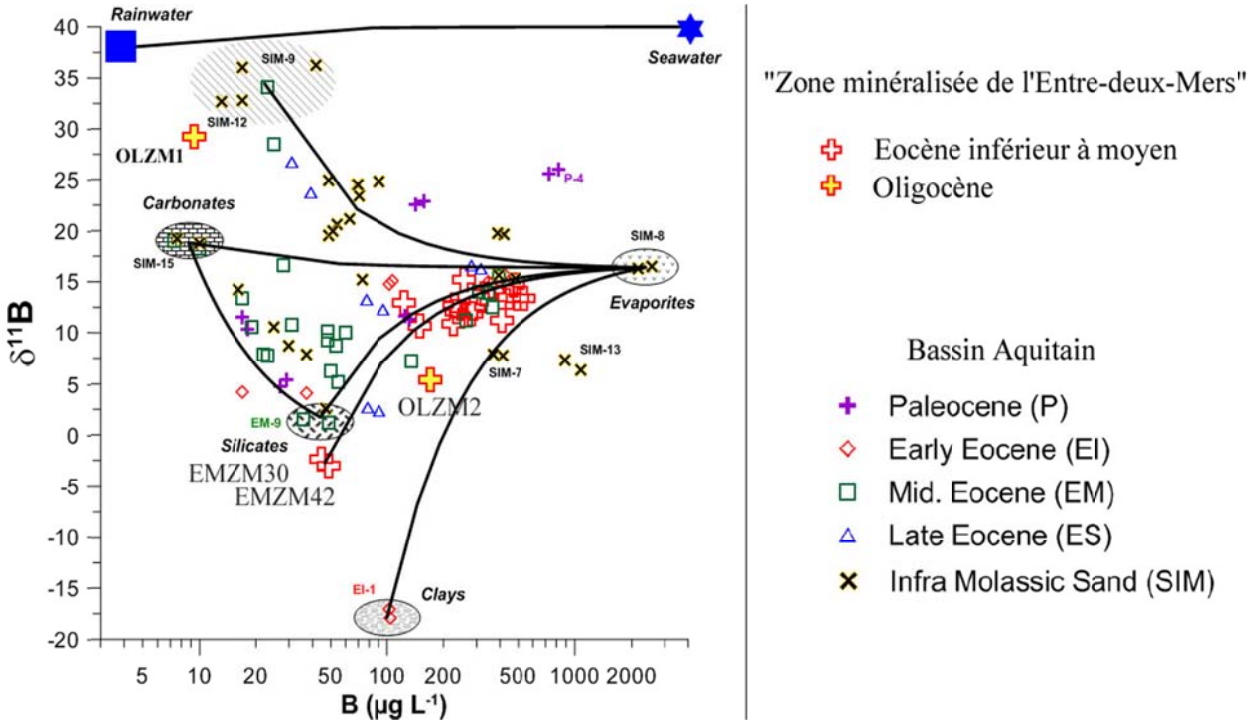


Figure III - 83 : $\delta^{11}B$ vs. B^{2+} (µg/l) des eaux du Bassin aquitain (Négrel et al., 2012) et de la "zone minéralisée de l'Entre-de-Mers".

Les points de la « zone minéralisée » ajoutés à ce diagramme, se regroupe suivant quatre groupes.

- La majorité des eaux de l'Eocène inférieur à moyen, minéralisées (avec une concentration en sulfates supérieures à 60 mg/l), correspond à un groupe de point principalement marqués par les pôles évaporites et carbonates, décalés vers des valeurs plus négatives, qui sont dues au fractionnement du B par la présence d'argiles.
- Le point OLZM1, se place en zone de recharge, ce qui cohérent vis-à-vis des résultats des autres isotopes.
- Le point OLZM2 marque ici par sa localisation dans le diagramme une nette influence à la fois des évaporites, des argiles et des silicates sur sa composition géochimique et isotopique.
- Les points EMZM30 et EMZM42, peu minéralisés et situés dans des secteurs proches de zone d'affleurement et donc de recharge, se placent à proximité du pôle silicates défini par Négrel et al. (2012). Ils montrent ainsi la variabilité du pôle silicates.

En ajoutant une courbe de mélange entre les points EMZM30 et EMZM42 du pôle silicates et le pôle évaporites, on n'arrive pas à encadrer tous les points du groupe des eaux minéralisées. Il existe donc en plus de l'influence des pôles carbonates et évaporites, une influence du pôle silicates mais aussi du pôle des argiles, qui par le fractionnement du B en présence d'argiles tire les points de l'Eocène moyen minéralisé vers des valeurs plus négatives.

Les isotopes du bore permettent d'apporter une indication supplémentaire de l'influence d'un pôle évaporitique dans la minéralisation des eaux à fortes teneurs en sulfates de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».

III. 16. Conclusions majeures

Datation et d'eaux et temps de résidence

Les outils isotopiques de datation utilisés pour comprendre le fonctionnement du système aquifère éocène mettent en évidence que :
- les temps de résidence indiquent que les eaux de l'Eocène minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ($[SO_4^{2-}]$ > 60 mg/l) sont globalement relativement vieilles (25 000 - 35 000 ans).

Des incohérences au sein des données de datation de la « zone minéralisée » existent. Il est possible de trouver à quelques kilomètres de distance des eaux jeunes et des eaux plus vieilles. En comparant l'hétérogénéité spatiale des temps de résidence pour les eaux de la « zone minéralisée » à l'hétérogénéité des minéralisations, démontrée par la distribution

spatiale notamment des sulfates (§ III.5), nous constatons qu'il n'existe pas de lien direct entre l'âge des eaux de l'Eocène de l'Entre-Deux-Mers et la minéralisation. Il semble que ces deux phénomènes différents se surimposent géographiquement. La complexité de ces deux processus serait à rechercher dans l'hydrodynamisme du système aquifère éocène, l'équipement des forages en eux-mêmes et la nature lithologique des différentes formations captées par un forage.

- les eaux de l'Oligocène, selon le contexte hydrogéologique, correspondent bien à des eaux plus jeunes, proche de zone de recharge du système aquifère,
- les eaux du Crétacé supérieur (Campanien - Maastrichtien) ont des temps de résidence plus courts que les eaux de l'Eocène minéralisé.

Interactions eau-roche

Les isotopes des sulfates, du strontium, du bore permettent d'apporter des indications supplémentaires de l'influence d'un pôle évaporitique dans la minéralisation des eaux à fortes teneurs en sulfates de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ». De plus, il apparaît aussi que ce pôle à évaporites n'est pas la seule signature qui a marqué les eaux de l'Eocène. Les Carbonates, les Argiles et les Silicates ont également des influences non négligeables sur la minéralisation des eaux.

L'acquisition de la minéralisation n'est donc pas simplement un phénomène de mélange entre deux pôles. Plusieurs pôles doivent être pris en compte pour expliquer la minéralisation des eaux de l'Eocène minéralisée de l'Entre-Deux-Mers : Evaporites – Carbonates – Silicates et Argiles.

L'origine et l'importance de ces pôles doivent être recherchées dans la nature lithologique et minéralogique des formations du Tertiaire du Bassin nord aquitain, il est donc nécessaire de comprendre les conditions paléogéographiques et sédimentologiques qui ont eu lieu du Crétacé supérieur jusqu' à l'Oligocène.

Les 2 articles de base de cette partie sont en Annexe E.

CHAPITRE IV

INFLUENCE DE LA PALEOGEOGRAPHIE SUR LA DISTRIBUTION SPATIALISEE DES SULFATES ET DES FLUORURES

SOMMAIRE

IV. 1. Approche litho-hydrogéologique : distribution verticale de la minéralisation au sein du système multicouche nord aquitain 202
1.1. Définition des catégories litho-hydrogéologiques 202
1.2. Comparaison de la nature des horizons captés et de la géochimie des eaux souterraines 204
1.3. Apports de l'approche litho-hydrogéologique et statistique 207
IV. 2. Paléogéographie et sédimentologie à l'Eocène 208
2.1. Paléogéographie et dépôts à l'Eocène inférieur 208
2.2. Paléogéographie et dépôts à l'Eocène moyen 221
2.3. Influences marines et continentales au sein de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » 231
2.4. Epaisseur des formations aquifères de l'Eocène inférieur et moyen 233
IV. 3. Les formations de l'Eocène du Bassin nord aquitain : géométrie et structure des dépôts 234
3.1. Représentation simplifiée des formations de l'Eocène sur le secteur de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » 235
3.2. Evolution paléogéographique et sédimentologique schématisée dans le secteur de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » à l'Eocène et de la faille de Bordeaux 237
3.3. Zonation des horizons argileux et/ou marneux de l'Eocène inférieur à moyen 240
3.4. Exemples d'implantation de forage au sein du multicouche tertiaire du Bassin nord aquitain 243
IV. 4. Localisation des fluorures 245
4.1. Comparaison entre les lithologies et les concentrations en fluorures dans l'eau 245
4.2. Distribution verticale des fluorures 251
IV. 5. Distribution spatialisée des sulfates et des fluorures au sein du multicouche nord aquitain 252
5.1. Distribution des concentrations en fluorures pour les eaux prélevées en fonctionde la paléogéographie 252
5.2. Distribution des concentrations en sulfates pour les eaux prélevées en fonction de la paléogéographie 256
IV. 6. Conclusions majeures 260

IV. 1. Approche litho-hydrogéologique : distribution verticale de la minéralisation au sein du système multicouche nord aquitain

Afin d'appréhender la complexité de la minéralisation des eaux souterraines, une corrélation entre les horizons lithologiques captés et la géochimie des eaux souterraines y circulant a été réalisée.

1.1. Définition des catégories litho-hydrogéologiques

Le fait d'attribuer à un forage comme aquifère capté l'Eocène inférieur à moyen est finalement très réducteur par rapport aux formations réellement captées. Il faut prendre en compte les variations latérales de faciès sur l'ensemble de la zone d'étude pour un même horizon stratigraphique, mais aussi les variations dans l'attribution des horizons stratigraphiques réellement captés.

Par ailleurs, pour des questions simples de débit exploitable pour les syndicats d'eau potable de la région, certains forages sont crépinés à différentes profondeurs, recoupant ainsi plusieurs horizons lithologiques et/ou stratigraphiques, ce qui ne fait que complexifier les données.

Afin d'effectuer un travail de comparaison entre les natures lithologiques différentes et la géochimie des eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers », l'ensemble des données lithologiques des forages captant l'Eocène minéralisé ont été reprises et mises en relation avec la géochimie des eaux.

Ceci concerne 73 forages, captant les horizons de l'Oligocène au Crétacé supérieur (Turonien). Ils comprennent l'ensemble des forages prélevés dans le cadre de cette thèse, mais aussi les forages prélevés antérieurement dans le cadre du projet de recherche CARISMEAU[4] (Négrel et al. 2006, 2008 ; Malcuit et al., 2008), et enfin sept forages du secteur d'étude pour lesquels des données de l'ARS (SISE-EAUX) ou dans ADES (accès aux données sur les eaux souterraines) sont disponibles.

Pour chacun des forages, les données stratigraphiques, lithologiques et hydrogéologiques ont été vérifiées et synthétisées. Des données diagraphiques disponibles (comme le gamma ray) ont aussi été utilisées afin de pallier à certains doutes, comme par exemple pour certains

[4] http://carismeau.brgm.fr/

forages une limitation incertaine entre l'Eocène moyen et de l'Eocène inférieur, ou pour d'autres ouvrages la nature réelle de la formation décrite.

Ensuite, un travail précis d'observation des horizons strati-litho-géologiques a été effectué en fonction de la position des crépines pour chaque ouvrage. De ce travail découle une classification en 11 catégories différentes. Chacune d'elle est représentative de la réalité des horizons captés. Etant donné la complexité des formations tertiaires, la difficulté principale de cette approche concerne le choix de l'échelle de détail, pour rester représentatif d'un phénomène qui se produit à l'échelle du Bassin nord aquitain.

Les 11 catégories sont citées ci-après (Tableau IV - 1). Les catégories représentent des horizons startigraphiques et/ou des formations de nature lithologique différente. Par exemple, la catégorie 1 ne représente que les formations de l'Oligocène. Par contre, pour l'Eocène inférieur à moyen, 8 catégories ont été créées, les catégories de 2 à 9. Suivant la nature lithologique (calcaire, sables, marnes, argiles) des formations réellement captées, chaque forage a été affectué une catégorie. Si, d'après les indications stratigraphiques et lithologiques, un forage capte à la fois des calcaires et des sables de l'Eocène moyen, alors il est affecté à la catégorie 6.

La catégorie 7 est la plus représentée, elle concerne les forages captant à la fois les Sables inférieurs du Bordelais, des marnes et des argiles de l'Eocène inférieur à moyen. La seconde catégorie la plus représentée est la n°8, dans laquelle les forages captent aussi bien les calcaires, les sables, les marnes et les argiles de l'Eocène inférieur à moyen.

Catégorie	Formations captées	Nombre de forages par catégorie
Catégorie 1	Oligocène	3
Catégorie 2	Eocène moyen : Calcaire	1
Catégorie 3	Eocène moyen : Calcaire gréseux	2
Catégorie 4	Eocène moyen : Sables « inférieurs » du Bordelais	5
Catégorie 5	Eocène moyen : Calcaire - Marnes	1
Catégorie 6	Eocène moyen : Calcaires - Sables	8
Catégorie 7	Eocène inférieur à moyen : Sables inférieurs du Bordelais - Marnes - Argiles	29
Catégorie 8	Eocène inférieur à moyen : Calcaires - Sables - Argiles - Marnes	17
Catégorie 9	Eocène inférieur à moyen et Crétacé supérieur (Campanien-Maastrichtien) : Argiles - Marnes - Calcaires	2
Catégorie 10	Crétacé supérieur (Campanien-Maastrichtien) : Calcaires - Marnes	3
Catégorie 11	Crétacé supérieur (Turonien-Santonien) : Calcaires	2

Tableau IV - 1 : Catégories litho-hydrogéologiques, description et nombre d'ouvrages.

1.2. Comparaison de la nature des horizons captés et de la géochimie des eaux souterraines

Comme la géochimie des eaux de l'Eocène minéralisé est bien représentée par la concentration en sulfates, la première comparaison est effectuée entre les horizons litho-géologiques réellement captés et les concentrations en sulfates (Figure IV - 1). Les teneurs en chlorures y est aussi présentée.

Sulfates et chlorures

Les horizons de l'Oligocène (catégorie 1), du Crétacé supérieur (catégories 10 et 11), de l'Eocène moyen calcaire (catégorie 2), de l'Eocène moyen calcaire gréseux (catégorie 3), des Sables inférieurs de l'Eocène moyen (catégorie 4) et enfin du mélange entre Eocène inférieur à moyen et du Crétacé supérieur (catégorie 9) sont peu minéralisés en sulfates (Figure IV - 1). Les concentrations moyennes les plus importantes relevées par catégorie sont celles des horizons de l'Eocène moyen, à savoir les catégories 5, 6, 7 et 8. De plus, les écarts-types, indiquent des variations importantes au sein de ces catégories. Certaines concentrations dépassent les 250 mg/l (valeur-guide de potabilité). Au sein de ces catégories, les concentrations en SO_4^{2-} sont les plus fortes pour les horizons captant des marnes et/ou argiles. En outre, les différents horizons à calcaires ou sables de l'Eocène inférieur moyen sont au contact de marnes et/ou argiles comme par exemple les argiles de l'Eocène inférieur. Au sein des sables se trouve aussi souvent une proportion d'argile.

Comme montré précédemment, les teneurs en sulfates sont dues à la présence de gypse. Le gypse peut tout à fait avoir été dissous et donc se présenter sous forme ionique au sein de l'aquifère. Mais il est aussi possible qu'une certaine proportion de gypse soit encore conservée au sein des argiles et marnes, même parfois au sein de Sables inférieurs du Bordelais. Ces formations qui contiennent encore du gypse peuvent se situer au niveau d'éponte entre deux aquifères, mais elles peuvent aussi avoir la forme de bancs marneux et/ou argileux au sein même des aquifères ; l'hétérogénéité des formations du Tertiaire nord aquitain en étant la cause.

Les teneurs maximales en Cl (Figure IV - 1) correspondent aux catégories 5, 7 et 8, toutes 3 correspondant à des horizons argileux et/ou marneux.

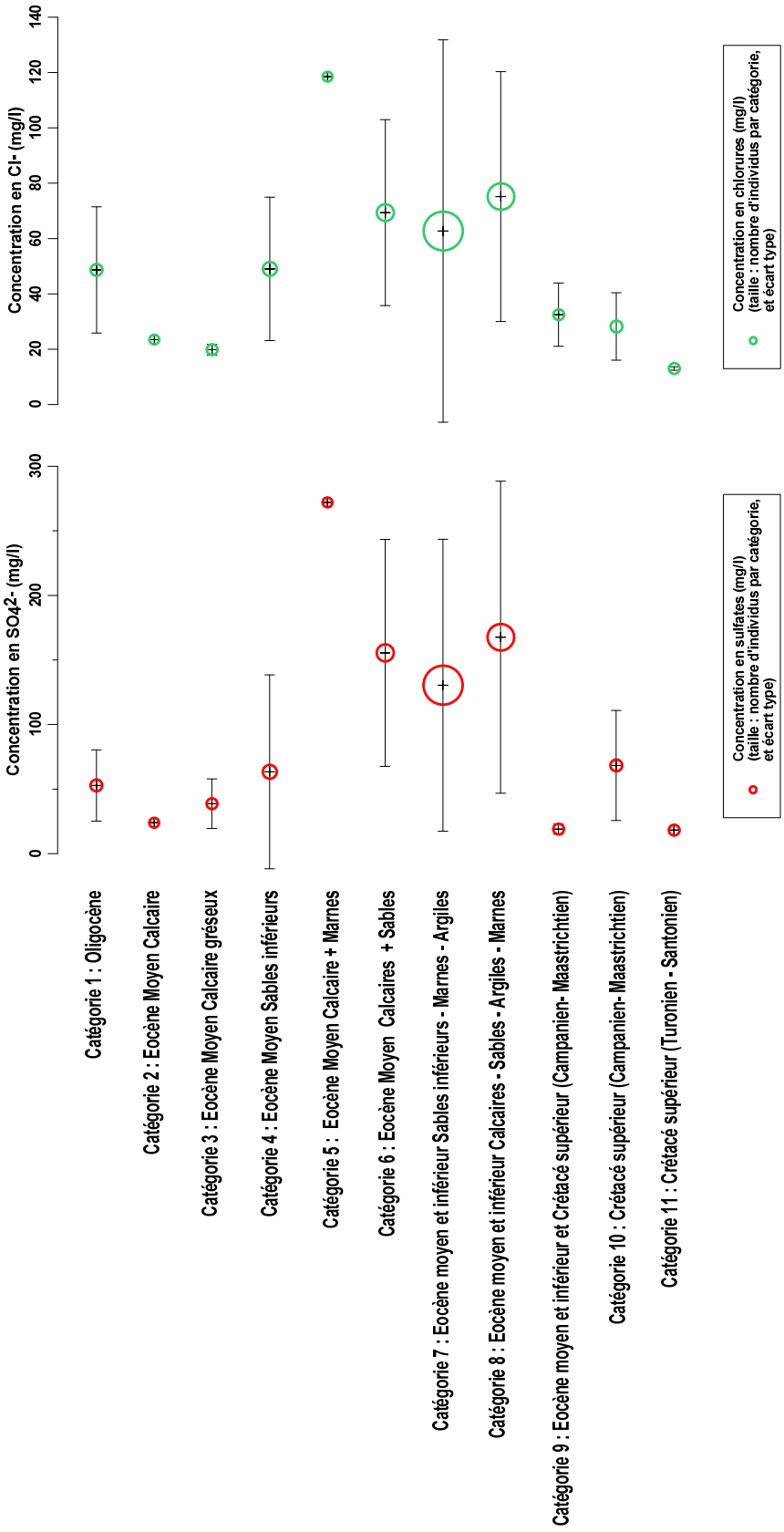


Figure IV - 1 : Concentration moyennes en sulfate et chlorures des eaux, en fonction des horizons-lithologiques captés.

Fluorures

Les résultats de ce travail corrélés aux concentrations en fluorures dans les eaux souterraines est présenté Figure IV - 2.

Il en ressort plusieurs points :

- les eaux les moins riches en fluorures circulent dans les formations des catégories 1, 2, 3, 4 et 11, à savoir les aquifères de l'Oligocène, de l'Eocène moyen constitués uniquement soit de calcaires, soit de sables, et du Crétacé supérieur calcaire du Turonien-Santonien.
- les eaux dont les concentrations en fluorures oscillent entre 1.5 et 2 mg/l se rencontrent dans les catégories 5, 6, 7 et 8. Ces catégories comprennent soit de l'Eocène moyen marneux, soit de l'Eocène inférieur à moyen avec des argiles et/ou marnes.
- les eaux les plus minéralisées sont celles des catégories 9 et 10, qui incluent les argiles de la base de l'Eocène inférieur et le toit du Crétacé supérieur (Campanien - Maastrichien).

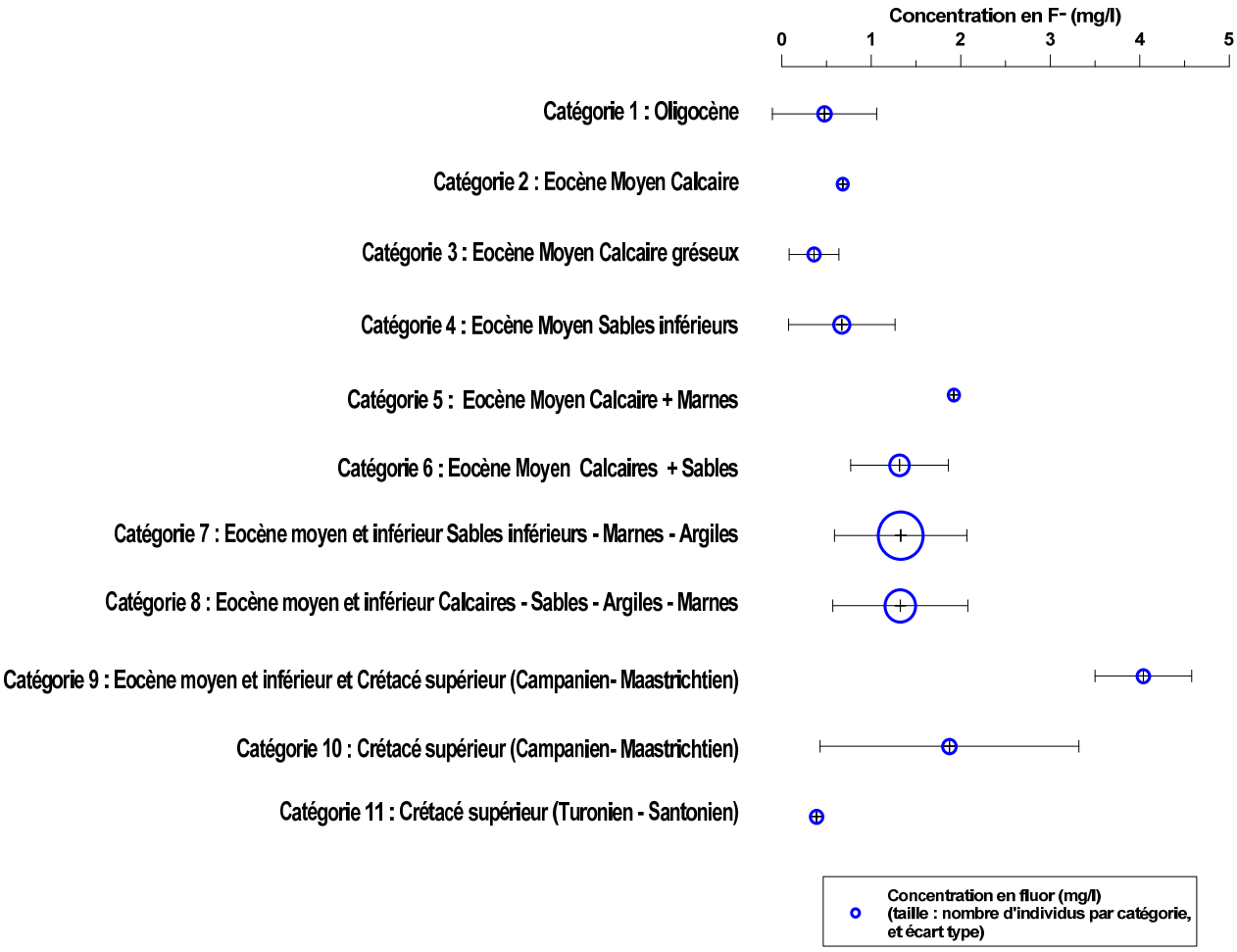


Figure IV - 2 : Concentration en fluorures des eaux, en fonction des horizons lithologiques captés.

1.3. Apports de l'approche litho-hydrogéologique et statistique

Cette approche litho-hydrogéologique et statistique a permis de mettre en évidence une distribution verticale différente pour les concentrations en sulfates et en fluorures. En effet, les fortes concentrations en sulfates dans les eaux prélevées correspondent principalement aux catégories (5, 6, 7 et 8), alors que les fortes valeurs en fluorures correspondent aux catégories 9 et 10 (Figure IV - 3).

Ainsi, les sulfates se retrouvent préférentiellement dans les eaux provenant d'horizons de l'Eocène inférieur à moyen, alors que les fluorures se retrouvent à des concentrations plus élevées pour les eaux provenant d'horizons de l'Eocène inférieur au Crétacé supérieur.

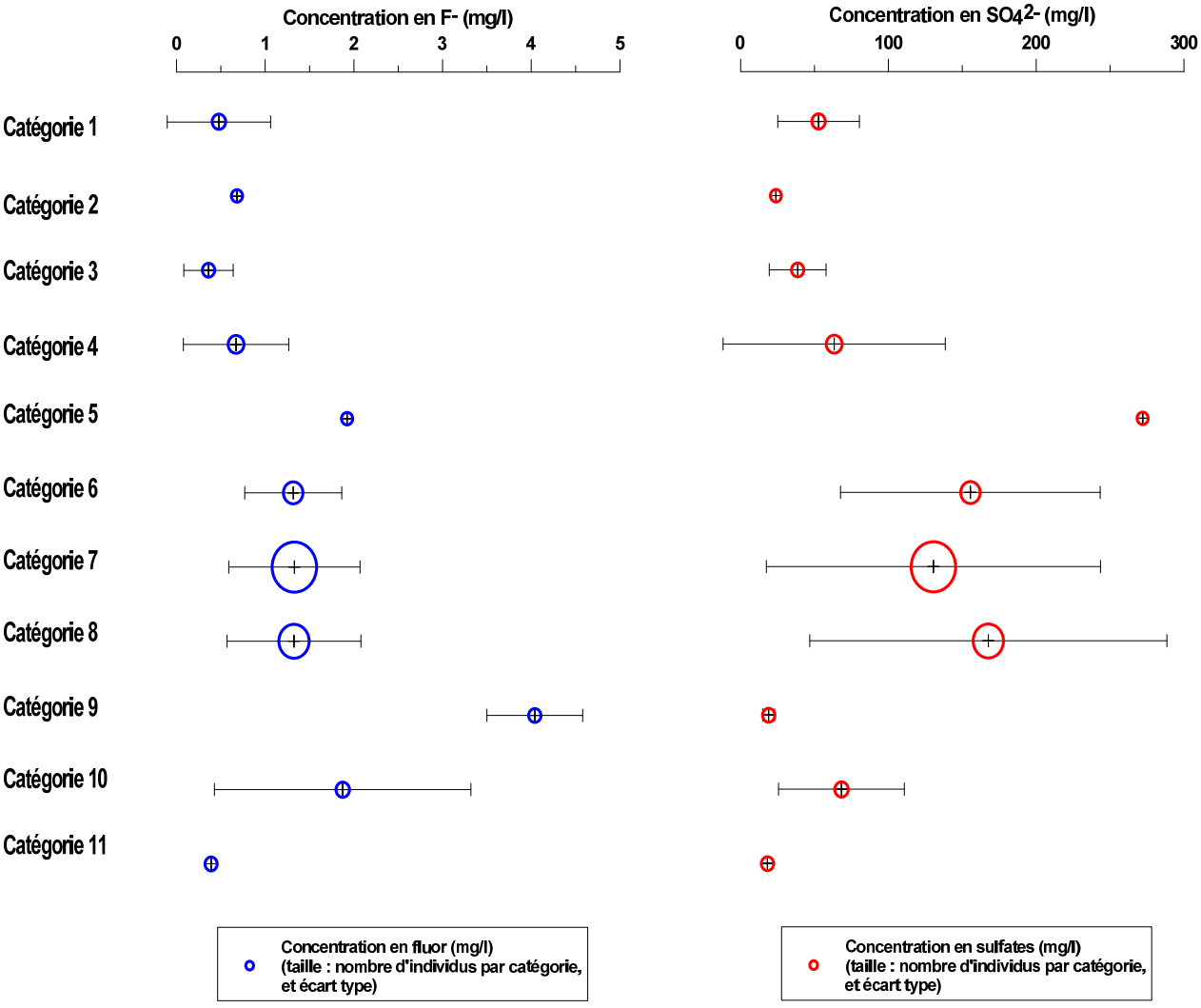


Figure IV - 3 : Concentration en fluorures et en sulfates des eaux, en fonction des horizons lithologiques captés.

Une zonation dans la répartition des concentrations en sulfates et en fluorures est mise en évidence au sein du multicouche tertiaire du Bassin nord aquitain. Il existe donc des horizons

qui contiennent à la fois des sulfates et des fluorures et d'autres qui ne contiennent que des fluorures.

Ce multicouche tertiaire résulte directement des conditions de dépôts depuis le Crétacé supérieur jusqu'à l'Oligocène pour le Bassin nord aquitain, à savoir les paléogéographies, les mouvements de transgression, voire seulement d'ingression, et de régression au cours du Tertiaire, et le rôle de la tectonique dans ce bassin en formation.

Afin d'appréhender la répartition de ces concentrations qui semblent directement liée aux conditions de sédimentologie et donc à la nature lithologique des dépôts de l'Eocène, un travail détaillé de compréhension des formations de l'Eocène du Bassin nord aquitain a été mené.

IV. 2. Paléogéographie et sédimentologie à l'Eocène

2.1. Paléogéographie et dépôts à l'Eocène inférieur

Les premières formations tertiaires qui se sont deposées dans le nord du Bassin aquitain correspondent à du Paléocène - Eocène inférieur basal continental. Cette entité sera ici appelée « Eocène inférieur basal ». Avant la datation de cette formation par palynologie, elle a été nommée infra-Eocène, c'est pourquoi il est possible de retrouver ce terme usagé sur certains vieux documents.

L'Eocène inférieur est ici subdivisé en deux catégories, l'Eocène inférieur basal et l'Eocène inférieur en lui même.

1. Eocène inférieur basal

Au début de l'Eocène inférieur basal, le nord du Bassin aquitain est le siège d'une sédimentation à dominance terrigène continentale. La paléosurface du Crétacé supérieur est altérée, karstifiée et les dépôts de l'Eocène inférieur basal viennent combler les zones basses. Les forages situés sur des zones hautes de l'Eocène inférieur basal traversent soit des épaisseurs de dépôts faibles soit correspondent à des lacunes de sédimentation, ceci pouvant être dû à l'absence de dépôts sur ces zones hautes à l'Eocène inférieur basal et/ou à l'érosion ultérieure des dépôts éventuels. Les formations de l'Eocène inférieur basal correspondant à la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » sont majoritairement de faciès terrigène continental. Au sud-ouest de la faille de Bordeaux (Figure IV - 4), ces formations passent à un faciès marin, lacustre ou lagunaire ; comme c'est le cas au sud-est de la zone du Bordelais ou dans le secteur du Bazadais.

De plus, on constate que les dépôts de l'Eocène inférieur basal sont plus importants au sud-ouest de la Garonne (Klingebiel, 1967). Ceci est dû au décrochement de la faille de Bordeaux, faille normale, dont le tracé coïncide avec le cours actuel de la Garonne, notamment de Langon à Bordeaux. Le bloc effondré, au sud-ouest de la faille (Figure IV - 5), cumule à l'Eocène inférieur des épaisseurs plus importantes de sédiments (Platel et al.,1982 ; Platel,1987).

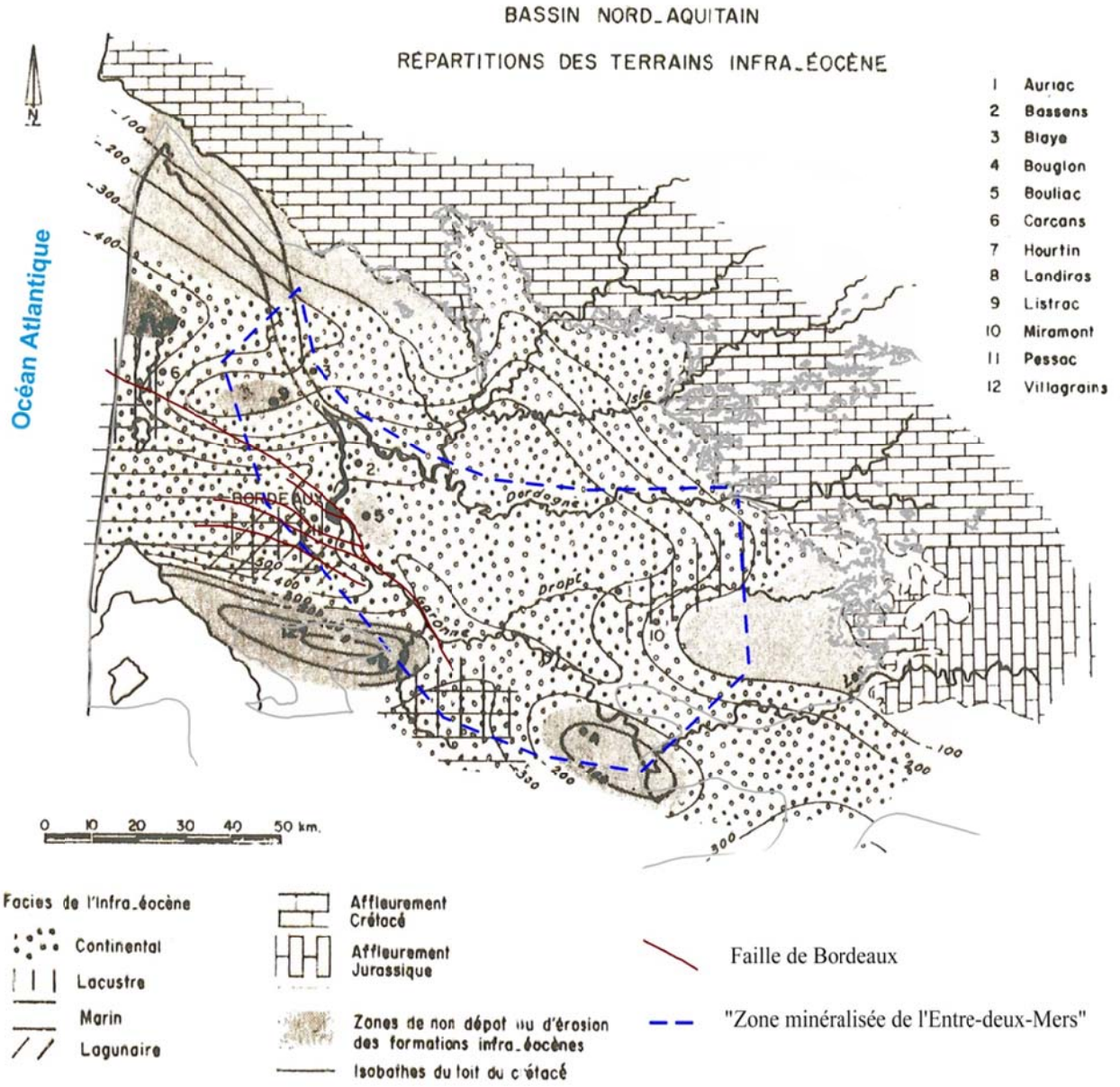


Figure IV - 4 : Répartitions des formations de l'Eocène inférieur basal, par rapport à la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » (modifié d'après Klingebiel, 1967).

La faille de Bordeaux

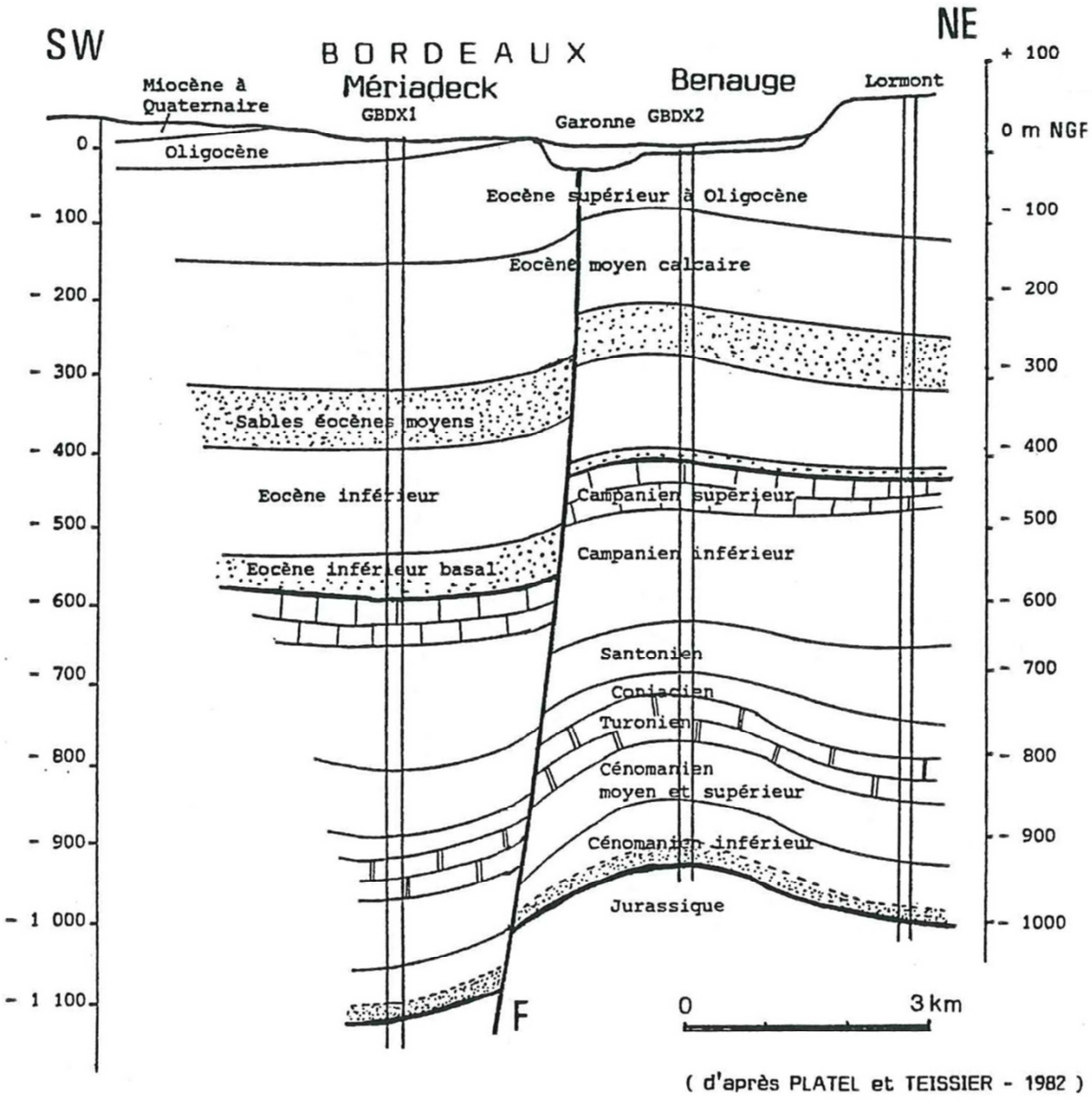


Figure IV - 5: Corrélation entre les forages géothermiques encadrant la faille de Bordeaux (d'après Platel et Teissier, 1982, modifié Platel 1987).

Platel (1987) décrit la faille de Bordeaux (Figure IV - 5) comme une faille normale à regard sud-ouest, avec des rejets de 75 à 200 m à la base du Tertiaire et de l'ordre de 100 m seulement à la base du Crétacé sous Bordeaux. La zone abaissée est celle qui posséde les dépôts plus épais, notamment pour l'Eocène inférieur. De plus, le comportement de la faille change à partir de l'Eocène moyen, la faille se comporte alors en flexure (§ I. 1.2).

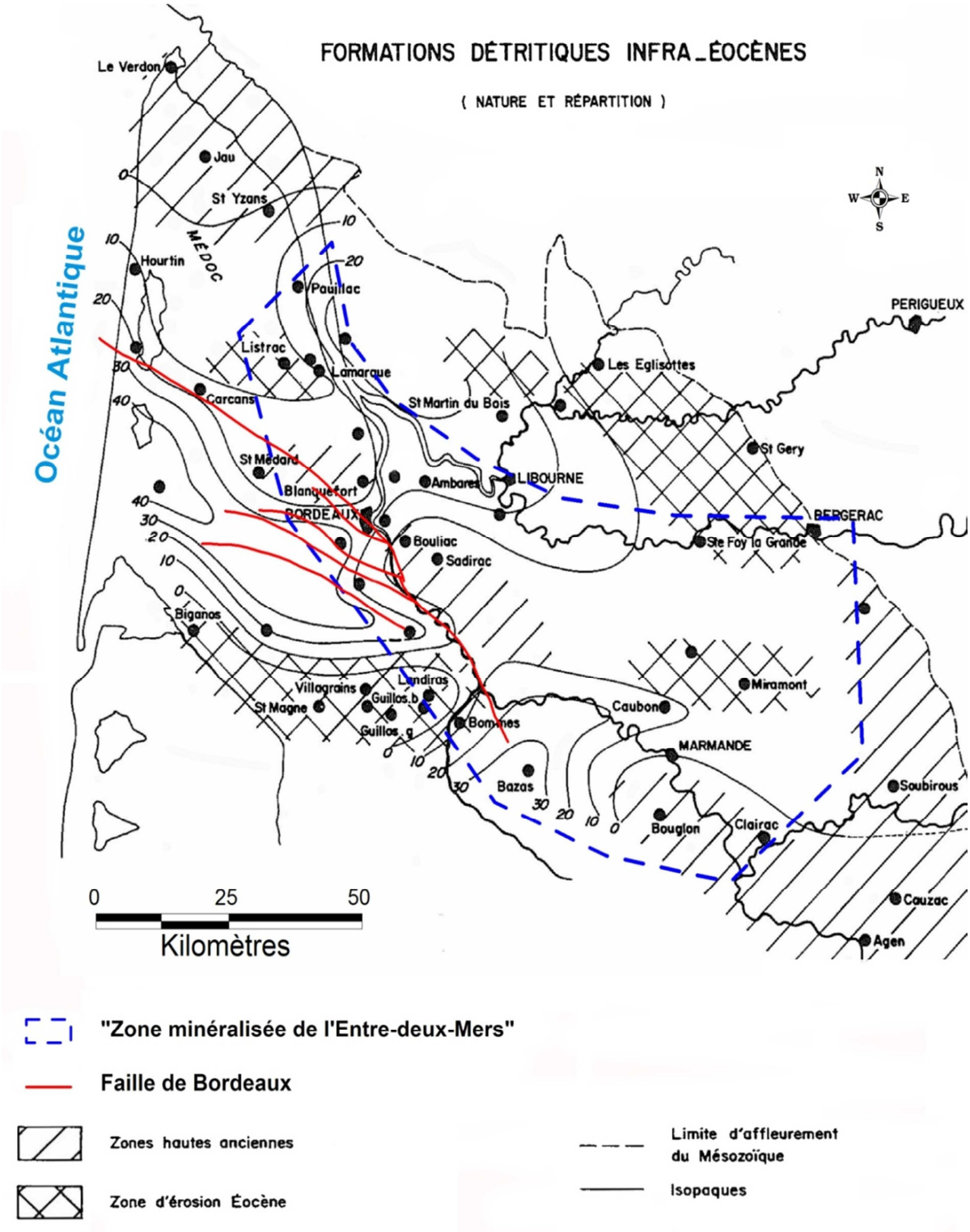


Figure IV - 6 : Epaisseur des formations détritique de l'Eocène inférieur basal (modifié d'après Klingebiel, 1967).

Ce schéma de faille normale est en fait plus complexe dans la réalité. Il est valable pour le sud de la zone d'étude, de Bègles à Langon. Pour le nord de la communauté urbaine de Bordeaux (CUB), à partir de Bordeaux et sur le Médoc, la faille se subdivise en plusieurs failles, adoptant ainsi un chevelu, avec des rejets plus faibles entre les blocs (Figure IV - 4, 6).
Le comportement différent de cette faille selon les périodes géologiques, en fonction de la tectonique du bassin en formation a des implications directes sur les différentes lithologies de dépôts, leur épaisseur et leur localisation dans la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».

Epaisseur des dépôts de l'Eocène inférieur basal

L'épaisseur des dépôts est à mettre en relation directe avec la topographie de fond du toit du Crétacé supérieur. Les dépôts détritiques provenant du Massif Central se font préférentiellement dans les zones basses (isobathes du toit du Crétacé, Figure IV - 4).
A cause de la faille de Bordeaux, se comportant alors en faille normale, les dépôts ont tendance à être plus épais au sud-ouest de cette faille.
Dans le Bordelais, l'épaisseur des dépôts varie. Au nord de la faille mais aussi au centre de la zone basse de l'époque, le forage de Bassens atteint une puissance d'Eocène inférieur basal proche de 30 m, par contre le forage de Bouliac, situé en zone haute, à une épaisseur très faible voire nulle de ces dépôts. Au sud de la faille, le forage de Pessac-Stadium (CRZM7) a une épaisseur de dépôts de 30-40m. En continuant de s'éloigner vers le sud-est, l'épaisseur de cette formation augmente (Figure IV - 6).

Nature des formations de l'Infra-Eocène.

Les formations terrigènes continentales de l'Eocène inférieur basal sont à dominante argileuse : argiles, sables argileux, argiles sableuses, marnes.
Dans le Bordelais, au nord-est de la Faille de Bordeaux, les forages de Bassens et de Bordeaux - La Benauge (Figure IV - 7), illustrent la nature de ces formations. De la barytine a été détectée dans ces formations marneuses et argileuses par Klingebiel (1967). Toujours dans le Bordelais, mais au sud-ouest de la faille de Bordeaux, le forage de Pessac (CRZM7), recoupe les formations de l'Eocène inférieur basal. Une carotte d'une longueur de 3,4 m a été étudiée afin de connaitre plus précisément la nature des argiles (Figure IV - 8).

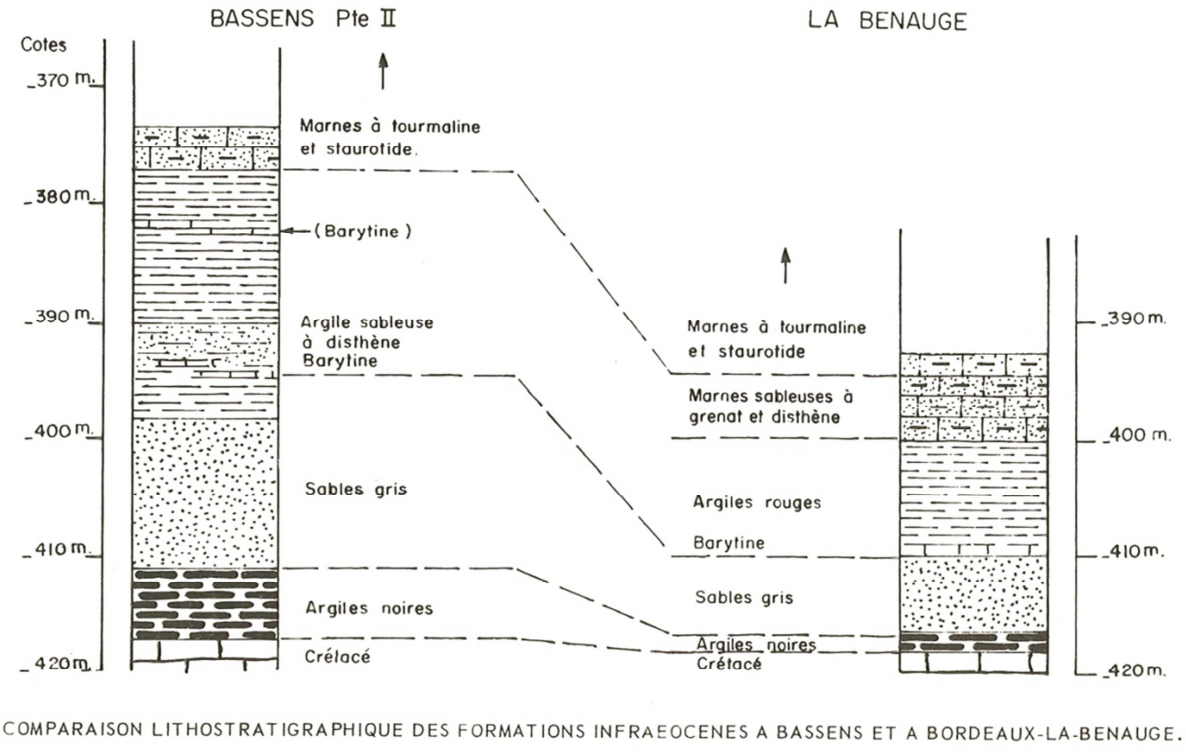


Figure IV - 7 : Comparaison lithostratigraphique des formations de l'Eocène inférieur basal à Bassens et à Bordeaux - La Benauge EMZM15 (Klingebiel, 1967).

Sur le log (Figure IV - 8), on voit le contact entre les formations érodées, parfois aussi karstifiées, du toit du Crétacé supérieur et les argiles de l'Eocène inférieur basal. La carotte de 3,4 m comprend à peu près 3 m d'argiles de l'Eocène inférieur basal et 0.4 m des calcaires du toit du Crétacé supérieur.

La nature des argiles indiquent une évolution. Sur ces 3,4 mètres de carottes, la kaolinite est majoritaire, aussi bien au toit du Crétacé qu'à l'Eocène inférieur basal. L'illite est quasiment absente et la montmorillonite est plus marquée au passage du Crétacé supérieur à l'Eocène.

En effet, sur quelques décimètres au contact Crétacé - Eocène, la nature des argiles subit une variation, avec une nette diminution des teneurs en kaolinite et une augmentation de la montmorillonite. Au Crétacé supérieur, ce secteur était exondé. Le toit des calcaires du Crétacé a été fortement érodé, altéré, voire karstifié.

De plus, les conditions climatiques à la fin du Crétacé et début du Tertiaire ont provoqué la latéritisation des formations exondées sur le secteur.

Au début de l'Eocène inférieur, les formations latéritisées de l'auréole sédimentaire du Massif Central sont érodées, transportées et sédimentent dans le Bassin nord aquitain. Ces dépôts sont des argiles « rouges » visibles sur les 3 m d'argiles de l'Eocène inférieur

basal (Figure IV - 8). Ces argiles rouges, majoritairement formées de kaolinite, viennent combler les dépressions, les cavités formées à cette époque.

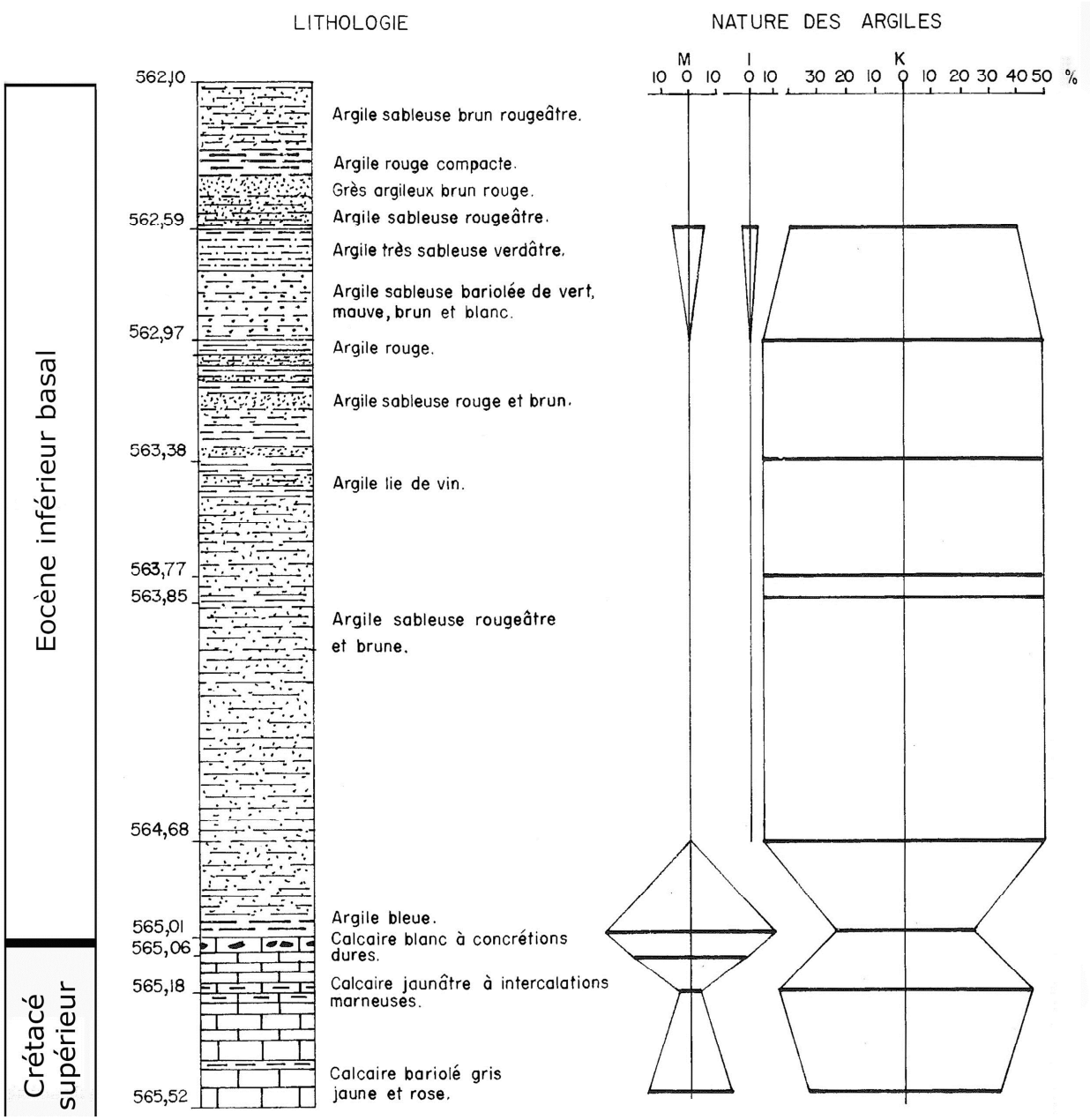


Figure IV - 8 : Nature des argiles des formations du toit du Crétacé supérieur et de l'Eocène inférieur basal, carotte du forage de Pessac CRZM7 (Klingebiel, 1967).

2. Eocène inférieur

A l'Eocène inférieur, la sédimentation, toujours à dominante détritique est plus sableuse, avec notamment le début de sédimentation des « Sables inférieurs du Bordelais ».

Les apports continentaux et leur sédimentation dépendent directement des conditions de paléogéographie de l'époque. Les apports se font par des chenaux, notamment au nord-est. Le matériel détritique, provenant du Massif Central, est transporté préférentiellement en fonction de la topographie de fond, à savoir dans les zones basses, et non dans les zones hautes.
Il faut aussi prendre en compte l'implication de la faille de Bordeaux et le trait de côte de l'époque. Au sud-ouest de la Garonne, autrement dit au sud-ouest de la faille de Bordeaux, la sédimentation est à dominante marine. Quelques passées sableuses s'y sont déposées, mais ce sont surtout des calcaires qui représentent les dépôts.
Dans le Bordelais, au nord de la faille de Bordeaux, en zone basse, la sédimentation était d'abord marquée par des marnes sableuses à Nummulites. Puis, par-dessus, arrive du nouveau matériel terrigène à dominante sableuse, des sables grossiers azoïques.
Des variations latérales de faciès ont lieu au fur et à mesure des arrivées de nouveau matériel détritique, notamment entre les zones basses et les zones hautes. La nature des sédiments et leur stratification se complexifient alors.

Nature des dépôts et notion d'épaisseur des dépôts de l'Eocène inférieur

Au sud-ouest de la faille de Bordeaux, l'influence marine induit des dépôts de carbonates sur la base des argiles.
Comme pour les argiles de l'Eocène inférieur basal, celles de l'Eocène inférieur sont constituées majoritairement de kaolinite et d'un peu d'illite et montmorillonite, et ce pour l'ensemble des forages situés sur la zone d'étude.
Par exemple, le forage d'Auriac, situé au centre de la dépression de l'Entre-Deux-Mers et au nord de la faille de Bordeaux, a des dépôts importants à dominante sableuse à l'Eocène inférieur pour lesquels la portion argileuse est composée à près de 40 % par de la kaolinite (Figure IV - 9), qui sédimentent sur une faible puissance d'argiles de l'Eocène inférieur basal.
Le forage de Bassens, situé au nord de la Faille de Bordeaux, au cœur de la dépression du Bordelais, a des dépôts importants d'argiles et de sables, dont la proportion de kaolinite représente 30 % de la phase argileuse pour tout l'Eocène inférieur (Figure IV - 10).
Et enfin, le forage de Pessac (Figure IV - 11, CRZM7), situé au sud la faille de Bordeaux, dans le Bordelais, reflète bien la sédimentation d'abord argileuse de l'Eocène inférieur basal, puis la sédimentation à faciès marin. Au sein de ces carbonates, la phase argileuse est représentée majoritairement par de la kaolinite tout au long de l'Eocène inférieur, jusqu'à la base de l'Eocène moyen. Les dépôts de l'Eocène inférieur sont plus importants qu'au nord-est de la faille de Bordeaux.

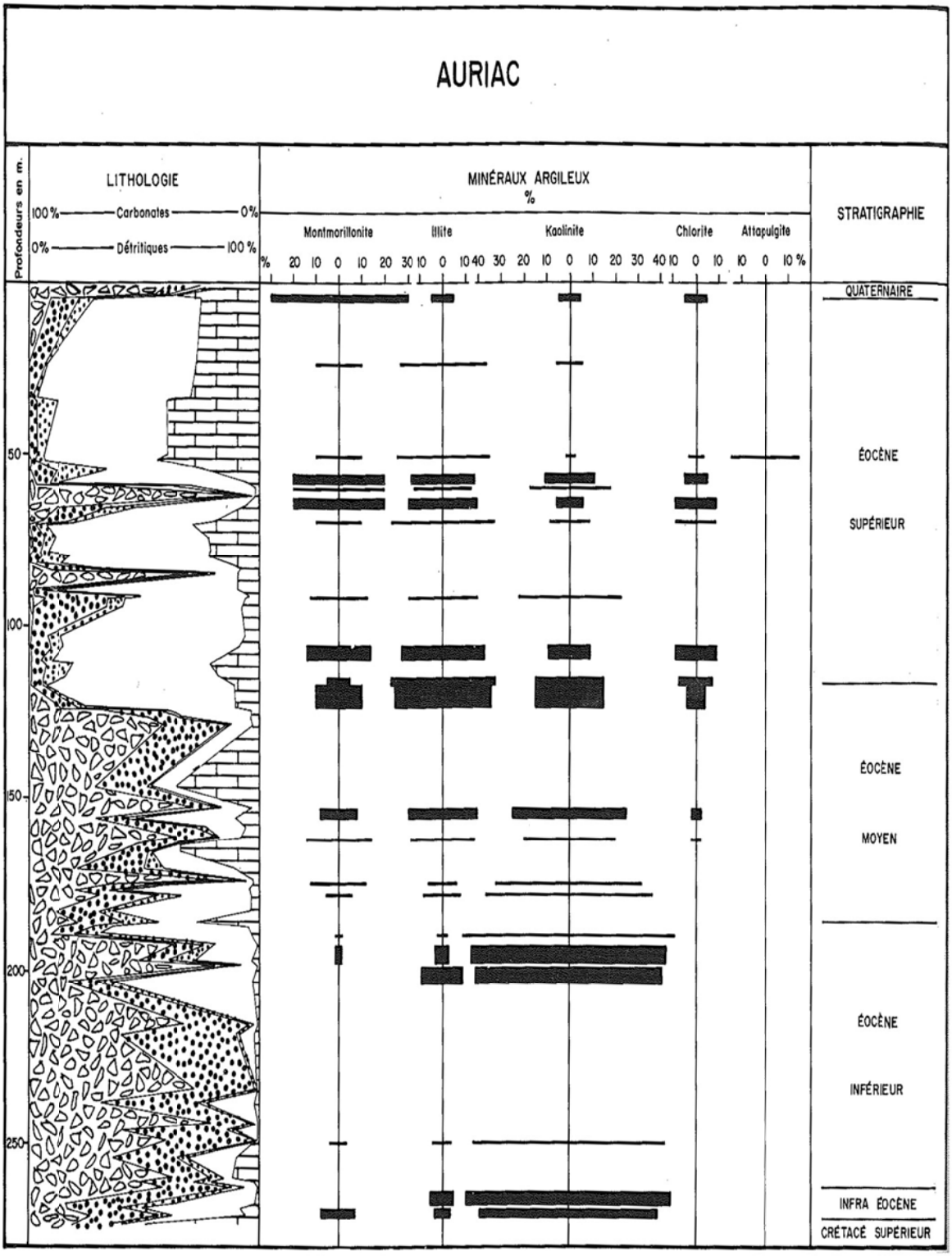


Figure IV - 9 : Forage d'Auriac, nature lithologique des formations tertiaires, nature des minéraux argileux (Klingebiel, 1967).

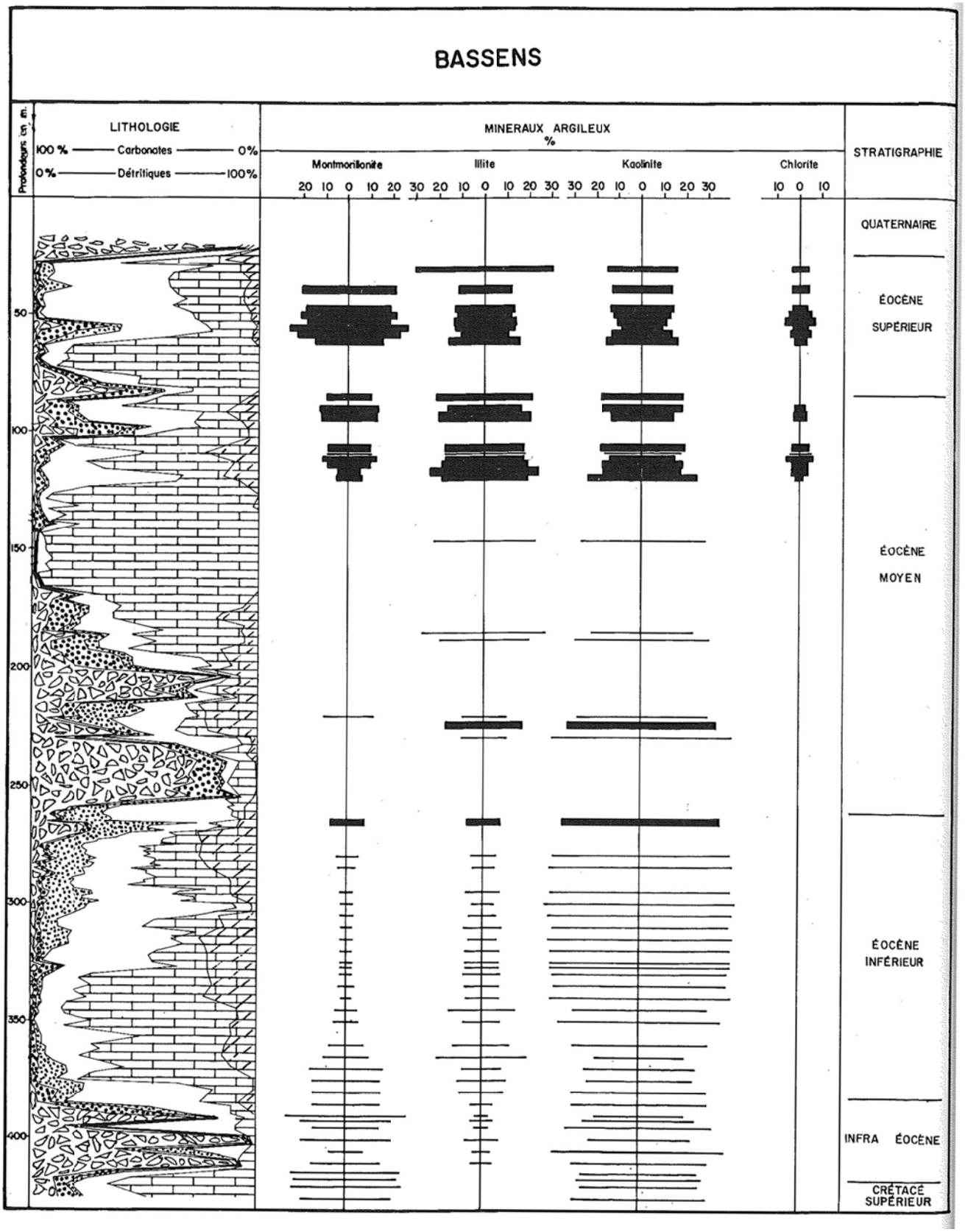


Figure IV - 10 : Forage de Bassens, nature lithologique des formations tertiaires, nature des minéraux argileux (Klingebiel, 1967).

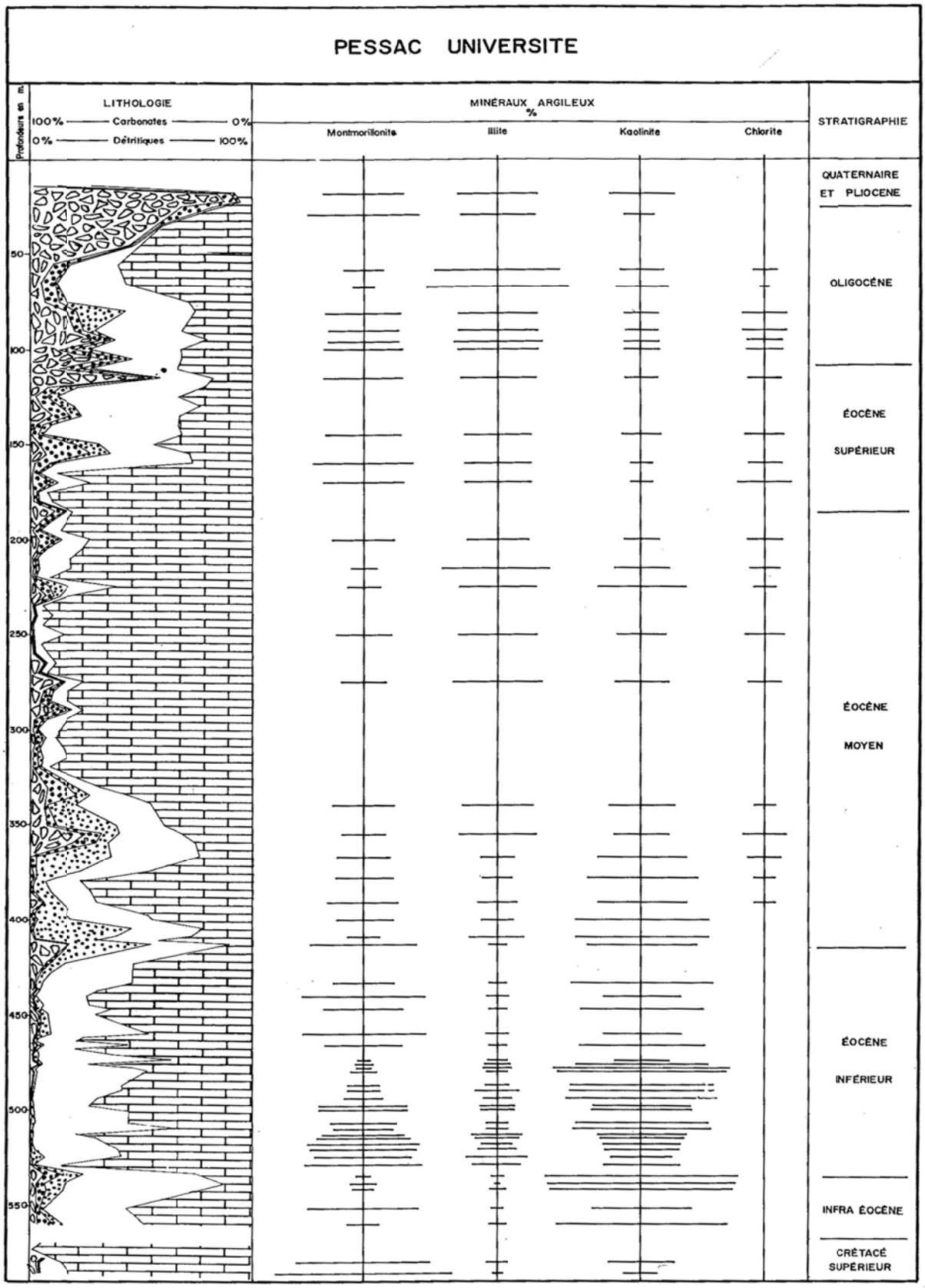


Figure IV - 11 : Forage de Pessac (CRZM7), nature lithologique des formations tertiaires, nature des minéraux argileux (Klingebiel, 1967).

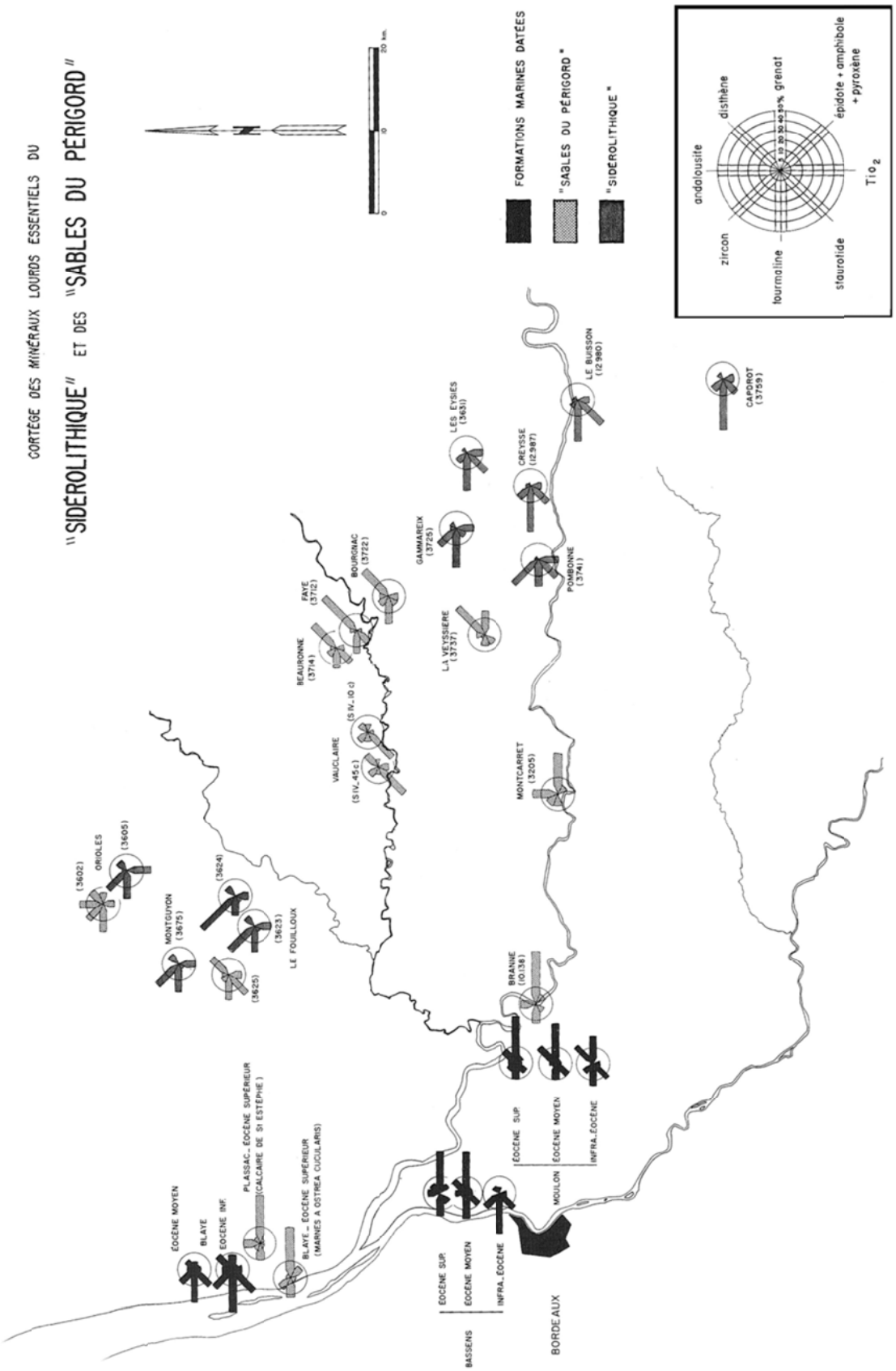


Figure IV - 12 : Nature des minéraux lourds dans les formations tertiaires du nord du Bassin aquitain (Klingebiel, 1967).

De plus, au sein de ces formations à faciès continental terrigène, des minéraux lourds sont encore présents. Ce cortège comprend notamment tourmalines, staurotide, zircon et grenat. La répartition de ces minéraux dans les sédiments est différente en fonction à la fois de la localisation, mais aussi de la période de dépôt (Figure IV - 12). Les tourmalines sont majoritaires dans les formations de l'Eocène inférieur du Bordelais.

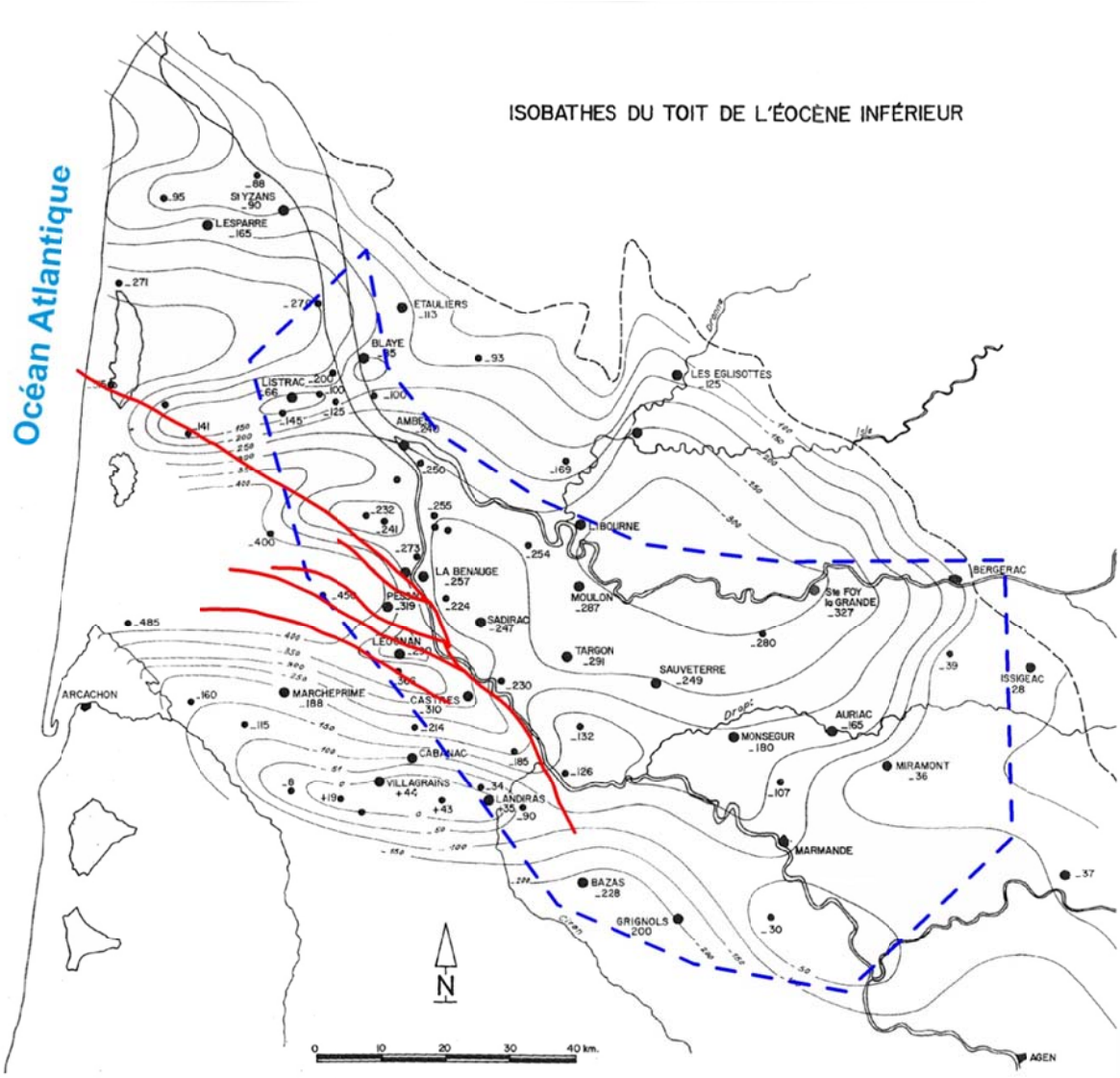


Figure IV - 13 : Cartes en isobathes du toit de l'Eocène inférieur (d'après Klingebiel, 1967).

Afin de connaitre la topographie du nord du Bassin aquitain à la fin de l'Eocène inférieur / début de l'Eocène moyen, on peut se baser sur une carte en isobathes du toit de l'Eocène inférieur (Figure IV - 13). En effet, comme expliqué précédemment, l'érosion et la tectonique depuis l'Eocène n'ont modifié que légèrement la topographie d'alors. A la fin de l'Eocène inférieur, la topographie de fond indique une dépression importante dans l'Entre-Deux-Mers,

avec une zone plus basse selon un axe Libourne - Sainte Foy la Grande, une branche s'étend en direction du Bordelais et du Bas-Médoc, une autre plus réduite part vers Langon.
A la fin de l'Eocène inférieur, au début de l'Eocène moyen, la faille de Bordeaux change de comportement, son influence en tant que faille normale s'atténue et la tectonique évolue. La faille se comporte alors comme une flexure. Le trait de côte d'alors coïncide avec le tracé de la faille. Les zones hautes au nord-est de la faille sont donc encore plus exondées.

2.2. Paléogéographie et dépôts à l'Eocène moyen

A l'Eocène moyen, les deux faciès principaux du secteur d'étude sont tout d'abord les sables puis les calcaires, qui indiquent nettement la transgression de l'Eocène moyen sur le Bassin nord aquitain.
La délimitation du début de l'Eocène moyen est différente selon qu'on se situe dans un domaine marin ou continental. Dans le domaine marin, on parle d'Eocène moyen à partir de la base de la zone à *Nummulites Laevigatus*. Dans le domaine continental, à l'Eocène moyen, les apports terrigènes sont légèrement différents avec notamment dans le cortège de minéraux lourds l'apparition du grenat et du disthène. Ces dépôts terrigènes viennent combler les dépressions du centre de l'Entre-Deux-Mers, et les dépressions au nord-est de la faille de Bordeaux. Au sud-ouest de la faille, la sédimentation est marine avec des calcaires. Dans le détail, tout n'est pas aussi simple, il existe durant cette période des zones qui jouent le rôle de points de passages entre ces deux domaines marin et continental. De plus, il ne faut pas négliger les variations du niveau marin durant l'Eocène, qui induisent des variations latérales et verticales de faciès. Néanmoins, si on s'intéresse à la variation de faciès continental et marin de part et d'autre de la faille de Bordeaux, on s'aperçoit que la flexure délimite nettement chaque domaine.
Les apports de matériaux terrigènes en provenance du Massif Central se font par des chenaux, qui sont soumis à des divagations durant l'Eocène moyen. Deux branches principales apportent le matériel terrigène dans le Bassin nord aquitain. Une de ces branches passe par la dépression de la basse Dordogne, où on retrouve les dépôts de sables les plus épais et les plus grossiers. L'autre branche plus au sud alimente la dépression de la Garonne.
Dans le Libournais, la vaste dépression présente une sédimentation détritique permanente tout au long de l'Eocène. Les sables grossiers sont prédominants au centre de la dépression alors que les dépôts plus argileux se font à la périphérie. Ce schéma de dépôts est valable pour toute la zone exondée.

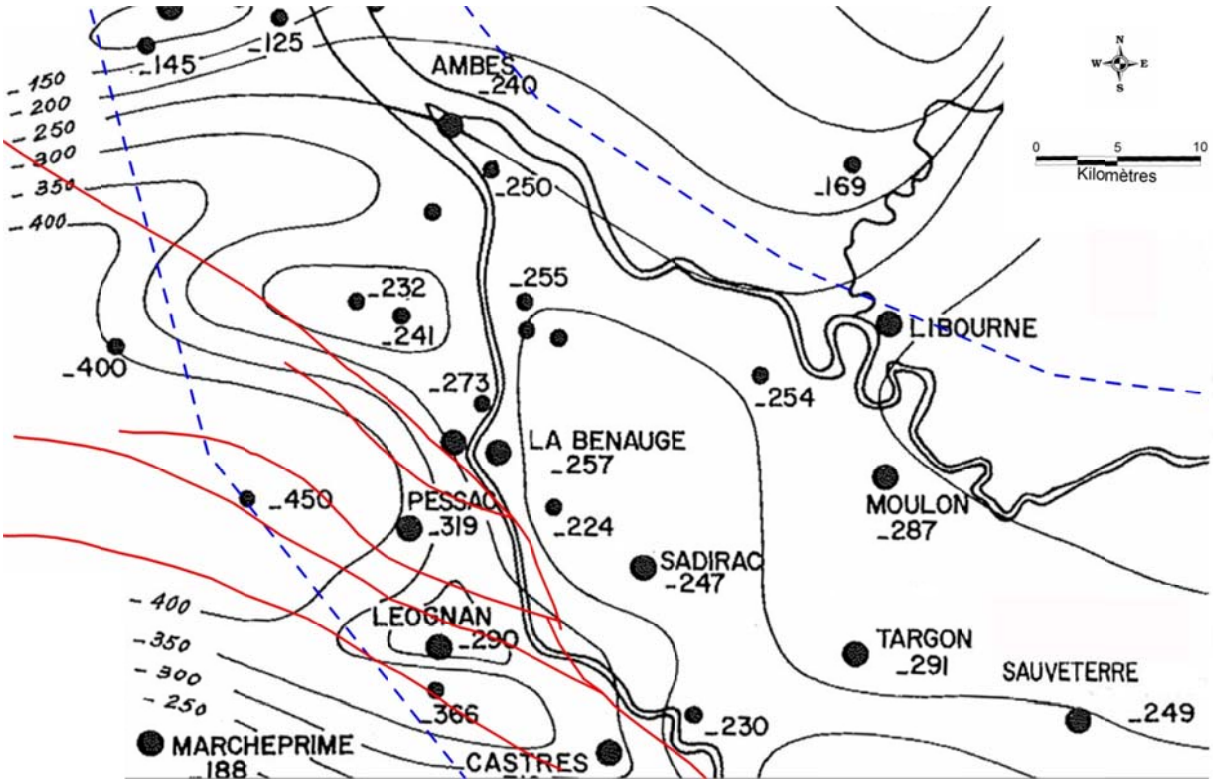


Figure IV - 14 : Cartes en isobathes du toit de l'Eocène inférieur, zoom sur le Bordelais (d'après Klingebiel, 1967).

Les apports comblent ces dépressions et continuent d'être acheminés en direction du Bordelais. Puis, ils sont dispersés vers le nord-est le long du littoral de la mer Eocène, en direction du Blayais et du Médoc, les courants marins littoraux et la Faille de Bordeaux ayant des implications directes sur ces zones de dépôts.

Dans le Bordelais, la topographie du fond a nettement influencé la nature des dépôts et leur puissance.

Au centre de la dépression du Bordelais, au nord de la faille de Bordeaux, au forage de Bassens (Figure IV - 14) par exemple, l'épaisseur des sédiments terrigènes déposés est maximale, ces dépôts sont ensuite recouverts par des dépôts calcaires, dus à la transgression de l'Eocène moyen, qui finalement conduit à l'envasement des chenaux d'apports détritiques.

Sur la zone haute de Cenon- Floirac- Bouliac (légèrement à l'est de La Benauge, Figure IV - 14 et 15), l'épaisseur des sables est réduite et les dépôts sont marqués par des argiles tourbeuses et des marnes dolomitiques. La présence de cette zone haute au début de l'Eocène moyen induit donc des réductions d'épaisseur, mais aussi des lacunes de sédimentation.

Klingebiel (1967) : « *La grande variabilité des faciès qui caractérise les séries de l'Eocène moyen du Bordelais est le reflet de l'affrontement des influences marines et continentales sur un substratum en constante évolution.* »

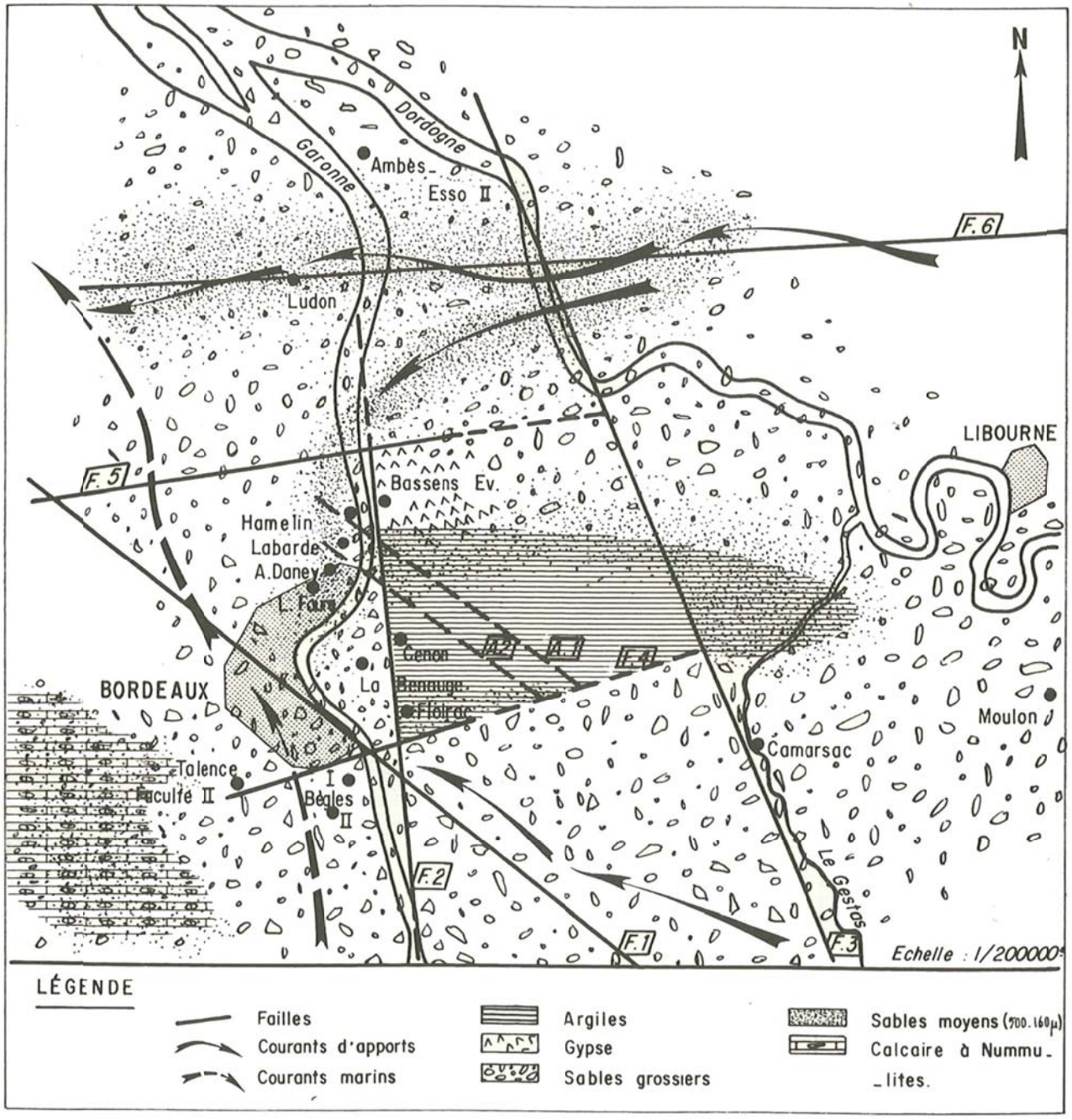


Figure IV - 15 : Schéma paléogéographique des « Sables inférieurs du Bordelais » dans le Bordelais, à l'Eocène inférieur et moyen (Klingebiel et Lalanne de Haut, 1962).

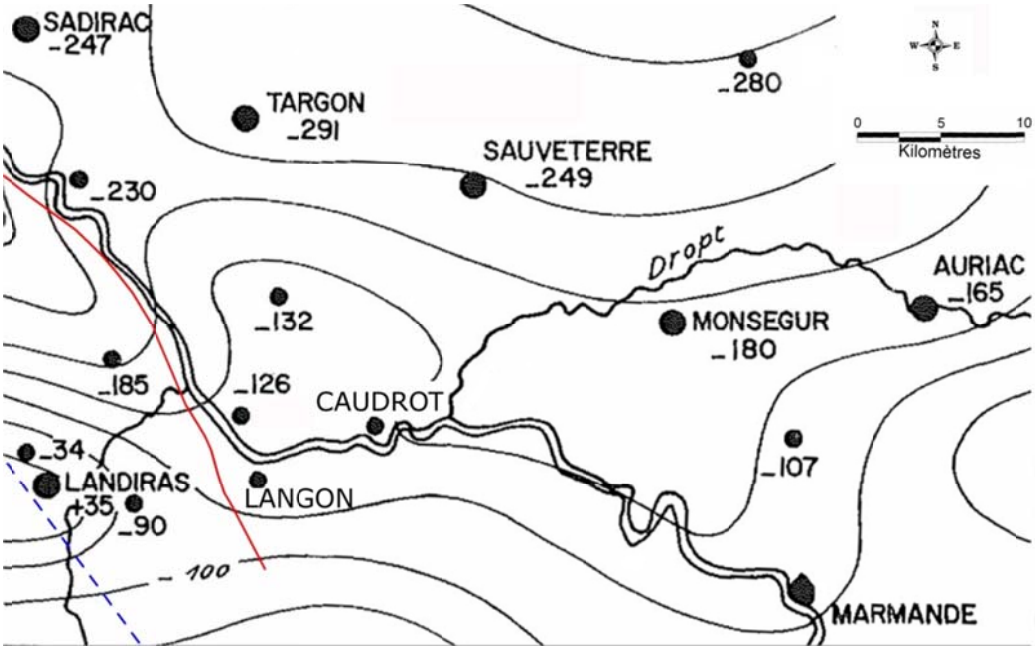


Figure IV - 16 : Cartes en isobathes du toit de l'Eocène inférieur, zoom sur Langon- Caudrot (Klingebiel, 1967).

Dans le secteur de Langon - Caudrot (Figure IV - 16), une petite dépression au toit de l'Eocène inférieur, au nord-ouest de la Faille de Bordeaux, conduit à un environnement de dépôts plus calme. Les dépôts marneux et/ou argileux à l'Eocène moyen sont relativement importants dans ce secteur. La transgression de la fin de l'Eocène moyen est ici marquée par des bancs calcaires au sein d'argiles.

A la fin de l'Eocène moyen, la sédimentation change. Dans le secteur de l'Entre-Deux-Mers, les calcaires, marnes et sables de l'Eocène moyen sont recouverts par un faciès continental terrigène à dominante molassique. Néanmoins, les grands traits structuraux de l'Eocène inférieur se sont conservés, à savoir la dépression du centre de l'Entre-Deux-Mers, et la branche du Bordelais qui s'étend vers le Médoc (Figure IV - 17).

Nature lithologique des formations de l'Eocène moyen

Les dépôts de l'Eocène moyen pour le secteur de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » sont principalement constitués de sables à la base puis de calcaires, compte tenu de la transgression de la fin de l'Eocène moyen.

Dans le détail, la lithologie des forages recoupant ces formations est beaucoup plus complexe. Les sables de l'Eocène inférieur à moyen sont plutôt argileux, et contiennent un grand nombre de passées et/ou lentilles argileuses ou marneuses. De plus, d'un point de vue sédimentaire, on peut distinguer plusieurs séquences lithologiques au sein de cette formation.

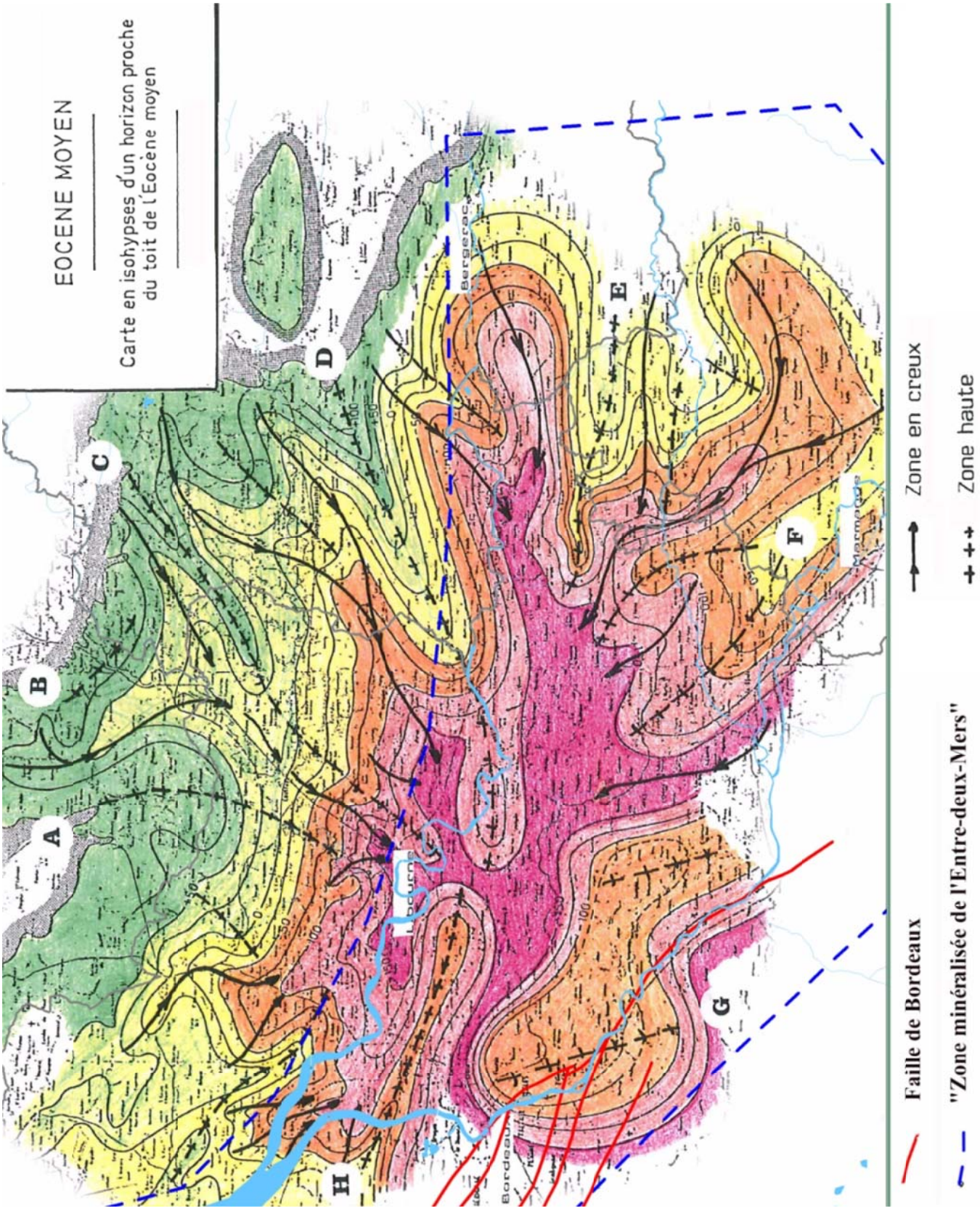
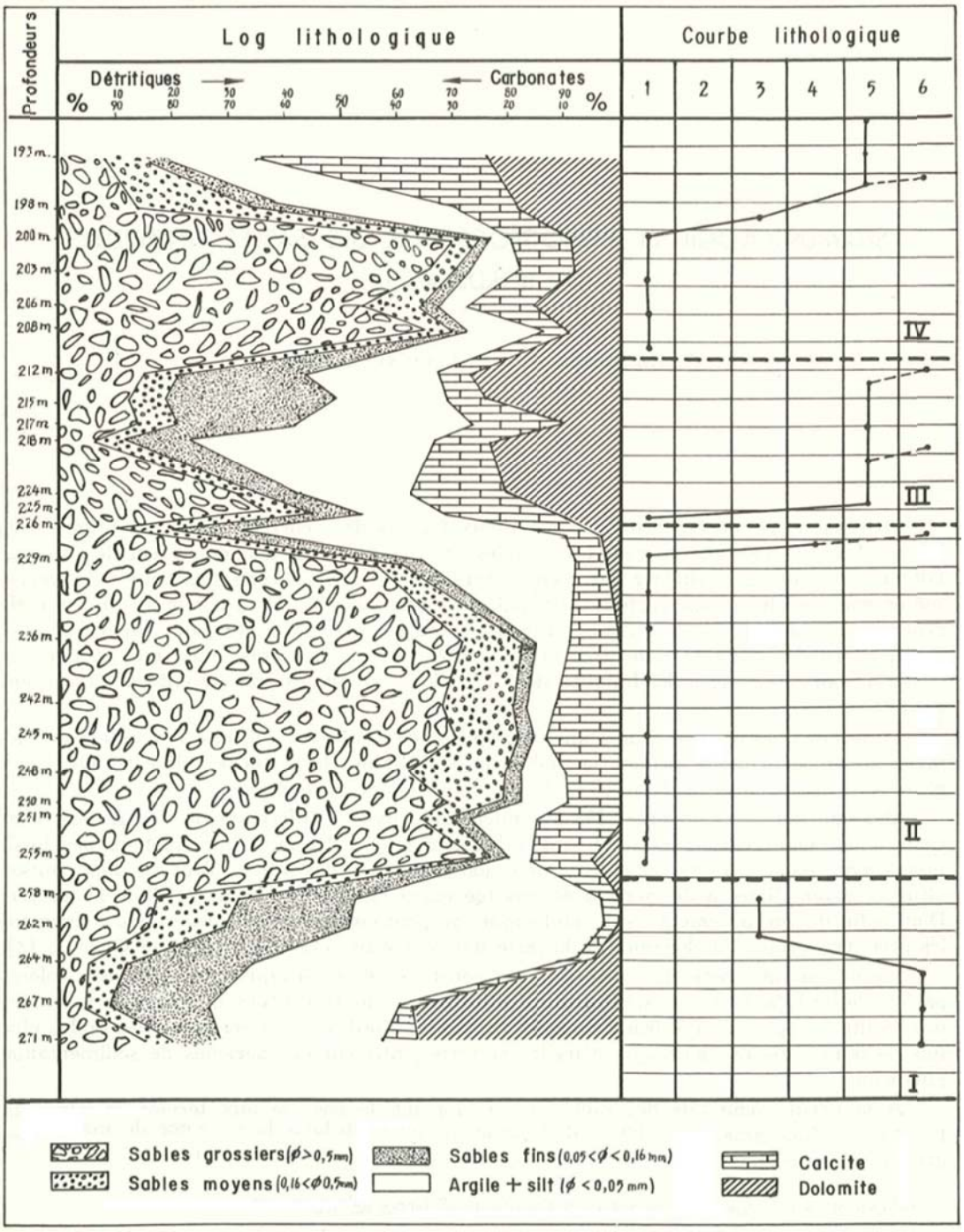


Figure IV - 17 : Carte en isohypses du nord du Bassin aquitain à un horizon proche du toit de l'Eocène moyen (d'après Dubreuilh, 1987).



1 – Sables grossiers
2 – Sables
3 – Sables argileux
4 – Argiles sableuses
5 – Mollasses ou sables calcaires ou calcaires sableux
6 – Faciès marno-dolomitique contenant éventuellement des évaporites

Figure IV - 18 : Séquences lithologiques identifiées pour les « Sables inférieurs du Bordelais », Eocène inférieur à moyen, pour le forage de Bassens, secteur du Bordelais (Klingebiel et Lalanne de Haut, 1962).

D'après les études de Klingebiel et Lalanne de Haut (1962), Dumon et al. (1962), il existe au moins quatre séquences lithologiques distinctes dans les « Sables inférieurs du Bordelais ». Ces séquences ont été identifiées sur au moins 12 forages de la zone d'étude. Une séquence peut cependant manquer sur un forage, compte tenu des conditions paléogéographiques.

Ces séquences lithologiques expliquent l'hétérogénéité des « Sables inférieurs du Bordelais », mais elles donnent aussi des arguments pour comprendre et situer selon les forages, les horizons préférentiels, où ont pu avoir lieu précipitation et sédimentation d'évaporites.

Ces quatre séquences lithologiques distinctes sont nettement visibles dans le forage de Bassens, situé au centre de la dépression du Bordelais à l'Eocène (Figure IV - 18). Le faciès n°6 de la courbe lithologique décrit des passées à faciès marno-dolomitique contenant éventuellement des évaporites. Ces horizons marneux sont situés pour le forage de Bassens à la base de l'Eocène inférieur sableux, puis à quatre reprises au sein de l'Eocène moyen sableux. Le log lithologique met aussi en avant que ces dépôts contenant éventuellement des évaporites ne sont pas dans cette zone à relier avec l'horizon à sables de 230 à 260 m. Ces dépôts de faciès marno-dolomitiques coïncident à des moments où le milieu de dépôts était plus calme, plus abrité (zones à basse énergie), comme des zones hautes qui peuvent correspondent à un milieu de dépôts lagunaire et/ou de bassin à seuil. Les dépôts sableux (-230 à -260 m) correspondent à la période où cette zone était le centre de la dépression de l'Eocène moyen, où les apports détritiques terrigènes étaient abondants et grossiers.

Deux transects, allant du nord au sud et de l'ouest à l'est, replacent pour les «Sables inférieurs du Bordelais » les quatre séquences lithologiques reconnues (Tableau IV – 2)

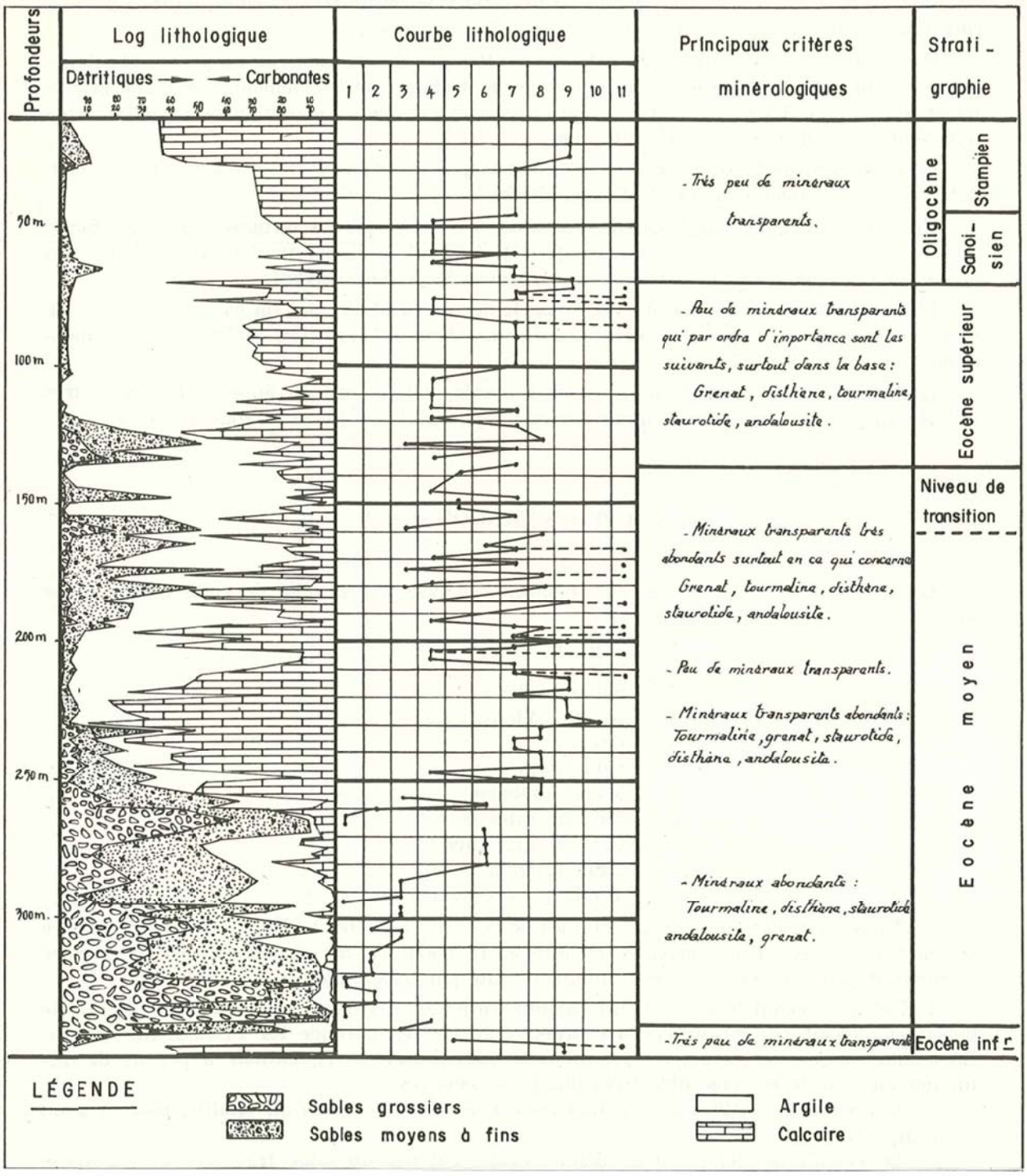
DU NORD AU SUD

Ambès	Ludon	Bassens	Hamelin	Labarde	A. Daney	Cenon	La Benauge	Floirac
IV	III	IV	IV	III	III	IV	III	IV
III	II	III	III	II	II	III	II	III
II		II	II			II		II
I	I	I	I	I	I	I	I	I

DE L'OUEST A L'EST

Talence	Cenon	Moulon
IV	IV	IV
III	III	III
II	II	II
I	I	I

Tableau IV - 2 : Séquences lithologiques identifiées pour les « Sables inférieurs du Bordelais, Eocène inférieur à moyen (Klingebiel et Lalanne de Haut, 1962).



Forage de Targon

J. C. DUMON ET A. KLINGEBIEL

1 — Sable grossier
2 — Sable
3 — Sable argileux
4 — Argile sableuse
5 — Argile
6 — Sable marneux
7 — Marne sableuse
8 — Calcaire sableux
9 — Calcaire marneux
10 — Calcaire franc
11 — Tendance aux évaporites.

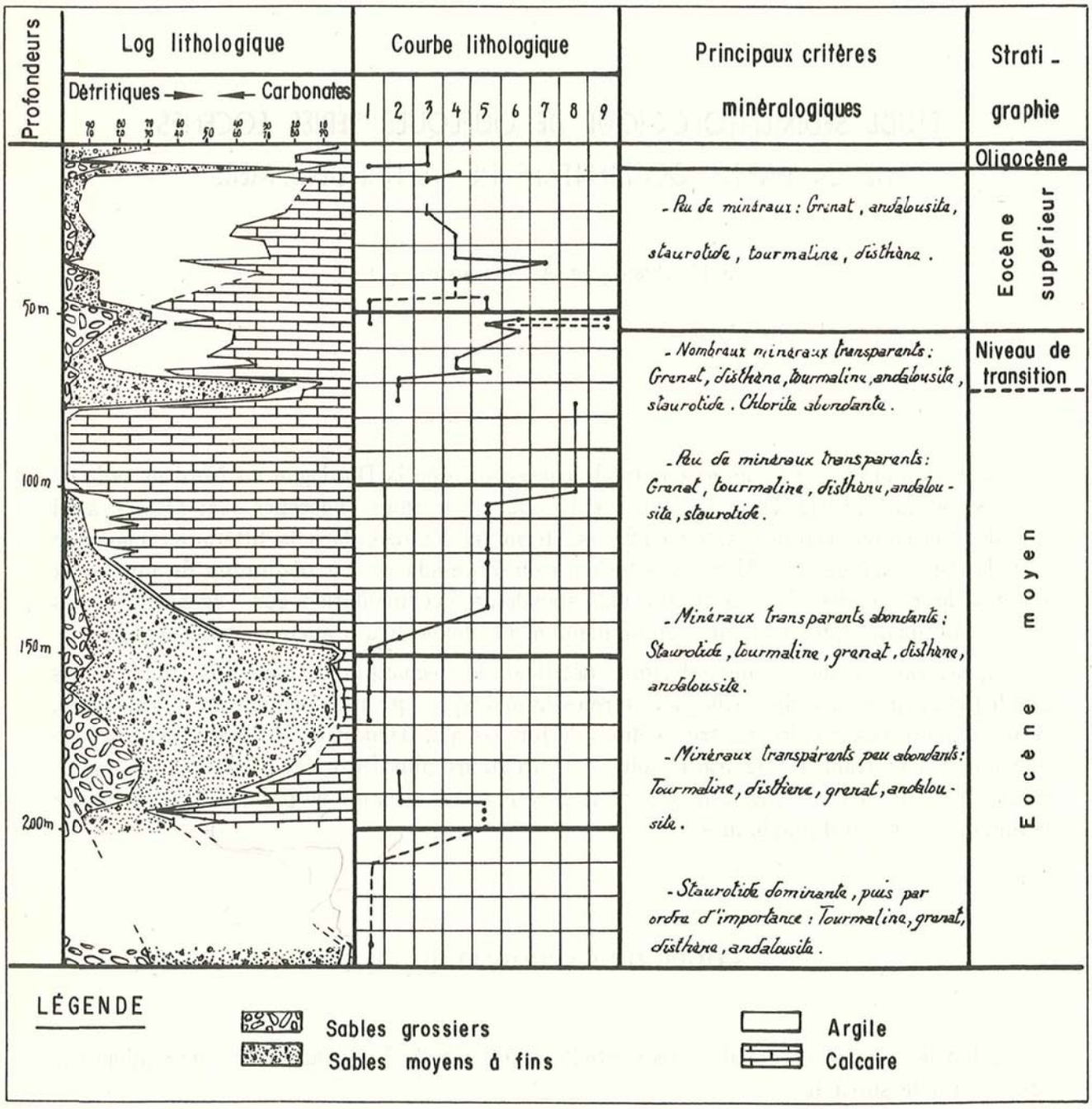
Figure IV - 19 : Log lithologique, courbe lithologique et minéraux lourds des formations tertiaires du forage de Targon EMZM8 (Dumon et Klingebiel, 1962).

Pour le forage de Targon (Figure IV - 19), les Sables inférieurs du Bordelais, de 250 à 350 m, sont au début surtout représentés par des sables grossiers, puis la proportion de sables moyens à fins augmente. La position géographique de ce forage à l'Eocène inférieur est en zone basse, dans la dépression du centre de l'Entre-Deux-Mers, puis à l'Eocène moyen, compte-tenu de l'évolution de la topographie de fond, il se retrouve en périphérie de la dépression, la sédimentation est moins grossière. Enfin la transgression de la fin de l'Eocène moyen, permet à des calcaires de sédimenter.

A la fin de l'Eocène moyen, l'influence marine parait moindre, on se situe dans une zone de battement, où le milieu de dépôts calme est propice à une sédimentation fine, argileuse et/ou marneuse, intercalée de bancs calcaires. Ce faciès composé de marnes sableuses, un peu dolomitiques, correspond à un faciès lagunaire de bordure. Le faciès n°11 de la courbe lithologique (Figure IV - 19) correspond à un faciès contenant des évaporites. Cet horizon se retrouve à la base de l'Eocène inférieur dans les argiles de l'Eocène inférieur basal, mais aussi dans des bancs marneux au sein de l'Eocène moyen. Ce faciès est aussi identifié dans certains horizons au toit de l'Eocène supérieur.

Pour le forage de Langoiran (Figure IV - 20), la puissance des Sables inférieurs du Bordelais est moins importante, ce qui est tout à fait normal, étant donné son positionnement géographique. En effet, à l'Eocène, ce forage, situé juste au nord de la faille de Bordeaux, est sur une zone haute. De nombreuses passées d'argiles existent au sein des « Sables inférieurs du Bordelais », dues à son positionnement en zone haute à cette époque, mais aussi aux séquences lithologiques reconnues sur le secteur. Le n°9 de la courbe lithologique correspondant à un faciès contenant des évaporites n'a été identifié par Dumon et Klingebiel (1962) qu'à la base de l'Eocène supérieur.

A l'Eocène moyen, dans le nord du Bassin aquitain, suivant l'endroit et la période, la sédimentation était donc différente. Autrement dit, il y a de nombreuses variations de faciès aussi bien latérales que verticales au sein de l'Eocène moyen. Une série de type détritique grossière continentale, peut être suivie par une sédimentation de milieu plus calme, marneuse, voire par une sédimentation de type lagunaire avec précipitation de dolomite, puis d'évaporites. De plus, les dépôts peuvent avoir aussi été remaniés par les séries suivantes et qui se succédèrent. Néanmoins, des horizons à tendance évaporitique (gypse) ont été localisés au sein des séquences de l'Eocène inférieur, de l'Eocène moyen et de l'Eocène supérieur.



Forage de Langoiran

J. C. DUMON ET A. KLINGEBIEL

1 — Sable moyen
2 — Sable calcaire
3 — Argile sableuse
4 — Marne sableuse
5 — Calcaire sableux
6 — Calcaire marno-sableux
7 — Calcaire marneux
8 — Calcaire franc
9 — Tendance aux évaporites

Figure IV - 20 : Log lithologique, courbe lithologique et minéraux lourds des formations tertiaires du forage de Langoiran EMZM3 (Dumon et Klingebiel, 1962).

2.3. Influences marines et continentales au sein de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers »

Durant l'Eocène, les influences marines et continentales ont varié dans le temps et dans l'espace. Néanmoins, une tendance générale des rythmes de sédimentation peut être décrite par des grandes étapes, au sein desquelles des adaptations doivent être apportées en fonction de la localisation du point, en domaine marin ou continental, en zone basse ou en zone haute, etc…

Les principales étapes de sédimentation observées au Paléogène pour le Bassin nord aquitain ont été décrites, par Klingebiel (1967), d'après la série virtuelle reprenant l'ensemble des forages cités précédemment avec une nomenclature globale (Figure IV - 21) :

1) Altération et érosion d'une surface émergée : colonne lithologique n°1,

n°1 : Sables et argiles d'altération subaérienne ; Paléosols.

2) Etapes de la sédimentation détritique en milieu continental : colonnes de 2 à 4

n°2 : Conglomérats et dépôts détritiques grossiers.

n°3 : Sables argileux et argiles à graviers.

n°4 : Limons, argiles et argiles calcaires.

3) Succession des faciès dans le cadre d'une ingression marine : colonnes de 5 à 8

n°5 : Marnes sableuse, argiles marneuses, ou grès grossiers à ciment calcaire

n°6 : Marnes ou calcaires gréseux.

n°7 : Calcaires marneux ou calcaires zoogènes à faune remaniée.

n°8 : Marnes, calcaires zoogènes à faune néritique et pélagique.

4) Phase de régression avec arrêt de la sédimentation détritique et constitution de dépôts en milieu lagunaire ou lacustre : colonnes 9 - 10

n°9 : Marnes et grès dolomitiques.

n°10 : Evaporites et calcaires lagunaires ou lacustres.

Ces étapes sont valables pour l'ensemble des points de suivi de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».

Concernant la problématique de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers », à savoir la localisation des formations contenant éventuellement des évaporites, il faut prendre en compte pour cette série virtuelle, à la fois les formations correspondant aux colonnes 9 et 10 (Figure IV - 21), c'est-à-dire les phases à basse énergie, où une sédimentation de type lagunaire a pu avoir lieu.

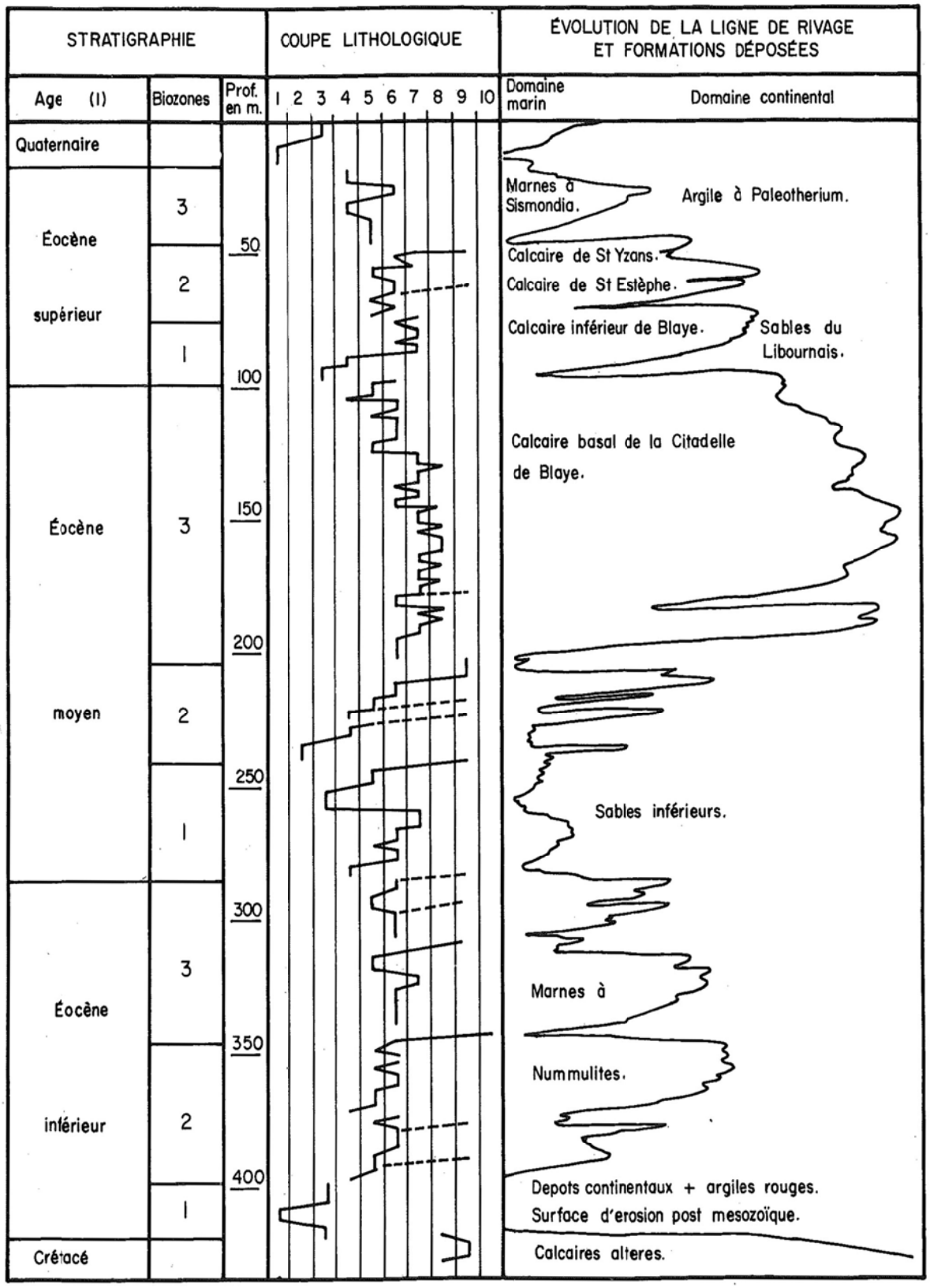


Figure IV - 21 : Stratigraphie et séquences lithologiques, Forage de Bordeaux-La Benauge (EMZM15), secteur du Bordelais, au nord de la faille de Bordeaux (Klingebiel, 1967).

Compte tenu de la paléogéographie à l'Eocène dans le Bordelais, il est plus juste de parler de sédimentation lagunaire (type bassin à seuil) que de parler de sédimentation lacustre.

Les étapes de la série virtuelle sont reportées sur la Figure IV - 21, pour le forage de Bordeaux-La Benauge (EMZM15), situé dans le Bordelais, au nord-est de la Faille de Bordeaux. Ce forage est aussi situé proche du trait de côte de l'Eocène moyen et en zone basse (vallée) de l'Eocène inférieur à moyen.

On y voit nettement l'importance des dépôts des Sables inférieurs du Bordelais, au sein desquelles se trouvent aussi des passées marneuses, colonne n° 9 et n°10, correspondant à des phases de régression avec arrêt de la sédimentation détritique et dépôts en milieu lagunaire ou lacustre (marnes dolomitiques à évaporites). Puis, compte tenu de la transgression à l'Eocène moyen, et de la position du forage de la Benauge, très proche de la faille de Bordeaux, le calcaire de Blaye (Eocène moyen) a une puissance assez importante (100 m), et ne comporte que très peu de passées marneuses. Une sédimentation de type lacustre ou lagunaire va de nouveau s'observer à l'Eocène supérieur, dans des passées d'argile à Paléothérium au sein des calcaires de St Estèphe. Ce log nous renseigne donc sur la localisation probable d'évaporites, pour ce secteur, à la fois à la base de l'Eocène inférieur, mais aussi au sein de marnes de l'Eocène inférieur et moyen et enfin dans les argiles de l'Eocène supérieur.

Ces dépôts voient leur localisation fluctuer suivant le lieu et la période, mais se retrouvent sur une grande partie des forages de l'Entre-Deux-Mers. Les lacunes de sédimentation de certains forages du secteur, induites par les conditions de paléogéographie, peuvent impliquer l'absence de certains horizons de dépôts à tendance évaporitique.

Les influences marines et continentales durant l'Eocène ont donc des répercussions sur les natures lithologiques de l'ensemble des forages, qui diffèrent en fonction de leur localisation géographique, et au fur et mesure des temps géologiques.

2.4. Epaisseur des formations aquifères de l'Eocène inférieur et moyen

L'épaisseur actuelle cumulée des formations de l'Eocène inférieur et moyen (Figure IV - 22) découle directement des conditions de dépôts durant l'Eocène. On retrouve sur cette carte de répartition des épaisseurs cumulées à la fois le centre de l'Entre-Deux-Mers, siège d'une sédimentation détritique intense durant l'Eocène, et la branche du Bordelais. De plus, on retrouve nettement le rôle de la Faille de Bordeaux qui a aussi influencé les épaisseurs de dépôts. Les dépôts de l'Eocène inférieur sont plus épais au sud-ouest de la faille.

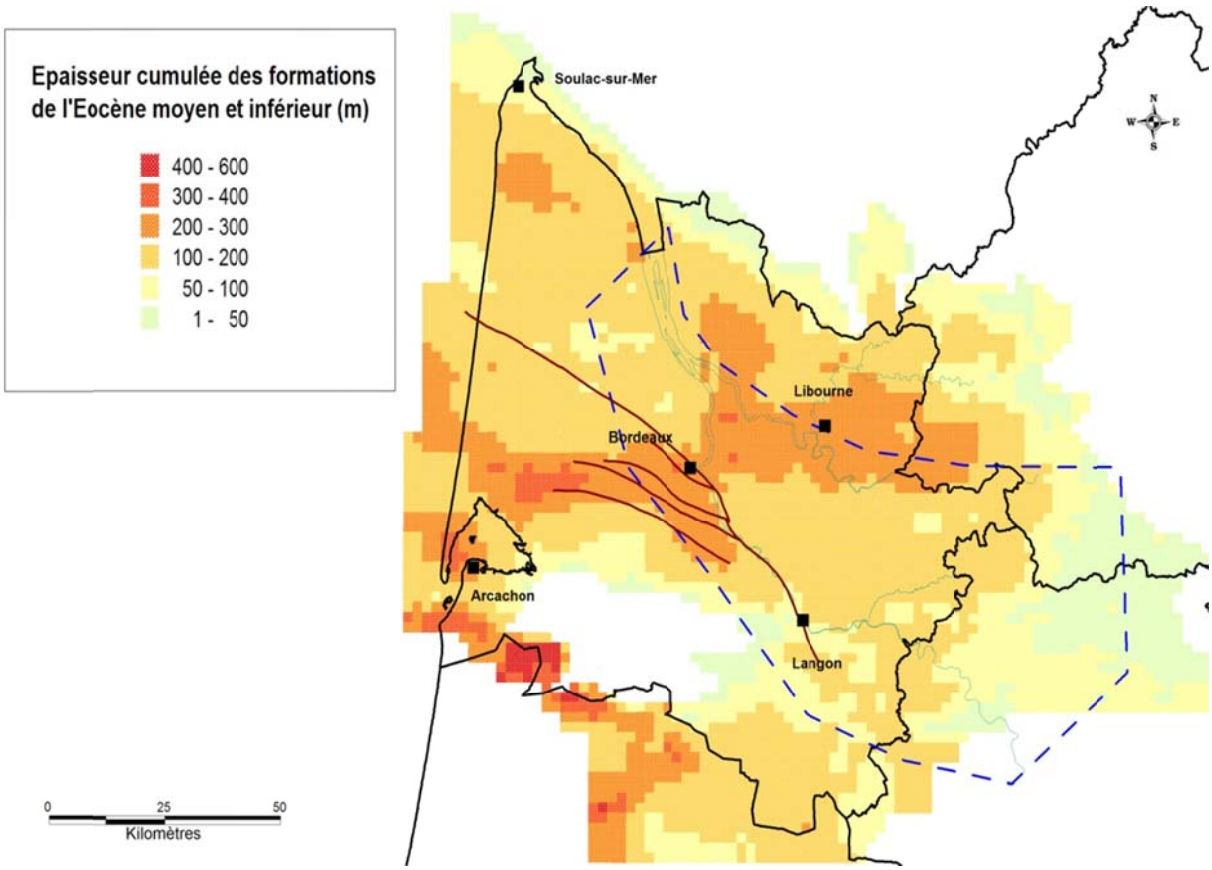


Figure IV - 22 : Epaisseur cumulée des aquifères de l'Eocène inférieur et moyen (Corbier et al., 2005 d'après Pédron et al., 2005).

IV. 3. Les formations de l'Eocène du Bassin nord aquitain : géométrie et structure des dépôts

Afin de représenter le plus simplement possible l'ensemble des informations concernant les formations tertiaires du Bassin nord aquitain, à savoir les natures lithologiques et hydrogéologiques, les différents types de dépôts, les conditions de paléo-topographie, l'épaisseur des dépôts, le rôle de la faille de Bordeaux pendant l'Eocène pour le Bassin nord aquitain, une conceptualisation a été réalisée.

Le résultat du modèle géologique conceptuel représente les formations actuelles schématisées avec la Faille de Bordeaux, mais aussi explique la mise en place des formations de l'Eocène.

3.1. Représentation simplifiée des formations de l'Eocène sur le secteur de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers »

Compte tenu de la complexité des formations de l'Eocène sur la « zone minéralisée de l'Entre-deux-Mers », le travail de schématisation de ces formations, en prenant en compte l'ensemble des éléments, peut se traduire par la représentation suivante (Figure IV - 23).

La nature hydrogéologique est précisée afin de mieux visualiser le mille-feuille nord aquitain. En effet, les Sables inférieurs du Bordelais qui correspondent à l'Eocène inférieur et moyen, sont d'une part argileux, mais aussi contiennent de nombreuses lentilles / passées argileuses et/ou marneuses au sein même de cet aquifère.

De plus, sur ce schéma sont nettement représentés :
- la nature des formations du Crétacé supérieur et de l'Eocène,
- le rôle de la Faille de Bordeaux,
- l'érosion et la karstification du Crétacé supérieur,
- l'évolution des sédimentations marines et continentales,
- les divers horizons marneux et/ ou argileux.

Afin de fixer des repères géographiques, vis-à-vis de l'extension de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers », des noms de communes ont été ajoutés au transect SW-NE. Ces communes sont une aide à la compréhension.
Cette représentation reste simplifiée, les repères géographiques permettent de mieux appréhender la geologie du Tertiare en fonction du secteur choisi.

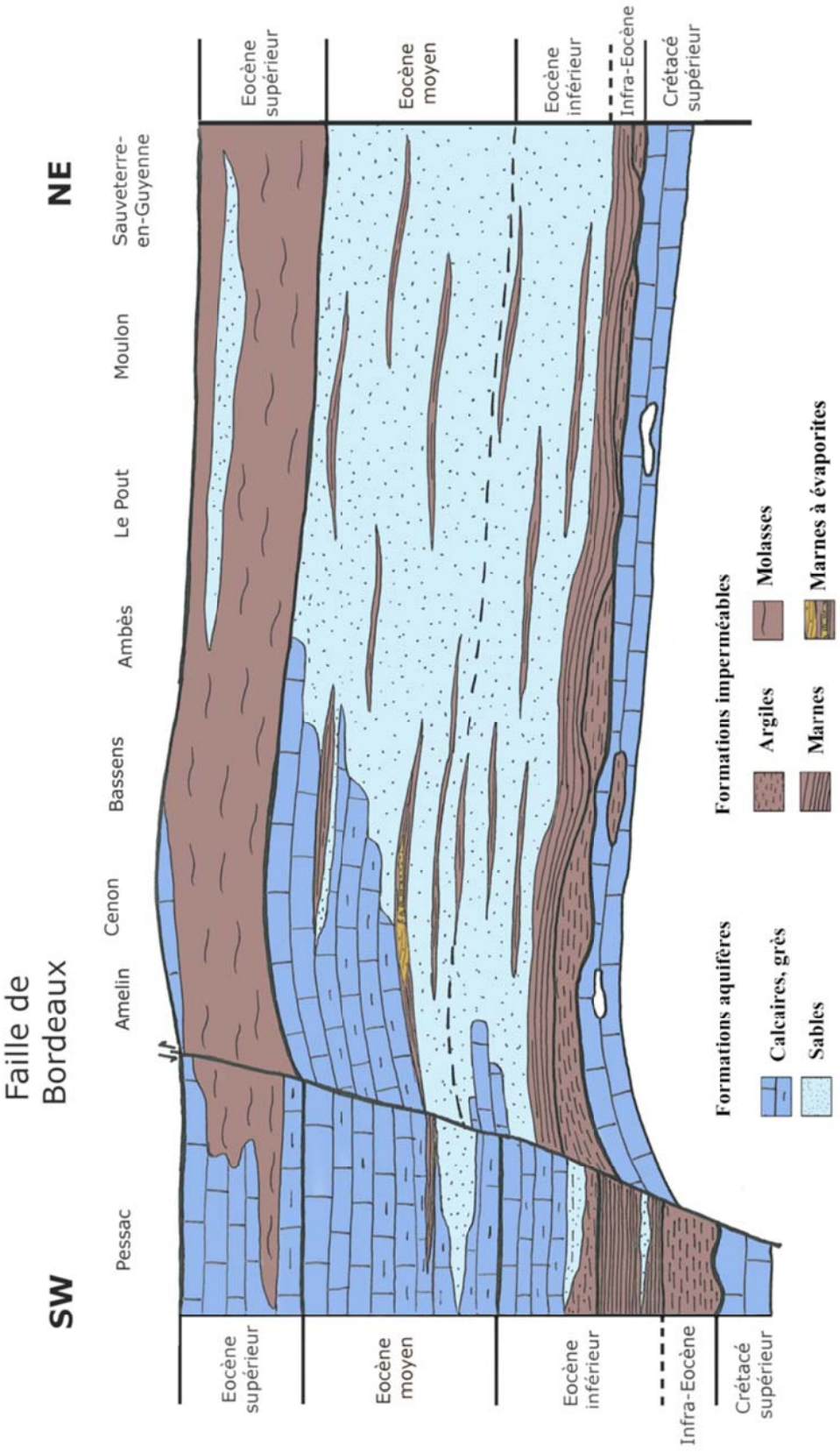


Figure IV - 23 : Représentation schématique des formations de l'Eocène du Bassin nord aquitain sur le secteur de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».

3.2. Evolution paléogéographique et sédimentologique schématisée dans le secteur de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » à l'Eocène et de la faille de Bordeaux

Un travail de schématisation a aussi été réalisé afin de mieux comprendre la mise en place des dépôts durant l'Eocène. Ce modèle conceptuel reprend les grandes phases structurantes durant l'Eocène, en prenant en compte à la fois la tectonique, les différences conditions de dépôts (marin, continental, lagunaire).

Ce schéma (Figure IV - 24, 25, 26) permet aussi de comprendre la sédimentation à tendance évaporitique à l'Eocène moyen.

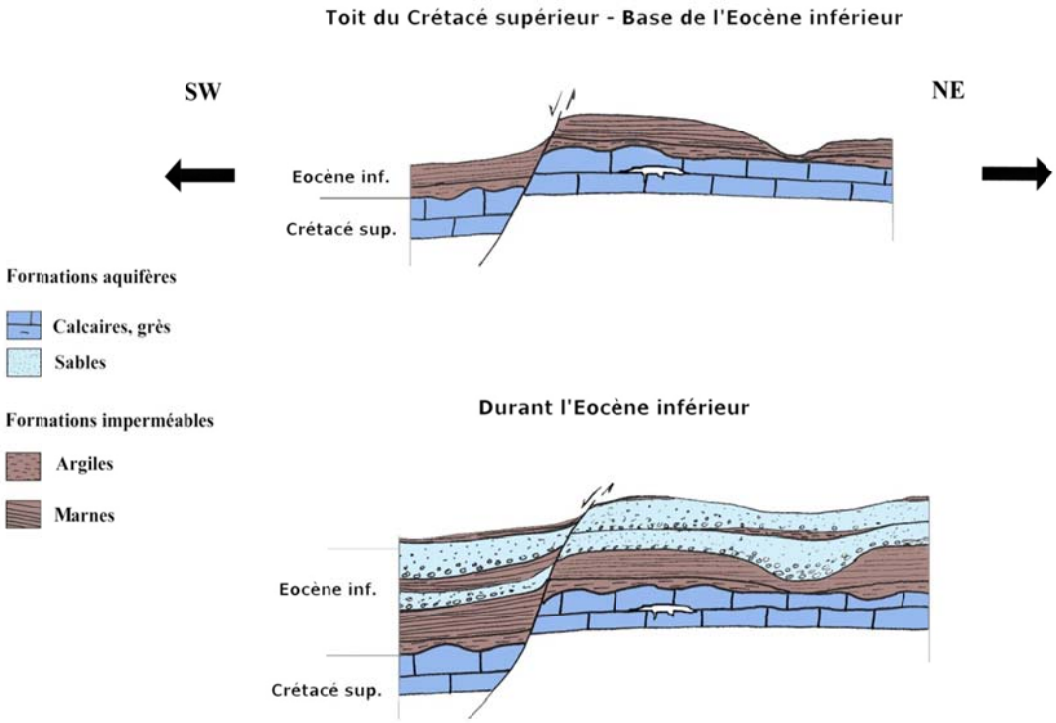


Figure IV - 24 : Evolution paléogéographique et sédimentologie schématique des formations du Crétacé supérieur à l'Eocène inférieur du Bassin nord aquitain, dans le secteur du Bordelais et de la faille de Bordeaux.

Au Crétacé supérieur (Figure IV - 24), la région est en phase d'extension. La faille de Bordeaux joue en faille normale. Les formations du Crétacé supérieur subissent une forte phase d'altération et d'érosion, avec latéritisation des surfaces et karstification. A l'Eocène inférieur basal, la sédimentation est à dominante argileuse. L'épaisseur de sédiments sur le bloc effondré est alors plus importante.

Durant l'Eocène inférieur, la sédimentation est à dominante continentale terrigène. Le matériel détritique provenant de l'auréole sédimentaire du Massif Central se dépose. Les phénomènes de chenalisation sont importants.

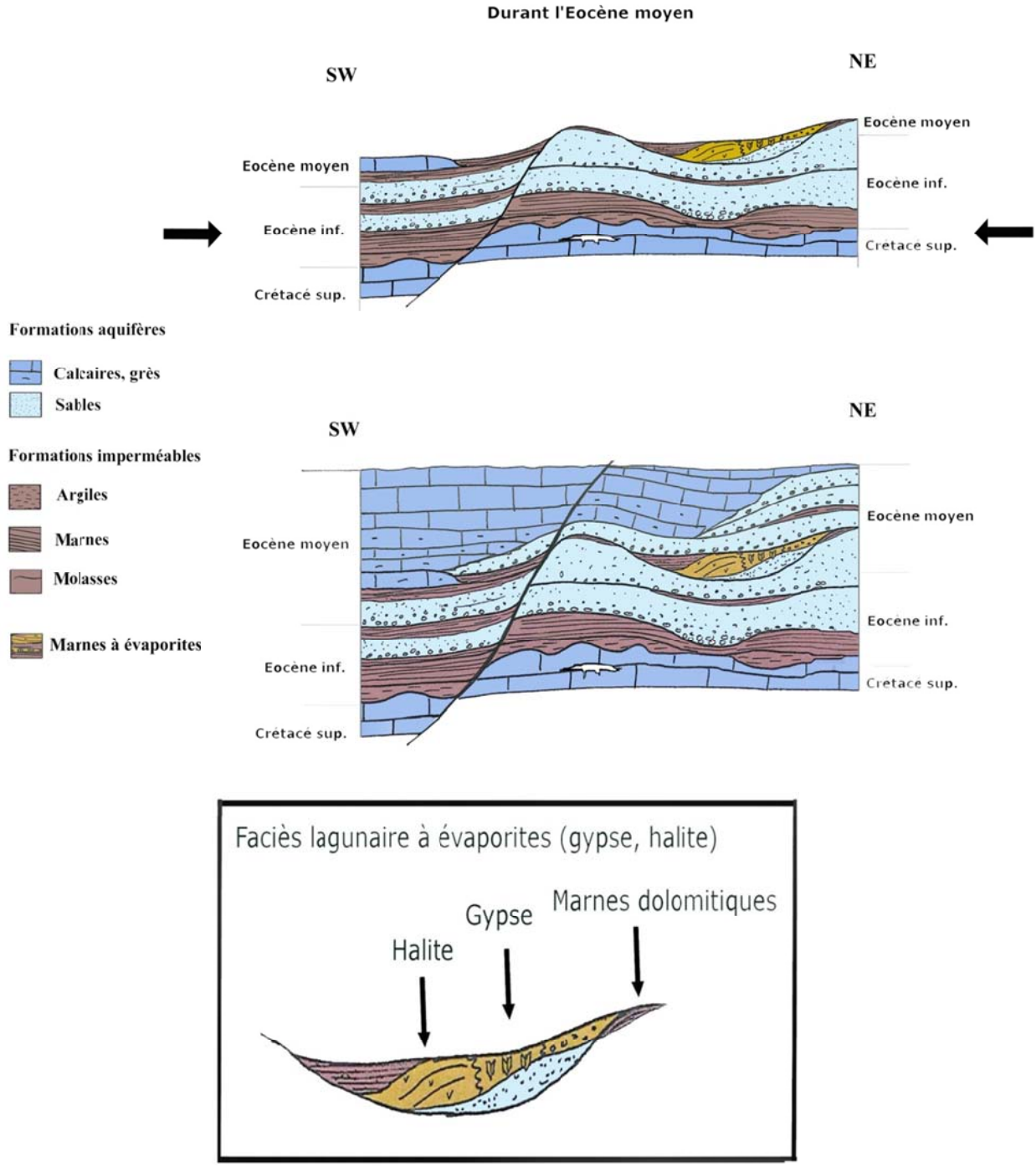


Figure IV - 25 : Evolution paléogéographique et sédimentologie schématique des formations de l'Eocène moyen du Bassin nord aquitain, dans le secteur du Bordelais et de la faille de Bordeaux.

Au début de l'Eocène moyen (Figure IV - 25), les contraintes appliquées sur la région changent. La zone subit alors une compression, qui entraine un changement de rôle de la faille de Bordeaux, qui se comporte alors comme une flexure. En amont de cette flexure, certains secteurs sont propices à une sédimentation type lagunaire, avec précipitation et sédimentation d'évaporites. Puis commence une transgression marine qui va perdurer jusqu'à l'Eocène supérieur. Les calcaires se déposent au-dessus des sables de l'Eocène inférieur à moyen.

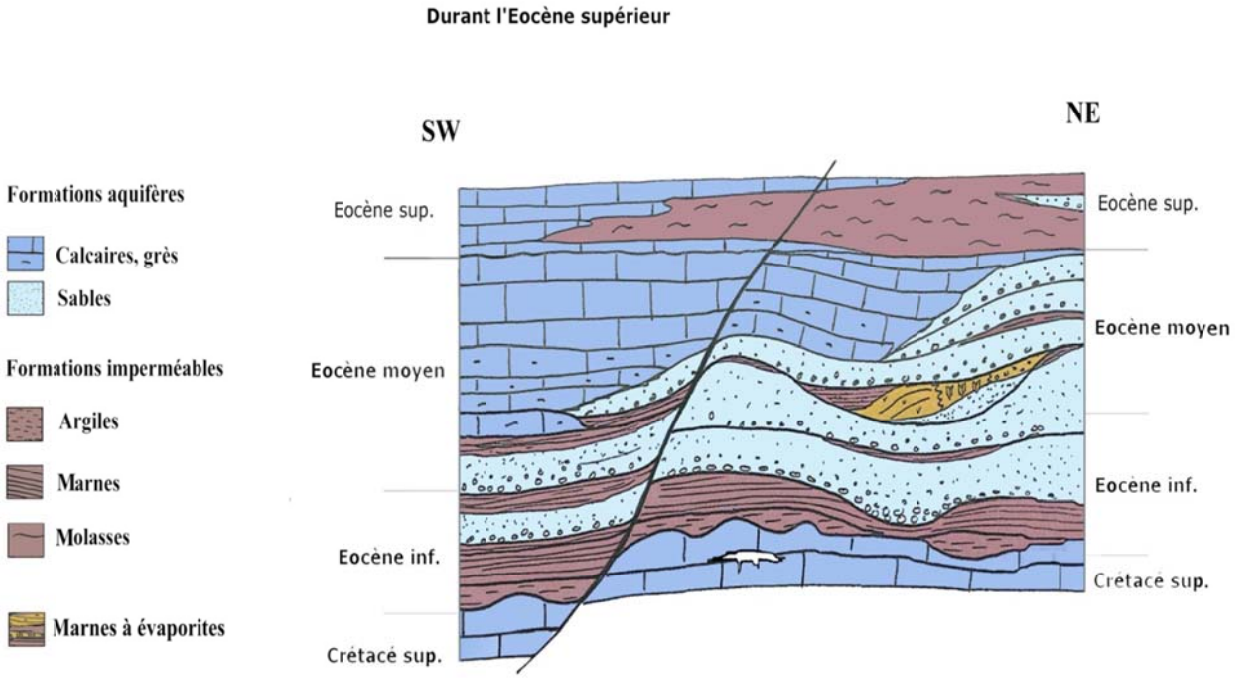


Figure IV - 26 : Evolution paléogéographique et sédimentologie schématique des formations de l'Eocène moyen du Bassin nord aquitain, dans le secteur du Bordelais et de la faille de Bordeaux.

A l'Eocène supérieur (Figure IV- 26), une nouvelle phase de regression intervient. Les dépôts terrigènes sont dominants, sous forme de molasses, notamment au nord-est de la faille de Bordeaux.

3.3. Zonation des horizons argileux et/ou marneux de l'Eocène inférieur à moyen

1. Etapes des sédimentations argileuses et marneuses à l'Eocène inférieur et moyen

Trois grandes étapes sont à prendre en compte pour expliquer les principaux niveaux argileux et/ou marneux de l'Eocène inférieur et moyen.

1ère étape : les formations argileuses et marneuses de l'Eocène inférieur

Ces formations argileuses de l'Eocène inférieur basal et à dominante marneuse de l'Eocène inférieur (Figure IV - 27) ont été identifiées d'après les travaux de Klingebiel (1962, 1967), avec notamment les cartes de paléogéographie à l'Eocène inférieur et des formations détritiques de l'Eocène inférieur basal, et par validation par les données de forages.

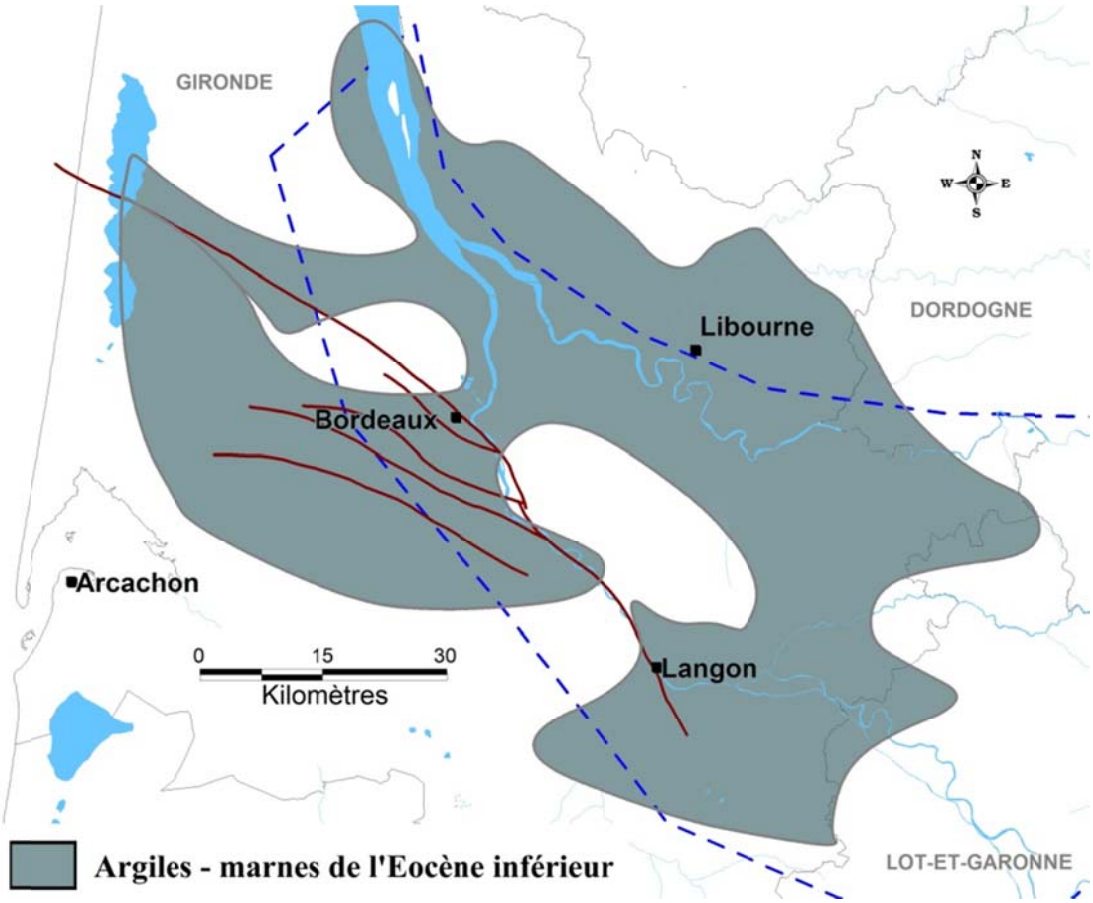


Figure IV - 27 : Carte de répartition des faciès argileux et/ou marneux de l'Eocène inférieur.

2ème étape : les formations argileuses et marneuses de l'Eocène moyen

Ces formations correspondent à un milieu de basse énergie, avec une sédimentation marneuse, avec dolomite, et aussi éventuellement précipitation d'évaporites.

Cette sédimentation peut correspondre à une sédimentation type bassin à seuil, aussi appelé lagunaire.

Les formations marneuses de cet épisode ont pu être cartographiées (Figure IV - 28), d'après la topographie de fond au toit de l'Eocène inférieur, mais aussi d'après les données lithologiques, stratigraphiques et géophysiques (gamma ray) des forages du secteur d'études de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».

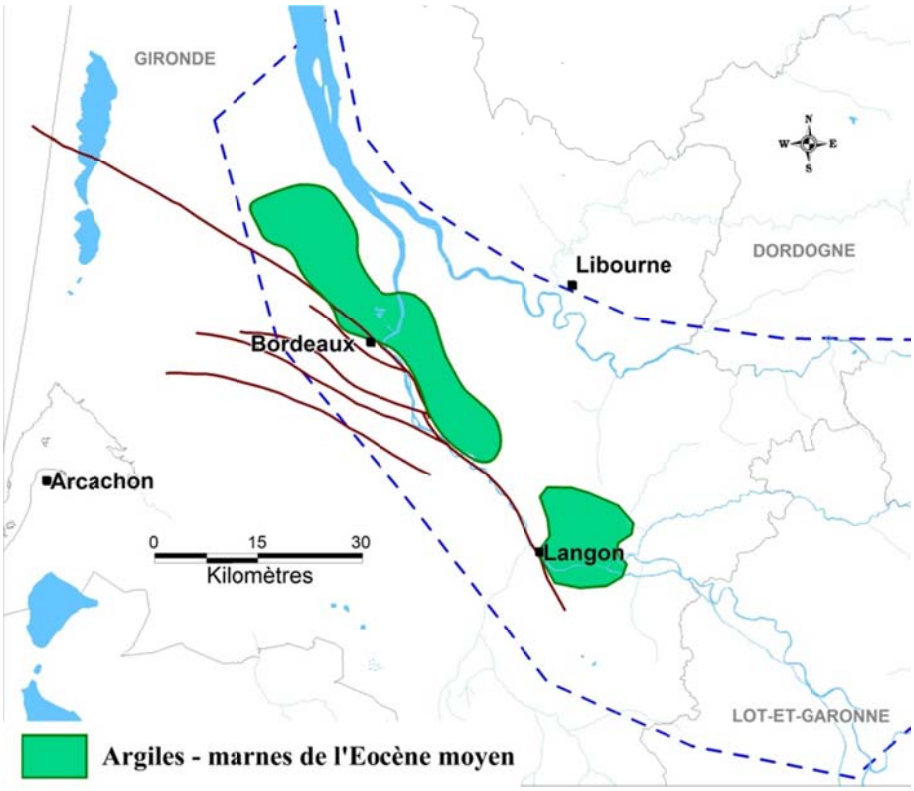


Figure IV - 28 : Carte de répartition des faciès argileux et/ou marneux de l'Eocène moyen.

Les données diagraphiques (gamma ray) disponibles, ainsi que les données lithologiques détaillées ont été étudiées pour l'ensemble des forages suivis dans le cadre de ce travail de thèse, afin d'estimer au plus juste l'extension de ce niveau marneux. Ce travail a permis de définir l'emprise de cette sédimentation lagunaire, qui a pu permettre la précipitation et à la sédimentation d'évaporites au sein même des formations éocènes du Bassin nord aquitain.

3ème étape : les formations argileuses et marneuses à un horizon proche du toit de l'Eocène moyen

Ces formations argileuses et/ou marneuses ont notamment été cartographiées (Figure IV - 29) d'après la topographie à un horizon proche du toit de l'Eocène moyen (Dubreuilh, 1987) mais aussi d'après les éléments lithologiques, stratigraphiques et géophysiques des forages du secteur d'étude.

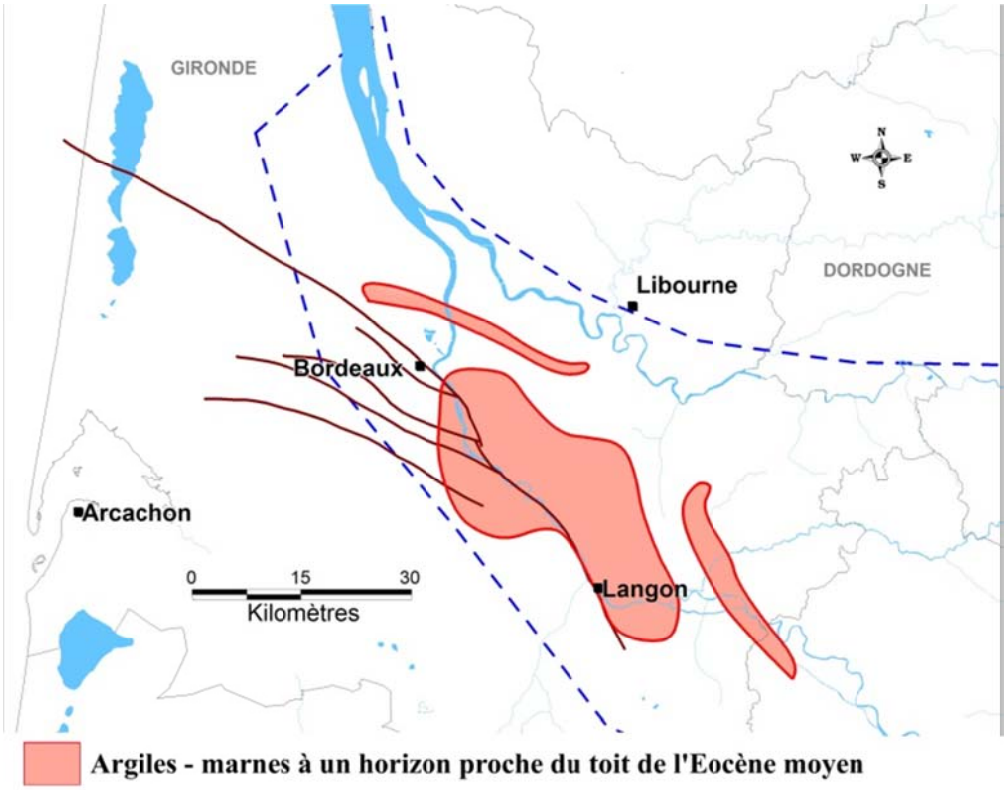


Figure IV - 29 : Carte de répartition des faciès argileux et/ou marneux à un horizon proche de l'Eocène moyen.

2. Localisations des sédimentations argileuses et marneuses de l'Eocène inférieur et moyen

Les principales étapes successives à sédimentation argileuse et/ou marneuse à l'Eocène inférieur et moyen ont été synthétisées sur la même carte de répartition (Figure IV - 30)

Les forages du secteur peuvent recouper plusieurs de ces grands niveaux à sédimentation marneuse et/ou argileuse. De plus, suivant leur équipement, ils peuvent aussi capter plusieurs de ces horizons de l'Eocène inférieur et moyen.

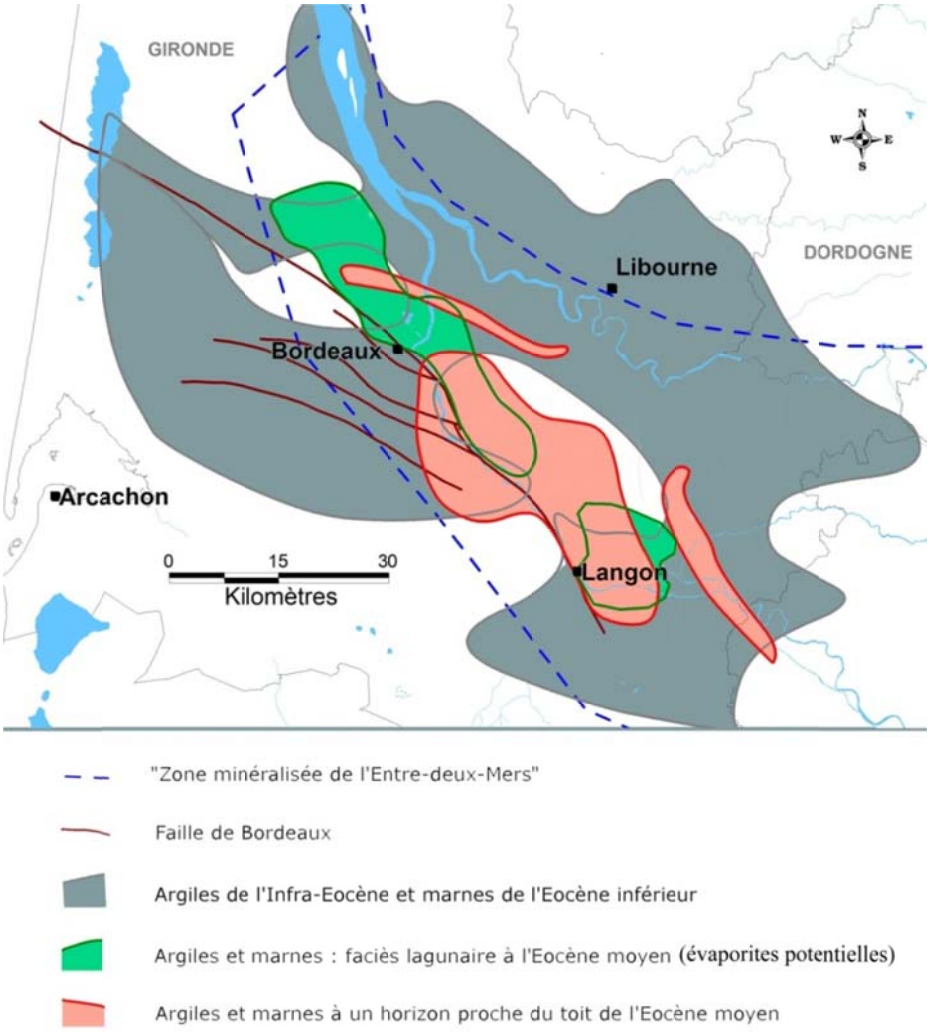


Figure IV - 30 : Répartition spatialisée schématique des horizons argileux et/ou marneux de l'Eocène inférieur et moyen du Bassin nord aquitain.

3.4. Exemples d'implantation de forage au sein du multicouche tertiaire du Bassin nord aquitain

Sur la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers », comme démontré avec l'approche litho-hydrogéologique et statistique, les forages captent souvent plusieurs horizons lithologiques différents au sein de l'Eocène inférieur et moyen. Afin d'avoir une idée de la représentation des horizons captés en fonction de la position géographique des ouvrages mais aussi des formations réellement captées, 5 forages fictifs, dont les profondeurs varient, ainsi que la position des crépines (en pointillés), sont représentés sur le schéma conceptuel du multicouche éocène du Bassin nord aquitain (Figure IV - 31). Ces forages réels sont figurés sur une coupe géologique théorique et simplifiée qui essaie d'être le plus proche possible de la réalité.

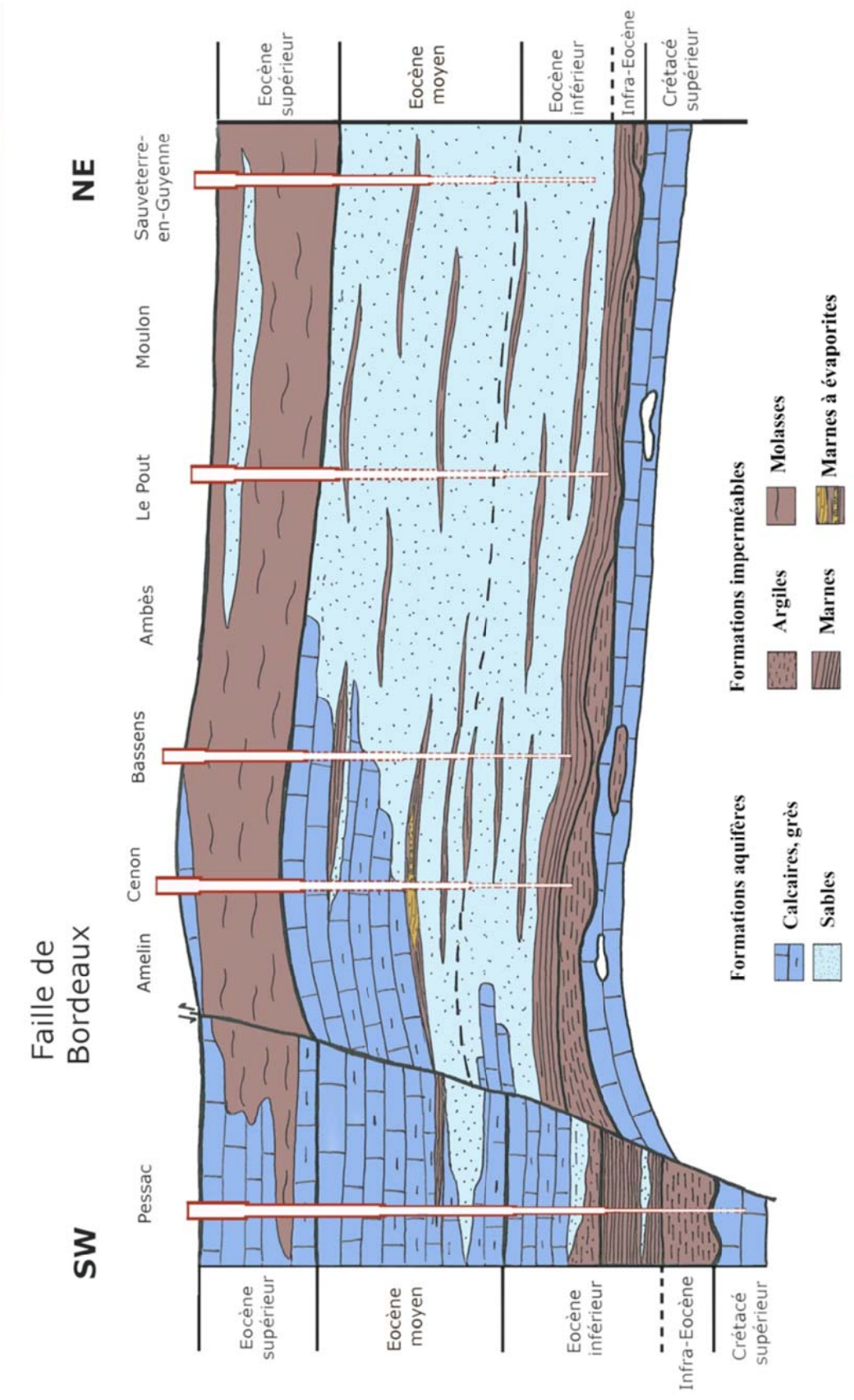


Figure IV - 31 : Exemples d'implantation de forages au sein du mille-feuille de l'Eocène du Bassin nord aquitain.

IV. 4. Localisation des fluorures

4.1. Comparaison entre les lithologies et les concentrations en fluorures dans l'eau

Des diagraphies géochimiques (Négrel et al., 2008), avec une sonde à fluorures, ont été réalisées sur des ouvrages non équipés et au repos situés dans la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ». La comparaison de ces diagraphies géochimiques et de la nature lithologique des terrains traversés apporte des indications sur la localisation de ceux contenant des concentrations en fluorures plus élevées que le fond géochimique global des aquifères tertiaires du Bassin nord aquitain. Cette méthode pourrait être améliorée en réalisant deux diagraphies successives, la première avec un forage au repos, et la deuxième en dynamique, idéalement à plusieurs débits différents de pompage, pour avoir une idée plus précise des apports en fluorures des horizons sollicités, en relation avec l'augmentation de débit. De plus, ces résultats géochimiques peuvent être améliorés par des données de diagraphies géophysiques. En effet, des données de diagraphie gamma ray par exemple permettent de recaler précisément les horizons argileux et/ou marneux dans les séquences de dépôts.

Résultats des diagraphies réalisées en fonction de la lithologie captée et de l'emplacement géographique des ouvrages

1. Dans le Bordelais, au nord de la Faille de Bordeaux

Exemple 1 : AMBES (EMZM42)

Ce forage capte les « Sables inférieurs du Bordelais » de 195 à 240 m. Juste au-dessus de ces sables, un banc marneux de 168 à 186 m n'était à priori pas capté à l'origine. Néanmoins, ce forage qui date de 1957, n'est plus utilisé depuis plusieurs années. Suite à une inspection réalisée en 2007, l'équipement du forage est le suivant :

- 0 - 165 m : tube plein,
- 165 - 196 m : tube porte crépine, espace annulaire gravillonné correspondant à l'extrados du porte-crépines,
- 196 à 241 m : crépines, espace annulaire gravillonné.

D'après les résultats des diagraphies géochimiques (Figure IV - 32), une petite arrivée d'eau, à partir de 160 m, induit une baisse du pH, mais surtout une hausse très nette des teneurs en fluorures dans l'eau de la colonne. A partir de 196 m, le pH et la conductivité électrique indiquent très clairement que l'aquifère des Sables inférieurs du Bordelais est atteint. Les

arrivées d'eau plus importantes et moins chargées en fluorures ramènent les concentrations en fluorures enregistrées par la sonde à 0.5 mg/l.

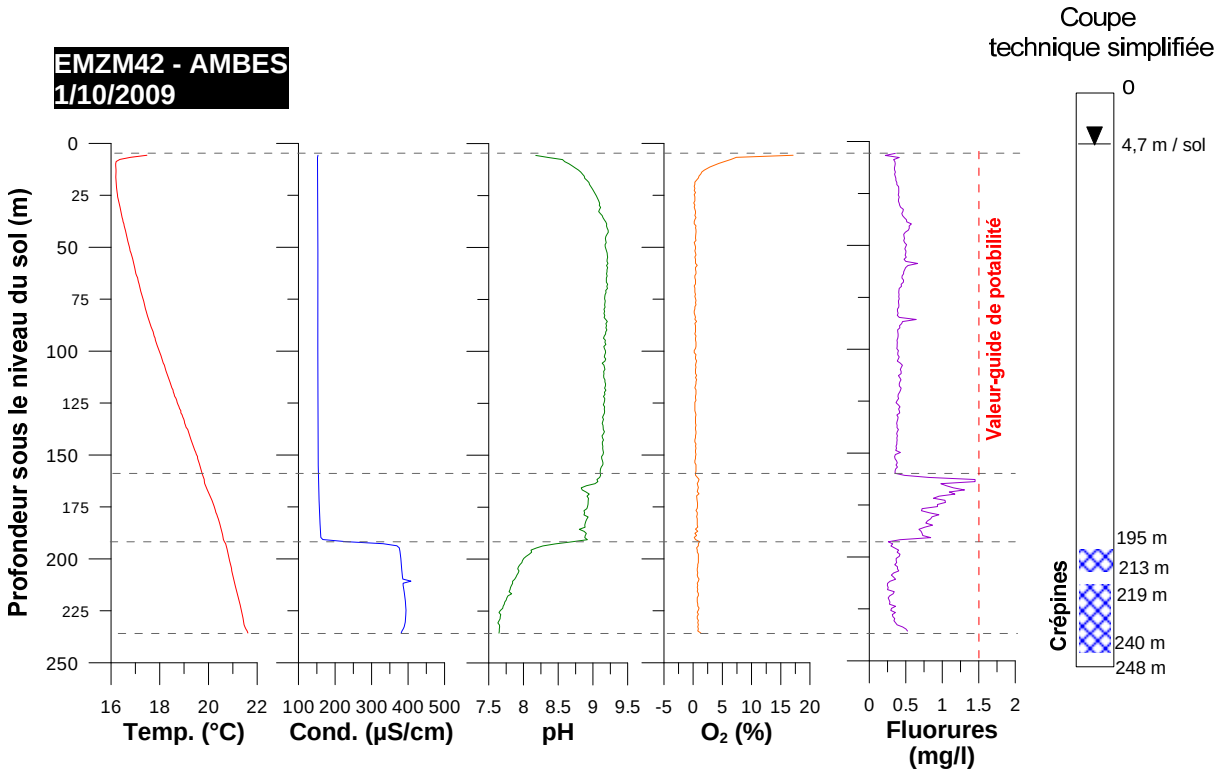


Figure IV - 32 : Diagraphie géochimique, secteur du Bordelais, au nord de la Faille de Bordeaux, forage d'Ambès, EMZM42.

Exemple 2 : Cenon – Loret

Le forage de Cenon - Loret est situé dans le secteur du Bordelais, au nord de la faille de Bordeaux. La localisation de ce forage, à la transition Eocène inférieur - Eocène moyen, correspond à une zone haute, où une vaste lentille marneuse dolomitique à tendance évaporitique a pu sédimenter. Ce forage capte normalement les Sables inférieurs du Bordelais, de l'Eocène inférieur, de 291 à 352 m. Ces sables ont constitués à 291 m de sables et graviers à argiles à Nummulites puis à partir de 300 m de sables quartzeux.

Une diagraphie géochimique a pu être réalisée dans ce forage, car il a été déséquipé pour des travaux de réhabilitation dus à une perforation sur la colonne de l'ouvrage. La diagraphie géochimique a permis de mettre effectivement en évidence la perforation dans le tube plein, à 152 m, en face de l'Eocène moyen, plus précisément en face d'un horizon correspondant à des marnes grises au sein du calcaire marneux de l'Eocène moyen.

La description lithologique détaillée de l'Eocène inférieur du forage indique qu'un banc d'argiles sableuses grises se trouve de 299 à 300 m au sein des Sables inférieurs du Bordelais.

A 152 m, les concentrations en fluorures sont inférieures à 1 mg/l, alors qu'en face des crépines, donc des Sables inférieurs du Bordelais, les concentrations en fluorures sont supérieures ou égales à 1.5 mg/l.

La diagraphie géochimique (Figure IV - 33), réalisée au repos dans cet ouvrage, identifie donc ici temporairement deux horizons distincts :

- un banc marneux au sein de la formation de Blaye, constitué ici de calcaires marneux, de l'Eocène moyen,
- un niveau nettement marneux dans les sables inférieurs du Bordelais de l'Eocène inférieur.

Les résultats de la conductivité électrique, du pH et de la température, indiquent clairement que l'arrivée d'eau à 152 m est minéralisée avec une conductivité proche de 1200 µS/cm. Les concentrations en fluorures de cet horizon sont de 1 mg/l. Cet horizon parait principalement sulfaté (cf. conductivité électrique mesurée) et conforme à la valeur guide de potabilité pour les fluorures.

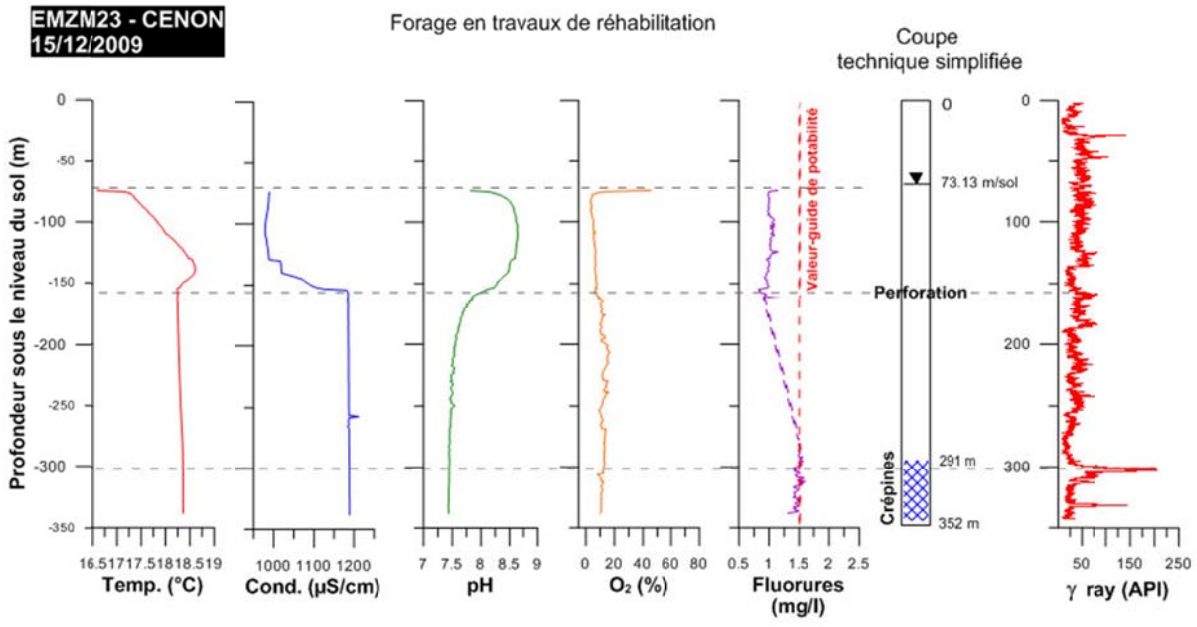


Figure IV - 33 : Diagraphie géochimique, secteur du Bordelais, au nord-est de la faille de Bordeaux, forage de Cenon, EMZM23.

Alors que dans les Sable inférieurs du Bordelais, à partir de 291 m, la contribution de ces arrivées d'eau vis-à-vis de la conductivité n'est pas visible, seule la contribution en fluorures est nettement visible avec des teneurs qui augmentent jusqu'à 1.5 mg/l. De 153 à 290 m, on enregistre un mélange au sein de la colonne entre les deux arrivées d'eau.

En fonctionnement normal, sans perforation, l'eau prélevée par pompage dans ce forage a une conductivité de 1200 µS/cm, pour une concentration en sulfates de 325 mg/l et une teneur en

fluorures supérieure ou égale à 2 mg/l. Il semblerait donc que les 2 horizons marneux captés temporairement sur ce forage n'aient pas la même contribution pour les teneurs en fluorures. La concentration en fluorures provenant des Sables inférieurs du Bordelais de l'Eocène inférieur semble ici plus importante que celle qui provient de marnes au sein des calcaires de l'Eocène moyen.

2. Dans le secteur de Langon, au nord-est de la Faille de Bordeaux

Exemple 3 : Toulenne

Le forage de Toulenne réalisé pendant la seconde guerre mondiale, capte la base des Sables inférieurs du Bordelais. Le secteur de Langon, à l'Eocène inférieur, est une dépression dans laquelle la sédimentation argileuse et marneuse est importante.

Il n'y a pas eu de diagraphie caméra réalisée dans cet ouvrage de petit diamètre. La coupe technique est incertaine.

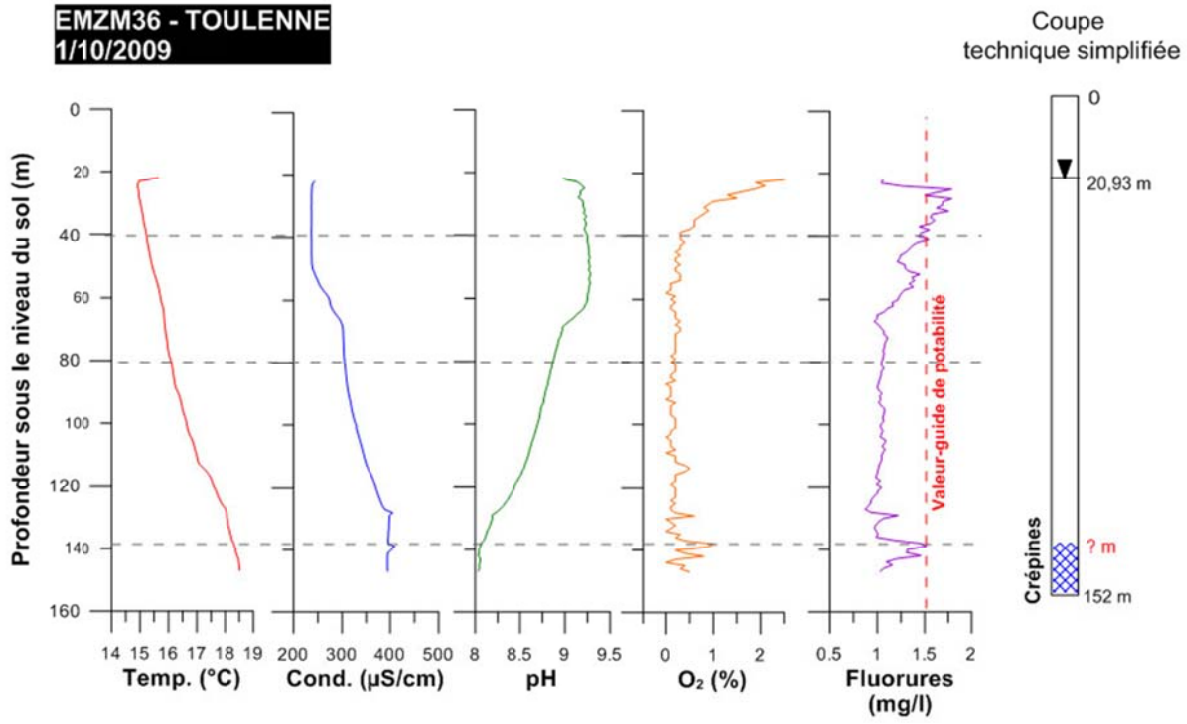


Figure IV - 34 : Diagraphie géochimique, secteur de Langon, forage de Toulenne, EMZM36.

Néanmoins, d'après les résultats des diagraphies géochimiques (Figure IV - 34) et en comparaison avec le log lithologique du forage de Langon, les premières arrivées d'eau sont localisées à partir de 130 m, dans les « Sables inférieurs du Bordelais », la concentration en fluorures ne dépasse pas les 1.5 mg/l (en moyenne 1 mg/l), puis à partir de 140 m l'ouvrage atteint l'Eocène inférieur basal et les concentrations en fluorures enregistrées augmentent (1.5 mg/l).

Les concentrations les plus fortes en fluorures dans l'eau de la colonne d'eau correspondent aux profondeurs situées au droit des argiles de l'Eocène inférieur basal.

3. Dans le secteur de Libourne, au cœur de la dépression de l'Eocène de l'Entre-Deux-Mers

Exemple 4 : EMZM27 - Libourne

Ce forage, réalisé en 1924, n'est plus équipé et n'est plus capté de nos jours. Il sert uniquement pour le suivi piézométrique. Il recoupe, à partir de 147 m, l'Eocène moyen, avec de 147 à 162 m des calcaires gris fossilifères avec sable grisâtre, puis de 162 à 182 m des argiles sableuses grises, légèrement verdâtres finement micacées et enfin de 182 à 190 des sables argileux micacés, fossilifères et ferrugineux.

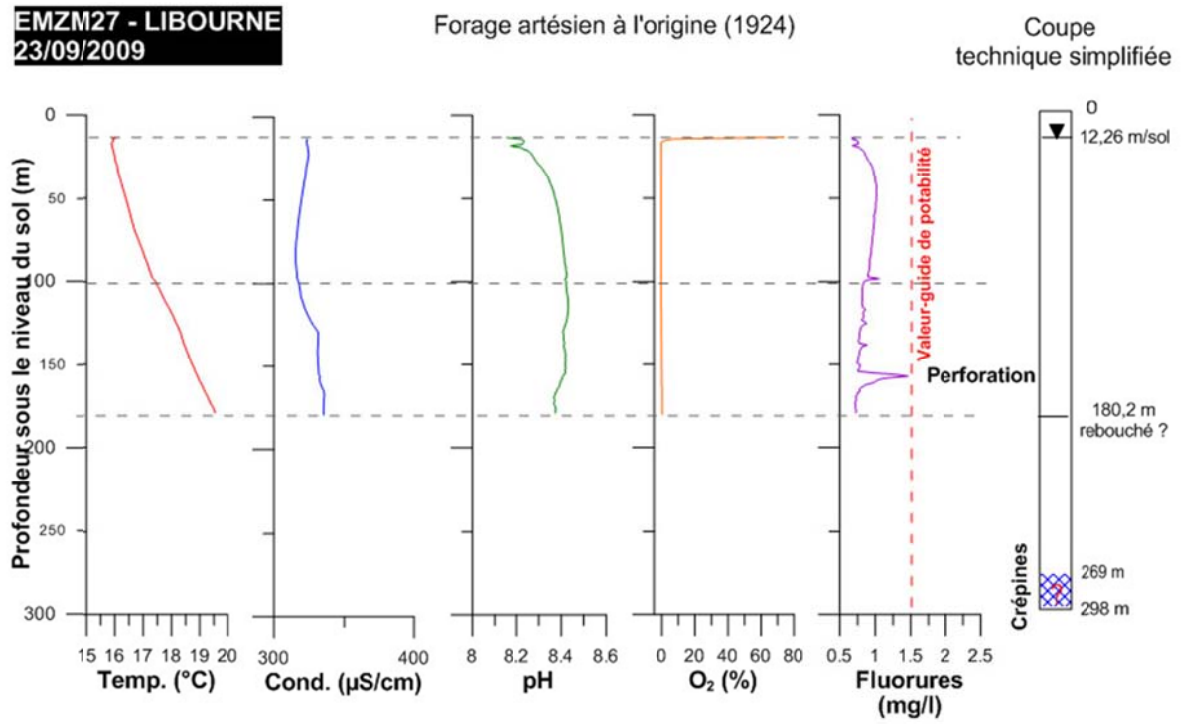


Figure IV - 35 : Diagraphie géochimique, secteur de Libournais, forage de Libourne, EMZM27.

D'après les résultats de la diagraphie géochimique (Figure IV - 35), un pic des teneurs en fluorures, à 162 m, indique une arrivée d'eau plus fluorée. Cette arrivée semble coïncider avec une perforation du tubage acier, au niveau d'un horizon correspondant aux argiles sableuses grises finement micacées. Puis, les arrivées de fond, à 180 m, ont une concentration en fluorures inférieure à 1 mg/l (valeur de la sonde). L'eau prélevée à 180 m a une teneur en fluorures de 0.6 mg/l pour une concentration en sulfates de 14 mg/l et une conductivité électrique de 350 µS/cm.

Cette diagraphie indique qu'un horizon argileux finement micacé au contact de calcaires et de sables de l'Eocène moyen peut produire des eaux un peu plus fluorées que le fond géochimique local.

4. Dans le secteur du Bas-Médoc

Le forage de Soussans (EMZM33), réalisé dans les calcaires de la formation de Blaye de l'Eocène moyen, a pour vocation le suivi piézométrique de l'Eocène.

Il capte globalement les formations calcaires de 31 à 51 m. Un tube plein a été posé de 45 à 49 m de façon à isoler un horizon marneux au sein de ces calcaires.

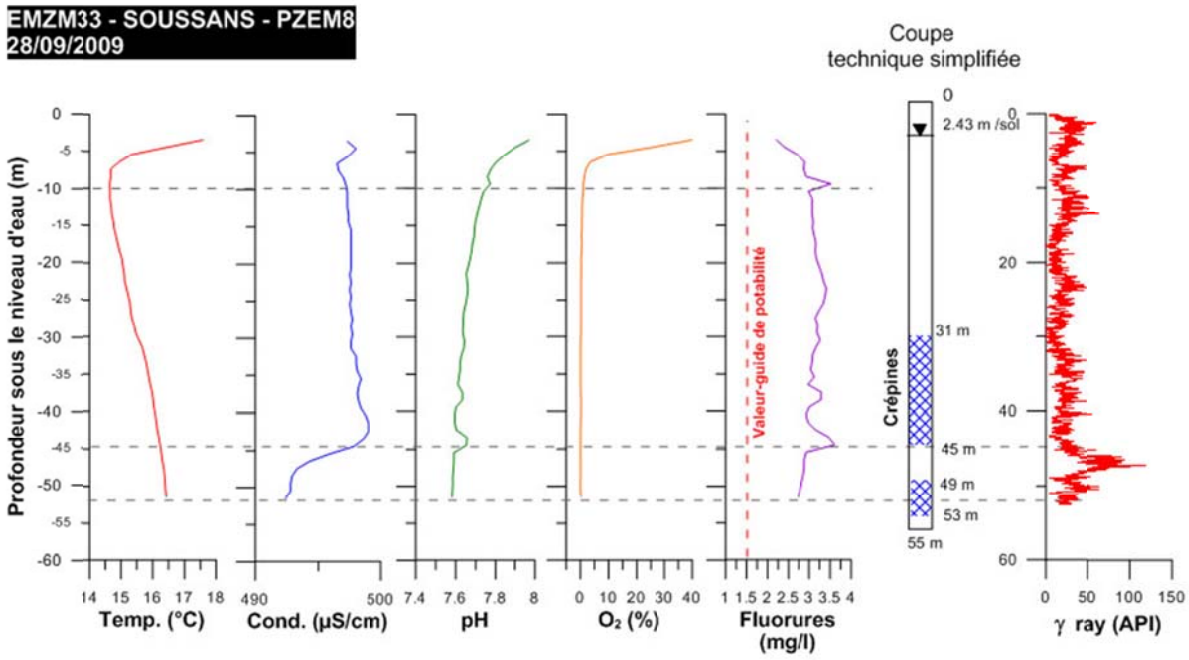


Figure IV - 36 : Diagraphie géochimique, secteur du Bas-Médoc, forage de Soussans (EMZM33).

Néanmoins, dans le détail cette formation des Calcaires de Blaye, est certes formée par des calcaires de 31 à 55 m, mais aussi par des passées sableuses et argileuses ou marneuses : de 33 à 34 m des sables grossiers argileux, de 34 à 35 m des marnes silteuses, de 35 à 36 m des sables grossiers argileux et aussi de 45 à 48 m de marnes grises plus ou moins silteuses. En comparant cette lithologie avec les résultats de la diagraphie géochimique (Figure IV - 36), nous pouvons constater que ces bancs sablo-marneux et argileux au sein des calcaires correspondent à des pics des concentrations en fluorures dans la diagraphie. Les teneurs en fluorures données par la sonde de diagraphie sont largement au-dessus de la valeur-guide de potabilité pour les fluorures (valeur à 1.5 mg/l, indiquée en pointillée rouge sur le graphe [F^-]

vs. profondeur de la Figure IV - 36). Le prélèvement d'eau réalisé en sollicitant l'ensemble des arrivées d'eau de l'ouvrage, après avoir renouvelé plusieurs fois le volume d'eau du puits, donne une teneur en fluorures de 1.9 mg/l.

Dans le Médoc, au sein de la formation de Blaye de l'Eocène moyen, les teneurs importantes en fluorures correspondent donc à des horizons sablo-argileux et marneux au sein des calcaires.

4.2. Distribution verticale des fluorures

L'ensemble des diagraphies géochimiques permet de conclure que les teneurs les plus fortes en fluorures sont observés au contact d'horizons argileux et/ou marneux au sein des formations de l'Eocène.

De plus, les analyses en DRX sur les échantillons de cuttings de forages situées dans la « zone minéralisée » (§ III.2.2) ont validé la localisation de la fluorine au sein des marnes et argiles du toit du Crétacé supérieur à l'Eocène supérieur :

- du toit du Crétacé supérieur (Campanien) et de la base de l'Eocène inférieur,
- dans les argiles de l'Eocène inférieur,
- dans des bancs marneux de l'Eocène moyen,
- dans les *Argiles à Paléothérium* de l'Eocène supérieur et à la base des Molasses du Fronsadais.

Le fluor au sein de ces formations peu perméables peut être sous forme dissoute dans l'eau porale, mais aussi sous forme minérale, plus précisément sous forme de fluorine. Les éléments de connaissance actuels ne permettent pas d'expliquer avec précision si la fluorine est néoformée dans ces argiles, notamment par exemple pour les argiles de l'Eocène inférieur, provenant des formations latéritisées de l'auréole sédimentaire du Massif Central, ou si la fluorine a pu être conservée durant le transport sous forme solide, notamment pour les formations de l'Eocène moyen à supérieur. Des études minéralogiques complémentaires sur des carottes seraient nécessaires afin d'expliquer avec exactitude cette minéralisation au sein de ces formations peu perméables.

Afin de comprendre les teneurs en fluorures analysées dans les eaux prélevées pour la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers », il faut prendre en compte, en plus des natures lithologiques réellement captées, les pourcentages de répartition des flux au sein de la colonne du forage, et ceci pour chaque ouvrage. Cet aspect sera traité dans le chapitre V.

IV. 5. Distribution spatialisée des sulfates et des fluorures au sein du multicouche nord aquitain

5.1. Distribution des concentrations en fluorures pour les eaux prélevées en fonction de la paléogéographie

Pour le Crétacé supérieur et l'Eocène inférieur

Parmi l'ensemble des catégories de l'approche litho-hydrogéologique, ne sont ici prises en compte que les catégories captant des horizons de l'Eocène inférieur et/ou du Crétacé supérieur. De plus, les eaux prélevées provenant de ces forages sont classées en fonction de leur concentration en fluorures.

Une double analyse thématique (SIG) permet d'indiquer la catégorie litho-hydrogéologique et la teneur en fluorures pour les eaux prélevées du secteur d'étude (Figure IV - 37).

Les catégories litho-hydrogéologiques ont été classées en 4 groupes pour une question de lisibilité. Le premier groupe constitué des catégories 7 et 8 correspond aux formations de l'Eocène inférieur à moyen pour lesquelles la concentration en fluorures est comprises entre 1 et 2.5 mg/l (catégories 7 et 8), puis sont individualisées la catégorie 9 et la catégorie 10 qui correspondent aux fortes valeurs en fluorures dans les eaux prélevées, qui captent l'Eocène inférieur et/ou le toit du Crétacé supérieur, la dernière catégorie est la n°11, qui capte le Crétacé supérieur (Turonien-Santonien), avec de faibles teneurs en fluorures.

Cette double analyse thématique est mise en relation avec la paléogéographie de l'Eocène inférieur basal, avec notamment les épaisseurs des formations argileuses de l'Eocène inférieur basal, ainsi que la topographie de fond d'alors et la faille de Bordeaux.

La répartition spatiale des concentrations en fluorures en fonction des horizons lithologiques captés met tout d'abord en évidence l'emplacement des forages captant l'Eocène inférieur et/ou le toit du Crétacé supérieur, à savoir les catégories 9 et 10. Sur les 3 forages à fortes concentrations, 2 sont au sud-ouest de la faille de Bordeaux où les argiles de l'Eocène inférieur basal et les marnes de l'Eocène inférieur sont plus épaisses, et le dernier se situe dans le Bordelais au centre de la dépression à l'Eocène inférieur au nord de la faille de Bordeaux, où les dépôts dans ce secteur sont les plus épais.

Les concentrations en fluorures, de 1 à 2.5 mg/l, sont observées pour les forages des catégories 7, 8 situés dans la dépression du Bordelais et sur les zones hautes à l'Eocène

inférieur basal. Ces forages captent les formations argileuses de l'Eocène inférieur basal et les marnes et/ou argiles de l'Eocène inférieur à moyen.
Les forages de la catégorie 11, en limite est de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » captant les formations du Turonien-Santonien ont des eaux prélevées en dessous de la limite de potabilité (1.5 mg/l).

Pour l'Eocène moyen

Ne sont représentées maintenant que les catégories de l'approche litho-hydrogéologique captant effectivement l'Eocène moyen, à savoir les catégories 5, 6, 7 et 8. Ces catégories sont mises en parallèle avec les concentrations en fluorures des eaux prélevées et la topographie de fond au début de l'Eocène moyen (Figure IV - 38).
La répartition des teneurs en fluorures des eaux prélevées pour ces catégories indiquent que les teneurs les plus fortes se rencontrent dans le secteur du Bordelais, du Bas-Médoc, du Langonnais et autour de Créon-Haux. Ces zones correspondent à la présence d'un niveau marno-argileux dans l'Eocène moyen. Cette sédimentation marno-argileuse à l'Eocène moyen a eu lieu dans un contexte de faible énergie. Les concentrations en fluorures dans les eaux prélevées n'excèdent pas les 2.5 mg/l.
Dans le détail, pour le secteur du Bordelais (Figure IV - 39), les concentrations maximales en fluorures correspondent aux zones décrites précédemment comme des zones à faible énergie où a pu avoir lieu une sédimentation de type lagunaire, avec dépôts de faciès marneux, à tendance dolomitique et évaporitique.

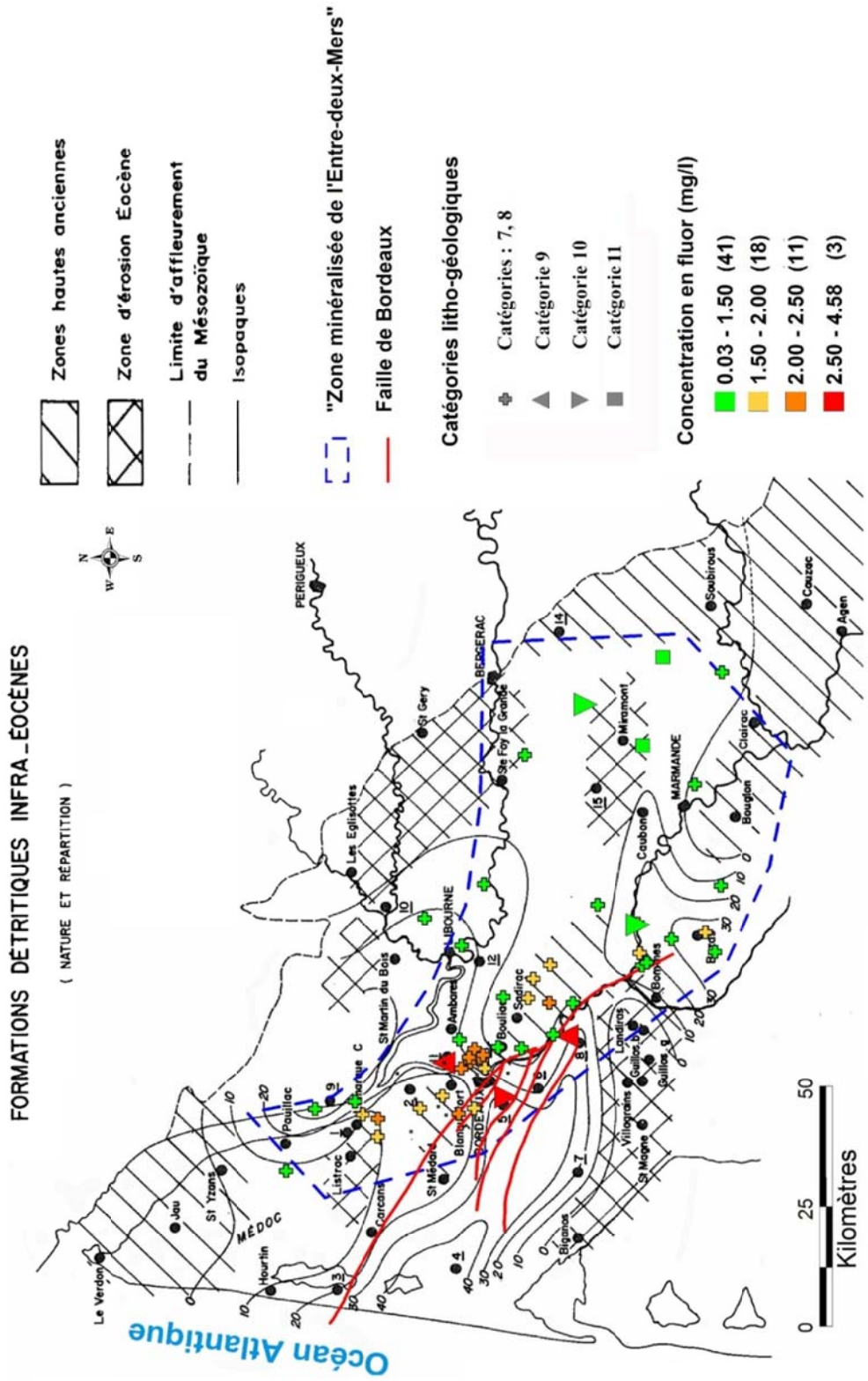


Figure IV - 37 : Les formations détritiques de l'Eocène inférieur basal, nature et répartition (modifié d'après Klingebiel, 1962) ; corrélation entre les catégories litho-hydrogéologiques et les teneurs en fluorures pour les eaux prélevées de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».

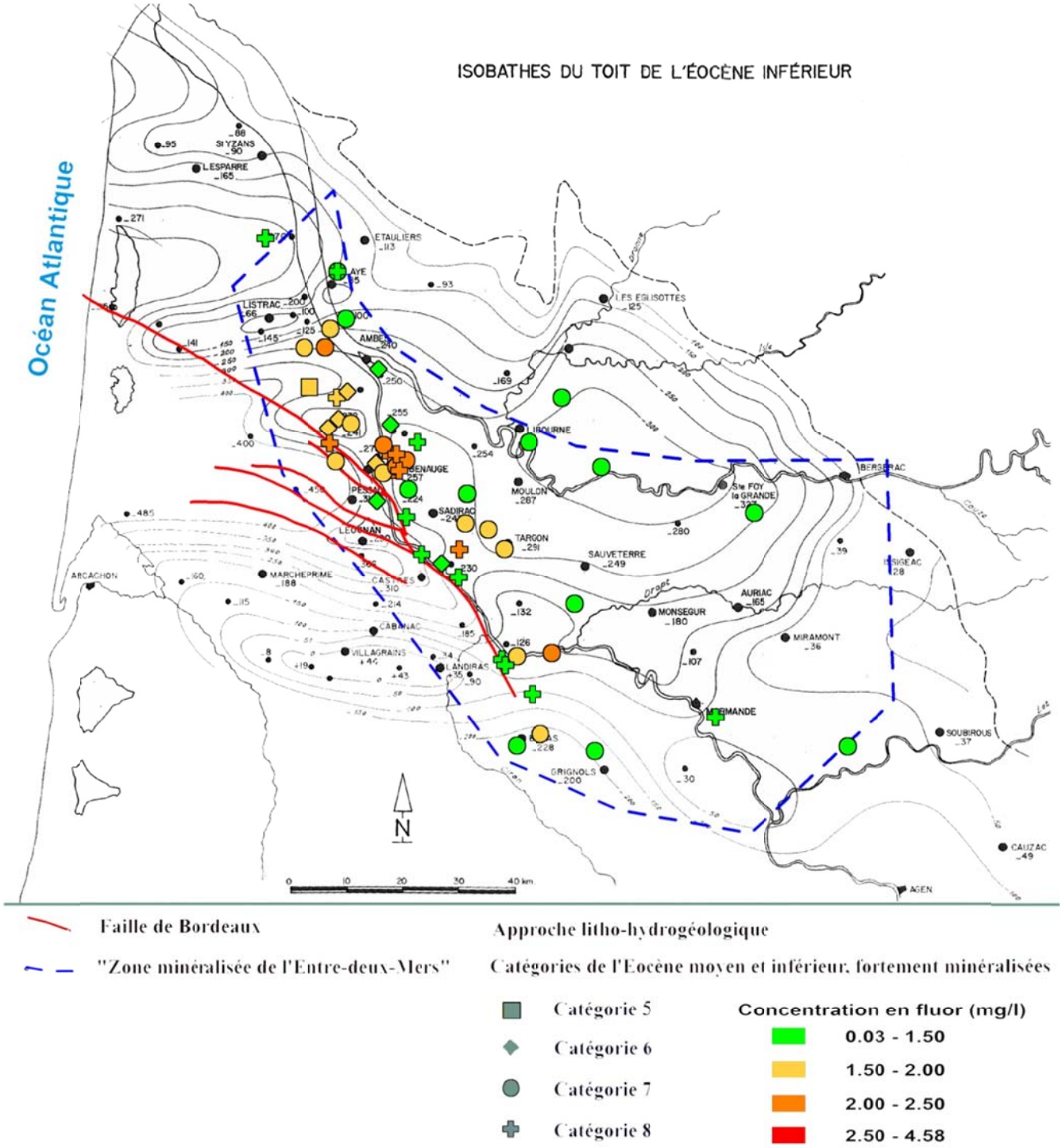


Figure IV - 38 : Carte en isobathes du Bassin nord aquitain au toit de l'Eocène inférieur, points de prélèvements correspondant aux catégories 5, 6, 7 et 8 de l'approche litho-hydrogéologique, concentration en fluorures des eaux prélevées.

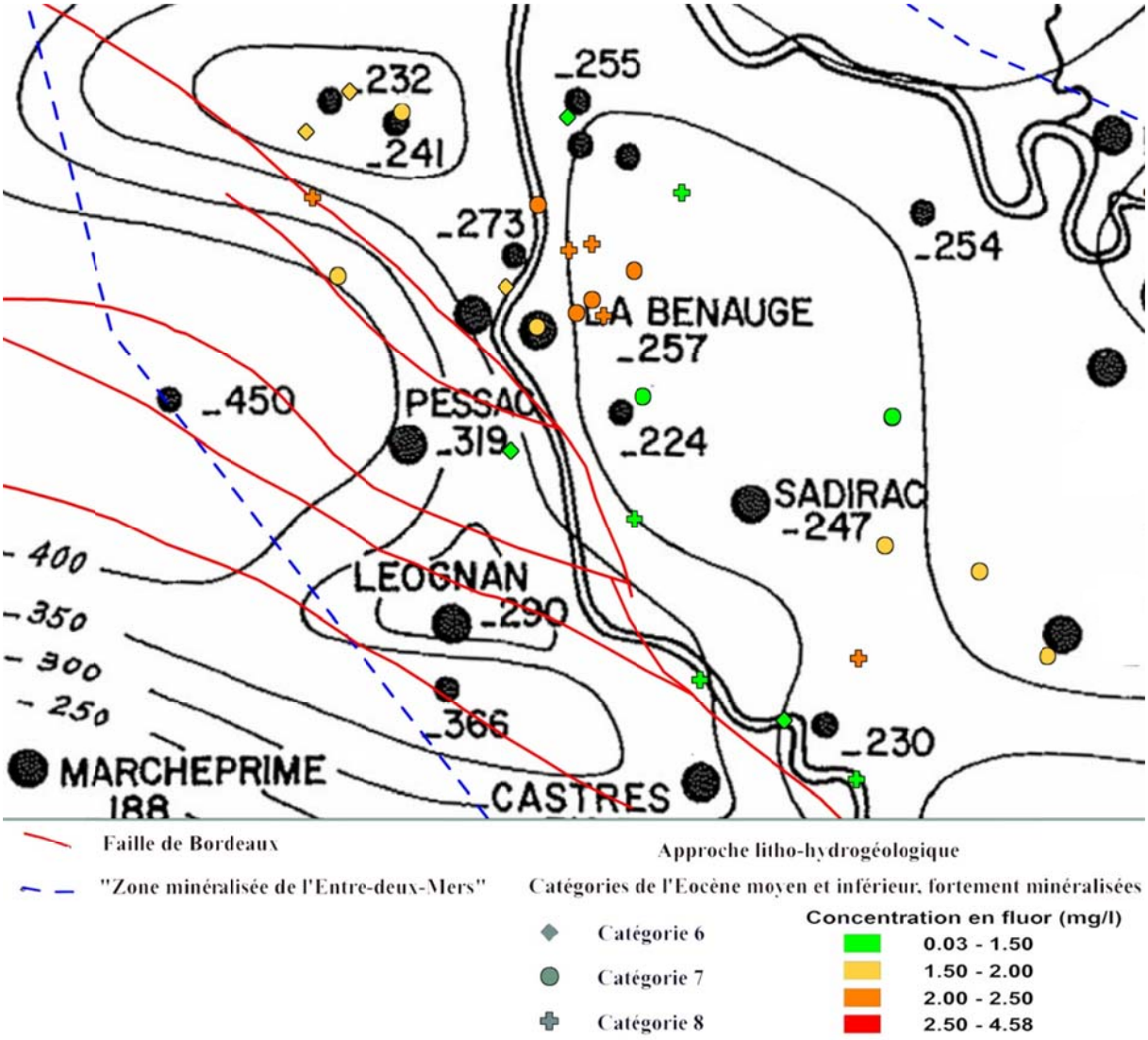


Figure IV - 39 : Zoom sur le secteur du Bordelais, carte en isobathes du Bassin nord aquitain au toit de l'Eocène inférieur, points de prélèvements correspondant aux catégories 6, 7 et 8 de l'approche litho-hydrogéologique, concentration en fluorures des eaux prélevées.

5.2. Distribution des concentrations en sulfates pour les eaux prélevées en fonction de la paléogéographie

D'après les conclusions de l'approche litho-hydrogéologique, les concentrations les plus fortes en sulfates dans les eaux prélevées correspondent aux horizons captés de l'Eocène inférieur à moyen.

Un travail de mise en relation entre les catégories hydro-lithologiques captant l'Eocène inférieur à moyen, à savoir les catégories 5, 6, 7 et 8, les concentrations en sulfates dans les eaux prélevées et la topographie de fond de l'Eocène moyen a été réalisé (Figure IV - 40).

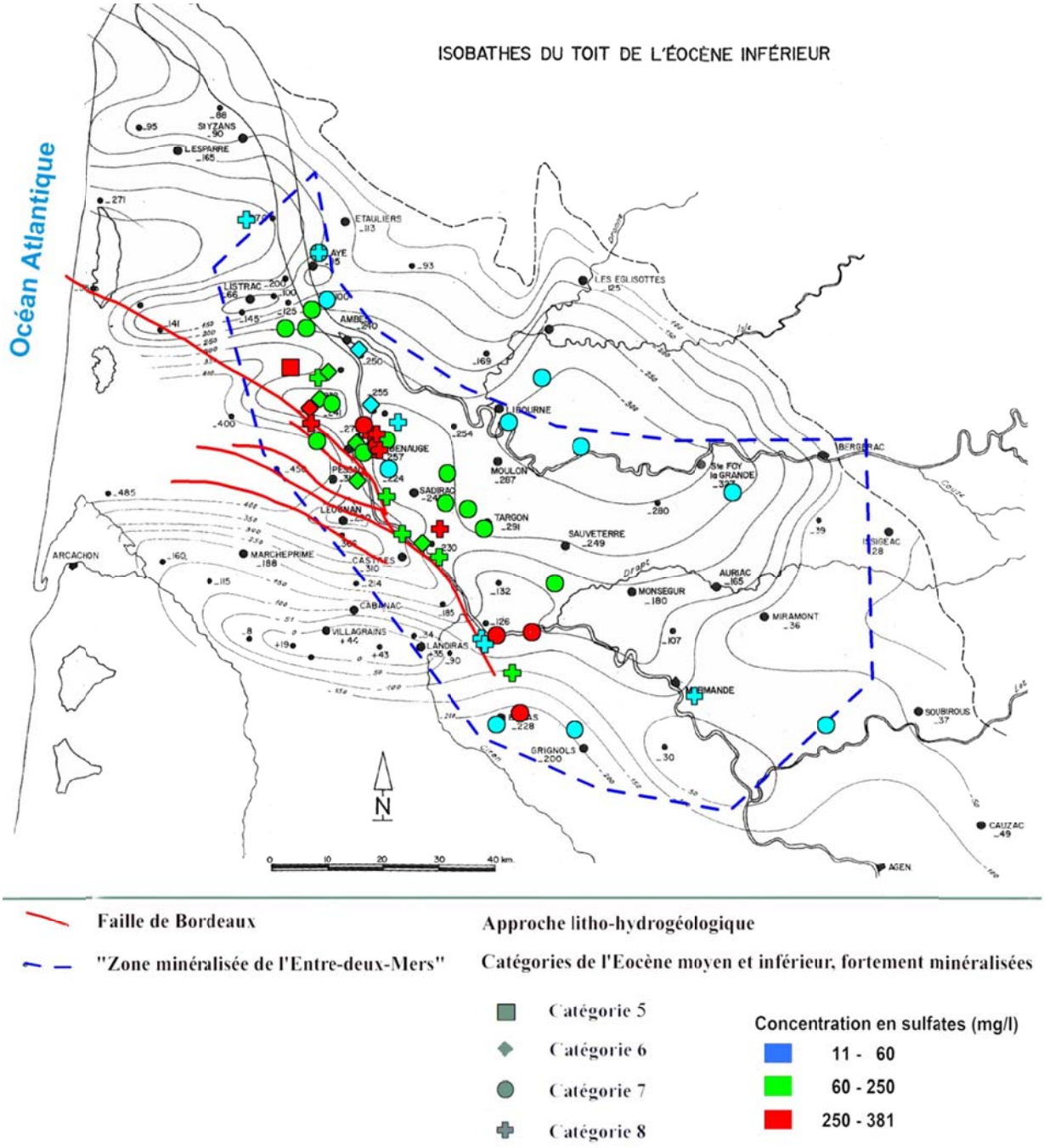


Figure IV - 40 : Carte en isobathes du nord du Bassin aquitain au toit de l'Eocène inférieur, points de prélèvements correspondant aux catégories 5, 6, 7 et 8 de l'approche litho-hydrogéologique, concentration en sulfates des eaux prélevées.

La faille de Bordeaux jouant aussi un rôle important lors de la sédimentation de l'Eocène est aussi indiquée.

Les concentrations les plus élevées en sulfates correspondent à 3 secteurs distincts : le Bas-Médoc, le Bordelais et le Langonnais. Ces secteurs se situent tous les 3 au nord-est de la faille de Bordeaux, tout en restant à proximité de celle-ci. Le forage de Bazas, au sud de la zone

d'étude, dont l'eau est fortement minéralisée, parait se positionner dans la continuité de la faille de Bordeaux.

Tous ces forages, dont l'eau est fortement concentrée en sulfates (> 250 mg/l), recoupent et captent des formations argileuses et/ou marneuses de l'Eocène moyen. Cette sédimentation particulière, correspondant à un faciès lagunaire avec dépôts de marnes dolomitiques et d'évaporites, qui a pu avoir lieu dans un contexte de faible énergie au nord-est de la Faille de Bordeaux, explique la répartition actuelle de la minéralisation des eaux des forages captant cette formation spécifique.

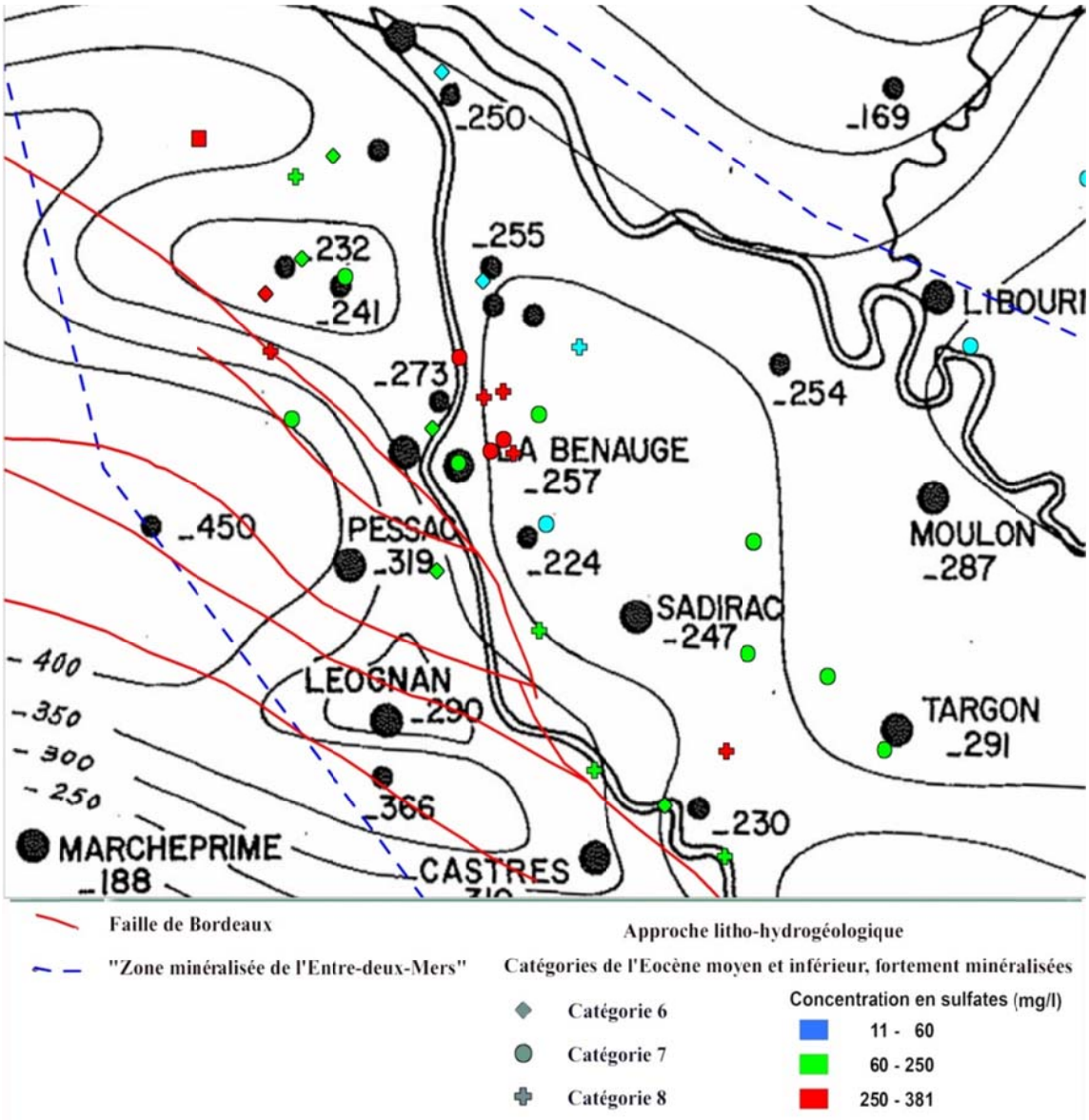


Figure IV - 41 : Zoom sur le secteur du Bordelais, carte en isobathes du Bassin nord aquitain au toit de l'Eocène inférieur, points de prélèvements correspondant aux catégories 6, 7 et 8 de l'approche litho-hydrogéologique, concentration en sulfates des eaux prélevées.

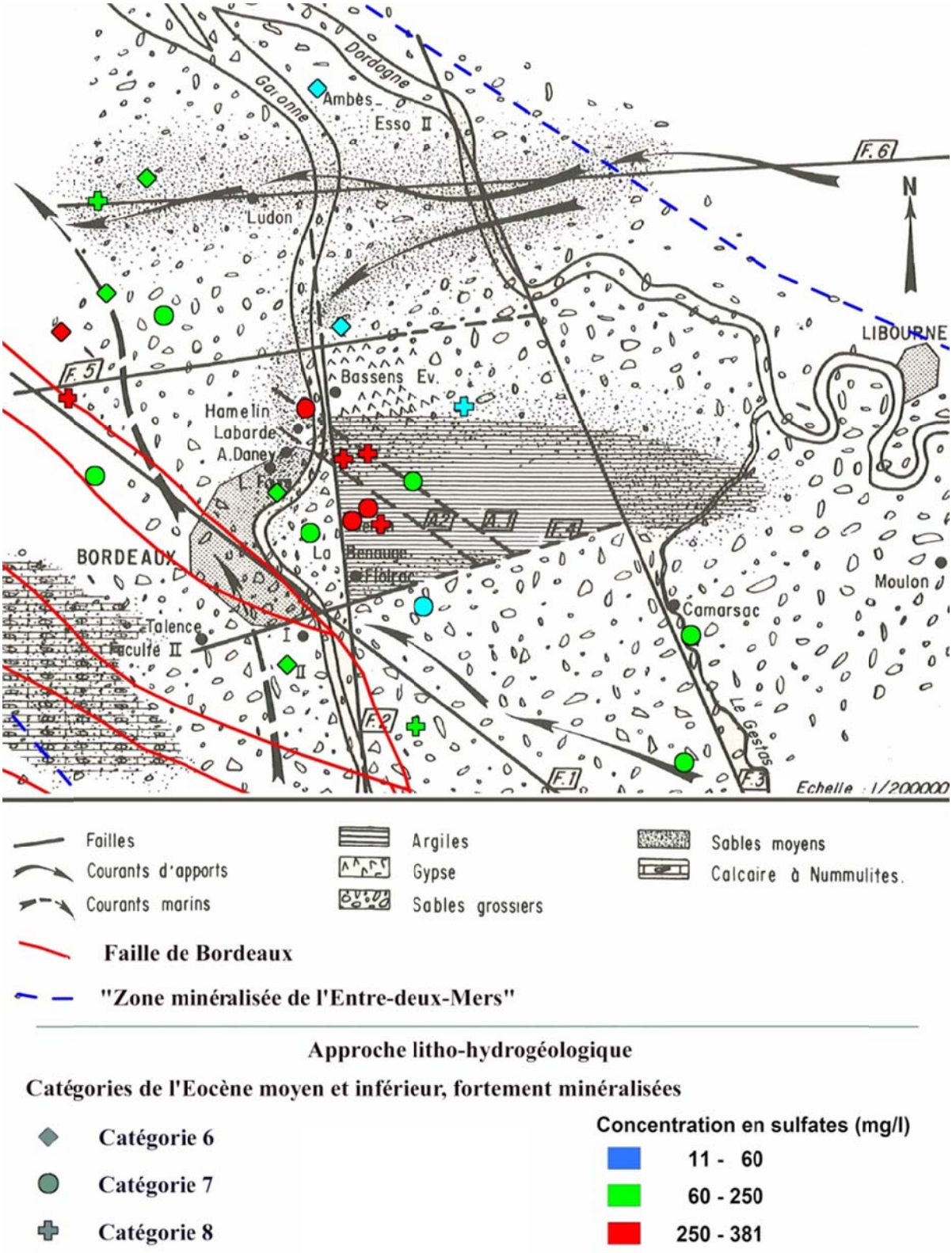


Figure IV - 42 : Schéma paléogéographique des « Sables inférieurs du Bordelais » dans le Bordelais, à l'Eocène inférieur et moyen (modifié d'après Klingebiel et Lalanne de Haut, 1962), analyse thématique pour les forages captant l'Eocène moyen en fonction de la catégorie litho-hydrogéologique et de la concentration en sulfates des eaux prélevées.

Pour le Bordelais, les concentrations des eaux prélevées pour les forages des catégories 6, 7 et 8 (Figure IV - 41) mettent bien en évidence les secteurs où les forages captent ces horizons à faciès lagunaire à évaporites (gypse).
Ces dépôts lagunaires, marneux, déjà mis en évidence pour le secteur du Bordelais par Klingebiel et al. (1962), au sein des Sables inférieurs du Bordelais de l'Eocène inférieur à moyen (Figure IV - 42), coïncident avec les concentrations élevées en sulfates pour les forages captant aujourd'hui précisément ces formations.

IV. 6. Conclusions majeures

Approche statistique et litho-hydrogéologique

Le travail de comparaison entre l'approche litho-hydrogéologique et la répartition spatiale a permis de mettre en évidence des répartitions verticales et latérales différentes pour les concentrations en fluorures et les concentrations en sulfates. Ces répartitions différentes sont dues aux horizons lithologiques captés, mais aussi dues au positionnement géographique des forages au sein de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ». Les concentrations les plus fortes en sulfates correspondent à des eaux captées en face d'horizons de l'Eocène inférieur à moyen, alors que les concentrations en fluorures sont plus élevées pour les horizons de l'Eocène inférieur et du toit du Crétacé supérieur.

L'évolution paléogéographique et la sédimentation du Bassin nord aquitain à l'Eocène

La compréhension des différentes étapes de l'évolution paléogéographique, influencée par la tectonique, explique les différentes sédimentations observées dans le Bassin nord aquitain au cours de l'Eocène et permet ainsi de mieux comprendre la distribution spatialisée des divers dépôts argileux et/ou marneux.
Les apports terrigènes continentaux en provenance du Massif Central et de son auréole sédimentaire sont importants au cours de l'Eocène. Pour la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers », ces dépôts détritiques constituent des épaisseurs importantes des formations éocènes.
De plus, les influences marines et continentales, avec les mouvements d'ingression, de transgression et de régression sont variées à la fois dans le temps et dans l'espace. Les variations latérales et verticales de faciès sont nombreuses notamment au sein des formations de l'Eocène inférieur à moyen.

Modèle conceptuel des formations de l'Eocène du Bassin nord aquitain et de leur mise en place

Un modèle conceptuel de ce multicouche nord aquitain a pu être réalisé, à la fois pour donner une représentation simplifiée mais réaliste des formations de l'Eocène actuellement, mais aussi pour mieux comprendre leur mise en place, pour le secteur de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers », avec le rôle joué par la faille de Bordeaux.

Ce travail permet aussi de mieux comprendre l'importance de l'implantation des forages au sein de ce multicouche, mais aussi surtout leur équipement technique, à savoir la position des crépines en fonction des horizons lithologiques et stratigraphiques captés.

Localisation plus précise des niveaux riches en fluorures

Le travail de comparaison entre les données géochimiques obtenues par diagraphies géochimiques et prélèvements, les données lithologiques et stratigraphiques ainsi que les données de diagraphies géophysiques a permis de mettre en évidence pour les forages de la zone d'étude, une corrélation entre des teneurs plus élevés en fluorures et des horizons argileux et/ou marneux, que ce soit à la base de l'Eocène inférieur, mais aussi au sein de l'aquifère des Sables inférieurs du Bordelais ou des Calcaires de Blaye.

Application concrète aux forages captant l'Eocène dans le secteur de l'Entre-Deux-Mers

Cette étude détaillée de la sédimentologie et de la lithologie des formations Eocène du Bassin nord aquitain permet donc de comprendre la distribution spatialisée des niveaux à sulfates et/ou à fluorures au sein des formations de l'Eocène inférieur à moyen.

Le positionnement des forages dans la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers », leur profondeur, leur coupe technique spécifique (emplacement des crépines) conditionnent la chimie des eaux souterraines captées.

De plus, suivant l'emplacement des crépines, le nombre d'horizons distincts captés, l'eau prélevée par pompage dans ces ouvrages résulte d'un mélange au sein de l'ouvrage des eaux provenant de ces différents horizons dont les débits de production diffèrent ainsi que la chimie. Cet aspect sera développé dans le chapitre V.

CHAPITRE V

HYDRODYNAMIQUE ET ORIGINE DE LA MINERALISATION

SOMMAIRE

V. 1. Estimation des distances d'incidence des volumes captés 264
1.1. Méthodologie 264
1.2. Rayon d'incidence des volumes captés et qualité des eaux 265
V. 2. Variabilité à court terme de la qualité des eaux souterraines 267
2.1. Comportement des éléments majeurs et traces lors de pompage longue durée à débit constant 268
2.2. Comportement des éléments majeurs et traces lors de pompage longue durée à débit variable 270
V. 3. Variabilité à long terme de la qualité des eaux souterraines 272
3.1. Méthodologie appliquée 272
3.2. Evolution temporelle de la qualité des eaux des forages, en fonction des prélèvements et de la piézométrie 275
3.3. Discussion et propositions d'amélioration pour le suivi de la qualité 281
V. 4. Distribution verticale de la qualité des eaux 281
4.1. Approche temporelle des paramètres in situ et des éléments majeurs 282
4.2. Variation de la composition des eaux selon la verticale du forage 283
V. 5. Phénomènes de dilution/mélange au sein d'un ouvrage 286
5.1. Méthode de calcul 286
5.2. Comparaison aux données réelles des forages 288
5.3. Explication de la relation SO_4^{2-} vs. F^- 292
V. 6. Modélisation couplée hydrodynamique-transport à l'échelle du forage 296
6.1. Principe de la modélisation 296
6.2. Cas des 2 forages de Le Pout 299
6.1. Cas du forage d'Arsac 306
V. 7. Effet du positionnement des zones crépinées sur la qualité de l'eau extraite 306
7.1. « Bonne » qualité des eaux souterraines pour certains forages 307
7.2. Test de réponse vis-à-vis de l'obturation de niveaux argilo-marneux minéralisés 307
V. 8. Conclusions majeures 309

La géochimie (Chapitre III) a montré que les eaux souterraines de l'Eocène inférieur à moyen ont toutes une origine commune. Les gammes de concentrations rencontrées en sulfates et en fluorures peuvent s'expliquer par un phénomène de dilution de diverses sources de sulfates et/ou fluorures mélangées dans un forage, la distribution verticale des minéraux dépendant des conditions paléogéographiques et sédimentologiques des milieux de dépôts.
Ce chapitre a pour objectif de comprendre localement, à l'échelle d'un forage, les différents processus qui entrent en jeu dans la composition chimique des eaux souterraines prélevées sur le secteur de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».

V. 1. Estimation des distances d'incidence des volumes captés

1.1. Méthodologie

Le but ici est de donner une estimation de la distance d'incidence des volumes d'eau prélevés depuis la réalisation de chaque forage. Ce calcul d'estimation de distance a été effectué pour l'ensemble des forages décrits dans l'approche litho-hydrogéologique (§ IV. I). Les données suivantes ont été prises en compte :
- le volume total d'eau prélevée depuis la réalisation et la mise en fonctionnement de chaque forage jusqu'en 2008, correspondant à la somme des volumes déclarés annuellement,
- les hauteurs effectives de crépines, calculées d'après les données de la BSS (Banque des données du Sous-Sol) et les investigations menées sur le terrain dans le cadre de ce travail.

La quasi-totalité des forages sont équipés « logiquement » : les horizons décamétriques à faible perméabilité sont isolés alors que les horizons aquifères de l'Eocène inférieur à moyen sont captés. Néanmoins, les niveaux argileux et/ou marneux, dont la puissance ne dépasse pas 10 m, sont souvent également captés. Ces horizons peu perméables mais captés ont été conservés dans le calcul de la hauteur efficace. Une porosité totale moyenne, de 25 % a été appliquée pour l'ensemble des formations au droit des zones crépinées. Les écoulements naturels ont été négligés dans cette estimation.
La distance d'incidence volumique (Figure V - 1) correspond au rayon maximal du cylindre d'incidence volumique théorique équivalent au volume extrait au puits jusqu'à la date choisie. Ce rayon est une estimation de cette distance sous influence des prélèvements.
Ce calcul correspond à un volume pompé historiquement et n'a donc aucune relation avec le rayon d'influence d'un puits lors d'un essai de pompage.

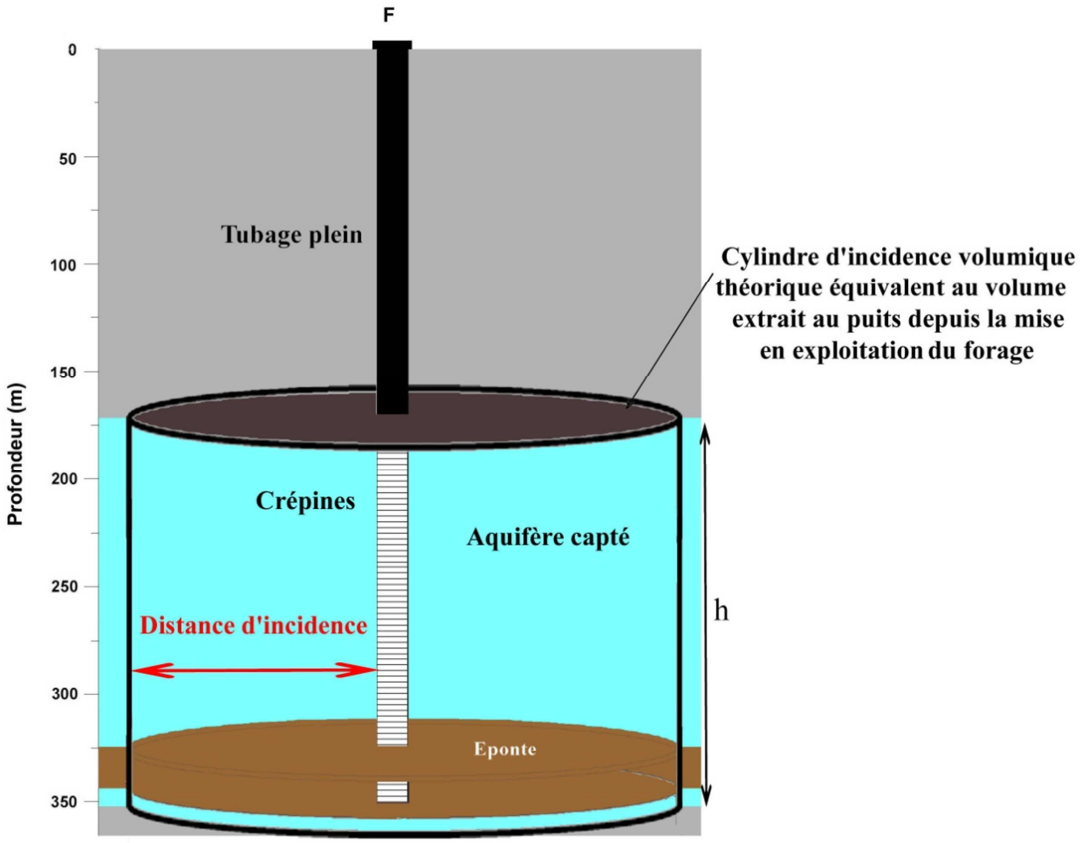


Figure V - 1 : Représentation schématique de la distance d'incidence au puits.

Le calcul de la distance d'incidence peut s'obtenir avec la formule suivante :

$$R = \sqrt{V/\pi . h . \omega}$$

avec :
- R : le rayon d'incidence, ici appelé distance d'incidence,
- V : le volume d'eau extrait du puits,
- h : la hauteur réelle crépinée,
- ω : la porosité efficace.

1.2. Rayon d'incidence des volumes captés et qualité des eaux

Pour les forages étudiés dans le cadre de ce travail, les distances d'incidence du volume total pompé par forage varient entre quelques mètres pour les forages les plus récents et un maximum de près de 900 m, soit moins de 1.8 km de diamètre autour de chaque forage pour les ouvrages les plus sollicités (Figure V - 2). Les forages ont donc une incidence volumique « ponctuelle », et se retrouvent relativement isolés les uns des autres. Les distances d'incidence des forages étudiés ici ne se superposent que sur le secteur de Bordeaux, plus exactement sur la commune de Cenon, et les gammes de concentrations en fluor et en sulfates

des trois forages concernés sont identiques. Ces calculs d'estimation de la distance d'incidence des volumes prélevés indiquent que la qualité des eaux des forages dans le Bassin nord aquitain est un phénomène ponctuel. Il faut donc travailler à l'échelle du forage et de son environnement proche. La distance d'incidence permet d'estimer la zone pour laquelle il faudrait connaître la minéralogie et la lithologie autour de chaque forage. Il faut donc prendre en compte la lithologie et la minéralogie des formations traversées par le forage et celles qui peuvent se situer dans un rayon d'un kilomètre, mais aussi l'équipement du forage à savoir l'emplacement exact des crépines en fonction de la lithologie et de la minéralogie et l'emplacement de la pompe et ses caractéristiques.

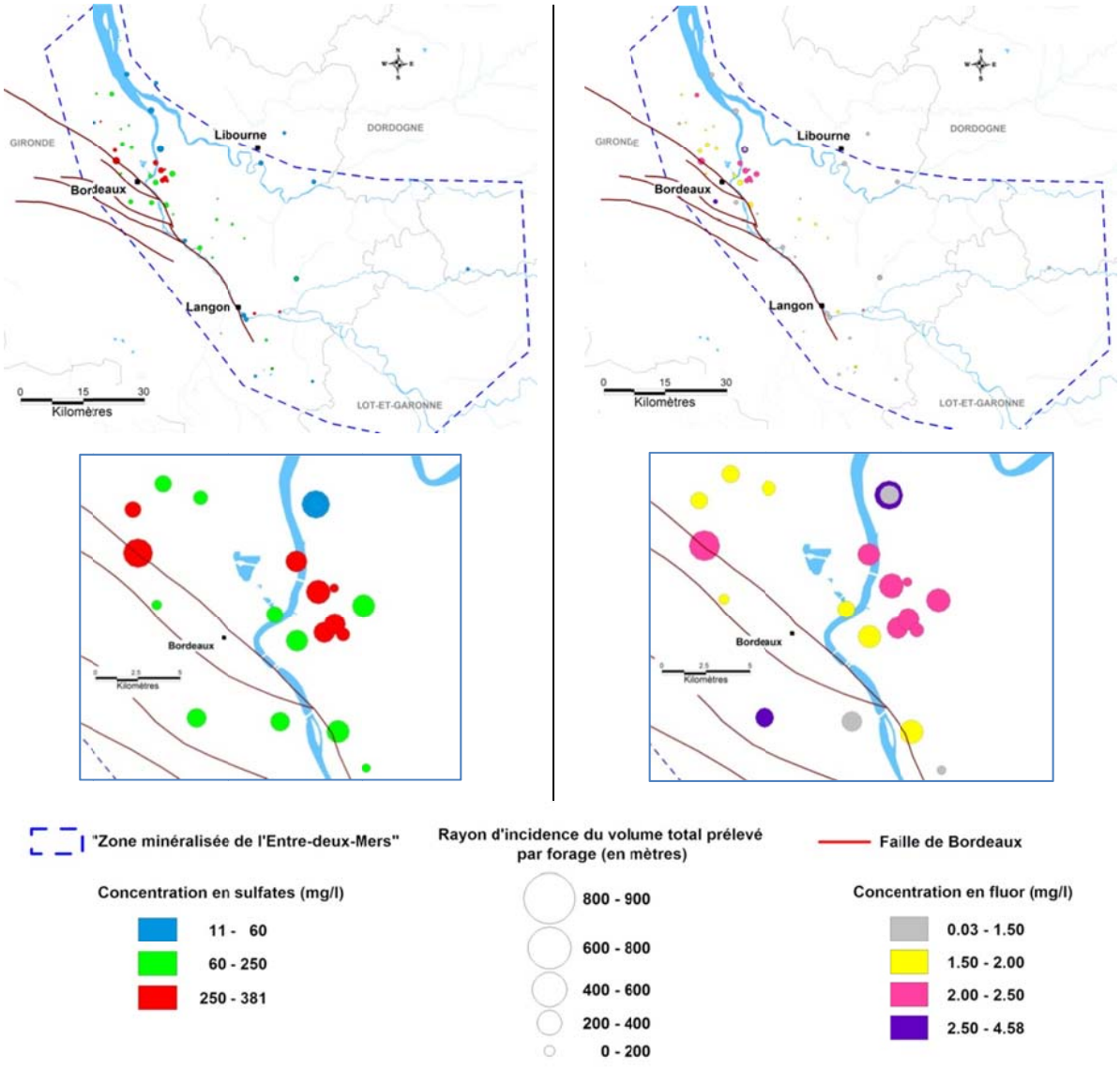


Figure V - 2 : Distance d'incidence du volume total prélevé par forage, concentration en sulfates et fluor des eaux brutes de forages, à l'échelle de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers, à l'échelle de la Communauté Urbaine de Bordeaux.

En fonction de l'évolution temporelle de l'état des crépines, un forage peut, au début de son exploitation, solliciter faiblement une lentille argileuse située à plusieurs centaines de mètres de lui, mais au fur et à mesure de son exploitation, solliciter de plus en plus cette zone. Dans le cas précis de minéralisation en fluorine et/ou gypse des passées argileuses et/ou marneuses de l'Eocène, ce même forage peut voir la concentration en sulfates et/ou en fluorures de ces eaux augmenter au fil des années. Lorsque plusieurs forages sont proches les uns des autres (*a priori* : à moins d'un kilomètre), suivant les volumes prélevés, les distances d'incidence peuvent se chevaucher. Il faut alors considérer un modèle de champ captant pour ce secteur.
Les calculs effectués avec une porosité totale de 25% peuvent tout à fait être repris pour une porosité cinématique de 5%, dans ce cas les distances d'incidence augmenteraient légèrement, mais l'influence d'un pompage resterait toujours un phénomène local
Par la suite, afin de mieux comprendre la minéralisation des eaux souterraines prélevées, le travail va donc être axé sur les forages et leur environnement proche. Ainsi, en passant à l'échelle du puits, nous allons essayer d'expliquer les variations observées de la qualité des eaux aussi bien à long terme, qu'à court terme, que sur la verticale d'un ouvrage.

V. 2. Variabilité à court terme de la qualité des eaux souterraines

Afin de connaître l'influence du puits (équipement) et de son environnement immédiat sur la qualité des eaux souterraines prélevées, des essais de pompage, à court terme, ont été effectués sur plusieurs forages de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » lors de ce travail. Lors de ces essais de pompage de plusieurs heures (voire jours), à débit continu ou variable, les paramètres physico-chimiques ont été mesurés et des prélèvements pour analyses ont été réalisés.Les résultats de ces essais de pompage de plusieurs heures sont présentés ci-après, avec les exemples des forages AEP (Alimentation en Eau Potable) des communes d'Arsac, Margaux et Le Pout. Le forage de Le Pout est minéralisé et représente un état « zéro » du système aquifère. Les forages de Margaux et d'Arsac sont des forages minéralisés dont les eaux dépassent la valeur guide de potabilité pour les fluorures.
L'objectif de ces pompages est de s'assurer ou non de la stabilité à court terme de la qualité des eaux prélevées, des paramètres physico-chimiques mesurés *in situ*, des éléments majeurs et traces, quel que soit le régime d'exploitation du forage, à débit constant ou variable.

2.1. Comportement des éléments majeurs et traces lors de pompage longue durée à débit constant

1. Forage d'Arsac- EMZM11

Des tests de pompage ont été réalisés sur le forage d'Arsac du 21 au 22 décembre 2010. Un pompage par paliers avec 4 paliers consécutifs d'une heure de 30 à 100 m^3/h a été effectué, il a été immédiatement suivi d'un pompage longue durée avec un débit correspondant au débit d'exploitation de 90 m^3/h.

Des prélèvements ont été effectués pendant les pompages, par paliers et longue durée, les résultats d'analyses (Figure V - 3) indiquent une chimie de l'eau constante sur l'ensemble du pompage, indépendante du débit pompé et de l'évolution du niveau piézométrique.

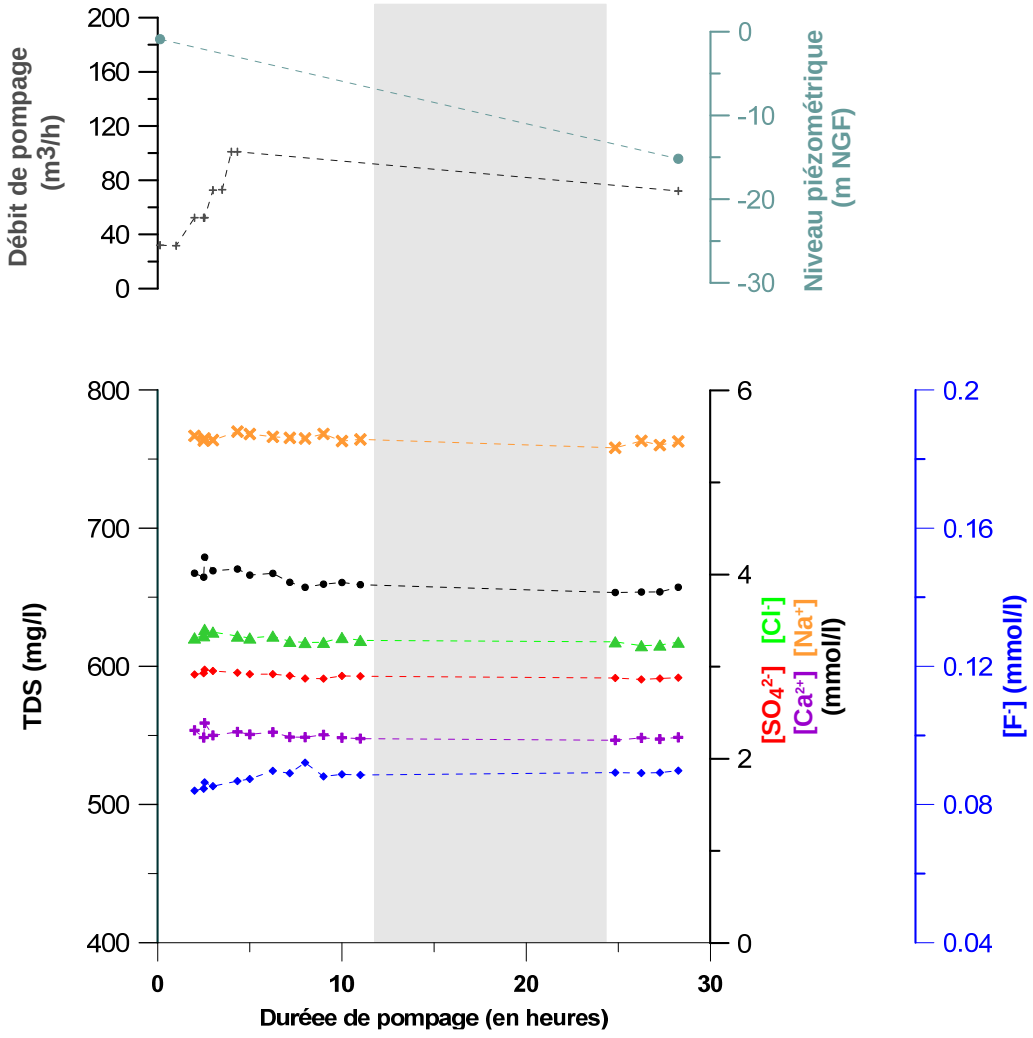


Figure V - 3 : Suivi quantitatif et qualitatif du forage d'Arsac – Gourion (EMZM11) lors d'un pompage par paliers (du 21 au 22/12/2010), suivi d'un pompage longue durée au débit d'exploitation (des lignes en pointillé relient les valeurs ponctuelles).

2. Forage de Margaux - EMZM9

Habituellement, le forage de Margaux n'est pompé que quelques heures par jour pour alimenter le château d'eau et une fois celui-ci suffisamment rempli, la pompe est arrêtée. Un test a été effectué sur ce forage sur deux jours en novembre 2010, afin de connaître l'évolution des concentrations en sulfates et en fluorures sur plusieurs heures de pompage. Un suivi des paramètres physico-chimiques *in situ* a été réalisé, ainsi que des prélèvements. Les résultats, présentés ci-après (Figure V - 4) indiquent que les données mesurées sont similaires aux concentrations mesurées en 2009 et que la qualité de l'eau du forage est stable sur une courte période (plusieurs heures de pompage en continu à débit constant, correspondant au débit d'exploitation).

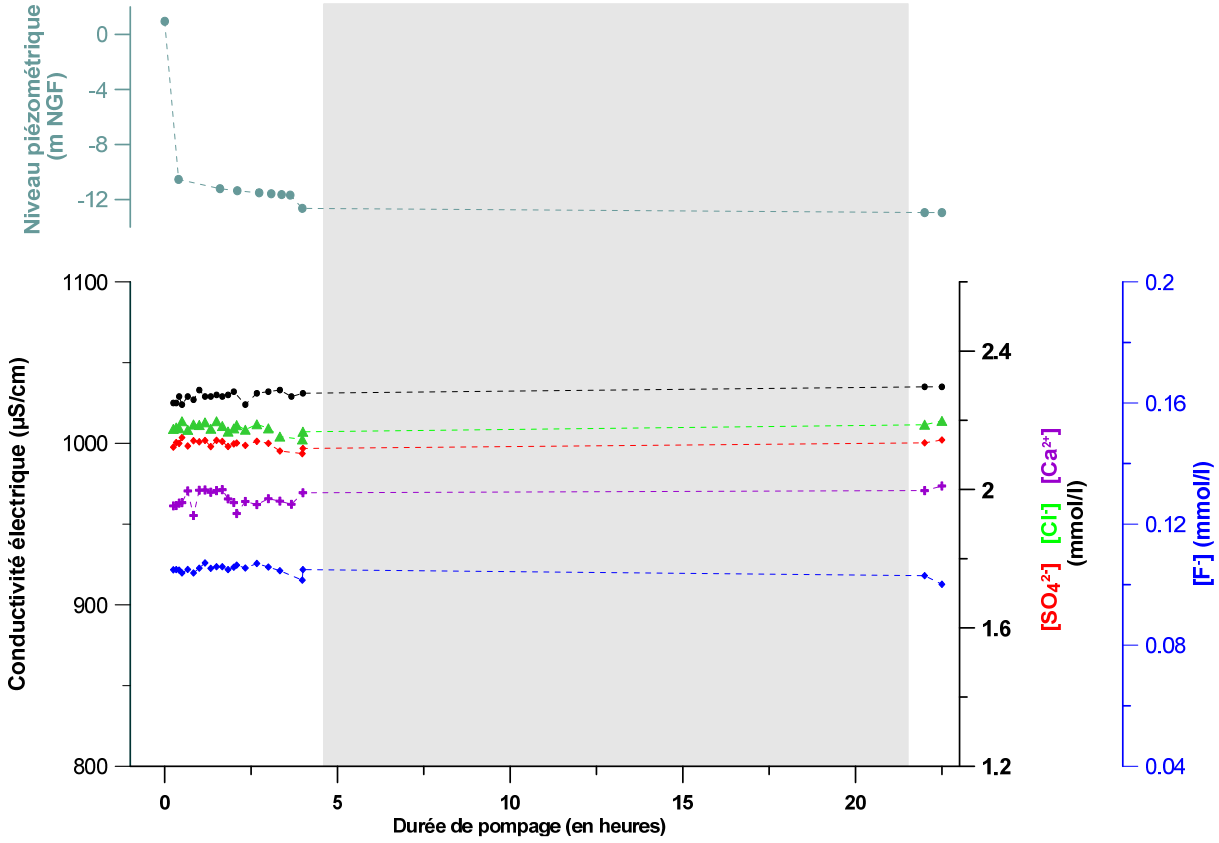


Figure V - 4 : Suivi qualitatif et quantitatif du forage de Margaux (EMZM9) lors d'un pompage longue durée continu à débit constant (du 15 au 16 novembre 2010).

Comme nous le verrons par la suite, le forage de Margaux indique sur le long terme une tendance à la baisse de la minéralisation. Cet appauvrissement n'est pas visible sur une courte période de temps, mais pour 2009 et 2010, les valeurs mesurées s'inscrivent dans cette tendance générale.

2.2. Comportement des éléments majeurs et traces lors de pompage longue durée à débit variable

Un essai de pompage longue durée à débit variable a été réalisé du 11 au 14 janvier 2011 sur le site de Le Pout, où deux forages à l'Eocène existent, un ancien (F1, EMZM7bis) crée en 1977 et un nouveau forage (F2, EMZM7) qui n'est pas encore exploité pour l'alimentation en eau potable. Ils sont distants de 25 m.

Suivis piézométriques	Forage F1 - sonde pressiométrique, mesure et enregistrement au pas de temps 30 s - contrôle manuel : 72 valeurs	Forage F2 - sonde pressiométrique, affichage de la mesure toutes les 6 min - contrôle manuel : 72 valeurs
Suivis des débits	Piquage F1 : 72 valeurs	Rochon F2 : 72 valeurs Piquage F2 : 72 valeurs
Mesures physico-chimiques *in situ*	Nombre de mesures physico-chimiques manuelles 73 valeurs	Mesures avec enregistrement en continu 2 sondes avec enregistrement en continu, pas de temps 30 s
	Nombre d'échantillons conditionnés	Analyses réalisées
Prélèvements	351 échantillons	Anions, Cations, Traces

Tableau V - 1 : Suivi du pompage longue durée (72h), à 4 paliers consécutifs de débit sur le site de Le Pout, mesures physico-chimiques, suivi qualitatif en continu, prélèvements, enregistrement et contrôle du débit de pompage, mesures de débit, suivi piézométrique des deux forages à l'Eocène.

L'essai de pompage ne concerne que le nouveau forage F2, mais sur l'ancien forage toujours en exploitation les paramètres de piézométrie ont aussi été suivis. Le pompage a été effectué avec 4 paliers consécutifs de débit distincts : 80, 120, 160 et 200 m^3/h sur 72 h. Tous les paramètres enregistrés, les suivis et les prélèvements réalisés lors de cet essai de pompage sont résumés dans le Tableau V - 1. Le suivi qualitatif des eaux d'exhaure au piquage eau brute de F2 est donné en Figure V - 5.

Figure V - 5 : Equipement in situ pour le suivi en continu de la qualité des eaux sur le piquage eau brute du forage de Le Pout – Rochon – F2, janvier 2011.

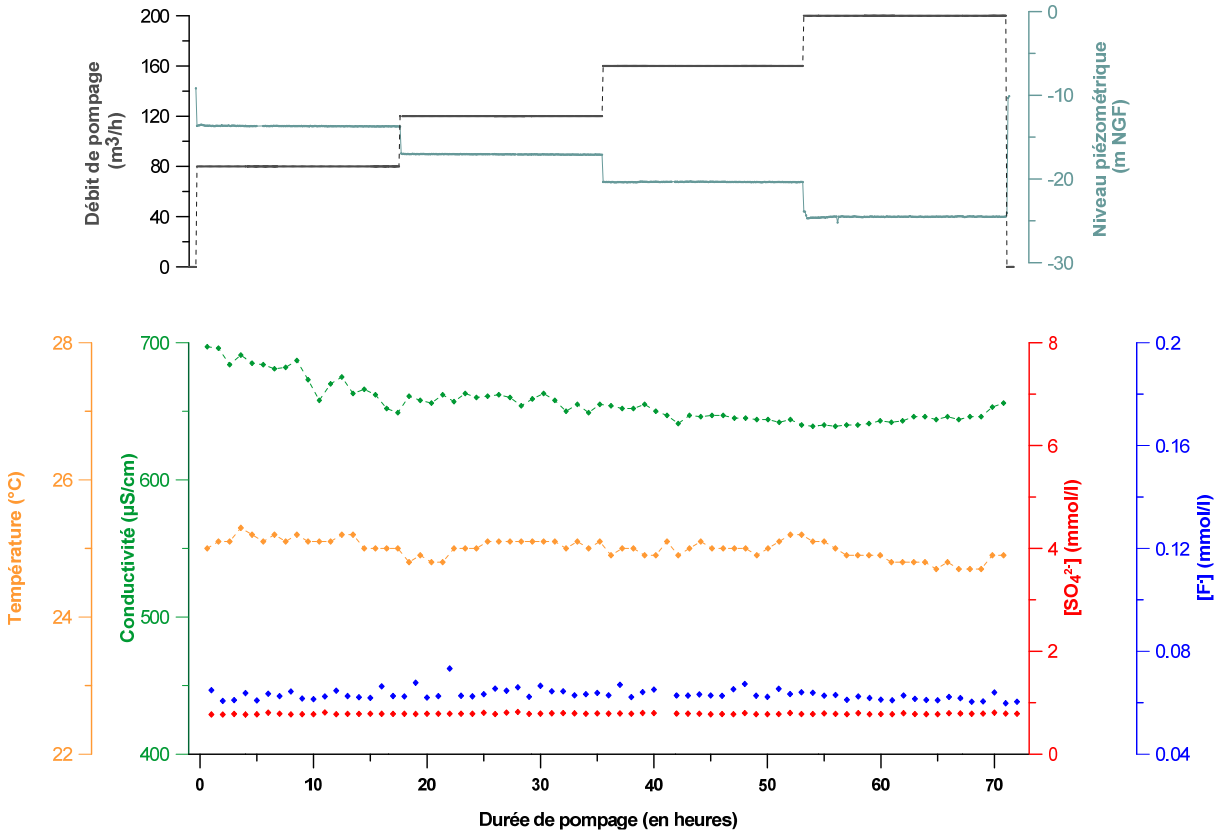


Figure V - 6 : Suivi quantitatif et qualitatif de EMZM7 - LE POUT - Rochon- F2, du 11 au 14 janvier 2011, 72 heures de pompage.

Les résultats du suivi quantitatif et qualitatif (Figure V - 6) indiquent une stabilité des paramètres physico-chimiques *in situ* et des éléments majeurs dans le temps, indépendamment de l'évolution du niveau piézométrique et des débits de pompage.

Un prélèvement a aussi été effectué sur l'ancien forage F1 à la fin de cet essai de pompage. Ce forage F1 ne capte pas tout à fait les mêmes horizons que F2 qui est plus profond. Il y a un décalage dans les zones crépinées. La chimie des eaux issues de F1 est légèrement différente des eaux de F2.
Ces suivis de pompage sur le court terme permettent de s'apercevoir que le forage en lui-même et son environnement immédiat n'ont pas d'effet sur la géochimie des eaux souterraines prélevées.

V. 3. Variabilité à long terme de la qualité des eaux souterraines

Cette partie s'intéresse à l'évolution temporelle de la qualité des eaux souterraines prélevées dans les ouvrages depuis la création des ouvrages et leur mise en exploitation, en fonction du volume annuel prélevé et de l'évolution de la piézométrie.

3.1. Méthodologie appliquée

Quarante-huit points de suivi, dont quarante-sept forages et une source, situés dans le département de la Gironde sur le secteur d'étude de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » ont été pris en compte.
Pour tous les points, les données suivantes ont été recherchées :
- les volumes annuels prélevés déclarés,
- les mesures du niveau piézométrique (en statique), si elles sont disponibles,
- les paramètres physico-chimiques les valeurs de conductivité électrique (à 20°C et/ou 25°C), les concentrations en sulfates, chlorures et fluorures des eaux brutes.

Les données de qualité correspondent à des données de l'ARS, mais aussi celles acquises par le BRGM dans le cadre de la Gestion des Nappes de Gironde (données disponibles sur ADES et/ou le SIGES). Les valeurs ponctuelles de géochimie des eaux connues pour les points suivis lors des projets CARISMEAU et CARISMEAU 2 ont été ajoutées aux valeurs déjà prises en

compte. Ces données peuvent différer en fonction de la date de l'analyse. Par exemple, dans les années 1950, les données de conductivité électrique étaient exprimées par une valeur de résistivité pour une température de 20°C. Après conversion, toutes les données de conductivité ont été exprimées µS/cm pour une température de 20 °C et/ou de 25 °C. Dans le cas où les deux types de données sont disponibles, ils sont tous deux représentés. Le léger décalage visible entre les deux données correspond tout simplement aux 5 °C d'écart, la conductivité électrique augmentant avec la température. La qualité des données des sulfates et des chlorures est relativement stable dans le temps. Par contre, les données des teneurs en fluor sont rares dans les années 50, et leur qualité d'analyse a évolué au fil des années. Pour les données les plus récentes, une incertitude analytique est de ±10 % est à appliquer aux concentrations.

Les volumes prélevés correspondent à ceux qui ont été déclarés, avant et après la mise en place des compteurs volumétriques, qui ne sont pas toujours installés directement à l'exhaure des forages.

L'influence des prélèvements par rapport à la piézométrie est visible sur les forages pour lesquels les deux paramètres sont disponibles. Cependant il est nécessaire de faire attention à ne pas relier directement les prélèvements d'un forage avec son évolution piézométrique, car, les nappes captives comme celle de l'Eocène étant fortement exploitées, il ne faut pas négliger les interférences entre forages, ni l'inertie du système aquifère.

Pour prendre en compte la qualité de ces eaux vis-à-vis de l'alimentation en eau potable, les valeurs guide (« normes ») de potabilité sont indiquées sur les graphiques de suivis. Il est fréquent que les concentrations en fluorures dépassent la norme de potabilité de 1.5 mg/l (soit 0.08 mmol/l), voire la limite maximale acceptée pour dérogation de 2.0 mg/l (soit 0.11 mmol/l). La norme de potabilité pour les sulfates est fixée à 250 mg/l (soit 2.6 mmol/l) et certaines eaux peuvent dépasser cette valeur. Aucune valeur ne dépasse la valeur guide de potabilité pour les chlorures. Les valeurs de concentrations en sulfates, chlorures et fluorures sont représentées en mmol/l.

Ces données ont été traitées au pas de temps annuel. La représentation de ces données est identique pour chaque ouvrage (Figure V - 7). Les volumes prélevés annuellement sont figurés en histogramme sur lequel se surimposent les données qualitatives ponctuelles, ainsi que les données piézométriques. Les échelles des données qualitatives (conductivité électrique, concentration en sulfates, chlorures et fluorures) sont similaires sur tous les

graphes. L'objectif est de mettre en évidence au pas de temps annuel l'influence ou non d'un facteur par rapport à un autre.

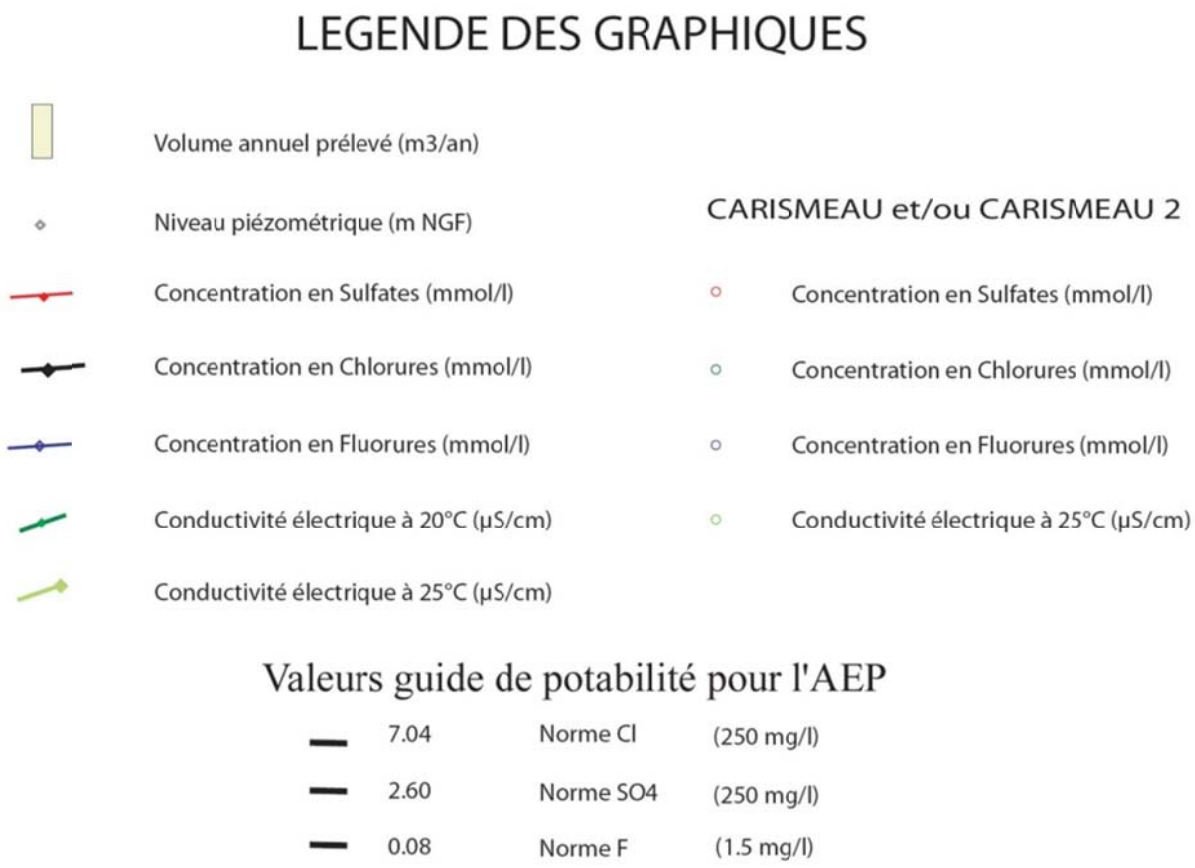


Figure V - 7 : Légende des graphiques de suivi au pas de temps annuel de la qualité des eaux brutes en fonction des volumes prélevés et de la piézométrie de l'aquifère.

Exemple type d'évolution temporelle de la qualité des eaux

Le forage EMZM38 (Caudrot, Figure V - 8) constitue un exemple type de l'évolution temporelle de la qualité des eaux de forage au pas de temps annuel.

Il permet de mettre en évidence l'absence de relation entre la baisse de la piézométrie constatée ces 30 dernières années et la qualité de l'eau de l'ouvrage, mais aussi entre les volumes annuels prélevés et la qualité des eaux. La première valeur de qualité sur l'ouvrage, datant de 1977 est celle de l'analyse réalisée lors de la création de l'ouvrage. Les données disponibles en ligne sous ADES débutent en 1993.

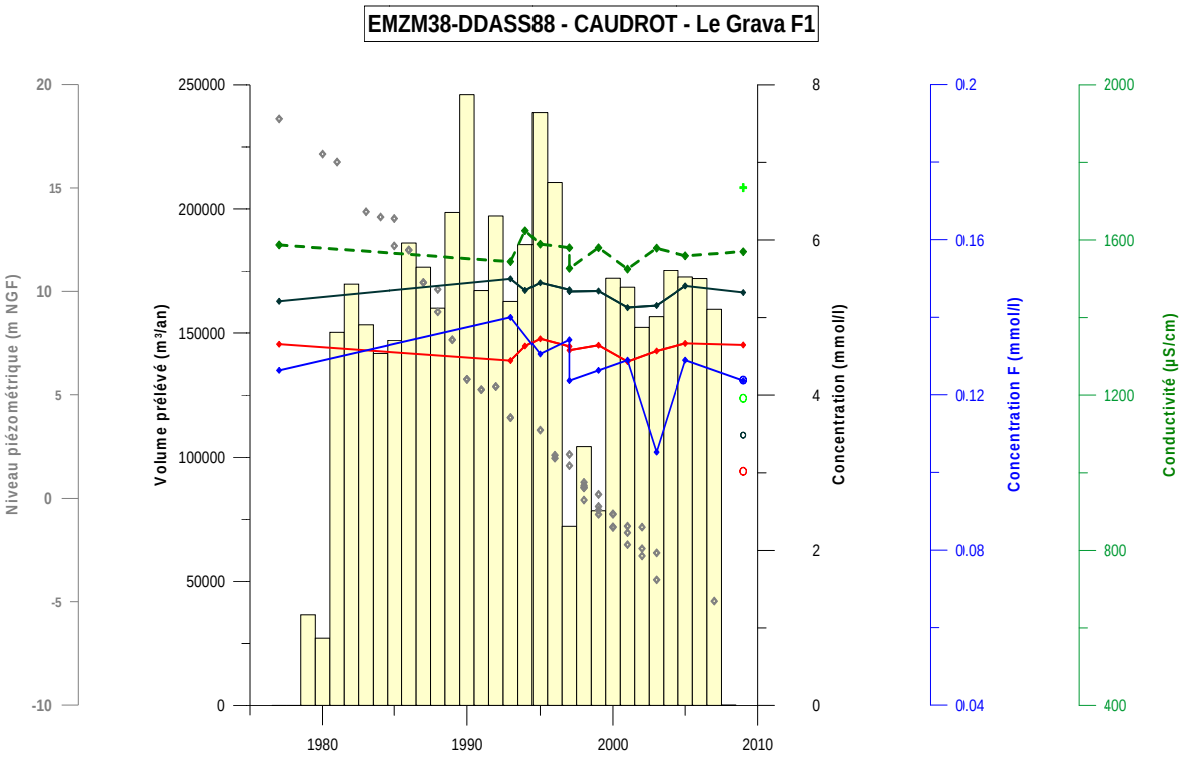


Figure V - 8: Suivi de EMZM38 - CAUDROT - Le Grava F1.

3.2. Evolution temporelle de la qualité des eaux des forages, en fonction des prélèvements et de la piézométrie

L'évolution temporelle de la qualité des eaux ne semble pas donc répondre à une logique particulière. Au pas de temps annuel, les variations de la chimie des eaux ne semblent pas être en relation directe avec les volumes annuels d'eau prélevés, ni avec les variations de niveaux piézométriques. Dans le détail, on peut s'apercevoir que la majeure partie des ouvrages montrent une évolution chimique stable dans le temps. Pour quelques autres ouvrages, des baisses ou des hausses régulières des concentrations en sulfates et chlorures sont mises en évidence.

Dans tous les cas, le comportement des fluorures ne peut être mis en relation ni avec les volumes prélevés, ni avec l'évolution piézométrique au pas de temps annuel. De plus, les fluorures ne semblent pas être liés totalement aux concentrations en sulfates et chlorures. Si on tient compte de l'erreur analytique, notamment pour les fluorures, qui peut être une partie de l'explication des variations constatées, on constate une relative stabilité des teneurs en éléments majeurs sur les 50 dernières années pour une grande partie des forages étudiés. La variation spatiale en fluorures peut aussi *a priori* s'expliquer par le fait qu'il existe plusieurs

niveaux sources de fluorures au sein d'un forage, ces horizons sources étant parfois différents des niveaux sources en sulfates. Cet aspect sera expliqué par la suite.

Les trois types d'évolution (stable, à la hausse, à la baisse) sont expliqués et illustrés par la suite.

1. Stabilité temporelle de la qualité des eaux

Le forage de Targon

Le forage de Targon (EMZM8, Figure V - 9) illustre bien la stabilité dans le temps de la géochimie des eaux souterraines prélevées, et ceci indépendamment des volumes annuels captés.

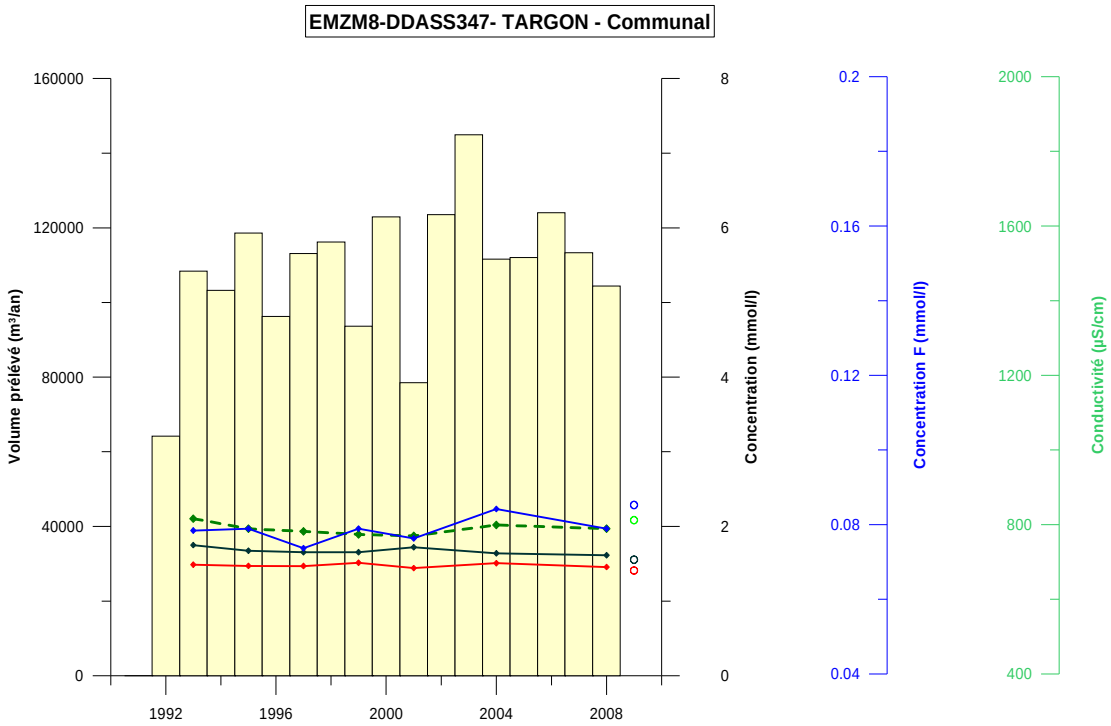


Figure V - 9 : Suivi de EMZM8 - TARGON- Communal.

Le forage de Bordeaux - Amelin

Le forage de Bordeaux - Amelin (EMZM16, Figure V - 10) est un des forages les plus minéralisés de la zone d'étude. Il montre une relative stabilité de ces éléments majeurs (sulfates, chlorures) et des fluorures au cours des cinquante dernières années. Ces teneurs sont indépendantes de l'évolution piézométrique au forage, mais aussi des volumes annuels prélevés.

Ce forage est situé au cœur de la zone préférentielle de dépôts (Chapitre IV), au nord de la faille de Bordeaux, où la puissance de l'Eocène moyen est importante.

D'après un examen détaillé de sa coupe lithologique et des diagraphies de gamma ray, ce forage captant l'Eocène inférieur à moyen a ses crépines au droit d'un banc d'argile très dolomitiques, puis des Sables argileux de l'Eocène inférieur à moyen et surtout des « argiles très dolomitiques finement sableuses noires » de l'Eocène inférieur basal. Ces horizons correspondant aux formations contenant des sulfates et fluorures sont donc directement captés par ce forage. La puissance de ces horizons est relativement importante, c'est pourquoi les concentrations dans l'eau sont élevées.

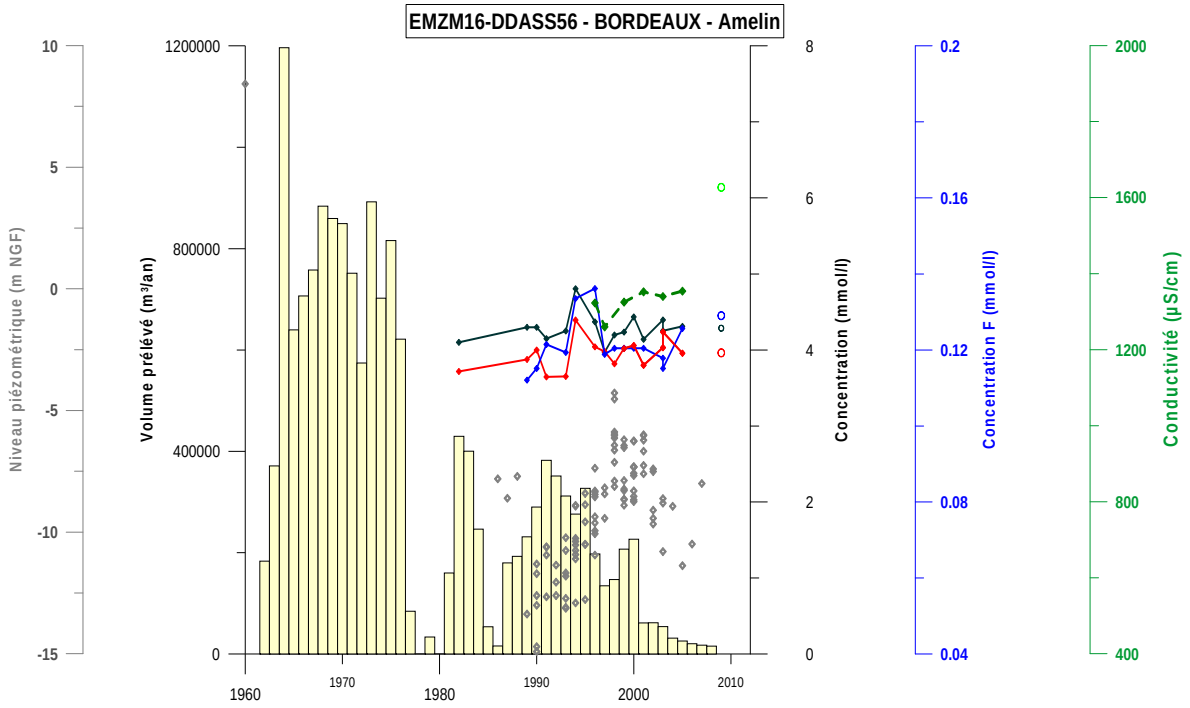


Figure V - 10 : Suivi de EMZM16 - BORDEAUX - Amelin.

2. Evolution à la hausse

Seuls les forages de Bègles (EMZM14, Figure V - 11) et d'Avensan (EMZM12, Figure V - 12) indiquent une augmentation des concentrations en sulfates et chlorures qui se traduisent aussi sur la conductivité électrique des eaux. Par contre, le comportement des fluorures semble indépendant.

Le forage de Bègles doit *a priori* capter des formations, éloignées du forage, contenant du gypse et de la fluorine. Il ne capte pas la base argileuse de l'Eocène inférieur. De plus, de par sa situation géographique, au sud de la faille de Bordeaux, les dépôts de l'Eocène moyen source de sulfates seraient peu ou pas présents.

D'après les données de sa lithologie, les horizons captés sont des sables, graviers et calcaires de l'Eocène inférieur à moyen. Les dépôts sableux de l'Eocène moyen sont peu importants,

avec à peine une vingtaine de mètres d'épaisseur cumulée. De plus, l'Eocène moyen marneux, peu présent sur la coupe, au sein de calcaires de l'Eocène, n'est pas capté. Il existe un peu de marnes compactes en dessous de l'horizon capté. Les données de diagraphies gamma ray confirment ce descriptif.

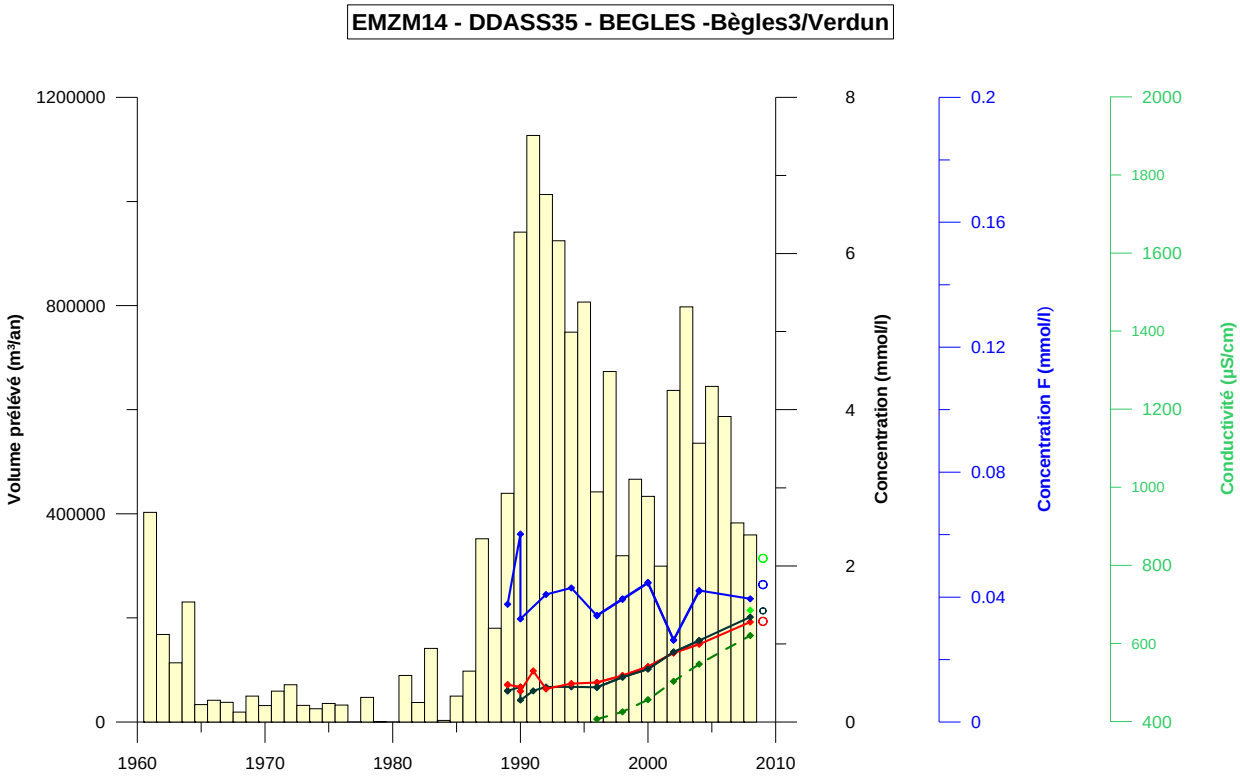


Figure V - 11 : Suivi de EMZM14 - BEGLES - Bègles3 / Verdun.

Le forage de Bègles ne capte donc pas directement de niveaux riches en sulfates et/ou en fluorures. Par contre, il est fort possible, que de tels niveaux soient présents dans le rayon d'incidence des volumes prélevés par le forage depuis sa réalisation. L'augmentation synchrone des teneurs en sulfates et chlorures, ainsi que de la conductivité (Figure V - 11) semble indiquer la présence d'un niveau riche en sulfates (évaporites) dans l'environnement proche du forage. L'évolution des fluorures, plus erratique, indique une source différente. L'erreur d'analyse constatée pour les fluorures peut expliquer en partie ces variations dans le temps. La concentration en fluorures serait plutôt constante sur ces 50 dernières années. On peut supposer une source stable en fluorures au droit des formations captées, et/ou à la base du forage.

Le forage d'Avensan (Figure V - 12) montre lui aussi une augmentation des teneurs en sulfates et chlorures au fil des années d'exploitation, qui se reflète sur sa conductivité

électrique. La concentration en fluorures parait stable dans le temps. Elle est bien au-dessus de la valeur guide de potabilité.

Bien qu'il ne faille pas négliger l'incertitude analytique pour les fluorures, l'observation de l'évolution des fluorures en fonction des volumes prélevés peut soulever une question : existe-t-il une relation entre la baisse des volumes annuels prélevés de 1997 à 2003 et la baisse des teneurs en fluorures, comme si un horizon riche en fluorures avait été moins sollicité ? Nous n'avons pas d'éléments pour répondre à cette question.

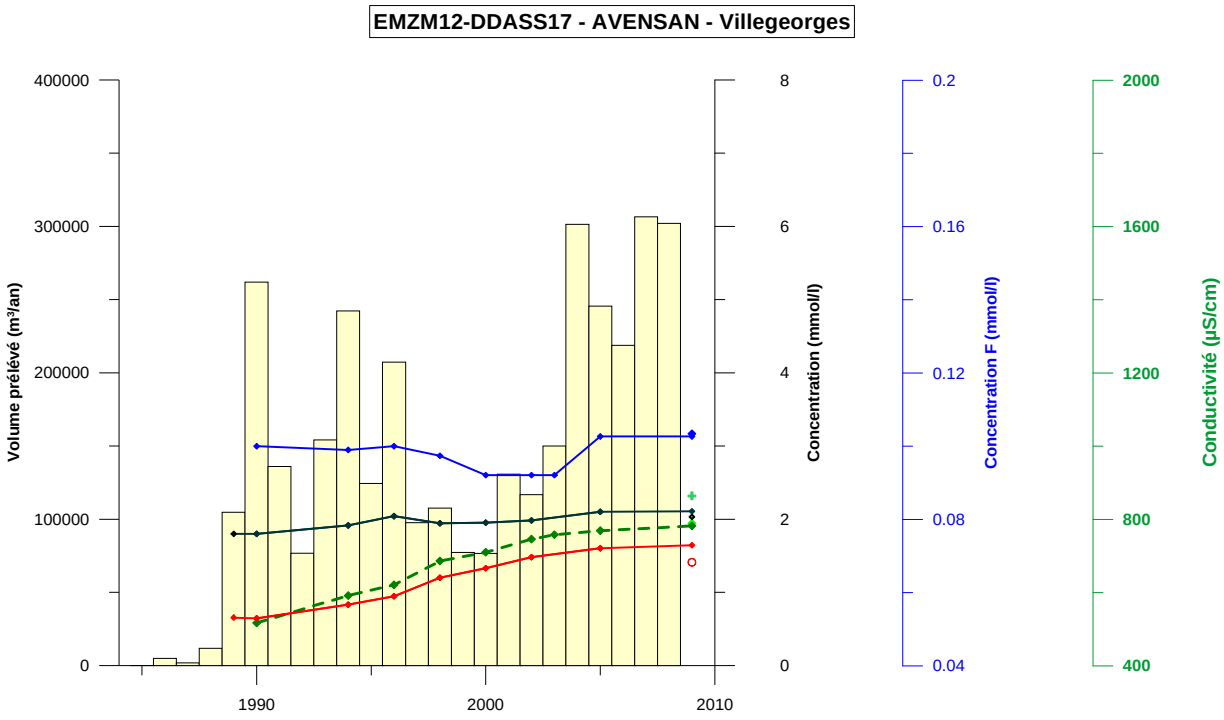


Figure V - 12 : Suivi de EMZM12 - AVENSAN - Villegeorges.

3. Evolution à la baisse

Le forage de Margaux (EMZM9, Figure V - 13), montre une baisse régulière des concentrations en sulfates et chlorures et de la conductivité électrique depuis sa réalisation en 1962. Le fluor semble avoir un comportement indépendant des autres paramètres.

Avec cette fois une baisse régulière depuis les années 1950 des teneurs en SO_4^{2-}, Cl^-, ce forage pourrait laisser penser à un épuisement progressif du stock de sulfates et chlorures contenus dans un horizon moins perméable intra-aquifère.

Il est possible d'envisager une passée marneuse/argileuse, au sein de laquelle de l'eau porale contenant des sulfates, des chlorures et des fluorures, soit lessivée au fur et à mesure du

pompage à proximité de celle-ci, et qu'ainsi la minéralisation provenant de cette éponte vienne à complètement s'atténuer.

Ceci parait enviseageable pour un forage captant une couche marneuse/argileuse dont l'extension est réduite autour du puits, et dont les volumes soutirés sont relativement importants. Le forage de Margaux (Figure V - 13) est exploité depuis près de 50 ans et les volumes pompés annuellement sont loin d'être négligeables (volume moyen annuel prélevé : 400 000 m^3/an).

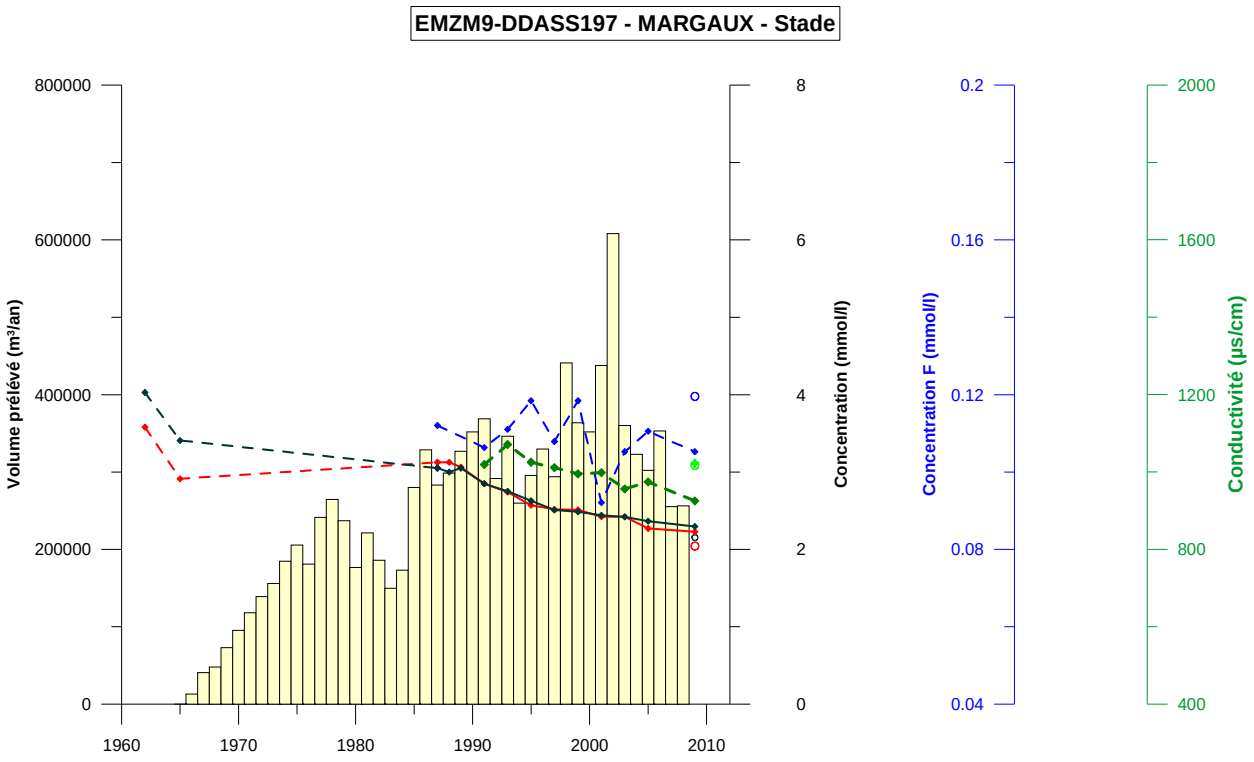


Figure V - 13 : Suivi de EMZM9 - MARGAUX - Stade.

Pour le forage de Margaux, la baisse de la concentration en sulfates est observée depuis sa réalisation (344 mg/l en 1962, 280 mg/l en 1965 à 214 mg/l en 2009). En 1976, un réaménagement de l'ouvrage a eu lieu pour améliorer le débit d'exploitation, des crépines ont été ajoutées après surcreusement jusqu'à la base des « Sables inférieurs de Bordelais », sans toutefois capter l'Eocène inférieur basal constitué d'argiles.

D'après les données de la lithologie, mais aussi des diagraphies, on peut supposer l'épuisement d'un banc argileux contenant du gypse (ou de l'eau porale chargée en sulfates) situé autour de 170 - 190 m de profondeur.

Le comportement des fluorures connus depuis 1987, mis à part l'incertitude analytique, est erratique. Il est dommage que lors de la réalisation du forage, il n'y ait pas eu d'analyses de

fluorures, cela aurait pu apporter une information importante sur leur distribution verticale au sein du forage, suite son approfondissement en 1976. Il est fort possible que les fluorures proviennent de plusieurs horizons. Néanmoins, les concentrations enregistrées depuis 1987 sont difficilement interprétables.

3.3. Discussion et propositions d'amélioration pour le suivi de la qualité

Afin de mieux suivre la qualité des eaux souterraines prélevées sur le secteur de l'Entre-Deux-Mers, les possibilités suivantes d'amélioration peuvent être envisagées :

- connaître les caractéristiques de pompage à un pas de temps plus fin, comme les débits réels de pompage,
- connaître les débits de démarrage de la pompe (démarrage brutal entrainant une hausse brutale du débit souhaité, avant régulation avec souvent une vanne manuelle, ce qui peut avoir des répercussions sur l'ouvrage et son environnement immédiat),
- connaître la piézométrie et le rabattement,
- équiper les forages en continu sur un piquage eau brute, pour suivre les paramètres physico-chimiques *in situ*, et suivre en continu à l'aide des cellules spécifiques les concentrations en fluorures et sulfates.

V. 4. Distribution verticale de la qualité des eaux

Généralement, on qualifie un forage vis-à-vis de la qualité de son eau d'exhaure. Or cette eau prélevée constitue un mélange des différents horizons captés, qui sont localisés au droit de plusieurs dizaines de mètres crépinés au sein du forage. Pour certains forages, les mesures de productivité ont démontré que des venues d'eau peuvent également provenir de l'extrados du tube porte-crépines, mais aussi du fond du forage, ce qui est contraire à l'état d'art. Les hauteurs captées pour les forages de l'Eocène inférieur à moyen de la « zone minéralisée » vont d'une dizaine de mètres à plus de 150 mètres. Les niveaux captés correspondant peuvent donc *a priori* contribuer différemment à la composition géochimique de l'eau, ayant des minéralisations en éléments majeurs et traces différentes.

Des prélèvements sélectifs au sein de la colonne d'eau d'un forage ont pu être réalisés. Malheureusement, ils ont été effectués à l'intérieur d'une crépine de plus de 100 m en continu, et sans l'utilisation de packers. Les prélèvements réalisés entre packers permettent en théorie de solliciter uniquement la ressource entre ces deux packers. Ceci est d'autant plus

important qu'on se situe en face de zones peu perméables. Sans packers, l'influence des zones perméables proches est importante, et l'horizon que l'on veut solliciter répond beaucoup moins bien que s'il était capté en étant isolé du reste du forage (Palmer, 1992 ; Taylor, 2003). De plus, il ne faut pas négliger le rôle joué par le massif filtrant qui peut, de par sa nature et sa qualité, apporter des modifications à la chimie de l'eau prélevée.

Avant d'identifier au sein d'un forage la distribution verticale de minéralisation des divers horizons, nous avons validé la stabilité sur le court et le long terme de la qualité des eaux extraites.

Pour mettre en évidence cette distribution verticale des minéralisations au sein de l'aquifère de l'Eocène inférieur à moyen, des expérimentations ont été effectuées sur le forage d'Arsac (EMZM11). L'objectif est de voir si un forage pour lequel l'eau d'exhaure a des concentrations en sulfates, fluorures stables dans le temps, montre des différences de qualité d'eau au sein de sa verticale.

4.1. Approche temporelle des paramètres *in situ* et des éléments majeurs

Le forage d'Arsac est un forage dont la qualité des eaux prélevées est stable dans le temps, que ce soit sur les 34 dernières années (1977 -2011) (Figure V - 14), mais aussi sur plusieurs heures consécutives lors d'un test de pompage longue durée (§ V.2.1).

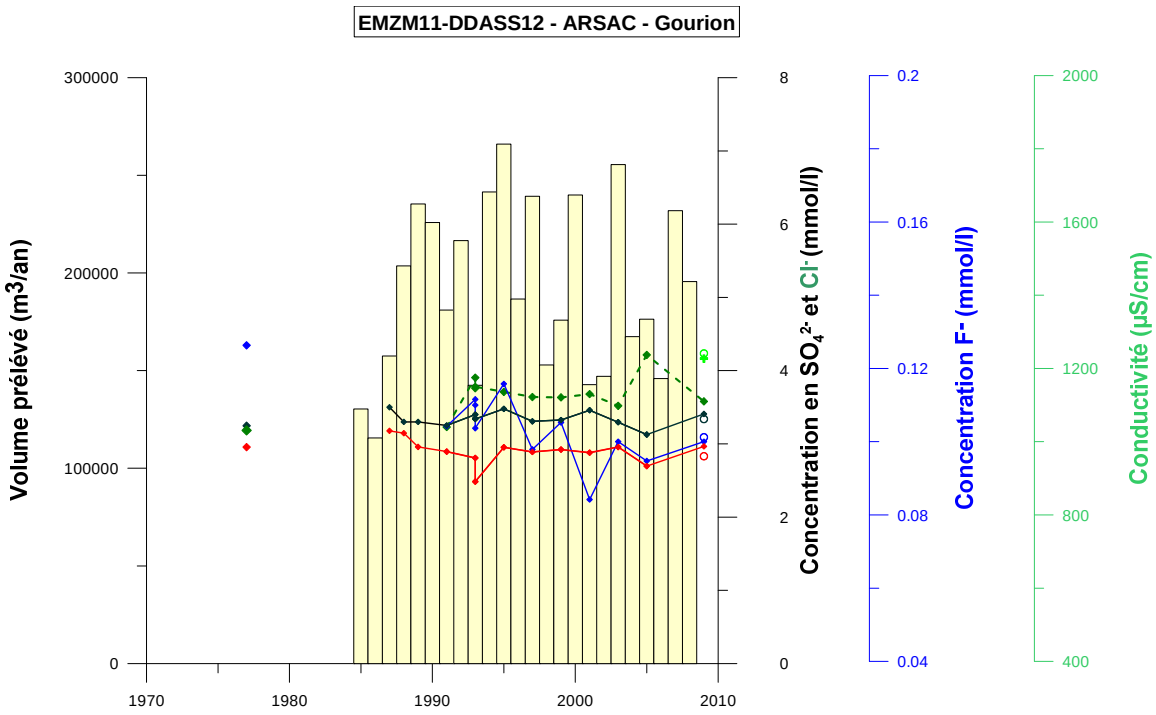


Figure V - 14 : Suivi de EMZM11 –ARSAC – Gourion.

4.2. Variation de la composition des eaux selon la verticale du forage

Les prélèvements à Arsac ont été effectués en dynamique, au débit d'exploitation de l'ouvrage (100 m^3/h). Les prélèvements sélectifs ont été réalisés sans packers, au droit des formations ciblées, durant le pompage longue durée. On connaît donc à la fois la chimie de l'eau d'exhaure qui est stable durant toute la durée des prélèvements sélectifs et la chimie à différentes profondeurs au sein du forage. Les profondeurs de prélèvements sont les suivantes : 140, 160, 210, 230 et 245 m. Les prélèvements ont été réalisés de haut en bas.

Les résultats de la chimie de ces eaux récoltées à différentes profondeurs sur la verticale du forage sont représentés en fonction de la coupe lithologique, de la coupe technique, mais aussi en fonction des diagraphies gamma ray, de flux, de conductivité électrique et de température (Figure V - 15).

Le forage d'Arsac capte l'aquifère de l'Eocène inférieur à moyen. Les crépines descendent jusqu'à l'Eocène inférieur à dominante argileuse et marneuse, d'après les données lithologiques détaillées et la diagraphie gamma ray.

Les concentrations en sulfates et en fluorures sur la verticale montrent un comportement différent en fonction de la profondeur. A 230 m de profondeur, on observe une inversion dans l'évolution des concentrations en fluorures et en sulfates. Les autres ions tels que le sodium, le calcium, les bicarbonates suivent la même tendance que les sulfates.

Ces résultats des prélèvements sélectifs au sein de la colonne de l'ouvrage, bien que réalisés sans packers, indiquent qu'à 230 m la composition de l'eau de la colonne est différente de l'eau située à 245 m (fond) et à 210 m.

En comparant ces résultats aux diagraphies, il apparait que tout le fond du forage, à partir de 215 m, correspond à des formations argileuses et marneuses (gamma ray et coupe lithologique détaillée). Les trois derniers prélèvements ont été effectués au sein ou proche d'horizons à faible perméabilité.

De plus, les données de la diagraphie de production au micro-moulinet (Figure V - 15) indiquent la répartition suivante des flux dans la colonne de l'ouvrage :

- 16 % entre 132-152 m : tube porte-crépines, sans massif de graviers,
- 4.2% entre 153 et 176 m,
- 2.3% entre 176 et 200 m,
- 36.4% entre 200 et 202 m,
- 13.6% entre 202 et 218 m,
- 15.9% entre 218 et 219 m,

- 11.6% entre 219 et la base des crépines (fond du forage).

66 % du débit produit provient d'une zone comprise entre 200 et 219 m, ce qui représente à peine 20 % de la hauteur totale crépinée.

Au-dessus de cette arrivée d'eau principale, les flux sont négligeables, une homogénéisation de l'eau de la colonne du forage a donc lieu. C'est pourquoi les trois prélèvements (140, 160, 210 m) situés au-dessus ou à proximité de cet horizon très productif, de 200 à 219 m, ont une composition géochimique semblable. Sans l'utilisation de packers, les prélèvements ne sont que peu représentatifs des arrivées d'eau du dessus.

Les deux prélèvements effectués à la base de l'ouvrage (230 et 245 m) correspondent à une zone qui contribue à seulement 12 % du débit total, et sont surtout sous l'arrivée d'eau principale du forage. Les compositions de ces prélèvements sélectifs sont donc moins influencées par les flux du dessus. La variation constatée dans l'évolution des concentrations en éléments majeurs et en fluorures est alors significative d'une distribution verticale de la minéralisation au sein des formations de l'Eocène inférieur.

La nature argileuse et/ou marneuse de ces formations est avérée. La différence de minéralisation consiste certainement en une différence de minéralogie au sein de ces horizons marneux/argileux. Il parait raisonnable de penser qu'un niveau sans sulfates (sans gypse) se situe vers 230 m de profondeur. D'après les données de solubilité de la fluorine (§ III.12) à 25 °C pour une eau à l'équilibre avec uniquement de la fluorine, l'eau porale de cette formation aurait une composition en fluorures proches de 6.2 mg/l. Cette dernière hypothèse ne pouvant être vérifiée en l'état actuel des connaissances de ce forage, il faudrait pour cela avoir des échantillons de la roche encaissante et aussi des prélèvements sélectifs réalisés entre packers.

Il apparaît, au vu de ces résultats, que la composition minéralogique des dépôts argileux varie sur la verticale et que les horizons à faible perméabilité peuvent contenir des sulfates et des fluorures mélangés, mais aussi uniquement des fluorures. Ceci est à mettre en relation avec les résultats du Chapitre IV, où les conditions de paléogéographie et de sédimentologie au cours de l'Eocène inférieur à moyen ont permis de mettre en évidence des zones à dépôts de gypse (évaporites), correspondant à un faciès lagunaire, différentes des horizons à dépôts de fluorine, plutôt associés à un faciès terrigène continental.

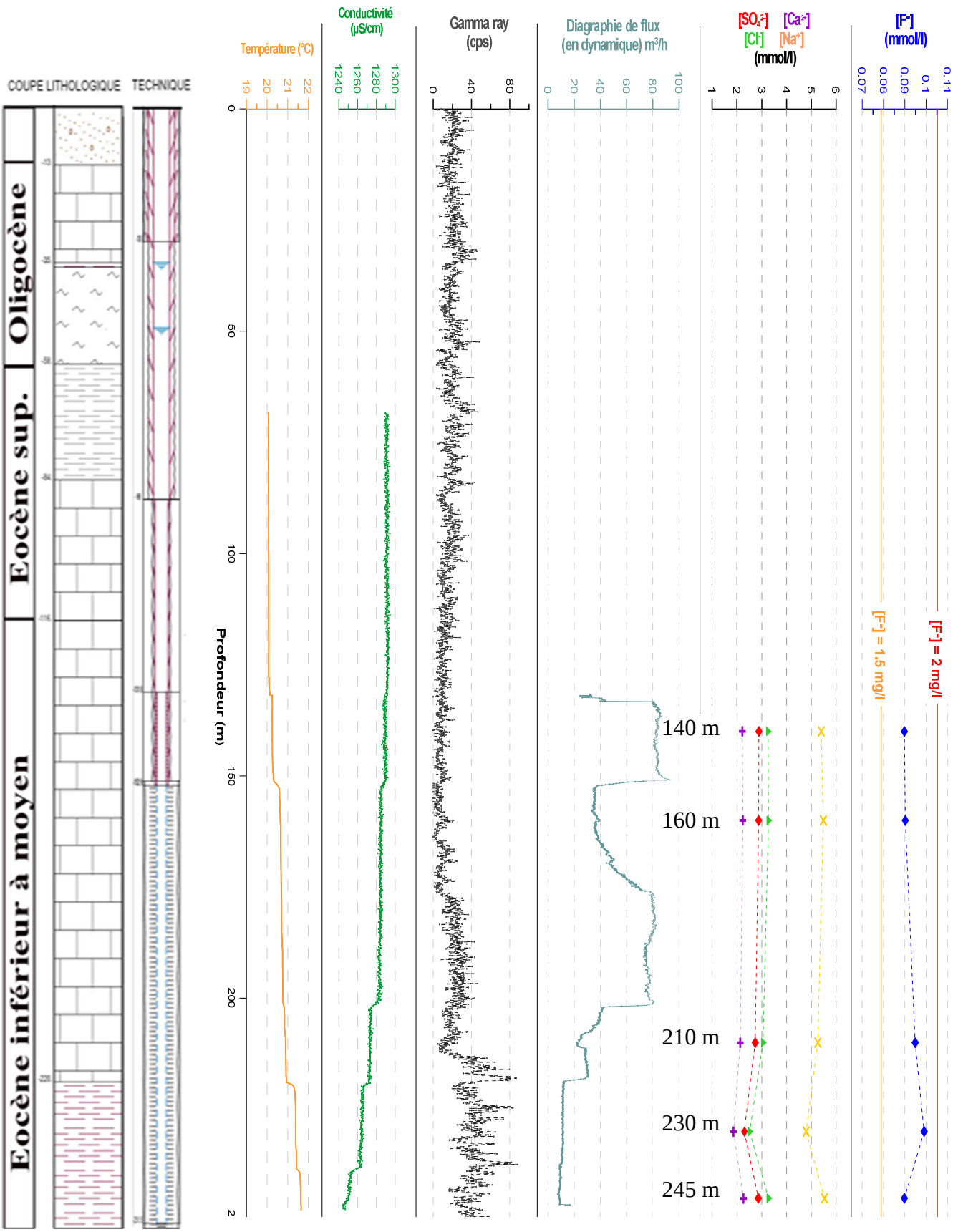


Figure V - 15 : Forage d'Arsac- Gourion (EMZM11) - Données lithologiques, diagraphiques et chimie des eaux prélevées au sein de la colonne du forage.

V. 5. Phénomènes de dilution/mélange au sein d'un ouvrage

5.1. Méthode de calcul

Le calcul de dilution a pour but d'expliquer la composition chimique des eaux minéralisées de l'Eocène inférieur à moyen, mais aussi les eaux du Crétacé supérieur, relativement riches en fluorures.

Pour ce calcul, les paramètres suivants sont pris en compte :

- le fond géochimique naturel de l'aquifère (flux entrant correspondant aux eaux de drainance du bassin versant (§ III. 4.1), avec une concentration moyenne en sulfates de 12 mg/l et une concentration en fluorures quasi-nulle.
- la solubilité de la fluorine, qui diffère selon les autres phases minérales présentes dans le cortège minéral et suivant la température de réaction (§ III. 12),
- la température des horizons aquifères sollicités par le pompage. Les températures des aquifères Eocène inférieur à moyen et Crétacé supérieur sont différentes, l'aquifère le plus profond étant naturellement plus chaud,
- les compositions géochimiques des eaux provenant des différents horizons peu perméables sur la verticale de la hauteur crépinée, correspondant aux horizons de marnes, d'argiles de l'Eocène. Parmi ces niveaux, il est nécessaire de distinguer les horizons correspondant aux marnes à évaporites, qui relarguent des sulfates et des fluorures et les niveaux peu perméables, composés de marnes et/ou d'argiles, qui relarguent seulement des fluorures (Chapitre IV).

1. Mode de calcul : exemple pour les eaux minéralisées de l'aquifère de l'Eocène inférieur à moyen

La température moyenne dans l'aquifère des sables et calcaires de l'Eocène inférieur à moyen est de 25°C. D'après les résultats de la dissolution de fluorine (§ III. 12), on sait que les eaux à l'équilibre vis-à-vis de la fluorine et du gypse, ont à 25°C la composition géochimique suivante : $[SO_4^{2-}]$ = 1500 mg/l et $[F^-]$ = 2.9 mg/l.

Pour les eaux de l'Eocène minéralisé, les concentrations en sulfates observées étant nettement inférieures aux solubilités, avec une concentration maximale de 380 mg/l, un phénomène de dilution a donc lieu.

Les facteurs de dilution calculés étant différents pour les fluorures et les sulfates, ceux-ci ne peuvent donc provenir de la même source. On a donc deux sources avec des concentrations, qui dépendent de la solubilité de la fluorine et de l'eau de dilution.

$$[SO_4^{2-}]_{tot} = \sum_{i=1}^{3} x_i \,.\, [SO_4^{2-}]_i \qquad [F^-]_{tot} = \sum_{i=1}^{3} x_i \,.\, [F^-]_i$$

avec :

- x_i : le pourcentage de répartition de chacun des 3 pôles,
- pour i = 1, fond géochimique de l'aquifère, correspondant aux eaux de drainance du bassin versant : $[SO_4^{2-}]$ = 12 mg/l et $[F^-]$ = 0 mg/l,
- pour i = 2, niveau à gypse et fluorine à 25°C : $[SO_4^{2-}]$ = 1500 mg/l et $[F^-]$ = 2.9 mg/l,
- pour i = 3, niveau à fluorine à 25 °C : $[SO_4^{2-}]$ = 0 mg/l et $[F^-]$ = 6.2 mg/l.

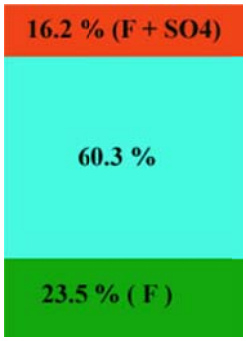
2. Exemples du calcul

Pour une eau à 250 mg/l de sulfates, valeur seuil de potabilité pour les sulfates

En appliquant la corrélation établie pour l'ensemble des eaux minéralisées ($[SO_4^{2-}]$ > 60 mg/l) entre les concentrations en sulfates et en fluorures (§ III.9 1), on déduit qu'une eau composée de 250 mg/l de sulfates a une concentration en fluorures est de 1.87 mg/l.

Il s'agit d'effectuer une dilution/mélange à partir des trois solutions ayant des compositions géochimiques différentes.

Cette répartition peut être représentée ainsi :



16.2 % $[SO_4^{2-}]$ = 1500 mg/l et $[F^-]$ = 2.9 mg/l

60.3 % $[SO_4^{2-}]$ = 12 mg/l et $[F^-]$ = 0 mg/l

23.5 % $[SO_4^{2-}]$ = 0 mg/l et $[F^-]$ = 6.2 mg/l

Pour une eau du Crétacé supérieur

Pour les eaux captant l'aquifère du Crétacé supérieur, où la température est de 35 °C, les trois solutions ont les compositions sont les suivantes :

- Solution 1 : $[SO_4^{2-}]$ = 12 mg/l et $[F^-]$ = 0 mg/l
- Solution 4 : $[SO_4^{2-}]$ = 1482 mg/l et $[F^-]$ = 3.14 mg/l
- Solution 5 : $[SO_4^{2-}]$ = 0 mg/l et $[F^-]$ = 7.0 mg/l

Par exemple, pour l'eau du forage au Crétacé supérieur, CRZM7, composée avec [SO_4^{2-}] = 130 mg/l, on a [F^-] = 3.5 mg/l, on peut reconstituer la composition géochimique des concentrations en sulfates et en fluorures par le mélange suivant.

x_2 = 8.4 % de la solution 4

x_1 = 45.4 % de la solution 1

x_3 = 46.2 % de la solution 5

Il apparait que la solution 5, correspondant à de l'eau provenant d'un niveau à fluorine à 35°C a plus d'importance pour les eaux du Crétacé supérieur, et que le niveau à évaporites a aussi moins d'importance.

5.2. Comparaison aux données réelles des forages

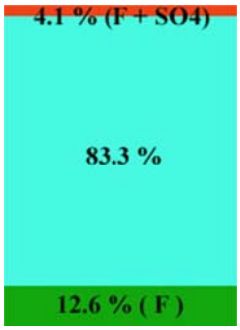
1. Calcul théorique des pourcentages de dilution pour les forages de Le Pout

L'eau d'exhaure des forages à l'Eocène inférieur à moyen situés sur la commune de Le Pout au lieu-dit Rochon est à une température moyenne de 25°C. Les concentrations analysées en sulfates et fluorures pour les forages F1 et F2 sont données dans le Tableau V - 2. Le fond géochimique est ici confirmé par l'analyse de l'aquifère de l'Oligocène, également capté sur le même site, et dont la concentration moyenne en sulfates est de 12 mg/l.

Forage	SO_4^{2-} (mg/l)	F^- (mg/l)
Rochon – F1 – Eocène inf. à moyen	72	0.9
Rochon – F2 - Eocène inf. à moyen	72	1.3 - 1.4
Rochon - Oligocène	12	0

Tableau V - 2 : Concentrations en sulfates et fluorures des forages sur le site de Le Pout - Rochon.

Forage de Le Pout - Rochon F1

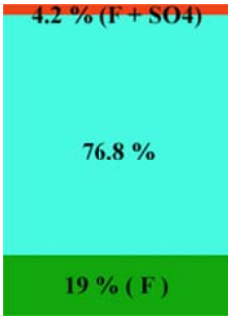


4.1 % : [SO_4^{2-}] = 1500 mg/l et [F^-] = 2.9 mg/l

83.3 % : [SO_4^{2-}] = 12 mg/l et [F^-] = 0 mg/l

12.6 % : [SO_4^{2-}] = 0 mg/l et [F^-] = 6.19 mg/l

Forage de Le Pout - Rochon F2



4.2 % : $[SO_4^{2-}]$ = 1500 mg/l et $[F^-]$ = 2.9 mg/l

76.8 % : $[SO_4^{2-}]$ = 12 mg/l et $[F^-]$ = 0 mg/l

19 % : $[SO_4^{2-}]$ = 0 mg/l et $[F^-]$ = 6.19 mg/l

Ces résultats indiquent donc que les horizons contenant des fluorures ont plus d'importance pour le forage F2.

Ces deux forages, situés à 25 mètres l'un de l'autre et captant tout deux l'aquifère de l'Eocène inférieur à moyen, montrent des différences à la fois dans la composition chimique des eaux prélevées et dans les horizons lithologiques sollicités. La composition géochimique des eaux est la même pour les sulfates et différente pour les fluorures.

A partir des longueurs de crépines, de leur position en fonction de la lithologie, mais aussi des résultats des diagraphies géophysiques et géochimiques, il est possible de situer l'horizon principal contenant à la fois les sulfates et les fluorures, mais aussi les horizons contenant les fluorures.

2. L'équipement des forages

Les deux forages ne captent pas tout à fait les mêmes horizons (Tableau V - 3). Le forage F2 est plus profond et capte surtout les sables de l'Eocène inférieur à moyen. Le forage F1 capte une partie sommitale calcaire de l'Eocène moyen et un peu des sables (Figure V - 16).

Forage	Longueur des crépines (m)	Position des crépines
Forage F1	133	192 - 325 m
Forage F2	100	251 - 351 m

Tableau V - 3 : Position et longueur des crépines des forages éocènes de Le Pout.

Ce premier constat permet de situer l'horizon contenant à la fois principalement des sulfates, mais aussi certainement un peu de fluorures entre 251 et 325 m, hauteur captée commune aux deux forages.

Par ailleurs, pour que dans les deux forages, la concentration en sulfates se maintienne, il semblerait que le niveau à sulfates joue le même rôle dans les deux forages.

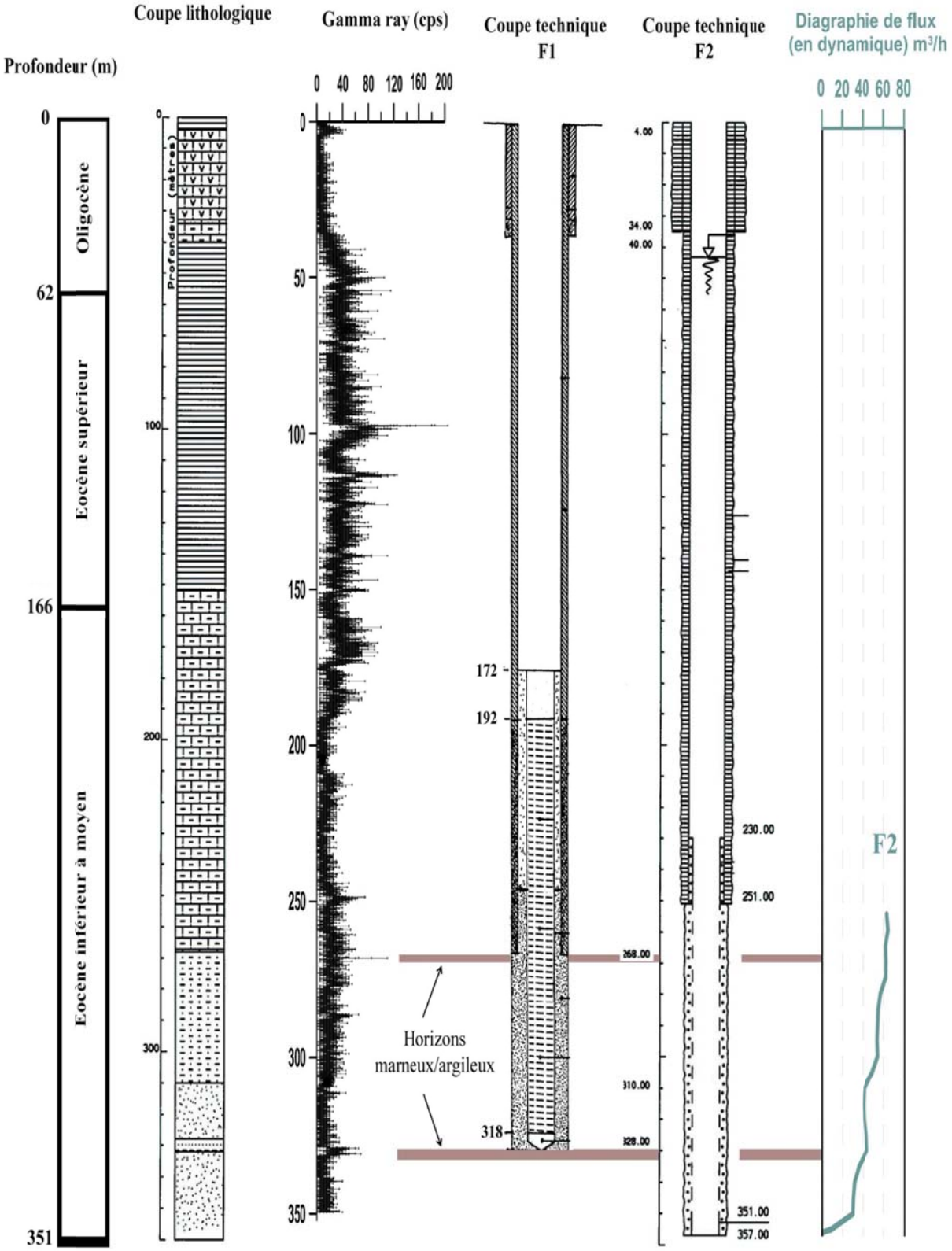


Figure V - 16 : Coupes stratigraphiques, lithologiques et techniques des forages de Le Pout F1 et F2, diagraphies gamma-ray et diagraphie de production au micro-moulinet (flux) pour le forage F2.

Données des diagraphies de flux, des diagraphies gamma ray, de la coupe lithologie

Après examen des coupes lithologiques détaillées, de la diagraphie gamma ray et des résultats du micro-moulinet, et compte tenu des connaissances sédimentologiques et minéralogiques (Chapitre IV), il parait raisonnable de penser qu'un banc marneux/argileux se situe vers 260 - 270 m de profondeur. Ce banc serait la principale source en sulfates et apporterait une part des fluorures.

Les fluorures proviendraient principalement d'une source relativement importante située plutôt au fond du forage dans les horizons argileux de l'Eocène inférieur. Cependant, il est possible que des bancs décimétriques, métriques argileux/marneux se trouvent plus haut, sans oublier l'apport par le banc à sulfates et fluorures localisé vers 260-270 m.

Pour le forage F2 plus profond, captant l'horizon de 325 à 351 m, une proportion non négligeable des fluorures provient de ces formations à la base du forage. Pour le forage F1, les horizons calcaires captés de 192 à 251 m ne semblent rien apporter en SO_4^{2-} et en F^-.

La représentation schématique (Figure V - 17) des forages F1 et F2 dans leur environnement, en tenant compte de la lithologie et de la minéralogie des horizons traversés et captés, permet de mieux comprendre la complexité du système. Les horizons à faible perméabilité recoupés par les forages F1 et F2 sont des niveaux d'argiles, de marnes et de marnes à évaporites. Les niveaux à marnes et argiles apportent des fluorures et le niveau à marnes à évaporites apporte des sulfates et des fluorures.

La diagraphie de production (Figure V - 16), réalisée en dynamique au micro-moulinet, permet de connaître les pourcentages de répartition des flux le long de la hauteur de crépines du forage F2. Le débit d'exhaure correspond à la somme des débits répartis ainsi selon la verticale :

- 15 % entre 270 et 295 m,
- 10 % entre 295 et 305 m,
- 25 % entre 325 et 345 m,
- 50 % entre 345 et 351 m.

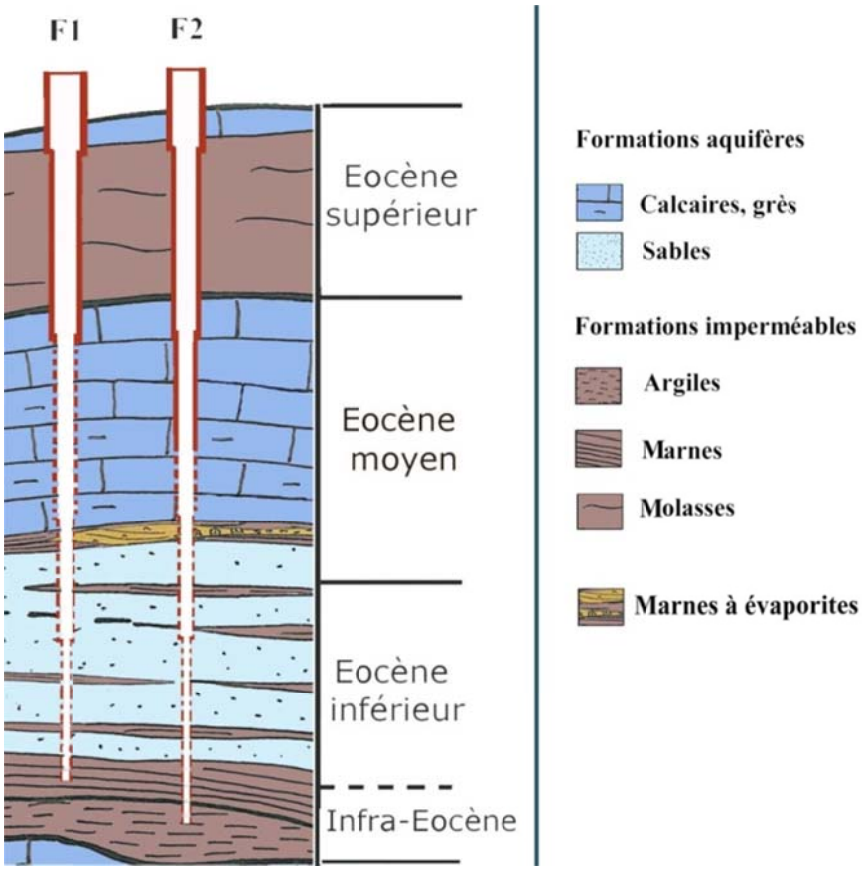


Figure V - 17 : Localisation des forages de Le Pout F1 et F2 au sein de la présentation schématique des formations tertiaires de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » du Bassin nord aquitain.

Afin de reconstituer la composition géochimique des eaux souterraines prélevées dans les deux forages de Le Pout, ce travail de compréhension de la distribution verticale des niveaux à sulfates et/ou fluorures va faire l'objet d'une modélisation hydrodynamique (§ V.6), couplée à du transport, pour prendre en compte à la fois les compositions différentes des différents bancs marneux et/ou argileux mais aussi pour reconstituer la répartition des flux le long de la verticale et ainsi reproduire les phénomènes de diffusion au contact des niveaux à faible perméabilité et reconstituer ainsi les pourcentages de dilution au sein du forage et de son environnement proche.

5.3. Explication de la relation SO_4^{2-} *vs.* F^-

Ce travail de comparaison de la qualité des eaux entre deux forages situés à quelques mètres et captant le même aquifère, mais des horizons lithologiques légèrement différents, a permis de comprendre pourquoi, les eaux de ces deux forages ont des concentrations en sulfates semblables, alors que leurs teneurs en fluorures diffèrent (Figure V - 18).

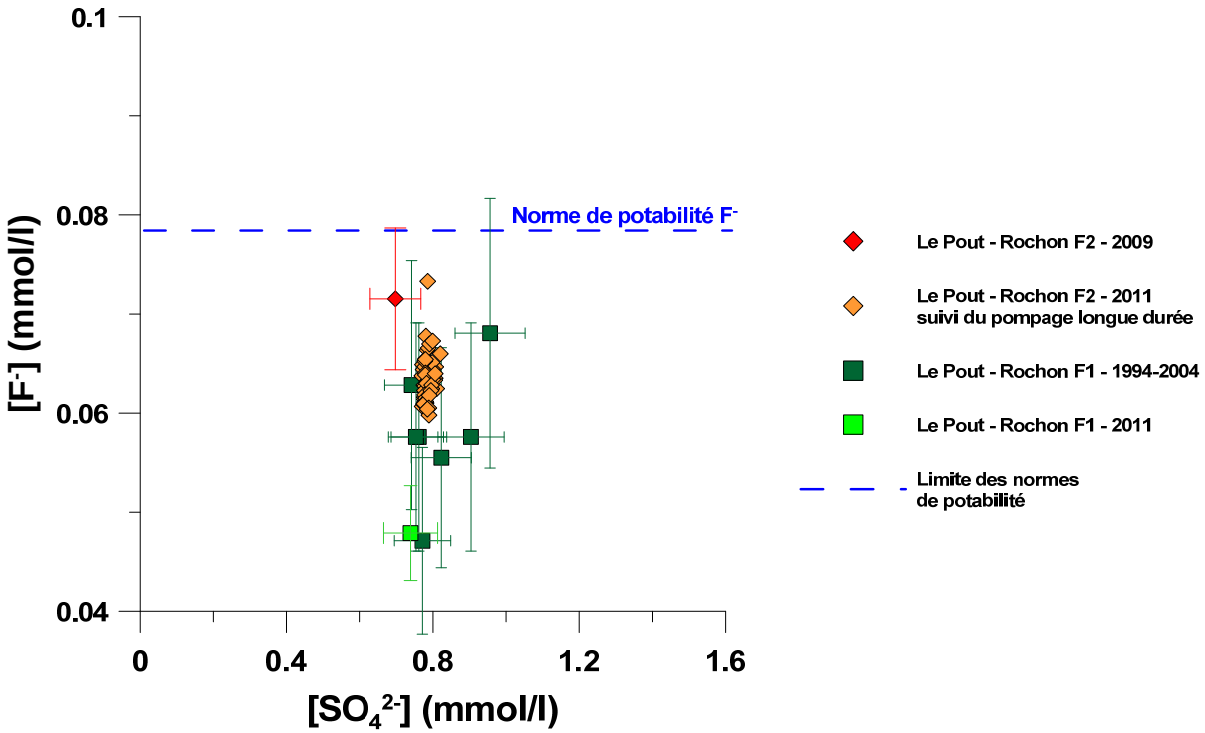


Figure V - 18 : F- vs. SO_4^{2-} (mmol/l), pour les forages F1 et F2 de Le Pout, de 1994 à 2011 (les barres d'erreur pour les données de la thèse sont de ±10%, celles des données antérieures de ±20 %).

Cette différence de concentration en fluorures entre les eaux des forages F1 et F2, alors que la teneur en sulfates reste stable, est valable à la fois sur le court terme et le long terme, étant donné qu'elle s'observe aussi bien lors du pompage longue durée de 2011 sur le F2, que pour la période d'exploitation du forage F1 (1994-2011). Néanmoins, compte tenu de l'incertitude analytique sur les fluorures, on s'aperçoit que les données de F1 pour la période de 1994 à 2004 peuvent légèrement masquer cette différence entre la composition des eaux des deux forages. Par contre, les valeurs de 2009 et 2011 ont été analysées par deux laboratoires différents. Un travail d'inter-comparaison des données d'analyses a été effectué. Les valeurs de la thèse sont donc plus fiables.

En replaçant les résultats géochimiques des eaux de ces deux forages, vis-à-vis de l'ensemble des forages AEP captant l'Eocène inférieur à moyen pour la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » (Figure V - 19) sur les 30 dernières années, il apparait que ces deux forages, F1 et F2, sont à la fois dans la tendance générale des forages de l'Eocène minéralisé, avec des valeurs en sulfates et en fluorures proche de la droite de corrélation (R^2 = 0.72), mais aussi qu'ils contribuent à la dispersion latérale autour de cette droite. Ici, la différence de

concentration en fluorures des analyses est due au fait que les deux forages ne captent pas tout à fait les même horizons lithologiques et minéralogiques.

Supposons qu'un forage, avec une qualité d'eau relativement stable, se colmate au fur et à mesure des années d'exploitation. Par exemple, en se basant sur les coupes des forages de F1 et F2 de Le Pout, supposons que le fond du forage se colmate, en rendant non productif la base des crépines qui captent les formations marneux/argileuses à fluorures. Il est fort possible alors que l'on constate une baisse de la teneur en fluorures dans l'eau prélevée. L'exemple peut aussi s'appliquer au colmatage en face d'un niveau marneux à évaporites. On aurait alors soit une concentration en sulfates stable dans le temps et une baisse de la teneur en fluorures, soit dans l'autre cas une teneur relativement stable, voire légèrement plus faible en fluorures et une baisse de la teneur en sulfates.

Pour d'autres forages, suivant la localisation des niveaux à marnes à évaporites, il est possible que suivant leur distance au forage, une hausse de concentration en sulfates au fil des années d'exploitation s'observe tout en conservant des concentrations en fluorures relativement stable. Les niveaux à fluorine seule permettent de mettre en solution une plus grande quantité de fluorures, que s'ils contenaient aussi des sulfates (gypse). Du coup, les flux de fluorures provenant d'un niveau à gypse et fluorine ont une importance moins marquée que les flux de fluorures provenant des niveaux à fluorine seule.
Dans tous les cas, la composition géochimique de l'eau souterraine extraite dans chaque forage de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » dépend des formations réellement captées et de la répartition des flux lors du pompage au sein de l'ouvrage. Selon l'évolution des flux et le lessivage des formations marneuses et/ou argileuses au fur et à mesure de l'exploitation de l'ouvrage, des phénomènes à l'échelle du puits peuvent expliquer la dispersion constatée de part et d'autre de la droite de corrélation (Figure V - 19), mis à part bien sur la part d'erreur liée à l'analyse en elle-même.

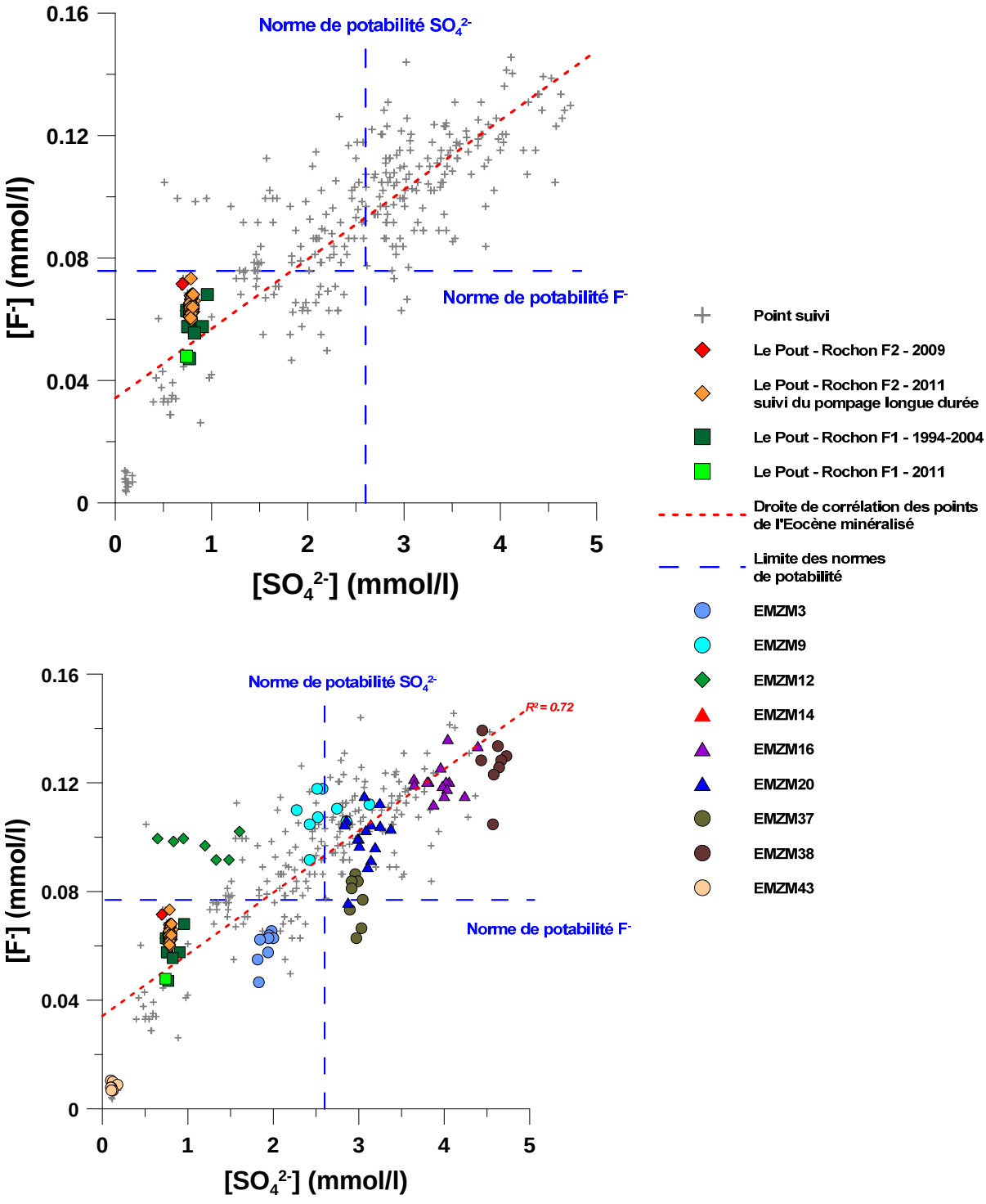


Figure V - 19 : F^- vs. SO_4^{2-} (mmol/l), des eaux des forages F1 et F2 de Le Pout et des eaux des forages de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » captant l'Eocène inférieur à moye, évolution sur les 30 dernières années.

V. 6. Modélisation couplée hydrodynamique-transport à l'échelle du forage

Les objectifs de ce travail de modélisation sont d'expliquer l'origine des sulfates et des fluorures, leur distribution verticale au sein de l'aquifère, mais aussi de reconstituer la géochimie des eaux souterraines prélevées dans les forages de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».

6.1. Principe de la modélisation

Du fait de l'hétérogénéité des formations tertiaires du Bassin nord aquitain, la modélisation hydrodynamique 3D couplée à du transport doit pouvoir à la fois prendre en compte les différents horizons au sein même de l'aquifère de l'Eocène inférieur à moyen, leurs paramètres hydrodynamiques respectifs et hydrodispersifs, ainsi que leur minéralisation propre.

Cette modélisation, réalisée à l'échelle du forage et de son environnement proche, doit aussi pouvoir s'adapter aux différents cas des forages de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ».

Le but recherché dans cette partie est de comprendre comment se comporte une minéralisation située dans un horizon à faible perméabilité lors d'un pompage, sachant que le nombre, la géométrie et la minéralisation des horizons peu perméables varient suivant les ouvrages.

Il est nécessaire de prendre en compte les écoulements au sein du multicouche de l'Eocène inférieur à moyen, mais aussi les phénomènes de transport et de diffusion, qui ont des implications directes sur la géochimie des eaux souterraines prélevées.

La modélisation est radiale (Figure V - 20), elle est réalisée à l'aide de l'interface iPHT3D (http://www.pht3d.org/ipht3d.html). Les écoulements sont pris en compte via MODFLOW (McDonald and Harbaugh, 1988 ; Harbaugh and McDonald, 1996) et le transport via MT3DMS (Modular 3-D Multi-Species Transport Model, Zheng and Wang, 1999 ; Zheng and Chunmiao, 2010). L'aquifère est représenté en 2D vertical confiné avec des potentiels imposés en limite extérieure et dans le puits. La différence de potentiel (charge hydraulique) reflète le rabattement observé dans l'ouvrage lors des essais de pompage. Les charges indiquées pour le modèle hydrodynamique ne sont qu'indicatives, car il n'est pas possible de représenter précisément le fonctionnement du puits dans ce type de modèle (hypothèse de

Dupuit). Le maillage utilisé est de type « écossais », il est plus fin aux points nécessaires pour la compréhension de la minéralisation et plus large ailleurs. Le but est de comprendre les phénomènes au contact des zones peu perméables où le phénomène de diffusion est important, c'est pourquoi le maillage est affiné de part et d'autre de leur contact. De plus, le maillage est aussi plus fin au contact du puits. Le bilan de masse réalisé sous MODFLOW est validé pour chaque modèle.

Afin de pallier des problèmes de vitesse ponctuels au puits, le maillage a été adopté avec des cellules parallélépipédiques (Figure V - 20).

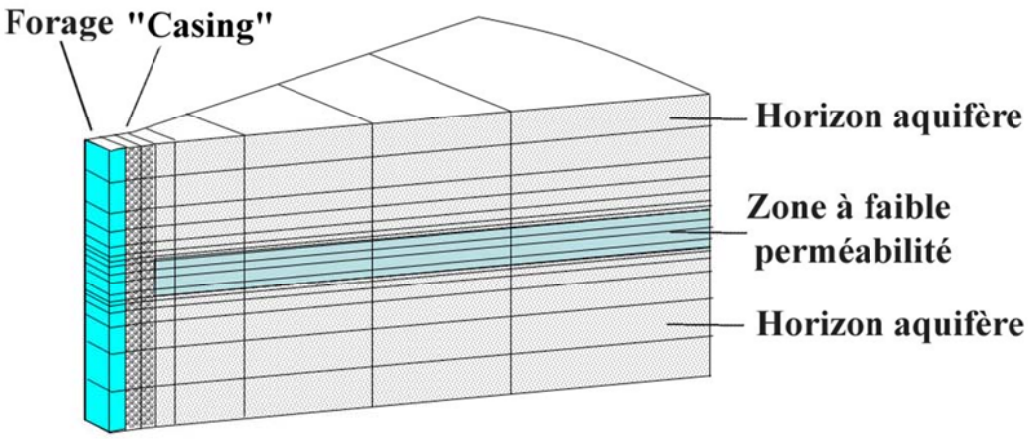


Figure V - 20 : Représentation schématique de la modélisation radiale simulée, comprenant, au sein de l'aquifère, un horizon à plus faible perméabilité, chargé en sulfates et/ou fluorures.

Le transport est simulé à l'aide de MT3DMS. Des concentrations initiales en sulfates et fluorures sont affectées aux zones peu perméables et le transport est simulé. Le pas de temps est adapté par MT3DMS en respectant le critère du nombre de courant. Les zones à faible perméabilité, chargées en sulfates et/ou en fluorures, diffusent petit à petit. L'évolution des concentrations est suivie pour différents pas de temps. Au bout de 2 années, avec un pompage journalier continu correspondant au volume moyen journalier prélevé dans le forage, les concentrations sont stabilisées.

Hydrodynamique à l'échelle du puits

D'après les données sédimentologiques, lithologiques et diagraphiques (gamma-ray), les forages de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » traversent des formations hétérogènes, qui induisent par leurs propriétés hydrodynamiques des écoulements différents,

mais aussi par leur minéralisation propre des concentrations hétérogènes en sulfates et fluorures.

Les étapes de construction des modèles

1ère étape :

Elle correspond à la reconstitution de la géométrie du système aquifère avec les zones aquifères et les horizons argileux-marneux, à plus faible perméabilité (conductivité hydraulique). Les horizons sont placés en fonction des données lithologiques, des logs de forages, des données de diagraphies géophysiques, telles que le gamma-ray, et des diagraphies de production réalisées au micro-moulinet en pompage.

Il est important de reconstituer le plus fidèlement possible, le profil de flux le long de la verticale, en affectant les bons paramètres hydrodynamiques (conditions aux limites, conductivités hydrauliques, dispersivité verticale).

2ème étape :

D'après les connaissances en sédimentologie et minéralogie de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » et des données gamma ray, il est possible de déterminer les horizons peu perméables contenant des sulfates et des fluorures, et ceux qui ne contiennent que des fluorures.

Deux hypothèses de travail ont été retenues :

1) Si l'eau souterraine prélevée pour un forage a une concentration en fluorures relativement élevée, il est fort probable que les fluorures soient présents au sein de toutes les couches peu perméables et à faible productivité, au droit des crépines.

2) Une perméabilité est affectée à chaque couche. Les couches les plus perméables, correspondant aux calcaires et sables de l'aquifère Eocène inférieur à moyen, ont des valeurs en 10^{-4} m/s, les couches peu perméables, des valeurs de 10^{-6} m/s. En phase d'initialisation, les couches lithologiques de même nature ont la même valeur de conductivité hydraulique qui leur est affectée. Par la suite, afin de reconstituer plus précisément la distribution verticale du profil de flux, ces valeurs peuvent être ajustées en phase de calage. La dispersivité verticale α_z est fixée à 1 cm/an (Gelhar et al., 1992 ; Jensen et al., 1993 ; Davis et al., 2000). Le coefficient de diffusion dans les épontes est de 10^{-10} m/s (Atteia et al., 2005).

La position des crépines, ainsi que la complétion du forage en lui-même, peuvent avoir des répercussions sur la répartition des flux entrant dans le forage. Le modèle doit aussi en tenir compte.

Au début, les résultats simulés pour les concentrations en sulfates des eaux prélevées dans ces forages étaient trop élevées, une valeur de perméabilité plus faible (10^{-7} m/s) a donc été affectée à l'horizon à évaporites, valeur qui reste conforme à des marnes à gypse.

Le calage du profil de débits est un élément important de la modélisation. Ce calage, en fonction de la perméabilité des divers horizons constituant la hauteur captée, va permettre de reconstituer la géochimie des eaux souterraines prélevées.

Les résultats des modélisations effectuées sont présentés ci-dessous.

6.2. Cas des 2 forages de Le Pout

Les deux forages de Le Pout - Rochon, F1 et F2, ont été modélisés. Le nombre de couches à faible perméabilité a été défini grâce au gamma-ray, à la lithologie et au profil de flux. Quatre horizons peu perméables au sein même de l'aquifère ont été affectés, avec leur perméabilité propre et leur minéralisation en sulfates et en fluorures (Figure V - 21).

Le maillage du modèle utilise une grille de type « écossais », avec des mailles de 5 cm de côté à proximité des zones peu perméables et de 50 cm au milieu des zones aquifères. Pour chaque forage, la modélisation radiale est réalisée pour un rayon de 200 m autour du forage.

Pour les forages de Le Pout, un horizon à marnes à évaporites a été supposé vers 260 - 270 m de profondeur (§ V.5.2). Cette couche a été représentée au sein de l'éponte n°1 (Figure V - 21), avec une concentration en sulfates de 1500 mg/l et en fluorures de 2.9 mg/l, ces valeurs sont conformes à la solubilité de la fluorine (§ III.13 et V.5.1).

Le fond géochimique de l'aquifère a été fixé à 10 mg/l en sulfates et 0 mg/l en fluorures. Ces valeurs sont conformes aux données du flux entrant dans le système (§ III.4.1) mais aussi à la bibliographie (Meybeck, 1986).

Les résultats de cette modélisation pour la couche correspondant aux marnes à évaporites est représenté Figure V - 22. Au bout de 2 ans, la stabilité des concentrations est atteinte. On s'aperçoit que le transport est d'autant plus important que l'écoulement (le flux) est important au droit des crépines. Ici l'écoulement se fait principalement en dessous de la couche peu perméable, ce qui se reflète très bien sur le profil des concentrations au droit des crépines, en dessous de l'éponte, où se trouvent les plus fortes valeurs.

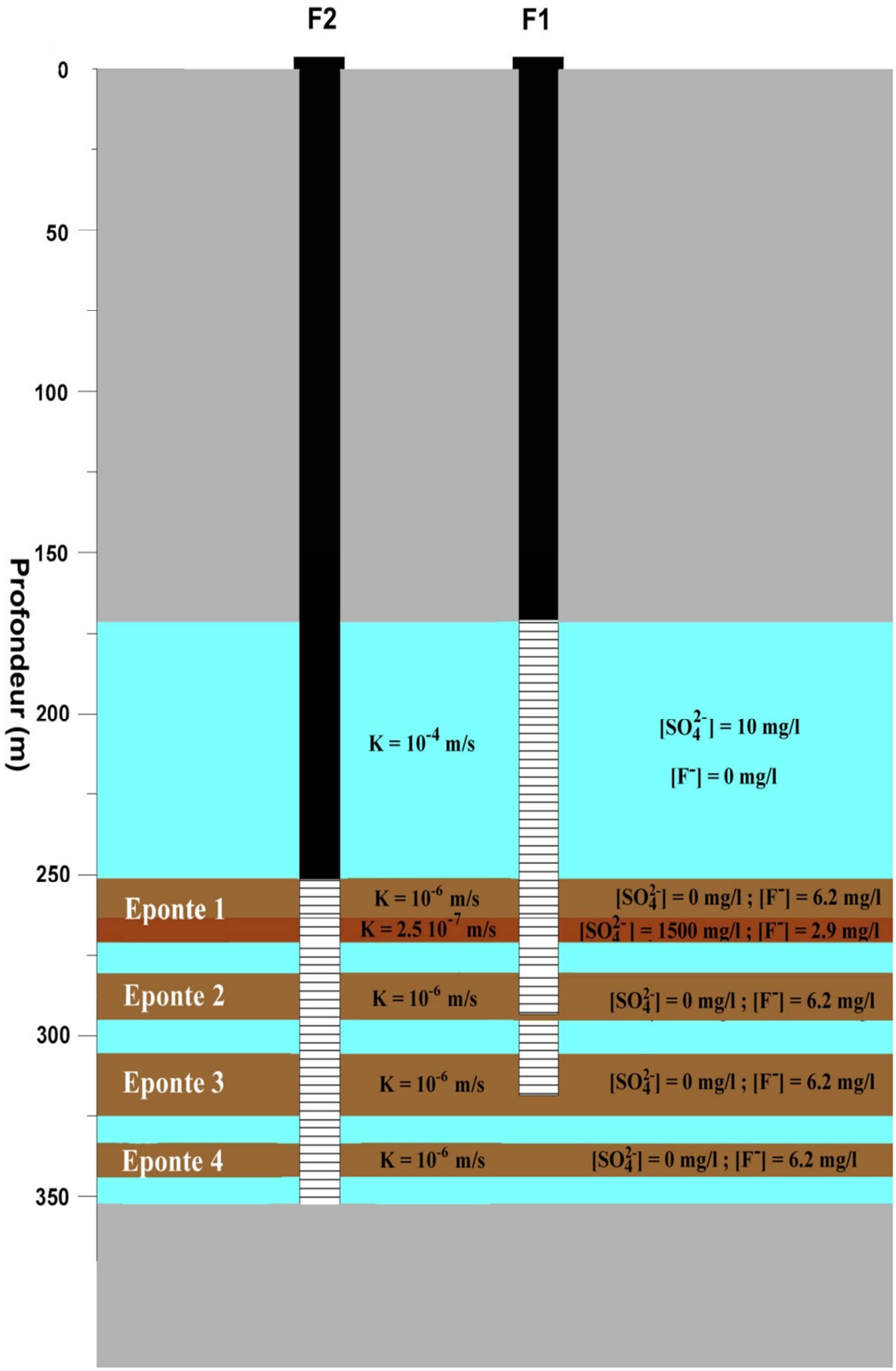


Figure V - 21 : Paramètres hydrodynamiques et géochimiques utilisés pour les modèles des forages F1 et F2 de Le Pout.

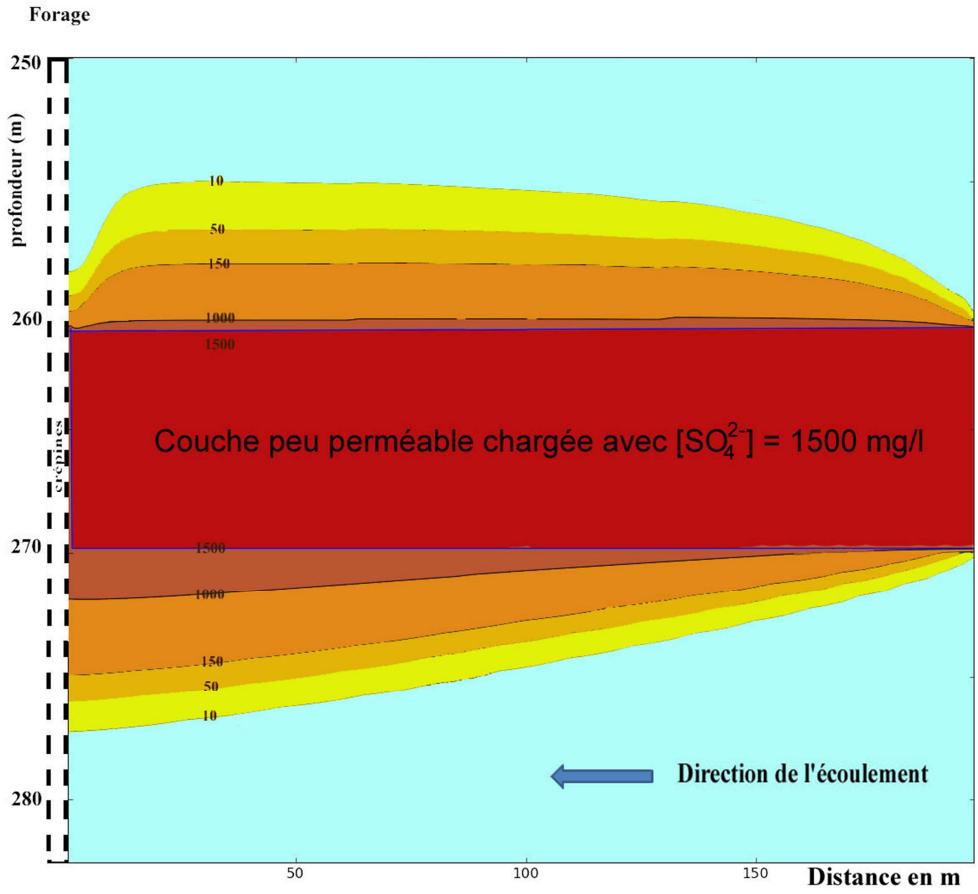


Figure V - 22 : Résultat des concentrations en sulfates (mg/l) simulées, au bout de 2 ans de pompage, au sein de l'aquifère de l'Eocène inférieur à moyen pour une couche peu perméable chargée en sulfate (exagération verticale de l'échelle).

Le modèle calé reconstitue le profil de flux mesuré par diagraphie au micro-moulinet (Figure V - 23). De ce profil de flux, découle la répartition des flux le long de la verticale crépinée, qui eux même contraignent à la répartition du débit massique en sulfates et en fluorures sur la verticale.

Les concentrations simulées en sulfates et en fluorures des eaux prélevées dans le forage F2 de Le Pout donnent les valeurs suivantes :

- pour les sulfates : 77.5 mg/l alors que la valeur moyenne mesurée est de 72 mg/l,
- pour les fluorures : 1.21 mg/l alors que la valeur moyenne mesurée est de 1.3 mg/l.

La qualité de la restitution des flux traversant les différentes couches perméables de faille épaisseur est un paramètre essentiel au calage du modèle. La géochimie des eaux souterraines est donc principalement reconstituée par les paramètres hydrodynamiques du système aquifère hétérogène. Une dispersivité verticale de 5 cm conduit à des concentrations légèrement plus élevées, la valeur originale de 1 cm/an est donc conservée.

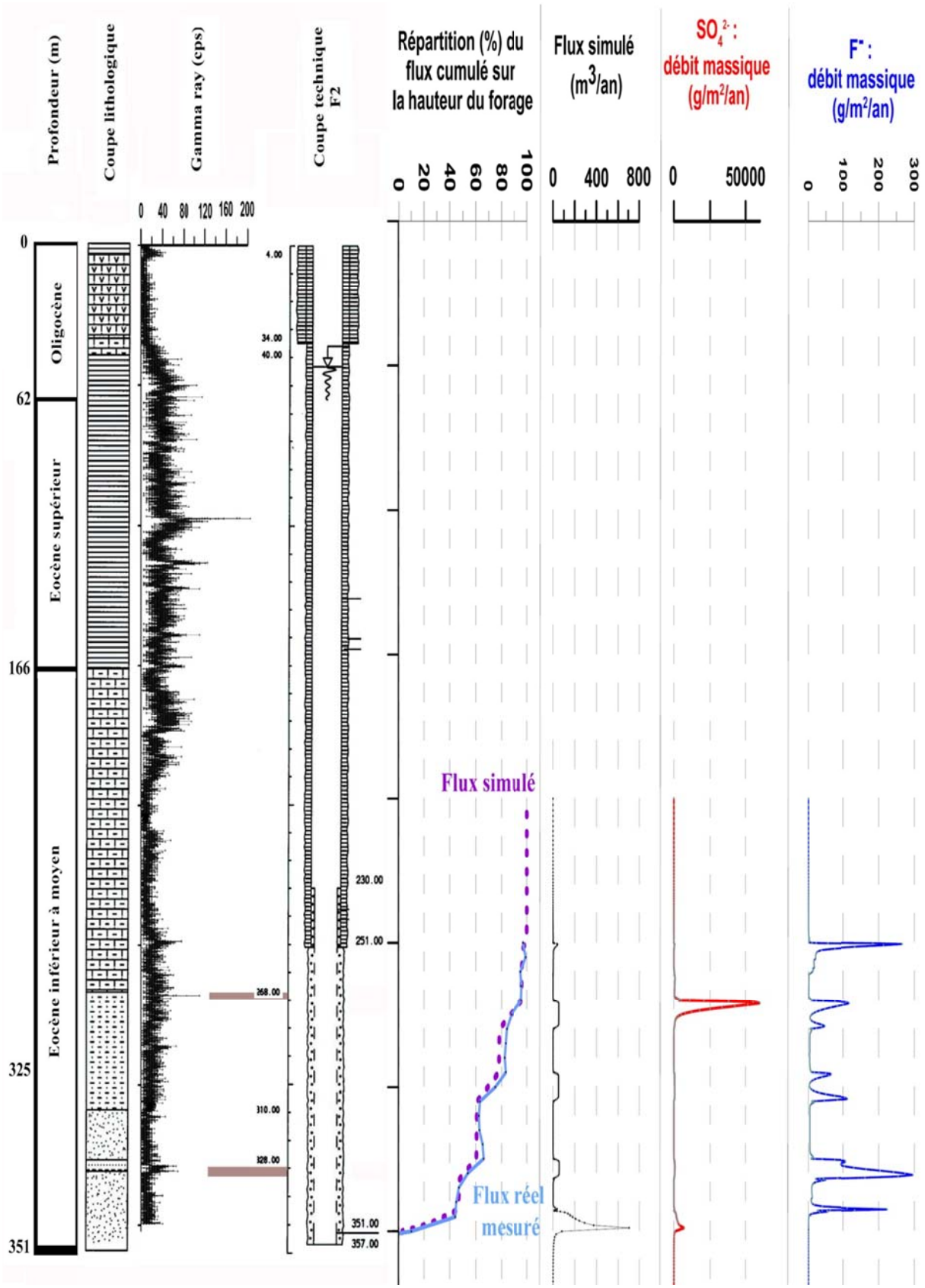


Figure V - 23 : Résultats de la modélisation au puits, pour le forage F2, profil de flux simulé, concentrations en sulfates et en fluorures.

Pour reconstituer la concentration en fluorures des eaux prélevées, le facteur majeur est la distribution des flux en fonction des niveaux à faible perméabilité qui sont aussi de faible épaisseur. C'est au contact entre un horizon aquifère et un horizon peu perméable que les processus sont les plus importants et non à l'intérieur des zones à faible perméabilité. En effet, il faut prendre en compte tout d'abord les phénomènes de diffusion au contact des zones peu perméables (épontes), puis le phénomène de transport au sein des couches plus perméables, et ceci en fonction de la répartition des flux sur la verticale (Figure V - 24). C'est seulement ainsi qu'il est possible de reconstituer la chimie des eaux prélevées.

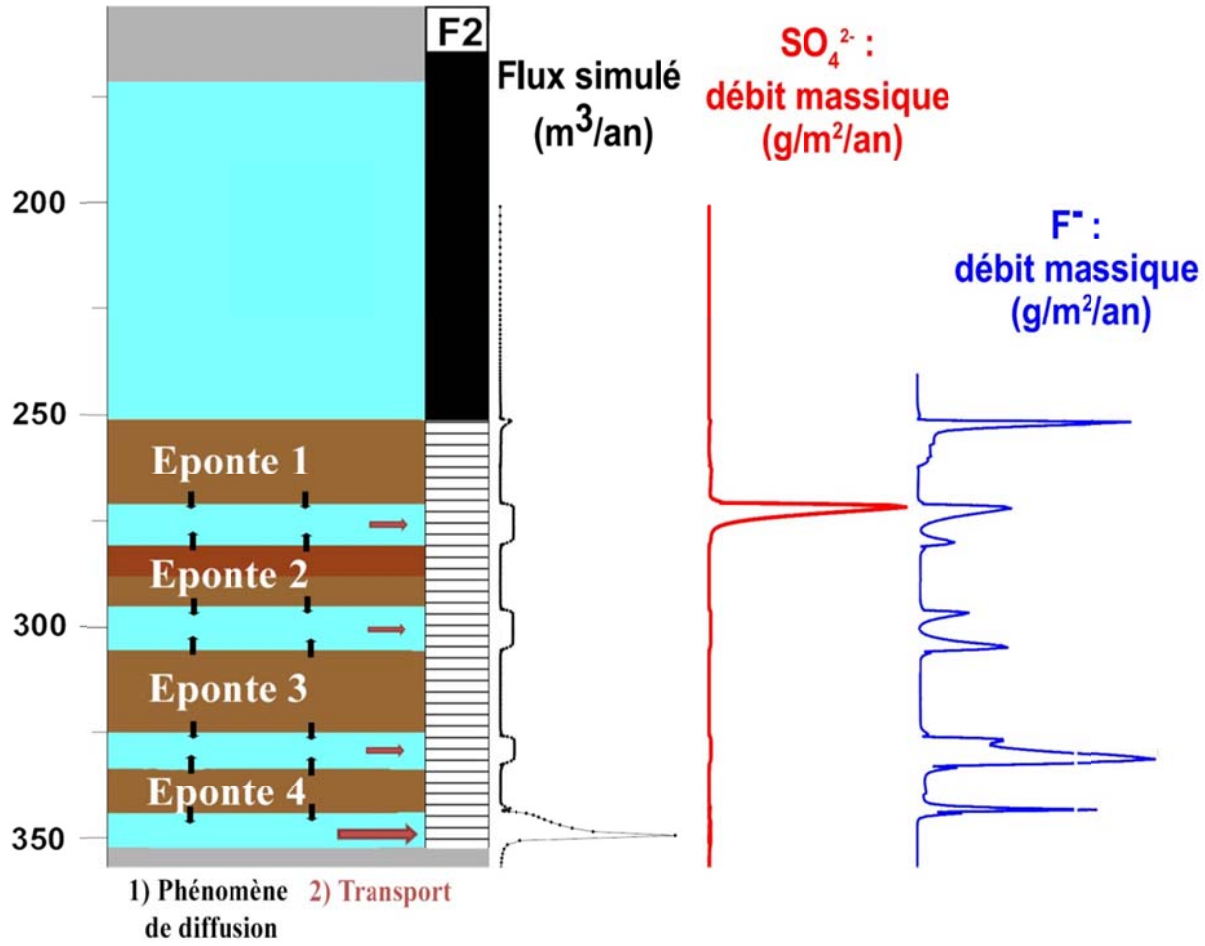


Figure V - 24 : Résultats de la modélisation au puits, pour le forage F2, profil de flux simulé, concentrations en sulfates et en fluorure : importance des phénomènes de diffusion et de transport au sein du multicouche éocène.

Le modèle réalisé pour le forage F1 de Le Pout reconstitue un profil de flux, les profils en sulfates et en fluorures (Figure V - 25), et donne une concentration en sulfates de 67 mg/l à comparer aux 72 mg/l mesurés et une concentration en fluorures de 0.9 mg/l pour une valeur mesurée de 0.9 mg/l.

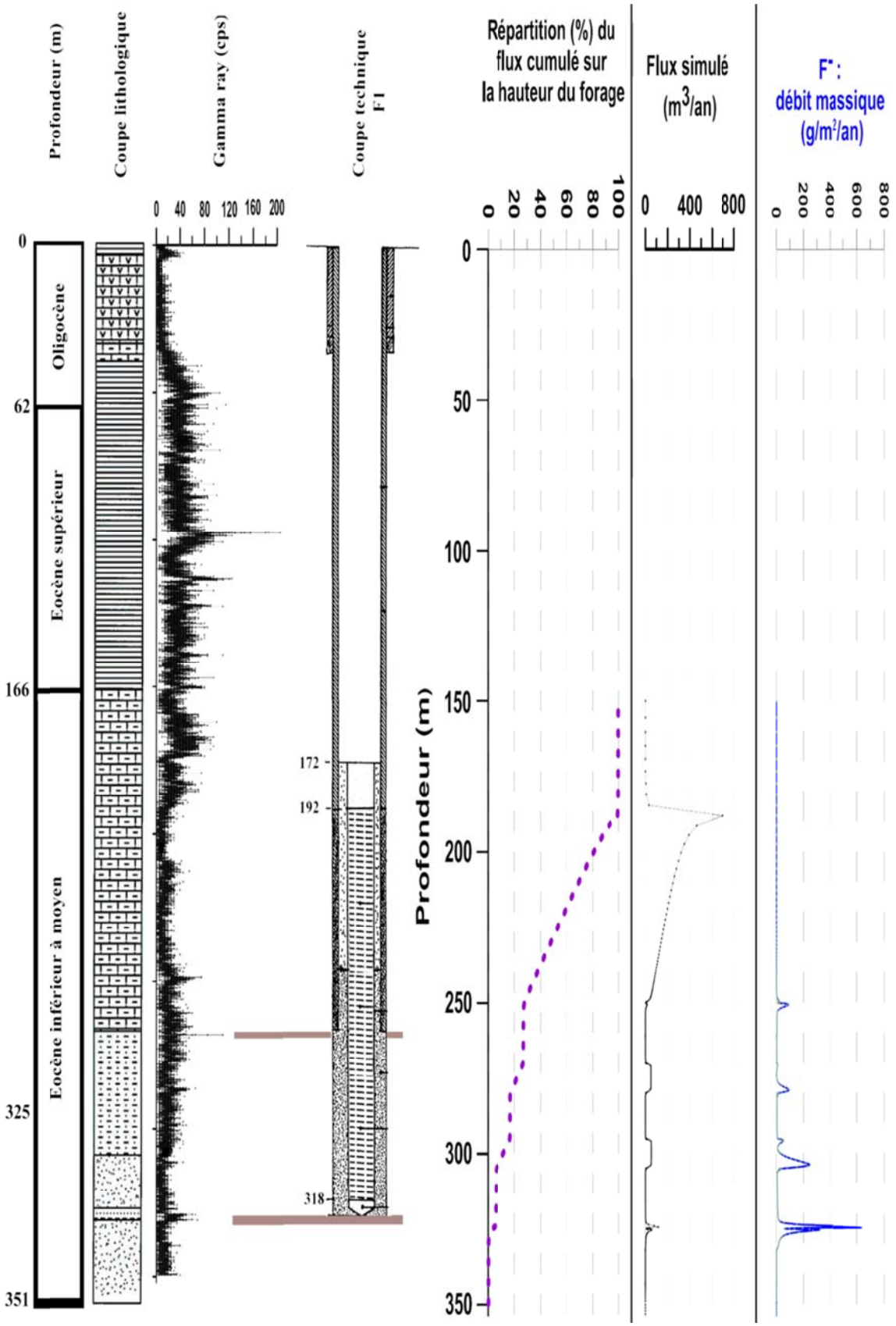


Figure V - 25 : Résultats de la modélisation au puits, pour le forage F1, profil de flux simulé, flux en fluorures simulés.

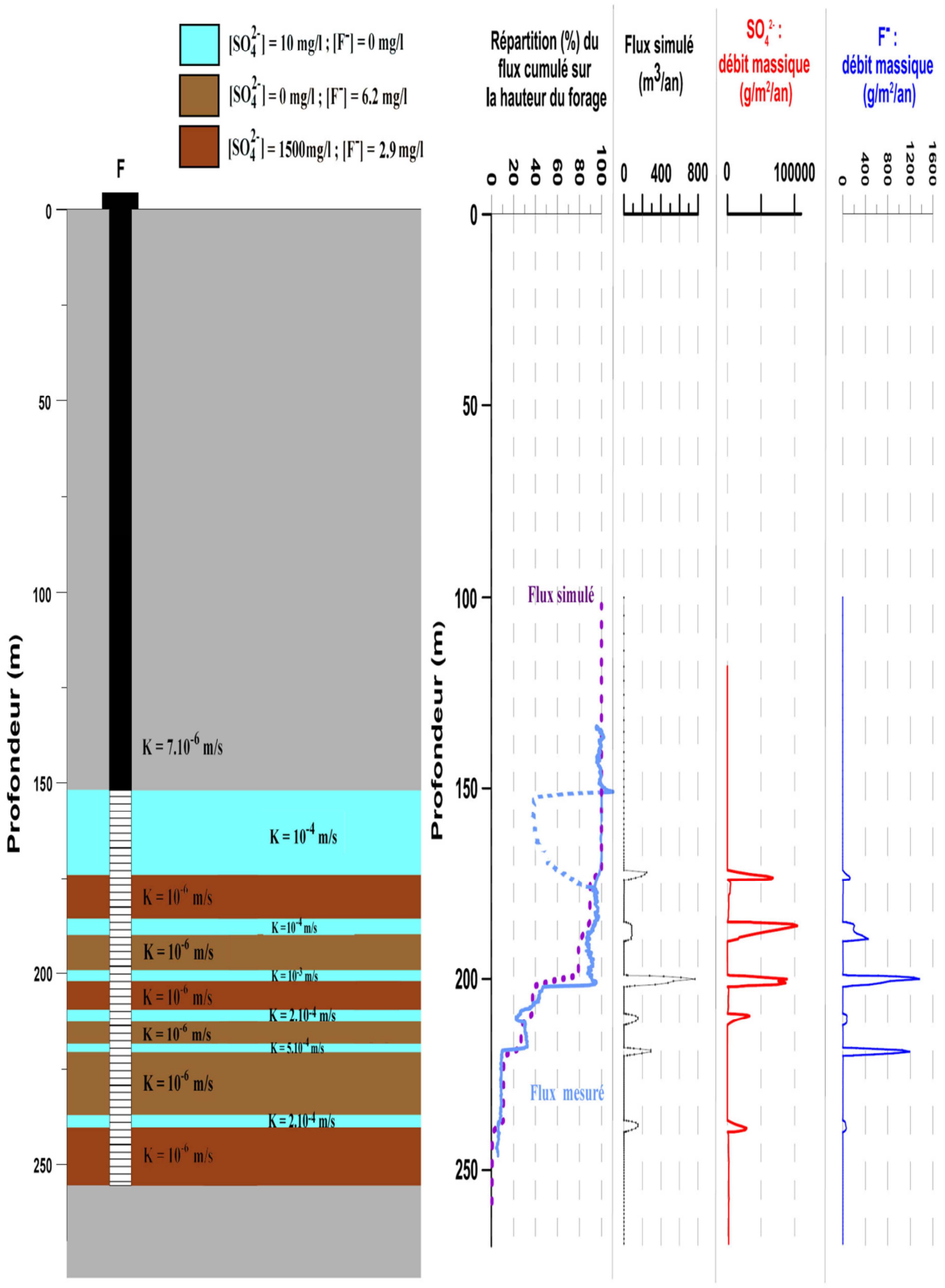


Figure V - 26 : Caractéristiques hydrodynamiques et géochimiques du modèle du forage d'Arsac et résultats de la modélisation au puits, profil de flux simulé, concentrations en sulfates et en fluorures.

6.1. Cas du forage d'Arsac

Le forage d'Arsac capte des eaux plus minéralisées ($[SO_4^{2-}]$ = 276 mg/l et $[F^-]$ = 1.9-2 mg/l) que les forages de Le Pout. De plus, grâce aux prélèvements sélectifs effectués le long de la verticale du forage (§ V.4), on a pu estimer en partie la distribution verticale des différents horizons peu perméables. Ce travail de modélisation s'appuie aussi sur les diagraphies gamma ray, de flux, les données lithologiques et les connaissances sédimentologiques. Les paramètres hydrodynamiques et géochimiques du modèle ainsi que les résultats suivant la verticale sont représentées Figure V - 26.

Ce modèle donne les concentrations suivantes pour les eaux prélevées : sulfates 220 mg/l à comparer aux 276 mg/l mesurés. et fluorures 2.0 mg/l à comparer aux 1.9 - 2.0 mg/l mesurés. Il reconstitue donc très bien les concentrations en fluorures et sous-estime légèrement concentrations en sulfates.

Les modèles réalisés pour les deux forages de Le Pout et pour le forage d'Arsac permettent donc de simuler de façon satisfaisante les concentrations en sulfates et en fluorures pour les eaux souterraines prélevées.

Le facteur important, en plus de la répartition des différentes zones peu perméables et de leur minéralisation, est surtout le calage du profil des flux mesurés sur toute la hauteur de crépines. En ayant un très bon calage de ces flux, on arrive ensuite à reconstituer la chimie des eaux et ainsi à comprendre l'acquisition de la minéralisation pour les eaux d'exhaure.

Il est important de signaler que le modèle ne permet de reproduire les concentrations en fluoures à la seule condition que toutes les couches peu perméables contiennent de la fluorine. Il semble donc que celle-ci soit encore plus distribuée verticalement que ce qui avait été annoncé en chapitre IV.

V. 7. Effet du positionnement des zones crépinées sur la qualité de l'eau extraite

On vient de démontrer que la chimie des eaux souterraines prélevées dépendait de chacun des horizons constituant le multicouche éocène capté et de la répartition des flux au sein de ce multicouche. On peut alors se poser la question des répercussions de l'obturation d'un ou plusieurs horizons peu perméables sur la qualité des eaux d'exhaure.

7.1. « Bonne » qualité des eaux souterraines pour certains forages

Dans la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers », certains forages qui se situent dans un secteur propice aux dépôts de marnes à évaporites et également de marnes à fluorine, ont des eaux prélevées qui sont relativement peu minéralisées.

Par étude de leur complétion, en fonction de la nature lithologique des formations traversées, il apparait que certains horizons certainement riches en sulfates et/ou en fluorures, n'ont pas été captés.

C'est le cas du forage du forage d'Yvrac (EMZM46), qui se trouve géographiquement dans un secteur où les marnes à évaporites ont pu se déposer. La consultation de sa description lithologique, et de son gamma-ray, mais aussi les échantillons de cuttings analysés en DRX permettent de connaître les différents horizons traversés par ce forage.

La concentration en sulfates de 36 mg/l, relativement faible par rapport au 0.9 mg/l de fluorures, est tout simplement due au fait que le principal horizon chargé en sulfates, situé à environ quarante mètres au-dessus des crépines, n'a pas été capté par ce forage, alors que des horizons à fluorine ont été captés.

On peut alors logiquement se poser les questions suivantes :

- que donneraient de nouveaux forages dans la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » si un ou plusieurs horizons minéralisés n'étaient pas captés ?
- pour un forage existant, que donnerait l'obturation d'une partie des crépines (et du massif filtrant y correspondant) situé au droit d'un horizon marno-argileux chargé en sulfates et/ou en fluorures ?
- afin d'obturer efficacement une couche peu perméable, quelle est la hauteur de part et d'autre de l'éponte à obturer en plus ?

Afin d'apporter une première réponse à ces questions, un test d'obturation a été simulé, en fonction des caractéristiques de modélisation du forage F2 de Le Pout.

7.2. Test de réponse vis-à-vis de l'obturation de niveaux argilo-marneux minéralisés

Les caractéristiques du forage F2 de Le Pout ont été reprises pour ce test d'obturation. L'ensemble des horizons peu perméables ont été obturés, ainsi que le massif filtrant correspondant.

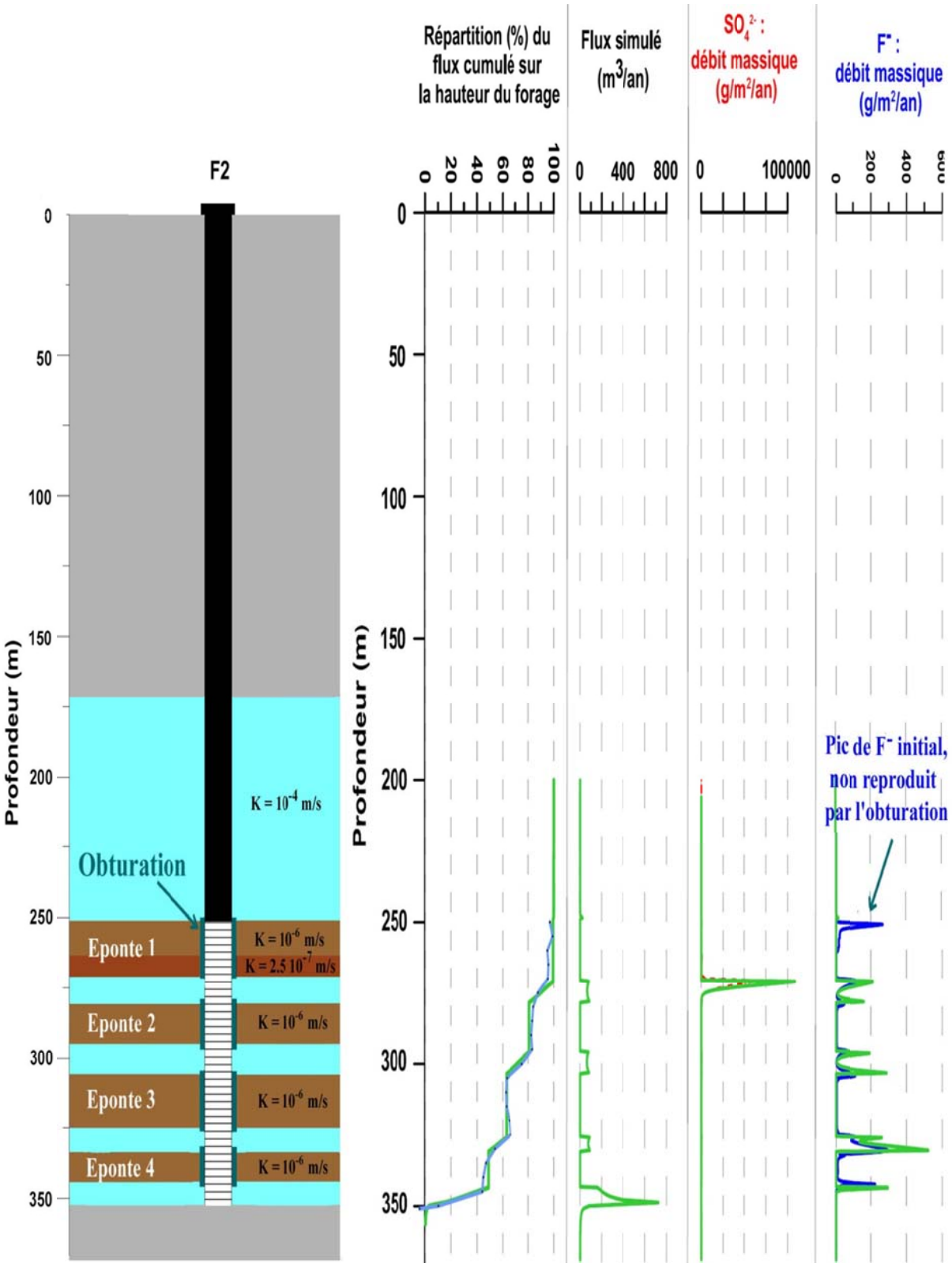


Figure V - 27 : Caractéristiques hydrodynamiques et géochimiques du modèle du forage F2 de Le Pout(en bleu), avec obturation des épontes, résultats (en vert) de la modélisation au puits, profil de flux simulé, concentrations en sulfates et en fluorures.

Pour chaque horizon peu perméable, l'obturation a pris en compte la hauteur effective de l'horizon et 1 m au-dessus et en-dessous. Les résultats de la modélisation sont présentés Figure V - 27. La différence notable avec l'état initial (en bleu) est visible sur le débit massique des fluorures. Le premier pic correspondant à l'éponte n°1 n'est plus présent, et les autres pics sont plus étroits. En effet, en obturant le premier horizon peu perméable, les flux provenant du haut des crépines ont été complètement stoppés, c'est pourquoi le premier pic de fluorures a disparu.

De plus, l'obturation a réduit la hauteur des zones plus productives, c'est pourquoi les pics de flux sont plus étroits. La répercussion logique de cette obturation est donc la baisse de la concentration en fluorures de l'eau prélevée qui passe de 1.2 mg/l initialement à 1 mg/l. La concentration en sulfates simulée passe de 77.5 mg/l initialement à 74 mg/l.

Ce test d'obturation permet donc de mettre en évidence qu'une obturation des niveaux peu perméables permet de baisser la concentration en fluorures et en sulfates de l'eau prélevée, résultante des différentes arrivées d'eau le long de la verticale d'un forage.

D'un point de vue quantitatif, une obturation a d'autant plus de répercussions sur le débit d'exhaure que le niveau obturé est productif.

Afin d'améliorer la qualité des eaux, tout en maintenant un débit d'exhaure satisfaisant, il parait nécessaire de prendre en compte aussi bien la minéralisation des différents horizons de l'aquifère Eocène inférieur à moyen mais aussi la répartition des flux entre les différentes couches. L'aveuglement potentiel de certains horizons au sein d'un forage devra donc être réalisé au cas par cas, en fonction des caractéristiques de chaque site et de l'équipement de chaque ouvrage, afin que le rapport qualitatif/quantitatif de chaque forage soit bien pris en compte.

V. 8. Conclusions majeures

La caractérisation géochimique et isotopique des eaux souterraines prélevées a montré une origine commune de la minéralisation, directement liée à la minéralogie des formations tertiaires du Bassin nord aquitain (Chapitre III). La paléographie et la sédimentologie ont permis de comprendre la complexité de la distribution latérale et verticale des différents faciès, notamment au sein même de l'aquifère de l'Eocène inférieur à moyen (Chapitre IV), où les horizons géologiques ont une lithologie, une minéralogie mais aussi des propriétés hydrodynamiques et hydrodispersives différentes.

L'estimation de la distance d'incidence du volume extrait pour chacun des forages démontre que l'acquisition de la chimie de l'eau est due à des phénomènes locaux. De plus, l'absence de variation à court terme de la qualité de l'eau apporte l'indication que ces phénomènes locaux ne sont pas liés à des anomalies des forages en eux-mêmes.

Le suivi à long terme de la qualité des eaux souterraines de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » indique, pour la majorité des ouvrages, une qualité de l'eau stable dans le temps, ceci implique que les formations contenant la minéralisation autour du forage ont une extension relativement importante et continue.

De plus, la distribution verticale des différents horizons peu perméables est complexe et varie suivant les sites. Pour chaque forage, il est nécessaire d'effectuer une analyse détaillée de la lithologie, des diagraphies gamma-ray et de production (flux), puis de comparer cette analyse aux conditions paléographiques et sédimentologiques de l'Eocène, afin de déterminer la minéralogie et la géochimie des différents horizons peu perméables sur la hauteur crépinée.

La construction d'un modèle hydrodynamique couplé à du transport permet de reconstituer la géochimie de l'eau prélevée par pompage, en tenant compte de l'hypothèse que toutes les couches peu perméables et non productives sont chargées en fluorures.

Pour la gestion des différents forages qui servent à l'alimentation en eau potable, afin d'améliorer la qualité des eaux extraites, il est donc important de tenir compte à la fois des différents horizons peu perméables chargés en sulfates et/ou en fluorures, mais aussi de la distribution verticale des flux. En jouant sur ces deux paramètres, la qualité de l'eau extraite de chaque ouvrage pourrait être améliorée. Il est possible d'envisager l'aveuglement de certains horizons peu productifs et riches en sulfates et/ou en fluorures. Le test d'obturation des horizons peu perméables a montré des résultats prometteurs, qu'il faudra de tout façon expérimenter sur site, à la fois pour tester la théorie et pour développer la méthode d'obturation, afin que le rapport qualitatif/quantitatif pour les forages captant l'Eocène inférieur à moyen minéralisé soit amélioré.

CONCLUSIONS GENERALES ET RECOMMANDATIONS

Dans le Bassin aquitain, un des grands bassins sédimentaires français, le système multicouche présente une grande hétérogénéité verticale et latérale entre et au sein même des différentes couches aquifères. Il est largement sollicité en particulier pour l'alimentation en eau potable. Dans la partie septentrionale du Bassin aquitain, au sein de l'aquifère de l'Eocène inférieur à moyen, les études antérieures avaient mis en évidence la présence d'un "domaine minéralisé" qui suit l'axe actuel de la Garonne, centré sur l'Entre-Deux-Mers (Bardy et al., 1975, Dusseau, 1992, 1993 ; Dusseau et al., 1993 ; Chery , 1993, Chery et al., 1994 ; Corbier et al., 2005). La problématique de l'exploitation des eaux de la "zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers" avait été clairement identifiée lors de l'élaboration du SAGE Nappes Profondes de la Gironde mis en place en novembre 2003 puis lors de l'établissement de l'Atlas des zones à risques (Corbier et al., 2005).

L'objectif de ce travail était de rechercher l'origine de la minéralisation des eaux de l'aquifère éocène du nord du Bassin aquitain.

Les principaux résultats

L'interprétation des analyses géochimiques des eaux souterraines de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » montre, pour toutes les eaux de la "zone minéralisée", qu'un schéma identique d'évolution peut être proposé qui suggère une origine commune de la minéralisation.

Les outils isotopiques utilisés confirment l'origine évaporitique de cette minéralisation. Les outils de datation indiquent que ces eaux extraites de l'Eocène pour l'alimentation en eau potable sont des eaux anciennes, voire très anciennes, avec des temps de résidence moyen de 25 000 à 35 000 ans.

Le rôle prépondérant des évaporites est confirmé par les analyses minéralogiques d'échantillons de roches éocènes de la « zone minéralisée » mais aussi par les résultats des isotopes du soufre et de l'oxygène des sulfates et du strontium. Ils permettent d'apporter des indications supplémentaires sur les interactions eau-roches. Ces interactions mettent en avant un pôle influent, le pôle à évaporites, qui marque principalement les eaux minéralisées de l'Eocène inférieur à moyen. D'autres pôles, tels que des argiles, les carbonates et les silicates influencent également la minéralisation des eaux.

La distribution spatiale et verticale des niveaux à sulfates et en fluorures est complexe. L'analyse de ces conditions paléogéographiques et sédimentologiques au cours du Tertiaire a permis de montrer que selon les paléotopographies de fond durant le Tertiaire et le contexte

tectonique, les variations latérales et verticales de faciès, de lithologie, de minéralogie et d'épaisseur des dépôts sur le secteur de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » sont nombreuses. La conceptualisation de l'évolution paléogéographique a permis de comprendre la répartition spatiale et verticale des horizons riches en évaporites et en fluorine.

Les dépôts de gypse et les dépôts de fluorine ne sont pas les produits des même conditions paléogéographiques, leurs milieux de dépôts sont différents, c'est pourquoi leur distribution au sein du multicouche éocène est différente. Aussi, il apparaît que la problématique des sulfates est plus facile à expliquer que la problématique des fluorures. Les fluorures se rencontraient *a priori* dans les horizons argileux/marneux d'origine détritique terrigène, peu productifs, de l'Eocène inférieur à supérieur.

Les compositions chimiques des eaux peuvent être corrélées à la distribution spatiale et verticale de ces dépôts. De plus, un contrôle géochimique supplémentaire s'ajoute pour les fluorures : la concentration en fluorures dans l'eau dépend de la présence de gypse dans le même horizon que la fluorine, mais aussi de la température de réaction. Suivant la nature minéralogique et la profondeur d'un horizon marneux/argileux, la concentration en fluorures change.

Par apport de la géochimie, un modèle conceptuel d'acquisition de la minéralisation des eaux de l'Eocène minéralisé du Bassin nord aquitain a été construit. Les corrélations observées entre les eaux minéralisées sont expliquées par ce modèle géochimique qui met à l'équilibre des eaux à l'origine carbonatées (pCO_2) avec des évaporites (gypse).

Ainsi cette étude démontre que la minéralisation des eaux d'un forage est directement liée à :

- la localisation géographique de l'ouvrage,
- sa profondeur, son équipement (position des crépines),
- aux horizons captés : leurs natures lithologiques et minéralogiques, leurs propriétés hydrodynamiques et hydrodispersives,
- la répartition des écoulements sur la hauteur crépinée.

L'ensemble des processus identifiés ainsi que l'analyse paléogéographique ont servi à élaborer un modèle couplé hydrodynamique-transport a l'échelle du puits. Cette modélisation permet de comprendre l'ensemble des processus qui confèrent sa minéralisation à l'eau prélevée. La composition géochimique des eaux extraites de l'aquifère de l'Eocène inférieur à moyen sur le Bassin nord aquitain a donc été reconstituée. Les résultats de la modélisation montrent que

la chimie de l'eau dépend presque uniquement des épaisseurs des horizons peu perméables et de la distribution des flux sur la hauteur captée dans un forage.

Pour reconstituer les concentrations en fluorures de l'eau prélevée, il est nécessaire que l'ensemble des niveaux peu perméables, argileux/marneux, soient source de fluorures. La distribution spatiale de ces horizons peu perméables, leurs épaisseurs et leur nombre, sur la verticale captée d'un forage permet de reconstituer la chimie de l'eau extraite.
De plus, le fait que ces eaux extraites minéralisées soient anciennes laisse supposer effectivement un écoulement lent au sein de ces couches peu perméables. Ceci pourrait également expliquer que ces niveaux riches en sulfates et fluorures n'aient pas été totalement lessivés depuis près de 30 000 ans.
Globalement, la localisation de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » est due à deux facteurs : la présence de dépôts nombreux et relativement épais de gypse et de fluorine et une circulation lente des eaux au sein de ce système multicouche complexe.

Les limites du travail

Il reste des incertitudes sur la nature minéralogique des différents horizons argileux, dues à la qualité intrinsèque des échantillons que sont des « cuttings ». Pour d'améliorer ces résultats, il parait nécessaire de travailler sur des échantillons carottés. Ceci permettrait de mieux connaître les minéraux présents et leurs milieux de dépôts, mais aussi de valider l'hypothèse sur la présence de fluorine au sein de l'ensemble des formations argileuses/marneuses, peu productrices, de l'Eocène.
De plus, ces travaux n'apportent pas de réponse sur la formation des minéraux de fluorine au sein du multicouche éocène. En effet, les dépôts de la fluorine peuvent être dus :
- à la précipitation des fluorures au sein des horizons argileux/marneux,
- au transport puis à la sédimentation de fluorine provenant de l'auréole sédimentaire du Massif Central,
- ou aux deux phénomènes conjugués.
Il reste aussi des incertitudes sur l'origine des chlorures (non marin).
La rémanence des fluorures et des sulfates au sein des horizons marneux/argileux, alors qu'avec les écoulements ils auraient dû disparaître, laissent supposer un fonctionnement complexe de l'aquifère multicouche de l'Eocène, permettant au bout d'un temps de résidence

très long de ne pas lessiver totalement les bancs peu perméables minéralisés au sein même de l'aquifère.
Les modèles hydrodynamiques sont donc à affiner pour prendre en compte ces hétérogénéités, et pourvoir modéliser correctement l'ensemble de ces phénomènes.

La méthodologie développée et mise en place lors de ce travail est transposable à d'autres aquifères multicouches montrant une forte variabilité latérale et verticale de ces formations sédimentaires.

Les perspectives de recherche

La réalisation d'un forage expérimental carotté sur la hauteur des formations Eocène jusqu'au toit du Crétacé supérieur dans un secteur à forte minéralisation de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers apporterait des réponses aux questions restantes sur la problématique de la minéralisation.
L'étude fine de la sédimentologie, lithologie et minéralogie des carottes, permettrait une caractérisation complète des différents horizons. La comparaison des résultats de la minéralogie avec la chimie des eaux drainant les différents horizons lithologiques apporterait une caractérisation géochimique précise et permettrait aussi de répondre à la question de l'origine des chlorures.
Des tests complémentaires pour connaitre les paramètres hydrodynamiques et hydrodispersifs des différents horizons, *in situ* et au labo, permettraient d'améliorer la compréhension globale du système aquifère et de contraindre la modélisation du système.
Une modélisation couplée hydrodynamique, transport et géochimie permettrait alors de tenter une reconstitution de la géochimie des eaux, à l'échelle du puits, mais aussi à l'échelle globale du Bassin nord aquitain.
La répartition spatiale de la chimie ainsi reconstituée, il serait alors possible de répondre à l'aide d'un modèle temporel, à la question de persistance des sulfates et des chlorures, pour des temps de résidence atteignant des ordres de grandeur du million d'années.
La réalisation d'un ouvrage expérimental permettrait d'effectuer des tests d'obturation, sur les horizons peu perméables riches en fluorures et/ou en sulfates, et ainsi mettre en application *in situ* différents modèles théoriques. L'application sur le terrain pourrait permettre le développement d'une technique fiable d'obturation.

Plus le fonctionnement hydrodynamique et géochimique du système aquifère de l'Eocène nord aquitain sera connu, plus il sera possible d'améliorer la qualité des eaux extraites, et ainsi la gestion de cet aquifère dédié principalement à l'alimentation en eau potable de la Gironde.
Les techniques mises en place lors de ce travail sont transposables à d'autres aquifères multicouches montrant une forte variabilité latérale et verticale de ces formations sédimentaires.

Les recommandations pour une meilleure gestion

Ces travaux permettent de faire des recommandations pour la gestion de l'aquifère à l'avenir, notamment dans la réalisation de nouveaux ouvrages. Quelques étapes simples doivent être réalisées avant la mise en place d'un nouvel ouvrage, dans la mesure du possible :
1) Implanter le forage en dehors des zones à dépôts potentiels d'évaporites (gypse) :
Définir l'emplacement géographique du futur ouvrage en fonction de la paléogéographie à l'Eocène inférieur à moyen.
2) La complétion du forage est une étape importante :
Elle doit tenir compte de la nature des différents traversés. Il faut cibler le meilleur rapport qualitatif/quantitatif, éviter de capter directement les horizons marneux et/ou argileux peu productifs qui sont susceptibles d'apporter fluorures et/ou sulfates.
3) Analyser la composition géochimique et pouvoir revenir sur l'équipement du forage si besoin.
D'autres recommandations pour la réalisation d'un nouvel ouvrage dans la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » peuvent être aussi proposées. Lors de la réalisation d'un forage de reconnaissance, ou avant l'équipement du forage, il est important de comparer les données de la coupe lithologique avec à minima les résultats d'une diagraphie gamma ray, et si possible avec les résultats d'une diagraphie géochimique des concentrations en fluorures. Des prélèvements entre packers des horizons susceptibles d'être minéralisés en sulfates et/ou en fluorures peuvent aussi être réalisés. Tout ceci pour éviter de capter les horizons argileux et/ou marneux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

A

ANDRA-BRGM, 1986. Bassin aquitain, GEOLOGIE. Plaquette, 20 p.

André L., 2002. Contribution de la géochimie à la connaissance des écoulements souterrains profonds : Applications à l'aquifère des Sables Infra-Molassiques du Bassin aquitain. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 3, 204 p.

André L., Franceschi M., Pouchan P., Atteia O., 2004. Using geochemical data and modelling to enhance the understanding of groundwater flow in a regional deep aquifer, Aquitaine Basin, south-west of France. Journal of Hydrology 305, 2005, pp. 40-62.

Atteia O., André L., Dupuy A., Franceschi M., 2005. Contributions of diffusion, dissolution, ion exchange, and leakage from low-permeability layers to confined aquifers. Water Resources Research, 41, 9, W09412, 15 p.

B

Bardy J., Lafond-Grellety J., 1975. Teneur en fluor et minéralisation des eaux profondes du bordelais. Centre Belge d'étude et de Documentation des Eaux, mai 1975, n° 378, pp 1-6.

Blavoux B., Dray M., Fehri A., Olive P., Groning M., Sonntag C., Hauquin J., Pelissier G et Pouchan P, 1993. Paleoclimatic and hydrodynamic approach to the aquitaine deep aquifer (France) by means of environmental isotopes and noble gases. Proc. on applications of isotopes techniques in studying past and current environmental changes in the hydrosphere and the atmosphere, IAEA-SM-329, 60, pp. 293-305.

Bles J-L. avec la collaboration de Beziat P., Lozes J., Roubichou Ph., 1982. Etude structurale des schistes et des filons de fluorine de l'Albigeois, Documents du BRGM, n°36-1982, 58 p., Editions du BRGM. N°ISSN 2 - 7159 -6017-4.

Brenot A., Négrel Ph., Petelet-Giraud E., Millot R., Malcuit E., 2012. $\delta^{34}S$ and $\delta^{18}O$ of dissolved sulfate and $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio in large sedimentary aquifers (Adour-Garonne district, SW France): origin of salinity and dynamic of groundwater circulation. Soumis.

BRGM, ELF, ESSO-Rep, SNPA, 1974. Géologie du bassin d'Aquitaine. Ed. BRGM. Atlas de 27 cartes et commentaires.

Bowler J.M., Teller J.T., 1986. Quarternary evaporites and hydrological changes : Lake Tyrell, northwestern Victoria. Austral. J. Earth Sci., 33, pp. 43-63.

C

Cabaret O., 2010. Caractérisation physique et approche numérique du rôle des aquitards dans les systèmes aquifères multicouches. Application au complexe tertiaire nord-aquitain. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 3, Institut EGID, 223 p.

Capdeville J.P., 1987. Synthèse paléogéographique et structurale des dépôts fluvio-lacustres tertiaires du Nord du Bassin aquitain entre Lot et Dordogne. Thèse d'Etat, Université de Bordeaux III.

Capdeville J.P., 1989. Synthèse paléogéographique et structurale des dépôts fluvio-lacustres tertiaires du Nord du Bassin aquitain entre Lot et Dordogne. Ed. BRGM. EDV-DOC n°175, 302 p.

Cartwright Ian, Weaver T.R., Fifield L.K., 2006. Cl/Br ratio and environmental isotopes as indicators of recharge variability and groundwater flow: an exemple from the southeast Murray Basin, Australia. Chemical Geology, 231, (2006), pp. 38-56.

Castany G., Margat J., 1977. Dictionnaire français d'hydrogéologie. Editions du BRGM. Service Géologique National, 249 p.

Carrillo-Rivera J.J., Cardona A., Edmunds W.M., 2001. Use of abstraction regime and knowledge of hydrogeological conditions to control high-fluoride concentration in abstracted groundwater: San Luis Potosí basin, Mexico. Journal of Hydrology, Volume 261, Issues 1-4, 15 April 2002, pp. 24-47.

Charmoille A., 2005. Traçage hydrochimique des interactions hydrauliques et mécaniques entre les volumes perméables et peu perméables au sein des aquifères fracturés carbonatés. Thèse, Université de Franche-Comté, 270 p.

Chermette A., 1960. Les ressources de la France en spath-fluor, 56 p. Mémoires du BRGM, n°1.

Chery L., 1993. Interprétation des résultats des analyses isotopiques. Etude de la salinité verticale de l'Eocène moyen dans la zone bordelaise (Gironde). Rapport BRGM/RR-37732-FR, 36 p.

Chery L., Dusseau P., Sourisseau B., 1994. Diagnostic de l'accroissement de la salinité des nappes profondes de l'Eocène moyen en Gironde. Programmes de la Communauté Urbaine de Bordeaux (CUB) et du Fond National de développement de l'Assainissement et de l'Eau (FNDAE). Rapport BRGM/RR-37998-FR, 56 p.

Chery L., Gadalia A., 2001. Aide à la définition du périmètre de protection de la source de Fontbanne à Budos (33) - Interprétation des résultats d'analyses chimiques et isotopiques. Rapport BRGM.

Chery L., Gadalia A., Mazurier C. et Sourisseau B., 1999. Ressources thermominérales du Bas-Adour. Grille d'observation de la qualité des eaux. Rapport de synthèse. Rapport BRGM/RR-40675-FR, 83 p.

Choukroune P., Mattauer M, 1978. Tectonique des plaques et Pyrénées : sur le fonctionnement de la faille transformante nord-pyrénéenne ; comparaisons avec des modèles actuels. Bull. Soc. Géol. Fr., 7, t. 10, n°5, pp. 689-700.

Clark I.D., Fritz P., 1997. Groundwater quality, Environmental Isotopes in Hydrology. CRC Press/Lewis Publishers, 352 p.

Cojan I., Renard M., 2006. Sédimentologie. 2e édition, Dunod, Paris.

Corbier P., Abou Akar A., Mazurier C., Platel J.P. avec la collaboration de Caperan F., Grabenstaetter L. et Fondin A., 2007. Contrôle qualité et gestion des nappes d'eaux souterraines en Gironde - Etat des connaissances à fin 2006. Rapport BRGM/RP-55893-FR, 328 p.

Colloque sur le Paléogène, 1962. Bordeaux, Mémoires du BRGM, n°28.

Comité de Bassin Adour-Garonne, 2005. L'état des ressources en eau du bassin Adour-Garonne. Agence de l'Eau Adour-Garonne, 212 p.

Cook P.J., Mc Elhinny M.W., 1979. A Reevaluation of the Spatial and Temporal Distribution of Sedimentary Phosphate Deposits in the Ligth of Plate Tectonics, Economic Geology, vol. 74, p. 315 à 330.

Corbier P., Capdeville J.P., Pédron N., Platel J.P., Winckel A., avec la collaboration de Lopez B., 2005. SAGE Nappes profondes de Gironde - Atlas des zones à risques. Rapport BRGM/RP-53756-FR. 180 p.

Corbier P., Platel J.P., Fondin A., Grabenstaetter L., Caperan F., Mazurier C., Abou.Akar A., 2008. Contrôle qualité et gestion des nappes d'eaux souterraines en Gironde - Etat des connaissances à fin 2006. Rapport final. Rapport BRGM/RP-55893-FR.

Corbier P., Winckel A., Mazurier C., Mauroux B., Platel J.P., Benhammouda S., Dufour P., 2005. Contrôle qualité et gestion des nappes d'eaux souterraines en Gironde. Année 2004. Investigations préalables à la mise en place d'un réseau qualité sur la nappe de l'Eocène inférieur à moyen du domaine minéralisé. Rapport final. BRGM/RP-53973-FR, 67 p.

Corbier P., Abou Akar A., Mazurier C., Platel J.P. avec la collaboration de Caperan F., Grabenstaetter L., Fondin A. et Hoareau A., 2011. Contrôle qualité et gestion des nappes d'eaux souterraines en Gironde – Etat des connaissances à fin 2009. Rapport BRGM/RP-59202-FR, 211 p.

Cousteau H., Schoeller J., Sourisse C., Stojcic B., 1967. Essai sur les aquifères du Tertiaire et du Crétacé supérieur d'Aquitaine .Chronique d'Hydrogéologie, BRGM, n°12, pp. 127-146.

Couturier P., 1980. Contribution à l'étude géologique et gitologique du district à fluorine de l'Albigeois cristallin, région de Montroc, Le burc, Tarn. Thèse, Université Toulouse III.

Craig H., 1961. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural water. Science, 133, pp. 1833-1834.

Craig H. et Gordon L., 1965. Deuterium and oxygen-18 variations in the ocean and the marine atmosphere. InEd. Tongiorgio, E. Stable isotopes in Oceanographic Studies and Paleotemperatures, Spoleto, pp. 9–130.

D

Daguin F., 1948. L'Aquitaine occidentale. Paris, Hermann, 232 p.

Davis J.A.; Kent D.B.; Coston J.A.; Hess K.M., Joye, J.L., 2000. Multispecies reactive tracer test in an aquifer with spatially variable chemical conditions. WRR, 2000, 36, 1, pp. 119-134.

De Grissac, B., 2010. Alimentation en eau potable de l'agglomération bordelaise. Géologues, Numéro 167, Décembre 2010, Hydrogéologie urbaine. Des sources d'eau potable diversifiées pour les grands ensembles urbains, pp. 14-20.

Delhomme J.P., 1969. Modèle multicouche à mailles variables du Tertiaire de Gironde. Centre d'Informatique Géologique de l'Ecole des Mines de Paris.

Dissanayake C.B., 1991. The fluoride problem in the groundwater of Sri Lanka - Environmental management and health. Int. J. Environ Stud. 38, pp. 137–156.

Douez O., 2007. Réponse d'un système aquifère multicouche aux variations paléoclimatiques et aux sollicitations anthropiques. Approche par modélisation couplée hydrodynamique, thermique et géochimique. Thèse, Université de Bordeaux III, Institut EGID, 258 p.

Dubreuilh J., 1982. Corrélations stratigraphiques entre les dépôts continentaux fluviatiles du "Sidérolithique" et "Sables du Périgord" des Charentes et les formations molassiques et marines du Libournais. (1982). Bull. BRGM, Fr. (2), section I, n°4, pp. 281-284.

Dubreuilh J., 1986. Synthèse paléogéographique et structurale des formations détritiques continentales tertiaires du Nord du Bassin d'Aquitaine. Première partie : Lithostratigraphie. Rapport BRGM 86 SGN 178 AQI, 90 p.

Dubreuilh J., 1987. Synthèse paléogéographique et structurale des dépôts fluviatiles tertiaires du nord du bassin d'Aquitaine. Passage aux formations palustres, lacustres et marines. Thèse d'Etat. BRGM n°172. 393 p.

Dubreuilh J., avec la collaboration de Ballery J.L., 1987. Synthèse paléogéographique et structurale des formations détritiques continentales tertiaires du Nord du Bassin d'Aquitaine. Deuxième partie : Evolution sédimentologique et paléogéographie. Rapport BRGM 87 SGN 063 AQI, 48 p.

Dubreuilh J., Capdeville J.P., Farjanel G., Karnay G. , Platel J.P., Simon-Coincon R., 1995. Dynamique d'un comblement continental néogène et quaternaire : l'exemple du Bassin d'Aquitaine. Géologie de la France, 4, pp. 3-26.

Dubreuilh J, Capdeville J.P., Platel J.P. ,1983. Carte géologique de la France à 1/50000. BELVÈS.

Dubreuilh J, Platel J.P., 1982. Stratigraphie et sédimentologie des formations continentales tertiaires à faciès « Sidérolithique » et « Sables du Périgord » des Charentes. Bull. BRGM, 2, 1, 4, pp. 269-280.

Ducasse O., Klingebiel A., Labracherie M, Prud'Homme J., Puechmaille C., Veillon M, 1963. Contribution à l'analyse sédimentologique et paléontologique de la coupe de la Citadelle de Blaye (Gironde). P.V. Soc. Linn. Bordeaux, 100, pp 130 -140.

Ducasse O. Veillon M., Vigneaux M, 1960. La succession stratigraphique représentative du Nummulitique girondin dans le sous-sol de la presqu'île d'Ambès au Nord de Bordeaux. Bull Soc. Géol. Fr., 7, 2, pp. 113-125.

Dumon J.C., 1964 : Aspects sédimentologiques du Paléogène de l'Entre-Deux-Mers. Thèse 3è cycle Univ. Bordeaux, n°267, 146 p.

Dumon J.C., Klingebiel A., 1962. Etude sédimentologique de quelques séries éocènes de la partie occidentale de l'Entre-Deux-Mers. Colloque sur le Paléogène, Bordeaux, Septembre 1962. Mémoires du BRGM, n°28, pp. 317-325.

Durst P., Malcuit E., Négrel Ph., Petelet-Giraud E., 2011. Impact of sedimentologic and structural evolution of the Aquitaine Basin on actual water quality. Eocene sand aquifer, south western France. In EGU General Assembly 2011, Vienna, Austria, 3-8/04/2011. 13, EGU2011-10283.

Dusseau P., 1992. Salinité verticale de la nappe de l'Eocène moyen dans la communauté urbaine de Bordeaux (33). Rapport intermédiaire. Compte-rendu des opérations réalisées. Rapport BRGM/RR-35164-FR.

Dusseau P., Sourisseau B., 1992. Etude de l'accroissement progressif de la salinité des nappes profondes de l'Eocène moyen et inférieur dans le secteur géré par les Syndicats ruraux FNDAE en Gironde. Travaux engagés au 1er semestre 1991. Rapport intermédiaire n°1. Rapport BRGM/RR-33480-FR.

Dusseau P., 1993. Salinité verticale de la nappe de l'Eocène moyen et inferieur dans le secteur des syndicats ruraux de Gironde [programme FNDAE] compte rendu des opérations réalisées par ouvrage. Rapport BRGM/R 36616 AQI 4S 93.

E

Edmunds W.M., Smedley P.L., 2000. Residence time indicators in groundwater; the East Midlands Triassic sandstone aquifer. Appl Geochem, 15, pp. 737–752.

Edmunds W.M. and Smedley P.L., 2005. Fluorine in natural waters - occurrence, controls and health aspects. In, O. Selnius (ed.) Medical Geology Reference - Earth Science Information in Support of Public Health Protection. Academic. pp. 301-329.

Edmunds W.M, Smedley P.L., 1996. Groundwater chemistry and health-an overview. J.D Appleton, R Fuge, G.J.H McCall (Eds.), Geol. Soc. Special Pub., 113 (1996), pp. 91–105.

Edmunds W.M, Andrews J.N, Burgess W.G, Kay R.L.F, Lee D.J., 1984. The evolution of saline and thermal groundwaters in the Carnmenellis granite. Miner. Mag., 48 (1984), pp. 407-424.

Eichinger L., 1981. Bestimmung des Alters von Grundwasser mit Kohlenstoff-14 : Messung und Interpretation der Grundwässer des Fränkischen Albvorlandes. Thèse de doctorat, Ludwig-Maximilians, München Universität.

Einsele G., 1992. Sedimentary basins. Evolution, facies and sediment budget. Springer- Vrlag, Berlin, 628 p**.**

Emsellem Y., Besbes M., De Marsilly G., 1973. Modèle de simulation de l'alimentation artificielle des Sables Eocènes en Gironde. Centre d'Informatique Géologique de l'Ecole des Mines de Paris.

Eugster H. P., Hardie L. A. 1978. Salines lakes. In Lerman A. ed., Lakes : chemistry, geology, physics, Springer-Verlag, Heileberg, pp. 237-293.

F

Fillion E., Sourisseau B., Bichot F., 1996. Schéma directeur de gestion de la ressource en eau du département de la Gironde (33) - Seconde série de modélisations : Simulation de 3 scénarios de gestion du système de l'Eocène. Rapport BRGM/RR-39148-FR

Fontes J.C., Garnier J.M., 1979. Determination of the initial ^{14}C activity of total dissolved carbon: a review of existing models and a new approach. Water Resources Research, 15, pp. 399-413.

Foucault A., Raoult J-F., 2000. Dictionnaire de géologie. 5ème Ed. Paris, Ed. Dunod, 379 p.

Franceschi M., 2005. Analyses isotopiques, forages de reconnaissances médocains. Rapport pour le SMEGREG, Institut EGID.

G

Gadalia A., Laurendon P., 1994. Gestion de la ressource en eau de l'aquifère captif du Bajocien. Phase 2 : Origine et possibilités de traitement du fluor. Rapport BRGM, RP- 37917-FR BNO DSGR/94, 16 p.

Gaillardet J., Dupré B., Louvat P. and Allègre C.J., 1999. Global silicate weathering and CO2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. Chem. Geol., 159, pp. 3-30.

Galaud S., 2004. Stage de à la microscopie électronique à balayage et à la spectroscopie X-EDS. Institut EGID - Bordeaux 3, 10 p.

Gautam R., Bhardwaj N., Yashoda Saini Y., 2011 - Dental fluorosis - a case study from Nawa tehsil in Nagaur district, Rajasthan (India). The Environmentalist, December 2011, Volume 31, Issue 4, pp 401-406.

Gelhar L.; Welty C., Rehfeldt K., 1992. A critical review of data on field scale dispersion in aquifers. Water Resources Res., 1992, 28, 7, pp. 1955 1974.

Gely J.P., Sztrakos K., 2001. L'évolution paléogéographique et géodynamique du Bassin aquitain au Paléogène : enregistrement et datation de la tectonique pyrénéenne. Géologie de la France, 2, pp. 31-57.

Gèze B., 1938. Contribution à la connaissance des Phosphorites du Quercy. Bull. Soc. Géol. Fr., 5, fasc. 1-2, pp. 123-146.

Gèze B., Cavaille A., 1977 - Aquitaine Orientale. Guides géologiques régionaux. Ed. Masson, Paris, 178p. N° ISBN : 2-225-44935-X.

Ghaleb B., 1988. Géochimie des familles U et Th et des terres rares dans le bassin de la Sebkha Al Mouh, Syrie centrale. Thèse, Uiv. Aix-Marseille-II.

Goetz C, 1990. Traçage isotopique et chronologie des processus d'altération et de sédimentation par l'étude des déséquilibres U et Th. Thèse, Univ. Aix-Marseille II. 217 p.

Gomez E., Pédron N. avec la collaboration de Buscarlet E., 2010. Utilisation du Modèle Nord-Aquitain (MONA) pour appuyer la définition des volumes prélevables dans les aquifères profonds du Nord du Bassin aquitain. Rapport BRGM/RP-57878-FR, 61 p.

Gomez E., Saltel M., Pédron N., 2010. Gestion des eaux souterraines en Région Aquitaine - Développements et maintenance du Modèle Nord-Aquitain. Module 4 - Année 1 - Convention 2008-2013. Rapport BRGM/RP-57810-FR, 38 p.

Goncharenko O.P., 2006. Potassic Salts in Phanerozoïque Evaporite Basins and Specific Features of Salt Deposition at the Final Stage of Halogenesis, Lithology and Mineral Ressource, 2006, Vol. 41, No. 4, pp.378 - 388.

Gutiérrez F., Orti F., Gutiérrez M., Perez-Gonzalez A., Benito G., Gracia J., Duran J.J., 2002. Paleosubsidence and Active Subsidence Due to Evaporite Dissolution in Spain, Carbonates and Evaporites, Vol. 17, No. 2, pp. 121-133.

H

Hardie L.A., Lowenstein T.K., 2003. Encyclopedia of Earth Sciences Series, Evaporites, Sedimentology, 5, pp. 416-426.

Harbaugh A.W. and McDonald M.D., 1996. User's documents for MODFLOW-96, an update to the U.S. Geological Survey modular finite-difference ground-water flow model. U.S. Geological Open File Report 96-485, 220 p.

Hodge et al., 1996. Rhénium, molybdenum, and uranium in groundwater from the south Great Basin, USA : Evidence for conservative behavior. GCA, 60, 17, pp. 3197-3214.

Housse B., Maget P., 1977. Potentiel géothermique du Bassin aquitain. BRGM SNEA ELF. Compte rendu de fin de contrat d'une étude financée par la Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique.167 p.

I

Innocent C., Malcuit E., Négrel Ph., 2011. U isotope systematics on groundwaters from southwestern France Mixing processes and residence times. In AGU 2011 – Fall Meeting – 5-9/12/2011 - San Francisco - USA

Innocent C., Négrel Ph., 2008. U-series constraints on aquifer groundwater residence time: the Adour-Garonne district case (southwestern France). In GES8 - Geochemistry of the Earth's Surface - Middlesex - England - 18-22/08/2008. Mineralogical Magazine, 72, 321-324.

Innocent C., Négrel Ph., soumis. U Isotopic constraints on groundwater residence time: the case of the Adour-Garonne district (SW France). Applied Geochemistry.

J

Jébrak M., Marcoux E. 2008. Géologie des ressources minérales, Association géologique du Canada, Ressources naturelles et Faune Québec, Gouvernement du Québec, pp.369-378.

Jensen K., Bjerg P.L., 1993. Large scale dispersion experiments in a sandy aquifer in denmark: observed tracer movements and numerical analyses. WRR, 1993, 29, 3, pp. 673 696.

Jirakova H., Huneau, F., Celle-Jeanton H., Hrkal Z., Le Coustumer P., 2009. Journal of. Hydrology., 368, 1-4, 2009, 1, pp. 1-16.

Jha S.K., Mishra V.K., Sharma D.K. and Damodaran T., 2011. Fluoride in the Environment and Its Metabolism in Humans. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, 2011, 211, pp. 121-142.

K

Klingebiel A., 1961. Lithostratigraphie comparée des formations éocènes de la vallée de la Dordogne. Thèse 3è cycle, n° 98, Faculté des. Sciences de Bordeaux, 81 p.

Klingebiel A., 1961. Lithostratigraphie comparée du Sidérolithique Nord-Aquitain et des formations éocènes du Bordelais. C.R. Som. Soc. Géol. France, p. 111.

Klingebiel A., 1963. Observations sur la sédimentation argileuse du début des temps tertiaires en Aquitaine. Bull Soc. Géol. Fr., 7, t. 5, pp. 303-306.

Klingebiel A., 1967. Etude sédimentologique du Paléogène nord-aquitain. Thèse d'Etat, n° 187, Fac. Sci. Bordeaux, 290 p.

Klingebiel A., 1967. Etude sédimentologique du Paléogène nord-aquitain - Interprétation lithostratigraphique et paléogéographique. Bulletin de l'Institut de Géologie du Bassin aquitain, vol 2.

Klingebiel A., Lalanne de Haut J.P., 1962. Sédimentologie et paléogéographie des Sables inférieurs du Bordelais. Colloque sur le Paléogène, Bordeaux, Septembre 1962. Mémoires du BRGM, 28, pp. 341-351.

Klingebiel A., Lapierre F., 1962. Répartition des faciès et lithostratigraphie de l'Eocène dans la partie nord-est du bassin d'Aquitaine. Colloque sur le Paléogène, Bordeaux, Septembre 1962. Mémoires du BRGM, 28, pp. 353-360.

Klingebiel A., Latouche C., 1962. Etude cristallographique des illites dans les terrains paléogènes du Bordelais : Application stratigraphique. Colloque sur le Paléogène, Bordeaux, Septembre 1962. Mémoires du BRGM, 28, pp. 467-477.

Klingebiel A., Latouche C., 1964. Aspects généraux de la sédimentation argileuse dans les littoraux du Paléogène nord aquitain. IV. Intern. Congr. Amsterdam 193. Developments in Sedimentaology, vol. 1, Deltaic and shallow marine deposits, pp. 200-206.

Klingebiel A., Nobrega-Couthino P., Puechmaille CH., 1964. Contribution à l'étude pétrographique et lithostratigraphique des calcaires oligocènes de la Gironde. Actes Soc. Linn. Bordeaux, 1000, pp. 255-262.

Klingebiel A., Pons J.C., 1962. Les atterrissements continentaux au nord du Bassin aquitain. Colloque sur le Paléogène, Bordeaux, Septembre 1962. Mémoires du BRGM, 28, pp. 327-339.

Klingebiel A., Puechmaille C., 1966, Définition et interprétation des formations infra-éocènes du bassin nord-aquitain. Note de. C.R. Acad. Sc. Paris, 262, 20, D, pp 2135- 2137.

Klingebiel A., Rechiniac A., Vigneaux M., 1964. L'intérêt des minéraux lourds dans l'interprétation géologique des formations continetales de l'Eocène nord aquitain. C.R. S. G. F., 7, 6, 1, pp. 15- 17.

Klingebiel A., Veillon M., Vigneaux M., 1962. Mise en évidence et correspondance des séquences faunistiques et lithologiques dans le Paléogène nord aquitain. C.R. Acad. Sci. Fr., 254, pp. 1113-111.

Klingebiel A., Vigneaux M, 1964. Esquisse structurale du Paléogène nord aquitain. C. R. Acad. Sci. Fr., 258, pp. 1553-1555.

Koepnick R.B., Burke W.H., Denison, R.E., Hetherington E.A., Nelson H.F., Otto J.B., Waite L.E., 1985. Construction of the seawater $^{87}Sr/^{86}Sr$ curve for the Cenozoic and Cretaceous supporting data. Chemical Geology (Isotope Geoscience Section), 58, 1985, pp. 55-81.

L

Labeyrie S., 1964. Etude géochimique de l'eau de la nappe des Sbales inférieurs d'Aquitaine. Thèse 3ème cycle, n°265, Fac. Sc. de Bordeaux, 48 p.

Lajoignie J.P., Platel J.P., Autran A., Dubreuilh J., Bonijoly D., Fourniguet J., 1986. Grandes étapes de l'histoire géologique de quatre régions françaises. Le bassin d'Aquitaine. Rapport BRGM 86 SGN 424 GEO, 18 p., 12 planches.

Lucas J., Prevot L., 1975. Les marges continentales pièges géochimiques : l'exemple de la marge atlantique de l'Afrique à la limite Crétacé-Tertiaire. Bull. Soc. Géol. Fr., XVII, pp. 496-501.

Lachaise J.L., 1968. Contribution à l'étude du fluor dans les eaux de la région parisienne. Thèse 3ème cycle, Paris, 188 p.

Lachaise J.L., 1969. Problèmes posés par la teneur en fluor des eaux servant à l'alimentation. Normes internationales. Rapport BRGM, Dep. Hydrogéol., 69 SGL 224 Hyd. 13 p.

Langmuir D., 1978. Uranium solution mineral equilibria at low temperatures with application to sedimentary ore deposits. Geochemica Cosmochimica Acta, 42, pp. 547-569.

Lalanne de Haut J.P., 1962. Etude sédimentologique des Sables inférieurs du Bordelais. Thèse 3è cycle, Centre d'Hydrogéologie, Faculté des Sciences de Bordeaux, n°151, 154 p.

Lapierre F., 1962. Etude sédimentologique et lithostratigraphique des formations paléogènes de la bordure Nord-est du Bassin d'Aquitaine. Thèse de 3ème cycle, n°157, Fac. Sci. Bordeaux, 135 p.

Leclerc J., 1962. Etude sédimentologique du forage de Bassens-Everitube, n°2. Dipl. d'Et. Sup., Bordeaux.

Le Gal La Salle C., Marlin C., Savoye S., Fontes J.C., 1996. Geochemistry and ^{14}C dating of groundwaters from Jurassic aquifers of North Aquitaine Basin (France). Applied Geochemistry, 11, pp. 433-445.

Le Gallic H.C., 1966. Une étude hydrogéologique de la zone d'alimentation des Sables Inférieurs dans la bordure septentrionale du Bassin d' Aquitaine. Thèse 3ème cycle, n°440, Fac. Sc. de Bordeaux, 40 p.

Limantseva O.A., Ryzhenko B.N., Cherkasova E.V., 2006. Model for formation of fluorine-bearing rocks in the Carboniferous deposits of the Moscow artesian basin. Geochemistry International, 2007, 45, 9, pp. 900-917.

Lombard A., 1972. Séries Sédimentaires, Genèse – Évolution, Masson et Cie, Paris, pp.39-46.

M

Malcuit E., 2009. CARISMEAU 2 - Thèse « Zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ». Rapport d'avancement. Rapport BRGM/RP-57604-FR, 21 p.

Malcuit E., 2010. CARISMEAU 2 - Projet de recherche et thèse associée : « Zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ». Rapport d'étape - Janvier 2010. Rapport BRGM/RP-58062-FR, 45 p.

Malcuit E., 2010. CARISMEAU 2 - Projet de recherche et thèse associée : « Zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ». Rapport d'étape - Juillet 2010. Rapport BRGM/RP-58819-FR, 59 p.

Malcuit E., 2010. CARISMEAU 2 - Projet de recherche et thèse associée : « Zone Minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ». Rapport d'étape - Décembre 2010. Rapport BRGM/RP-59176-FR, 138 p.

Malcuit E., 2010. Projet de recherche CARISMEAU 2 - La " Zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ". Semaine de l'Eau en Gironde, Juin 2010, Bordeaux, France.

Malcuit E., Négrel PH., Innocent C., Petelet-Giraud E., Durst P., 2011. Dating tools applied to mineralized Eocene groundwater, for a sustainable management of the Entre-Deux-Mers drinking water, Aquitaine Basin, South western France. In EGU General Assembly 2011, Vienna, Austria. 3-8/04/2011, 13, EGU2011-10343

Malcuit E., Négrel Ph., Petelet-Giraud E., Atteia O., Franceschi M.,, Dupuy A., Larroque F., Schmidt S., Marchet P., 2010. The CARISMEAU 2 research project - Geochemical, multi-isotopic and hydrogeological characterization of mineralized groundwaters, Entre-Deux-Mers area, Gironde (SW France). In XXXVIII IAH Congress - Groundwater Quality Sustainability, Krakow, Poland, 12-17/09/2010.

Malcuit E., Négrel Ph.,., Petelet-Giraud E., Durst P., 2010. Large sedimentary aquifer system and sustainable management: investigations of hydrogeological and geochemical variations in Eocene sand aquifer, south western France. In AGU 2010 – Fall Meeting, San Francisco, USA, 13-17/12/2010.

Malcuit E., Négrel Ph., Petelet-Giraud E., Gandolfi J.M., Pédron N., Brenot A., 2008. Caractérisation isotopique et géochimique des masses d'eau dans le Bassin Adour-Garonne : interconnexions et hétérogénéités - CARISMEAU. Rapport final. Tome 2: Approche couplée hydrogéologique et géochimique isotopique des Sables Infra-Molassiques du Bassin Adour-Garonne. Rapport BRGM/RP-56737-FR, 136 p.

Marlin C., 1996. Estimation du temps de résidence des eaux souterraines des aquifères du Crétacé et du Jurassique (Coniacien-Turonien, Cénomanien, Infra-Callovien). Département de Charente Maritime, 20 p.

Marlin C., Vacher J.P., 1996. Contribution des etudes isotopiques à la connaissance des aquifers captifs du Nord du Bassin aquitain. 4 p.

Matheron PH., 1867. Note sur les dépôts tertiaires du médoc et des environs de Blaye et sur leurs rapports avec les couches fluvio-lacustres du Nord-Est de l'Aquitaine et avec les lambeaux tertiaires des environs de Nantes. Bull. Soc. Géol. Fr., Paris, 24, 2, pp. 197-228.

Mayeux C., Klingebiel A., 1967. Observations sur les formations infra-éocènes dans le Nord de l'Aquitaine. Bull Inst. Géol. Bassin d'Aquitaine, n°3, 13 p.

McDonald M.D., Harbaugh A.W., 1988. A modular three-dimensional finite-difference flow model. Techniques of Water Resources Investigations of the U.S. Geological Survey, Book 6., 586 p.

Melvin J.L., 1991. Evaporites, Petroleum and Mineral Resources, Elsevier Science Publisher, 556 p.

Mer F., 1964. Contribution à l'étude des caractéristiques de la nappe des Sables inférieurs d'Aquitaine. DSGR.64.A.42., 76 p.

Meybeck M., 1986. Composition chimique des ruisseaux non pollués de France. Sci. Géol., Bull., 39, 1, pp. 3-77, Strasbourg, 1986.

Millot R., Petelet-Giraud E., Guerrot C., and Negrel P., 2010. Multi-isotopic composition (delta Li-7-delta B-11-delta D-delta O-18) of rainwaters in France: Origin and spatio-temporal characterization. Applied Geochem., 25, 10, pp. 1510-1524.

Monciardini C., 1980. Géologie comparée des gisements de phosphate et de pértôle. Coll. Int. Orléans 6.7 nov. 1979, documents du BRGM, 24, 259 p.

Mook W.G., 1976. The dissolution-exchange model for groundwater with ^{14}C. In "Interpréation of Environmental Isotopes and Hydrochemical Data In Groundwater Hydrology", AIEA, Vienne, pp. 213-225.

Mook W.G., Bommerson J.C., Staverman W.H., 1974. Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. Earth and Planetary Science, 22, pp. 169-l76.

Morabito J.S., 1999. Le bassin évaporitique de Saint-Sabine (Dordogne) : un exemple typique de playa continentale. Géologie de la France, n°3, 1999, pp. 71-90.

Moussie B., 1972. Le système aquifère de l'Eocène moyen et supérieur du Bassin Nord-Aquitain. Influence du cadre géologique sur les modalités de circulation. Thèse. Université de Bordeaux, 100 p.

Moussie C. 1972. Effet de l'infiltration par les argiles au sein des nappes d'eau tertiaires du Bassin aquitain. Sciences de la terre. XVI(2), pp. 159-192.

Mudry J., 1987. Apport du traçage physico-chimique naturel à la connaissance hydrocinématique des aquifères carbonatés. Thèse de doctorat d'état, Université de Besançon, 202 p.

Munoz M., Boyce A.J. , Courjault-Rade P., Fallick A., Tollon F., 1997. Le filon (Zn, F) de Peyrebrune (SW Massif Central, France) : caractérisation géochimique des fluides au cours du Mésozoique à la bordure orientale du bassin d'Aquitaine. C.R. Acad. Sci. Paris, 324, II a, pp. 899-906.

Munoz M.. Boyce A.J., Courjault-Rade P., Fallick A., Tollon F., 1998. Continental basinal origin of ore fuids from southwestern Massif Central fluorite veins (Albigeois, France): evidence from fluid inclusion and stable isotpe analyses. Applied Geochemistry 14, pp 447-458.

N

Nathan Y., Lucas J., 1972. Synthèse de l'apatite à partir du gypse ; application au problème de la formation des apatites carbonatées par précipitation directe. (Synthesis of apatite from gypsum; application to the problem of the formation of carbonate apatites by direct precipitation). Chem. Geol., 9, pp. 99-112.

Négrel Ph., Allegre C.J., Dupre B., Lewin E., 1993. Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratio in river water: the Congo case. Earth Planetary Sciences Letters, 120, pp. 59-76.

Négrel Ph., Colin A., Petelet-Giraud E., Brenot A., Millot R., Roy S., 2006. CARISMEAU : Caractérisation isotopique et géochimique des masses d'eau dans le bassin Adour Garonne : interconnections et hétérogénéités. Rapport de phase 1. Rapport BGRM/RP-55069-FR, 128 p.

Négrel Ph., Millot R., Guerrot C., Petelet-Giraud E., Brenot A., Malcuit E., 2010. Heterogeneities and interconnections in groundwater: Coupled B, and Li isotope variations in a large aquifer system (Eocene sand aquifer, south western France). In AGU 2010 – Fall Meeting, San Francisco, USA, 13-17/12/2010. 2010.

Négrel Ph., Millot R., Guerrot C., Petelet-Giraud E., Brenot A., Malcuit E., 2012. Heterogeneities and interconnections in groundwaters: Coupled B, Li and stable-isotope variations in a large aquifer system (Eocene Sand aquifer, Southwestern France). Chemical Geology, 2012., 296-297, pp. 83-95, doi:10.1016..

Négrel Ph., Petelet-Giraud E., 2011. Isotopes in groundwater as indicators of climate changes. Trends in Analytical Chemistry, Vol.30, No.8, 2011, pp. 1279-1290. doi:10.1016.

Négrel Ph., Petelet-Giraud E., Brenot A., Millot R., Innocent C., 2008. Caractérisation isotopique et géochimique des masses d'eau dans le bassin Adour-Garonne : interconnections et hétérogénéités - CARISMEAU. Rapport final. Tome 1 : Les outils isotopiques appliqués à la gestion des ressources en eau. Exemple de la masse d'eau des Sables Infra-Molassiques. Rapport BRGM/RP-56291-FR, 194 p.

Négrel Ph., Roy S., Petelet-Giraud E., Brenot A., Millot R., Dutartre Ph., Fournier I., 2008. Application des outils de diagraphie chimique à la caractérisation des masses d'eau : principe et exemples d'application. Techniques - Sciences – Méthodes, 11, pp. 29-46.

Négrel Ph., Petelet-Giraud E., Serra H., Millot R., Kloppmann W., 2004. Caractéristiques hydrogéochimiques et isotopiques d'eaux thermo-minérales du Massif Central. Inventaire du potentiel géothermique de la Limagne (projet COPGEN). BRGM/RP-53597-FR, 173 p.

Négrel Ph., Roy S., Petelet-Giraud E., Brenot A., Millot R., Dutartre Ph., Fournier I. 2008. Les outils de diagraphie chimique pour la caracterisation des masses d'eau : principes et exemple d'application. Techniques – Sciences – Méthodes, 11, pp. 29-46.

Négrel Ph., Roy S., Petelet-Giraud E., Millot R., Malcuit E., 2011.. Source and mobility of Rare Earth Elements in a sedimentary aquifer system: Aquitaine basin (Southern France). In AGU 2011 – Fall Meeting – 5-9/12/2011 - San Francisco - USA.

O

Osmond J.K., Ivanovich M., 1992. Uranium-series mobilization and surface hydrology. In Ivanovich M. and Harmon R.S. (1992) - Uranium series disequilibrium: application to environmental problems : Clarendon Press, Oxford, pp. 259-289.

Ozsvath D.L., 2006. Fluoride concentrations in a cristalline bedrock aquifer Matathon County, Wisconsin. Environ. Geol., 2006, 50, pp. 132-138.

Ozsvath D.L., 2008. Fluoride and environmental heath: a review. Rev. environ. Sci. Biotechnol. (2009) 8, pp 59-79.

P

Padhi S., Muralidharan D., 2011 - Fluoride occurrence and mobilization in geo-environmentof semi-arid Granite watershed in southern peninsular India. Environmental Earth Sciences (2011), pp. 1-9, August 05, 2011.

Pauwels H., Ahmed S., 2007. Fluoride in groundwater: origin and health impacts. Géosciences, 2007, n°5, pp. 68-73.

Parizot M. 2006. Caractérisation chimique des eaux de socle en zone semi-aride – Comportement hydrogéochimique du Fluor. 79 p. Mémoire Master 2 Université d'Avignon.

Parkhurst D.L., Appelo C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (version 2). A computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculations, Water-Resources Investigations Report. 99-4259, US Geological Survey, Denver, Colorado.

Pearson F.J, Hanshaw B.B., 1970. Sources of dissolved carbonate species in groundwater and their effect on carbon-14 dating. In Isotpe Hydrology, 1970, IAEA Symposium, 129, Vienne, pp. 271-286.

Pédron N. avec la collaboration de Lopez B., 2006. Actualisation du modèle Nord-aquitain de gestion des nappes. Période 2001-2003. Rapport BRGM/RP-54220-FR, 26 p.

Pédron N. avec la collaboration de Platel J.P., Lopez B., 2005. Gestion des eaux souterraines en Région Aquitaine. Développements et maintenance du Modèle Nord-Aquitain de gestion des nappes - Module 4 - Année 2. Rapport BRGM/RP-53659-FR, 96 p.

Pédron N. Platel J.P., Bourgine B., 2006. Gestion des eaux souterraines en région Aquitaine. Développements et maintenance du Modèle Nord-aquitain de gestion des nappes - Module 4 - Année 3. Rapport BRGM/RP-55242-FR, 56 p.

Pédron N. Platel J.P., Bourgine B, Loiseau J.B., 2008. Gestion des eaux souterraines en Région aquitaine. Développements et maintenance du Modèle Nord-aquitain de gestion des nappes – Module 4 – Année 4. Rapport BRGM/RP-56614-FR, 99 p.

Pédron N.., Seguin J.J., Bichot F., 2001. Gestion des eaux souterraines en Aquitaine - Année 5 - Evaluation des ressources. Modélisation des aquifères du Miocène. Calage et Simulations. Rapport BRGM/RP-51176-FR, 73 p.

Pédron N. Seguin J.J., Capdeville J.P., 2003. Gestion des eaux souterraines en Aquitaine. Développements et maintenance du Modèle Nord-Aquitain de gestion des nappes - Module 4 - Année 1. Passage du modèle à la maille de 2 X 2 Km. Subdivision de la couche de l'Eocène. Rapport BRGM/RP-52602-FR. 56 p.

Pelletier J.C., 1966. Etude hydrogéologique de la Double et du Landais (Une recherche de l'alimentation de la nappe des Sables inférieurs dans sa bordure septentrionale). Thèse 3ème cycle, n°397, Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux, 54 p.

Petelet-Giraud E., Négrel Ph., Millot R., Guerrot C., Brenot A., Malcuit E., 2010. Large sedimentary aquifer systems functioning. Contraints by classical isotopic and chemical tools and REE in the Eocene sand aquifer, SW France. In AGU 2010 – Fall Meeting, San Francisco, USA, 13-17/12/2010.

Petrides B., Cartwright I., 2006. The evolution of groundwater in the Tyrrell catchment, south-central Murray Basin, Victoria, Australia. Hydrogeology Journal, (2006), 14, pp. 1522-1543.

Plagne V., 1997. Structure et fonctionnement des aquifères karstiques. Caractérisation par la géochimie des eaux. Thèse, Université de Montpellier II, 372 p.

Plaud M., Pouchan P., 2006. Bassin aquitain - In ROUX J.C.(Eds), Aquifères et eau souterraines de la France. BRGM Editions, pp. 429-479.

Platel J.P., 1987. Le Crétacé supérieur de la plate-forme septentrionale du bassin d'Aquitaine. Stratigraphie et évolution géodynamique. Thèse Doctorat d'Etat es-Sciences, Bordeaux III, 573 p. avec atlas. Documents BRGM, n° 164.

Platel J.P., avec la collaboration de Mauroux B., Bonnery H., Sourisseau B., Benhammouda S., Dufour P., 1998.Gestion des eaux souterraines en Aquitaine - Année 2 - Opération sectorielle - Relations entre l'estuaire de la Gironde et la nappe de l'Eocène moyen - Réalisation des piézomètres - Etat des connaissances hydrochimiques. BRGM / RR-40113-FR, 84 p.

Platel J.P., Teissier J.L., 1982 - 82 SGN 116 AQI : Ville de Bordeaux - Régie municipale du gaz, societe bordelaise de réalisations urbaines. Forage géothermique de la Benauge GBDX2, rapport de fin de travaux.

Platel J.P., avec la collaboration de Bonnery H., Chery L., Mauroux B., Seguin J.J., Sourisseau B., Benhammouda S., Dufour P., 1999. Gestion des eaux souterraines en Aquitaine. Année 3. Opération sectorielle - Relations entre l'estuaire de la Gironde et la nappe de l'Eocène - Réalisation d'un piézomètre complémentaire - Mise en place du réseau d'alerte et protocole d'actions. BRGM / RR-40729-FR.

Platel J.P., Dubreuilh J., Bonnery H., Sourisseau B., BESSE A., Le Jeune F., Benhammouda S., 1997. Gestion des eaux souterraines en Aquitaine - Année 1. Opération sectorielle. Relations entre l'estuaire de la Gironde et la nappe de l'Eocène. Synthèse des connaissances géologiques, état des connaissances hydrogéologiques. Rapport BRGM/RR-39328-FR. 118 p.

Platel J.P, Mauroux B., Bonnery H., Sourisseau B., Seguin J., Chery L., Benhammoudas S. et Dufour P., 1999. Gestion des eaux souterraines en Aquitaine. Année 3. Opération sectorielle - Relations entre l'estuaire de la Gironde et la nappe de l'Éocène - Réalisation d'un piézomètre complémentaire - Mise en place du réseau d'alerte et protocole d'actions. Rapport BRGM/RR-40729-FR, 88 p.

Platel J.P., Pédron N., Winkel A. avec la collaboration de Benhammouda S. et Dufour P., 2003. Gestion des eaux souterraines en Aquitaine. Caractérisation de la crête piézométrique de l'Eocène au sud de l'estuaire de la Gironde. Année 1. Connaissances géologiques et hydrogéologiques. Réalisation des premiers piézomètres. Rapport BRGM/RP-52514-FR, 133 p.

Platel J.P., Pédron N., Gomez E., Winckel A., avec la collaboration de Benhammouda S., Caperan F., 2006. Gestion des eaux souterraines en Région aquitaine. Caractérisation de la crête piézométrique de l'Eocène au sud de l'estuaire de la Gironde. Module 2 - Année 3 - Finalisation du réseau de piézomètres PZEM. Modélisation hydrodynamique. Rapport BRGM/RP-55240-FR. 166 p.

Platel J.P., Schnebelen N., Le Nindre Y., Sourisseau B., 2000. Gestion des eaux souterraines en Aquitaine - Année 4 - Opération Sectorielle - Protection de la nappe de l'Oligocène en région bordelaise. Synthèse des connaissances géologiques - Etat des connaissances hydrogéologiques. Rapport BRGM/RP-50468-FR, 70 p.

Platel J.P., Winckel A., Pédron N., avec la collaboration de Benhammouda S., Dufour P., 2005. Gestion des eaux souterraines en Région Aquitaine. Caractérisation de la crête piézométrique de l'Eocène au sud de l'estuaire de la Gironde - Module 2 - Année 2 - Extension du réseau de piézomètres en doublets. Suivi du réseau de surveillance PZEM. Rapport BRGM/RP-53657-FR. 111 p.

Platel J.P. avec la collaboration de Caperan F., Grabenstaettter L. et Abou Akar A., 2008. Gestion des Eaux Souterraines en Région Aquitaine. Caractérisation de la crête piézométrique de l'Eocène au sud de l'Estuaire de la Gironde. Module 2 - Année 4 - Suivi du réseau de surveillance PZEM. Rapport BRGM/RP-56418-FR, 68 p.

Plaud M., Pouchan P., 2006. Bassin aquitain - In ROUX J.C.(Eds), Aquifères et eau souterraines de la France. BRGM Editions, pp. 429-479.

Pomerol C., Lagabrielle Y., Renard M., 2000. Eléments de Géologie. Paris, Masson 12 éd., entièrement refondue, 746 p.

Pons J.C., 1962. Répartition des atterrissements continentaux au sein des formations paléogènes de la bordure Nord-Ouest du Bassin aquitain. Thèse 3ème cycle, n°222, Inst. Geol. Bassin d'Aquitaine. Fac.SC. Bordeaux.

Pons J.C., 1963. Etude sédimentologique des formations paléogènes de la bordure nord du Bassin d'Aquitaine entre la vallée de l'Isle et la côte Atlantique. Thèse de 3è cycle, Fac.Sci. Bordeaux, 171p.

R

Rechiniac A., 1962. Etude sédimentologique des principales formations détritiques du Paléogène aquitain. Thèse 3ème cycle, n°156, Inst. Geol. Bassin d'Aquitaine. Fac. Sc. de Bordeaux, 63 p.

Rechiniac A., 1964 – Etude minéralogique des principales formations détritiques du Paléogène Aquitain, Extrait des Actes de la Société Linnéenne de Bordeaux. Tome 10, n°2.

Richardson C.K., Holand H.D., 1979a. The solubility of fluorite in hydrothermal solutions, an experimental study. Geochem. Cosmochim. Acta 43, pp. 1313-1325.

Richardson C.K., Holand H.D., 1979b. Fluorite deposition in hydrothermal systems. Geochem. Cosmochim. Acta 43, pp. 1327-1335.

Rosen M.R., Miser D.E., Starcher M.A., Warren J.K., 1988. Formation of dolomite in the Coorong region, South Australia. Geochimica et Cosmochimica Acta, vol. 53, pp.661-669.

Rouchy J.M., Blanc-Valleron M.M., 2006. Les évaporites. Matériaux singuliers, milieux extrêmes. Ed. Société Géologique de France. Collection Interactions (Paris. 2005), 180 p.,ISBN : 2-7117-5390-5.

S

Sahu N.K., Karin M.A., 1989. Fluoride incidence in natural waters. J Geol Soc India 33, pp. 450–456.

Saltel M., 2008. Impact de structures géologiques sur l'alimentation de systèmes aquifères profonds – Fonctionnement hydrogéologique des antiformes du sud de Bordeaux, Thèse de doctorat, Université Bordeaux 3, 268 p.

Sanchez V., Cardellach E., Corbella M., Vindel E., Martin-Crespo T., Boyce A. 2010. Variability in fluid sources in the fluorite deposits from Asturias (N. Spain): Further evidences from REE, radiogenic (Sr, Sm, Nd) and stable (S, C, O) isotope data. Ore Geology Reviews 37, 2010, pp. 87-100.

Schnebelen N., Mauroux B., Seguin JJ., 2001. Contrôle qualité et gestion des nappes d'eau souterraine en Gironde. Etat des connaissances à fin 2000. Rapport BRGM RP-51307-FR.

Schnebelen N., Platel J.P., Bonnery H., Sourisseau B., Benhammouda S., Dufour P., 2000. Gestion des eaux souterraines en Aquitaine - Année 4 - Opération sectorielle. Relations entre l'estuaire de la Gironde et la nappe de l'Eocène. Suivi du réseau d'alerte. Rapport BRGM/RP-50467-FR, 56 p.

Schnebelen N., Mauroux B., Seguin J.J., Dubreuilh J., Dufour P., Benhammouda S., 2001. Contrôle qualité et gestion des nappes d'eau souterraine en Gironde. Etat des connaissances à fin 2000. BRGM/RP-51307-FR. 2 vol., 128 p.

Schnebelen N., Platel J.P., Petelet-Giraud E., Dubreuilh J., Benhammouda S., DUFOUR P., 2002. Gestion des eaux souterraines en Aquitaine - Année 5 - Opération sectorielle. Relations entre l'estuaire de la Gironde et la nappe de l'Eocène. Réalisation d'un piézomètre complémentaire, suivi du réseau d'alerte et synthèse des résultats, protocoles ; Rapport BRGM/RP-51177-FR, 133 p.

Schnebelen N., Platel J.P., Petelet-Giraud E., Dubreuilh J., Benhammouda S., Dufour P., 2002. Gestion des eaux souterraines en Aquitaine - Année 5 - Opération sectorielle. Relations entre l'estuaire de la Gironde et la nappe de l'Eocène. Réalisation d'un piézomètre complémentaire, suivi du réseau d'alerte et synthèse des résultats, protocoles d'actions pour l'avenir. Rapport BRGM/RP-51177-FR, 113 p.

Schoeller H., 1941. Les conditions de formations des molasses du Sidérolithique de la bordure Nord-Est du Bassin aquitain. Bull. Soc. de la Carte Geol. de France., t. 11, pp. 32-34.

Schoeller H., 1949. L'âge de la partie supérieure des Sables à Nummulites du Blayais (Gironde). C.R. SC. Géol. De Fr., 5, t. IX, pp. 370-471.

Schoeller H., 1952. Contribution à l'étude du fluor dans les eaux souterraines. Ann. Inst. Hydrol. Climat. 23, fasc. I, i-i8.

Schoeller H., 1956. Les limites septentrionales de l'Eocène du Bassin d'Aquitaine. Bull. Soc. De la Carte Géol, Fr., Paris, t. 6, Fasc. 1 -3, pp. 211-219.

Serrano O., 2001. Le Crétacé supérieur - Paléogène du bassin compressif nord-pyrénéen (bassin de l'Adour). Thèse de doctorat, Université de Rennes 1. 173 p.

Serrano O., Delmas J., Hanot F., Vially R., Herbin J.P., Houel P., Tourliere B., 2006. Le Bassin d'Aquitaine : Valorisation des données sismiques, cartographie structurale et potentiel pétrolier. Ed BRGM, 245 p.

Stone K., 2005. Annuaire des minéraux du Canada 2005, Potasse, Ressources Naturelles Canada, Gouvernement du Canada, pp. 44.1-44.15.

Sreedevi P.D., Ahmed S., Made B., Ledoux E., Gandolfi J.M., 2006. Association of hydrogeological factors in temporal variations of fluoride concentration in a crystalline aquifer in India. Environmental Geology, 50, 1, pp. 1–11.

T

Trauth N., 1977. Argiles évaporitiques dans la sédimentation carbonatée continentale et épicontinentale tertiaire. Sc. Géol. Mem 49 (1977), 195 p.

Travi Y., 1983. Le fluor dans les eaux naturelles au Sénégal. Délimitation précise des zones à risques fluorotiques. Colloque International A.U.P.E.L.F. UNESCO, Thiès, Avril 1983, 15 p.

Travi Y., 1984. Origine des fortes teneurs en fluor des eaux souterraines de la nappe paléocène de la région de Mbour, Sénégal : le rôle de l'ion magnésium. CR. Acad. Sc. Paris, t.298, série 11,7, pp. 313-316.

Travi Y., 1988. Hydrogéochimie et hydrologie isotopique des aquifères fluorés du bassin du Sénégal. Origine et conditions de transport du fluor dans les eaux souterraines. Thèse de Doctorat ès-Sciences - Université Paris Sud, Centre Orsay, 196 p.

Travi Y., Lecoustour E., 1982. Fluorose dentaire et eaux souterraines : l'exemple du Sénégal. Eau Québ., 15, 1, pp.9-11.

Truesdell A.H., Jones B. F., 1974. Wateq, a computer programm for calculating chemical equilibria of natural waters, J. Research U.S. Geol. Survey, 2, 2, pp. 233-148.

V

Vasseur M.G., Blayac M.J., Repelin M., 1906 – 1942. Feuille de Libourne n°181, de la Carte Géologique détaillé de France au 80 000 ème, Paris.

Vatan A., 1948. La sédimentation détritique en Aquitaine aux époques tertiaires." C. R. Som. Soc. Géol. France, 48 p.

Vatan A., 1950. Rythmes de sédimentation en Aquitaine au Crétacé et au Tertiaire. InterN. Géol. Congr. London. 1948, Part. 4, pp. 74-82.

Vatan A., 1967. Manuel de sédimentologie. 397 p. Editions Technip – Paris. ISBN2-7108-0073-X

Veillon M., 1958. Morphologie et valeur comparée des Nummulites dans l'interprétation stratigraphique et paléogéographique de l'Eocène nord aquitain. Thèse 3ème cycle, n 16, Faculté des Sc. de Bordeaux, 217 p.

Veillon M., 1962. Les zones de Foraminifères du Paléogène nord-aquitain et leur valeur stratigraphique. Colloque sur le Paléogène, Bordeaux Septembre 1962, Mémoires du BRGM, n°28, pp. 227-241.

Veillon M., Vigneaux M., 1955. Caractères paléogéographiques de l'Eocène moyen dans le pays Bordelais. CR Acad. Sci. Fr., t. 241, pp. 1597-1599.

Veillon M., Vigneaux M., 1955. Les couches de passage de l'Eocène inférieur au Lutétien sous Bordeaux. C.R. Soc. Géol Fr., 1955, pp. 15-16.

Veillon M., Vigneaux M., 1956. Une nouvelle zone anticlinale profonde au S.E. de Bordeaux. C.R. Acad. Sci. Fr., t. 242, pp. 153-154.

Veillon M., Vigneaux M., 1959. Le prolongement occidentale de la faille de Bordeaux. C.R. Sci. Géol. Fr., n°8, pp. 211-212.

Veillon M., Vigneaux M., 1961. Les phases sédimentaires du Lutétien marin dans le Nord de l'Aquitaine occidentale. C.R. Soc. Géol. Fr., n°5, pp. 129-130.

Veillon M., Vigneaux M., 1961. Stratigraphie des Calcaires de Blaye (Gironde). **(**CR Acad. Sci. Fr., t. 252, pp. 2575-2577.

Veillon M., Vigneaux M., **1961.** Traits paléogéographiques majeurs de l'Eocène nord-aquitain**.** CR Acad. Sci. Fr., t. 253, pp. 1711-1713.

Veillon M., Vigneaux M., **1964.** Le Paléogène nord aquitain. Colloque Sur le Paléogène. Mémoires du BRGM, n°28, pp. 257-267.

Vigneaux M., 1964. Le Bassin d'Aquitaine. Colloque Sur le Paléogène. Mémoires du BRGM, n°28, pp. 177-226.

Vigneaux M., 1975. Aquitaine occidentale. Guides géologiques régionaux. Ed. Masson, Paris, 223 p. n° ISBN : 2-225-41118-2.

Vigneaux M, Veillon M., Moyes J., 1956. Etude géologique du sous-sol de Bordeaux. BRGGM, n°19, pp. 1-60.

Vouve J., Cazal A., Plaud M., Pouchan P., 1969. Introduction à l'étude hydrogéologique du Bassin d'Aquitaine. Agence Financière de Bassin Adour-Garonne et Université de Bordeaux.

W

Warren J.K., 1990. Sedimentology and mineralogy of dolomitic Coorong lakes, South Australia. J. Sedim. Petrol., 60, pp. 843-858.

Warren J.K., 2000. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. Earth-Science Reviews 52_2000.1–81.

Warren J.K., 2006. Evaporites, Sediments, Ressources and Hydrocarbons. Springer, 1035 p.

Warren J.K., 2009. Evaporites through time: Tectonic, climatic and eutatic controls in marine and nonmarine déposits - Earth-Science Reviews 98, pp. 217–268.

Winnock E., 1974. Le Bassin d'Aquitaine - Géologie de la France - Vieux massifs et grands bassins sédimentaires - DEBELMAS J., pp. 259-404.

Z

Zheng C. and Chunmiao, 2010. MT3DMS v5.3 Supplemental User's Guide, Technical Report to the U.S. Army Engineer Research and Development Center, Department of Geological Sciences, University of Alabama, 51 p.

Zheng C. and Wang P. P.., 1999. MT3DMS. A modular three-dimensional multispecies transport model for simulation of advection, dispersion and chemical reactions of contaminants in groundwater systems (Release DoD_3.50.A). Documentation and User's Guide. 239 p.

LISTE DES FIGURES ET DES TABLEAUX

Liste des figures

Figure 1 : Localisation de la zone d'étude et extension de l'aquifère de l'Eocène inférieur à moyen dans le nord du Bassin aquitain ……10

Figure I - 1 : Bloc-diagramme illustrant la situation paléogéographique du Bassin aquitain à l'Eocène moyen et supérieur (ANDRA-BRGM, 1986). 15

Figure I - 2 : Cartes simplifiées du Trias supérieur au Lias supérieur du Bassin aquitain (Serrano et al., 2006, d'après BRGM et al., 1974). 17

Figure I - 3 : Carte de paléogéographie et répartition des faciès durant le Campanien supérieur (Platel, 1987). 19

Figure I - 4: Carte de paléogéographie et répartition des faciès durant le Maastrichtien (Platel, 1987). 20

Figure I - 5 : Stéréogrammes paléogéographiques schématiques du Bassin aquitain à trois périodes majeures de son histoire et sens des apports (d'après Vatan, 1967). 22

Figure I - 6 : Cartes simplifiées du Crétacé supérieur à l'Oligocène du Bassin aquitain (Serrano et al., 2006 ; d'après BRGM et al., 1974). 23

Figure I - 7 : Paléogéographie du nord du Bassin aquitain à un horizon proche du toit de l'Ilerdien (Eocène inférieur) (Dubreuilh, 1987). 25

Figure I - 8 : Paléogéographie du nord du Bassin aquitain à un horizon proche du toit de l'Eocène moyen (Dubreuilh, 1987)..... 26

Figure I - 9 : Paléogéographie du nord du Bassin aquitain à un horizon proche du toit de l'Eocène supérieur (Dubreuilh, 1987)..... 27

Figure I - 10 : Carte simplifiée du Miocène du Bassin aquitain (Serrano et al., 2006 ; d'après BRGM et al., 1974). 29

Figure I - 11 : Structuration de la plate-forme nord-aquitaine – Domaine Crétacé-Tertiaire (Platel 1987). 30

Figure I - 12 **:** Corrélation entre les forages géothermiques encadrant la faille de Bordeaux (d'après Platel et Teissier, 1982 ; Platel, 1987). 31

Figure I - 13 : Coupe NE-SW du Bassin nord aquitain - Extension et puissances des épontes (modifié d'après Saltel et al., 2011). 37

Figure I - 14 : Tableau de corrélations lithostratigraphiques (modifié d'après Dubreuilh, 1987) et interprétation hydrogéologique des formations du Tertiaire du Bassin nord aquitain. 38

Figure I - 15 : Représentation des différents types d'exutoires possibles pour l'aquifère de l'Eocène (d'après Moussié, 1972)..... 40

Figure I - 16 : Représentation spatiale de la piézométrie de l'aquifère Eocène inférieur à moyen, pour l'année 2009 (modifié d'après Corbier et al, 2011)..... 42

Figure I - 17 : Coupes schématiques SW-NE de la zone d'étude, avec en rouge les hypothèses de circulations des eaux minéralisées (d'après Moussié, 1972)..... 43

Figure I - 18 : Nombre de forages en exploitation et volumes prélevés dans les nappes profondes de Gironde (Source SMEGREG, B. De Grissac, 2010) 44

Figure I - 19 : Evolution piézométrique de l'aquifère Eocène inférieur à moyen de 1950 à 2005 (Corbier et al., 2011). 45

Figure I - 20 : Evolution piézométrique entre 1972 et 2007 pour la couche aquifère de l'Eocène moyen, d'après les données de MONA (V3.3) (Malcuit, 2010). 47

Figure I - 21 : Répartition des volumes d'eau prélevés en Gironde pour l'Alimentation en Eau potable en 2008. 48

Figure II - 1 : Carte de localisation des points de suivi de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » pour le Bassin nord aquitain et localisation des points de suivi de CARISMEAU (2006-2009). 54

Figure III - 1 : Domaine de précipitation des différents minéraux évaporitiques marins en fonction de la température et du degré d'évaporation. (Pomeral et al., 2000) 65

Figure III - 2 : Les différentes lignées de précipitations dans les lacs en fonction de la qualité chimiques des eaux affluentes (d'après Eugster et Hardie, 1978, modifié par Risacher, 2003) 66

Figure III - 3 : Diapir de sel (Jébrak et al., 2008). 67

Figure III - 4 : Evolution schématique de la sédimentation dans un lac carbonaté fermé lors de l'augmentation de la concentration ionique (d'après Einsele, 1992 ; modifié Cojan et al., 2006) 68

Figure III - 5 : Variation latérale de faciès d'un dépôt évaporitique du Miocène. A) Profil dans la mine de Villaconejas, Espagne. B) Modèle sédimentologique des dépôts évaporitiques (d'après Salvany et al., 1997 ; Warren, 2009). 69

Figure III - 6 : Interactions entre les fluctuations du niveau de la nappe, les processus et dépôts sédimentaires dans un lac temporaire (Bowler, 1986, Cojan et al., 2006). 69

Figure III - 7 : Évaporites du Bassin de Paris (Jébrak et Marcoux, 2008). 70

Figure III - 8 : Corrélation Na^+ vs. Cl^- et SO_4^{2-} vs. Cl^- (Hodge et al., 1996) 71

Figure III - 9 : Coupe litho-stratigraphie du forage EMZM15 (Bordeaux – La Benauge) et nature des minéraux argileux (Klingebiel, 1967) 73

Figure III - 10 : Comparaison lithostratigraphique des formations de l'Eocène inférieur basal à Bassens et à Bordeaux (EMZM15), présence de barytine (Klingebiel, 1967). 74

Figure III - 11 : Forage de Bassens, Sables « inférieurs » du Bordelais, Eocène inférieur à moyen, séquence lithologiques (Klingebiel et Lalanne de Haut, 1962). 75

Figure III - 12 : Localisation des différents sites d'échantillonnage (cuttings de forage, échantillons à l'affleurement) pour analyses minéralogiques. 77

Figure III - 14 : Récapitulatif des analyses en DRX réalisées. 78

Figure III - 13 : Corrélation stratigraphique entre les échantillons minéralogiques issus de forages et de l'affleurement de gypse. 79

Figure III - 15 : Phases minérales reconnues en DRX dans les échantillons de cuttings de forages du Bassin nord aquitain (en fonction du nombre d'échantillons). 81

Figure III - 16 : Schéma d'évolution des feldspaths, micas et argiles au cours des différents stades d'hydrolyse (Cojan et al, 2006). 82

Figure III - 17 : Spectre de diffraction de rayon X, EMZM46, profondeur d'échantillonnage 134-135 m, correspondant à l'Eocène moyen marneux. 83

Figure III - 18 : Spectre de diffraction de rayon X (diffractogramme), EMZM46, Profondeur d'échantillonnage 295-297 m, correspondant à l'Eocène inférieur. 84

Figure III - 19 : Cristaux de gypse au sein d'argile, photo réalisée in situ..... 85

Figure III - 20 : Lame épaisse de gypse de Ste Sabine passée au MEB..... 86

Figure III - 21 : Echantillon de gypse de Ste Sabine analysé au MEB (image rétrodiffusée (back-scattering electron)), en gris le gypse et en blanc la célestine. 86

Figure III - 22 : Echantillon de gypse, passé au MEB-EDS, en 1 du gypse ($CaSO_4,2H_2O$), en 2 de la célestine ($SrSO_4$), en 3 un composé contenant Na-Cl-K. 87

Figure III - 23 : Analyses en composantes principales des données physico-chimiques : A) toutes les eaux prélevées, B) Eaux de l'Eocène minéralisé ($[SO_4^{2-}]$ > 60mg/l). 90

Figure III - 24 : Diagramme de Piper des eaux prélevées..... 93

Figure III - 25 : Diagramme de Schoeller-Berkaloff des eaux de l'Eocène inférieur à moyen : évolution d'un faciès peu minéralisé à un faciès minéralisé, illustrée par des forages représentatifs. 94

Figure III - 26 : Réactions chimiques eau/roches dans les aquifères carbonatées (Ford et Williams, 1992). 95

Figure III - 27 : Corrélations Ca^{2+} vs. HCO_3^- et (Ca^{2+}+Mg^{2+}) vs. HCO_3^- des eaux souterraines prélevées..... 97

Figure III - 28 : Corrélations Ca^{2+} vs. SO_4^{2-}, Cl^- vs. SO_4^{2-}, Mg^{2+} vs. SO_4^{2-}, Na^+ vs. Cl^- des eaux souterraines prélevées..... 98

Figure III - 29 : Corrélations Sr-SO_4 et Ba-SO_4..... 100

Figure III - 30 : Variation du strontium en fonction des sulfates pour les eaux de drainage de roches sédimentaires (Meybeck, 1986)..... 101

Figure III - 31 : Diagrammes binaires Ca^{2+} vs. SO_4^{2-} et Mg^{2+} vs. SO_4^{2-} des eaux de l'Eocène inférieur à moyen du Bassin nord aquitain, données de 40 forages de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » de 1968 à 2007 (source ARS, ADES)..... 103

Figure III - 32 : Diagramme binaire Cl^- vs. SO_4^{2-} des eaux de l'Eocène inférieur à moyen du Bassin nord aquitain, données de 40 forages de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » de 1968 à 2007 (source ARS, ADES)..... 104

Figure III - 33 : Rapports élémentaires des eaux de l'Eocène vis-à-vis des eaux drainant des marnes à gypse et halite, des sables et grès quartzeux et des sables et grès argileux (d'après Meybeck, 1986). 106

Figure III - 34 : Eaux prélevées en fonction des pôles Carbonates-Evaporites-Silicates..... 110

Figure III - 35 : Indices des saturations des eaux souterraines prélevées..... 113

Figure III - 36 : Les différentes lignées de précipitations dans les lacs en fonction de la qualité chimiques des eaux affluentes (d'après Eugster et Hardie, 1978). Les noms en italique correspondent aux minéraux secondaires diagénétiques. (Cojan, 2006.) 116

Figure III - 37 : Relation HCO_3^- vs.(Ca^{2+} + Mg^{2+}) et Ca^{2+} vs Mg^{2+} des eaux prélevées de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers »..... 117

Figure III - 38 : Modèle conceptuel d'acquisition minéralogique des eaux de la « Zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » (N.B. : la dissolution de fluorine est contrôlée par la concentration en Ca^{2+} qui dépend des IS de la calcite et du gypse)..... 118

Figure III - 39 : Sensibilité du modèle conceptuel vis-à-vis de la température, et les 3 phases de modélisation..... 122

Figure III - 40 : Paramètres de validation du modèle : le pH et les indices de saturation (IS) des phases minérales réelles et modélisées..... 124

Figure III - 41 : Relations inter-éléments et résultats du modèle conceptuel d'acquisition de la minéralisation des eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ». 126

Figure III - 42 : Relations inter-éléments Sr^{2+} vs. SO_4^{2-} et Ba^{2+}vs. SO_4^{2-} ; résultats du modèle conceptuel d'acquisition de la minéralisation des eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ». 127

Figure III - 43 : Relation K/Na vs Mg/Ca des eaux et résultats du modèle conceptuel d'acquisition de la minéralisation des eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ». 127

Figure III - 44 : Répartition spatiale des teneurs en sulfates pour les forages de la « Zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ». 128

Figure III - 45 : Exemple de dépôts de fluorine dans des mines espagnoles (Sanchez et al., 2010). 136

Figure III - 46 : Répartition des ressources en fluorine en France, zoom sur le Massif Central (Chermette, 1960). 137

Figure III - 47 : Gisement de fluorine de l'Albigeois, carte géologique simplifiée et transect localisant plus précisément un filon de fluorine (modifié d'après Munoz et al., 1999). 138

Figure III - 48 : Relation entre les concentrations en fluorures et le rapport Mg/Ca des eaux A) dans les eaux du Carbonifère, Bassin de Moscou, Russie (Limantseva et al, 2006) ; B) de la nappe du Paléocène, Sénégal (Travi, 1988). 139

Figure III - 49 : Carte de la teneur moyenne en fluorures dans l'eau distribuée en Gironde (ARS) en 2009. 141

Figure III - 50 : Comparaison lithostratigraphique des formations de l'Eocène inférieur basal à Bassens et à Bordeaux La Benauge (Klingebiel, 1967). 143

Figure III - 51 : Tourmaline dans le cortège de minéraux lourds, pour le forage de Bassens (Klingebiel, 1967). 144

Figure III - 52 : Histogramme de répartition des teneurs en fluor dans les eaux souterraines prélevées. 146

Figure III - 53 : Histogramme de répartition des TDS des eaux souterraines prélevées. 147

Figure III - 54 : F^- vs TDS des eaux prélevées. 147

Figure III - 55 : Relations F^- vs SO_4^{2-}, F^- vs Ca^{2+} pour les eaux souterraines du Bassin nord aquitain, campagne de prélèvement 2009-2011 (sur le graphe de gauche, les barres d'erreur indiquent l'erreur analytique). 149

Figure III - 56 : F vs. Ca des eaux prélevées en fonction de la solubilité de la fluorine à 15°C et 35°C. 150

Figure III - 57 : Relation F^- vs. Mg^{2+}/Ca^{2+} pour les eaux souterraines du Bassin nord aquitain, campagne de prélèvement 2009-2011. 150

Figure III - 58 : Graphique F^- vs. SO_4^{2-} (mmol/l), pour les eaux des forages d'alimentation en eau potable de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » captant l'Eocène inférieur à moyen - Evolution sur les 30 dernières années. 151

Figure III - 59 : Paramètre de validation des teneurs en fluorures, indices de saturation de la fluorine simulés pour une température de 25°C et indices de saturation des eaux souterraines prélevées vis-à-vis de la fluorine. 153

Figure III - 60 : F^- vs SO_4^{2-} et F^- vs Mg^{2+} (mmol/l) : résultats du modèle conceptuel d'acquisition de la minéralisation des eaux de l'Eocène, pour les concentrations en fluorures, comparaison avec les eaux prélevées. 154

Figure III - 61 : Répartition spatiale des teneurs en fluorures pour les forages de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ». 156

Figure III - 62 : Représentation spatiale des résultats des analyses tritium des eaux prélèves (2009), en gris les valeurs inférieures ou égales à 1UT, en rouge les valeurs égales à 2 ± 1 UT (Malcuit, 2011). 165

Figure III - 63 :Evolution des températures en fonction des âges des eaux des aquifères du Tertiaire et du Crétacé supérieur du Bassin aquitain (Douez, 2007). 168

Figure III - 64 : $\delta^{18}O$ vs.$\delta^{2}H$ des eaux de l'ensemble du Bassin aquitain (Chery, 1993, Chery et al., 1999, 2001 ; André, 2002, Douez, 2007, Négrel et al., 2008) et des eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ». 170

Figure III - 65 : Ecoulements des eaux souterraines de l'Eocène inférieur à moyen de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » et isotopes stables de la molécule d'eau. 171

Figure III - 66 : $\delta^{18}O$ vs.$\delta^{2}H$ des eaux des aquifères Oligocène et Eocène inférieur à moyen de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ». 173

Figure III - 67 : Ecoulements des eaux souterraines de l'Eocène inférieur à moyen du Bassin nord aquitain ; Activités ^{14}C des eaux. 176

Figure III - 68 : Ecoulements des eaux souterraines de l'Eocène inférieur à moyen de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » ; temps de résidence des eaux (modèle de Pearson). 177

Figure III - 69 : Piézométries de l'Eocène inférieur à moyen de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » à la fin du 19ème siècle et à l'actuel; temps de résidence des eaux. 178

Figure III - 70 : Age des eaux issus du 14C vs. valeur moyenne du rapport $^{234}U/^{238}U$ pour les eaux des aquifères Eocène et Oligocène du Bassin aquitain (Innocent et al., 2011). 181

Figure III - 71 : $^{234}U/^{238}U$ vs. 1/U pour les eaux des aquifères Paléocene, Eocène et Oligocène du Bassin aquitain (Innocent et al., 2011). 182

Figure III - 72 : Age calcul d'après le modèle de l'uranium vs. les âges calculés avec le modèle ^{14}C pour les eaux des aquifères, Eocène et Oligocène du Bassin aquitain (Innocent et al., 2011). 183

Figure III - 73 : Rapports $^{234}U/^{238}U$ des eaux souterraines des aquifères Paléocène Eocène et Oligocène du Bassin aquitain (Malcuit et al., 2011, Innocent et al., 2011). 184

Figure III - 74 : Eaux souterraines des aquifères Paléocène, Eocène et Oligocène du Bassin aquitain prélevées dans le cadre de CARISMEAU (2006) et de la thèse « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » (2009-2011). 186

Figure III - 75 : Evolution du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ de l'eau de mer au cours des temps géologiques (d'après Koepnick et al., 1985). 189

Figure III - 76 : Evolution du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ de l'eau de mer du Paléocène au Quaternaire (Koepnick et al., 1985). 189

Figure III - 77 : SO_4^{2-} vs. Cl^- (mmol/l) des eaux du Bassin aquitain (Brenot et al., soumis) et de la "zone minéralisée de l'Entre-de-Mers", la régression linéaire est celle des eaux minéralisée de l'Eocène du Bassin nord aquitain. 190

Figure III - 78 : $\delta^{34}S_{SO4}$ (‰) vs. SO_4^{2-} (mmol/l) pour les eaux souterraines de la "zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers, basé sur le schéma déterminé par Brenot et al.(soumis) sur l'ensemble du Bassin aquitain. 191

Figure III - 79 : $\delta^{34}S_{-SO4}$ vs. $\delta^{18}O_{-SO4}$ pour les eaux souterraines de la "zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers, basé sur le schéma déterminé par Brenot et al.(soumis) sur l'ensemble du Bassin aquitain. 192

Figure III - 80 : SO_4^{2-} vs. Sr^{2+} (mmol/l) des eaux du Bassin aquitain (Brenot et al., soumis) et de la "zone minéralisée de l'Entre-de-Mers", la régression linéaire est celle des eaux minéralisée de l'Eocène du Bassin nord aquitain. 194

Figure III - 81 : $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio versus $1/Sr^{2+}$ (mmol/l) des eaux du Bassin aquitain (Brenot et al., soumis).et de la "zone minéralisée de l'Entre-de-Mers" 195

Figure III - 82 : B^{2+} (µmol/l) vs. SO_4^{2-} (mmol/l) des eaux du Bassin aquitain (Négrel et al., 2012) et de la "zone minéralisée de l'Entre-de-Mers". 197

Figure III - 83 : $\delta^{11}B$ vs. B^{2+} (µg/l) des eaux du Bassin aquitain (Négrel et al., 2012) et de la "zone minéralisée de l'Entre-de-Mers". 198

Figure IV - 1 : Concentration moyennes en sulfate et chlorures des eaux, en fonction des horizons-lithologiques captés. ... 205

Figure IV - 2 : Concentration en fluorures des eaux, en fonction des horizons lithologiques captés..... 206

Figure IV - 3 : Concentration en fluorures et en sulfates des eaux, en fonction des horizons lithologiques captés. 207

Figure IV - 4 : Répartitions des formations de l'Eocène inférieur basal, par rapport à la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » (modifié d'après Klingebiel, 1967). 209

Figure IV - 5**:** Corrélation entre les forages géothermiques encadrant la faille de Bordeaux (d'après Platel et Teissier, 1982, modifié Platel 1987)..... 210

Figure IV - 6 : Epaisseur des formations détritique de l'Eocène inférieur basal (modifié d'après Klingebiel, 1967). 211

Figure IV - 7 : Comparaison lithostratigraphique des formations de l'Eocène inférieur basal à Bassens et à Bordeaux - La Benauge EMZM15 (Klingebiel, 1967). 213

Figure IV - 8 : Nature des argiles des formations du toit du Crétacé supérieur et de l'Eocène inférieur basal, carotte du forage de Pessac CRZM7 (Klingebiel, 1967). 214

Figure IV - 9 : Forage d'Auriac, nature lithologique des formations tertiaires, nature des minéraux argileux (Klingebiel, 1967)..... 216

Figure IV - 10 : Forage de Bassens, nature lithologique des formations tertiaires, nature des minéraux argileux (Klingebiel, 1967)..... 217

Figure IV - 11 : Forage de Pessac (CRZM7), nature lithologique des formations tertiaires, nature des minéraux argileux (Klingebiel, 1967)..... 218

Figure IV - 12 : Nature des minéraux lourds dans les formations tertiaires du nord du Bassin aquitain (Klingebiel, 1967).. 219

Figure IV - 13 : Cartes en isobathes du toit de l'Eocène inférieur (d'après Klingebiel, 1967). 220

Figure IV - 14 : Cartes en isobathes du toit de l'Eocène inférieur, zoom sur le Bordelais (d'après Klingebiel, 1967). 222

Figure IV - 15 : Schéma paléogéographique des « Sables inférieurs du Bordelais » dans le Bordelais, à l'Eocène inférieur et moyen (Klingebiel et Lalanne de Haut, 1962). 223

Figure IV - 16 : Cartes en isobathes du toit de l'Eocène inférieur, zoom sur Langon- Caudrot (Klingebiel, 1967). 224

Figure IV - 17 : Carte en isohypses du nord du Bassin aquitain à un horizon proche du toit de l'Eocène moyen (d'après Dubreuilh, 1987)..... 225

Figure IV - 18 : Séquences lithologiques identifiées pour les « Sables inférieurs du Bordelais », Eocène inférieur à moyen, pour le forage de Bassens, secteur du Bordelais (Klingebiel et Lalanne de Haut, 1962). 226

Figure IV - 19 : Log lithologique, courbe lithologique et minéraux lourds des formations tertiaires du forage de Targon EMZM8 (Dumon et Klingebiel, 1962). 228

Figure IV - 20 : Log lithologique, courbe lithologique et minéraux lourds des formations tertiaires du forage de Langoiran EMZM3 (Dumon et Klingebiel, 1962). 230

Figure IV - 21 : Stratigraphie et séquences lithologiques, Forage de Bordeaux-La Benauge (EMZM15), secteur du Bordelais, au nord de la faille de Bordeaux (Klingebiel, 1967). 232

Figure IV - 22 : Epaisseur cumulée des aquifères de l'Eocène inférieur et moyen (Corbier et al., 2005 d'après Pédron et al., 2005). 234

Figure IV - 23 : Représentation schématique des formations de l'Eocène du Bassin nord aquitain sur le secteur de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ». 236

Figure IV - 24 : Evolution paléogéographique et sédimentologie schématique des formations du Crétacé supérieur à l'Eocène inférieur du Bassin nord aquitain, dans le secteur du Bordelais et de la faille de Bordeaux. 237

Figure IV - 25 : Evolution paléogéographique et sédimentologie schématique des formations de l'Eocène moyen du Bassin nord aquitain, dans le secteur du Bordelais et de la faille de Bordeaux. 238

Figure IV - 26 : Evolution paléogéographique et sédimentologie schématique des formations de l'Eocène moyen du Bassin nord aquitain, dans le secteur du Bordelais et de la faille de Bordeaux. 239

Figure IV - 27 : Carte de répartition des faciès argileux et/ou marneux de l'Eocène inférieur. 240

Figure IV - 28 : Carte de répartition des faciès argileux et/ou marneux de l'Eocène moyen. 241

Figure IV - 29 : Carte de répartition des faciès argileux et/ou marneux à un horizon proche de l'Eocène moyen. 242

Figure IV - 30 : Répartition spatialisée schématique des horizons argileux et/ou marneux de l'Eocène inférieur et moyen du Bassin nord aquitain. 243

Figure IV - 31 : Exemples d'implantation de forages au sein du mille-feuille de l'Eocène du Bassin nord aquitain. 244

Figure IV - 32 : Diagraphie géochimique, secteur du Bordelais, au nord de la Faille de Bordeaux, forage d'Ambès, EMZM42. 246

Figure IV - 33 : Diagraphie géochimique, secteur du Bordelais, au nord-est de la faille de Bordeaux, forage de Cenon, EMZM23. 247

Figure IV - 34 : Diagraphie géochimique, secteur de Langon, forage de Toulenne, EMZM36. 248

Figure IV - 35 : Diagraphie géochimique, secteur de Libournais, forage de Libourne, EMZM27. 249

Figure IV - 36 : Diagraphie géochimique, secteur du Bas-Médoc, forage de Soussans (EMZM33). 250

Figure IV - 37 : Les formations détritiques de l'Eocène inférieur basal, nature et répartition (modifié d'après Klingebiel, 1962) ; corrélation entre les catégories litho-hydrogéologiques et les teneurs en fluorures pour les eaux prélevées de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ». 254

Figure IV - 38 : Carte en isobathes du Bassin nord aquitain au toit de l'Eocène inférieur, points de prélèvements correspondant aux catégories 5, 6, 7 et 8 de l'approche litho-hydrogéologique, concentration en fluorures des eaux prélevées. 255

Figure IV - 39 : Zoom sur le secteur du Bordelais, carte en isobathes du Bassin nord aquitain au toit de l'Eocène inférieur, points de prélèvements correspondant aux catégories 6, 7 et 8 de l'approche litho-hydrogéologique, concentration en fluorures des eaux prélevées. 256

Figure IV - 40 : Carte en isobathes du nord du Bassin aquitain au toit de l'Eocène inférieur, points de prélèvements correspondant aux catégories 5, 6, 7 et 8 de l'approche litho-hydrogéologique, concentration en sulfates des eaux prélevées. 257

Figure IV - 41 : Zoom sur le secteur du Bordelais, carte en isobathes du Bassin nord aquitain au toit de l'Eocène inférieur, points de prélèvements correspondant aux catégories 6, 7 et 8 de l'approche litho-hydrogéologique, concentration en sulfates des eaux prélevées. 258

Figure IV - 42 : Schéma paléogéographique des « Sables inférieurs du Bordelais » dans le Bordelais, à l'Eocène inférieur et moyen (modifié d'après Klingebiel et Lalanne de Haut, 1962), analyse thématique pour les forages captant l'Eocène moyen en fonction de la catégorie litho-hydrogéologique et de la concentration en sulfates des eaux prélevées. 259

Figure V - 1 : Représentation schématique de la distance d'incidence au puits. 265

Figure V - 2 : Distance d'incidence du volume total prélevé par forage, concentration en sulfates et fluor des eaux brutes de forages, à l'échelle de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers, à l'échelle de la Communauté Urbaine de Bordeaux..... 266

Figure V - 3 : Suivi quantitatif et qualitatif du forage d'Arsac – Gourion (EMZM11) lors d'un pompage par paliers (du 21 au 22/12/2010), suivi d'un pompage longue durée au débit d'exploitation (des lignes en pointillé relient les valeurs ponctuelles). 268

Figure V - 4 : Suivi qualitatif et quantitatif du forage de Margaux (EMZM9) lors d'un pompage longue durée continu à débit constant (du 15 au 16 novembre 2010). 269

Figure V - 5 : Equipement in situ pour le suivi en continu de la qualité des eaux sur le piquage eau brute du forage de Le Pout – Rochon – F2, janvier 2011. 271

Figure V - 6 : Suivi quantitatif et qualitatif de EMZM7 - LE POUT - Rochon- F2, du 11 au 14 janvier 2011, 72 heures de pompage. 271

Figure V - 7 : Légende des graphiques de suivi au pas de temps annuel de la qualité des eaux brutes en fonction des volumes prélevés et de la piézométrie de l'aquifère. 274

Figure V - 8: Suivi de EMZM38 - CAUDROT - Le Grava F1..... 275

Figure V - 9 : Suivi de EMZM8 - TARGON- Communal..... 276

Figure V - 10 : Suivi de EMZM16 - BORDEAUX - Amelin. 277

Figure V - 11 : Suivi de EMZM14 - BEGLES - Bègles3 / Verdun. 278

Figure V - 12 : Suivi de EMZM12 - AVENSAN - Villegeorges..... 279

Figure V - 13 : Suivi de EMZM9 - MARGAUX - Stade. 280

Figure V - 14 : Suivi de EMZM11 –ARSAC – Gourion. 282

Figure V - 15 : Forage d'Arsac- Gourion (EMZM11) - Données lithologiques, diagraphiques et chimie des eaux prélevées au sein de la colonne du forage. 285

Figure V - 16 : Coupes stratigraphiques, lithologiques et techniques des forages de Le Pout F1 et F2, diagraphies gamma-ray et diagraphie de production au micro-moulinet (flux) pour le forage F2. 290

Figure V - 17 : Localisation des forages de Le Pout F1 et F2 au sein de la présentation schématique des formations tertiaires de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » du Bassin nord aquitain..... 292

Figure V - 18 : F^- vs. SO_4^{2-} (mmol/l), pour les forages F1 et F2 de Le Pout, de 1994 à 2011 (les barres d'erreur pour les données de la thèse sont de ±10%, celles des données antérieures de ±20 %). 293

Figure V - 19 : F^- vs. SO_4^{2-} (mmol/l), des eaux des forages F1 et F2 de Le Pout et des eaux des forages de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » captant l'Eocène inférieur à moye, évolution sur les 30 dernières années. 295

Figure V - 20 : Représentation schématique de la modélisation radiale simulée, comprenant, au sein de l'aquifère, un horizon à plus faible perméabilité, chargé en sulfates et/ou fluorures. 297

Figure V - 21 : Paramètres hydrodynamiques et géochimiques utilisés pour les modèles des forages F1 et F2 de Le Pout. . 300

Figure V - 22 : Résultat des concentrations en sulfates (mg/l) simulées, au bout de 2 ans de pompage, au sein de l'aquifère de l'Eocène inférieur à moyen pour une couche peu perméable chargée en sulfates (exagération verticale de l'échelle). 301

Figure V - 23 : Résultats de la modélisation au puits, pour le forage F2, profil de flux simulé, concentrations en sulfates et en fluorures. 302

Figure V - 24 : Résultats de la modélisation au puits, pour le forage F2, profil de flux simulé, concentrations en sulfates et en fluorure : importance des phénomènes de diffusion et de transport au sein du multicouche éocène. 303

Figure V - 25 : Résultats de la modélisation au puits, pour le forage F1, profil de flux simulé, flux en fluorures simulés. ... 304

Figure V - 26 : Caractéristiques hydrodynamiques et géochimiques du modèle du forage d'Arsac et résultats de la modélisation au puits, profil de flux simulé, concentrations en sulfates et en fluorures. 305

Figure V - 27 : Caractéristiques hydrodynamiques et géochimiques du modèle du forage F2 de Le Pout(en bleu), avec obturation des épontes, résultats (en vert) de la modélisation au puits, profil de flux simulé, concentrations en sulfates et en fluorures. 308

Liste des tableaux

Tableau II - 1 : Tableau des points de suivis de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ». 55

Tableau II - 2 : Points CARISMEAU (2006-2009) correspondant au secteur d'étude de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ». 57

Tableau II - 3 : Points complémentaires observés au pas de temps annuel..... 57

Tableau III - 1 : Les différentes espèces minérales des dépôts évaporitiques marins et continentaux (Cojan, 2006). 64

Tableau III - 2 : Distribution des paramètres physico-chimiques *in situ* pour les eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » (n = 54). 88

Tableau III - 3 : Distribution des éléments majeurs, ainsi que les fluorures et les nitrates pour les eaux de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ». 89

Tableau III - 4 : Composition des eaux de drainage des roches sédimentaires (Meybeck, 1986). 105

Tableau III - 5 : Rapports molaires moyens des eaux drainant des roches sédimentaires, calculés d'après Meybeck, 1986.. 108

Tableau III - 6 : Composition des eaux superficielles du Bassin nord aquitain et composition du flux entrant dans le modèle conceptuel. 115

Tableau III - 7 : Minéraux contenant du fluor (Travi, 1988). 134

Tableau III - 8 : Effet sur la santé de l'ingestion de fluor, Source : Dissanayake, 1991 (Ozsvath, 2006, 2008 ; Edmunds et al., 1996). 140

Tableau III - 9 : Résultats de simulations de dissolution de fluorine, en fonction de la température de réaction et de la dissolution simultanée de gypse..... 158

Tableau III - 10 : Répartition des valeurs des isotopes stables de l'eau, pour les aquifères Crétacé supérieur et Tertiaire du Bassin aquitain. 167

Tableau III - 11 : Répartition des valeurs des isotopes stables de l'eau, pour les aquifères du Tertiaire de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ». 167

Tableau IV - 1 : Catégories litho-hydrogéologiques, description et nombre d'ouvrages. 203

Tableau IV - 2 : Séquences lithologiques identifiées pour les « Sables inférieurs du Bordelais, Eocène inférieur à moyen (Klingebiel et Lalanne de Haut, 1962). 227

Tableau V - 1 : Suivi du pompage longue durée (72h), à 4 paliers consécutifs de débit sur le site de Le Pout, mesures physico-chimiques, suivi qualitatif en continu, prélèvements, enregistrement et contrôle du débit de pompage, mesures de débit, suivi piézométrique des deux forages à l'Eocène. 270

Tableau V - 2 : Concentrations en sulfates et fluorures des forages sur le site de Le Pout - Rochon. 288

Tableau V - 3 : Position et longueur des crépines des forages éocènes de Le Pout. 289

ANNEXES

LISTE DES ANNEXES

Annexe A :	Les outils analytiques	345
Annexe B :	Evolutions temporelles des concentrations en sulfates, chlorures et fluorures	367
Annexe C :	Les analyses	393
Annexe D :	Liste de communications et publications	397
Annexe E :	Articles publiés et/ou soumis	399

Annexe A : Les outils analytiques

SOMMAIRE

A.1. Méthodes appliquées sur le terrain 346
1.1. Les différents types de prélèvements 346
1.2. Mesure des paramètres physico-chimiques in situ 348
1.3. Conditionnement des prélèvements 350
1.4. Qualité des prélèvements 351
A.2. Analyses géochimiques 353
2.1. Analyses réalisées à l'ENSEGID 353
2.2. Analyses réalisées au BRGM 354
2.3. Qualité des analyses géochimiques 354
A.3. Analyses isotopiques 356
3.1. Tritium ^{3}H 356
3.2. Isotopes stables de la molécule d'eau $\delta^{18}O_{H20}$, $\delta^{2}H_{H20}$ 356
3.3. Isotopes $^{234}U/^{238}U$. 357
3.4. Isotopes du soufre et de l'oxygène des sulfates $\delta^{34}S_{SO4}$, $\delta^{18}O_{SO4}$ 357
3.5. Isotopes du Strontium $^{87}Sr/^{86}Sr$ 357
3.6. Isotopes du bore $\delta^{11}B$ 358
A.4. Analyses minéralogiques (DRX et MEB-X-EDS) 358
4.1. Analyses en DRX 358
4.2. Analyses en MEB-X-EDS 363
A.5. Résumés concernant les données U/Th 365
5.1. EGU 2011 365
5.2. AGU 2011 365

A.1. Méthodes appliquées sur le terrain

Les méthodes de prélèvement ont été adaptées aux différents sites. En fonction de l'usage d'un forage, il n'est pas pourvu du même équipement. Les techniques de prélèvements ont donc tenu compte des forages destinés à l'alimentation en eau potable (AEP), des forages agricoles, des forages non utilisés et non équipés et le cas échéant des sources (OLZM3).

1.1. Les différents types de prélèvements

1. Prélèvements des forages pour l'alimentation en eau potable

Les forages utilisés pour l'alimentation en eau potable (AEP) ont quasiment tous un piquage (eau brute) sur le forage lui-même (Figure A - 1), ce qui permet le prélèvement d'eau à proximité direct de l'ouvrage.

Parfois, ce piquage est inaccessible ou inexistant, les prélèvements sont alors effectués au robinet « eau brute » de l'installation (Figure A - 2).

Figure A - 1 : Piquage (robinet) d'un forage AEP.

Figure A - 2 : Prélèvement au robinet « eau brute » d'un forage AEP.

2. Prélèvements des forages agricoles

Les forages agricoles (Figure A - 3) prélevés ne sont pas pourvus de piquage sur l'ouvrage. Les prélèvements ont donc été réalisés à l'exhaure qui se jette dans une retenue (bâche ou bassin tampon).

Figure A - 3 : Prélèvement à l'exhaure d'un forage agricole.

3. Prélèvements des forages non équipés de pompe

Les forages non utilisés et non équipés ont été prélevés, après diagraphiques géochimiques, à l'aide d'un préleveur de fond (Figure A - 4).

Figure A - 4 : Matériel pour le prélèvement de fond (BRGM).

Le fonctionnement du préleveur de fond BRGM a été décrit en détail dans le rapport (Négrel et al., 2008). Son principe de fonctionnement est proche de ceux des pompes à membrane ou des pompes pneumatiques automatiques du commerce. Il est constitué :

- d'un tube double en rislan (plastique inerte) de 300 mètres de longueur, protégé par une membrane. Le diamètre du bitube a été calculé afin de résister à des pressions pouvant

atteindre 300 bars : chaque tube a un diamètre intérieur de 4 mm. Il est enroulé autour d'un touret mobile,

- d'une bouteille de prélèvement en inox dans laquelle plongent l'extrémité inférieure du bitube. C'est le récipient d'échantillonnage. A cette bouteille est fixé un système de clapet anti-retour ouvert vers l'extérieur et un lest,
- d'une tête en laiton comprenant des vannes fixées à l'extrémité supérieure du bitube. A une des vannes est reliée une bonbonne d'azote (N_2), l'autre vanne permet la récupération de l'eau échantillonnée.

1.2. Mesure des paramètres physico-chimiques *in situ*

1. Les diagraphies géochimiques

Le matériel utilisé est une sonde multi-paramètres Hydronaut Ocean Seven 303 (Figure A - 5) avec un câble spécifique de 400 m de longueur qui la relie à la centrale d'acquisition (Figure A - 6).

Figure A - 5 : Sonde Hydronaut Ocean Seven 303 (BRGM).

Figure A - 6 : Appareil de diagraphie géochimique (BRGM) (avec de gauche à droite : sonde Hydronaut 303, câble de 400 m, centrale d'acquisition et PC).

La sonde multi-paramètres peut supporter des profondeurs jusqu'à 1000 m d'eau. Cette sonde multi-paramètres permet la mesure simultanée en fonction de la profondeur des paramètres suivants : température (°C), pH, conductivité électrique (EC, mS/cm), oxygène dissous (%, mg/l). Pour les besoins de cette étude, la sonde a été équipée pour la mesure des

concentrations en fluorures (mg/l). Son utilisation dans les eaux souterraines du projet CARISMEAU est décrite dans Négrel et al. (2008).

2. Les mesures des paramètres *in situ* des eaux prélevées

Pour chaque prélèvement, les paramètres physico-chimiques suivants ont été mesurés sur le terrain : température (°C), conductivité électrique (µS/cm), pH, Eh (mV), teneur en oxygène dissous (mg/l et %).

Le pH et la conductivité électrique (EC, normalisé à 25°C) ont été systématiquement mesurés *in situ*, après étalonnage avec des solutions tampons, avec des appareils de mesures portables mono ou multi-paramètres.

L'appareil multi-paramètre Multi 340i de WTW est équipé d'une électrode pH Sentix 41-3 WTW, d'une électrode de conductivité électrique Tetra Con 325-3 WTW, d'une éléctrode d'oxygène dissous CellOx 325-3 WTW et d'une électrode d'oxydo-réduction Sentix ORP WTW.

Les appareils de mesures mono-paramètres utilisés sont équipés avec soit les mêmes électrodes, soit avec des électrodes semblables. .

3. Mesures des paramètres *in situ* lors de l'essai de pompage longue durée de Le Pout (EMZM7)

Lors de l'essai de pompage longue durée (72h) réalisé sur le forage F2 (EMZM7) de Le Pout, les paramètres physico-chimiques ont été suivi. Des mesures « manuelles » et un double enregistrement en continu des paramètres physico-chimiques (température, pH, conductivité électrique à 25°C (EC), Eh, oxygène dissous) a été mis en place. Le dispositif de suivi est représenté Figure A - 7. Les mesures correspondent donc à deux types de mesures :

1) mesures toutes les heures avec les appareils WTW

2) mesures en continu, au pas de temps 30 s, avec un TROLL 9000 et un AQUAclip 100 relié à la centrale d'acquisition Actéon.

Les appareils ont tous été testés et étalonnés avant la mise en route de l'essai de pompage.

Les résultats des différents appareils ont été synthétisés et comparés. Les valeurs validées ont par la suite servies aux interprétations (Chapitre V).

Figure A - 7 : Mesures des paramètres physico-chimiques in situ lors de l'essai de pompage longue durée réalisé sur le forage de Le Pout (EMZM7).

1.3. Conditionnement des prélèvements

Figure A - 8 : Filtration et conditionnement des prélèvements in situ.

Les volumes prélevés diffèrent selon le type de prélèvement (de 2 litres à plus de 20 litres). Le conditionnement des prélèvements a été effectué de la manière suivante (Figure A - 8 et Figure A - 9) :

- Anions : 50 ml d'eau filtrée à 0,45 µm,
- Cations : 50 ml d'eau filtrée à 0,45 µm et acidifié à pH ≤ 2 avec HNO_3 supra pur,
- Eléments Traces : 100 ml d'eau filtrée à 0,45 µm et acidifié à pH ≤ 2 avec HNO_3 supra pur,
- Isotopes du Strontium et du Lithium, $^{87}Sr/^{86}Sr$ et $\delta^{7}Li$: 250 ml d'eau filtrée à 0,45 µm et acidifié à pH ≤ 2 avec HNO_3 supra pur,
- Isotopes stables de la molécule d'eau, $\delta^{18}O$ et $\delta^{2}H$: 50 ml d'eau brute,
- Isotopes du Bore, $\delta^{11}B$: 1 L d'eau filtrée à 0,45 µm,
- Tritium, ^{3}H: 1 L d'eau brute,
- Isotopes du Carbone, ^{13}C et ^{14}C : 1 L d'eau brute,
- Isotopes du Soufre et de l'Oxygène des Sulfates, $\delta^{34}S_{SO4}$ et $\delta^{18}O_{SO4}$: 2 L d'eau brute acidifiée avec de l'acétate de cadmium.

Figure A - 9 : Volume prélevé par ouvrage et son conditionnement.

1.4. Qualité des prélèvements

1. Qualité du prélèvement des eaux de forages

Les durées de pompage avant prélèvements ont été respectées. Dans le cas des forages équipés d'une pompe, le pompage a permis de renouveler au moins 3 fois la colonne d'eau du forage. De plus, les prélèvements ont été effectués après stabilisation des paramètres physico-chimiques *in situ.*

2. Qualité de prélèvement du préleveur de fond

Les paramètres *in situ* des points prélevés à l'aide du préleveur de fond développé par le BRGM ont validé les profondeurs de prélèvement et les paramètres physico-chimiques leur correspondant (Figure A - 10 et Figure A - 11.).

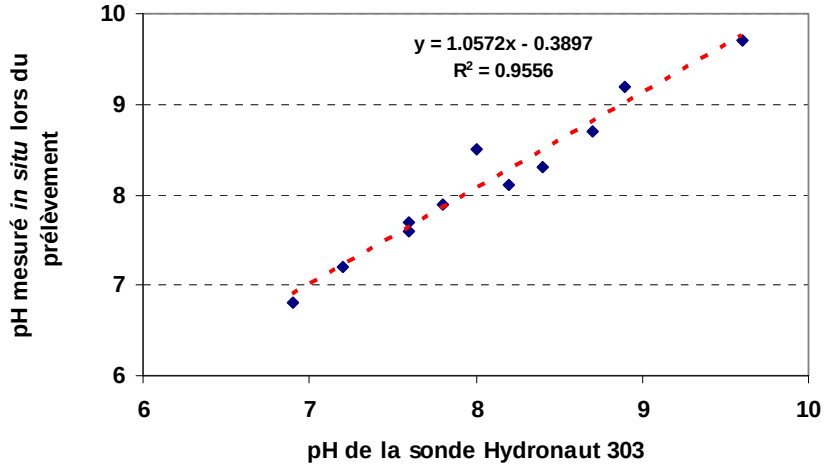


Figure A - 10 : Relation entre les mesures de pH in situ et celles de la sonde Hydronaut 303 pour les profondeurs de prélèvements souhaitées.

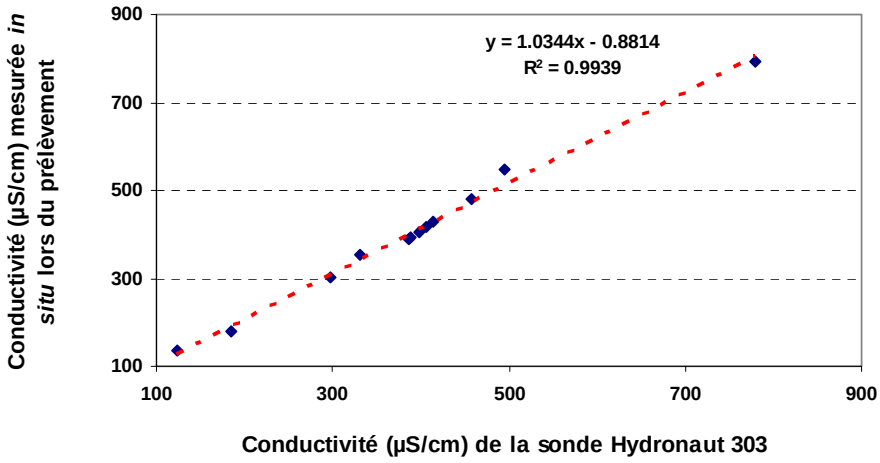


Figure A - 11 : Relation entre les mesures de conductivité électrique in situ et celles de la sonde Hydronaut 303 pour les profondeurs de prélèvements souhaitées.

Les valeurs des paramètres *in situ* de l'eau prélevée à l'aide du préleveur de fond correspondent parfaitement aux paramètres mesurés par diagraphie géochimique à la profondeur souhaitée dans la colonne du forage. Autrement dit, on a bien extrait l'eau que l'on voulait prélever.

A.2. Analyses géochimiques

Les analyses géochimiques ont été réalisées au laboratoire de l'ENSEGID et au Service Métrologie Monitoring Analyses du BRGM. Des analyses complémentaires ont également été effectuées par le laboratoire IPL de Bordeaux.

2.1. Analyses réalisées à l'ENSEGID

Les mesures d'alcalinité (Figure A - 12), ainsi que les analyses des majeurs (anions et cations) par chromatographie ionique (DIONEX) ont été réalisées au laboratoire de l'ENSEGID.

Figure A - 12 : Titrage de l'alcalinité - Laboratoire de l'ENSEGID.

Le dosage de l'alcalinité par titrage pHmétique avec acide chlorhydrique a été réalisé suivant méthode de Gran (Figure A - 13) avec un 716 DMS Titrino de Metrohm. Les analyses des éléments majeurs réalisées au laboratoire de l'ENSEGID ont été effectuées pour les cations (Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}) par chromatographie ionique de type Dionex DX-320, pour les anions (F^-, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}) par chromatographie ionique de type Dionex ICS-1100. Les étalons ont été réalisés en fonction des concentrations des eaux souterraines des formations du Tertiaire du Bassin nord aquitain. Ces étalons ont été analysés au laboratoire du BRGM, Service Métrologie Monitoring Analyse. La précision des étalons utilisés à l'ENSEGID est dans la gamme des 5-10 %.

De plus, des dubliquats d'échantillons d'eaux prélevées ont été analysés à la fois aux laboratoires de l'ENSEGID et du BRGM. Les résultats pour les éléments majeurs sont similaires et montrent une incertitude analytique de 5- 10 %.

Pour les fluorures, l'erreur sur analyse est de 10 % pour une concentration comprise entre 1 et 5 mg/l et de 15% pour une concentration inférieure ou égale à 1 mg/l.

2.2. Analyses réalisées au BRGM

Les analyses suivantes ont été réalisées au BRGM :

- des doublons et/ou dubliquats pour les éléments majeurs,
- les éléments traces par ICP-MS.

Les échantillons d'eau ont été analysés chimiquement pour les ions majeurs par spectrométrie d'absorption atomique (AAS) ($Ca^{2+,}$ Na^{+}, K^{+}, $Mg^{2+,}$ erreur analytique de 5-10%), par chromatographie ionique (Cl^{-}, SO_4^{2-},NO_3^{-}, erreur analytique de 5-10%), et dosage de l'alcalinité par titrage pHmétique avec acide chlorhydrique suivant méthode de Gran. L'analyse des éléments traces a été réalisée par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) (Sr^{2+}, Li^{+}, $B^{3+,}$ erreur analytique de 5%).

2.3. Qualité des analyses géochimiques

1. Les éléments majeurs

Validité des mesures chimiques effectuées au laboratoire

Les balances ioniques ont été calculées pour toutes les analyses de chimie de majeurs complètes. La Figure A - 13.a représente le TDS (Total Dissolved Solids) en fonction de la conductivité électrique. Le TDS est la somme des concentrations (en mg/l) des cations et des anions mesurées en laboratoire. La conductivité électrique, mesurée sur le terrain est fonction de la salinité de l'eau ; il existe donc généralement une relation quasi-linéaire entre la conductivité électrique et le TDS calculé à partir des analyses chimiques de laboratoire. On observe ici une bonne corrélation entre ces paramètres ; aucun problème majeur ne semble donc devoir être suspecté lors du déroulement des analyses chimiques ou des mesures de conductivité. Le diagramme « somme des anions » (∑-) en fonction de la somme des cations (∑+) (Figure A – 13.b) en mEq/L montre un équilibre entre charges positives et charges négatives mesurées dans les eaux. Les analyses ont donc semble-t-il pris en compte l'essentiel des éléments majeurs présents dans l'eau. Ceci doit cependant être confirmé par l'étude de la balance électrique. Celle-ci est illustrée par le NICB (Normalized Inorganic Charge Balance) qui donne la balance des analyses chimiques, selon la formule :

$$NICB = \frac{\sum^{+} - \sum^{-}}{\sum^{+} + \sum^{-}} * 100$$

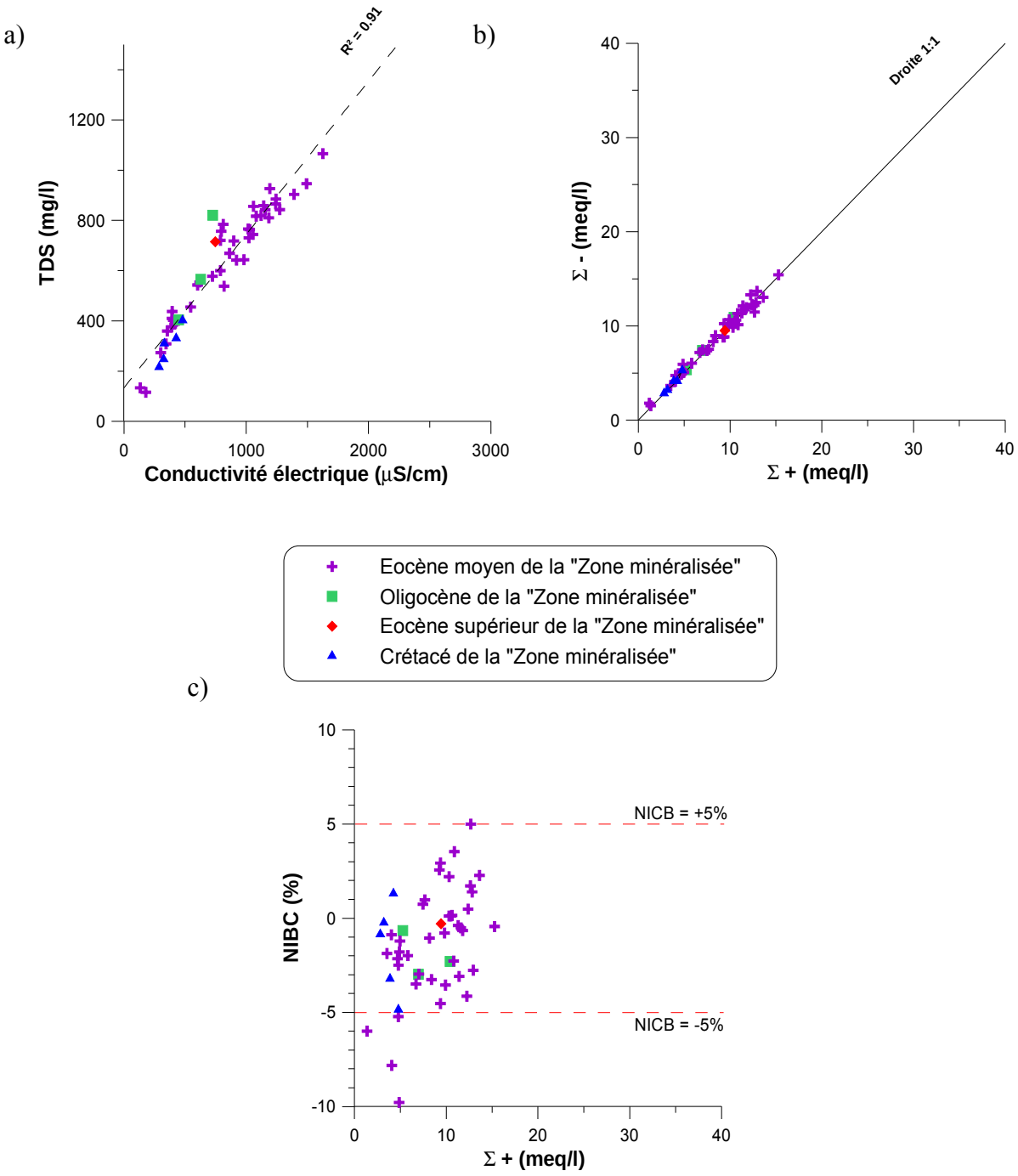


Figure A - 13 : a) Diagramme TDS en fonction de la conductivité électrique de l'eau - b) Diagramme Somme des cations (∑+) en fonction de la somme des anions (∑-) - c) Balance ionique en fonction de la somme des cations (∑+)

Une eau devant toujours avoir un bilan de charges nul à l'équilibre, un excès de cations ou d'anions dénote d'une analyse chimique incomplète ou de mauvaise qualité. Les analyses sont considérées comme correctes pour un NICB compris entre -5% et +5% (Figure A - 13.c).

Cinq points CARISMEAU 2 indiquent une balance inférieure à - 5%, dont deux balances à -5.2% et -6.0% pour les points EMZM36 et EMZM29. Les valeurs en dehors de l'intervalle +5% - -5% des points EMZM27, EMZM25 et EMZM35 indiquent un déficit de cations et/ou un excès d'anions. Les résultats obtenus pour ces trois points seront donc à prendre avec prudence. Concernant le TDS, la majorité des points présente des valeurs comprises entre 100 et 1100 mg/l, ce qui caractérise des eaux faiblement à moyennement minéralisées.

2. Les fluorures

Les fluorures ont été analysés par chromatographie ionique. L'erreur analytique dépend de la concentration en fluorures, elle est de 10 % pour les valeurs comprises de 1 à 5 mg/l, et de 15% pour les valeurs inférieures ou égale à 1 mg/l.

De plus, pour tester la reproductivité des analyses fluorures selon les laboratoires, les résultats d'analyses des laboratoires de l'ENSEGID, de l'IPL (Institut Pasteur de Lille) de Bordeaux et du Service MMA (BRGM), ont été comparés pour des répliquats d'échantillons d'eau prélevée. Ainsi la cohérence des analyses fluorures a pu être vérifiée et une incertitude analytique de 10 - 15 % doit être appliquée aux résultats.

A.3. Analyses isotopiques

Les isotopes ont été analysés par spectrométrie de masse au Service Métrologie Monitoring Analyse du BRGM. Les méthodes analytiques sont décrites ci-après.

3.1. Tritium ^{3}H

Le tritium a été analysé par spectromètre de masse au laboratoire MMA du BRGM. La mesure de l'activité du tritium est réalisée, après enrichissement électrolytique, par comptage β sur compteur à scintillation liquide (TRI-CARB 2250 CA PACKARD).

3.2. Isotopes stables de la molécule d'eau $\delta^{18}O_{H20}$, $\delta^{2}H_{H20}$

Les isotopes stables $\delta^{2}H$ et $\delta^{18}O$ ont été mesurées en utilisant un spectromètre de masse de Finnigan MAT ®-252 avec une précision de 0,1 ‰ pour $\delta^{18}O$ et 0,8 ‰ pour les $\delta^{2}H$ vs SMOW. Le rapport des isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène est exprimé en unité delta de déviation par rapport au standard de référence SMOW (Standard Mean Ocean Water). On utilise la notation δ exprimée en parts pour mille (‰) avec $\delta_{échantillon}$ (‰) = $\{(R_{echantillon} / R_{standard}) -1\} \times 1000$, où R est le rapport isotopique, isotope lourd sur isotope léger, $^{2}H/^{1}H$ et $^{18}O/^{16}O$.

3.3. Isotopes $^{234}U/^{238}U$.

Pour chaque site d'échantillonnage, cinq litres d'eau ont été prélevés pour analyse U. Les prélèvements n'ont pas été filtrés, par contre ils ont été acidifiés à pH ~ 2 avec HNO3. Sur les 5 litres prélevés, 400 ml ont été aliquotés et enrichis avec un mélange d'236U - 233U pour les mesures de concentration, et les mesures isotopiques ont été effectuées sur le volume restant. Après ajout de fer, l'uranium a été co-précipité avec l'aide de NH4OH en utilisant une méthode standard (Chen et al., 1986). L'uranium a été isolé en deux étapes, d'abord sur une résine anionique1X8, puis sur la résine spécifique UTEVA®. Les concentrations en U et en isotopes ont été mesurées au Service MMA du BRGM sur un MC-ICP-MS «Neptune» équipé d'un SEM couplé avec un filtre RPQ, ce qui améliore la sensibilité d'abondance. De plus amples explications sur les techniques analytiques peuvent être trouvées dans Innocent et al. (2005) ou dans Dubar et al. (2008).

3.4. Isotopes du soufre et de l'oxygène des sulfates $\delta^{34}S_{SO4}$, $\delta^{18}O_{SO4}$

Les sulfates dissous sont précipités sous forme de $BaSO_4$ à un pH <4 (afin d'éliminer les espèces HCO_3^- et CO_3^{2-}) en ajoutant une solution de $BaCl_2$. Les analyses isotopiques sur le précipité de BaSO4 ont été effectuées en utilisant un spectromètre de masse à flux continu Delta + XP couplé à un analyseur thermo-élémentaire. Les compositions isotopiques des sulfates sont rapportées dans échelle usuelle en ‰ par rapport à V-CDT (Vienna Canyon Diablo Troilite) et V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) selon $\delta_{échantillon}$ (‰) = {($R_{échantillon}$/ $R_{standard}$) - 1} x 1000, où R sont les rapports isotopique, isotope lourd sur isotope léger, $^{34}S/^{32}S$ et $^{18}O/^{16}O$. Les compositions isotopiques des sulfates ($\delta^{34}S_{SO4}$ et $\delta^{18}O_{SO4}$) ont été mesurées avec une précision (incertitude) de ± 0,4 ‰ vs CDT pour $\delta^{34}S_{SO4}$ et ± 0,3 ‰ vs VSMOW pour $\delta^{18}O_{SO4}$.

3.5. Isotopes du Strontium $^{87}Sr/^{86}Sr$

La séparation chimique de Sr a été réalisée avec une colonne de résine échangeuse d'ions (Sr-Spec), avec un blanc total inférieur à 0,5 ng de Sr pour toute la procédure chimique. Après la séparation chimique, 150 mg de strontium ont été chargés sur un filament de tungstène et analysé avec un spectromètre de masse multi-collecteur à source solide Finnigan MAT 262. Les rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ ont été normalisés à un rapport $^{86}Sr/^{88}Sr$ de 0,1194. Une précision (incertitude) moyenne interne de ± 10.10^{-6} (2σ) a été obtenue lors de cette étude. La reproductibilité des mesures du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ a été testée par des analyses de dupliquats du standard NBS 987 et la valeur moyenne était de 0,710227 ± 17.10^{-6} (2σ, n = 70).

3.6. Isotopes du bore $\delta^{11}B$

La composition isotopique du bore ($\delta^{11}B$) a été déterminée par un spectromètre de masse à source solide Finnigan ® MAT-261. Pour l'eau, le volume de l'échantillon a été déterminé afin d'obtenir une quantité de 6 à 10 µg de bore. Les échantillons ont ensuite subi deux étapes de purification chimique sur résine sélective Amberlite IRA-743 (méthode adaptée de Gaillardet et Allègre, 1995). L'échantillon de bore (~2 µg) est ensuite chargé sur un mono filament de tantale (Ta) avec du graphite, du mannitol et du césium (Cs), puis $\delta^{11}B$ est déterminé en mesurant l'ion $Cs_2BO_2^+$.

Tous les échantillons ont été analysés deux fois. Le blanc total du bore est inférieur à 10 ng, correspondant à une contribution maximale (négligeable) de 0,2%. L'eau de mer (AIEA-B1; Gonfiantini et al, 2003 ; Tonarini et al, 2003) a été purifiée régulièrement de la même manière, afin de vérifier un fractionnement chimique possible due à une récupération incomplète du bore, et d'évaluer l'incertitude et la reproductibilité de toute la procédure. La reproductibilité a été obtenue par des mesures répétées du standard NBS951 de l'acide borique, la justesse étant contrôlée par analyse du standard AIEA-B1 de l'eau de mer.

Les rapports isotopiques $^{11}B/^{10}B$ des analyses répliquées de NBS951 (après correction d'oxygène) était 4.05012±0.00122 (2σ, n=72). La reproductibilité de la détermination de $\delta^{11}B$ est de ± 0,3 ‰ (2σ) et l'erreur interne est inférieure à 0,3 ‰ (2σm). La valeur moyenne à long terme obtenue sur le standard AIEA-B1 de l'eau de mer était $\delta^{11}B$=+39.2 ±0.3‰ (2σ, n=34).

A.4. Analyses minéralogiques (DRX et MEB-X-EDS)

Les analyses minéralogiques ont été réalisées à l'ENSEGID en collaboration avec S. Galaup.

4.1. Analyses en DRX

1. Choix des échantillons

Echantillons du site à l'affleurement de Sainte Sabine-en-Born

Une douzaine d'échantillons représentatifs des différents faciès et lithologies ont été analysés. Ces échantillons recoupent les étages stratigraphiques Eocène supérieur et Oligocène et sont représentatifs des différents faciès : carbonates (calcaires, dolomies), marnes, argiles, gypse cristallisés dans des carbonates, cristaux de gypse au sein des argiles.

Echantillons de « cuttings » de forage de l'Entre-Deux-Mers

Le choix des échantillons représentatifs est important pour les échantillons de « cuttings » afin de minimiser l'incertitude due aux « cuttings » en eux-mêmes. Les échantillons n'ont pas été lavés pour ne pas perdre d'informations.

2. Préparation des échantillons

Tous les échantillons choisis ont été broyés manuellement. Les poudres, tamisées à 30 µm, sont ensuite placées dans des plaquettes porte-objets qui vont être ensuite positionnées dans le diffractomètre.

Les poudres peuvent être déposées de façon orientée ou non orientée. Dans le premier cas, le diffractogramme obtenu surestime les raies correspondant aux plans structuraux perpendiculaires à l'axe des minéraux. Cette technique est utile dans le cas des minéraux argileux.

Figure A - 14 : Préparation des échantillons (poudre) pour analyse en DRX.

De plus, afin d'améliorer les résultats, des traitements supplémentaires peuvent être réalisés sur les échantillons de poudre. Pour enlever la matière organique, un traitement au peroxyde d'hydrogène est nécessaire. Un décarbonatisation est également envisageable.

Pour les argiles, divers traitements (Ethylène glycol, chauffage à haute température, orientation par une technique de filtration sous vide) sont nécessaires pour différencier les types d'argiles.

Pour les autres espèces minérales (feldspaths, carbonates, …), il est préférable de ne pas orienter l'échantillon et ainsi d'accéder, en l'absence d'orientation préférentielle, à toutes les raies (hkl).

3. Analyse

L'appareil utilisé est un diffractomètre Siemens D500 (Figure A - 15).

Le principe du diffractomètre repose sur la diffraction d'un rayonnement X sur un échantillon. Il est constitué d'un générateur de rayons X, d'un ensemble de goniomètre, d'une optique, d'une chaîne de détections ou de mesures. Le rayonnement utilisé pour nos expériences est la raie K_α du cuivre à 1.54 Å.

Figure A - 15 : Diffractomètre Siemens D500 (ENSEGID).

Le principe et la méthode d'analyse (méthode des poudres)

La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à regarder l'intensité de rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau ; la courbe obtenue s'appelle le «diffractogramme» (scan).

Les pics de diffraction obtenus sont fonction de la distance interréticulaire d_{hkl} des plans diffractant. Une mesure de l'angle θ des pics de diffraction permet de déduire d_{hkl} suivant la loi de Bragg $2d_{hkl}.\sin\theta = n.\lambda$, où λ est la longueur d'onde du faisceau incident (Figure A - 16).

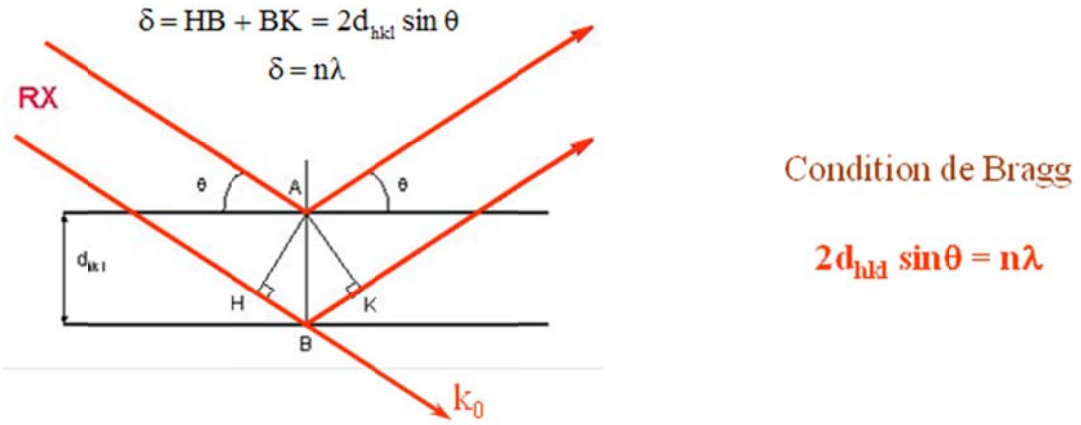


Figure A - 16 : Loi de Bragg

Pour maximiser le nombre de pics détectés, nous utilisons la méthode des poudres qui consiste à broyer l'échantillon le plus finement possible afin qu'il y ait toujours un grand nombre de cristallites en condition de Bragg (Figure A - 17).

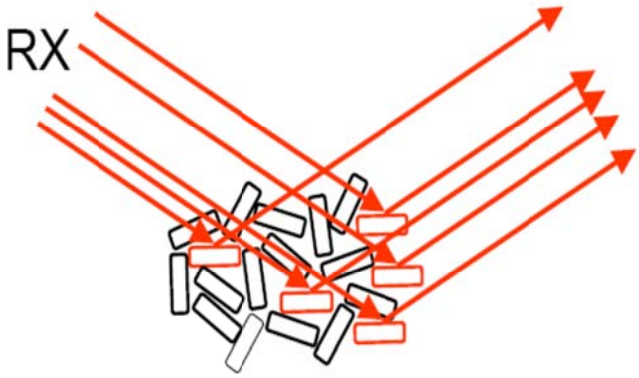


Figure A - 17 : Schéma des réflexions sur poudre.

Le diffractomètre utilisé est de type Bragg-Brentano θ - 2θ (Figure A - 18).

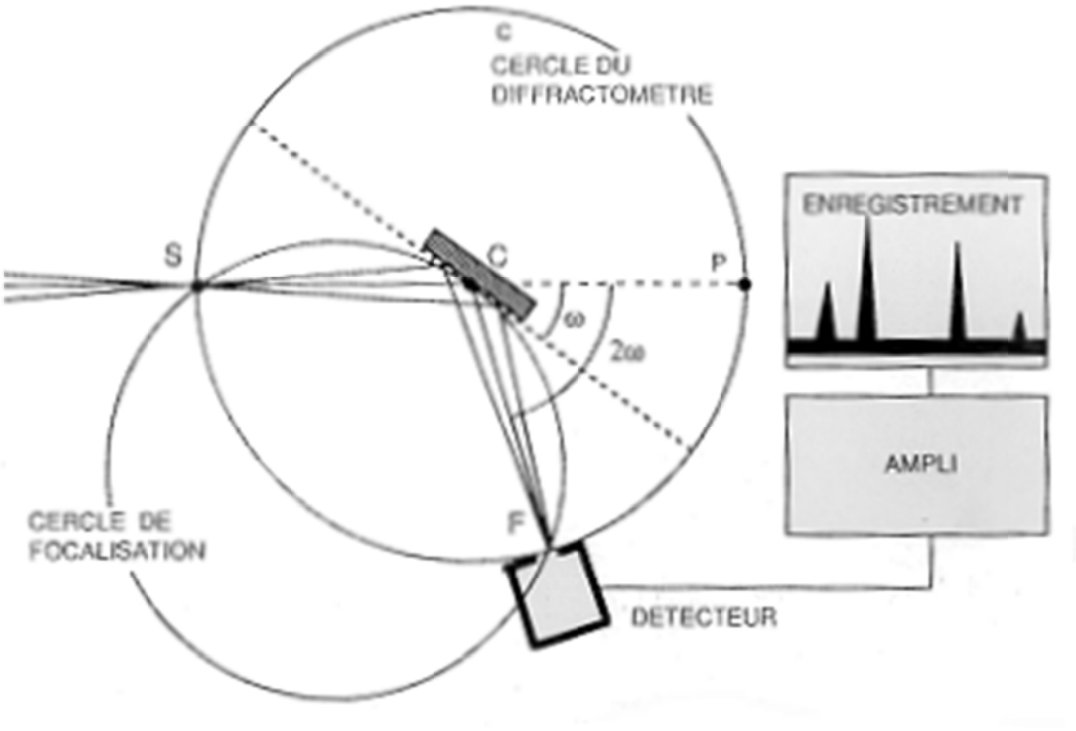


Figure A - 18 : Schéma du principe d'un diffractomètre.

4. Interprétation des spectres

Le diffractogramme : 1 pic = 1 d_{hkl} d'un composé

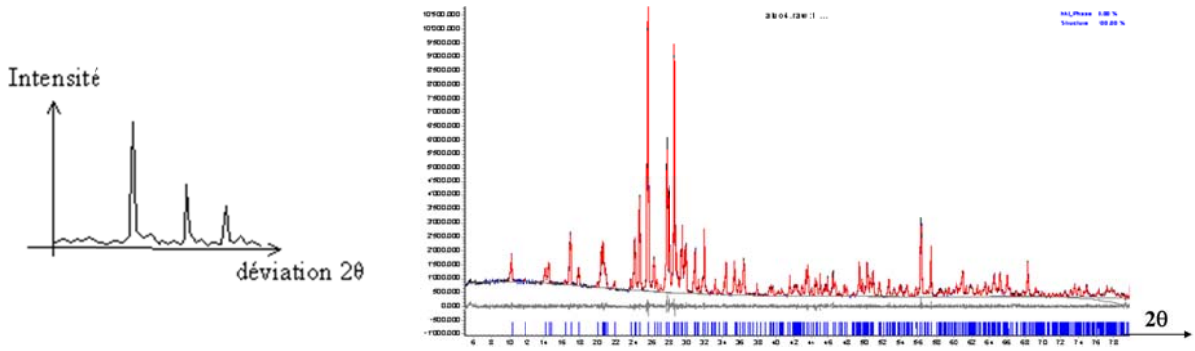


Figure A - 19 : Diffractogramme : mesure de l'intensité en fonction de l'angle 2θ de déviation (à gauche : la théorie, à droite : la pratique).

Protocole d'interprétation

- Mesure de θ
- Mesure de l'intensité I
- Déduction de d_{hkl} par Bragg
- Comparaison au fichier de diagrammes de toutes les espèces connues (ASTM)
- Détermination des raies hkl et du composé

Le diffractogramme (figure A - 18) est considéré comme expliqué si chaque pic visible correspond à un pic d'une des fiches sélectionnée.

La méthode des poudres qui consiste à utiliser des micro-cristollites non orientés permet d'obtenir un spectre (monodimensionnel) d'intensités diffractées en fonction de l'angle θ.

Les traitements des spectres de diffraction 2D ont été réalisés avec le logiciel d'interprétation EVA. Certains échantillons ont été passés plusieurs fois avec une préparation différente afin d'améliorer l'identification des minéraux des échantillons de « cuttings ».

4.2. Analyses en MEB-X-EDS

Un seul échantillon a été analysé en microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse électronique (X-EDS). Un échantillon de gypse de Sainte Sabine-en-Born, qui présentait des laminations, a été choisi. Une lame épaisse de cet échantillon a été réalisée en son centre. Puis cette lame épaisse a été analysée en MEB-X-EDS.

1. Méthode MEB LV (''Low Vacumn'' = basse pression)

Le principe du MEB date de 1935, et sa réalisation de 1965.

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Il repose sur le balayage séquentiel du faisceau électronique sur l'échantillon et l'image est retransmise point par point et ligne par ligne par l'intermédiaire de détecteur qui enregistrent les signaux émis (Galaup, 2004).

1) Caractéristiques :

- Résolution entre 1 et 10 nm
- Grandissement entre 10 et 500 000
- Echantillons massifs

2) Echantillon – Détecteur

L'échantillon qui peut être massif est porté par une platine eucentrique permettant des mouvements en x, y, z, et q, f. Différents types de détecteurs servent à compter les particules émises : détecteurs d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés ou de rayons X.

3) Formation de l'image - traitement de l'information

Les signaux provenant des détecteurs produisent sur un écran fluorescent une image en noir et blanc. On peut également numériser les images et traiter l'information (traitement du contraste, intégration, filtrage, …)

2. Analyse X-EDS

Les analyses EDS sont possibles sur les échantillons massifs et sur les lames minces. Les signaux X sont récupérés au-dessus de l'échantillon par un détecteur puis comptés en fonction de leurs énergies. Le détecteur de rayons "X" utilisé se présente sous la forme d'un petit tube contenant à son extrémité un semi-conducteur qui est maintenu à la température de l'azote liquide. Une fenêtre placée à l'avant du détecteur laisse passer les rayons "X" et retient l'azote liquide. Le spectre de distribution normale représente tous les rayons "X" émis des couches K, L, et M de tous les éléments chimiques entre 0 et 10 keV ou 0 et 20 keV.

Caractéristiques :

- Détection des éléments à partir du bore,
- Analyses qualitatives et quantitatives,
- Mesures "ponctuelles",
- Cartographies X : répartition chimique élémentaire sur une image entière.

A.5. Résumés concernant les données U/Th

5.1. EGU 2011

Geophysical Research Abstracts
Vol. 13, EGU2011-10343, 2011
EGU General Assembly 2011
© Author(s) 2011

Dating tools applied to mineralized Eocene groundwater, for a sustainable management of the Entre-deux-Mers drinking water, Aquitaine Basin, South western France.

Eline Malcuit (1), Philippe Negrel (2), Christophe Innocent (2), Emmanuelle Petelet-Giraud (3), and Pierre Durst (4)

(1) BRGM, Regional Geological Survey Service Bordeaux, France, e.malcuit@brgm.fr, (2) BRGM, Metrology Monitoring Analysis Department, Orleans, France, p.negrel@brgm.fr, (3) BRGM, Water Department, Orleans, France, e.petelet@brgm.fr, (4) BRGM, Regional Geological Survey Service Bordeaux, France, p.durst@brgm.fr

In the south-west of France, the Eocene aquifer is one of the main resources for irrigation, thermo-mineral water, and mainly for drinking water in the Bordeaux region.

This aquifer is characterized by the presence of a large mineralized area, centered on the Entre-deux-Mers region, between the Garonne and the Dordogne rivers, where the groundwaters show strong mineralization and anomalous levels of critical elements, such as sulphates and fluoride, leading to difficulties of resource exploitation for drinking water supply.

Initiated early 2009, the CARISMEAU 2 project, focuses on the geochemical, multi-isotopic and hydrogeological characterization of this mineralized groundwater sector of the Entre-deux-Mers area. The main objectives of this project are to improve the understanding of the origin of the salinity of this mineralized area and to investigate how these mineralized waters circulate in the Eocene aquifer and/or in this multi-layer aquifer system.

The deposit sequences characterizing the Eocene aquifer system are progradational westward, from detrital deposits to carbonates. The Eocene sands and the Eocene limestones are hydraulically connected, the limit of their extension is located under the city of Bordeaux. The groundwater recharge may occur through the Eocene outcrops located in the north and north-east of this mineralized area of the Entre-deux-Mers, and also by vertical leakage from the Oligocene aquifer.

Furthermore, the second aspect to consider in this saline area concerns the piezometric evolution of the Eocene aquifer years after years. In fact, a trough in the potentiometric surface is noticeable for the Eocene Aquifer, centred under the city of Bordeaux. For years, the decline of the piezometric surface is roughly one meter per year in the center. The cone of pressure relief in this confined aquifer stretches to the east year after year in the same direction, toward the Garonne and the Dordogne rivers.

In autumn 2009, the first investigation of over 50 wells and springs gave preliminary characterizations of the aquifer. Groundwaters from more than 50 boreholes have been sampled. Others groundwater samples come from continuously monitoring, in 2010 - 2011, during long-term pumping of several boreholes for drinking water.

Combined geochemical analysis (major and trace elements) and classical isotopic methods using $\delta^{18}O_{H20}$ and $\delta^{2}H_{H20}$, $\delta^{34}S_{SO4}$ and $\delta^{18}O_{SO4}$is carried out. In addition, an innovative set of isotopic methods using strontium isotopes and more exploratory isotopic methods like boron, lithium, uranium/thorium and radium isotopes are applied on the mineralized area. U/Th results are compared to former ^{14}C results. Moreover several ^{3}H analyses have been performed on 11 samples, including one spring which age and original aquifer were unknown.

These dating tools may help to better understand the complex circulations in the Eocene aquifer, of primary importance for drinking water, and its connections to the others aquifer layers. The results of this dating approach coupled with hydrodynamics models, hydrogeological knowledge and a better understanding of the deposit conditions and mineralization may help to better manage this strategic resource of drinking water.

5.2. AGU 2011

U ISOTOPE SYSTEMATICS ON GROUNDWATERS FROM SOUTHWESTERN FRANCE : MIXING PROCESSES AND RESIDENCE TIMES

Christophe Innocent, Eline Malcuit, Philippe Négrel

BRGM/MMA/ISO, 3 avenue Claude Guillemin, BP 6009, 45060 Orléans cedex 2, France
c.innocent@brgm.fr

The Eocene Sands Aquifer of the Aquitanian Basin (Southwestern France) has been extensively studied for its hydrology, hydrogeochemistry and also for stable isotopes (André, 2002; André et al., 2005). ^{14}C dates were also obtained in the southern part of the aquifer (André, 2002). Recently, in the framework of the CARISMEAU research project (Négrel et al., 2007), groundwaters have been analyzed for their U activity ratio in order to put some constraints on their residence time in the aquifer. A excellent correlation has been found between $^{234}U/^{238}U$ ratios (which can be as high as 13.5) and ^{14}C dates, which allowed to propose residence times for the analyzed groundwaters at the scale of the whole aquifer (including the city of Bordeaux and its suburb) (Innocent and Négrel, 2008; submitted).
The second step of the CARISMEAU research project (CARISMEAU 2) now focusses on the restricted "Entre-Deux-Mers" area. New groundwaters have been recovered and analyzed for their U isotopic composition. As for previous data, U activity ratios are typically very high, ranging from 2.9 to 8.6. Owing to additional ^{14}C ages from the northern part of the aquifer, it is shown that most of the measured uranium activity ratios correlate with these ^{14}C dates and fall on or close to the straight line defined previously (see above). As a consequence, residence times derived from U isotopic compositions fairly agree with ^{14}C data, with only one exception from a groundwater which plots apart from the correlation line.
Pumping tests have been done at a selected site (EMZM 7), involving pumping times of 1 hour, 8 hours and 16 hours. For each pumping time, waters have been recovered at different, increasing pumping rates of 80 m^3 per hour, 120 m^3 per hour, 160 m^3 per hour, and 120 m^3 per hour. The chemical composition of these twelve waters has not been found to vary significantly. Uranium activities are constant for ten of the twelve groundwaters (around 6.5, with a U concentration around 200 ppt). Such a uranium activity is similar to that measured for the groundwater EMZM 7, recovered previously. In contrast, waters collected at the lowest rate (80 m^3/h) tell another story. After one hour, the water displays an activity ratio of 4.3, and of 5.3 after 8 hours, whereas the ratio of 6.5 is attained after 16 hours. The two waters having a lower activity ratio display also higher U contents. This could result from a mixing with a contaminant water, for which mixing diagrams would indicate an activity ratio of about 4.1 with a U content in the range of 350-400 ppt. The origin of this contaminant water is discussed.

André, 2002. PhD thesis, University of Bordeaux III, 320 p.
André et al., 2005. Journal of Hydrology 305, 40-62.
Innocent and Négrel. Mineralogical Magazine 72, 321-324.
Innocent and Négrel, submitted to Applied Geochemistry
Négrel et al., 2007. Abstract International Symposium on Advances in Isotope Hydrology and its Role in Sustainable Water Resources Management, IAEA, Vienna.

Annexe B : Evolutions temporelles des concentrations en sulfates, chlorures et fluorures

Liste des figures de l'annexe B

Figure B - 1 : Légende des graphiques de suivi au pas de temps annuel de la qualité des eaux brutes en fonction des volumes prélevés et de la piézométrie de l'aquifère. 370

Figure B - 2 : Suivi de EMZM1 - DDASS167 - LATRESNE - Chicand. 370

Figure B - 3 : Suivi de EMZM2 - DDASS165 - LATRESNE - Coulomb.. 371

Figure B - 4 : Suivi de EMZM3 - DDASS159 - LANGOIRAN -Communal. 371

Figure B - 5 : Suivi de EMZM4 - DDASS224 - PAILLET - Communal / Lasserre 372

Figure B - 6 : Suivi de EMZM5 - DDASS341 - LA SAUVE - Le Riot. 372

Figure B - 7 : Suivi de EMZM6 - DDASS105 -CREON -Montuared. 373

Figure B - 8 : Suivi de EMZM7bis – DDASS250 - LE POUT - Rochon. 373

Figure B - 9 : Suivi de EMZM8 - DDASS347 - TARGON - Communal. 374

Figure B - 10 : Suivi de EMZM9 - DDASS197 - MARGAUX - Stade. 374

Figure B - 11 : Suivi de EMZM10 - DDASS1357 - LE PIAN MEDOC - Graviel. 375

Figure B - 12 : Suivi de EMZM11 - DDASS12 - ARSAC – Gourion. 375

Figure B - 13 : Suivi de EMZM12 - DDASS17 - AVENSAN – Villegeorges. 376

Figure B - 14 : Suivi de EMZM13-DDASS13 - ARTIGUES PRES BORDEAUX - Mirail. 376

Figure B - 15 : Suivi de EMZM14 - DDASS35 – BEGLES – Verdun. 377

Figure B - 16 : Suivi de EMZM15 – DDASS57- BORDEAUX - La Benauge. 377

Figure B - 17 : Suivi de EMZM16 - DDASS56 - BORDEAUX - Amelin. 378

Figure B - 18 : Suivi de EMZM17 - DDASS190 - LORMONT - La Ramade. 378

Figure B - 19 : Suivi de EMZM18 – DDASS92 - CENON – Cavailles. 379

Figure B - 20 : Suivi de EMZM19 – DDASS110 - EYSINES – Cantinolle. 379

Figure B - 21 : Suivi de EMZM20 – DDASS345 – LE TAILLAN MEDOC – L'Ecureuil. 380

Figure B - 22 : Suivi de EMZM21 - DDASS47 - BLANQUEFORT - Linas. 380

Figure B - 23 : Suivi de EMZM22 - DDASS54 - BORDEAUX - Bourbon. 381

Figure B - 24 : Suivi de EMZM23-DDASS93 - CENON - Loret. 381

Figure B - 25 : Suivi de EMZM24-DDASS1204 - BAZAS - Le Pigean 2. 382

Figure B - 26 : Suivi de EMZM37-DDASS292 – SAINT MACAIRE - Communal. 382

Figure B - 27 : Suivi de EMZM38-DDASS88 - CAUDROT - Le Grava F1. 383

Figure B - 28 : Suivi de EMZM39 - DDASS278 - SAINT FELIX DE FONCAUDE - Sources de Fontet. 383

Figure B - 29 : Suivi de EMZM41-DDASS16 - AUROS - Le Campech. 384

Figure B - 30 : Suivi de EMZM43-DDASS370 - VILLENEUVE - Roque de Thau. 384

Figure B - 31 : Suivi de EMZM44 - DDASS162 - LANSAC - Les Moiselles. 385

Figure B - 32: Suivi de EMZM45bis - DDASS27 - BAURECH - Beau Rivage. 385

Figure B - 33 : Suivi de OLZM2-DDASS339 - SAUTERNES - Brouquet. 386

Figure B - 34 : Suivi de OLZM3-DDASS277 - SAINT FELIX DE FONCAUDE - Sources de Fontet..... 386

Figure B - 35 : Suivi de CRZM6-DDASS1317 - CAUDROT - Le Grava F2..... 387

Figure B - 36 : Suivi de EM5-DDASS241 - LE PIAN MEDOC - Bouchaud..... 387

Figure B - 37 : Suivi de EM6 - DDASS295 - SAINT MAGNE DE CASTILLON - Chapoutère. 388

Figure B - 38 : Suivi de EM7 - DDASS138 – HAUX – Château d'eau..... 388

Figure B - 39 : Suivi de EM9 – DDASS89 – CAUVIGNAC – Grignols. 389

Figure B - 40 : Suivi de EM11 - DDASS161 - LANGON - Les Salières. 389

Figure B - 41 : Suivi de EM12 - DDASS30 - BAZAS - Les Pouilles..... 390

Figure B - 42 : Suivi de EM103 - DDASS180 - LESPARRE-MEDOC - Prada..... 390

Figure B - 43 : Suivi de DDASS14 - LES ARTIGUES DE LUSSAC - Moulin Gaillard..... 391

Figure B - 44 : Suivi de DDASS48 - BLANQUEFORT - Tremblay. 391

Figure B - 45 : Suivi de DDASS94 - CENON - La Marègue. 392

Figure B - 46 : Suivi de DDASS113 - EYSINES - La Forêt. 392

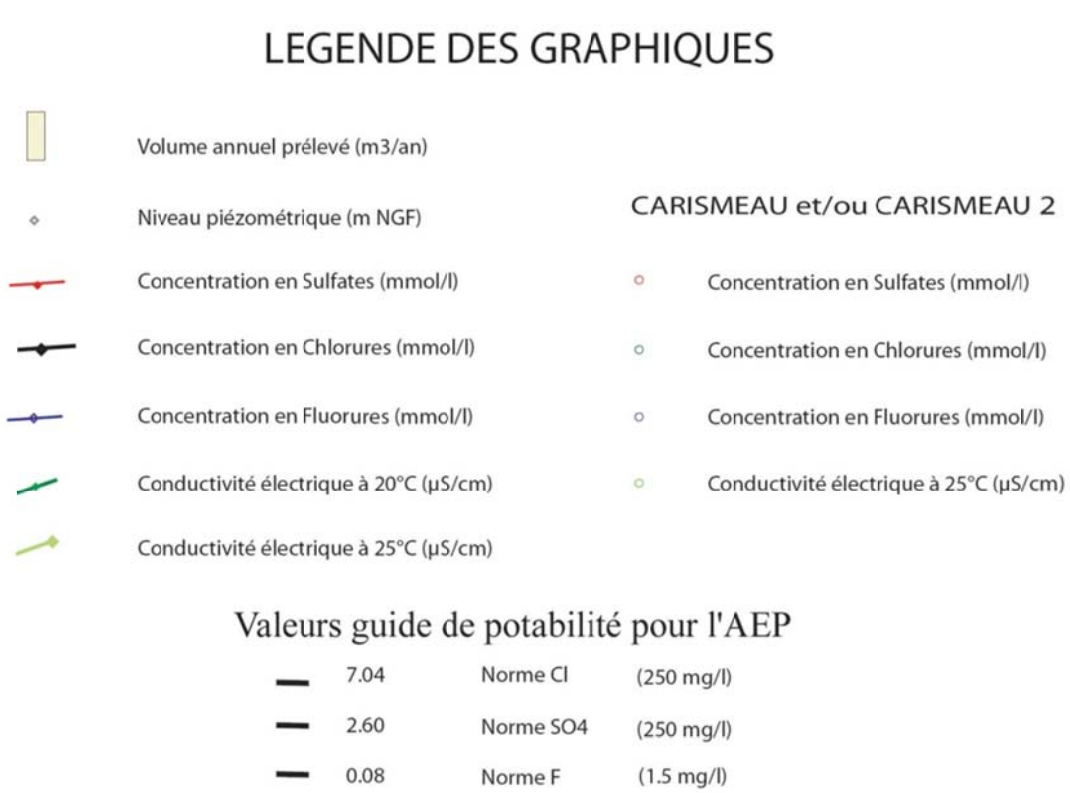


Figure B - 1 : Légende des graphiques de suivi au pas de temps annuel de la qualité des eaux brutes en fonction des volumes prélevés et de la piézométrie de l'aquifère.

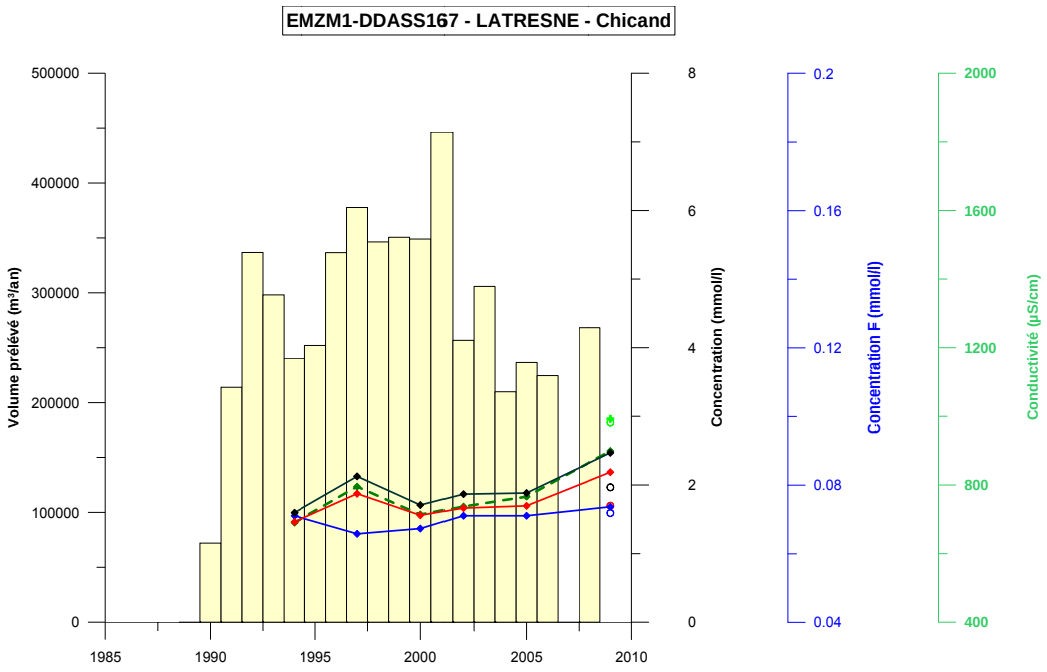


Figure B - 2 : Suivi de EMZM1 - DDASS167 - LATRESNE - Chicand.

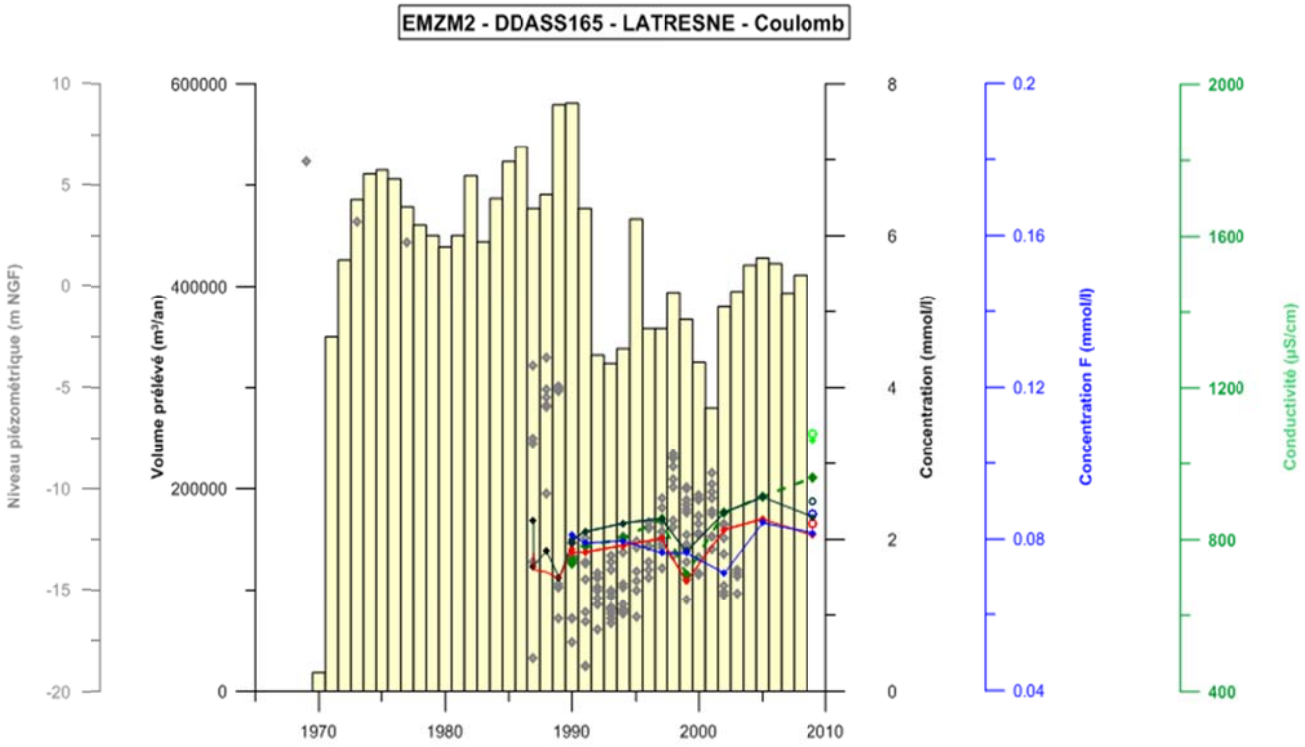


Figure B - 3 : Suivi de EMZM2 - DDASS165 - LATRESNE - Coulomb..

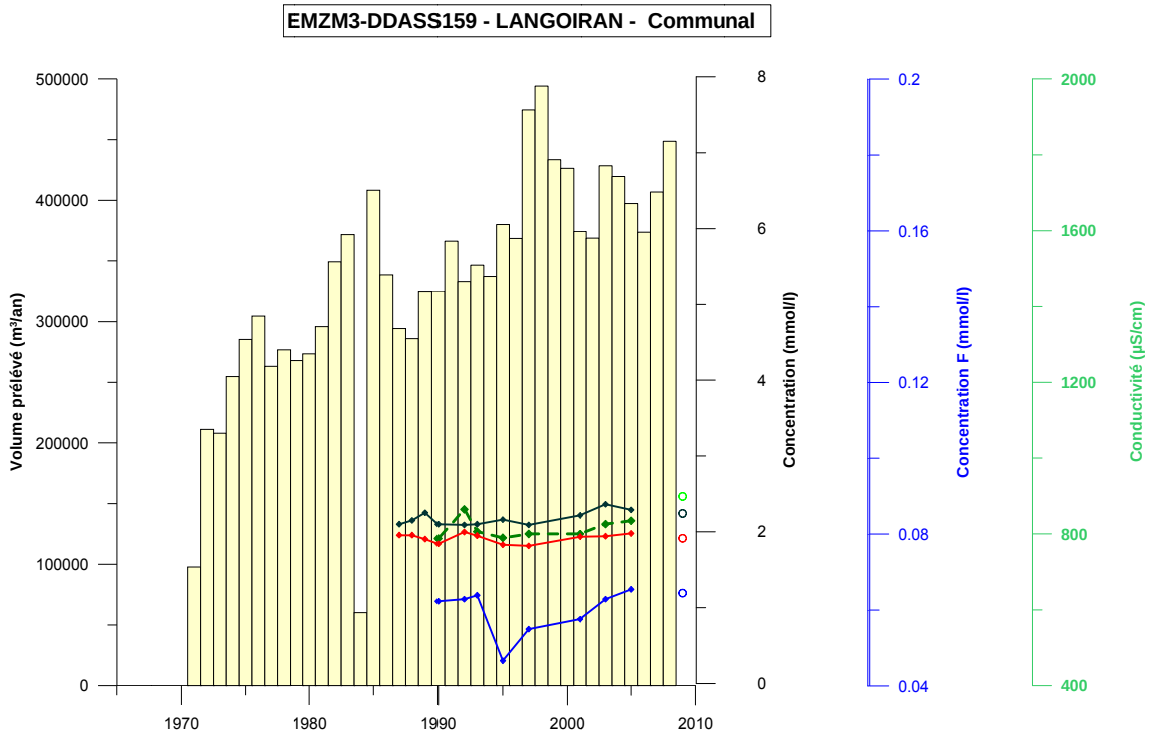


Figure B - 4 : Suivi de EMZM3 - DDASS159 - LANGOIRAN -Communal.

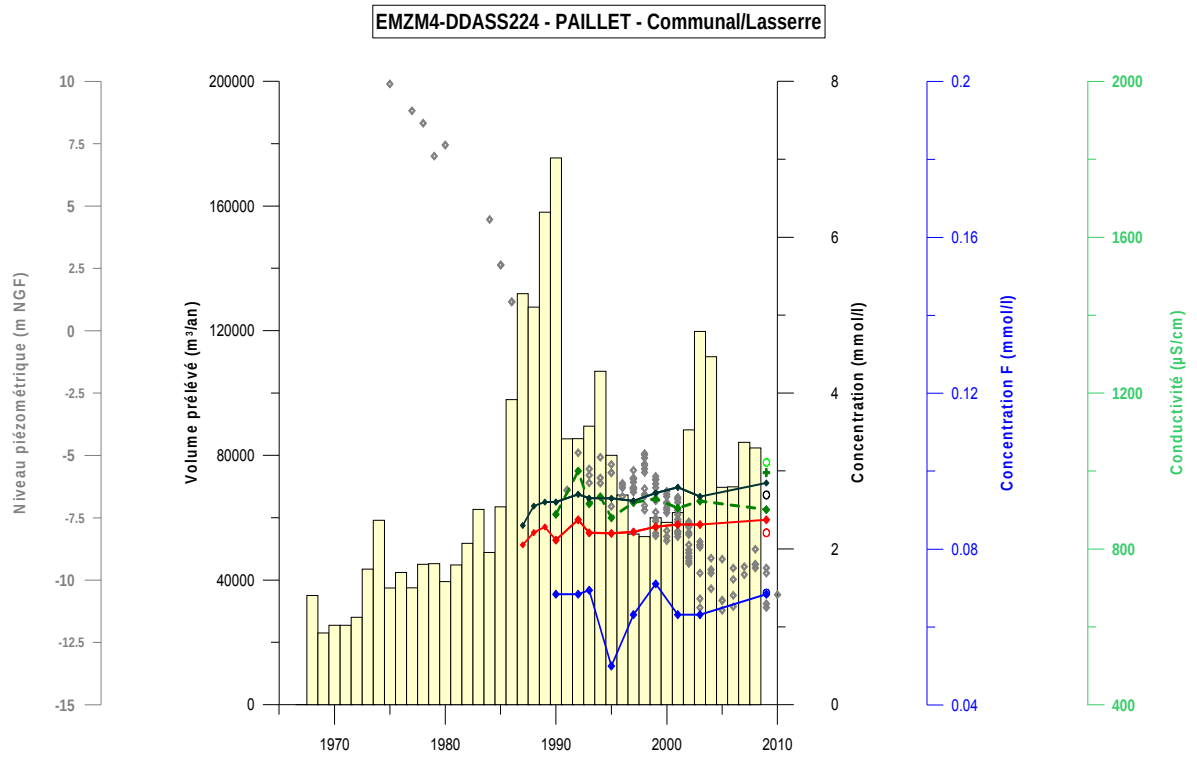


Figure B - 5 : Suivi de EMZM4 - DDASS224 - PAILLET - Communal / Lasserre

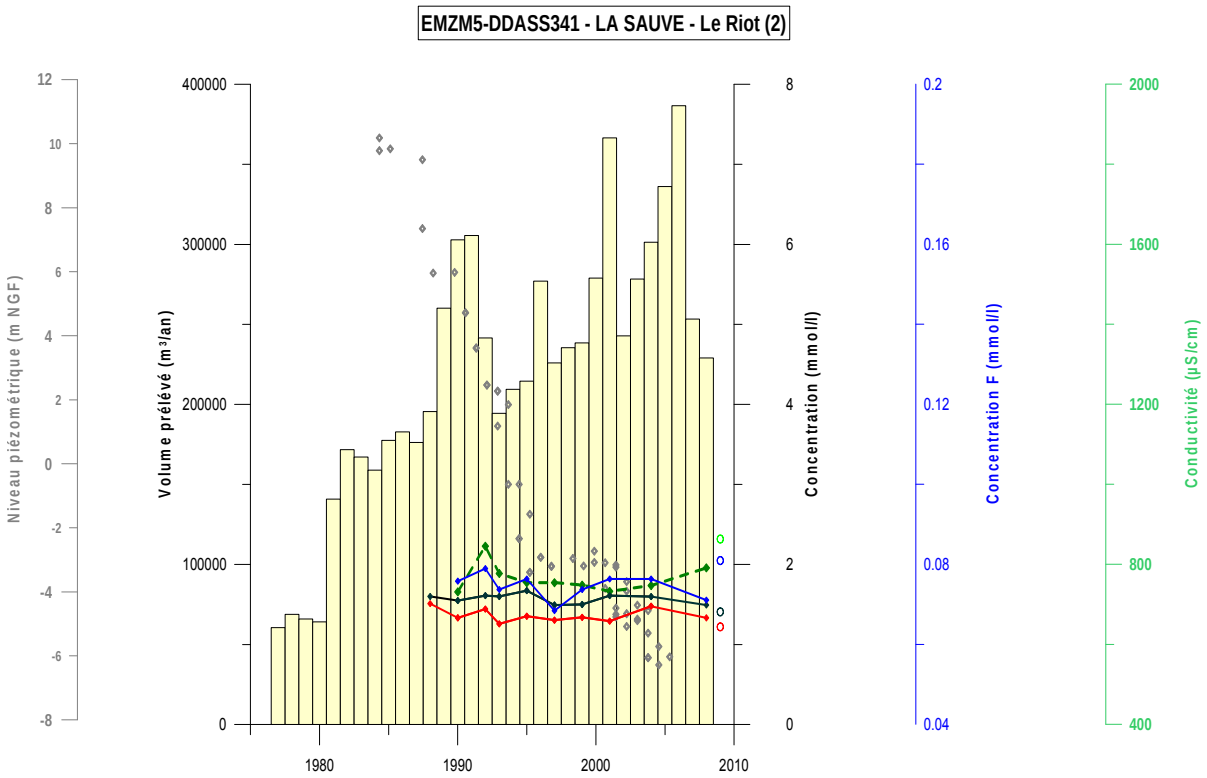


Figure B - 6 : Suivi de EMZM5 - DDASS341 - LA SAUVE - Le Riot.

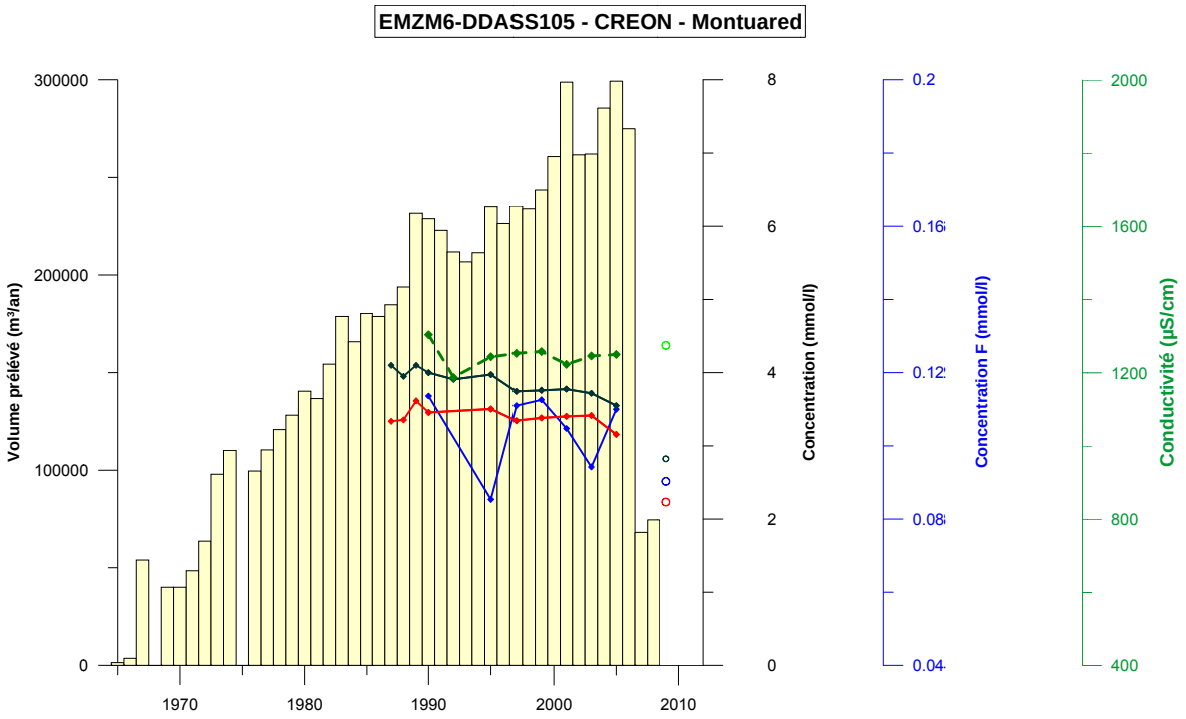


Figure B - 7 : Suivi de EMZM6 - DDASS105 -CREON -Montuared.

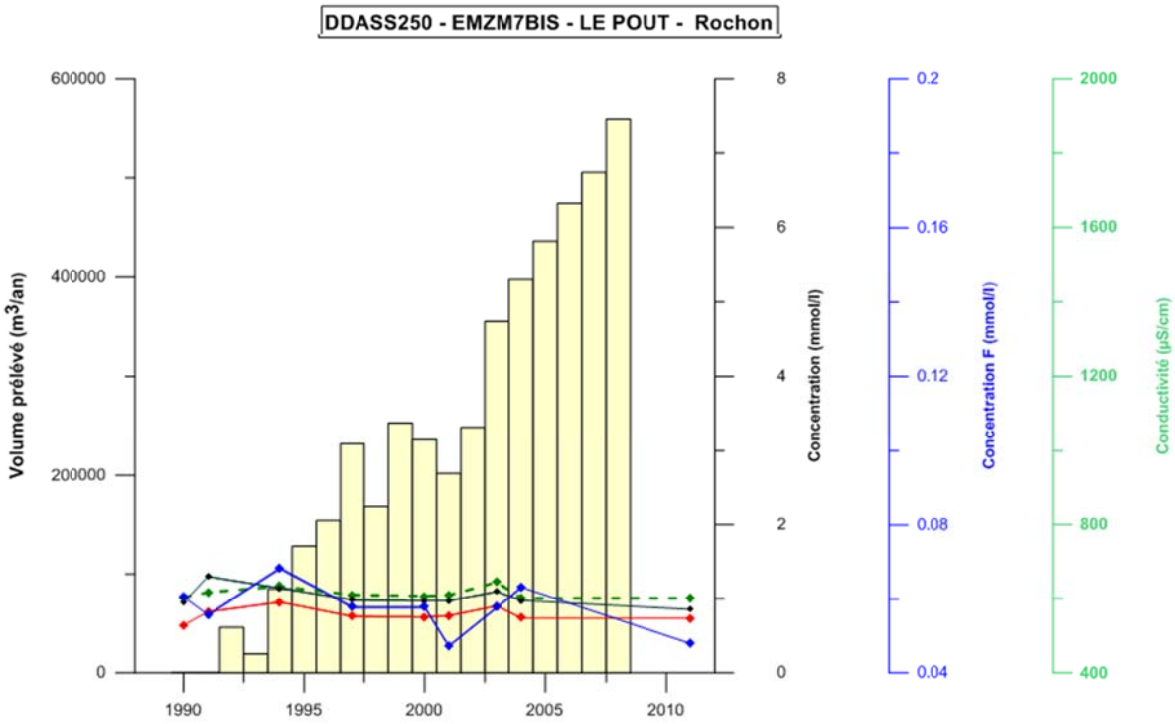


Figure B - 8 : Suivi de EMZM7bis – DDASS250 - LE POUT - Rochon.

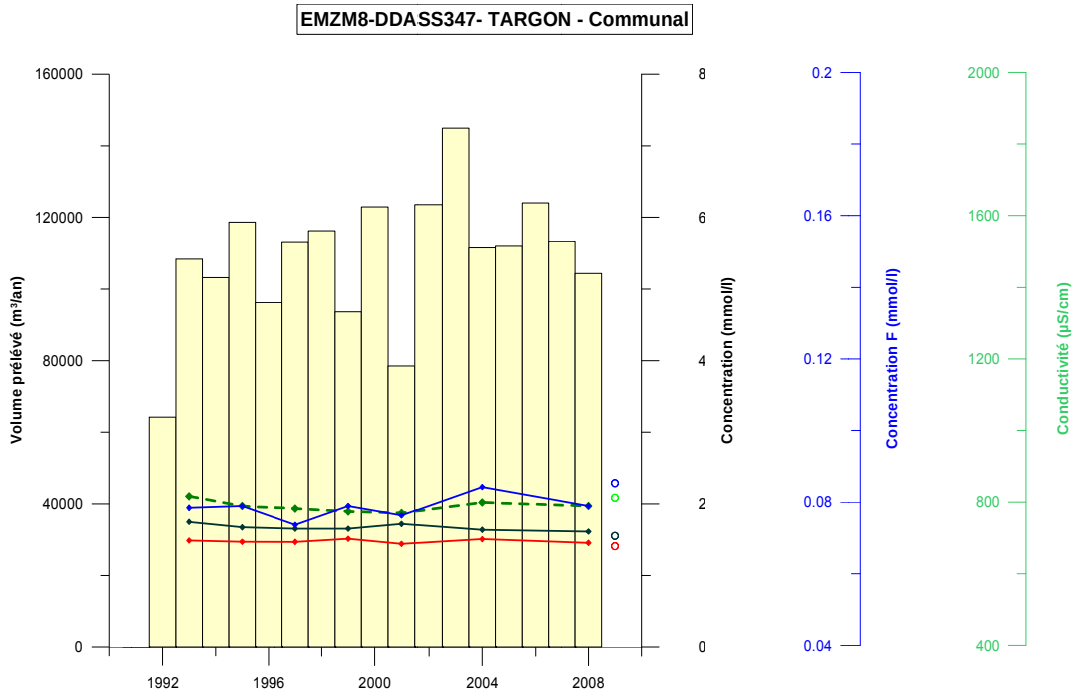


Figure B - 9 : Suivi de EMZM8 - DDASS347 - TARGON - Communal.

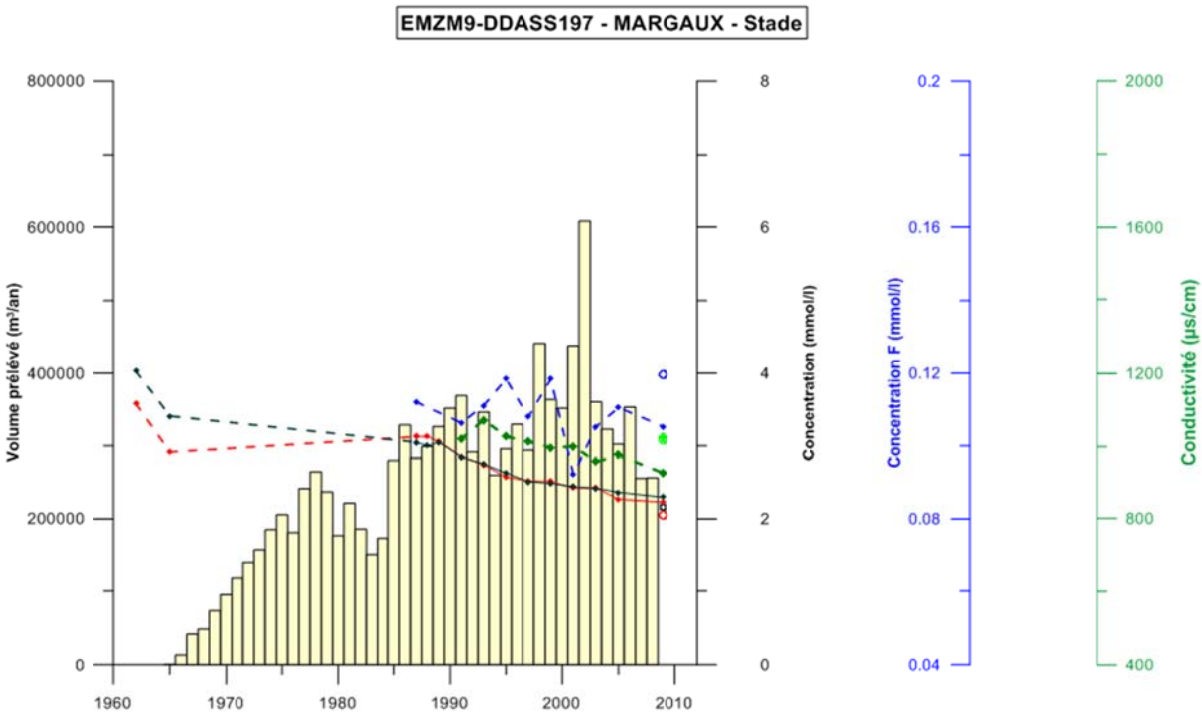


Figure B - 10 : Suivi de EMZM9 - DDASS197 - MARGAUX - Stade.

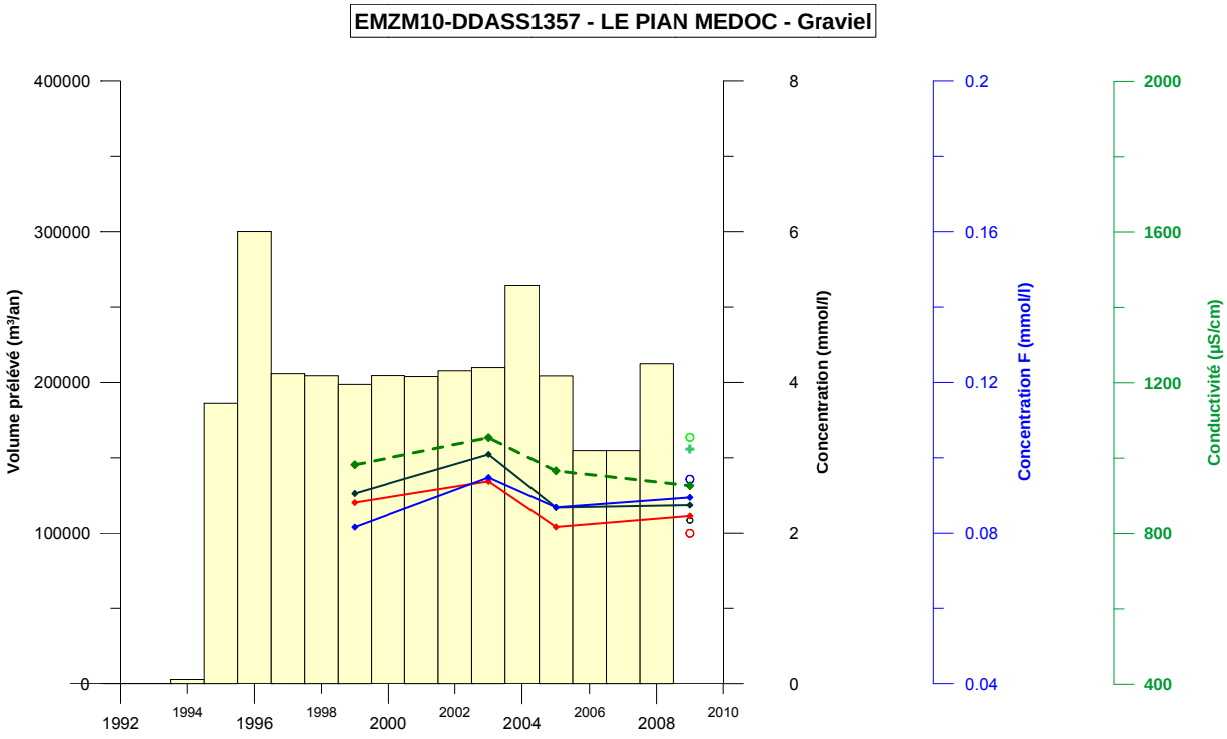


Figure B - 11 : Suivi de EMZM10 - DDASS1357 - LE PIAN MEDOC - Graviel.

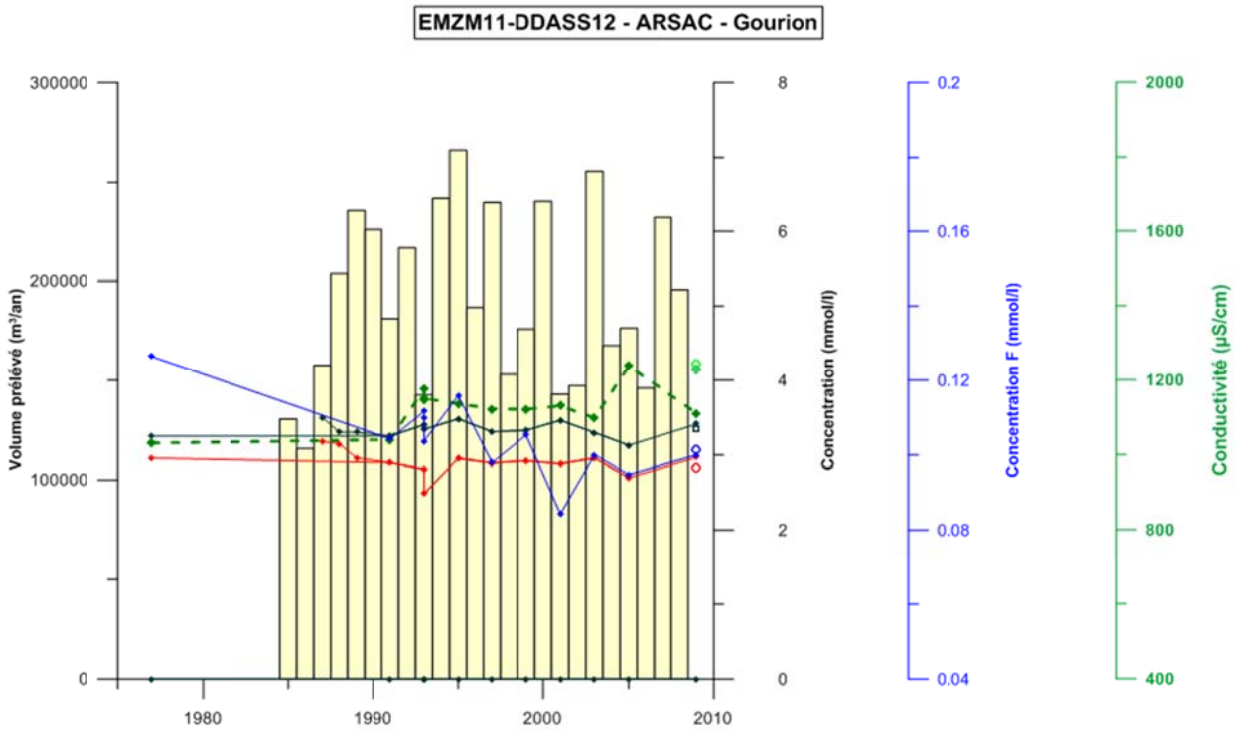


Figure B - 12 : Suivi de EMZM11 - DDASS12 - ARSAC – Gourion.

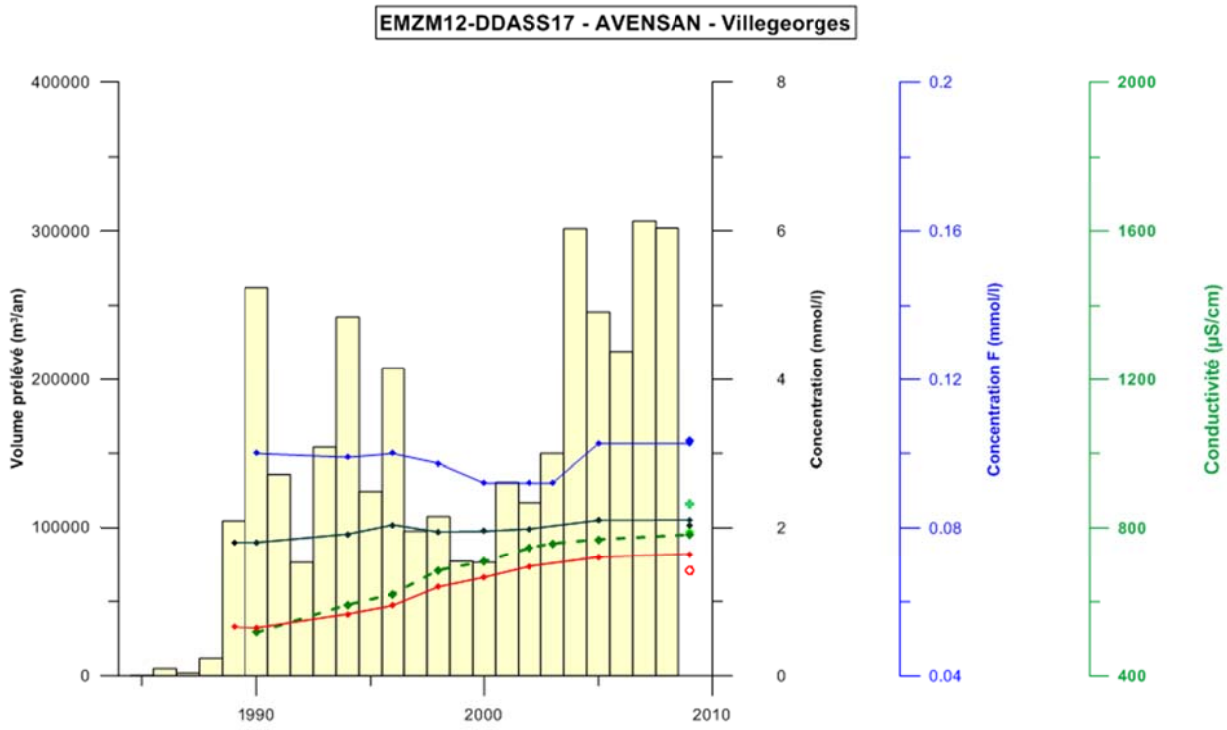


Figure B - 13 : Suivi de EMZM12 - DDASS17 - AVENSAN – Villegeorges.

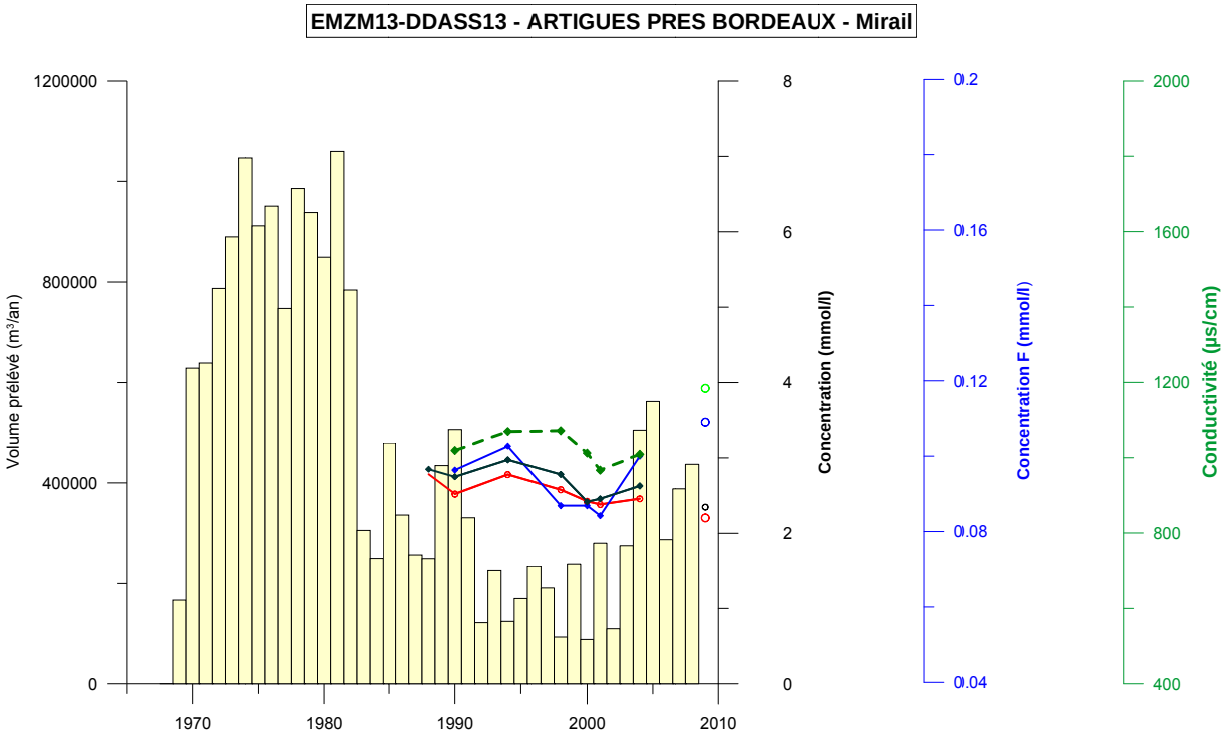


Figure B - 14 : Suivi de EMZM13-DDASS13 - ARTIGUES PRES BORDEAUX - Mirail.

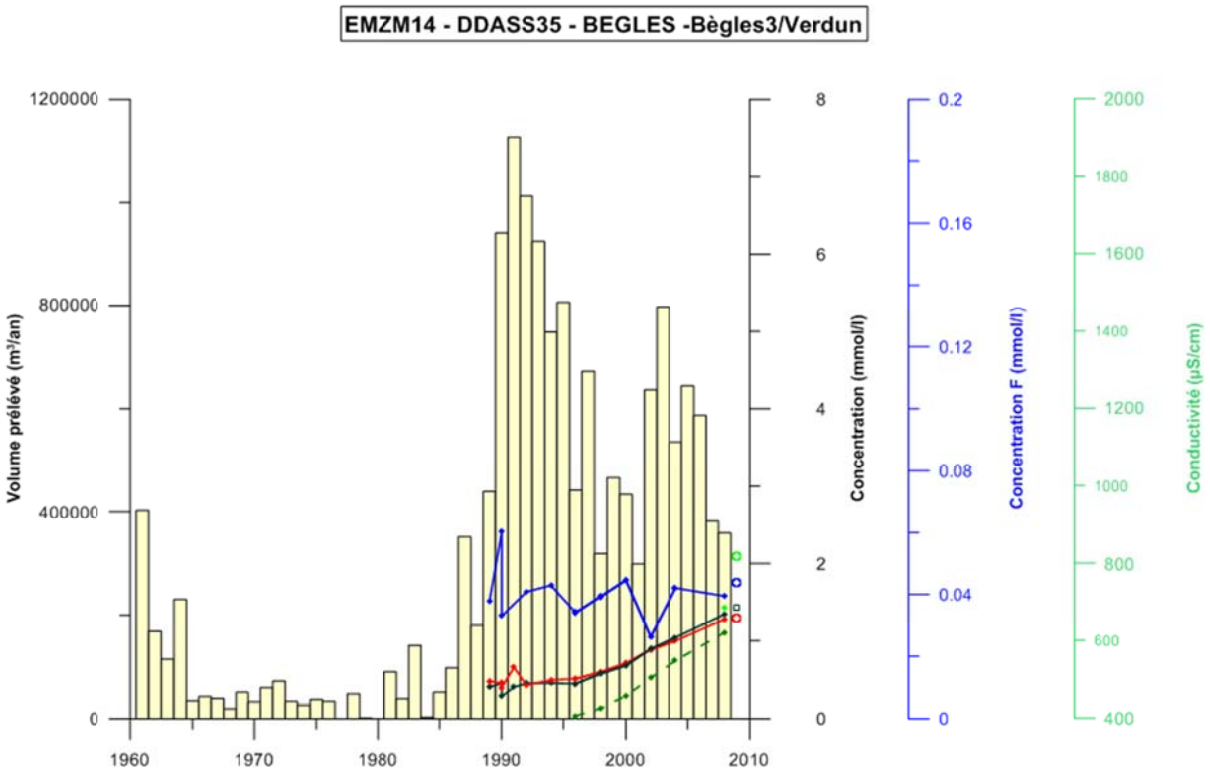


Figure B - 15 : Suivi de EMZM14 - DDASS35 – BEGLES – Verdun.

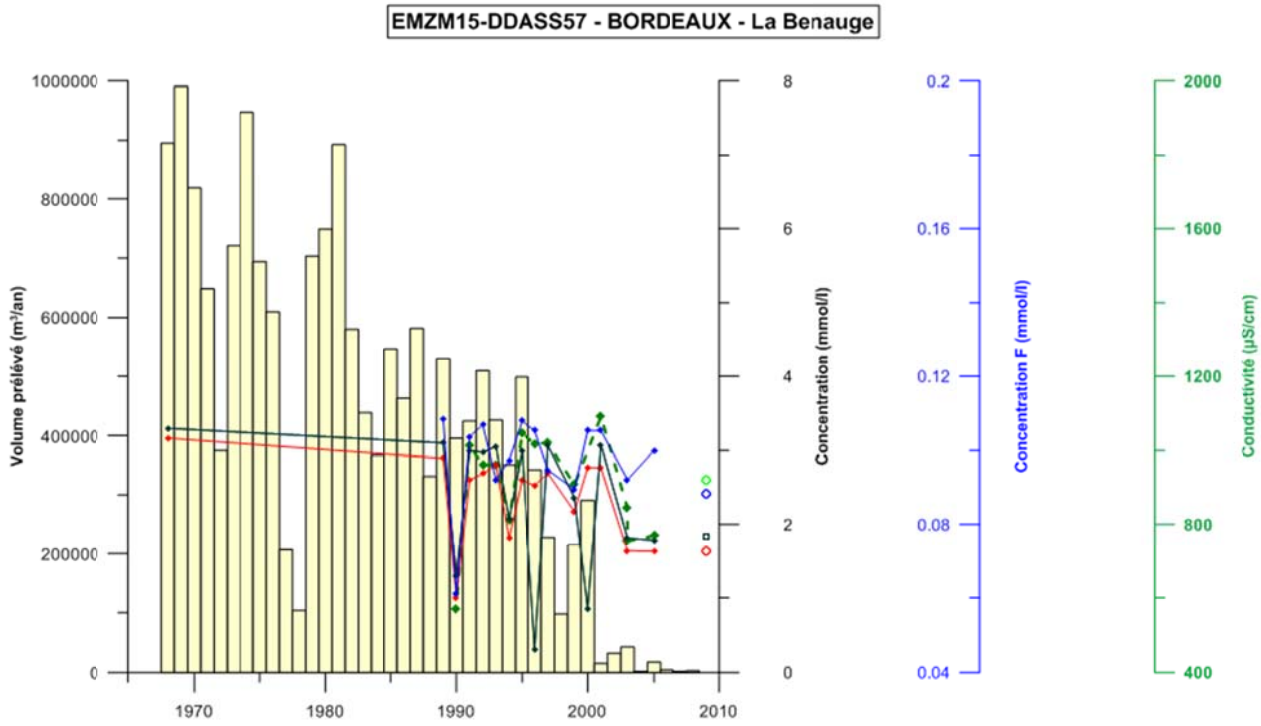


Figure B - 16 : Suivi de EMZM15 – DDASS57- BORDEAUX - La Benauge.

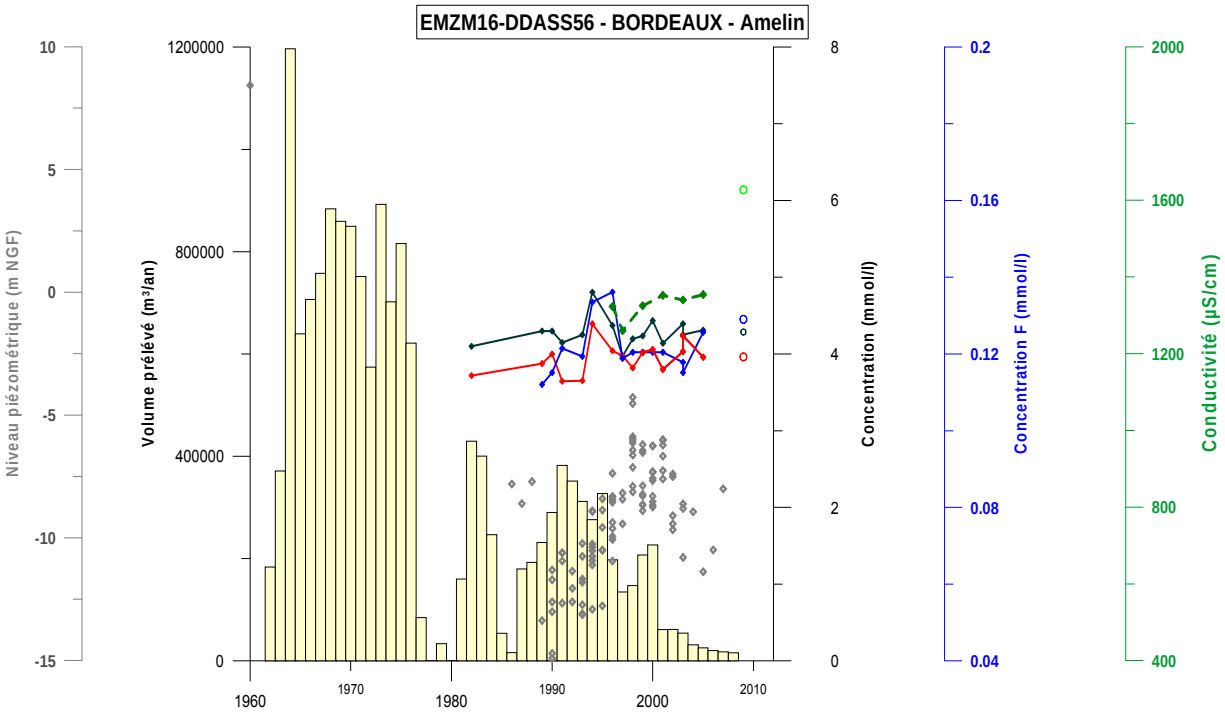


Figure B - 17 : Suivi de EMZM16 - DDASS56 - BORDEAUX - Amelin.

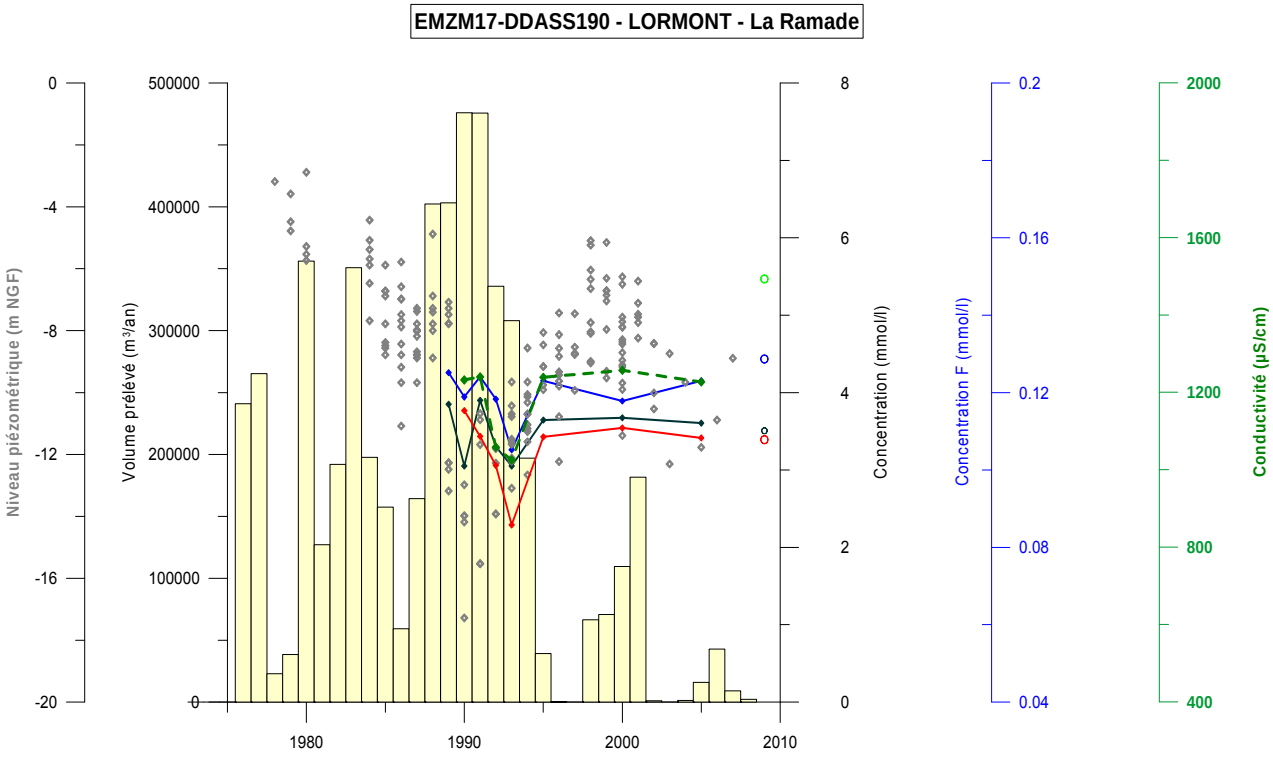


Figure B - 18 : Suivi de EMZM17 - DDASS190 - LORMONT - La Ramade.

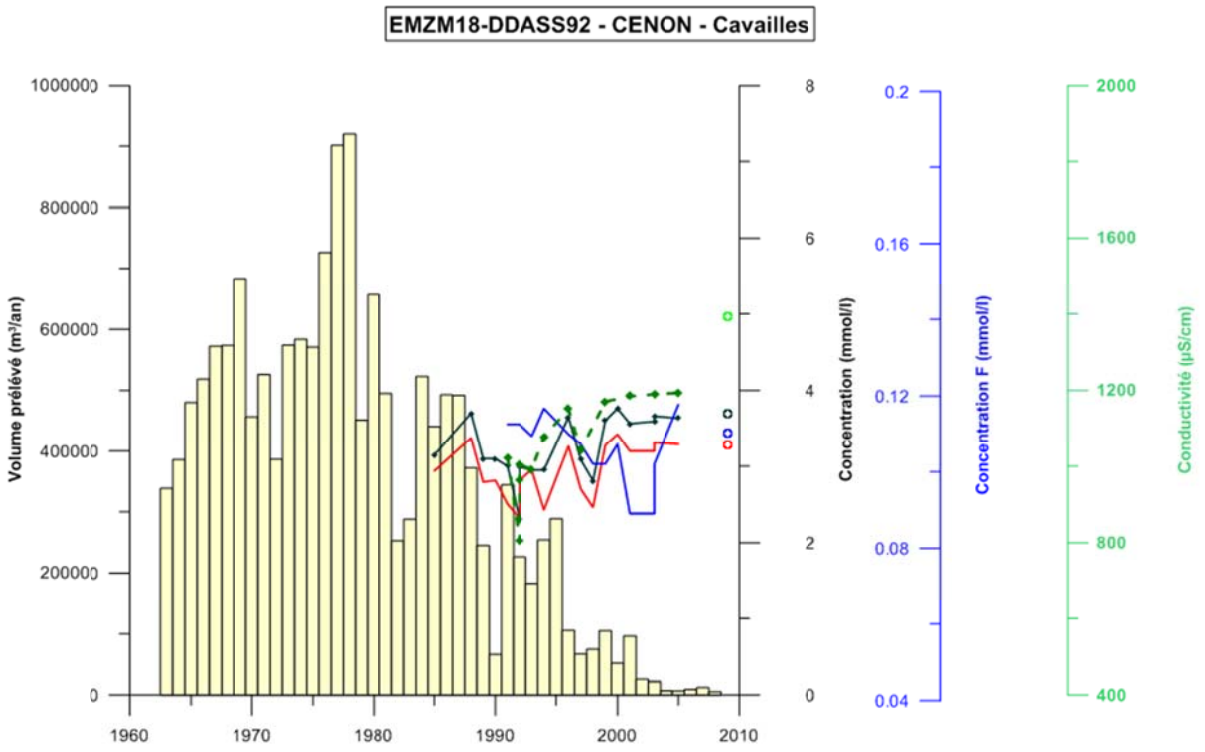


Figure B - 19 : Suivi de EMZM18 – DDASS92 - CENON – Cavailles.

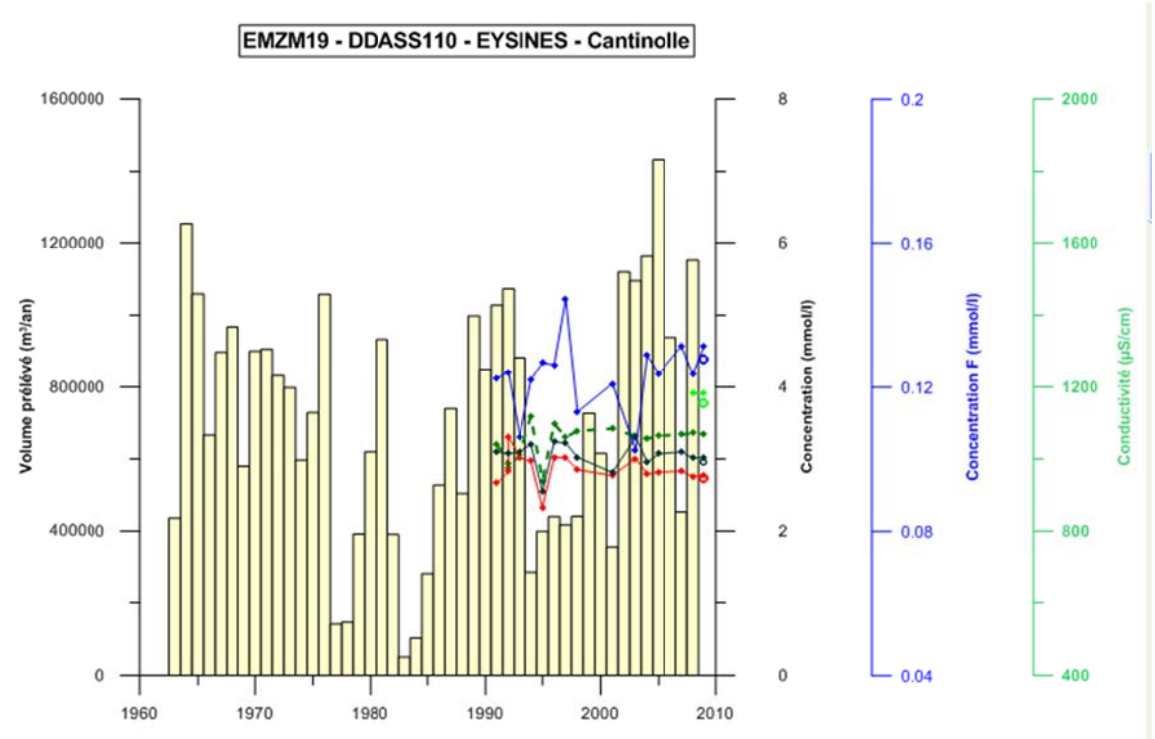


Figure B - 20 : Suivi de EMZM19 – DDASS110 - EYSINES – Cantinolle.

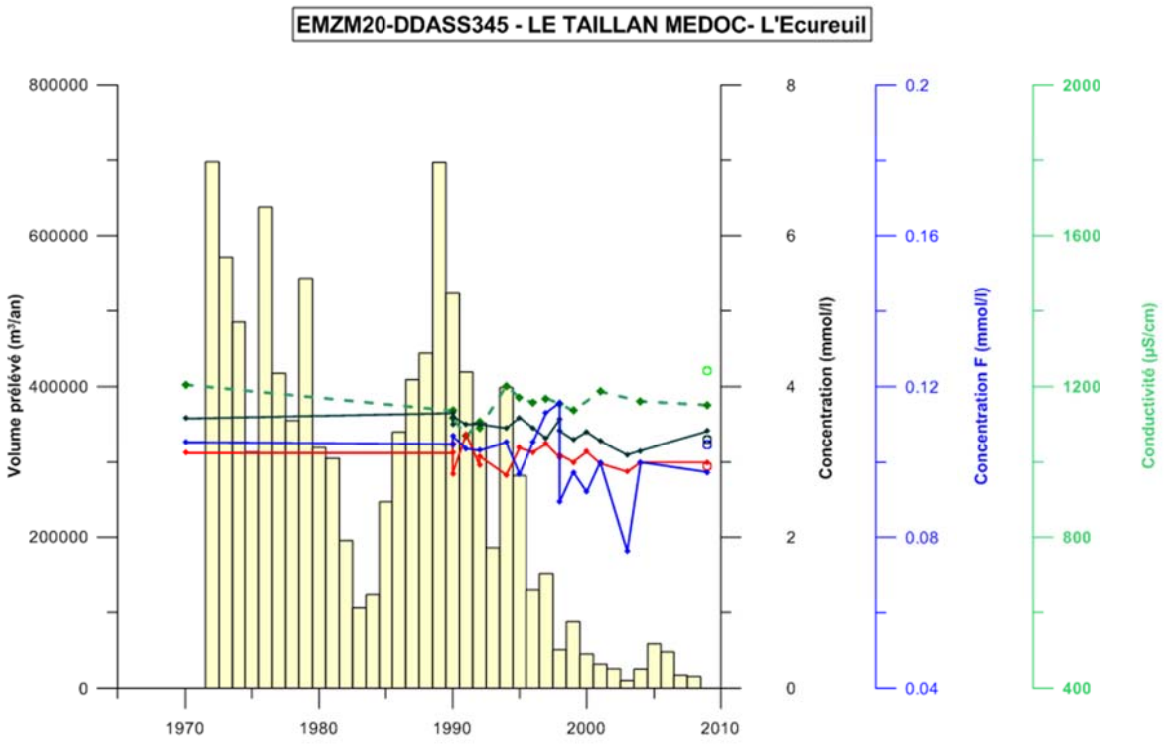


Figure B - 21 : Suivi de EMZM20 – DDASS345 – LE TAILLAN MEDOC – L'Ecureuil.

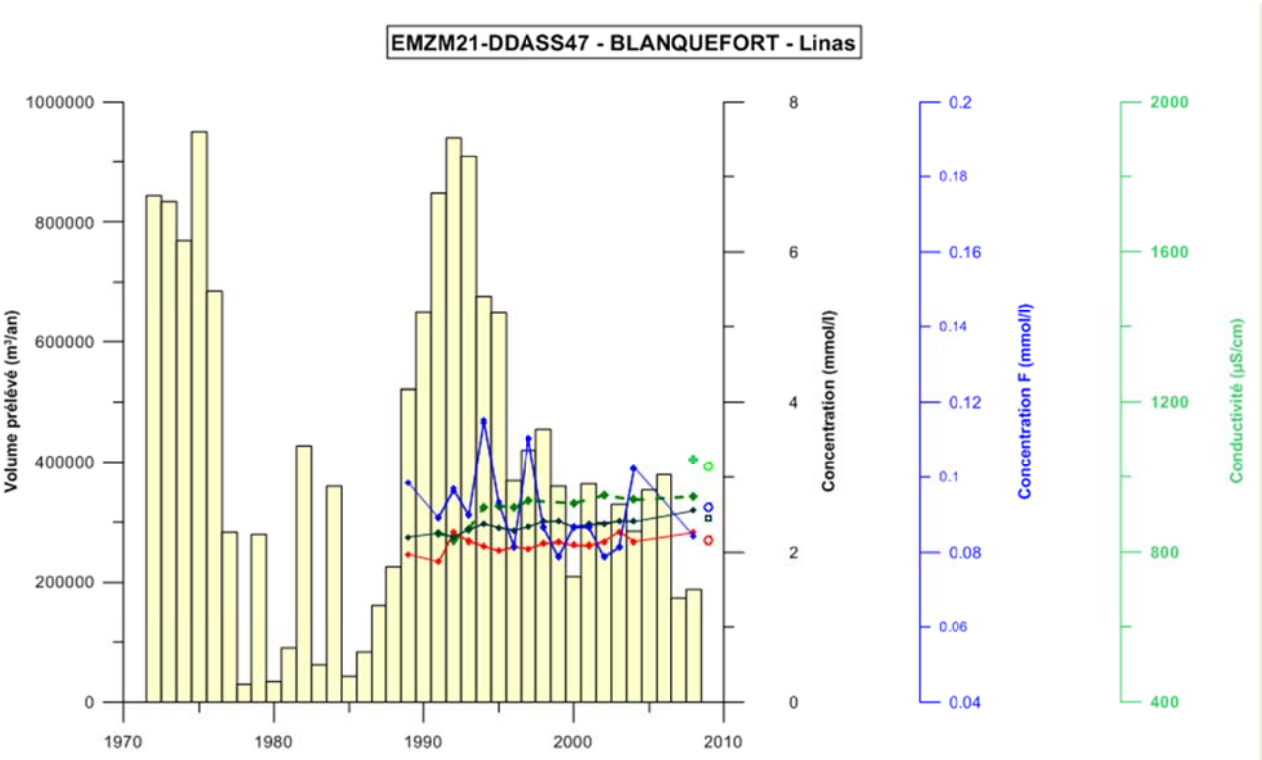


Figure B - 22 : Suivi de EMZM21 - DDASS47 - BLANQUEFORT - Linas.

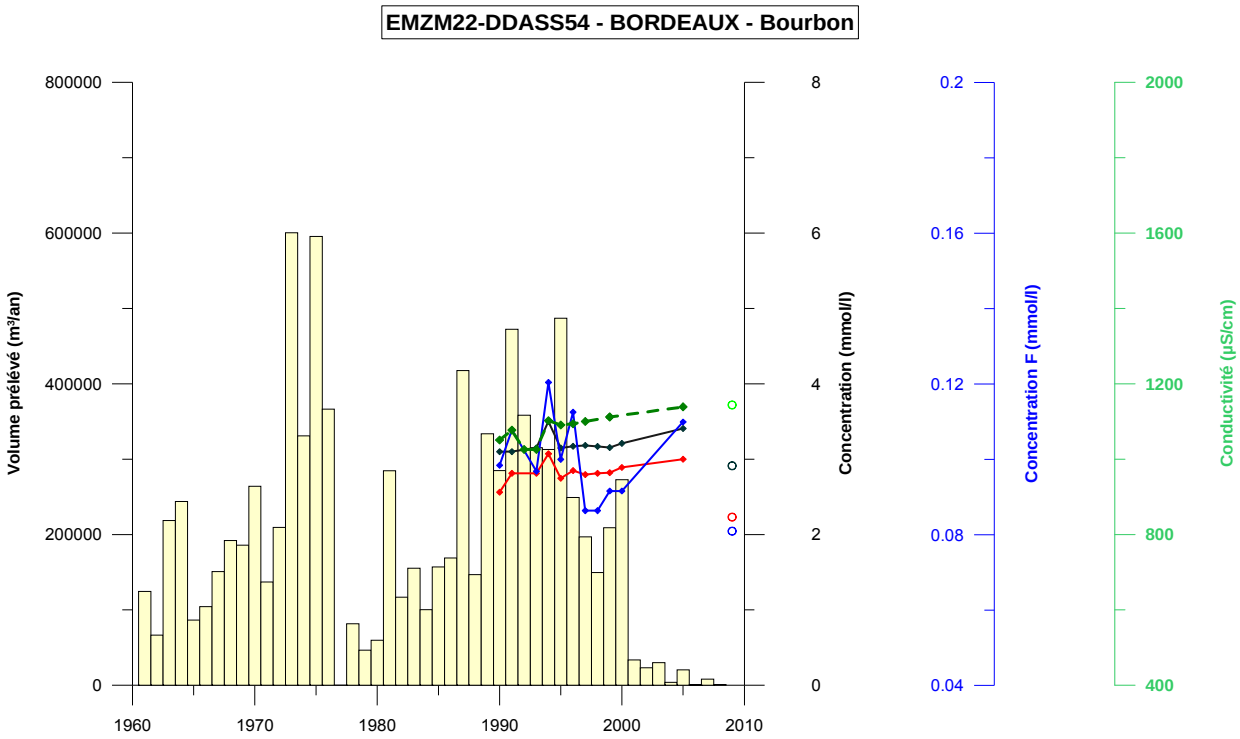


Figure B - 23 : Suivi de EMZM22 - DDASS54 - BORDEAUX - Bourbon.

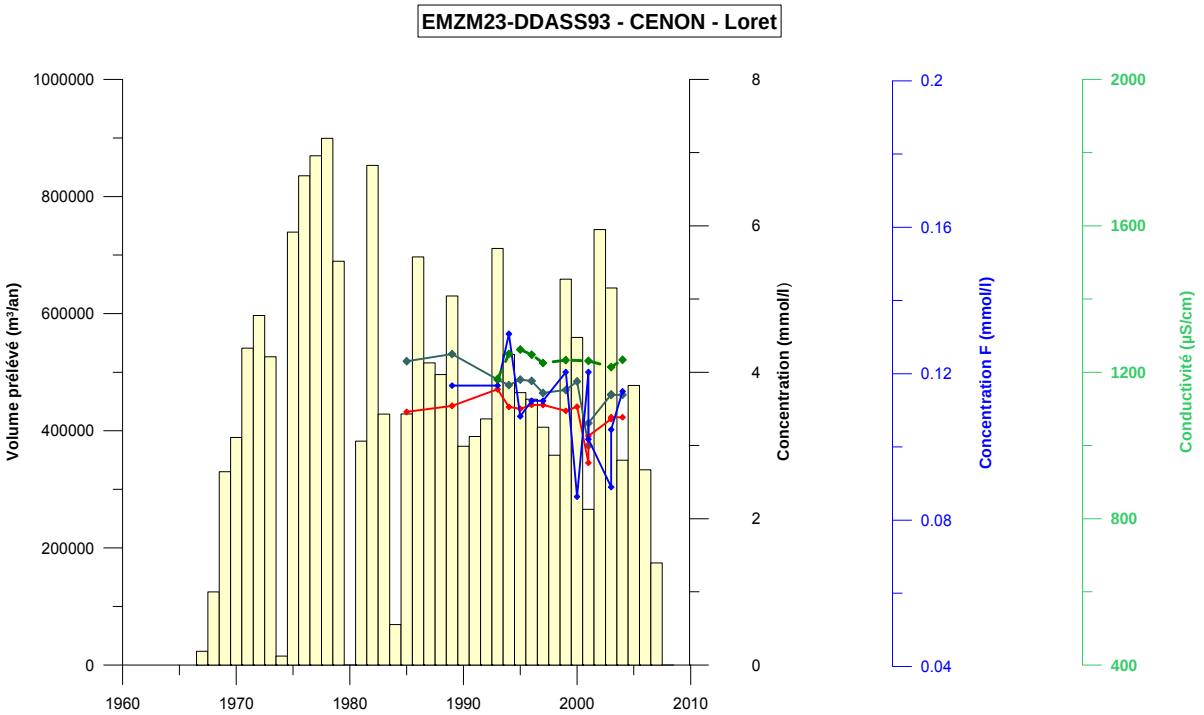


Figure B - 24 : Suivi de EMZM23-DDASS93 - CENON - Loret.

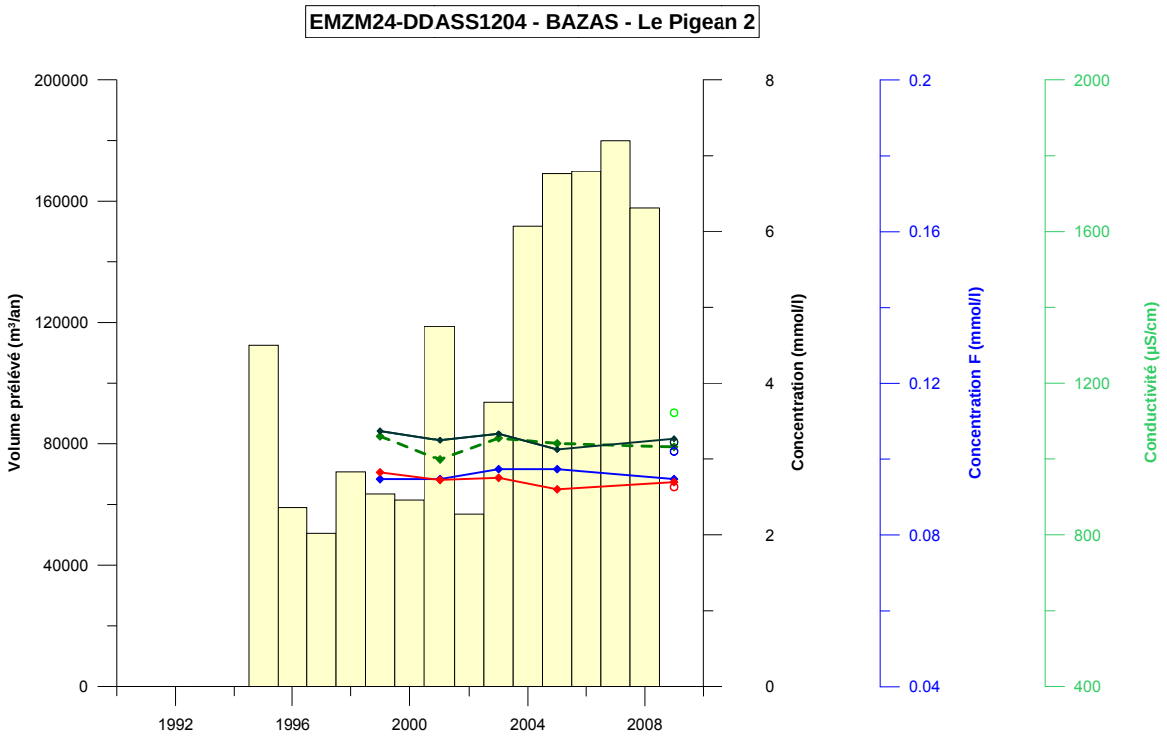


Figure B - 25 : Suivi de EMZM24-DDASS1204 - BAZAS - Le Pigean 2.

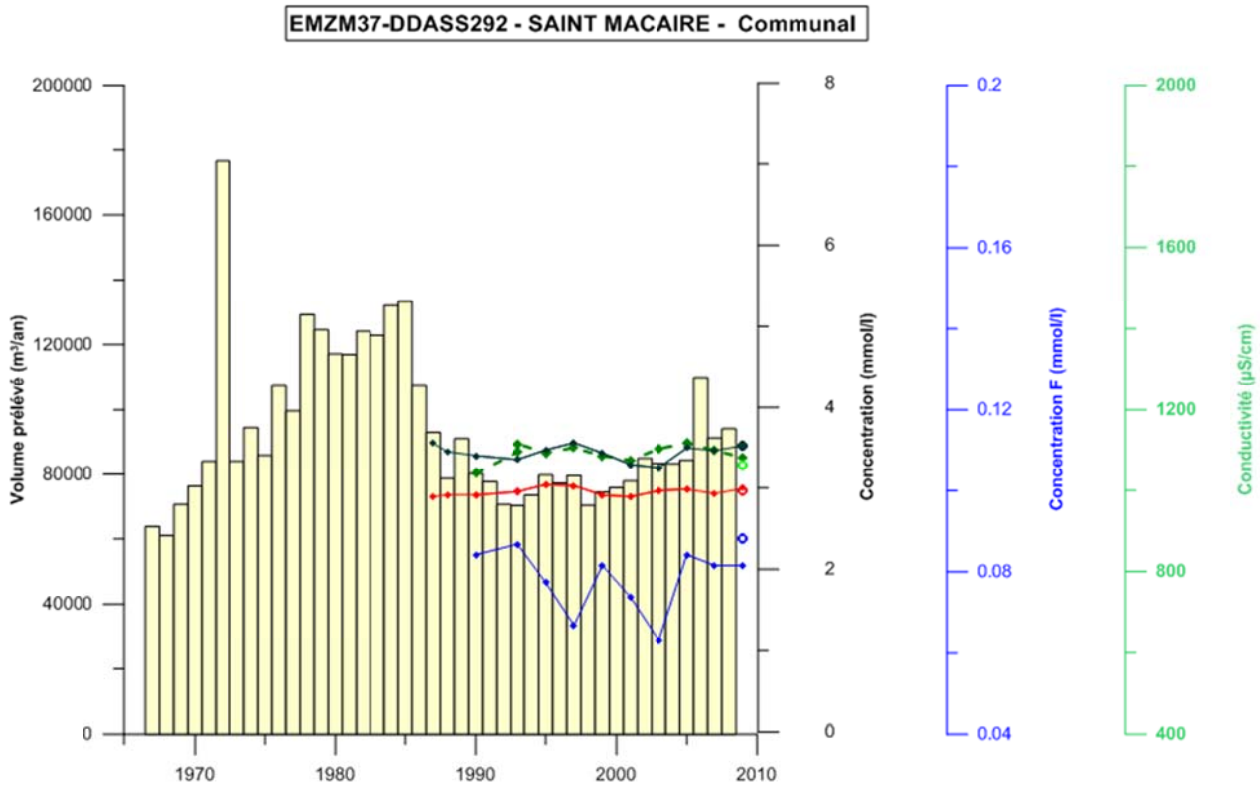


Figure B - 26 : Suivi de EMZM37-DDASS292 – SAINT MACAIRE - Communal.

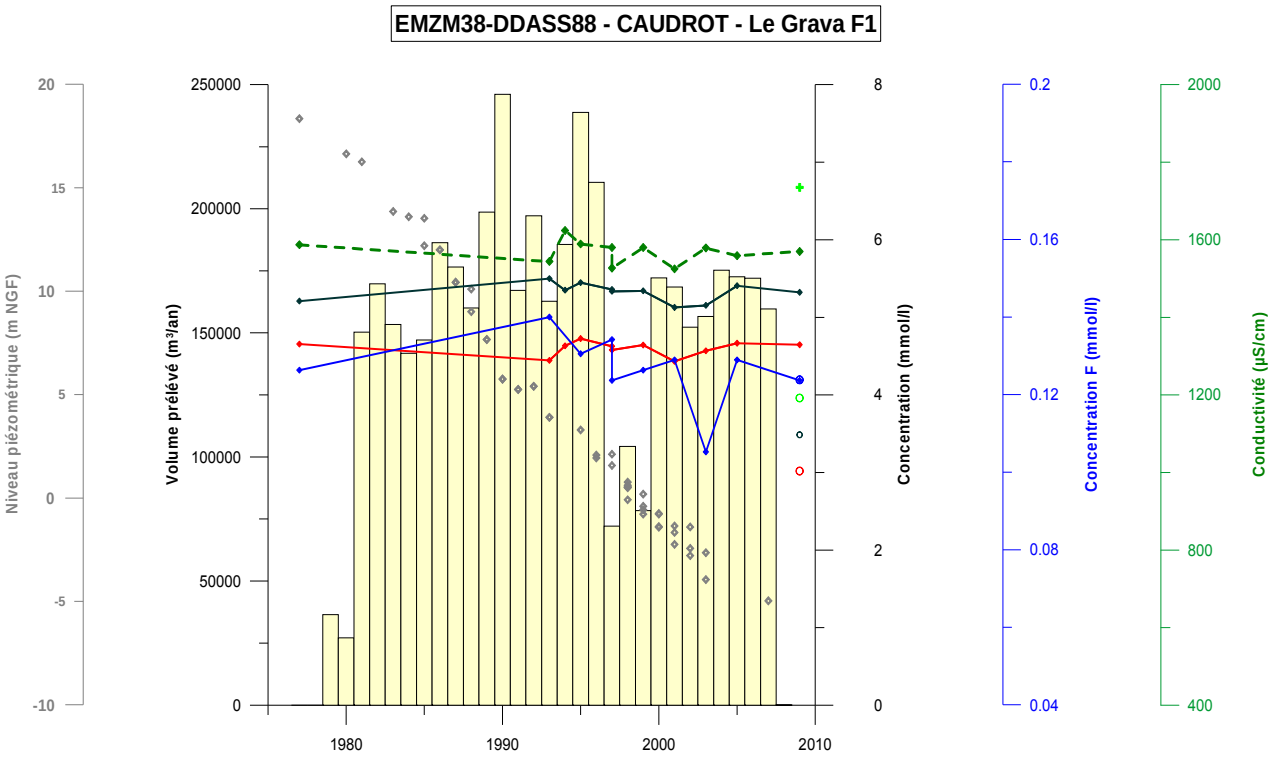


Figure B - 27 : Suivi de EMZM38-DDASS88 - CAUDROT - Le Grava F1.

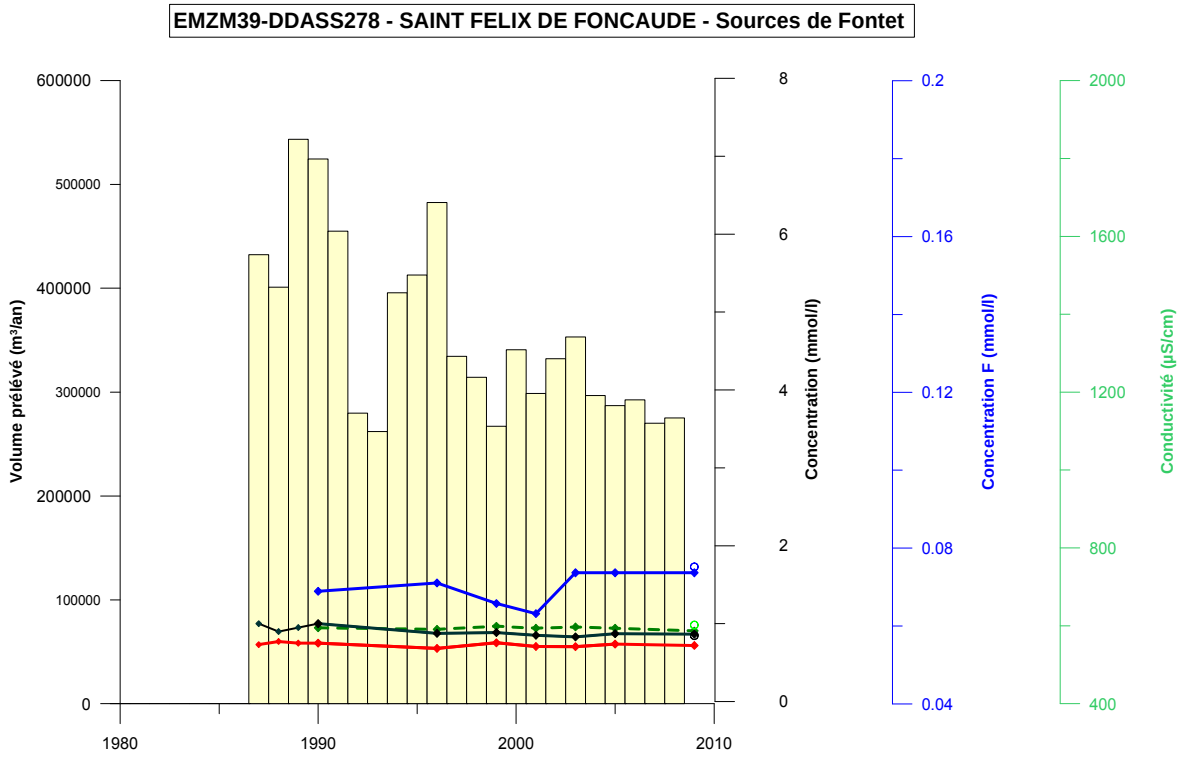


Figure B - 28 : Suivi de EMZM39 - DDASS278 - SAINT FELIX DE FONCAUDE - Sources de Fontet.

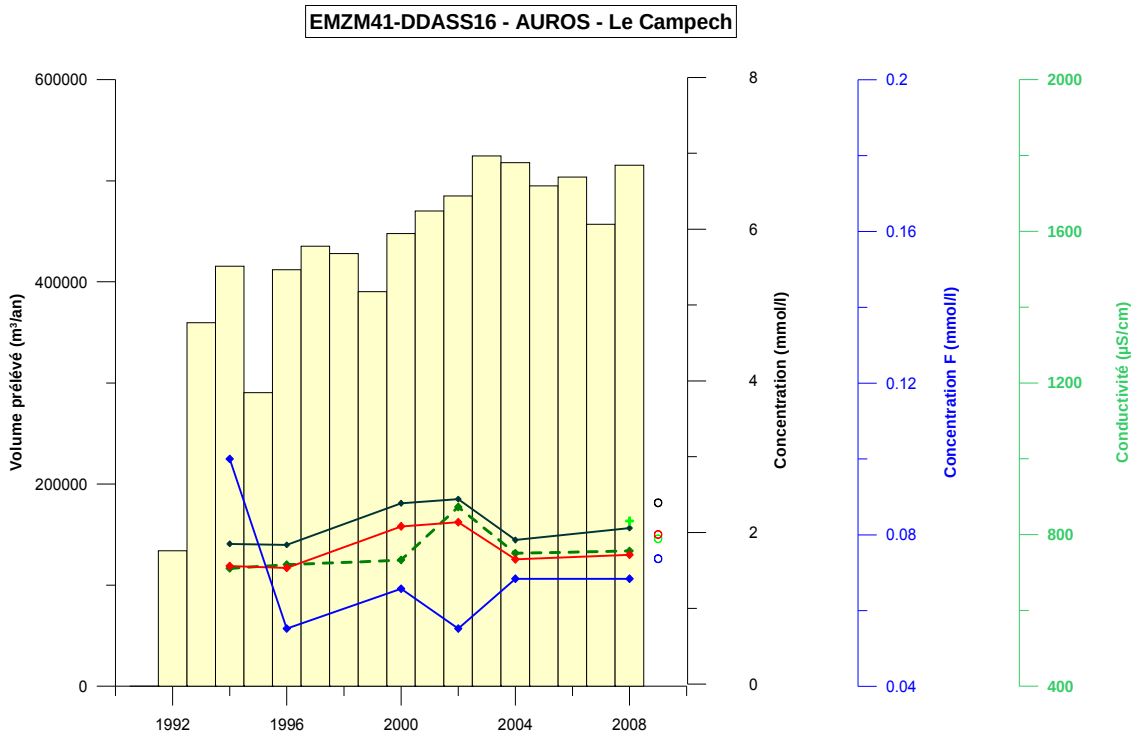


Figure B - 29 : Suivi de EMZM41-DDASS16 - AUROS - Le Campech.

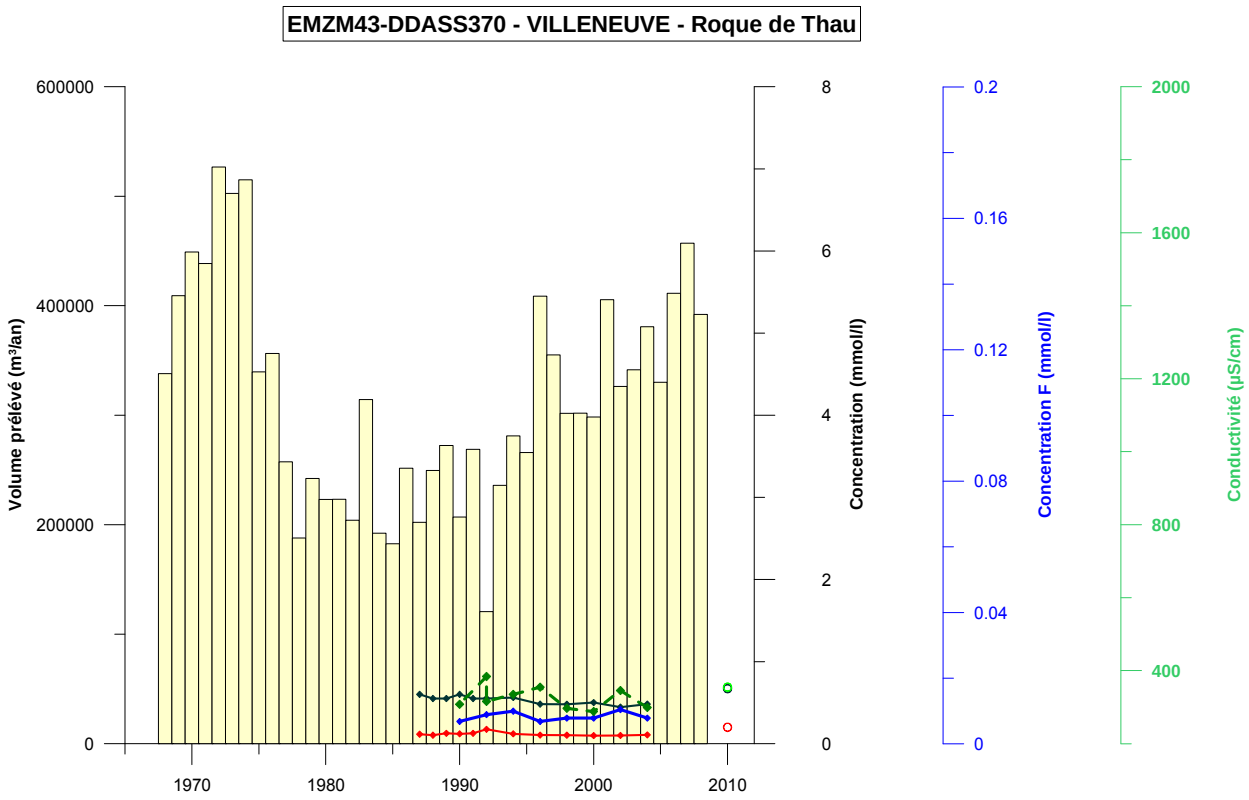


Figure B - 30 : Suivi de EMZM43-DDASS370 - VILLENEUVE - Roque de Thau.

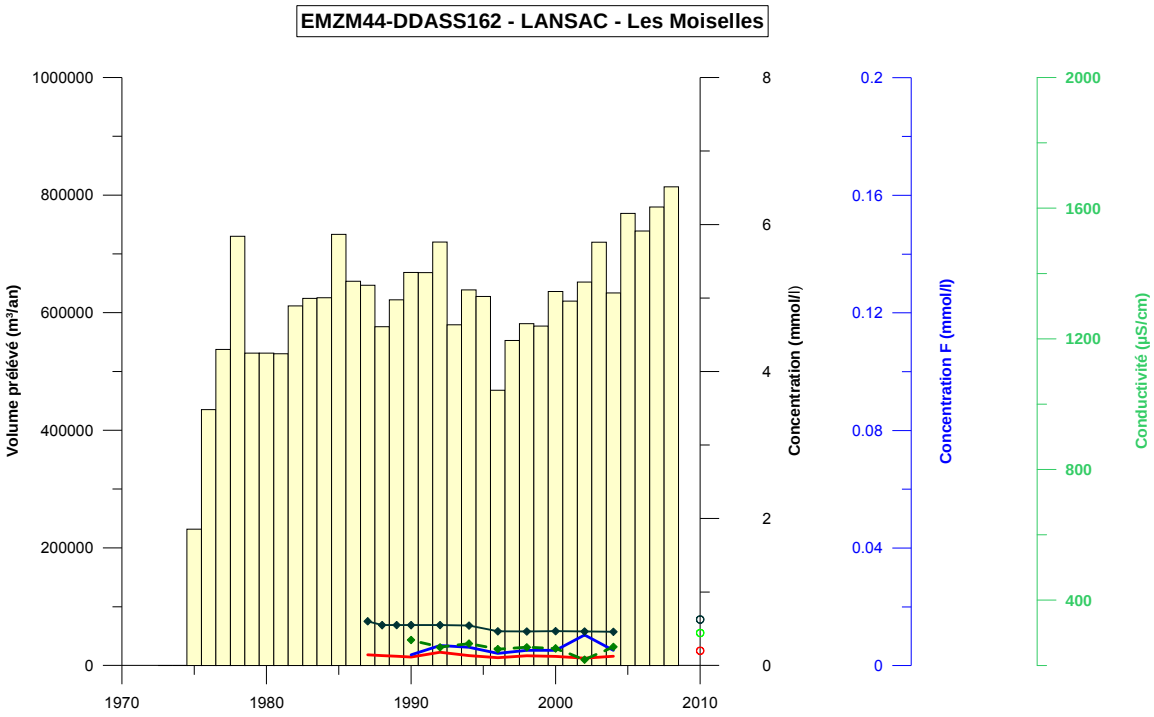


Figure B - 31 : Suivi de EMZM44 - DDASS162 - LANSAC - Les Moiselles.

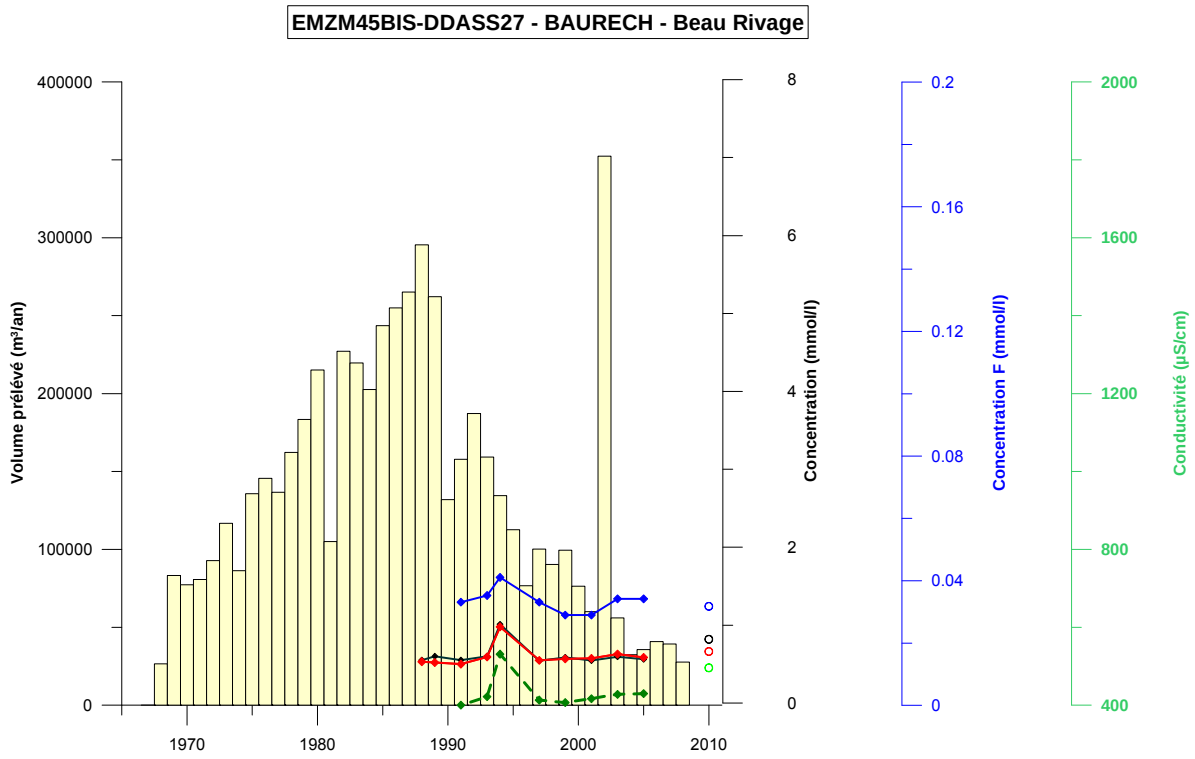


Figure B - 32: Suivi de EMZM45bis - DDASS27 - BAURECH - Beau Rivage.

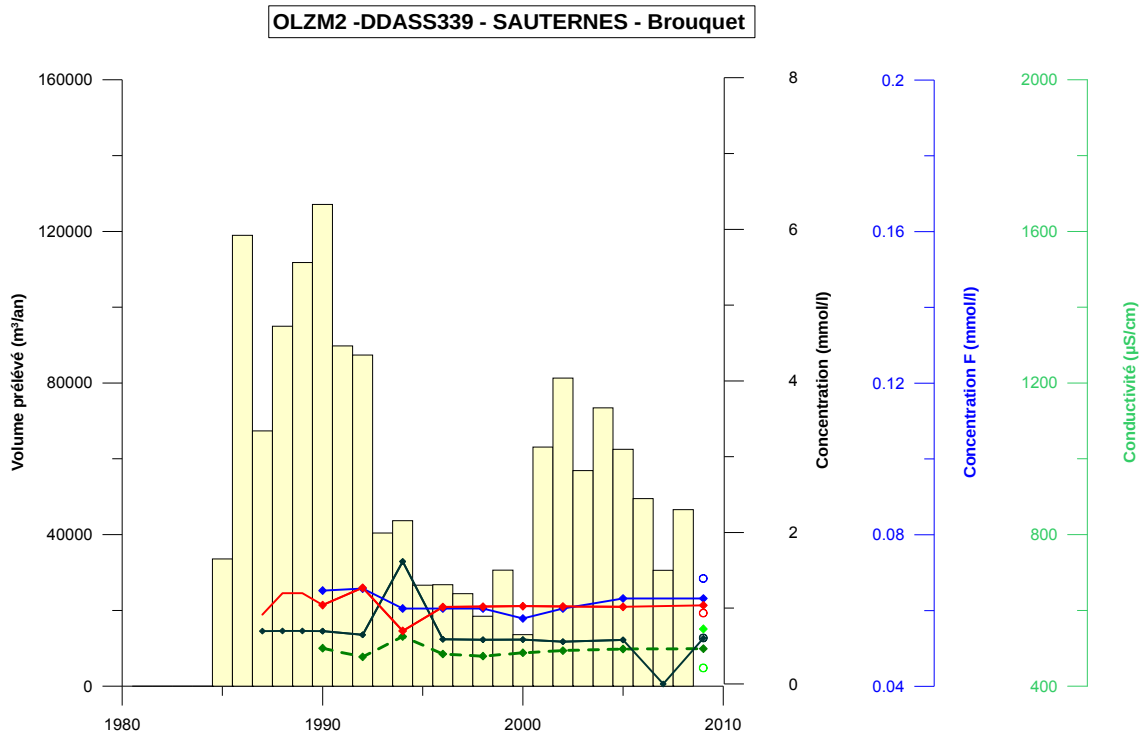


Figure B - 33 : Suivi de OLZM2-DDASS339 - SAUTERNES - Brouquet.

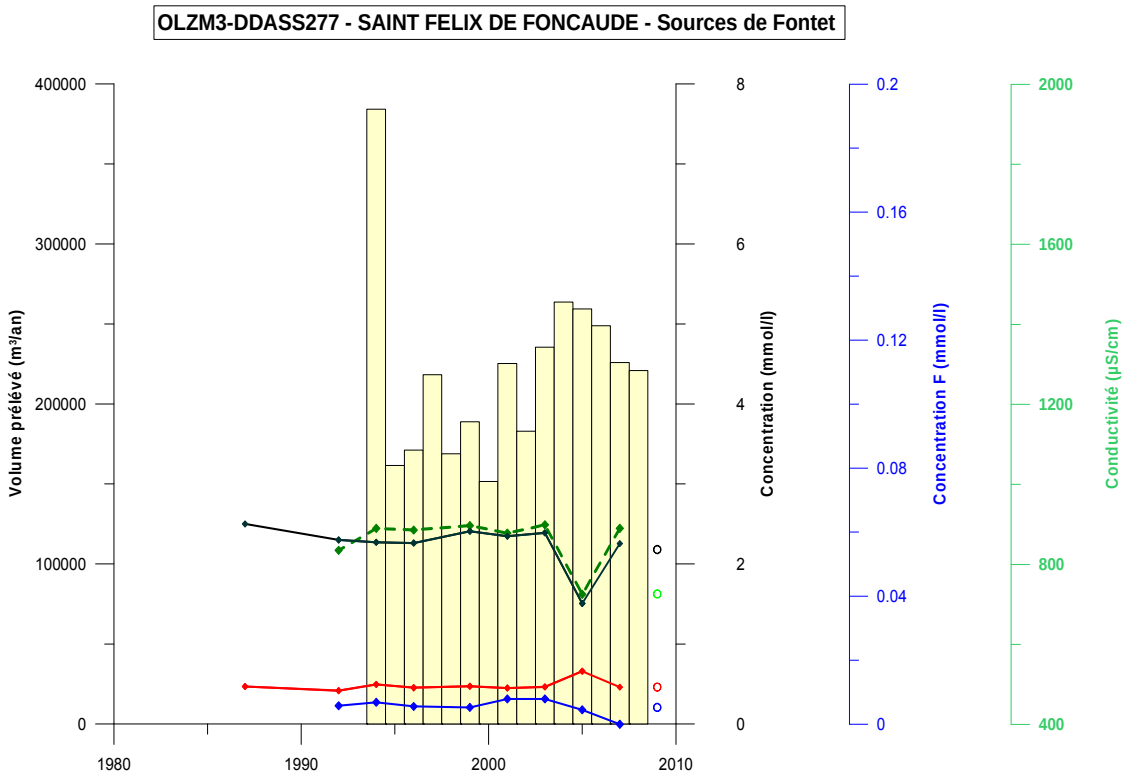


Figure B - 34 : Suivi de OLZM3-DDASS277 - SAINT FELIX DE FONCAUDE - Sources de Fontet.

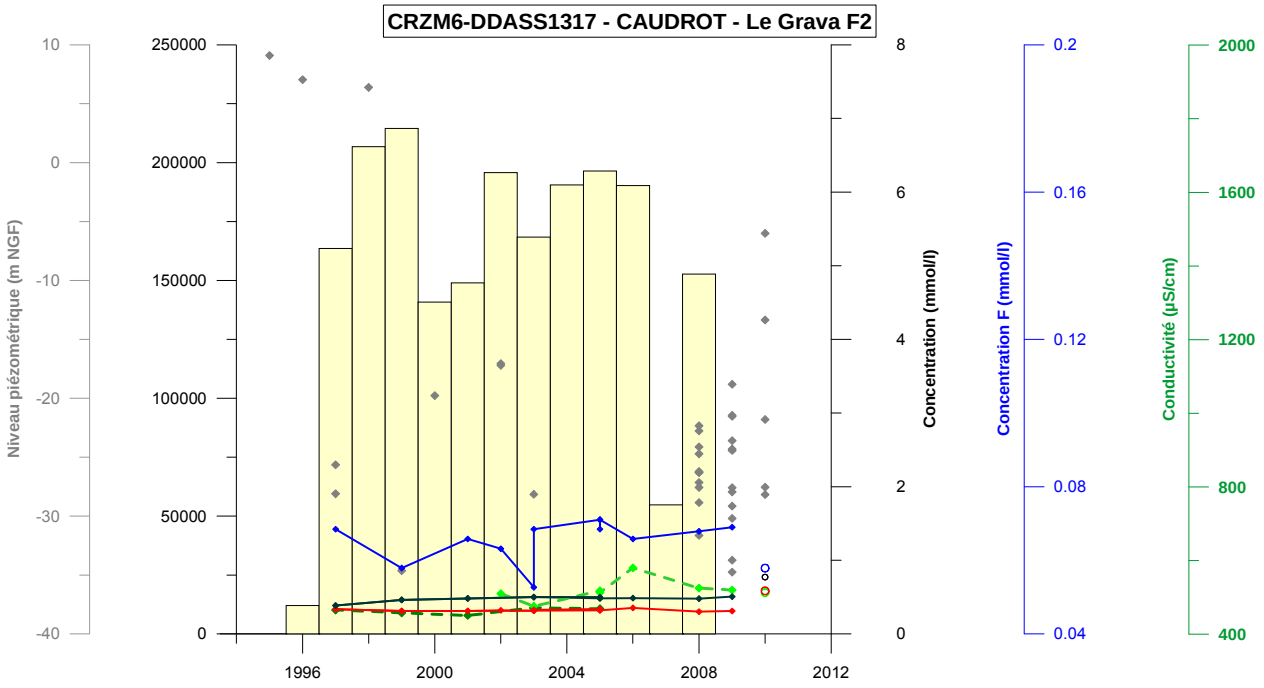


Figure B - 35 : Suivi de CRZM6-DDASS1317 - CAUDROT - Le Grava F2.

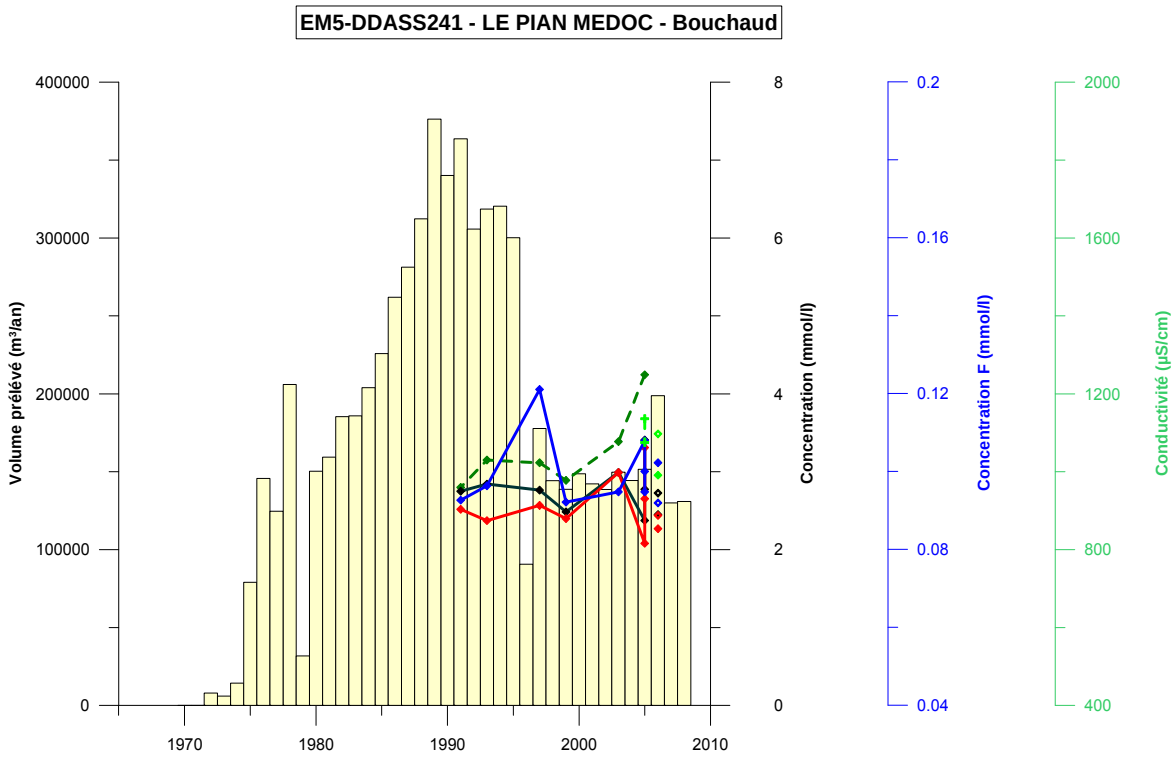


Figure B - 36 : Suivi de EM5-DDASS241 - LE PIAN MEDOC - Bouchaud.

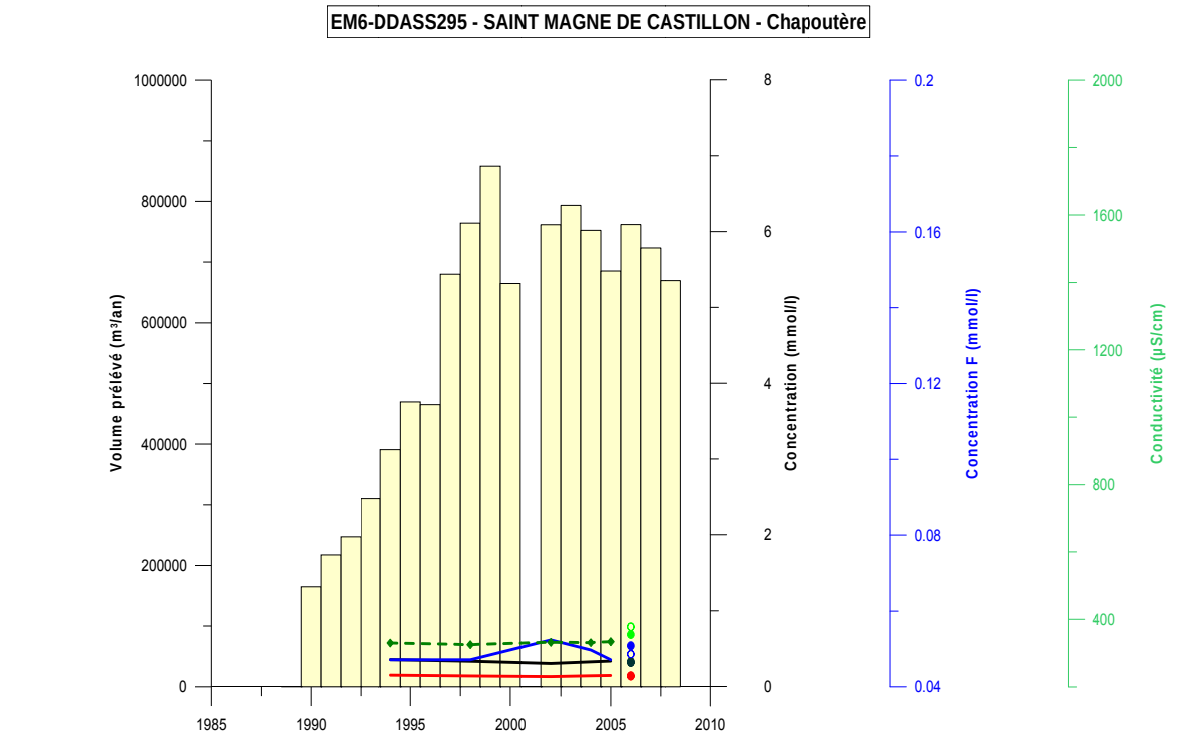


Figure B - 37 : Suivi de EM6 - DDASS295 - SAINT MAGNE DE CASTILLON - Chapoutère.

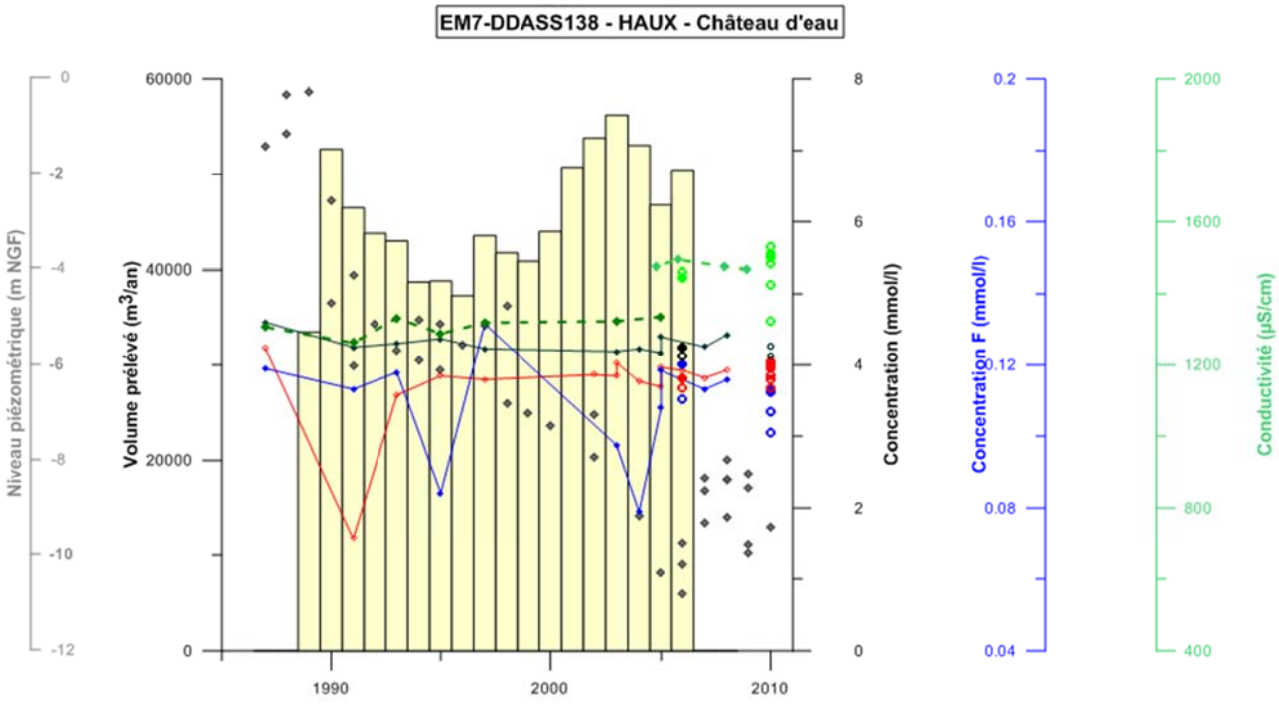


Figure B - 38 : Suivi de EM7 - DDASS138 – HAUX – Château d'eau.

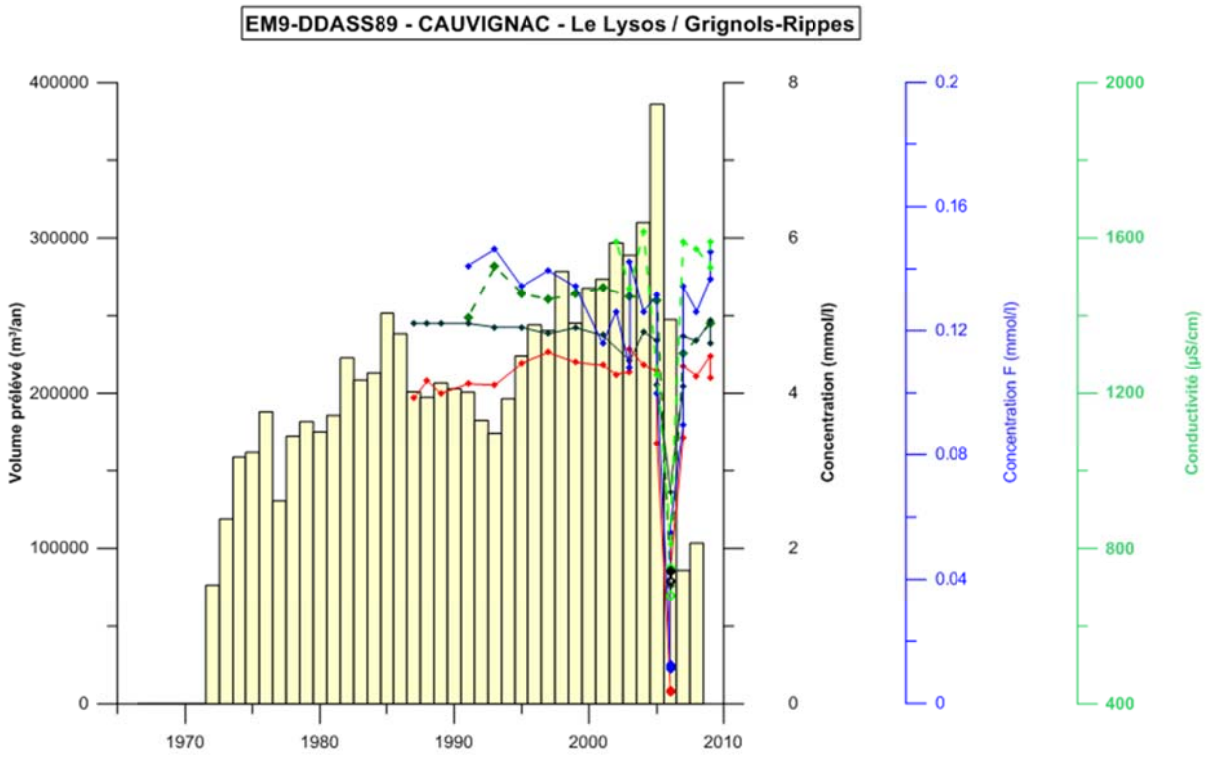


Figure B - 39 : Suivi de EM9 – DDASS89 – CAUVIGNAC – Grignols.

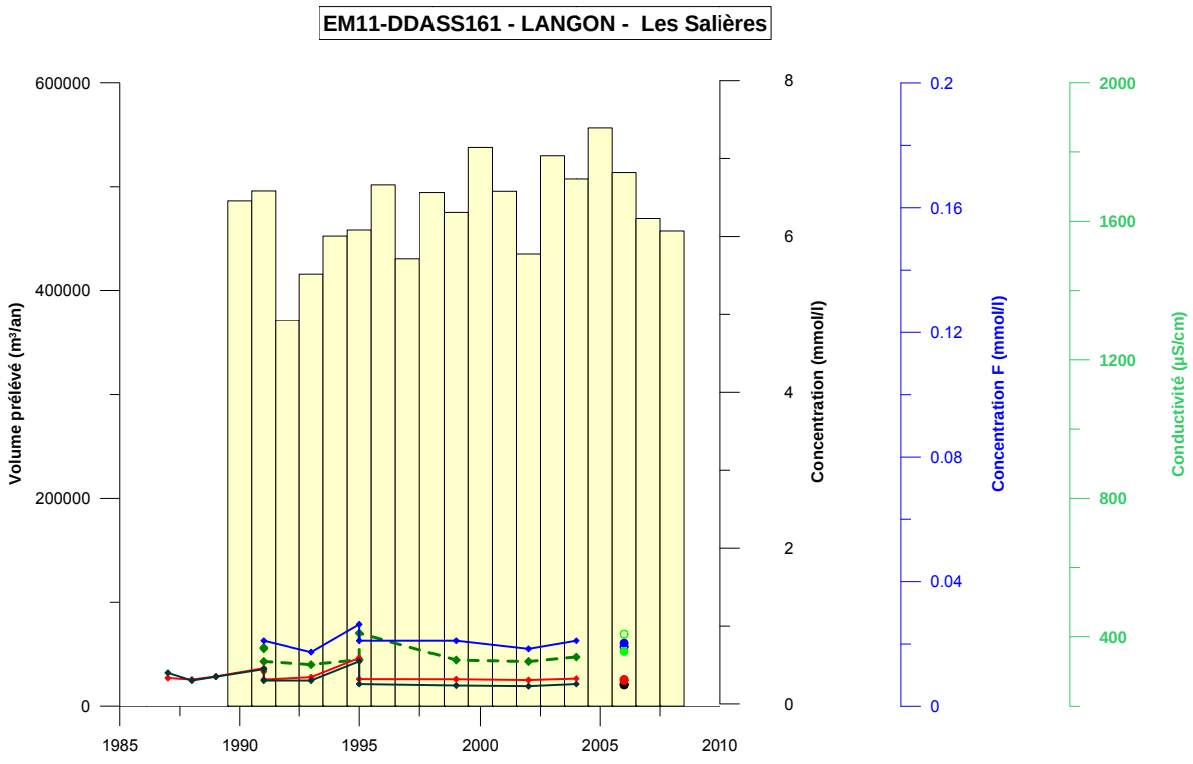


Figure B - 40 : Suivi de EM11 - DDASS161 - LANGON - Les Salières.

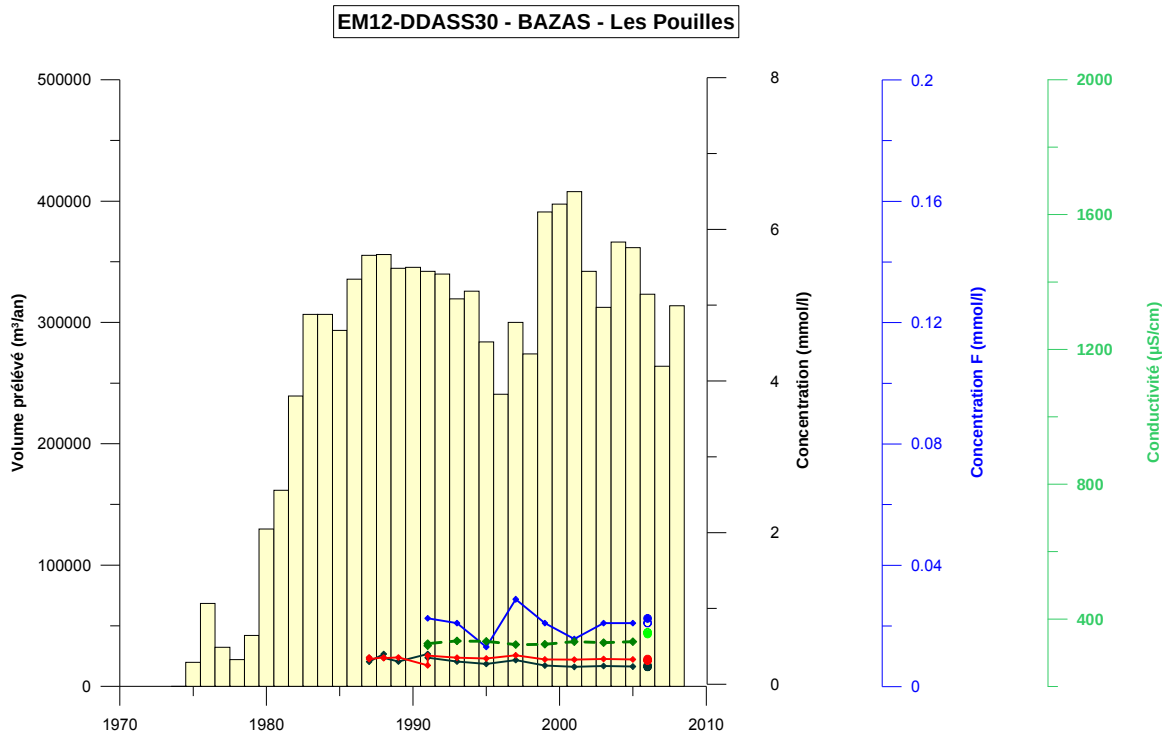


Figure B - 41 : Suivi de EM12 - DDASS30 - BAZAS - Les Pouilles.

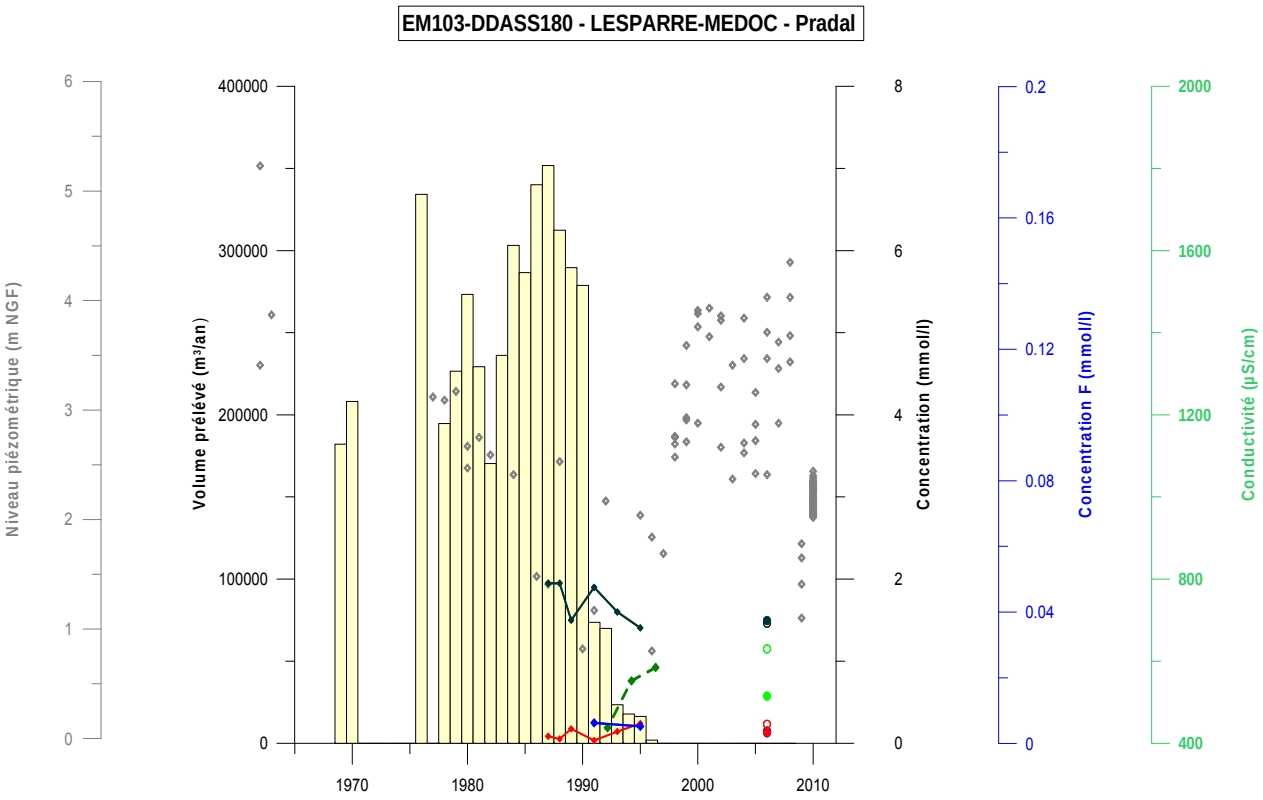


Figure B - 42 : Suivi de EM103 - DDASS180 - LESPARRE-MEDOC - Prada.

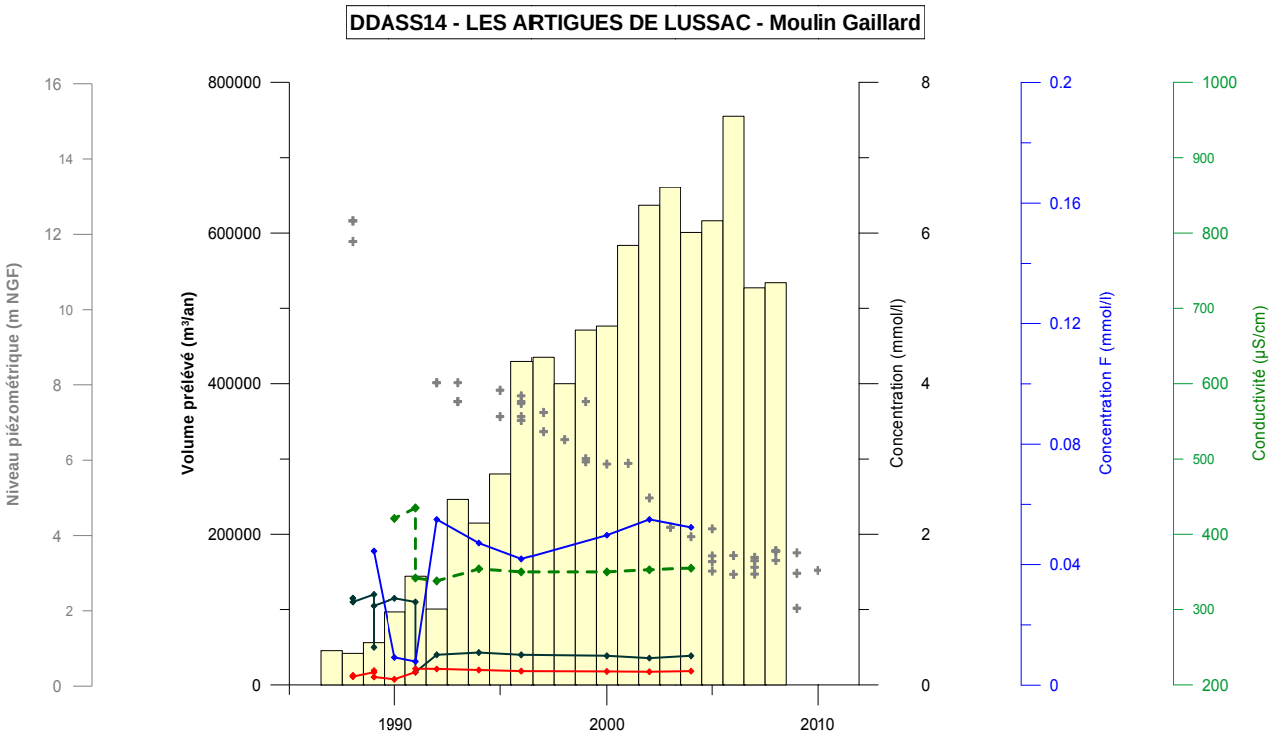


Figure B - 43 : Suivi de DDASS14 - LES ARTIGUES DE LUSSAC - Moulin Gaillard.

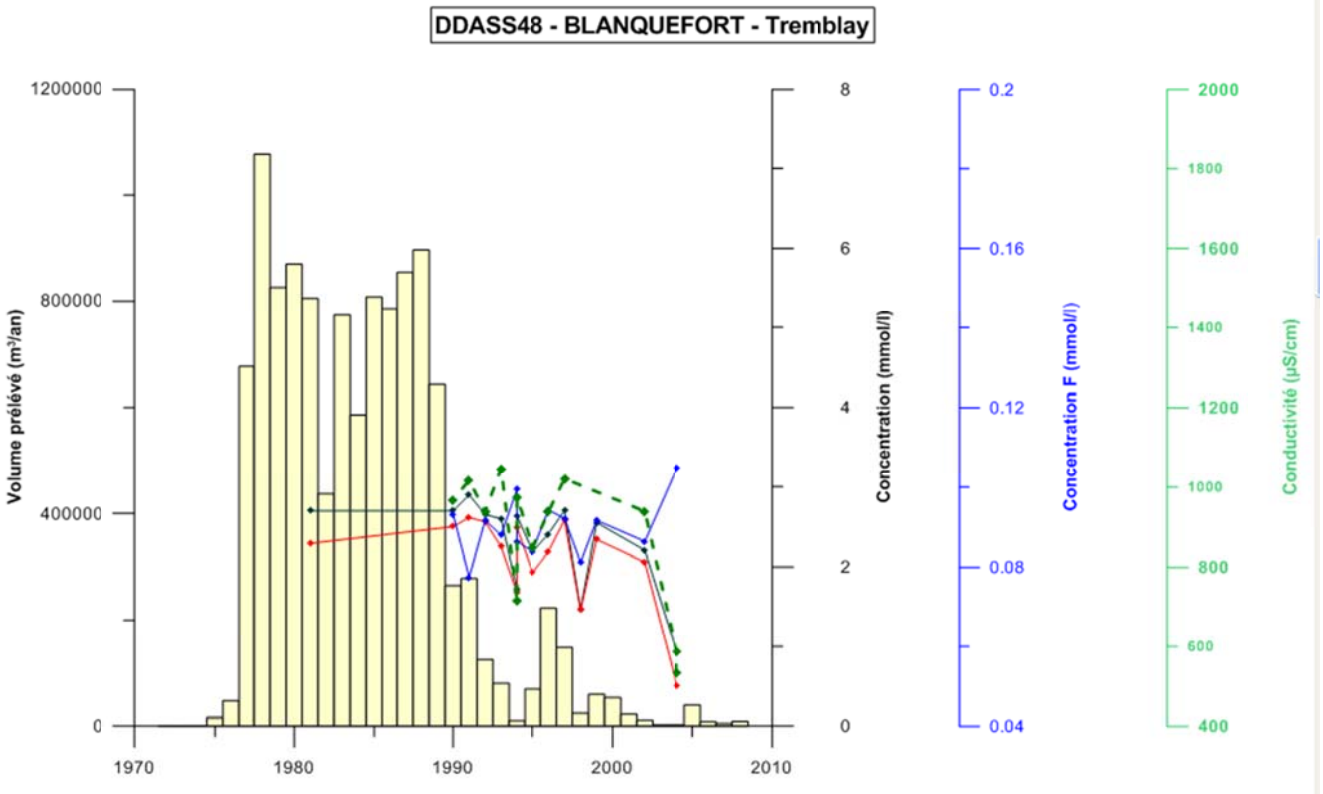


Figure B - 44 : Suivi de DDASS48 - BLANQUEFORT - Tremblay.

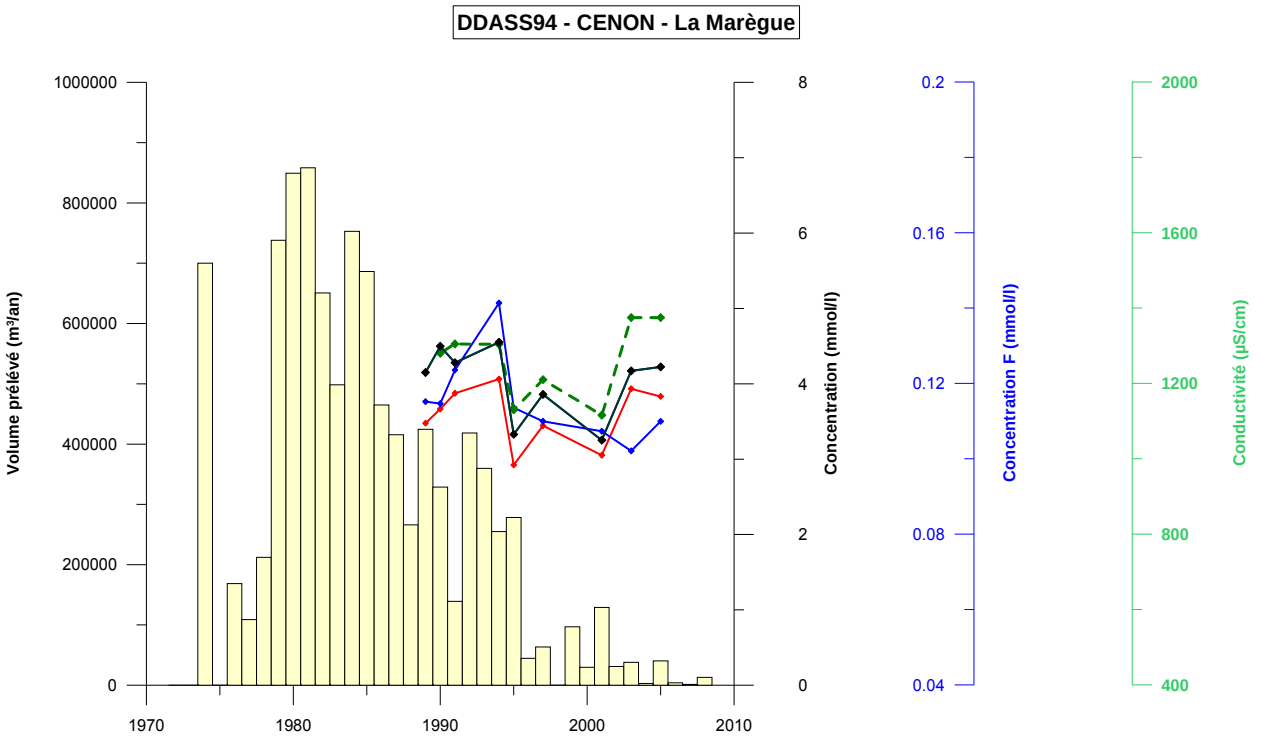


Figure B - 45 : Suivi de DDASS94 - CENON - La Marègue.

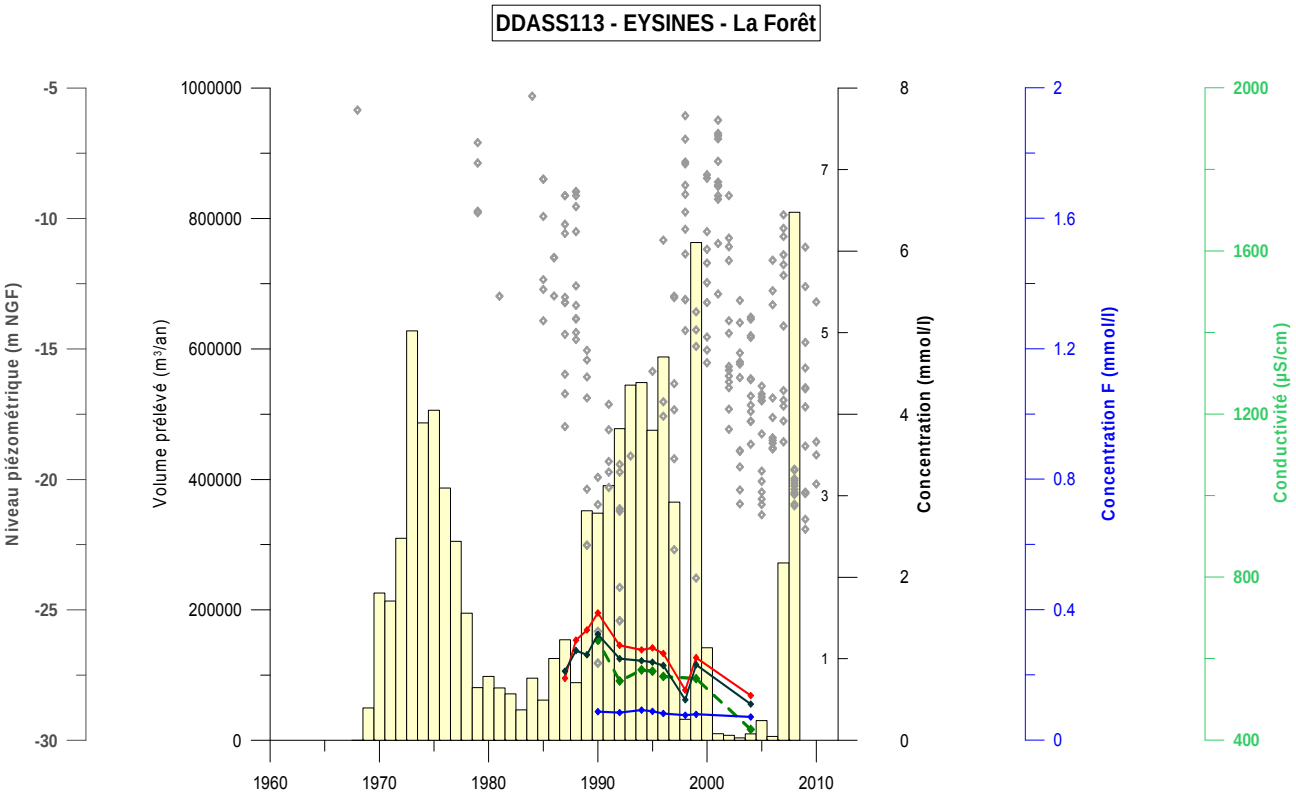


Figure B - 46 : Suivi de DDASS113 - EYSINES - La Forêt.

Annexe C : Les analyses

SOMMAIRE

C.1. Les paramètres physico-chimiques et les éléments majeurs 394
C.2. Les élements traces 395
C.3. Les isotopes 396

C.1.Les paramètres physico-chimiques et les éléments majeurs

CARACTERISTIQUES DES SITES			PARAMETRES *IN SITU*					ELEMENTS MAJEURS									
CODE ECHANTILLON	COMMUNE	LIEU-DIT	pH	Eh corrigé (mV)	Température (°C)	Conductivité électrique (µS/cm)	Oxygène dissous (mg/l)	NO3- (mg/l)	$SO4^{2-}$ (mg/l)	F- (mg/l)	HCO_3^- (mg/l)	Cl- (mg/l)	Na+ (mg/l)	K+ (mg/l)	Mg^{2+} (mg/l)	Ca^{2+} (mg/l)
OLZM1	ARSAC	LE SALZET	7.1	325	13.8	628	1.5	0.1	24	0.0	379	47	26	1	3	107
OLZM2	SAUTERNES	BROUQUET	7.7	167	20.5	448	0.3	0.1	90	1.3	213	22	75	2	10	19
OLZM3	SAINT FELIX DE FONCAUDE	SOURCES DE FONTET	7.1	444	14.2	726	5.1	10.3	44	0.1	518	77	50	0	16	137
ESZM1	MONCLAR	BORN A COTE DE LA RESERVE D'EAU.DEP.667	7.5	284	15.4	748	5.3	n.a.	16	0.2	516	46	47	4	60	56
EMZM1	LATRESNE	CHICAND	7.8	40	22.8	982	5.5	0.3	163	1.4	277	70	74	11	27	74
EMZM2	LATRESNE	COULOMB	7.6	76	23.5	1081	2.7	0.1	213	1.6	352	89	90	12	34	89
EMZM3	LANGOIRAN	COMMUNAL	7.5	91	19.5	899	4.1	n.a.	184	1.2	306	80	82	10	30	82
EMZM4	PAILLET	COMMUNAL - LASSERRE	7.8	36	21.1	1022	5.7	0.0	212	1.3	268	96	91	10	29	90
EMZM5	LA SAUVE	LE RIOT	7.7	60	23.3	863	4.1	0.2	117	1.5	356	50	94	6	29	61
EMZM6	CREON	LAFONT - MONTUARED	7.6	128	22.6	1275	3.9	0.6	214	1.7	339	100	131	6	37	82
EMZM7	LE POUT	ROCHON 2	7.8	18	23.5	724	3.9	n.a.	67	1.4	358	31	69	3	22	55
EMZM7BIS	LE POUT	ROCHON						0.3	71	0.9	287	30	64	5	21	49
EMZM8	TARGON	COMMUNAL	7,67	149	22.9	812	2.0	n.a.	136	1.6	440	55	101	3	27	67
EMZM9	MARGAUX	STADE	7.6	294	18.7	1017	2.1	0.2	196	2.3	331	76	101	12	29	75
EMZM10	LE PIAN MEDOC	GRAVIEL	7.6	107	20.9	1055	1.5	n.a.	192	1.8	324	77	99	9	28	72
EMZM11	ARSAC	GOURION	7.6	105	19.9	1241	2.8	0.1	272	1.9	294	119	127	12	33	84
EMZM12	AVENSAN	VILLEGEORGES	7.7	127	19.0	789	2.7	n.a.	136	2.0	275	72	75	9	22	57
EMZM13	ARTIGUES PRES BORDEAUX	MOULINAT - MIRAIL	7.5	97	23.8	1184	1.9	0.2	212	2.1	356	83	111	8	28	72
EMZM14	BEGLES	VERDUN	7.8	80	23.7	818	2.3	0.1	124	0.8	265	51	57	8	20	54
EMZM15	BORDEAUX	LA BENAUGE	7.7	89	21.3	921	1.5	n.a.	157	1.7	299	65	76	10	23	60
EMZM16	BORDEAUX	AMELIN	7.4	84	23.3	1627	1.9	n.a.	381	2.5	323	152	139	14	44	113
EMZM17	LORMONT	LA RAMADE	7.5	91	23.9	1493	1.9	n.a.	326	2.4	316	124	134	11	34	90
EMZM18	CENON	CAVAILLES	7.6	53	23.0	1392	2.1	n.a.	316	2.1	297	131	101	10	36	100
EMZM19	EYSINES	CANTINOLLE	7.6	264	20.7	1155	1.2	n.a.	262	2.4	308	105	110	12	33	84
EMZM20	LE TAILLAN MEDOC	L'ECUREUIL	7.6	102	20.5	1242	3.2	n.a.	282	2.0	302	117	131	11	34	86
EMZM21	BLANQUEFORT	LINAS	7.6	80	20.0	1028	2.7	n.a.	206	1.7	315	87	104	9	29	73
EMZM22	BORDEAUX	BOURBON	7.6	123	21.5	1144	3.1	n.a.	214	1.5	376	103	112	8	31	79
EMZM23	CENON	LORET-ZUP														
EMZM24	BAZAS	LE PIGEAN 2	7.4	141	21.8	1122	0.7	0.1	253	1.9	292	114	98	13	33	90
EMZM25	SAINT-PARDOUX-DU-BREUIL	LES BATANERES	7.7	275	16.8	395	4.2	n.a.	24	0.7	329	17	12	3	21	50
EMZM26	MONESTIER	CHÂTEAU LE VIGIER (GOLF)	7.5	263	21.1	429	3.7	n.a.	29	0.5	266	22	75	2	7	20
EMZM27	LIBOURNE	GUEYROSSE	8.3	181	20.3	354		n.a.	14	0.6	272	15	35	3	15	23
EMZM28	SAINT-GENES-DE-BLAYE	SEGONZAC (30 m)	6.8	178	15.6	795	0.0	n.a.	51	0.2	509	44	27	4	32	120
EMZM29	SAINT-GENES- DE-BLAYE	SEGONZAC (124 m)	7.6	29	23.6	178	0.2	n.a.	12	0.2	79	15	7	4	3	14
EMZM30	BOURG	LE PORT	8.2	51	21.7	345	0.0	n.a.	24	0.7	209	23	16	3	18	34
EMZM31	PLASSAC	TERRAIN DE BOULES	7.2	272	16.5	393	0.0	n.a.	19	0.1	280	18	12	37	1	67
EMZM32	SOUSSANS	LE PORT (123 m)	8.7	89	21.8	302	0.9	n.a.	31	1.0	180	20	18	4	16	25
EMZM33	SOUSSANS	LE PORT (63 m)	7.8	169	16.2	546	3.3	n.a.	66	1.9	275	26	47	8	16	44
EMZM34	BASSENS	CFA (265 m)	8.0	33	22.6	415	1.1	n.a.	24	1.2	270	21	36	6	21	31
EMZM35	BOULIAC	BOULIAC 1	9.2	265	19.3	134	0.0	0.2	11	0.2	100	12	10	6	1	11
EMZM36	TOULENNE	COMMUNAL	8.1	220	18.0	403	1.2	n.a.	37	0.8	282	14	39	5	18	30
EMZM37	SAINT MACAIRE	COMMUNAL	7.6	183	21.0	1060	1.6	n.a.	286	1.7	276	125	105	12	35	97
EMZM38	CAUDROT	LE GRAVA	7.6	118	22.9	1192	1.5	0.6	290	2.4	316	124	134	11	38	94
EMZM39	SAINT FELIX DE FONCAUDE	SOURCES DE FONTET	7.3	129	24.4	602	0.3	n.a.	66	1.4	341	30	70	4	16	44
EMZM40	SAUVETERRE DE GUYENNE	COMMUNAL	8.8	62	24.8	619	0.2	n.a.	38	0.6	340	62	100	4	30	17
EMZM41	AUROS	LE CAMPECH	7.7	119	24.5	789	0.2	n.a.	190	1.4	315	85	81	11	25	72
EMZM42	AMBES	CENTRALE THERMIQUE	7.9	62	18.6	390	0.6	n.a.	17	0.2	271	19	15	4	13	55
EMZM43	VILLENEUVE	ROQUE DE THAU	7.4	135	20.2	355	0.4	n.a.	19	0.1	191	24	14	4	8	48
EMZM44	LANSAC	LES MOISELLES (DEMOISELLES)	7.6	190	19.9	300	1.5	n.a.	19	0.1	172	22	12	3	5	36
EMZM45	BAURECH	LE PETIT PORT	7.8	348	18.6	496	6.5	n.a.	64	0.6	171	29	44	6	12	39
EMZM46	YVRAC	LE CABET														
CRZM1	EYMET	LE CAROUSSEL	7.3	115	18.7	330	0.0	0.2	23	0.6	225	14	6	1	18	40
CRZM2	BASSENS	CFA (442 m)	9.7	22	23.0	480	0.7	n.a.	15	4.6	252	44	102	11	2	2
CRZM3	CASTRES –GIRONDE	CHÂTEAU D'EAU	9.2	298	20.3	427	0.8	n.a.	23	1.1	215	21	71	8	5	8
CRZM4	MONBAHUS	AUX BIARDS	7.9	281	18.9	325	6.4	0.1	18	0.4	175	14	6	1	8	40
CRZM5	PEYRIERES	GRAND GUILLEM	7.7	430	27.6	288	3.0	0.1	18	0.4	155	12	4	1	12	29
CRZM6	CAUDROT	LE GRAVA 2	7.5	108	22.2	513	2.3	1.6	56	1.1	224	27	28	5	21	47
CRZM7	PESSAC	STADIUM I	7.7		33.3	704	2.1	0.0	130	3.5	207	41	108	10	13	25

C.2. Les élements traces

CARACTERISTIQUES DES SITES			ELEMENTS TRACES													
CODE ECHANTILLON	COMMUNE	LIEU-DIT	Aluminium (1 ; µg/l)	Arsenic (0.05 ; µg/l)	Baryum (1 ; µg/l)	Bore (1 ; µg/l)	Cuivre (0.05 ; µg/l)	Lithium (0.05 ; mg/l)	Manganese (0.05 ; µg/l)	Molybdène(0.1 ; µg/l)	Plomb (0.05 ; µg/l)	Rubidium (0.05 ; µg/l)	Strontium (1 ; µg/l)	Sélénium (0.1 ; µg/l)	Vanadium (0.01 ; µg/l)	Zinc (0.05 ; µg/l)
OLZM1	ARSAC	LE SALZET	6.3	4.4	47.2	9.4	0.2	0.0056	132.0	0.5	< LQ	4.7	159.0	< LQ	0.0	1.0
OLZM2	SAUTERNES	BROUQUET	2.3	0.3	62.3	170.9	3.1	0.0098	3.8	19.9	0.1	1.0	785.0	< LQ	0.0	10.7
OLZM3	SAINT FELIX DE FONCAUDE	SOURCES DE FONTET	1.4	0.2	60.2	16.9	1.6	0.0154	0.1	0.8	< LQ	0.5	418.0	11.9	1.2	1.0
ESZM1	MONCLAR	BORN A COTE DE LA RESERVE D'EAU.DEP.667						0.0343								
EMZM1	LATRESNE	CHICAND														
EMZM2	LATRESNE	COULOMB	7.7	0.1	44.7	280.4	0.3	0.0639	15.2	1.8	0.1	11.8	2253.0	< LQ	0.0	2.2
EMZM3	LANGOIRAN	COMMUNAL	9.9	0.1	58.2	213.6	0.3	0.0567	13.5	1.4	< LQ	11.0	2050.0	< LQ	0.0	2.1
EMZM4	PAILLET	COMMUNAL - LASSERRE	6.4	0.1	42.8	228.2	0.2	0.0606	13.9	1.4	< LQ	12.2	2278.0	< LQ	0.0	0.6
EMZM5	LA SAUVE	LE RIOT	4.7	0.2	45.6	287.9	0.4	0.0378	8.1	2.3	0.1	6.8	1366.0	< LQ	0.0	9.7
EMZM6	CREON	LAFONT - MONTUARED	4.0	0.2	40.2	401.3	0.6	0.0680	6.2	2.5	0.5	9.1	2013.0	< LQ	0.0	3.2
EMZM7	LE POUT	ROCHON 2	4.9	0.2	41.1	227.4	0.3	0.0440	76.3	2.7	< LQ	6.2	1165.0	< LQ	0.0	< LQ
EMZM7BIS	LE POUT	ROCHON	9.6	0.3	62.7	200.0	0.6		4.1	1.3	0.2	6.6	1033.0	< LQ	0.1	3.2
EMZM8	TARGON	COMMUNAL	8.0	0.2	52.4	329.1	2.6	0.0565	13.0	2.8	0.1	7.4	1495.0	< LQ	0.0	2.4
EMZM9	MARGAUX	STADE	5.6	0.4	14.1	411.4	0.2	0.0686	11.8	3.1	< LQ	11.4	2093.0	< LQ	0.0	7.6
EMZM10	LE PIAN MEDOC	GRAVIEL	5.6	0.3	22.7	365.3	1.1	0.0633	11.5	2.7	0.1	10.3	1955.0	< LQ	0.0	9.4
EMZM11	ARSAC	GOURION	5.3	0.2	17.6	471.1	0.3	0.0788	6.7	2.5	0.5	12.2	2490.0	< LQ	0.0	6.4
EMZM12	AVENSAN	VILLEGEORGES	4.7	0.4	39.6	315.7	0.2	0.0450	6.0	3.3	0.3	9.5	1720.0	< LQ	0.0	1.3
EMZM13	ARTIGUES PRES BORDEAUX	MOULINAT - MIRAIL	5.5	0.3	21.9	396.6	2.0	0.0683	10.0	3.0	0.2	10.3	1934.0	< LQ	0.0	17.5
EMZM14	BEGLES	VERDUN	4.3	0.1	87.6	150.6	0.4	0.0420	6.0	1.2	< LQ	9.0	1591.0	< LQ	0.0	1.9
EMZM15	BORDEAUX	LA BENAUGE	4.6	0.1	43.1	289.5	0.1	0.0525	9.9	1.9	< LQ	9.9	1802.0	< LQ	0.0	0.9
EMZM16	BORDEAUX	AMELIN	4.2	0.3	21.6	494.7	0.3	0.0956	20.6	2.3	0.1	15.2	3261.0	< LQ	0.0	6.0
EMZM17	LORMONT	LA RAMADE	4.6	0.3	13.8	533.6	0.6	0.0891	17.1	3.0	< LQ	14.3	2634.0	< LQ	0.0	9.1
EMZM18	CENON	CAVAILLES	4.3	0.1	33.1	376.4	0.1	0.0813	28.4	1.8	< LQ	14.3	2948.0	< LQ	0.0	2.6
EMZM19	EYSINES	CANTINOLLE														
EMZM20	LE TAILLAN MEDOC	L'ECUREUIL	4.9	0.1	18.1	445.5	0.6	0.0804	11.1	2.6	< LQ	11.9	2439.0	< LQ	0.0	2.6
EMZM21	BLANQUEFORT	LINAS														
EMZM22	BORDEAUX	BOURBON														
EMZM23	CENON	LORET-ZUP														
EMZM24	BAZAS	LE PIGEAN 2	1.0	0.2	23.0	312.0	0.1	0.0772	17.1	1.6	< LQ	15.9	2517.0	< LQ	0.0	1.7
EMZM25	SAINT-PARDOUX-DU-BREUIL	LES BATANERES						0.0080								
EMZM26	MONESTIER	CHÂTEAU LE VIGIER (GOLF)	2.2	2.3	129.2	123.6	0.1	0.0056	17.2	3.5	< LQ	2.5	543.0	< LQ	0.0	1.1
EMZM27	LIBOURNE	GUEYROSSE						0.0085								
EMZM28	SAINT-GENES-DE-BLAYE	SEGONZAC (30 m)						0.0107								
EMZM29	SAINT-GENES- DE-BLAYE	SEGONZAC (124 m)						0.0076								
EMZM30	BOURG	LE PORT	< LQ	1.5	102.8	48.5	0.2	0.0055	5.6	0.9	0.3	4.6	646.0	< LQ	0.0	1.3
EMZM31	PLASSAC	TERRAIN DE BOULES						0.0159								
EMZM32	SOUSSANS	LE PORT (123 m)						0.0150								
EMZM33	SOUSSANS	LE PORT (63 m)														
EMZM34	BASSENS	CFA (265 m)														
EMZM35	BOULIAC	BOULIAC 1	7.4	0.4	19.2	38.4	0.1	0.0017	12.9	8.3	0.1	5.1	96.0	< LQ	0.0	1.3
EMZM36	TOULENNE	COMMUNAL						0.0174								
EMZM37	SAINT MACAIRE	COMMUNAL	1.6	0.2	50.7	257.6	0.8	0.0700	17.0	1.4	0.1	15.1	2715.0	< LQ	0.0	2.8
EMZM38	CAUDROT	LE GRAVA	11.1	0.2	19.4	411.7	3.0	0.0795	26.0	2.3	0.2	13.6	2660.0	< LQ	0.0	1.5
EMZM39	SAINT FELIX DE FONCAUDE	SOURCES DE FONTET	2.0	0.3	43.8	235.9	3.5	0.0377	6.7	2.6	0.1	5.7	1038.0	< LQ	0.0	3.2
EMZM40	SAUVETERRE DE GUYENNE	COMMUNAL						0.0146								
EMZM41	AUROS	LE CAMPECH	1.6	0.2	48.2	229.3	0.8	0.0621	12.4	1.4	< LQ	12.4	2045.0	< LQ	0.0	2.8
EMZM42	AMBES	CENTRALE THERMIQUE	< LQ	0.4	114.5	44.4	0.1	0.0111	23.6	0.8	< LQ	4.9	697.0	< LQ	0.0	< LQ
EMZM43	VILLENEUVE	ROQUE DE THAU														
EMZM44	LANSAC	LES MOISELLES (DEMOISELLES)														
EMZM45	BAURECH	LE PETIT PORT														
EMZM46	YVRAC	LE CABET														
CRZM1	EYMET	LE CAROUSSEL						0.0006								
CRZM2	BASSENS	CFA (442 m)														
CRZM3	CASTRES –GIRONDE	CHÂTEAU D'EAU														
CRZM4	MONBAHUS	AUX BIARDS														
CRZM5	PEYRIERES	GRAND GUILLEM														
CRZM6	CAUDROT	LE GRAVA 2														
CRZM7	PESSAC	STADIUM I	2.5		72.6	392.0	0.3		3.56	1.23	0.13	5.99	726	< LQ	< LQ	1.17

C.3. Les isotopes

CARACTERISTIQUES DES SITES			ISOTOPES									
CODE ECHANTILLON	COMMUNE	LIEU-DIT	Tritium ^{3}H (UT)	δ2H (‰)	δ18O (‰)	$d^{34}S_{SO4}$ (‰)	$d^{18}O_{SO4}$ (‰)	$^{87}Sr/^{86}Sr$	2s(m)	$d^{11}B$ (‰)	± 2s(m) (‰)
OLZM1	ARSAC	LE SALZET	2 ± 1	-32.6	-5.5	10.3	5.2	0.709013	0.000006	29.19	0.12
OLZM2	SAUTERNES	BROUQUET	≤ 1	-43.4	-6.9	12.5	17.9	0.709596	0.000012	5.34	0.10
OLZM3	SAINT FELIX DE FONCAUDE	SOURCES DE FONTET	2 ± 1								
ESZM1	MONCLAR	BORN A COTE DE LA RESERVE D'EAU.DEP.667									
EMZM1	LATRESNE	CHICAND									
EMZM2	LATRESNE	COULOMB		-50.5	-8			0.708116	0.000006	11.91	0.08
EMZM3	LANGOIRAN	COMMUNAL				14.8	13.4				
EMZM4	PAILLET	COMMUNAL - LASSERRE		-50.6	-8.1			0.708148	0.000008	12.59	0.07
EMZM5	LA SAUVE	LE RIOT				15.5	13.7				
EMZM6	CREON	LAFONT - MONTUARED				15.0	14.2				
EMZM7	LE POUT	ROCHON 2		-48.7	-7.5	16.9	14.9	0.708648	0.000007	10.88	0.08
EMZM7BIS	LE POUT	ROCHON									
EMZM8	TARGON	COMMUNAL		-48.3	-7.5	15.3	14.2	0.708579	0.000008	13.80	0.06
EMZM9	MARGAUX	STADE	≤ 1	-48.9	-7.7	14.7	13.7	0.708233	0.000006	11.26	0.06
EMZM10	LE PIAN MEDOC	GRAVIEL	≤ 1	-49.2	-7.7			0.708329	0.000007	14.22	0.06
EMZM11	ARSAC	GOURION	≤ 1	-49.5	-7.9	14.9	14.3	0.708211	0.000008	14.61	0.09
EMZM12	AVENSAN	VILLEGEORGES				14.8	14.0				
EMZM13	ARTIGUES PRES BORDEAUX	MOULINAT - MIRAIL									
EMZM14	BEGLES	VERDUN	≤ 1	-50.4	-8.1	14.1	13.1	0.708236	0.000006	10.71	0.13
EMZM15	BORDEAUX	LA BENAUGE		-50.2	-8			0.708172	0.000008	12.43	0.08
EMZM16	BORDEAUX	AMELIN		-50.6	-7.9	14.7	15.1	0.708158	0.000007	13.39	0.11
EMZM17	LORMONT	LA RAMADE		-49.9	-7.7	14.9	13.7	0.708229	0.000007	13.33	0.11
EMZM18	CENON	CAVAILLES				14.9	12.7				
EMZM19	EYSINES	CANTINOLLE									
EMZM20	LE TAILLAN MEDOC	L'ECUREUIL		-49.7	-7.9	14.7	13.4	0.708281	0.000007	13.46	0.10
EMZM21	BLANQUEFORT	LINAS									
EMZM22	BORDEAUX	BOURBON									
EMZM23	CENON	LORET-ZUP									
EMZM24	BAZAS	LE PIGEAN 2				14.9	11.8				
EMZM25	SAINT-PARDOUX-DU-BREUIL	LES BATANERES									
EMZM26	MONESTIER	CHÂTEAU LE VIGIER (GOLF)		-48	-7.6			0.708611	0.000008	12.90	0.08
EMZM27	LIBOURNE	GUEYROSSE									
EMZM28	SAINT-GENES-DE-BLAYE	SEGONZAC (30 m)									
EMZM29	SAINT-GENES- DE-BLAYE	SEGONZAC (124 m)									
EMZM30	BOURG	LE PORT	≤ 1	-43.8	-6.9			0.708425	0.000007	-3.07	0.07
EMZM31	PLASSAC	TERRAIN DE BOULES									
EMZM32	SOUSSANS	LE PORT (123 m)									
EMZM33	SOUSSANS	LE PORT (63 m)									
EMZM34	BASSENS	CFA (265 m)									
EMZM35	BOULIAC	BOULIAC 1									
EMZM36	TOULENNE	COMMUNAL									
EMZM37	SAINT MACAIRE	COMMUNAL		-50.8	-8.1	14.8	11.4	0.708132	0.000008	15.17	0.07
EMZM38	CAUDROT	LE GRAVA				15.4	12.3				
EMZM39	SAINT FELIX DE FONCAUDE	SOURCES DE FONTET	≤ 1	-48.3	-7.5			0.708791	0.000007	12.10	0.10
EMZM40	SAUVETERRE DE GUYENNE	COMMUNAL									
EMZM41	AUROS	LE CAMPECH		-51.2	-8.1	14.5	11.9	0.708128	0.000009	12.76	0.09
EMZM42	AMBES	CENTRALE THERMIQUE	≤ 1	-36.5	-6.2	-2.9	16.0	0.708073	0.000008	-2.44	0.06
EMZM43	VILLENEUVE	ROQUE DE THAU									
EMZM44	LANSAC	LES MOISELLES (DEMOISELLES)	≤ 1								
EMZM45	BAURECH	LE PETIT PORT									
EMZM46	YVRAC	LE CABET									
CRZM1	EYMET	LE CAROUSSEL									
CRZM2	BASSENS	CFA (442 m)									
CRZM3	CASTRES –GIRONDE	CHÂTEAU D'EAU									
CRZM4	MONBAHUS	AUX BIARDS									
CRZM5	PEYRIERES	GRAND GUILLEM									
CRZM6	CAUDROT	LE GRAVA 2									
CRZM7	PESSAC	STADIUM I								3.15	0.08

Annexe D : Liste de communications et publications

Rapports scientifiques

Malcuit E., 2009. CARISMEAU 2 - Thèse « Zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ». Rapport d'avancement. Rapport BRGM/RP-57604-FR, 21 p., 1 figure, 2 annexes.

Malcuit E., 2010. CARISMEAU 2 - Projet de recherche et thèse associée : « Zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ». Rapport d'étape - Janvier 2010. Rapport BRGM/RP-58062-FR, 45 p., 26 figures, 5 annexes.

Malcuit E., 2010. CARISMEAU 2 - Projet de recherche et thèse associée : « Zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ». Rapport d'étape - Juillet 2010. Rapport BRGM/RP-58819-FR, 59 p., 49 figures, 4 annexes.

Malcuit E., 2010. CARISMEAU 2 - Projet de recherche et thèse associée : « Zone Minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ». Rapport d'étape - Décembre 2010. Rapport BRGM/RP-59176-FR, 138 p., 99 ill., 5 ann.

Malcuit E., Négrel Ph., Petelet-Giraud E., Gandolfi J.M., Pédron N., Brenot A., 2008. Caractérisation isotopique et géochimique des masses d'eau dans le Bassin Adour-Garonne : interconnexions et hétérogénéités - CARISMEAU. Rapport final. Tome 2: Approche couplée hydrogéologique et géochimique isotopique des Sables Infra-Molassiques du Bassin Adour-Garonne. Rapport BRGM/RP-56737-FR, 136 p., 74 figures, 3 annexes.

Publications dans une revue avec comité de lecture

Négrel Ph., Millot R., Guerrot C., Petelet-Giraud E., Brenot A., **Malcuit E.,** 2012. Heterogeneities and interconnections in groundwaters: Coupled B, Li and stable-isotope variations in a large aquifer system (Eocene Sand aquifer, Southwestern France). Chemical Geology, 2012. 13 p., doi:10.1016/j.chemgeo.2011.12.022.

Brenot A., Négrel Ph., Petelet-Giraud E., Millot R., **Malcuit E.,** 2012. $\delta^{34}S$ and $\delta^{18}O$ of dissolved sulfate and $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio in large sedimentary aquifers (Adour-Garonne district, SW France): origin of salinity and dynamic of groundwater circulation. Soumis.

Communications avec comité de lecture

Durst P**., Malcuit E.,** Négrel Ph., Petelet-Giraud E., 2011. Impact of sedimentologic and structural evolution of the Aquitaine Basin on actual water quality. Eocene sand aquifer, south western France. In EGU General Assembly 2011, Vienna, Austria, 3-8/04/2011. Vol. 13, EGU2011-10283.

Innocent C**., Malcuit E.,** Négrel Ph., 2011. U isotope systematics on groundwaters from southwestern France Mixing processes and residence times. In AGU 2011 – Fall Meeting – 5-9/12/2011 - San Francisco - USA

Malcuit E., Négrel Ph., Atteia O., 2010. CARISMEAU 2 - La "Zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers". Caractérisation géochimique isotopique et hydrogéologique des eaux souterraines minéralisées de l'Entre-Deux-Mers. In RST - 23ème Réunion des Sciences de la Terre, Bordeaux, France, 25-29/10/2010.

Malcuit E., Négrel Ph., Innocent C., Petelet-Giraud E., Durst P., 2011. Dating tools applied to mineralized Eocene groundwater, for a sustainable management of the Entre-Deux-Mers drinking water, Aquitaine Basin, South western France. In EGU General Assembly 2011, Vienna, Austria. 3-8/04/2011 Vol. 13, EGU2011-10343

Malcuit E., Négrel Ph., Petelet-Giraud E., Atteia O., Franceschi M.,, Dupuy A., Larroque F., Schmidt S., Marchet P., 2010. The CARISMEAU 2 research project - Geochemical, multi-isotopic and hydrogeological characterization of mineralized groundwaters, Entre-Deux-Mers area, Gironde (SW France). In XXXVIII IAH Congress - Groundwater Quality Sustainability, Krakow, Poland, 12-17/09/2010.

Malcuit E., Négrel Ph., Petelet-Giraud E., Atteia O., Franceschi M., Schmidt S., 2010. La "Zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers" : Caractérisation hydrogéologique, géochimique et isotopique - CARISMEAU 2. In CFH-AIH 2010, Toulouse, France, 25-27/11/2010.

Malcuit E., Négrel Ph., Petelet-Giraud E., Durst P., 2010. Large sedimentary aquifer system and sustainable management: investigations of hydrogeological and geochemical variations in Eocene sand aquifer, south western France. In AGU 2010 – Fall Meeting, San Francisco, USA, 13-17/12/2010.

Négrel Ph., Millot R., Guerrot C., Petelet-Giraud E., Brenot A., **Malcuit E.**, 2010. Heterogeneities and interconnections in groundwater: Coupled B, and Li isotope variations in a large aquifer system (Eocene sand aquifer, south western France). In AGU 2010 – Fall Meeting, San Francisco, USA, 13-17/12/2010. 2010.

Négrel P., Roy S., Petelet-Giraud E., Millot R., **Malcuit E.**, 2011.. Source and mobility of Rare Earth Elements in a sedimentary aquifer system: Aquitaine basin (Southern France). In AGU 2011 – Fall Meeting – 5-9/12/2011 - San Francisco - USA.

Petelet-Giraud E., Négrel Ph., Millot R., Guerrot C., Brenot A., **Malcuit E.**, 2010. Large sedimentary aquifer systems functioning. Contraints by classical isotopic and chemical tools and REE in the Eocene sand aquifer, SW France. In AGU 2010 – Fall Meeting, San Francisco, USA, 13-17/12/2010.

Communications sans comité de lecture

Malcuit E., 2010. Projet de recherche CARISMEAU 2 - La " Zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ". Semaine de l'Eau en Gironde, Juin 2010, Bordeaux, France.

Malcuit E., Négrel Ph., Petelet-Giraud E., Atteia O., Franceschi M., 2010. Recherche de l'origine de la minéralisation dans la masse d'eau Eocène 5071. Cas de la "Zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers". Projet de recherche CARISMEAU 2 et thèse associée "Zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers". In CFH-AIH 2010 - Cession du comité H2I, Toulouse, France, 25/11/2010.

Annexe E : Articles publiés et/ou soumis

Brenot A., Négrel Ph., Petelet-Giraud E., Malcuit E., Millot R. soumis. δ34S and δ18O of dissolved sulfate, 87Sr/86Sr ratio in large sedimentary aquifers (adour-garonne district, SW France): origin of salinity and dynamic of groundwater circulation). Applied Geochemistry, soumis.

Négrel Ph., Millot R., Guerrot C., Petelet-Giraud E., Brenot A., Malcuit E. 2012. Heterogeneities and interconnections in groundwater: coupled B, Li and stable isotope variations in a large aquifer system (Eocene sand aquifer, France). Chemical Geology, 296-297,pp. 83-95, doi:10.1016.

$\delta^{34}S$ AND $\delta^{18}O$ OF DISSOLVED SULFATE AND $^{87}Sr/^{86}Sr$ RATIO IN LARGE SEDIMENTARY AQUIFERS (ADOUR-GARONNE DISTRICT, SW FRANCE): ORIGIN OF SALINITY AND DYNAMIC OF GROUNDWATER CIRCULATION

Agnès BRENOT[1]*, Philippe NÉGREL[1], Emmanuelle PETELET-GIRAUD[1], Romain MILLOT [1], Eline MALCUIT[1]

BRGM, Avenue C. Guillemin, BP 36009, 45060 Orléans Cedex 02, FRANCE

* Corresponding author: a.brenot@brgm.fr, Tel: +33 (0) 4.72.82.11.55

Abstract. This study provides further characterization of the groundwater in a large sedimentary aquifer system that have been identified as being of primary importance and/or at risk in the Adour-Garonne district (1/5th of the land surface of France). As large water abstractions for human activities can induce complete modification of the natural functioning of such aquifer systems, e.g. with leakage between aquifer layers that can lead to water quality degradation, the characterization of such large system constitutes a key point to evaluate to prevent further deterioration and protect and enhance aquatic ecosystems. For that purpose, combined geochemical analysis, and two isotope systematics ($\delta^{34}S_{SO4}$, $\delta^{18}O_{SO4}$ and $^{87}Sr/^{86}Sr$) have been applied to one demonstrative aquifer systems known as the Eocene aquifer. The Eocene aquifer is made up of at least five aquifer systems: Paleocene, Eocene Infra-Molassic Sand, Early Eocene, Middle Eocene and Late Eocene with a mineralized zone, north of the Aquitaine basin where the ground waters show strong mineralization and anomalous levels of critical elements (SO4, F…), leading to difficulties of resource exploitation. Extreme heterogeneity of geochemical composition and sulfate and Sr isotopic signatures of groundwater between the aquifers but also within a single aquifer are discussed in terms of lithological control induced by lateral variation of facies and interconnections between aquifers. Strong control of evaporite dissolution (both sulfate and halite) was evidenced in three domains in the Adour-Garonne district. Weathering of silicate and carbonate rocks has also been demonstrated to be partly responsible of the spatial variability of groundwater geochemistry within an aquifer. In addition to this strong lithological control, different relations between the Eocene infra-molassic sand aquifer and the other aquifers, depending on the part of the district, have been demonstrated. In the vicinity of the Garonne estuary, the Eocene aquifer geochemistry is controlled by groundwater inputs from upper aquifer (Oligocene or/and Miocene), most probably via downward leakage with the Eocene aquifer. In the central part of the district, the IMS aquifer appears to be disconnected from the early Eocene aquifer.

Keywords: Sr isotopes; sulfur isotopes; groundwater; Eocene aquifer; water-rock interaction

1. Introduction

Large sedimentary aquifer systems often constitute strategic water resources for drinking water supply, agriculture irrigation and industry, but can also represent an energetic resource for geothermal power (e.g. Petrides et al., 2006). Large water abstractions for human activities can induce complete modification of the natural functioning of such aquifer systems, e.g. with leakage between aquifer layers that can lead to water quality degradation. These large aquifer systems thus require rational water management at the sedimentary basin scale in order to preserve both water quantity and quality (Edmunds, 2009). In addition to hydrogeological modelling mainly dealing with water quantity, chemical and isotopic methods were applied to evidence the spatial variability of water characteristics and to turn this into better understanding of hydrosystems functioning (Kattan, 2001; Sracek and Hirata, 2002 ; Lehmann et al., 2003 ; Petrides et al., 2006; Pilla et al., 2006; Stadler et al., 2010).

The Eocene aquifer of the Aquitain sedimentary basin (SW France) is a multi-layer system mainly composed by sands, sandstones and carbonate deposits. In actual fact, the Eocene aquifer is made up of at least five aquifer systems: Paleocene, Eocene Infra-Molassic Sand, Early Eocene, Middle Eocene and Late Eocene, which have been the subject of in-depth geological (Serrano et al., 2006) and hydrogeological studies (Plaud and Pouchan, 2006). This large sedimentary aquifer was investigated through multi-isotopic approach, from classical ones to more innovative tools such as $\delta^{18}O$ and $\delta^{2}H$, $\delta^{11}B$ and $\delta^{7}Li$ (Négrel and Petelet-Giraud, 2011; Négrel et al., 2012), each isotopic tracer taken alone provides specific level of information and a combined approach, by crossing the resulting hypothesis, may result in a better understanding of the whole basin functioning both in term of water dynamics and water quality control. The objective of the present paper is to document lithological control on the geochemistry of the Eocene sands aquifer groundwater and possible interconnections between layers in this multi-layer aquifer through coupled use of oxygen and sulfur isotopic compositions of dissolved sulfates ($\delta^{18}O_{SO4}$, $\delta^{34}S_{SO4}$), Sr isotopic composition ($^{87}Sr/^{86}Sr$) and concentrations in chemical elements in groundwater. Sulfur isotopic compositions of dissolved sulfates have been successfully used in other basins worldwide for identifying natural and anthropogenic origins (Krouse and Grinenko, 1991; Otero and Soler, 2002; De Caritat et al., 2005; Einsiedl and Mayer, 2005) and for

deciphering groundwater bodies and characterizing flows (Dogramaci et al., 2001; Berner et al., 2002; Lee and Krothe, 2003; Yamanaka and Kumagai, 2006). A previous study by André et al. (2002, 2005) on the targeted Eocene sands aquifer successfully led to the identification of sulfate sources. In the light of these encouraging results, the sampling carried out during the course of this study was expanded to the whole district in order to document controls on geochemical composition for all the aquifer. Furthermore, Sr isotopic ratios and Sr concentrations have also been successfully used in other basins to investigate mixing of different groundwater bodies or connections between surface and groundwater (Land et al., 2000; Négrel et al., 2001; 2004; Brenot et al., 2008). A particular interest will be paid to the large specific area, namely the mineralized zone, centered on the Entre-Deux-Mers region, between the Garonne and the Dordogne rivers, of a, where the ground waters show strong mineralization and anomalous levels of critical elements (SO_4, F…), leading to difficulties of resource exploitation for drinking water supply.

2. Geology and Hydrogeology

The Adour-Garonne district covers 116,000 km² and represents $1/5^{th}$ of the total land surface of France. It is bounded by the Massif Central and Montagne Noire to the east, by the Armorican Massif to the north, by the Pyrenees to the south and by the Atlantic Ocean to the west (Fig. 1a). The Eocene aquifer constitutes a multi-layer system, mainly composed by (sands, sandstones and limestones, used for drinking water, agriculture irrigation and as a thermo-mineral water resource (André et al., 2005) that extends over the Adour-Garonne district. The five aquifers are represented in Fig. 1a by P for Paleocene aquifer, SIM for the Eocene Infra-Molassic sand (IMS) aquifer, EI for Early Eocene aquifer, EM for Middle Eocene aquifer and ES for Late Eocene aquifer.

The Eocene aquifer used as main resources for drinking water in the Bordeaux region is also characterized by the presence of a large mineralized zone (Fig. 1.a) centered on the Entre-Deux-Mers area, between the Garonne and the Dordogne rivers, where the ground waters show strong mineralization and anomalous levels of critical elements (sulfates and fluoride, Malcuit et al., 2010). In the north of the Adour-Garonne district, in the mineralized zone, four news labels are used to

distinguish the four aquifers. This new labeling is founded on the original labeling. The main difference is the addition of "ZM" for "Mineralized Zone" in the label. The aquifers studied have been extended to the Upper Cretaceous and the Oligocene. The aquifers are OLZM for the Oligocene aquifer, CRZM for the Upper Cretaceous aquifer, EMZM for the Middle and Early Eocene aquifer and ESZM for the Late Eocene aquifer of the mineralized zone.

The deposit sequences characterizing the Eocene aquifer system are progradational westward, from detrital deposits to carbonates with evaporite diapirs in the south of the basin. Sand deposit mineralogy is very poor, containing mainly quartz augmented with calcite and in places dolomite, K-feldspars and some clays (illite, kaolinite, montmorillonite, André et al., 2005, Klingebiel, 1967). Detrital sediments were eroded from the Massif Central, the Montagne Noire and the emerging Pyrenees mountains. The aquifer system is artesian to the west of the district and confined with piezometric levels around 250 m to the east of the district. The Eocene aquifer system presents a high permeability and a thickness of several tens of meters to a hundred meters. It is covered by molassic sediments, which form an aquiclude with a thickness up to some hundred meters. Groundwater recharge may occur to the east by the edge of the Massif Central, to the south by the edge of the Pyrenees and by inflow from the surrounding aquifers (Paleocene, Oligocene and Miocene aquifers).

3. Material and Methods

Ground waters were sampled from different types of borewells during two field campaigns, in high flow period (May-June 2006) and in low flow period (October 2006). Ground waters from the mineralized zone were sampled mainly in September -October 2009, and then a few water samples of new sites were added in 2010 and 2011. For the mineralized zone, site selection was done taking account the sampled sites in 2006. Only one point was sampled again, but differently, with selective samples in the water column of the well. Sampling of water occurred when all field parameters (pH, temperature, conductivity) reached a steady state while pumping. The water samples, filtered through pre-cleaned 0.22 µm acetate filters, were acidified with double-distilled nitric acid for cation analysis and stored unacidified for anion analysis. 1000 ml were poisoned with Cd acetate in order to fix

sulfide as CdS for sulfate isotope analysis. Concentrations were measured on water samples by standard methods as described by Négrel et al., 2006 (inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry for cations and ion chromatography for anions including SO_4^{2-}). Dissolved sulfates were precipitated as $BaSO_4$ at pH<4 (in order to remove HCO_3^- and CO_3^{2-} species) by adding a $BaCl_2$ solution. The isotopic analyses on $BaSO_4$ were carried out using a Delta+XP mass spectrometer coupled in continuous-flow mode to a Thermo elemental analyzer. Sulphate-isotope compositions are reported in the usual δ-scale in ‰ with reference to V-CDT (Vienna Canyon Diablo Troilite) and V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) according to δ_{sample} (‰) = $\{(R_{sample}/R_{standard}) - 1\}$ x 1000, where R is the $^{34}S/^{32}S$ and $^{18}O/^{16}O$ the atomic ratios. Sulfate-isotope compositions ($\delta^{34}S_{SO4}$ and $\delta^{18}O_{SO4}$) were measured with a precision of ±0.4‰ vs. CDT for $\delta^{34}S_{SO4}$ and ±0.3‰ vs. VSMOW for $\delta^{18}O_{SO4}$. Standard chemical separation of Sr was performed using Eichrom Sr-Spec^{TM} resins (Horwitz et al., 1992) following a method inspired from Pin and Bassin (1992). Total blank for the entire chemical procedure was lower than 0.3 ng. After chemical separation, around 150 ng of Sr was loaded onto a tungsten filament and analyzed with a Finnigan MAT 262 multiple collector mass spectrometer. The measured $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios were normalized to an $^{88}Sr/^{86}Sr$ of 0.1194 and then adjusted to the NBS 987 standard value of 0.710240. An average internal precision of ± 10.10^{-6} (2σ) was obtained during this study; reproducibility of the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio measurements was tested through duplicate analyses of the NBS 987 standard and the mean value was 0.710235 ± 20.10^{-6} (2σ; n = 19). All the isotopic analyses were performed by the Isotope Geochemistry Laboratory of the BRGM.

Same procedure was applied for the rock analysis. After HCl-HNO_3-acid dissolution, Ca, SO_4 and Sr were determined by ICP-AES, ion chromatography and ICP-MS, Sr isotopes determination follows the same procedure as for the water for chemical separation and mass spectrometry analysis. Samples for sulphur and oxygen isotope analyses were crushed and dissolved in distilled water (Kloppmann et al., 2011). As for the water, the $\delta^{34}S$ and $\delta^{18}O$ of the sulfates were measured by mass spectrometry on the $BaSO_4$ precipitate with similar error, based on repeated measurements of international and in-house standards than for the water.

4. Results and discussion

4.1. Geochemical data from the carbonate and evaporate bedrocks

Carbonate and gypsum samples were collected from the evaporitic playa of the Sainte-Sabine basin in the south of the Dordogne Department (France, Morabito, 1999, Fig. 1b). This playa, which forms part of the Tertiary (late Eocene-Oligocene) continental margin of the North Aquitaine basin is constituted by an evaporitic sedimentation of siliceous limestone-dolomite-gypsum. Table 1 illustrates the variations for the Ca and SO_4 contents. Expressed in %, the Ca content fluctuates from 16.29% in a gypsum-limestone mix to 33.86% in a limestone sample. For the SO_4 content, the range is 27.10 - 54.95%, both being observed in gypsum samples. In addition, the Sr content fluctuates from 51 µg. g^{-1} in a gypsum sample to 2613 µg. g^{-1} in a gypsum-limestone mix. When comparing with the isotope signature of S and O from the sulphates, the $\delta^{34}S_{SO4}$ fluctuates from 12.6 to 15.9‰ with a mean value of around 14.75‰ ± 0.98 and a $\delta^{18}O_{SO4}$ ranging between 13.0 and 18.7‰ with a mean value of around 15. 54‰ ± 2.11. The $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio for the rocks ranges from 0.70786 in a gypsum-limestone mix to 0.70896 in a limestone with a mean value of around 0.70829 ± 0.00032. The highest $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio is associated with a low Sr content of 51 µg. g^{-1} while the lowest $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio is observed in a gypsum-limestone mix with a Sr content of around 1433 µg. g^{-1}.

4.2. Variation in the groundwater salinity

The Total Dissolved Solids (TDS) represents the total mineralization of water with respect to the inorganic content by summing cations and anions and is from Négrel et al. (2007a) and Malcuit et al., 2010 (Table 2 and 3). TDS values present large geographical variations between 74 mg. L^{-1} (P-3) and 2513 mg. L^{-1} (SIM-8). Variations within the same aquifer are also significant, from 74 up to 1253 mg. L^{-1}in the Paleocene aquifer; from 255 up to 1033 mg. L^{-1}in the middle Eocene aquifer and 230 up to 2513 mg. L^{-1}in the Eocene infra-molassic sand (IMS), for example. The highest mineralization is generally encountered in water draining evaporite formations (gypsum and/or halite) in the southern

part of the Eocene sand aquifer (André et al., 2005) and the source of the high dissolved species content cannot be related to anthropogenic activities such as agricultural practices that may have occurred, since the NO_3 content is always lower than 0.5 mg. L^{-1} (André, 2002). The spatial distribution of the TDS values indicates several places with high salinity (values > 1000 mg. L^{-1}); the highest being observed in the southeast part of the basin (Fig. 1) particularly in relation with salt diapirs.

In the mineralized zone, the largest dispersion in TDS values is observed for the Eocene ground waters. The TDS values for the Eocene aquifer vary from 133 (EMZM29) to 1172 mg. L^{-1} (EMZM16) or 1179 mg. L^{-1} (EM7); for the Oligocene aquifer from 432 (OLZM2) to 854 mg. L^{-1} (OLZM3) and for the Upper Cretaceous from 232 (CRZM5) to 430 mg. L^{-1} (CRZM2).

4.3. Sulfates and S isotopes in groundwater

4.3.1. Sources in dissolved sulfates

Figure 2 illustrates the variation in SO_4 and Cl contents (data for the whole basin are from Négrel et al., 2012; data from the mineralized zone are from this study). The observation of sulfates and chloride contents shows large variations are observed for groundwater concentrations, from 0.004 mmol. L^{-1} (P-3) to 10 mmol. L^{-1} (SIM-8) when considered the whole basin (Fig 1a). Sulfates contents for the Eocene ground waters of the mineralized zone (Fig. 2) show different values depending on the aquifer. In the Upper Cretaceous aquifer sulfates concentration vary from 0.157 mmol. L^{-1} (CRZM2) to 0.585 mmol. L^{-1} (CRZM6), in the Oligocene aquifer from 0.250 mmol. L^{-1} (OLZM1) to 0.937 mmol. L^{-1} (OLZM2) and in the Eocene aquifer, where the largest variation is observed, sulfates contents indicate 0.120 mmol. L^{-1} (EMZM29) and 3.962 mmol. L^{-1} (EMZM16) or 4.041 mol. L^{-1} (EM7). Considering the mineralized zone, the SO_4 and Cl contents display a linear relationship (SO_4 = 0.9370 x Cl -0.2834, R^2 = 0.91, n = 54) which propagation to higher contents encompasses SIM8, the most saline Eocene groundwater samples in the basin.

For the $\delta^{34}S_{SO4}$ signature over the whole basin, the range is from -2.7‰ (SIM-15) to +39.8‰ (SIM-1) and for $\delta^{18}O_{SO4}$ signature, from +2.6‰ (SIM-4) to +16.1‰ (SIM-8), for the $\delta^{34}S_{SO4}$ signature of the mineralized zone, the range is from -2.9‰ (EMZM42) to +16.9‰ (EMZM7) and for $\delta^{18}O_{SO4}$ signature, from +5.2‰ (OLZM1) to +17.9‰ (OLZM2). All ranges are compatible with those measured by André et al. (2002). For sulfate concentrations higher than 1 mmol. L^{-1}, the $\delta^{34}S_{SO4}$ values range between +12.6 and +31.3‰ (Fig. 3). $\delta^{34}S_{SO4}$ values of gypsum measured locally for the upper part of the Eocene sands (mean value = +12.72 ± 1.2‰, André, 2002 and +14.75‰ ± 0.98, this study) and isotopic signature documented for evaporite of Eocene and Paleocene ages (+17 to +22‰, Claypool et al., 1980), suggest that dissolution of evaporite layers is probably one of the uppermost source of sulfates in the basin. Thus, end-member 3 identified on Figure 3 display S-isotopic signature that fully agrees with values of marine evaporites from the Eocene age (Claypool et al., 1980; Palmer et al., 2004; André, 2002) and thus may represent evaporite dissolution. Most of the points from the mineralized zone plots in the evaporite dissolution field represented by end-member 3.

Sampling points displaying sulfate concentrations lower than 0.4 mmol. L^{-1} and $\delta^{34}S_{SO4}$ values lower than +10‰ (Fig. 3), suggest that other sources than evaporite dissolution occur in the basin (end-members 1 and 2). Atmospheric contribution may be a meaningful source, since low concentrations in dissolved sulfates were measured (0.1-0.4 mmol. L^{-1}). The mean weighted sulfate concentration documented for local rainwater is 0.02 mmol. L^{-1} for the Massif Central (Négrel and Roy, 1998) and 0.03 mmol. L^{-1}l for Dax, in the south-western part of the Adour-Garonne district (Négrel et al., 2007b). Otero et al. (2008) measured a sulfate concentration of 0.03 mmol. L^{-1} for rainwater collected in the Llobregat basin, located in the south-eastern part of the Pyrenees. The observed sulfates concentrations in groundwater (0.1-0.4 mmol. L^{-1}) are one order of magnitude higher than concentrations expected for rainwater (<0.03 mmol. L^{-1}), nevertheless hypothesis of contribution of sulfates from rainwater inputs is still relevant if we take into account dry atmospheric deposition of sulfate and loss of water through evapo-transpiration. Published $\delta^{34}S_{SO4}$ data for rainwater in the south–eastern part of the Pyrenees, in Spain (Otero et al., 2008) and in the eastern part of France (Brenot et al., 2007) lie between +2 and +7‰. Thus, contribution of sulfates from atmospheric inputs

could partly explain $\delta^{34}S_{SO4}$ values measured for groundwater (+1.3 to +10‰). However, recorded $\delta^{34}S_{SO4}$ values also agree with oxidation of sedimentary sulfide occurring in the Eocene infra-molassic sands formation (André, 2002). Sedimentary sulfides have not been analyzed on the basin yet but, according to the literature, the range expected for $\delta^{34}S_{SO4}$ values is between -50 and +10‰ (Krouse and Grinenko, 1991).

In Fig. 4, for similar $\delta^{34}S_{SO4}$ values (+1.3 to +6‰), the $\delta^{18}O_{SO4}$ values discriminate the sampling points: SIM-4 and SIM-9 ($\delta^{18}O_{SO4}$=+2 to +4‰) from the sampling points: EM-1, 8, 9 and 13 ($\delta^{18}O_{SO4}$=+11 to +16‰) and EMZM42 from the mineralized zone, suggesting that 2 end-members are prevailing (end-members 1 and 2). During sulfide mineral oxidation there is little or no isotopic fractionation of S isotopes (Fry et al., 1988; Toran and Harris, 1989), dissolved sulfates keep their original S isotopic composition, whereas the $\delta^{18}O_{SO4}$ of sulfates produced by sulfide oxidation is more difficult to estimate because both atmospheric and oxygen from water molecules may be involved in the oxidation process (Taylor and Wheeler, 1984).

Plotting groundwater sampled in a $\delta^{18}O_{SO4}$ *vs.* $\delta^{18}O_{H2O}$ diagram (Fig. 5a, for $\delta^{18}O_{H2O}$ values from Négrel and Petelet-Giraud, 2011) representing the experimental zone of SO_4 derived from sulphide oxidation defined by Van Stempvoort and Krouse (1994) and included in Clark and Fritz (1997), only composition of groundwater from SIM-4 and SIM-9 could be compatible with sulphide oxidation. Thus $\delta^{34}S_{SO4}$ and $\delta^{18}O_{SO4}$ values expected for end-member 1 ($\delta^{34}S_{SO4}$ =+0 - +5‰, $\delta^{18}O_{SO4}$=+0 - +8‰, Fig. 4) suggest that this end-member could represent the contribution of sulfates produced by sulfide oxidation. Whereas $\delta^{18}O_{SO4}$ values expected for end-member 2 ($\delta^{18}O_{SO4}$=+10 - +18‰, Fig. 4) are not compatible with the range expected for sulfates produced by sulfide oxidation (-10 to +10‰), thus other origins of dissolved sulfates should be invoked to explain the origin of end-member 2. EM-1, 8, 9, 13 and EMZM42 (corresponding to maximum contribution of end-member 2) display low sulfate concentrations (< 0.16 mmol. L^{-1}) that cannot been explained by bacterial reduction of dissolved sulfate as the range of $\delta^{34}S_{SO4}$ values (<+5‰) displayed by these samples is significantly lower than the range expected for bacterial reduction (Krouse and Grinenko, 1991; Van Stempvoort and Krouse, 1994). According to $\delta^{34}S_{SO4}$ and $\delta^{18}O_{SO4}$ signatures expected for sulfates from rainwater inputs ($\delta^{34}S_{SO4}$=+2-+7‰; $\delta^{18}O_{SO4}$ =+10-+17‰; Brenot et al., 2007; Otero et al., 2008), signatures expected

for end-member 2 ($\delta^{34}S_{SO4}$ =+0 - +5‰, $\delta^{18}O_{SO4}$=+10 - +18‰, Fig. 4) could potentially correspond to rainwater contribution. Thus, from a first order, end-members 1 and 2 (Fig. 4) may be attributed respectively to sulfates produced by sulfide oxidation and contribution of sulfates from rainwater.

4.3.2. Bacterial mediated isotopic fractionation of dissolved sulfates and evidence of groundwater flow.

Recorded $\delta^{34}S_{SO4}$ values higher than +25‰ (+25 to +39.8‰, Fig. 3) suggest that one process controlling dissolved sulfates in the Eocene aquifer system may be linked to consumption and isotopic fractionation of dissolved sulfates induced by bacterial reduction (Nriagu et al., 1991). A previous study by André et al. (2005) also documented $\delta^{34}S_{SO4}$ values attributed to bacterial mediated sulfate reduction. The positive trend observed between $\delta^{34}S_{SO4}$ and $\delta^{18}O_{SO4}$ values for groundwater SIM-2, 4, 9, OLZM1 from the mineralized zone and P-5 (Fig. 4) is not associated with a significant increase in sulfate concentrations (Fig. 3). Thus, mixing with sulfates from S-evaporite dissolution cannot be invoked to explain this trend.

Loss of sulfates, through bacterial reduction, can occur in groundwater as previously evidenced in most aquifers (summary in Yamanaka and Kumagai, 2006) and it is thus assumed that the available sulfate reservoir can be reduced without addition until all sulfates have been consumed. According to this processes, Rayleigh conditions prevail and the equation 1 (Fritz and Fontes, 1980) describing the variation in the $\delta^{34}S$values in a closed system with respect to SO_4 is valid, as applied by Yamanaka and Kumagai (2006):

$$\delta_r = \delta_i + \varepsilon * \ln f_{SO4} \qquad (1)$$

where δ_r and δ_i are the residual and initial δ values of the sulfates, ε is the enrichment factor and the f_{SO4} the residual fraction C_r/C_i of the dissolved sulfates, C_i is the sulfate concentration at the onset of sulfate reduction.

With regards to the anions, we assume that the salinity of the groundwater was derived entirely from evaporate dissolution, and that the anion composition was modified by sulfate reduction, thus the

Rayleigh distillation model can be used to evaluate the anion compositions. The f_{SO4} values are generally obtained from the initial and remaining SO_4 contents. As stated by Yamanaka and Kumagai (2006), we will use the SO_4/Cl ratio to calculate the f_{SO4}. The Cl in the aquifer is conservative as it is not controlled by any solid phase (Négrel et al., 2006) while SO_4 can be affected by bacterial reduction. In the equation 1, we use the corresponding end-member 1 values for the SO_4/Cl ratio and the $\delta^{34}S_{SO4}$ (Fig. 4, 5b). This led for the initial sulfate end-member values used in this study a SO_4/Cl ratio of 0.1 and 1.6 and $\delta^{34}S_{SO4}$ of +2‰ (samples such as SIM-4, considered as not affected by bacterial mediated isotopic fractionation).

Evaluation of the ε enrichment factor has been performed in numerous aquifers, using graphical extrapolation on a semi-logarithmic plot of f_{SO4} (residual fraction) versus δ values. Field studies have shown that ε values for an aquifer range from about -30‰ to -10‰ (summary in Yamanaka and Kumagai, 2006). In this study, we used an ε of -20‰ in equation 1, value that corresponds to the one adopted by Yamanaka and Kumagai (2006) for sulfate reduction calculation. The relationship between f_{SO4} and $\delta^{34}S_{SO4}$ of the groundwater and the results obtained by using the Rayleigh distillation model as theoretical lines using the ε values observed in the literature (-20‰), are illustrated in Figure 5b. The observed trend for the groundwater in Fig. 4 is compatible with these theoretical lines and strongly supports these ground waters showing increasing bacterial mediated isotopic fractionation.

4.4. Sources in dissolved strontium

At the whole area scale, excluding the samples from the mineralized zone, Sr concentrations show large variations in groundwater (from 1.8 µmol. L^{-1} in EM-103 to 42.4 µmol. L^{-1} in Ind-102) however not proportionally to TDS (correlation coefficient $R^2 = 0.32$) nor SO_4 contents ($R^2 = 0.51$; Figure 6). This reflects that part of the main source of salinity does not necessarily provide Sr to the groundwater and vice versa. However, adding the samples from the mineralized zone, the trend towards high values of both SO_4 and Sr defined by EM-5, 7, SIM-8 and Ind-102, is further confirmed with a very good

linear correlation between SO_4 and Sr (R^2=0.95). This reflects a common origin of both SO_4 and Sr in the mineralized zone.

Strontium-isotope ratios vary in nature because one of the strontium isotopes (^{87}Sr) is formed by the radioactive decay of the naturally occurring element rubidium (^{87}Rb). The $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios are mainly used as tracers of water-rock interaction (Blum et al., 1994; Négrel et al., 2001). The primary sources of Sr in groundwater are atmospheric input, dissolution of Sr-bearing minerals and anthopogenic input (Négrel et al., 2004; Négrel and Petelet-Giraud, 2005). Large variations are observed in the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios, from 0.70760 (Ind-102) to 0.71185 (SIM-4). The lowest $^{87}Sr/^{86}Sr$ values agree with the weathering of carbonates and evaporites as these sedimentary rocks are recording the seawater signal at time of deposition (Peterman et al., 1970; Burke et al., 1982) and their weathering releases the same signal in water (Kloppmann et al., 2001; Négrel and Petelet-Giraud, 2005). Contrary to this, the highest $^{87}Sr/^{86}Sr$ values refer to the weathering of silicate such as granite that deliver to water $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios higher than 0.710 (Bullen et al., 1997; Petelet et al., 2003, Négrel et al., 2001; Négrel, 2006).

The $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio in water reflects the different Sr sources (water-rock interaction, atmospheric and pollution) and the Sr isotopic signature can provide constraints on the mixing from these sources (Négrel and Petelet-Giraud, 2005). By plotting the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio versus the reciprocal Sr concentration (Fig. 7), groundwater samples are globally plotting in a triangle, implying, at least, a three-end-member relationship (Faure, 1986). The three Sr isotope end-members involved display (1) a low $^{87}Sr/^{86}Sr$ signature and high Sr concentration; (2) an intermediate $^{87}Sr/^{86}Sr$ signature and low Sr concentration and (3) a high $^{87}Sr/^{86}Sr$ signature and middle Sr concentration. Theoretical mixing lines between these 3 end-members can be calculated by considering two-component mixtures. The isotope systematic of such mixing has been described in detail by Faure (1986) and can be expressed as follows:

$$^{87}Sr/^{86}Sr_m \times [Sr]_m = \alpha\,(^{87}Sr/^{86}Sr_1 \times [Sr]_1) + (1-\alpha)\,(^{87}Sr/^{86}Sr_2 \times [Sr]_2) \quad (2)$$

where $^{87}Sr/^{86}Sr_m$ is the measured isotopic ratio in the mixture, $^{87}Sr/^{86}Sr_1$, $^{87}Sr/^{86}Sr_2$ represent the isotopic ratios of the first and second end-members, respectively. $[Sr]_m$, $[Sr]_1$, $[Sr]_2$ are the Sr content of the mixture, and of the first and second end-members, respectively. The mixing parameter α

derived from equation (1) is represented by $Sr_1/(Sr_1+Sr_2)$ and 1 - α by $Sr_2/(Sr_1+Sr_2)$; α represents the proportions of the two components in the mixture ($0 < \alpha < 1$).

The characteristics of end-member A are $^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.70725 and Sr = 60 µmol. L^{-1}, the signatures expected for end-member B are $^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.70900 and Sr = 1.4 µmol L^{-1} and characteristics of end-member C are $^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.71500 and Sr = 6 µmol. L^{-1}. The high Sr concentration (Sr = 60 µmol. L^{-1}) expected for end-member A could correspond to Sr-evaporite dissolution as water that has interacted with evaporites generally displays high Sr concentrations (up to 350 µmol L^{-1}, Kloppmann et al., 2001). Furthermore, Sr isotope ratios in evaporite (as well as carbonate) are reflecting seawater Sr isotopic composition at the time of deposition (Peterman et al., 1970). Marine evaporites from the Eocene sulfate minerals (gypsum, celestite and thenardite) given by Palmer et al. (2004) from Cenozoic evaporites located in Anatolia (Turkey) display a mean $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of 0.70727 (± 6.10^{-4} 2σ, n = 16). This ratio also agrees with the seawater value given for the Eocene period by Burke et al. (1982). Thus $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio expected for sedimentary rocks of Eocene age is globally around 0.707, value which is closed to the Sr isotopic composition calculated for end-member A. Thus end-member A should correspond to Sr released by the weathering of evaporite formations of Eocene age. Scarce data exists for the Sr isotopes in bedrocks from the Eocene in the Aquitaine basin but data provided in this study for the gypsum and limestones of the evaporitic playa of the Sainte-Sabine basin yield a $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio slightly higher than the Eocene seawater (0.70829 ± 0.00032), this is due to the age of deposition (late Eocene-oligocene). However, the comparison of the two lowest values in the bedrock (0.70786) and in the groundwater (0.70760) plead in favor of the evaporate dissolution origin for this end-member.

The dual increase of Sr isotopic composition and Ca/Sr ratio from end-member A (respectively 0.707 and 30) to end-member B (respectively 0.709 and 1300) suggest that end-member B could correspond to the weathering of carbonate (Gaillardet et al. (1999) assigned an average Ca/Sr molar ratios to carbonate end-member). However, the Sr concentration (1.4 µmol. L^{-1}) expected for this end-member is low and the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio assigned to this end-member (0.709) is clearly higher than that of Eocene carbonate (expected $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of around 0.7072 according to Burke et al., 1982 and the mean

value from this study or around 0.70829 ± 0.00032). Thus, this end-member cannot represent Eocene carbonate weathering, since on the studied area carbonates rocks cannot reached high $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio observed for end-member B. Atmospheric contribution of Sr via rainwater inputs, is another hypothesis to explain $^{87}Sr/^{86}Sr$ value expected for end-member B (0.70900). This hypothesis agrees with the $^{87}Sr/^{86}Sr$ values measured locally for rainwater (0.70920-0.71314 for the Massif Central - Négrel and Roy, 1998- and 0.71025-0.71076 for Dax -Négrel et al., 2007b) but Sr concentrations measured in rainwater (between 0.004 and 0.131 µmol. $L^{-1}$for the Massif Central (Négrel and Roy, 1998) and between 0.08 and 0.22 µmol. $L^{-1}$for Dax, in the south-western part of the Adour-Garonne district (Négrel et al., 2007b) are quite low when compared to Sr concentrations assigned to end-member B (1.4 µmol. L^{-1}). Thus, even considering a high water loss by evapo-transpiration (50%), the concentrations observed in groundwater and expected for end-member B (Sr = 1.4 µmol. L^{-1}) are still much higher compared to rainwater (<0.1 µmol. L^{-1}). Furthermore, the samples that characterize end-member B (EM-103 and OLZM-1, and also EM-1) are not located in the expected recharge area of the aquifer but in the vicinity of the Gironde estuary, which is not compatible with a major contribution of rainwater inputs. Another hypothesis that may be considered to explain the composition of end-member B could be the impact of seawater intrusion, but Ca/Sr ratios of EM-1 and EM-103 refer to carbonate weathering (700 and 1000, respectively, Négrel et al., 2007a) and do not plead in favor of a relict of seawater or to direct seawater intrusion yielding a $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio close to that observed for the past 8 Ma (0.7089 – 0.7092; Hodell et al., 1990). Otherwise, this end-member may represent the contribution of water coming from Oligocene and/or Miocene aquifers, situated above Eocene aquifers (Eocene infra-molassic sands, late, middle and early Eocene) in the Aquitaine basin (northern part of the Adour-Garonne district). This last hypothesis prevails because Sr isotopic composition of Oligocene carbonate ($^{87}Sr/^{86}Sr$ ~ 0.7081-0.7082, Hodell et al., 1990) and Miocene carbonate ($^{87}Sr/^{86}Sr$ ~ 0.7089 – 0.7091; DePaolo, 1986) and Sr concentrations of the Miocene aquifer (1.1 µmol. L^{-1} lower value and 3.6 µmol. L^{-1} mean value measured for Miocene aquifer of the Aquitaine basin; Mauroux, 1999) are compatible with expected signatures of end-member B. Thus end-member B could represent the leakage effect leading to the alimentation of Eocene aquifers by overlaying Oligocene and/or Miocene aquifers. This could be due to the overexploitation of the Eocene aquifers (Eocene infra-

molassic sands, late, middle and early Eocene) in the Aquitaine basin, or to a natural leakage from Oligocene aquifer as evidence by Cabaret (2011).

Radiogenic value ($^{87}Sr/^{86}Sr = 0.715$) defined for end-member C could correspond to the contribution of Sr from the weathering of silicate rocks. Highest $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios observed in the southern part of the basin, near the Pyrenees and in the eastern part, on the edge of the Massif Central, where silicate rocks are present (Burg et al., 1984; Zwart, 1986) are likely to support this hypothesis. Part of the Sr mass-balance in a crystalline environment should be controlled by Sr supplied by chemical weathering of Sr-bearing phases from the host rock, either primary phases or their alteration products, e.g. epidote and clay minerals (Franklyn et al., 1991). Among the minerals typically found in granite, those that most commonly influence the Sr isotopic budget in waters are apatite, plagioclase, K-feldspar, biotite and muscovite (Négrel, 2006) and the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of water draining crystalline environments (granites, gneisses, etc.) generally fall in the interval 0.712 – 0.718 (Blum et al., 1994; Bullen et al., 1997; Aubert et al., 2001; Oliva et al., 2003; Petelet-Giraud et al., 2003). Furthermore, Sr isotopic signatures measured for local granitic rocks of the Pyrenees lie between 0.71801 and 0.72711 (Cocherie, 1984). All these arguments support the fact that the high $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio ($^{87}Sr/^{86}Sr = 0.715$) and middle concentration (Sr = 6 µmol. L^{-1}) assigned to end-member C should correspond to Sr released in groundwater by silicate weathering.

As a first approach, the mixing proportion α can be calculated according to equation 2 for each sample on the mixing trend as well as for those lying within the triangle. Along the mixing line between the end-members A and B, the proportion of end-member B is around 70% in sample EM-103 and OLZM1, 60% in sample EM-1 and 35% in sample EM-13. Along the mixing line between the end-members B and C, the proportion of end-member B is around 80% in sample SIM-4. Along the mixing line between the end-members A and C, the proportions of end-member A is around 50% in sample EM-7, 40% in sample SIM-8, and reaches 20% in sample EM-9. The contribution of end-member A for sampling point ISM-JUR-101 is apparently less than 5%. It is worth noting that most of the samples from the mineralized zone plot very close to the evaporate end-member, confirming the main role of evaporate dissolution. Sample OLZM-1, originating from the Oligocene aquifer overlying the Eocene ones in the mineralized zone, presents a higher $^{87}Sr/^{86}Sr$ together with a lower Sr content

and has a similar signature as EM-103. This further confirms the hypothesis of a leakage from the Oligocene aquifer towards the Eocene.

4.5. Tracing lithological control and interconnection between ground waters through multi-isotope application

4.5.1. How isotopes reflect lithological control

Groundwater geochemistry is controlled by evaporites, including sulfates (mainly anhydrite and gypsum) and halite. Most probably anhydrite, gypsum and halite are dissolved simultaneously, since all the samples display high sulfate concentrations together with high Cl concentrations (Fig. 2). According to Cl and SO_4 concentrations, three domains strongly affected by evaporite dissolution can be distinguished in the Adour-Garonne district. The first domain (Fig. 1) is located south-east, where TDS attained values higher than 2500 mg. L^{-1}; the second and third domains (Fig. 1), with TDS values higher than 1000 mg. L^{-1}, are located respectively south-west and north-west. The identification of these domains is also supported by the spatial distribution of evaporite layers and salts domes that have been described in detail by Serrano et al. (2006). Thus, spatial differences of evaporite occurrences in the district are partly responsible for the spatial variability of groundwater geochemistry within an aquifer. For the IMS aquifer, strong differences in groundwater geochemistry between the sampling points situated in the central part of the aquifer of where evaporites are less abundant or absent (Serrano et al., 2006) are poorly affected by evaporite dissolution (SIM-2 to 3, SIM-9 to 12, SIM-14 to 15, Fig. 2a,b) and the sampling points SIM-1, SIM-6 to 8, SIM-13 (Fig. 2) situated in the domain with larger contribution from evaporite end-member as evidenced by the high concentration in dissolved sulfates, chloride and Sr. Evaporite dissolution also strongly differentiates undefined 102 and ES-4 of the late Eocene aquifer from the rest of these aquifers. For the Paleocene aquifer, only P-1 and P-4, located in the south-west domain (Fig. 1), are affected by evaporite dissolution. For the middle Eocene aquifer, EM-4, EM-5 and EM-7, located in the north-west domain (Fig. 1), high sulfates, chloride and high Sr contribution from Sr-evaporite end-member calculated

previously (up to 50% for EM-7), also support evaporite dissolution differentiating this part of the aquifer from the rest of the aquifer. This is also supported by all samples from the mineralized zone.

In addition to evaporite control, other lithologies play an important role in the district as stated above. This is more clearly highlighted when plotting $\delta^{34}S_{SO4}$ values against the $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio in Fig. 6, showing that Sr and sulfate isotopic compositions identify other lithological sources of dissolved elements. SIM-4, 9 and 12, display low sulfate concentrations (< 0.4 mmol. L^{-1}), low $\delta^{34}S_{SO4}$ (+1.3 to +6.0‰) and $\delta^{18}O_{SO4}$ (+2.6 to +4.0‰) values associated with radiogenic $^{87}Sr/^{86}Sr$ values (0.70993 to 0.71185). This testifies that evaporite dissolution does not control the geochemical signature of these points. Sources of dissolved sulfates have been previously attributed to sedimentary sulfide oxidation, whereas Sr has been shown to come from chemical weathering of the silicate phase. These interpretations are compatible with the geological setting of these sampling points, located respectively in the eastern part on the edge of the Massif Central and near the Pyrenees, where silicate rocks are present and evaporite rocks absent. Thus, the sulfate isotopic signal of sedimentary sulfide oxidation, present in the stratigraphic sequence (Serrano et al., 2006, André et al., 2002), is not hidden by evaporite dissolution. As sedimentary sulfide oxidation does not provide Sr to groundwater, sources of dissolved sulfates and Sr to groundwater appear to be disconnected. SIM-15 also displays low S-isotopic signature (-2.7‰), which suggests the oxidation of sedimentary sulfide, but this sampling point has a much lower $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio (0.70906) when compared with SIM-4, SIM-9 and SIM-12. The sources in dissolved sulfates are probably not different between these sampling points, whereas the sources in dissolved Sr are different. Contrary to SIM-4, 9, 12 and 15 should integrate Sr from carbonate dissolution. SIM-1, 6 and 7 display higher $^{87}Sr/^{86}Sr$ values ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.70984-0.71145) than expected for Sr from Eocene evaporite dissolution (≈ 0.70727, Palmer et al., 2004), suggesting that these samples should integrate another lithological source of dissolved Sr.

For similar $\delta^{34}S_{SO4}$ values, EM-1, 8, 9, 13 and EMZM42 present lower Sr isotopic composition (0.70813 to 0.70894) and higher $\delta^{18}O_{SO4}$ values than the sampling points: SIM-4, 9 and 12 (Fig. 8). The Sr isotopic signature of EM-1, 8, 9, 13 and EMZM42 has been evidenced as strongly controlled by an end-member with a $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio of 0.70900 (end-member B, Fig7.) corresponding most probably to the input of groundwater from Oligocene-Miocene aquifer. As the dissolved S-isotopic

signature of dissolved sulfates for these sampling points ($\delta^{34}S_{SO4}$ =+2-+4‰) does not correspond to the S-isotopic signature expected for Miocene carbonates ($\delta^{34}S_{SO4}$ =+17-+22‰; Claypool et al., 1980), there is a disconnection between Sr and sulfate sources. Sr geochemistry is controlled by the connection of the Eocene aquifer with the Oligocene-Miocene aquifer, whereas sulfate geochemistry is probably controlled only by atmospheric inputs.

4.5.2. Evidence of interconnections between groundwater

In addition to lithological control, interconnections between layers in the Eocene sand multi-layer aquifer are also likely to be responsible of the observed spatial variability of groundwater geochemistry within aquifers. The Sr isotopic compositions alone succeeded in identifying the contribution of groundwater from the Oligocene (and Miocene) aquifers to the alimentation of the Eocene aquifer, probably due to a leakage effect induced by the overexploitation of the aquifer in the northern part of the basin, or even through natural leakage as evidenced by Cabaret (2011). However, identifying the interconnections between groundwater layers with only sulfate isotopic composition remains a tricky question because of observed bacterial mediated isotopic fractionation of dissolved sulfates. This process alters significantly the initial isotopic signal of the source material and masks the potential mixing of groundwater layers. Thus in this context, sulfate and Sr isotopic compositions have been combined to further constrain interconnections between layers of the Eocene sand multi-layer aquifer.

Combined Sr and sulfate isotopic compositions support the absence of connections between aquifer layers. Ind-102 is strongly controlled by evaporite dissolution, in spite of the uncertainty of the location of the liner in the borehole, whereas SIM-2 in the IMS aquifer, located in the spatial neighborhood of Ind-102, has been demonstrated not to interact with evaporite rocks. For all the sampling points of the IMS aquifer located in the central part of the district, the contribution of evaporite dissolution is negligible, thus in this area the IMS aquifer seems to be disconnected from the early Eocene aquifer that can be characterized by Undefined-102. According to Figures 3-5, samples of the early, middle and late Eocene aquifer are not affected by sulfate bacterial reduction, except for

EM-2 and EM-3, which display low sulfate concentrations (<0.2 mmol. L^{-1}) for high $\delta^{34}S_{SO4}$ values (>11‰). According to the sulfate and Sr isotopic compositions (Fig. 8), the origin of the dissolved element for the early, middle and late Eocene aquifer (except the sampling point ES-4, located in the southern part of the district) appears to be controlled only by evaporite dissolution and groundwater supplied by the Oligocene-Miocene aquifer. However, since in the northern part of the district these three aquifers display similar geochemical signatures in Sr and sulfate isotopic composition, these tracers are inconclusive to describe potential aquifer interconnections. In Figure 3, SIM-9, 12 and 15 from the IMS aquifer seem to be controlled by the end-member B ($^{87}Sr/^{86}Sr$ = 0.70900; Sr = 1.4 µmol.L^{-1}), corresponding to the alimentation of the Eocene aquifers by Oligocene-Miocene aquifer. These 3 sampling points are only slightly affected by sulfate bacterial reduction, and thus the original isotopic signature of the sulfate source should be preserved. A first hypothesis is to suppose that the geochemical signature of the Eocene aquifer (early, middle and late) defined in the northern part of the district is representative of the whole aquifer (mixing of two end-members: evaporite dissolution and groundwater inputs from the Oligocene-Miocene aquifer) and that the signature at Undefined-102 corresponds to a particular geological setting in a restricted area leading to much higher evaporite dissolution than the rest of the aquifer. Thus, the geochemical signature of the IMS aquifer would be explained by a mixing of sulfates coming from evaporite dissolution and sulfates dissolved in the Oligocene-Miocene aquifer. Another hypothesis would be to consider a supplementary source in dissolved elements present in the IMS aquifer that have not yet been characterized. This source could provide Sr with $^{87}Sr/^{86}Sr$ values around 0.70900. However, according to the knowledge of the stratigraphic sequence, there is no mineral present in the rock matrix that would enable such an isotopic signature to be reached.

5. Conclusions

In this study, Sr and sulfate isotopic compositions lead to the clear identification of the source in dissolved elements in groundwater from a large sedimentary aquifer, identified as being of primary importance and/or at risk in the Adour-Garonne district (south western France), covering 1/5th of the

land surface of France. In addition to its large extension, this multi-layer aquifer, is remarkable for its high variation in thickness, from several tens of meters to a hundred meters and its diversity in lithology. Three main sources of dissolved elements have been identified: evaporite dissolution, weathering of silicate minerals and contribution from Oligocene-Miocene carbonates.

Sulfate sources are the following: evaporite dissolution, rainwater contribution and oxidation of sedimentary sulfides. On the basis of sulfate contents and isotopes signature, the origin of sulfates in groundwater is from evaporite dissolution with bacterial mediated isotopic fractionation of sulfates that alters significantly the initial sulfate isotopic signal of the source material. This bacterial effect has been evidenced in detail and its intensity ranging from weak impact to highly fractionation. Nevertheless, sulfate isotopic composition provides substantial information, supporting evidence of groundwater flow for the IMS aquifer. Strong control of evaporite dissolution (both gypse and halite) was evidenced in three domains in the Adour-Garonne district.

Weathering of silicate rocks and carbonate rocks has also been demonstrated to be partly responsible of the spatial variability of groundwater geochemistry within an aquifer. Finally, interconnections between groundwater layers in the Eocene sand multi-layer aquifer have been discussed in the light of combined sulfate and strontium isotopic compositions. This approach supports the hypothesis that the IMS aquifer integrates groundwater interacting with Oligocene-Miocene carbonates, most probably via interconnections with the Eocene aquifer. The Sr and sulfate isotopic signatures of the different layers in the Eocene aquifer (early, middle and late) are similar, thus it was not possible with these tracers to reach a decision on the possible interconnections of the aquifer layers.

Acknowledgements. This work was funded by the BRGM Research Division and by the Agence de l'eau Adour-Garonne (project CARISMEAU). Chemical and isotopic analyses were performed in the Geochemistry Laboratory of the BRGM, France. The work benefited from the collaboration of M. Bourgeois, C. Flehoc, C. Guerrot, (BRGM Mass-Spectrometer team), who provided the isotopic analyses. The authors thank the BRGM Translation Service for editing the English.

References

AMC (2002). Analytical Methods Committee. Technical brief No. 10. Fitting a linear functional relationship to data with error on both variables (Royal Society of Chemistry).

André L. (2002). Contribution de la géochimie à la connaissance des écoulements souterrains profonds. Application à l'aquifère des Sables Infra-Molassiques du Bassin aquitain, Thèse, Université de Bordeaux 3. 230pp.

André L., Franceschi M., Pouchan P., Atteia O. (2002). Origine et évolution du soufre au sein de l'aquifère des Sables infra-molassiques du Bassin aquitain. C. R. Geoscience 334, 749–756.

André L., Franceschi M., Pouchan P., Atteia O. (2005). Using geochemical data and modelling to enhance the understanding of groundwater flow in a regional deep aquifer, Aquitaine Basin, south-west of France. Journal of Hydrology 305, 40-62.

Aubert D., Stille P., Probst A. (2001). REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. Geochimica et Cosmochimica Acta 65, 387-406.

Berner Z. A., Stüben D., Leosson M. A. and Klinge H. (2002). S- and O-isotopic character of dissolved sulphate in the cover rock aquifers of a Zechstein salt dome. Applied Geochemistry 17, 1515-1528.

Blum J.D., Erel Y., and Brown K. (1994). 87Sr/86Sr ratios of Sierra Nevada stream waters: Implications for relative mineral weathering rates. Geochimica et Cosmochimica Acta 58, 5019-5025.

Brenot A., Carignan J., France-Lanord C., Benoît M. (2007). Geological and land use controls on $\delta^{34}S$ and $\delta^{18}O$ of river dissolved sulfates: the Moselle river basin, France. Chemical Geology 244, 25-41.

Brenot A., Baran N., Petelet Giraud E., Négrel P. (2008) Interaction between different water bodies in a small catchment in the Paris basin (Brévilles, France): Tracing of multiple Sr sources through Sr isotopes coupled with Mg/Sr and Ca/Sr ratios. Applied Geochemistry 23, 58-75.

Bullen T, White A, Blum A, Harden J, Schulz M. (1997). Chemical weathering of a soil chronosequence on granitoid alluvium: II. Mineralogic and isotopic constraints on the behaviour of strontium. Geochimica Cosmochimica Acta 61, 291-306.

Burg, A., Leyreloup J., Marchand J., Matte P. (1984). Inverted metamorphic zonation and large scale thrusting in the Variscan Belt: an example in the French Massif Central. In: D.H.W. Hutton and D.J. Sanderson, Editors, Variscan Tectonics of the North Atlantic Region. Geol. Soc. London, Spec. Publ. 14, 47–61.

Burke W.H., Denison R.E., Hetherington E.A., Koepnick R.B., Nelson N.F., Otto, J.B. (1982). Variation of seawater $^{87}Sr/^{86}Sr$ throughout Phanerozoic time. Geology 10, 516–519.

Cabaret O. (2011). Quantification du rôle des aquitards dans la gestion de l'exploitation de l'exploitation de l'aquifere multicouches nord -aquitain : caractérisations physiques et approches numeriques. PhD thesis, University of Bordeaux.

Clark I.D., Fritz P. (1997). Groundwater Quality in Environmental Isotopes in Hydrology. CRC Press/Lewis Publishers, 328 p.

Claypool G.E., Holser W.T., Kaplan I.R., Sakai H. and Zak I. (1980). The age curve of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfates and their mutual interpretation. Chemical Geology 28, 199-260.

Cocherie A. (1984). Interaction manteau-croûte : son rôle dans la génèse d'associations plutoniques calco-alcalines, contraintes géochimiques (éléments traces et isotopes du strontium et de l'oxygène). Thèse Doct. Etat Univ. Rennes I. 246 p.

De Caritat P., Kirste D., Carr G., McCulloch M. (2005). Groundwater in the Broken Hill region, Australia: recognising interaction with bedrock and mineralisation using S, Sr and Pb isotopes. Applied Geochemistry 20, 767–787.

DePaolo D.J. (1986). Detailed record of the Neogene Sr isotopic evolution of seawater from DSDP site 590B. Geology 16, 103–106.

Dogramaci S.S., Herczeg A.L., Schiff S.L. and Bone Y. (2001). Controls on $\delta^{34}S$ and $\delta^{18}O$ of dissolved sulfates in aquifers of the Murray Basin, Australia and their use as indicators of flow processes. Applied Geochemistry 16, 475-488.

Einsiedl F., Mayer B. (2005). Sources and processes affecting sulfates in a karstic groundwater system of the Franconian Alb, Southern Germany. Environ. Sci. Technol. 39, 7118-7125.

Faure G. (1986). Principles of Isotope Geology. John Wiley and Sons. 589 p.

Franklyn M.T, McNutt R.H, Kamineni D.C, Gascoyne M, Frape S.K. (1991). Groundwater $^{87}Sr/^{86}Sr$ values in the Eye-Dashwa Lakes pluton, Canada: Evidence for plagioclase-water reaction. Chemical Geology 86, 111-122.

Fritz P., Fontes J. (1980). Introduction. In: P. Fritz and J.Ch; Fontes (Editors), Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol. 1. Elsevier, Amsterdam: 1-19.

Fry B., Ruf W., Gest H. and Hayes J.M. (1988). Sulfur isotope effects associated with oxidation of sulfide by O2 in aqueous solution. Chemical Geology 73, 205-210.

Gaillardet J., Dupre B., Allegre C.J. (1997). Chemical and physical denudation in the Amazon river basin.- Chemical Geology 142, 141-173.

Gaillardet J., Dupré B., Louvat P., Allègre C.J. (1999). Global silicate weathering and CO2 consumption rates deduced from the chemistry of large rivers. Chemical Geology 159, 3-30.

Hodell D.A., Mead G.A., Mueller P.A. (1990). Variation in the strontium isotopic composition of seawater (8 Ma to present): Implications for chemical weathering rates and dissolved fluxes to the oceans. Chemical Geology 80, 291-307.

Horwitz E.P., Chiarizia R., Dietz M.L. (1992). A novel strontium-selective extraction chromatographic resin. Solvent Extraction Ion Exchange 10, 313-336.

Kloppmann W., Négrel Ph., Casanova J., Klinge H., Schelkes K., Guerrot C. (2001). Halite dissolution derived brines in the vicinity of a Permian salt dome (N German Basin). Evidence from boron, strontium, oxygen and hydrogen isotopes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65, 4087-4101.

Kloppmann, W., Bromblet, P., Vallet, J.M., Vergès-Belmin, V., Rolland, O., Guerrot, C., Gosselin C. 2011. Building materials as intrinsic sources of sulphate: A hidden face of salt weathering of historical monuments investigated through multi-isotope tracing (B, O, S). Science of The Total Environment, 409, 1658-1669.

Krouse H. R. and Grinenko V.A. (1991) Stables Isotopes. Natural and Anthrophogenic Sulphur in the Environment. SCOPE 43, Wiley, Chichester, U.K., 440 p.

Land M., Ingri J., Andersson P.S., Ohlander B. (2000). Ba/Sr, Ca/Sr and $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios in soil water and groundwater: implications for relative contributions to stream water discharge. Applied Geochemistry 15, 311–325.

Lee E. S. and Krothe N. C. (2003). Delineating the karstic flow system in the upper Lost River drainage basin, south central Indiana: using sulphate and $\delta^{34}S_{SO4}$ as tracers. Applied Geochemistry 18, 145-153.

Malcuit, E., Négrel, Ph., Petelet-Giraud E., Atteia, O., Franceschi, M., Dupuy, A., Larroque, F., Schmidt, S., MARCHET, P. 2010. Geochemical, multi-isotopic and hydrogeological characterization of the mineralized groundwaters of the Entre-Deux-Mers area, Gironde (South-West France). XXXVIII IAH Congress: Groundwater quality sustainability, Krakow, Sept 2010.

Mauroux B. (1999).Gestion des eaux souterraines en Aquitaine - Année 3 - Réseaux de surveillance des niveaux de la qualité et des prélèvements - Contribution à la mise en place des réseaux de surveillance de la piézométrie et de la qualité en Aquitaine. Rapport BRGM RP-40726-FR, 78 p.

Morabito, J.S. (1999). Le bassin évaporitique de Saint-Sabine (Dordogne) : un exemple typique de playa continentale. Géologie de la France, n°3, 1999, 71-90.

Négrel Ph. (2006). Water-granite interaction: clues from strontium, neodymium and rare earth elements in saprolite, sediments, soils, surface and mineralized waters. Applied geochemistry 21, 1432-1454.

Négrel Ph., Roy S. (1998). Chemistry of rainwater in the Massif Central (France): a strontium isotope and major element study. Applied Geochemistry 13, 941-952.

Négrel Ph., Petelet-Giraud, E. (2005). Strontium isotope as tracers of groundwater-induced floods: the Somme case study (France). Journal of Hydrology 305, 99-119.

Négrel Ph., Allègre C.J., Dupré B., Lewin E. (1993). Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water: The Congo basin case. Earth and Planetary Science Letters 120, 59-76.

Négrel Ph., Casanova J., Aranyossy J.F. (2001). Strontium isotope systematics used to decipher the origin of groundwaters sampled from granitoids: the Vienne case (France). Chemical Geology 177, 287-308.

Négrel Ph., Petelet-Giraud E., Widory D. (2004). Strontium isotope geochemistry of alluvial groundwater: a tracer for groundwater resources characterisation. Hydrology and Earth System Sciences, 8, 959-972.

Négrel Ph., Colin A., Petelet-Giraud, E., Brenot A., Millot R., Roy S. (2006). CARISMEAU : Caractérisation isotopique et géochimique des masses d'eau dans le bassin Adour Garonne : interconnections et hétérogénéités. Rapport de phase 1. Rapport BRGM/RP-55069-FR. 128 p., 62 ill. Available at http://www.brgm.fr/publication/rapportpublic.jsp.

Négrel Ph., Petelet-Giraud E., Brenot A., Millot R., Roy S., Dutartre P., Fournier I. (2007a). Multi isotopic and geochemical constraints of interconnection and heterogeneities of water bodies in the Adour-Garonne district (SW France) – The CARISMEAU research project. International symposium on advances in isotope hydrology and its role in sustainable water resources management (IHS–2007); 21 – 25 May 2007 Vienna, Austria. IAEA-CN-151.

Négrel Ph., Guerrot C., Millot R. (2007b). Chemical and strontium isotope characterization of rainwater in France : influence of sources and hydrogeochemical implications. Isotopes in Environmental and Health Studies 43, 179-196.

Négrel, Ph., Millot, R., Guerrot, C., Petelet-Giraud E., Brenot, A., Malcuit, E. 2012. Heterogeneities and interconnections in groundwater: coupled B, Li and stable isotope variations in a large aquifer system (Eocene sand aquifer, France). Chemical Geology, doi:10.1016/j.chemgeo.2011.12.022.

Négrel, Ph., Petelet-Giraud, E. 2011. Isotopes in groundwater: indicators of climate changes. Trends in Analytical Chemistry, 30, 1279-1290.

Nriagu J.O., Rees C.E., Mekhtiyeva V.L., Yu Lein A., Fritz P., Drimmie R.J., Pankina R.G., Robinson R.W., Krouse H.R. (1991).- Hydrosphère –Ground water. In: Krouse, H.R, Grinenko V.A. (Eds.), Stables Isotopes: Natural and Anthropogenic Sulphur in the environment. SCOPE 43. Wiley, Chichester: 229-242.

Oliva P., Viers J., Dupré B. (2003). Chemical weathering in granitic environments. Chemical Geology 202, 225-256.

Otero N., Soler A. (2002). Sulphur isotopes as tracers of the influence of potash mining in groundwater salinisation in the Llobregat Basin (NE Spain). Water Research 36, 3989–4000.

Otero N., Soler A., Canals A. (2008). Controls of $\delta^{34}S$ and $\delta^{18}O$ in dissolved sulphate: learning from a detailed survey in the Llobregat River (Spain). Applied Geochemistry (in press). doi: 10.1016/j.apgeochem.2007.11.009

Palmer M.R., Helvaci C., Fallick A.E. (2004). Sulphur, sulphate oxygen and strontium isotope composition of Cenozoic Turkish evaporites. Chemical Geology, 209, 341-356.

Petelet-Giraud, E., Négrel Ph., Casanova J. (2003). Variability of $^{87}Sr/^{86}Sr$ in water draining granite revealed after a double correction for atmospheric and anthropogenic inputs. Hydrological Sciences Journal 48, 729-742.

Peterman, Z.E., Hedge, C.E. and Tourtelot, H.A., 1970. Isotopic composition of strontium in seawater throughout Phanerozoic time. Geochimica et Cosmochimica Acta 34, 105–120.

Pin C., Bassin C. (1992). Evaluation of a strontium-specific extraction chromatographic method for isotopic analysis in geological materials. Analytica Chimica Acta 269, 249-255.

Plaud M., Pouchan P. (2006) – Bassin aquitain – In Roux J.C. (Eds), Aquifères & eaux souterraines de la France. BRGM Editions. 429-479.

Serrano O., Delmas J., Hanot F., Vially R., Herbin J.P., Houel P., Tourlière B. (2006). -Le Bassin d'Aquitaine : valorisation des données sismiques, cartographie structurale et potentiel pétrolier. Ed. BRGM, 245 p., 142 fig., 17 tabl., 17 ann.

Taylor B.E., Wheeler M. C. (1984). Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite. Geochimica et Cosmochimica Acta 48, 2669-2678.

Toran L., Harris R. F. (1989). Interpretation of sulfur and oxygen isotopes in biological and abiological sulfide oxidation. Geochimica et Cosmochimica Acta 53, 2341-2348.

Van Stempvoort, D.R., Krouse, H.R. (1994). Controls of $\delta^{18}O$ in sulphate. In: Alpers, C.N., Blowes, D.W. (Eds.), Environmental Geochemistry of Sulphide Oxidation. Am. Chem. Soc. Symp. Series, 550, pp. 446–480.

Yamanaka M., Kumagai Y. (2006). Sulfur isotope constraint on the provenance of salinity in a confined aquifer system of the southwestern Nobi Plain, central Japan. Journal of Hydrology 325, 35-55.

Zwart H.J. (1986). The Variscan geology of the Pyrenees. Tectonophysics 129, 9-17.

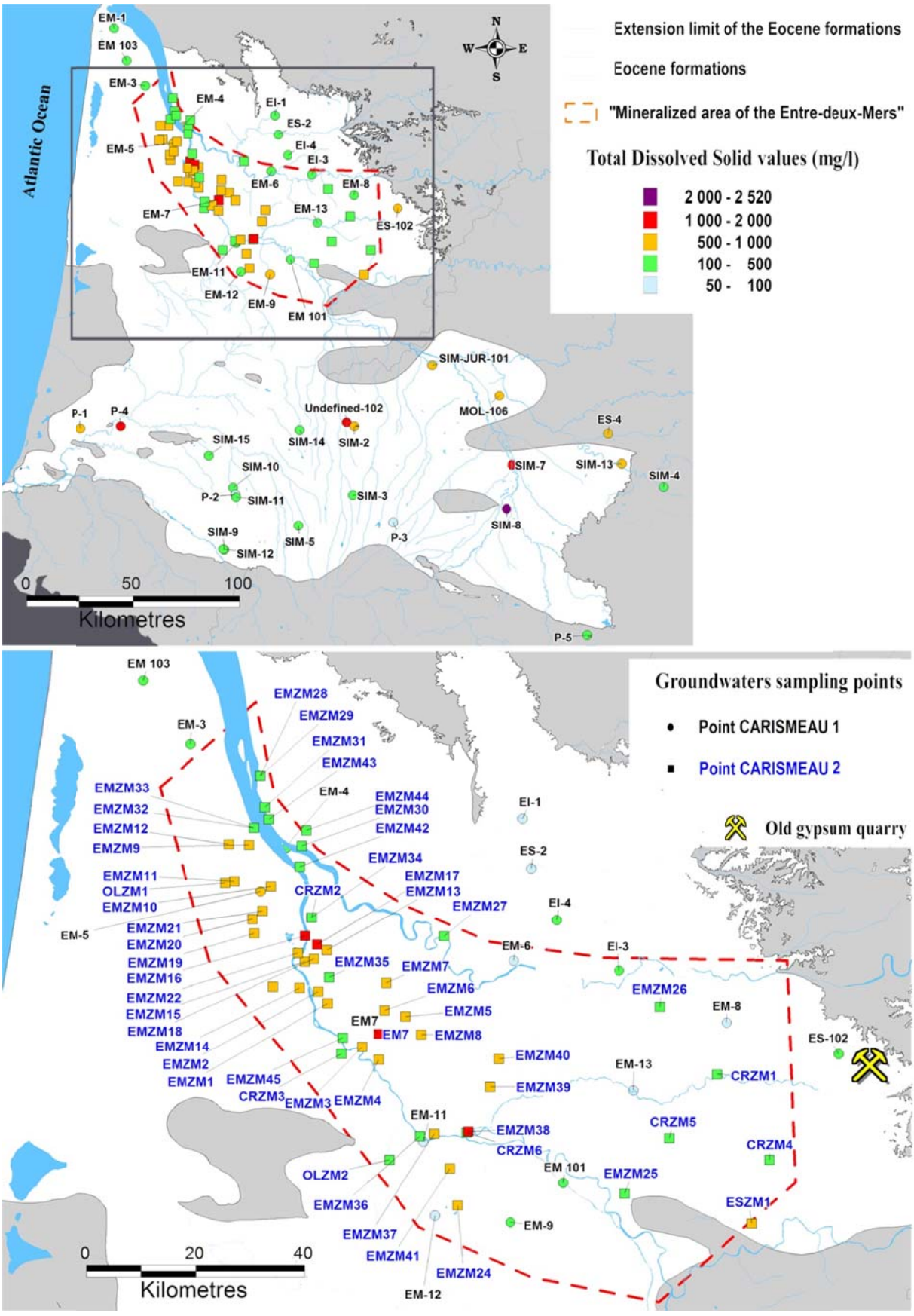


Figure 1: Location of the sampling points and electrical conductivities. Location map of the sampling points in the "mineralized zone of the Entre-Deux-Mers".

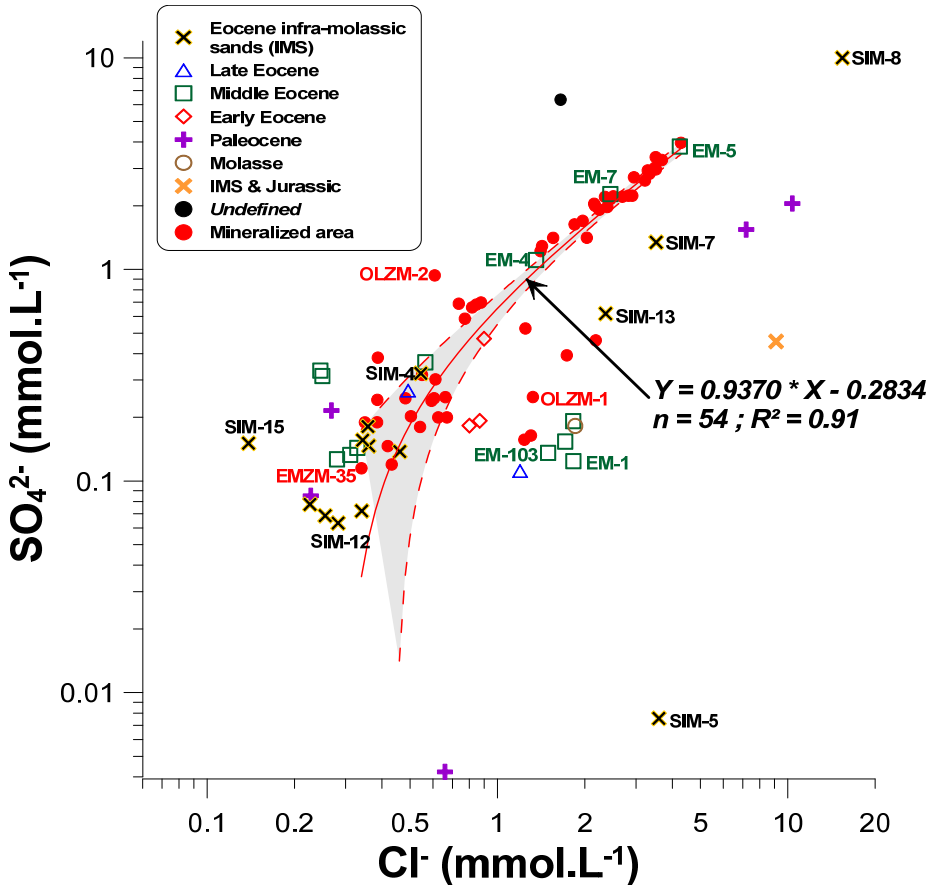


Figure 2: SO_4 versus Cl concentrations (log scales) for groundwater over the basin and in the mineralized zone. The regression line only corresponds to samples from the mineralized zone.

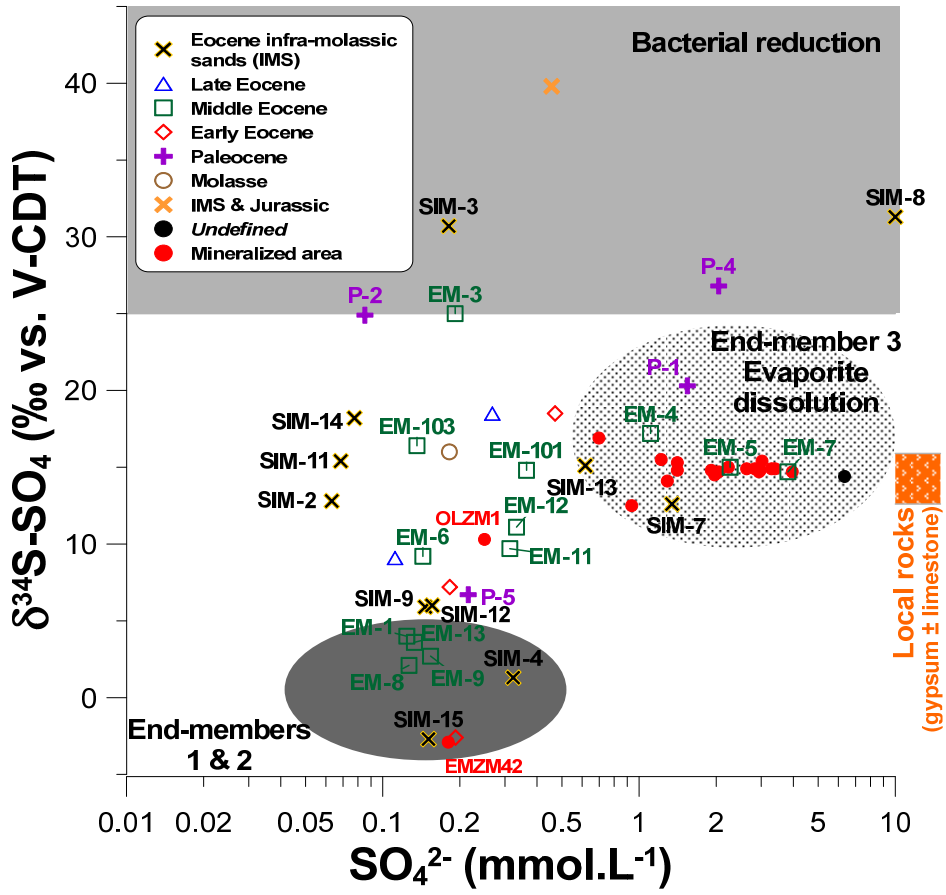


Figure 3: $\delta^{34}S_{SO4}$ versus sulfate concentrations for groundwater over the basin and in the mineralized zone.

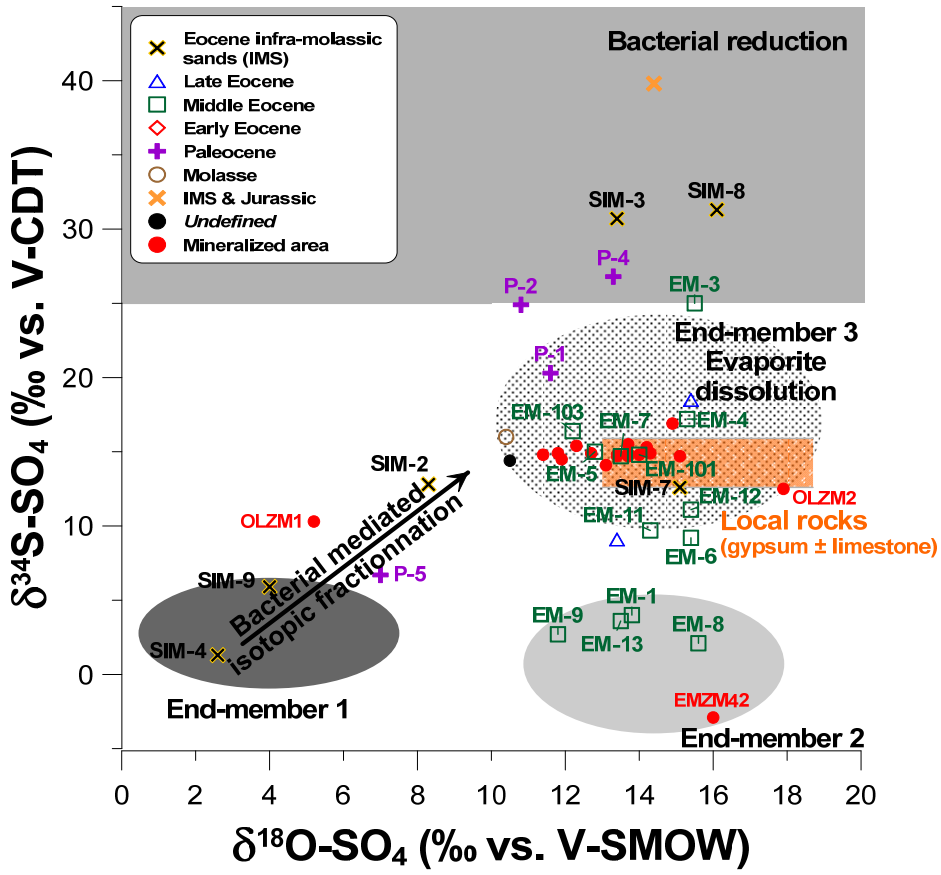


Figure 4: $\delta^{34}S_{SO4}$ versus $\delta^{18}O_{SO4}$ (a) and in the mineralized zone.

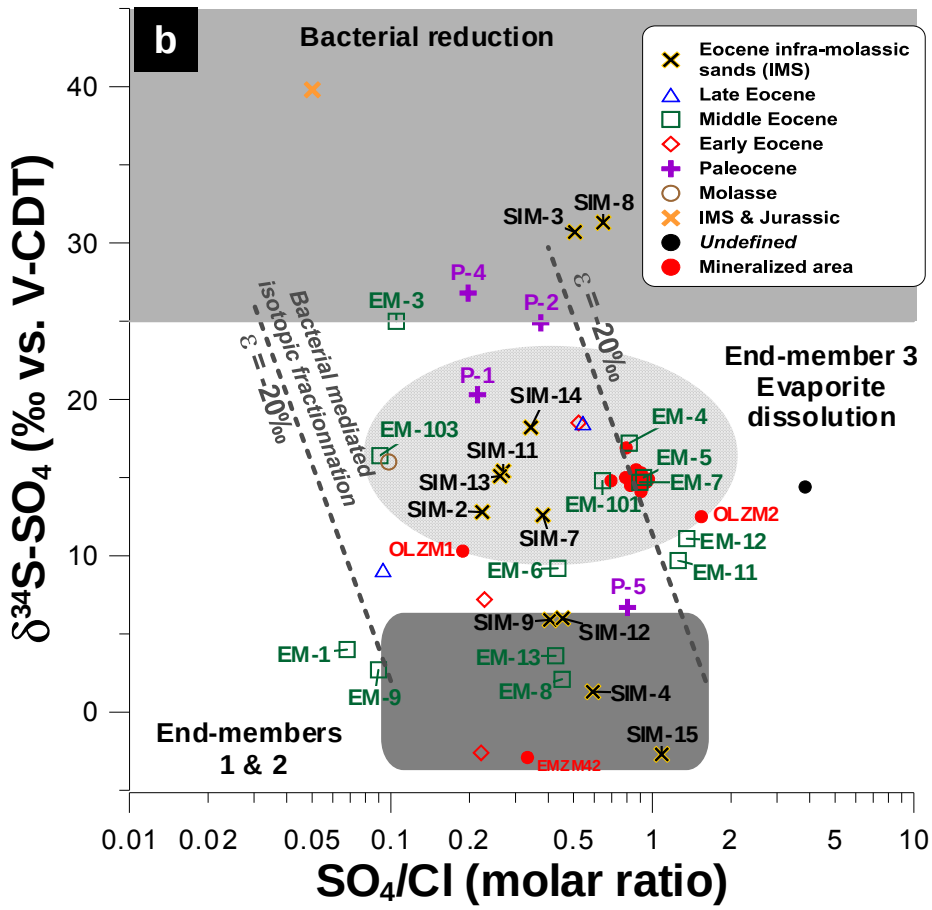


Figure 5: $\delta^{18}O_{SO4}$ versus $\delta^{18}O_{H2O}$ and expected value for sulfates derived from sulphide oxidation (a), $\delta^{34}S_{SO4}$ versus SO_4/Cl (representing the f_{SO4} according to equation 1) and expected value for initial concentration through Rayleigh distillation (ε=-10‰ to ε=-30‰) (b).

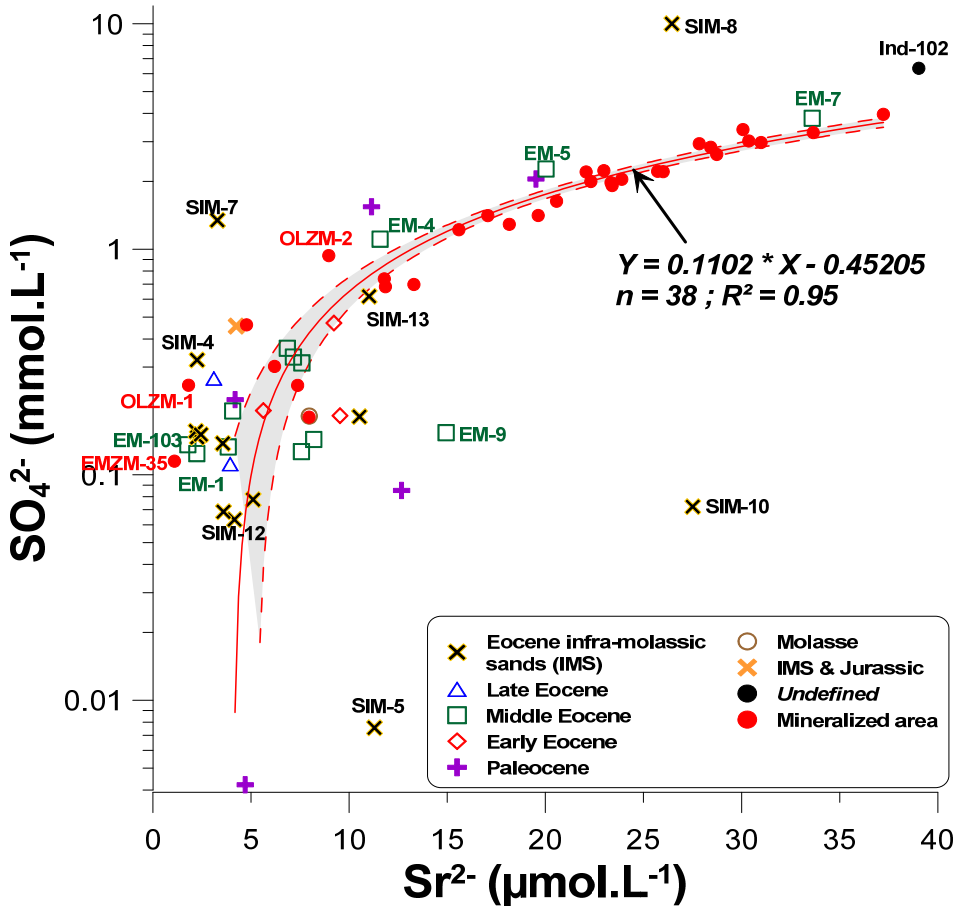


Figure 6: plot of SO4 (log scale) versus Sr contents. The regression line only refairs to samples from the mineralized zone.

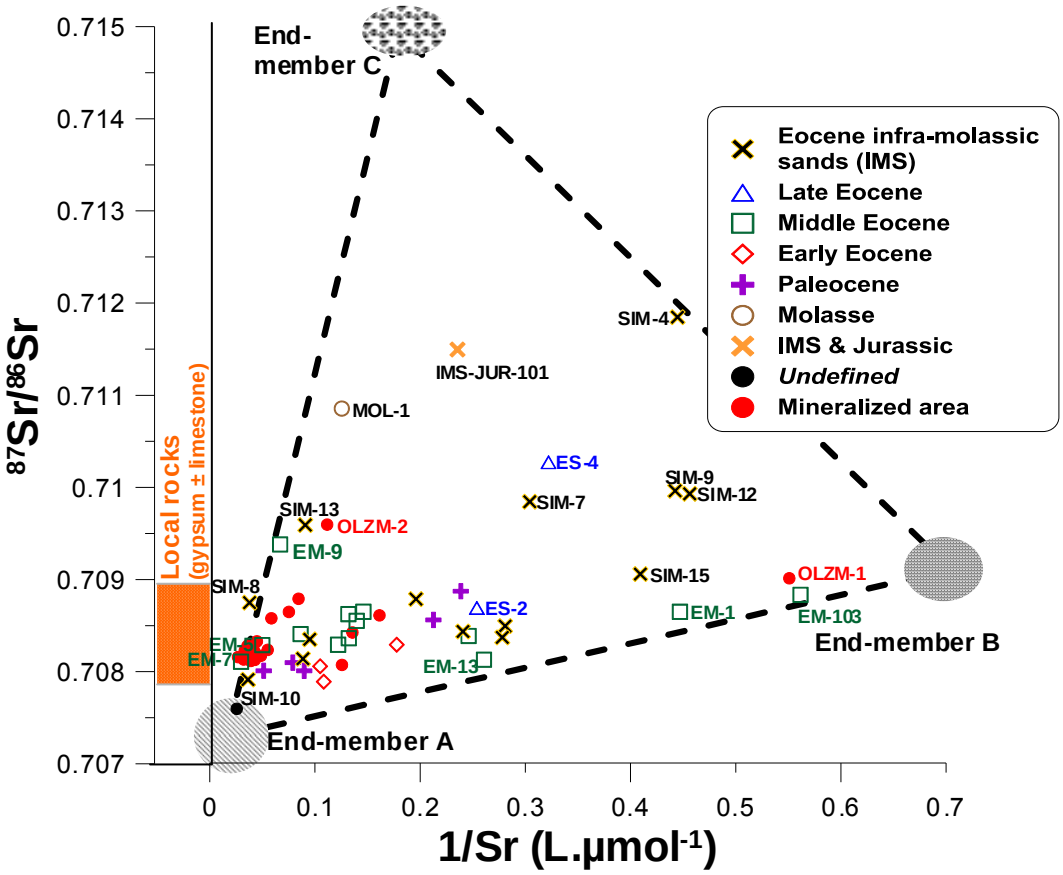


Figure 7 $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio versus 1/Sr concentrations for groundwater over the basin and in the mineralized zone.

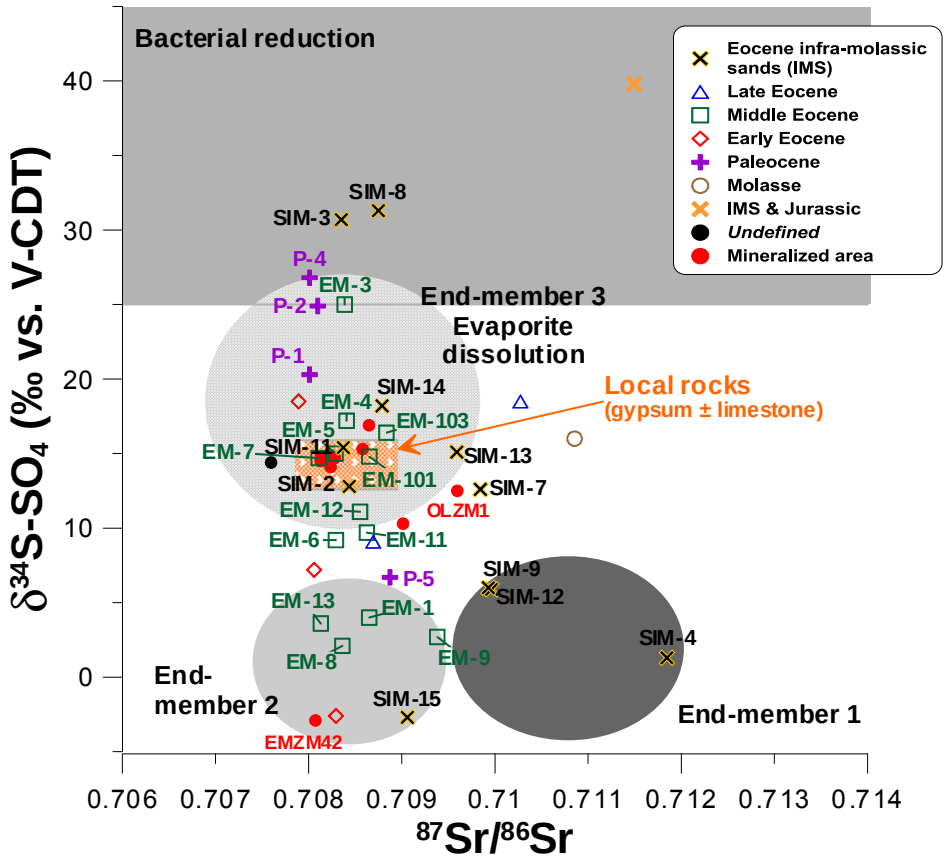


Figure 8 $\delta^{34}S_{SO4}$ versus $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio for groundwater over the basin and in the mineralized zone.

Sample reference	Sample description	SO_4	Ca	Sr	$d^{34}S$ ‰ vs CDT	$d^{18}O$ ‰ vs SMOW	$^{87}Sr/^{86}Sr$
		%	%	mg/kg	± 0.3‰ vs. CDT	± 0.3‰ vs. SMOW	
1	gypsum + limestone	49.61	22.43	1433	14.9	13	0.70786
2	gypsum + limestone	32.06	24.00	1374	14.8	13	0.70790
3	gypsum + clay	43.32	19.00	76	12.6	15.3	0.70863
4	gypsum	27.1	23.00	100	-	-	0.70835
5	gypsum	54.95	22.29	51	15.1	17.6	0.70803
7	gypsum + limestone	40.54	18.57	486	15.9	14.6	0.70818
8	gypsum + limestone	37.78	16.29	84	14.3	14.9	0.70839
9	gypsum + limestone	31.09	25.14	2613	15.2	18.7	0.70819
10	gypsum	46.91	22.00	51	15.2	17.2	0.70825
11	limestone	-	24.93	60	-	-	0.70841
12	limestone	-	33.86	51	-	-	0.70896

Table 1 results of the SO_4, Ca (in %) and Sr (in µg. g^{-1}) contents, sulfur ($\delta^{34}S$) and oxygen ($\delta^{18}O$) isotopes of SO_4, strontium isotopes ($^{87}Sr/^{86}Sr$) for gypsum and limestones collected from the evaporitic playa of the Sainte-Sabine basin in the south of the Dordogne Department.

Label	X	Y	Municipality name	Borewell name	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Sr	TDS*	$\delta^{34}S_{SO4}$	$\delta^{18}O_{SO4}$	$^{87}Sr/^{86}Sr$
					mmol/l	mmol/l	mmol/l	µmol/l	mg/L	‰	‰	
P-1	321118	1865972	SAINT-PAUL-LES-DAX	SEBASTOPOL	1.54	7.19	1.52	11.1	745	20.3	11.6	0.70801
P-2	394049	1835016	LANNECAUBE	BIGORRE	0.09	0.23	0.12	12.7	97	24.9	10.8	0.70810
P-3	468423	1821865	MONBARDON	PUYMAURIN 2	0.00	0.66	0.03	4.7	74	-	-	0.70856
P-4	339962	1867078	LOUER	LAVIGNE	2.05	10.37	2.39	19.5	1253	26.8	13.3	0.70801
P-5	559869	1769123	LAVELANET	PRES DU BASSIN DE STOCKAGE	0.22	0.27	1.39	4.2	261	6.7	7	0.70887
EI-1	412519	2013516	GLISOTTES-ET-CHALAURE	COMMUNAL	0.18	0.80	0.95	9.5	301	7.2	-	0.70806
U_102	446498	1868838	CASTERA-VERDUZAN	THERMES	6.34	1.65	5.06	39.0	1241	14.4	10.5	0.70760
EI-3	430269	1985342	ST-SAINTE-FOY-ET-PONCH	GARRIGUES	0.47	0.90	1.29	9.2	365	18.5	-	0.70789
EI-4	418769	1994689	MONTPEYROUX	STATION DE POMPAGE	0.19	0.87	0.96	5.6	305	-2.6	-	0.70829
EM-1	336906	2054367	SAINT-VIVIEN-DE-MEDOC	LA LOUBIE	0.12	1.83	1.55	2.2	379	4.0	13.8	0.70865
EM-2	470649	1970020	SAINT-LEON-D'ISSIGEAC	LES GRANDES VIGNES	0.09	1.55	3.21	2.4	597	11.4	6.8	0.70916
EM-3	351457	2027507	SAINT-SAUVEUR	SABLONNET	0.19	1.83	1.11	4.1	337	25.0	15.5	0.70839
EM-4	369012	2008114	AMBES	EKA-NOBEL	1.11	1.36	1.29	11.6	527	17.2	15.3	0.70841
EM-5	364322	2000106	LE-PIAN-MEDOC	COMMUNAL - BOUCHAUD	2.27	2.45	2.02	20.0	770	15.0	12.8	0.70829
EM-6	410882	1987148	SAINT-MAGNE-DE-CASTILLO	CHAPOUTERE	0.14	0.33	1.11	8.2	288	9.2	15.4	0.70829
EM-7	386089	1973658	HAUX	CHAT.D'EAU	3.81	4.25	3.19	33.6	1033	14.7	13.5	0.70811
EM-8	449969	1975809	FLAUGEAC	FLAUGEAC	0.13	0.28	0.91	7.6	257	2.1	15.6	0.70836
EM-9	410245	1938678	CAUVIGNAC	GRIGNOLS - RIPPES	0.15	1.71	1.62	14.9	603	2.7	11.8	0.70938
EM-11	394304	1953692	LANGON	LES SALIERES	0.31	0.25	0.78	7.6	292	9.7	14.3	0.70863
EM-12	396466	1939918	BAZAS	LES POUILLES	0.33	0.25	0.74	7.2	279	11.1	15.4	0.70855
EM-13	432944	1963126	AURIAC-SUR-DROPT	LES PIERRES	0.13	0.31	0.87	3.8	255	3.6	13.5	0.70813
ES-1	419943	1945950	MARCELLUS	MUSCAT	0.36	0.56	1.27	6.8	409	14.8	14	0.70865
ES-2	414117	2004351	SAINT-SEURIN-SUR-L'ISLE	SOCAR	0.11	1.20	0.60	3.9	317	9.1	13.4	0.70869
ES-3	342777	2039195	LESPARRE-MEDOC	PRADAL	0.14	1.50	1.80	1.8	422	16.4	12.2	0.70883
ES-4	569669	1863510	GRAUHLET	USINE WEISHARDT	0.27	0.49	0.17	3.1	555	18.5	15.4	0.71027
SIM-1	486904	1896122	SAINT-MICHEL	AUVILLAR	0.46	9.11	0.08	4.2	871	39.8	14.4	0.71150
SIM-2	450101	1867116	JEGUN	MASCA LAPEYRETTE	0.06	0.28	2.15	3.6	421	12.8	8.3	0.70844
SIM-3	449425	1834775	IDRAC-RESPAILLES	ST. MEDARD	0.18	0.36	0.73	10.5	260	30.7	13.4	0.70835
SIM-4	595819	1838570	LABRUGUIERE	LA BRUGUIERE	0.32	0.54	1.49	2.2	413	1.3	2.6	0.71185
SIM-5	423927	1820321	SENAC	SENAC-1 SNC1	0.01	3.60	0.15	11.3	347	-	-	0.70814
SIM-6	518190	1881573	BRESSOLS	INTERMARCHE (S2)	0.18	1.85	0.54	8.0	590	16.0	10.4	0.71086
SIM-7	524440	1848886	BLAGNAC	FORAGE DE BLAGNAC	1.34	3.52	0.37	3.3	1022	12.6	15.1	0.70984
SIM-8	521745	1828286	EAUNES	MURET 104 (MU104)	10.00	15.41	0.11	26.4	2513	31.3	16.1	0.70875
SIM-9	388646	1808725	BORDES	BORDES 4	0.15	0.36	2.50	2.3	400	5.9	4.0	0.70996
SIM-10	392892	1838283	BUROSSE-MENDOUSSE	GARLIN 1	0.07	0.34	0.81	27.5	262	-	-	0.70791
SIM-11	394277	1833763	LALONGUE	LASSEPPE	0.07	0.26	0.92	3.6	255	15.4	-	0.70837
SIM-12	388245	1809001	BORDES	BORDES 3	0.16	0.34	2.17	2.2	380	6	-	0.70993
SIM-13	576316	1849489	LALBAREDE	STATION DE POMPAGE	0.62	2.36	0.34	11.0	597	15.1	-	0.70959
SIM-14	424459	1865290	DEMU	AEP DE DEMU-MANCET	0.08	0.23	0.80	5.1	230	18.2	-	0.70879
SIM-15	381504	1853200	PECORADE	PECORADE 2	0.15	0.14	1.32	2.4	262	-3	-	0.70906

Table 2 Results of SO_4, Cl and Ca concentration (in mmol L^{-1}, SO_4 and Cl are from Négrel et al., 2012), Sr (in µmol L^{-1}), Total Dissolved Solids (TDS, i.e. the salinity of groundwater from Négrel et al., 2007a), sulfur ($\delta^{34}S$) and oxygen ($\delta^{18}O$) isotopes of SO_4, strontium isotopes ($^{87}Sr/^{86}Sr$) for groundwater samples collected in the Aquitain sedimentary basin (e.g. the Adour-Garonne district, SW France). The five aquifers are represented by P for Paleocene aquifer, SIM for the Eocene Infra-Molassic sand (IMS) aquifer, EI for Early Eocene aquifer, EM for Middle Eocene aquifer and ES for Late Eocene aquifer. Municipality name and borewell name are indicated; X and Y coordinates are in Lambert 2 extended.

Label	X	Y	Municipality name	Borewell name	SO_4^{2-}	Cl^-	Ca^{2+}	Sr	TDS*	$\delta^{34}S_{SO4}$	$\delta^{18}O_{SO4}$	$^{87}Sr/^{86}Sr$
					mmol/l	mmol/l	mmol/l	µmol/l	mg/L	‰	‰	
EMZM2	375006	1981540	LATRESNE	COULOMB	2.21	2.51	2.21	25.72	759	-	-	0.70812
EMZM3	383054	1971241	LANGOIRAN	COMMUNAL	1.92	2.24	2.05	23.40	665	14.8	13.4	
EMZM4	386052	1968874	PAILLET	COMMUNAL - LASSERRE	2.21	2.69	2.25	26.00	678	-	-	0.70815
EMZM5	391109	1976933	LA SAUVE	LE RIOT	1.22	1.41	1.51	15.59	623	15.5	13.7	-
EMZM6	387142	1978043	CREON	LAFONT - MONTUARED	2.23	2.82	2.05	22.98	792	15	14.2	-
EMZM7	387406	1983104	LE POUT	ROCHON 2	0.70	0.88	1.36	13.30	531	16.9	14.9	0.70865
EMZM8	393984	1973536	TARGON	COMMUNAL	1.41	1.56	1.66	17.07	737	15.3	14.2	0.70858
EMZM9	362196	2008653	MARGAUX	STADE	2.04	2.15	1.88	23.89	722	14.7	13.7	0.70823
EMZM10	366214	2001003	LE PIAN MEDOC	GRAVIEL	2.00	2.17	1.81	22.32	703	-	-	0.70833
EMZM11	359469	2001970	ARSAC	GOURION	2.83	3.34	2.08	28.42	830	14.9	14.3	0.70821
EMZM12	358484	2008725	AVENSAN	VILLEGEORGES	1.41	2.03	1.42	19.63	570	14.8	14	-
EMZM14	371565	1982136	BEGLES	VERDUN	1.29	1.42	1.35	18.16	507	14.1	13.1	0.70824
EMZM15	372599	1987002	BORDEAUX	LA BENAUGE	1.63	1.84	1.50	20.57	609			0.70817
EMZM16	372592	1991769	BORDEAUX	AMELIN	3.96	4.29	2.81	37.23	1013	14.7	15.1	0.70816
EMZM17	374830	1990174	LORMONT	LA RAMADE	3.39	3.51	2.25	30.07	911	14.9	13.7	0.70823
EMZM18	374225	1987504	CENON	CAVAILLES	3.29	3.69	2.50	33.65	855	14.9	12.7	-
EMZM20	362873	1994867	LE TAILLAN MEDOC	L'ECUREUIL	2.94	3.29	2.15	27.84	847	14.7	13.4	0.70828
EMZM24	400564	1941801	BAZAS	LE PIGEAN 2	2.63	3.22	2.24	28.73	773	14.9	11.8	-
EMZM26	437745	1978710	MONESTIER	CHÂTEAU LE VIGIER (GOLF)	0.30	0.61	0.49	6.20	394	-	-	0.70861
EMZM30	371987	2008443	BOURG	LE PORT	0.25	0.66	0.86	7.37	276	-	-	0.70843
EMZM37	396338	1955150	SAINT MACAIRE	COMMUNAL	2.97	3.52	2.43	30.99	806	14.8	11.4	0.70813
EMZM38	402503	1955591	CAUDROT	LE GRAVA	3.02	3.49	2.34	30.37	878	15.4	12.3	-
EMZM39	406455	1963822	SAINT FELIX DE FONCAUDE	SOURCES DE FONTET	0.68	0.85	1.10	11.85	512	-	-	0.70879
EMZM41	399153	1948684	AUROS	LE CAMPECH	1.97	2.39	1.81	23.34	683	14.5	11.9	0.70813
EMZM42	371604	2004688	AMBES	CENTRALE THERMIQUE	0.18	0.54	1.36	7.96	327	-2.9	16	0.70807
OLZM1	357868	2001661	ARSAC	LE SALZET	0.25	1.32	2.68	1.82	478	10.3	5.2	0.70901
OLZM2	387995	1950289	SAUTERNES	BROUQUET	0.94	0.61	0.48	8.96	403	12.5	17.9	0.70960

Table 3 Results of SO_4, Cl and Ca concentration (in mmol L^{-1}), Sr (in µmol L^{-1}), Total Dissolved Solids (TDS, i.e. the salinity of groundwater from Malcuit et al., 2010), sulfur ($\delta^{34}S$) and oxygen ($\delta^{18}O$) isotopes of SO_4, strontium isotopes ($^{87}Sr/^{86}Sr$) for groundwater samples collected in the mineralized of the Entre-Deux-Mers area, Gironde (e.g. in the north of the Adour-Garonne district, SW France). The four aquifers are represented by OLZM for the Oligocene aquifer, CRZM for the Upper Cretaceous aquifer, EMZM for the Middle and Early Eocene aquifer and ESZM for the Late Eocene aquifer. Municipality name and borewell name are indicated; X and Y coordinates are in Lambert 2 extended.

Chemical Geology 296-297 (2012) 83–95

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Chemical Geology

journal homepage: www.elsevier.com/locate/chemgeo

Research paper

Heterogeneities and interconnections in groundwaters: Coupled B, Li and stable-isotope variations in a large aquifer system (Eocene Sand aquifer, Southwestern France)

Philippe Négrel *, Romain Millot, Catherine Guerrot, Emmanuelle Petelet-Giraud, Agnès Brenot, Eline Malcuit

BRGM, 3 Avenue C. Guillemin, BP 36009, 45060 Orléans Cedex 02, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 21 January 2011
Received in revised form 26 December 2011
Accepted 27 December 2011
Available online 4 January 2012

Editor: J.D. Blum

Keywords:
B isotopes
Li isotopes
Groundwater
Eocene sands water body
Water–rock interactions

ABSTRACT

The study of stable-isotope of the water molecule and elemental data for groundwater in the large Eocene sand aquifer system of SW France, showed that the $\delta^{18}O$ values of groundwater fall in the range −5.6 to −10.6‰ *vs.* SMOW, with $\delta^{2}H$ values varying between and −34.3 to −72.3‰ *vs.* SMOW. There is no relationship between $\delta^{18}O$ and $\delta^{2}H$ values and the salinity, but the stable isotopes data plot on or near the global meteoric-water line. Taken as a whole, the enriched samples clearly correlate with present-day recharge while the most depleted samples reflect an old recharge.

Groundwaters in the present study display large ranges of both boron concentrations (7 to 2550 μg L^{-1}) and boron isotopic compositions, the lowest $\delta^{11}B$ value being close to −18.0‰ and the highest one near +36.2‰. The scatter of B concentrations and $\delta^{11}B$ values reflects the different rock types contributing to the supply of dissolved boron (carbonates, evaporites and silicates), as well as an input from rainwater and fractionation during water/rock interaction with clay minerals. Lithium concentrations in groundwater also span a wide range (0.6 to 253 μg L^{-1}) as do the lithium-isotopic signatures that range between +6.5‰ and +28.6‰. We can evidence there that the B isotopic compositions are controlled by water/rock interactions, while Li and $\delta^{7}Li$ variations are also controlled by water/rock interaction processes (dissolution and formation of alteration minerals) that can occur at different temperatures within the groundwater system.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

How can water bodies be characterised in terms of their chemical states and in the context of the European viewpoint? This question has become central now, the Water Framework Directive (WFD, 2000/60/EC) stipulates that further deterioration must be prevented and that the status quo of aquatic ecosystems in Europe must be protected and enhanced. The overall environmental objective is the achievement of a "good status" for all of Europe's surface- and groundwater bodies by 2015, using river basins as the basic unit for all water planning and management actions.

Within the framework of the WFD, there is a need for research that should: (1) provide information on the stratification characteristics of groundwater within an aquifer; (2) constrain and estimate the directions and rates of water exchange between a groundwater body and its associated surface systems; and (3) define the chemical composition of the groundwater, including determining the contributions from human activity. For that purpose, combined geochemical analysis of major and trace elements, and isotopes ($\delta^{18}O$ and $\delta^{2}H$, $\delta^{34}S_{SO4}$ and $\delta^{18}O_{SO4}$, strontium, boron and lithium) was applied to the well-known and -studied water body of the Eocene Sands aquifer in the Adour-Garonne district of southwest France. The aims of this research were to provide a blueprint for multi-isotopic and geochemical characterization of groundwater bodies that have been identified as being of primary importance and/or at risk. Négrel et al. (2007) and Brenot et al. (in revision) discussed the preliminary results of major elements, S and Sr isotopes. They found extreme heterogeneity of water signatures in the aquifer, representing variations in the bedrock, which may be used for defining specific strategies of groundwater monitoring. Three main Sr sources were identified (evaporite dissolution, weathering of silicate minerals, and input of Sr from Miocene carbonates) as were three sulphate sources (evaporite dissolution, rainwater input, and oxidation of sedimentary sulphides).

The ongoing research is mainly based on boron- and lithium isotopes, and aims at demonstrating the role of lateral facies variations and the interconnections between various aquifers. Boron can be used as a tracer in aquatic systems because of its high solubility in aqueous solutions as well as its measurable abundance and isotopic-composition variations in natural waters (Vengosh et al., 1999;

* Corresponding author.
E-mail addresses: p.negrel@brgm.fr (P. Négrel), r.millot@brgm.fr (R. Millot), c.guerrot@brgm.fr (C. Guerrot), e.petelet@brgm.fr (E. Petelet-Giraud), a.brenot@brgm.fr (A. Brenot), e.malcuit@brgm.fr (E. Malcuit).

0009-2541/$ – see front matter © 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.chemgeo.2011.12.022

Aggarwal et al., 2000; Barth, 2000a; Kloppmann et al., 2001; Lemarchand et al., 2002; Hogan and Blum, 2003; Lemarchand and Gaillardet, 2006). Due to the large relative mass difference between ^{10}B and ^{11}B and the high chemical reactivity of boron, significant isotope fractionation produces large variations of up to 90‰ in the $^{11}B/^{10}B$ ratios in natural samples from different geological environments (Swihart et al., 1986; Spivack et al., 1987; Hemming and Hanson, 1992; Chaussidon and Marty, 1995; Coplen et al., 2002). Consequently, a boron-isotope composition is sensitive to the mixing of pristine and contaminated waters (Vengosh et al., 1994; Pennisi et al., 2006a, b). In addition, boron is sensitive to water–rock interactions (Vengosh et al., 1995; Barth, 2000a, b; Larsen et al., 2001; Casanova et al., 2002). During adsorption processes, the light isotope, ^{10}B, tends to adsorb preferentially onto clay minerals and the residual fluid is thus enriched in ^{11}B (Vengosh et al., 1991a; Hemming and Hanson, 1992; Rose et al., 2000). Recent studies have also examined the use of $\delta^{11}B$ values as a groundwater tracer in pristine environments when studying water–rock interactions and the origin of salinity (Barth, 2000b; Kloppmann et al., 2001; Lemarchand and Gaillardet, 2006; Min et al., 2007), past hydrological conditions (Casanova et al., 2005), and geothermal systems (Aggarwal et al., 2000; Millot et al., 2007).

Lithium has two stable isotopes of mass 6 and 7, with natural abundances of 7.5% and 92.5% respectively. Lithium is a mobile element that tends to go preferentially into the fluid phase during water/rock interactions. The relative mass difference between the two isotopes is considerable (17%), which can produce significant mass-dependant fractionation during geochemical processes, and the range of variation in lithium-isotope compositions is over 50‰ in geological materials (Coplen et al., 2002; Tomascak, 2004). Li-isotope systematics are a relatively new isotopic-tracer field for which not all processes that might induce isotopic fractionation are as yet well constrained. However, in the context of water/rock interactions, several studies (Huh et al., 1998, 2001; Pistiner and Henderson, 2003; Kisakürek et al., 2004; 2005; Pogge von Strandmann et al., 2006; Millot and Négrel, 2007; Millot et al., 2007) have clearly shown that isotopic fractionation favours the enrichment of the heavy isotope ^{7}Li in solution, the light isotope (^{6}Li) being preferentially retained in secondary weathering minerals. It has also been shown that lithium isotopic fractionation is temperature-dependant in the frame of water/rock interactions (Chan and Edmond, 1988; Chan et al., 1992, 1993, 1994; James et al., 1999; Millot et al., 2007; Millot et al., 2010c), and may induce measurable variations (in the range of several ‰), even at high temperature (Wunder et al., 2006).

2. General setting of the Adour-Garonne district (SW France)

The Adour-Garonne district covers 116,000 km² and represents one-fifth of the French territory (Fig. 1a). It is limited by the Massif Central and Montagne Noire to the east, by the Armorican Massif to the north, by the Pyrenees Mountains to the south and by the Atlantic Ocean to the west. It hosts 6900 municipalities for a total of around 6.7 million inhabitants.

The Eocene Sands water body is a series of major aquifers used for drinking water, irrigation and as a mineral-water resource (André et al., 2005). This system extends over the Adour-Garonne district, being artesian in the west of the district and confined with piezometric levels around 250-m depth in the east. The 'Eocene Sands', composed of sandy Tertiary sediments alternating with carbonate deposits, is a multi-layer system with high permeability and a thickness of several tens of metres to a hundred metres. It is covered by molassic sediments, that form an aquiclude of up to several hundred metres thick.

The Eocene Sand aquifer system comprises at least five aquifers: Paleocene, Eocene infra-molassic sands (IMS), early Eocene, middle Eocene, and late Eocene. The deposit sequences characterising the Eocene aquifer system are progradational westward, from detrital deposits to carbonates with evaporite domes (André et al., 2005, Fig. 1b). Recharge occurs to the east along the edge of the Massif Central, to the south along the edge of the Pyrenees, and by inflow from the Paleocene aquifer.

The sand deposits have a restricted mineralogy, containing mainly quartz with some calcite and locally dolomite, and K-feldspars (André et al., 2005). Detrital sediments were eroded from the Massif Central, the Montagne Noire, and the Pyrenees mountains.

3. Material and methods

Groundwater samples were taken from boreholes during two field campaigns, during high-flow (May–June 2006) and low-flow (October 2006) periods (Fig. 1a). Water sampling occurred when all field parameters (pH, temperature, conductivity and dissolved oxygen) had reached a steady state while pumping. Samples for stable-isotope determination were stored in polyethylene bottles without any treatment. After collection, the water samples were filtered through pre-cleaned 0.22 μm acetate filters; 100 and 250 mL were acidified with double-distilled nitric acid and stored in pre-cleaned polyethylene bottles for major-cation and elemental Sr, Li and B analysis, and strontium- and lithium-isotope ratios; 100 mL were stored unacidified in polyethylene bottles for anion analysis; and 1000 mL were stored filtered and unacidified in polyethylene bottles for boron-isotope determination.

The water samples were chemically analysed for major ions by atomic absorption spectrometry (Ca^{2+}, Na^{+}, K^{+}, Mg^{2+}, accuracy 5–10%), ion chromatography (Cl^{-}, SO_4^{2-}, NO_3^{-}, accuracy 5–10%), and HCl titration and Gran's method for alkalinity. Trace-element analysis was by inductively coupled plasma mass spectrometry (Sr, Li, B, accuracy 5%).

The stable isotopes $\delta^{2}H$ and $\delta^{18}O$ were measured using a Finnigan® MAT-252 mass spectrometer with a precision of 0.1‰ *vs.* SMOW for $\delta^{18}O$ and 0.8‰ for $\delta^{2}H$. Isotopic compositions are reported in the usual δ-scale in ‰ with reference to VSMOW according to δ_{sample} (‰) $= \{(R_{sample}/R_{standard}) - 1\} \times 1000$, where R is the $^{2}H/^{1}H$ and $^{18}O/^{16}O$ atomic ratios.

Boron-isotope compositions ($\delta^{11}B$) were determined on a Finnigan® MAT-261 solid source mass spectrometer. For water, the sample volume was determined ultimately to yield a quantity of 6 to 10 μg of boron. Samples then underwent a two-step chemical purification using Amberlite IRA-743 selective resin (method adapted from Gaillardet and Allègre, 1995). The boron sample (~2 μg) was then loaded onto a Ta single-filament with graphite, mannitol and Cs, after which $\delta^{11}B$ was determined by measuring the $Cs_2BO_2^{+}$ ion. All samples were run twice. Total boron blank is less than 10 ng, corresponding to a (negligible) maximum contribution of 0.2%. Seawater (IAEA-B1; Gonfiantini et al., 2003; Tonarini et al., 2003) was purified regularly in the same way, in order to check for a possible chemical fractionation due to incomplete recovery of boron, and to evaluate the accuracy and reproducibility of the overall procedure. Reproducibility was obtained by repeated measurements of the NBS951 boric-acid standard, the accuracy being controlled by analysis of the IAEA-B1 seawater standard. During the present project, the $^{11}B/^{10}B$ of replicate analyses of NBS951 (after oxygen correction) was 4.05012 ± 0.00122 (2σ, $n = 72$). The reproducibility of the $\delta^{11}B$ determination is then ±0.3‰ (2σ) and the internal error is better than 0.3‰ ($2\sigma_m$). The long-term mean value obtained on the seawater IAEA-B1 was $\delta^{11}B = +39.2 \pm 0.3$‰ ($2\sigma$) ($n = 34$).

Lithium-isotopic compositions were measured using a Neptune Multi-Collector ICP-MS (Thermo Fischer Scientific) according to the procedure of Millot et al. (2004). $^{7}Li/^{6}Li$ ratios were normalized to the L-SVEC standard solution (NIST SRM 8545) following the standard-sample bracketing method. Typical in-run precision on the

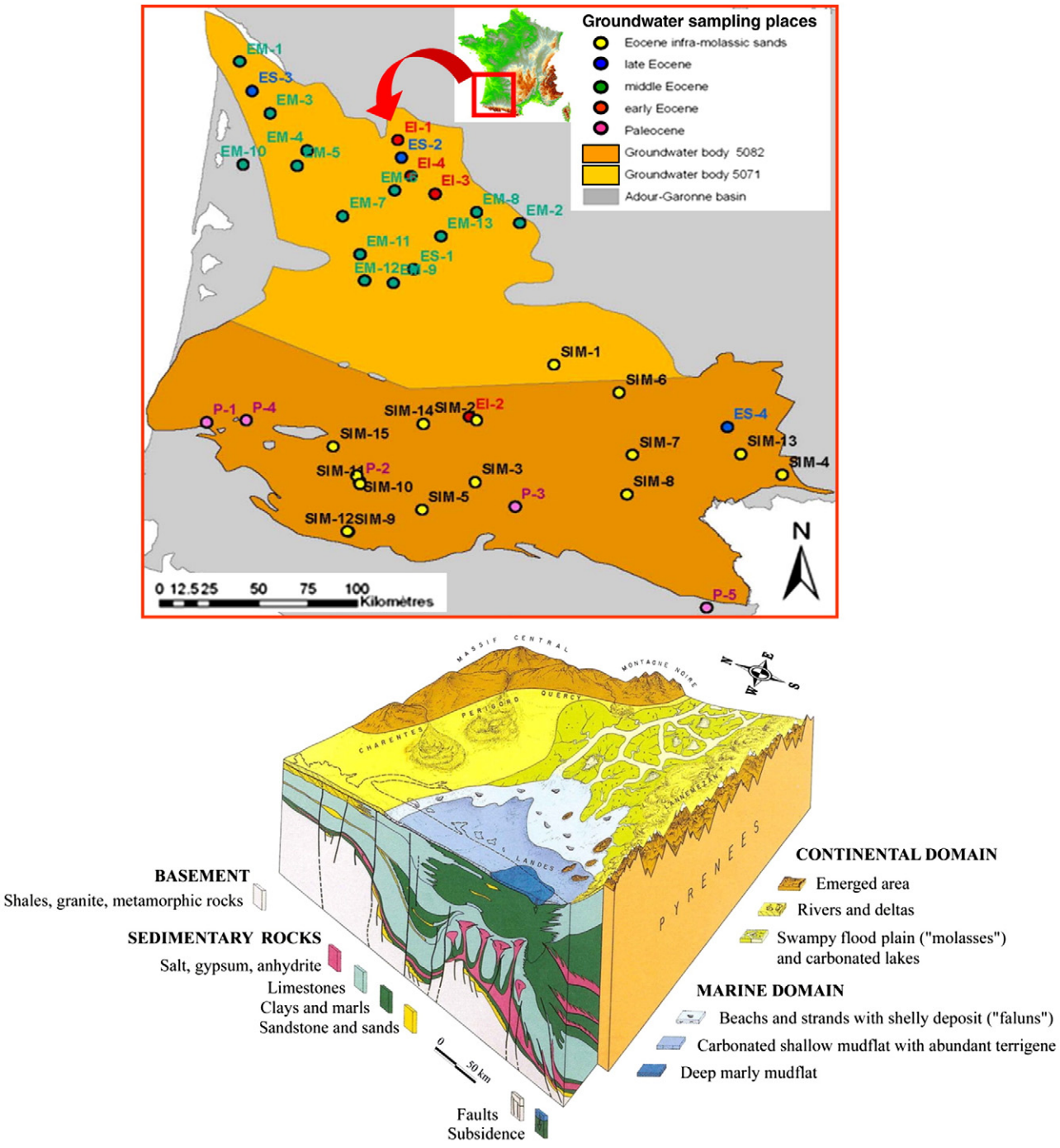


Fig. 1. (a) General setting of the Adour-Garonne district (SW France) and location of the sampling points in the Eocene Sand aquifers. (b) 3D section of the geology at the end of Miocene age in the Adour-Garonne district of southwest France.

determination of δ^7Li was about 0.1–0.2‰ ($2\sigma_m$). Chemical separation before mass analysis of lithium from the matrix was achieved using cationic resin (BioRad AG® 50 W-X12, 200–400 mesh) and HCl acid media (0.2 N) for 30 ng of lithium. Blanks for the total chemical extraction were less than 20–30 pg of Li, which is negligible since it represents a 10^{-3} blank/sample ratio. Accuracy and reproducibility of the total method (purification procedure + mass analysis) were tested by repeated measurement of a seawater sample (IRMM BCR-403) after separation of lithium from the matrix, for which we obtained a mean value of $\delta^7Li = +30.8‰ \pm 0.4$ (2σ, n = 15) over the duration of the analyses. This mean value is in good agreement with our long-term measurement ($\delta^7Li = +31.0‰ \pm 0.5$, 2σ, n = 30).

4. Results

The $\delta^{18}O$ values of the groundwater fall in the range −5.6 to −10.6‰ *vs.* SMOW, with δ^2H values varying between −34.3 and −72.3‰ *vs.* SMOW (Table 1). There is no relationship between $\delta^{18}O$ and δ^2H values and the salinity, with R close to 0.30 and 0.45 between TDS and $\delta^{18}O$–δ^2H values (respectively). All analysed waters (Fig. 2a) plot on or near the global meteoric water line (GMWL, $\delta^2H = 8 \times \delta^{18}O + 10$, Craig, 1961). They are well correlated (R^2 close to 0.95) with a wide range of δ^2H and $\delta^{18}O$ values, both between the different aquifers and inside a single aquifer (Fig. 2a). All the data plot between the two local meteoric water lines (LMWL) established

Table 1
Results of Total Dissolved Solids (TDS, i.e. the salinity of groundwater), B and Li concentration (in μg L^{-1}), Cl and SO_4 concentration (in mg L^{-1}), oxygen ($\delta^{18}O$), hydrogen ($\delta^{2}H$), boron ($\delta^{11}B$) and lithium isotopes ($\delta^{7}Li$) for groundwater samples collected in the Adour-Garonne District in May and June 2006 (high-flow season) and October 2006 (low-flow season).

Samples	Sampling date	TDS	$SO4^{2-}$	Cl^{-}	Li	$\delta^{7}Li$	B	$\delta^{11}B$	$\delta^{2}H$	$\delta^{18}O$
		mg. L^{-1}	mg. L^{-1}	mg. L^{-1}	μg. L^{-1}	‰	μg. L^{-1}	‰	‰	‰
P-1	May–June	745	148.2	255.2	19.7	22.7	157	22.82	−41.3	−6.4
	October	740	136.3	243.1	21.0	23.0	143	22.52	−39.4	−6.4
P-2	May–June	97	8.2	8.1	72.4	9.6	131	11.28	−50.3	−7.8
	October	84	7.6	6.9	74.0	9.2	125	11.61	−48.6	−7.9
P-3	May–June	74	0.4	23.4	14.2	8.2	18	10.32	−72.3	−10.4
	October	83	0.7	24.6	15.0	8.2	17	11.56	−72.1	−10.6
P-4	May–June	1253	196.7	368.1	77.6	22.4	820	26.02	−45.8	−7.1
	October	1187	184.4	360.2	77.0	21.6	728	25.54	−44.9	−7.1
P-5	May–June	261	20.7	9.5	0.8	15.1	29	5.38	−56.2	−8.7
	October	257	21.1	9.3	0.6	15.6	27	4.77	−56.8	−8.7
EI-1	May–June	300	17.6	28.4	2.0	16.1	104	−17.96	−46.4	−7.2
	October	300	17.7	29.4	1.4	16.0	103	−17.10	−46.4	−7.2
EI-2	May–June	1241	609.2	58.6	95.5	13.6	422	15.74	−51.8	−7.8
	October	1190	559.5	56.6	91.0	13.3	348	14.97	−49.5	−7.8
EI-3	May–June	365	45.2	31.9	19.5	14.2	103	14.78	−49.4	−7.5
	October	355	46.9	32.8	22.0	14.2	107	15.11	−48.1	−7.4
EI-4	May–June	305	18.5	30.9	8.3	16.2	37	4.04	−49.1	−7.5
	October	287	24.2	24.8	6.9	15.2	17	4.23	−49.4	−7.5
EM-1	May–June	379	11.9	64.8	4.5	18.1	25	28.52	−35.0	−5.8
	October	367	14.2	65.2	3.7	15.5	23	34.04	−35.5	−5.9
EM-2	May–June	597	8.7	55.0	6.0	6.8	10	18.26	−36.7	−5.6
	October	553	6.9	52.3	6.1	6.5	7	19.01	−35.0	−5.6
EM-3	May–June	337	18.4	64.8	8.6	13.8	28	16.57	−42.8	−6.6
	October	388	29.2	55.8	7.0	13.5	17	13.42	−40.5	−6.5
EM-4	May–June	527	106.5	48.2	39.8	16.4	265	11.19	-48.5	−7.4
	October	364	48.5	28.6	36.0	14.5	135	7.20	−40.7	−6.7
EM-5	May–June	770	218.0	86.9	54.6	15.4	366	12.51	−50.5	−7.6
	October	764	234.5	96.7	57.0	15.4	308	14.02	−49.3	−7.8
EM-6	May–June	288	13.8	11.7	5.7	17.3	55	5.15	−49.1	−7.6
	October	270	13.1	11.3	5.6	17.4	50	6.22	−48.7	−7.6
EM-7	May–June	1033	366.2	150.9	77.2	15.6	393	15.58	−50.4	−7.9
	October	949	353.5	146.2	80.0	15.4	348	13.88	−50.7	−7.9
EM-8	May–June	257	12.2	9.9	3.4	17.0	23	7.77	−51.6	−7.7
	October	250	11.4	9.5	3.0	16.6	22	7.84	−49.4	−7.6
EM-9	May–June	603	14.8	60.7	19.4	20.2	49	1.16	−43.7	−6.7
	October	572	15.0	56.3	20.0	20.1	36	1.49	−42.3	−6.6
EM-11	May–June	292	30.1	8.9	19.2	13.6	53	8.73	−51.9	−8.3
	October	289	29.1	8.7	20.0	13.4	48	9.30	−52.0	−8.2
EM-12	May–June	279	32.0	8.7	20.4	13.3	60	10.05	−52.1	−8.3
	October	280	30.2	8.2	21.0	14.1	48	10.16	−51.8	−8.3
EM-13	May–June	255	12.8	11.0	7.1	13.8	31	10.74	−49.7	−7.7
	October	251	11.5	10.4	6.6	13.5	19	10.60	−49.7	−7.6
ES-1	May–June	409	35.0	20.0	20.4	14.0	95	12.33	−48.9	−7.6
	October	410	35.1	20.5	21.0	13.8	78	13.30	−48.8	−7.5
ES-2	May–June	317	10.7	42.5	8.4	15.2	90	2.31	−44.8	−6.8
	October	310	10.6	43.5	8.3	15.5	79	2.71	−43.6	−6.8
ES-3	May–June	422	13.1	53.1	3.1	15.9	31	26.79	−35.7	−5.8
	October	470	22.3	51.9	2.2	16.8	39	23.77	−34.3	−5.6
ES-4	May–June	555	25.7	17.5	73.1	15.4	315	16.27	−53.2	−8.1
	October	538	25.9	17.7	73.0	15.2	282	16.59	−52.7	−8.1
SIM-1	May–June	871	43.8	323.3	52.8	20.5	422	19.63	−47.0	−6.9
	October	890	44.6	314.0	53.0	21.6	390	19.72	−43.7	−7.0
SIM-2	May–June (2 m)	421	6.1	10.0	19.6	12.9	30	8.78	−41.6	−6.2
	May–June (30 m)	504	13.2	16.4	17.3	11.9	25	10.52	-38.6	−6.1
	October	497	20.2	20.9	11.0	8.8	16	14.24	−39.1	−6.0
SIM-3	May–June	260	17.4	12.7	17.3	17.5	71	23.39	−51.3	−8.1
	October	238	12.4	12.4	18.0	17.9	49	24.91	−51.7	−8.0
SIM-4	May–June	413	31.0	19.3	28.1	14.4	37	7.82	−64.2	−9.4
	October	351	15.6	13.1	150.0	15.4	47	2.56	−56.4	−8.7
SIM-5	May–June	347	0.7	127.7	67.6	21.0	486	15.29	−50.4	−7.5
	October	351	0.6	131.4	73.0	20.3	392	15.61	−48.7	−7.5
SIM-6	May–June	590	17.5	65.8	5.0	27.9	90	24.81	−51.2	−7.6
	October	562	18.6	69.0	4.7	28.6	69	24.51	−50.5	−7.6
SIM-7	May–June	1022	129.1	125.0	245.5	10.9	414	7.71	−51.2	−7.8
	October	963	121.3	118.3	253.0	11.3	368	7.86	−48.9	−7.8
SIM-8	May–June	2513	961.2	547.2	233.9	12.0	2550	16.52	−41.1	−6.4
	October	2479	933.2	528.6	220.0	12.2	2156	16.26	−38.9	−6.3
SIM-9	May–June	400	14.1	12.8	0.8	23.3	17	36.03	−47.6	−7.3
	October	386	15.3	13.5	0.8	23.7	42	36.25	−46.4	−7.3
SIM-10	May–June	262	6.9	12.1	6.7	15.2	74	15.24	−50.7	−8.1
	October	270	0.8	17.1	7.2	13.4	70	24.47	−51.0	−8.2
SIM-11	May–June	255	6.6	9.1	7.7	13.6	63	21.12	−50.2	−8.2

Table 1 (*continued*)

Samples	Sampling date	TDS	$SO4^{2-}$	Cl^-	Li	δ^7Li	B	δ^{11}B	δ^2H	δ^{18}O
		mg. L^{-1}	mg. L^{-1}	mg. L^{-1}	µg. L^{-1}	‰	µg. L^{-1}	‰	‰	‰
	October	254	6.2	8.8	6.9	14.3	54	20.63	−49.7	−8.1
SIM-12	May–June	380	15.0	12.2	1.0	25.3	17	32.82	−46.7	−7.3
	October	388	14.7	12.3	1.3	24.2	13	32.67	−46.3	−7.3
SIM-13	May–June	597	59.3	83.7	195.2	10.9	1080	6.35	−48.8	−7.7
	October	592	57.4	74.4	186.0	10.3	890	7.35	−47.6	−7.7
SIM-14	May–June	230	7.5	8.0	13.9	9.3	49	19.53	−51.3	−8.3
	October	229	6.8	8.2	13.0	10.2	51	19.97	−52.0	−8.3
SIM-15	May–June	262	14.5	4.9	4.4	10.6	10	18.71	−55.0	−8.6
	October	255	14.5	5.0	3.7	9.7	8	19.18	−54.6	−8.6

at Dax along the Atlantic coast and in the Massif-Central (Millot et al., 2010a).

Ground waters from the present study display a large range of boron concentrations between 7 and 2550 µg L^{-1} (0.6 to 236 µmol L^{-1}), closely resembling the concentrations found in pristine aquifers (Barth, 2000a; Sánchez-Martos et al., 2002; Hogan and Blum, 2003; Bouchaou et al., 2008) and some polluted aquifers (Vengosh et al., 1994; Pennisi et al., 2006a), while they are lower than those observed in formation waters, brines and thermal springs, and highly polluted aquifers (e.g. between 5 and 570 mg L^{-1}, Vengosh et al., 1991a; Stueber et al., 1993; Kloppmann et al., 2001; Kasemann et al., 2004; Pennisi et al., 2006b; Millot et al., 2007). Variations of the B concentrations between the two collection periods span a wide range, with a coefficient of variation between 1% (EI-1) and 117% (EI-4); 12 samples have a coefficient of variation below 10% (P-1, 2, 3, 5, EI-1, 3, EM-1, 8, 11, SIM-1, 10, 14) and 6 samples have a coefficient of variation over 50% (EI-4, EM-3, 4, 13, SIM-2, 9). However, the variation in the B concentration is generally not accompanied by a significant variation in salinity. The coefficient of variation for the TDS ranged between less than 0.5% (EI-1, EM-12, ES-1) and 45% (EM-4), but only 7 samples have a coefficient of variation higher than 10%. There is no relationship between TDS and B contents.

Groundwaters are also characterised by a wide range in boron-isotopic compositions, with the lowest δ^{11}B value close to −17.9‰ (EI-1) and the highest one near +36.2‰ (SIM-9). These values cover the range generally observed in natural waters as summarised in the literature (Pennisi et al., 2000; Kloppmann et al., 2001; Larsen et al., 2001; Coplen et al., 2002) which constitutes a major result of the present study. Between the two sampling surveys, δ^{11}B values of around +4.8 and +5.4‰ were observed in P-5, located in the south of the basin. Similarly, on the eastern-most edge, a δ^{11}B value ranging between +2.6 and +7.8‰ was observed in samples SIM-4 and SIM-13. On the northern edge of the basin, the lowest value was for sample EI-1 with a δ^{11}B of around −17.9 and −17.1‰ between the two sampling surveys. Farther south, a set of samples also shows low δ^{11}B values (+2.3 and +2.7‰ in ES-2, +4.0 and +4.2‰ in EI-4, +1.1 and +1.5‰ in EM-9). The highest δ^{11}B values were observed in the north-western part of the basin (+28.5 and +34.0‰ in EM-1, +26.8 and +23.8‰ in ES-3) and along the Pyrenean edge (+36.0 and +36.2‰ in SIM-9, +32.8 and +32.7‰ in SIM-12).

Temporal variations in the δ^{11}B were generally low between the two sampling periods. Few samples showed a large variation in the δ^{11}B, the most important being SIM-10 with a δ^{11}B difference of 9‰. The other large variations were for samples SIM-4 (5‰), EM-4 (4‰), and SIM-2 and 10 (3.7‰). As for the B concentration, no relationship can be evidenced between δ^{11}B and groundwater salinity.

Lithium concentrations in the groundwater samples from this study span also a wide range, between 0.6 µg L^{-1} and 253 µg L^{-1} respectively for P-5 and SIM-7 (0.1 µmol L^{-1} and 36.5 µmol L^{-1}). Compared to river waters, the groundwaters are either depleted or enriched in lithium when considering a mean concentration in river waters of about 1.5 µg L^{-1} as reported by Huh et al. (1998). Lithium-isotopic signatures in groundwaters cover a wide range, between +6.5‰ (EM-2) and +28.6‰ (SIM-6). This range of variation is quite large and constitutes an interesting result for these groundwaters, because this range covers almost the total known variation of Li isotopes in geological materials (Coplen et al., 2002) and is similar to those reported for worldwide river waters (from +6.0 to +37.5‰, Huh et al., 1998) and to most data reported in the literature (see compilation in Tomascak, 2004). It is worth noting that at low Li concentrations, the isotopic variation (more than 22 δ units for Li ranging between 3 and 7 µg L^{-1}) is larger than that observed at high Li concentrations. The highest δ^7Li value (SIM-6 with +27.9 and +28.6‰ for the two sampling surveys) is close to that of seawater (+31.0‰, Millot et al., 2004).

5. Discussion

5.1. Groundwater origin as revealed by stable isotopes of the water molecule

The groundwater data plot along the GMWL, and between both LMWL, reflecting meteoric origin and the wide range of stable isotopic compositions (δ^2H, δ^{18}O) reveals differences in terms of recharge (Fig.2a). The Paleocene aquifer sampled NW–SE along the Pyrenees border (Fig. 1a) shows a very large variation in δ^{18}O and δ^2H signatures, agreeing with that observed in the district (Fig. 2a, André, 2002). Such heterogeneity in the δ^{18}O and δ^2H signatures reflects a variable recharge in space and/or in time. The most depleted value (P3; 860 m depth) cannot result from present-day rainwater falling high in the Pyrenees or the Massif Central, and thus resembling water recharged under a colder climate than the present one (>10,000 yrs, Stute and Deak, 1989). Nevertheless, the likeness in the δ^{18}O and δ^2H signatures between the two surveys confirms a homogeneous aquifer system without any water input with a different signature between the two periods.

The Lower Eocene aquifer was essentially sampled in the northern part of the district plus point EI-2 (Fig. 1a). The δ^{18}O and δ^2H signatures are less variable than those of the Paleocene aquifer and as a whole fall in the middle range. The values are consistent between the two surveys and are more depleted compared to the present-day rainwater input in the Massif Central, reflecting an older recharge probably under a colder climate.

The Middle Eocene aquifer, mainly sampled in the northern part of the district (Fig. 1a), has a large range in δ^{18}O and δ^2H signatures, as well as having the most enriched values (EM-1 and EM-2). These points display a signature very close to that of rain input observed in Dax (Millot et al., 2010a), reflecting a modern recharge. Most of the other samples show depleted values that reflect a recharge under colder climate. In between these two extreme values, the intermediate values correspond either to a mixture between the two previous groups, or to close pockets. The large variation between the two surveys in δ^{18}O and δ^2H values at point EM-4 surely reflects hydrological conditions that differ from one survey to the other.

The Upper Eocene aquifer was sampled in four locations in the northern part of the district along a NW–SE profile (Fig. 1a) and values are either enriched (ES-3) or depleted (ES-4) which may correspond to modern recharge or recharge under a colder climate. ES-2 has a signature close to present-day rainwater in the Massif Central (Millot et al., 2010a)

The Infra Molassic Sand aquifer was largely sampled in the southern part of the district (Fig. 1a) along an east–west profile and shows a large range in the $\delta^{18}O$ and $\delta^{2}H$ signatures. SIM-2 and SIM-8 have signatures close to Dax and Massif Central rainwater, suggesting modern recharge, and may result from rapid groundwater circulation in the system but SIM-2 is water from a 58-m deep borehole while SIM-8 is from a 1400-m deep borehole, screened between 1030 and 1040 m, whose water is the most saline of the district (TDS up to 2.5 g/l). The rest of the points are depleted compared to rainwater, reflecting recharge under a colder climate. SIM-4, located at the eastern border of the system, has an extremely depleted signature in May 2006 that would suggest an old recharge. The more enriched signature when collected in October 2006 may reflect a mixture of water from modern and old recharge.

The overall enriched samples, like EM-1 and ES-3 located in the north of the area, near the Gironde estuary, clearly correlate with

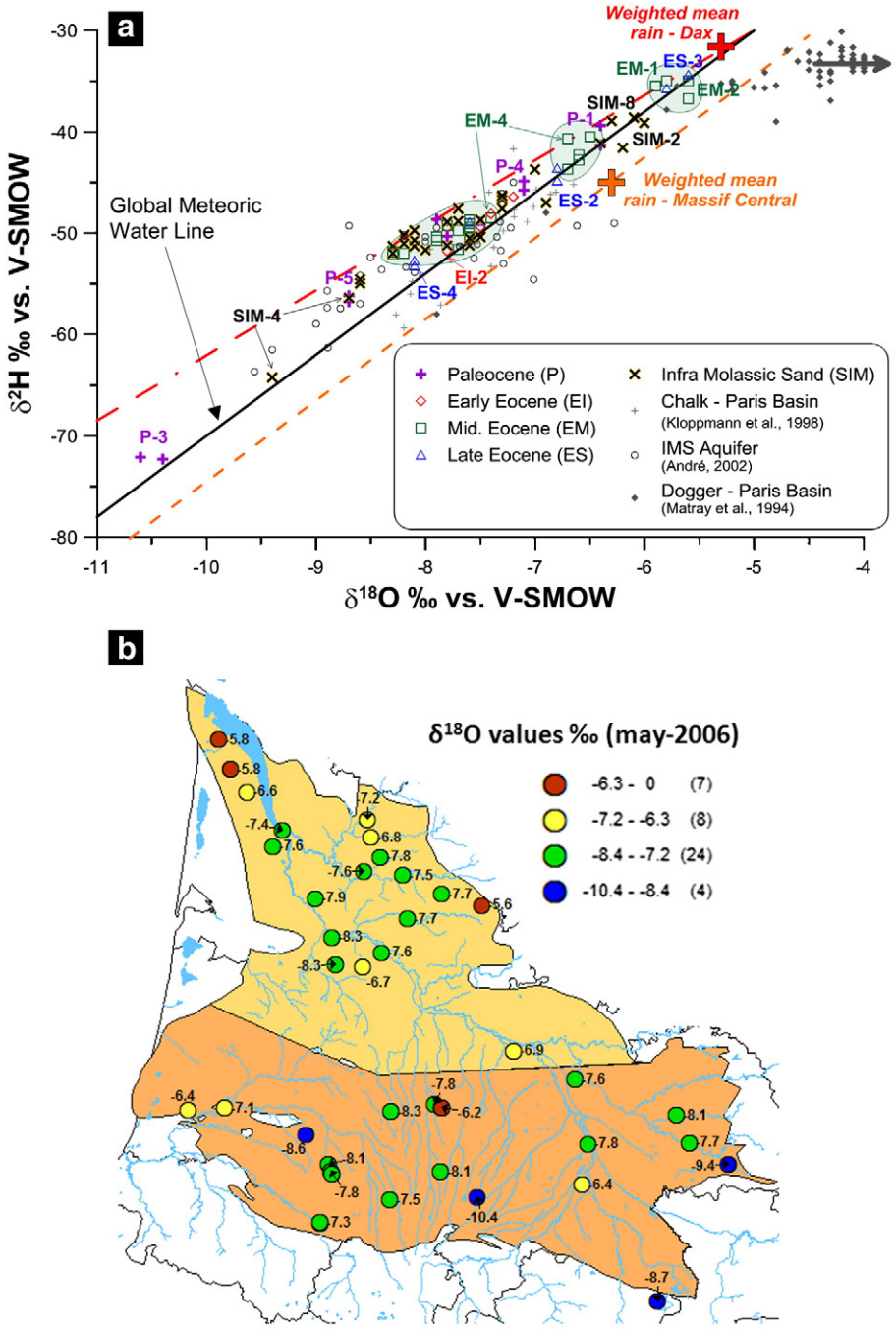


Fig. 2. (a) $\delta^{18}O$–$\delta^{2}H$ (in ‰ vs. SMOW) plot for groundwaters collected from the Eocene Sand aquifers (Paleocene, Eocene infra-molassic sands (IMS), early Eocene, middle Eocene, and late Eocene). Global Meteoric Water Line (Craig, 1961), Local Meteoric Water Lines (Dax and Massif Central from Millot et al., 2010a). Weighted mean rain data are from Millot et al. (2010a). The Chalk and Dogger data are from the Paris Basin (Matray et al., 1994; Kloppmann et al., 1998) and the IMS are from the Eocene infra-molassic sands aquifer in the Adour-Garonne district (André, 2002). (b) Map of $\delta^{18}O$ values, red dots reflect modern recharge, at the opposite, blue dots reflect an old recharge under colder climate. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

the present-day recharge when compared to the mean weighted rainwater values in Dax ($\delta^{18}O = -5.3‰$, $\delta^{2}H = -31.6‰$) and in the Massif Central ($\delta^{18}O = -6.3‰$, $\delta^{2}H = -45.0‰$; Millot et al., 2010a). At the opposite end, the most depleted sample (P-3) comes from the Paleocene aquifer (860-m depth), and may reflect an old recharge as its signature is clearly lower than that of present-day precipitation in the Massif Central or the Pyrenees.

The groundwater samples as a whole show a wide range of variations along the GMWL, which excludes significant evaporation of infiltrating waters and any continental effect (e.g. precipitation that is depleted in more and more ^{18}O and ^{2}H inland) on the stable-isotope composition. These variations cannot be correlated with the spatial locations of the data (Fig. 2b), and are probably mostly due to the period and location of aquifer recharge. The most depleted sample of IMS (SIM-4), located on the eastern border of the study basin and taken at 177 m depth, may represent an old recharge as the estimated ^{14}C age of some groundwater is close to 16–35 ky (André et al., 2005). Such significantly isotopically light values for the water isotopes of ground waters is interpreted to reflect low air temperature during the precipitation of the original infiltrated moisture as revealed by several studies of paleo-waters in European aquifers (Kloppmann et al., 1998; Négrel and Petelet-Giraud, 2011).

5.2. End-members and mixing processes: approach using B isotopes

Sr isotopic ratios coupled with Sr concentrations were used to investigate mixing processes in the district as summarised by Négrel et al. (2007). Most of the Sr isotope signatures of the groundwater samples can be explained by the contribution in various proportions of at least three identified geochemical end-members. 1/ the weathering of evaporite with Sr isotope signature that fully agrees with the value of Eocene marine evaporites; 2/ the weathering of carbonate, resulting in an increase in the Ca/Sr ratio with similar Sr isotope signature; and 3/ the weathering of silicate resulting in a high Sr isotopes value.

The chemical weathering of carbonates, evaporites and silicates from bedrock may control the dissolved boron in groundwater, the other possible contribution being related to atmospheric input that can be dominant in some samples (Rose et al., 2000). Additionally, more than two end-members are needed to control the dissolved boron in the groundwater as no simple relationship can be observed when $\delta^{11}B$ values are plotted *vs.* boron concentration in the Fig. 3 ($R^2 < 0.02$).

The high boron contents in some groundwaters (e.g. 700–2550 μg L^{-1}, P4, SIM13, SIM8) probably reflect the predominance of evaporites in the bedrock and their preferential dissolution that releases high levels of dissolved boron. Such high dissolved-B concentrations, which also correlate with high Cl and Na concentrations, further agree with the dissolution of evaporite as confirmed by the Pearson's and Spearman's R^2 coefficients ($\alpha = 0.05$) of 0.82 and 0.56 for Cl, and 0.92 and 0.79 for Na. The Cl/B ratios (Fig. 4a) evolve differently from the changes observed during sub-aerial evaporation (Kloppmann et al., 2001); and such values generally are scattered between the marine ratio and a Cl/B of 10. Along the range of Cl and B concentrations, minimum (SIM-15) and maximum (SIM-8) values display a Cl/B ratio of around 100. The trends between Cl and B concentrations diverge from the seawater-dilution line, even in the case of highly saline waters, which reflects a B enrichment that is mainly related to water–rock interactions.

The role of gypsum dissolution that can contribute to the B concentration is further shown by the Pearson's and Spearman's R^2 coefficients of 0.81 and 0.56 for SO_4. In Fig. 4b, all points exceed the SO_4/B marine ratio and the point scatter of SO_4/B ratios ranges between 10 and 100. However, the dissolution of gypsum is not fully supported by the relationship between B, SO_4 and Ca, as the Pearson's and Spearman's R^2 coefficients are around −0.15 and −0.32 between B and Ca, and around 0.25 and 0.19 between SO_4 and Ca.

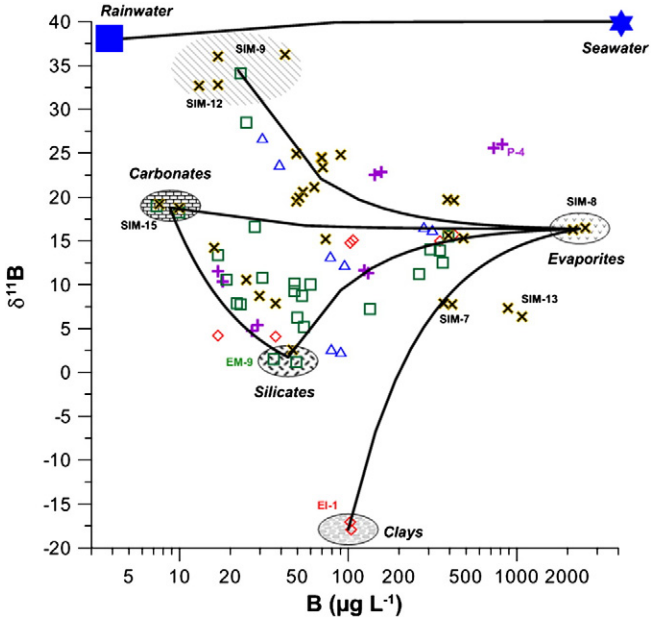


Fig. 3. Plot of $\delta^{11}B$ *vs.* B (in μg L^{-1}) concentrations in groundwaters collected from the Eocene Sand aquifers. End-members are shown (carbonates, silicates, evaporites, clays, rainwater, seawater), bedrock end-members correspond to the groundwater samples and do not cover the whole range observed in nature. All mixing lines are calculated according to classical binary mixing equations (Faure, 1986).

Furthermore, evaporite dissolution as the unique process for supplying these elements to the water is only supported by 2MCa + MNa *vs.* MCl + $2MSO_4$ (M refers to molarity), for some samples like SIM-5 and 8, P-1 and 4, and EM-5 and 7. For the rest, a shift toward depleted MCl + $2MSO_4$ values reflects the role of carbonate dissolution where Ca is balanced by HCO_3. Moreover, another process may explain the poor relationship between B, SO_4 and Ca: many waters are supersaturated with respect to calcite, aragonite and dolomite, as demonstrated by the simulations done with PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2000; Malcuit et al., 2008). As, however, there is no evidence of any supersaturation with respect to halite, anhydrite and gypsum, Ca can be depleted in the waters while sulphates are not controlled, indicating that there is no relationship between B and Ca. The role of Ca–SO_4–B bearing phases can thus only be seen by the relationship between B and SO_4, as illustrated in Fig. 4b.

Considering the end-members, the B concentrations in carbonate rocks are typically in the range of 1 to 20 mg kg^{-1} for continental carbonates (Vengosh et al., 1991b; Spivack and You, 1997), while marine carbonates can sometimes reach 100 mg kg^{-1} (Hemming and Hanson, 1992). This gives a minimum Ca/B molar ratio in carbonates exposed to weathering of 20,000 (Lemarchand and Gaillardet, 2006), much higher than the maximum ratio obtained in this study (Ca/B = 5080 in EM-2). With regard to $\delta^{11}B$, carbonates generally show values in the range of +0 to +25‰ (Vengosh et al., 1991b; Hemming and Hanson, 1992; Simon et al., 2006).

Marine evaporites (essentially halite and gypsum) represent a major proportion of the rocks exposed to chemical weathering in the district (see Section **2**), and their preferential dissolution rate together with high B concentrations may potentially impact the dissolved B (Kloppmann et al., 2001; Lemarchand and Gaillardet, 2006). Halite generally has variable B concentrations, from very low values (0.5 μg kg^{-1}, Liu et al., 2000; Kloppmann et al., 2001) up to a few tens of μg kg^{-1} (Liu et al., 2000). Mg-sulphates, gypsum and borates have higher B concentrations, ranging up to a few thousands of mg kg^{-1} (Vengosh et al., 1992; Kloppmann et al., 2001). The $\delta^{11}B$ in marine evaporites ranges from +18 to +32‰ and further increases

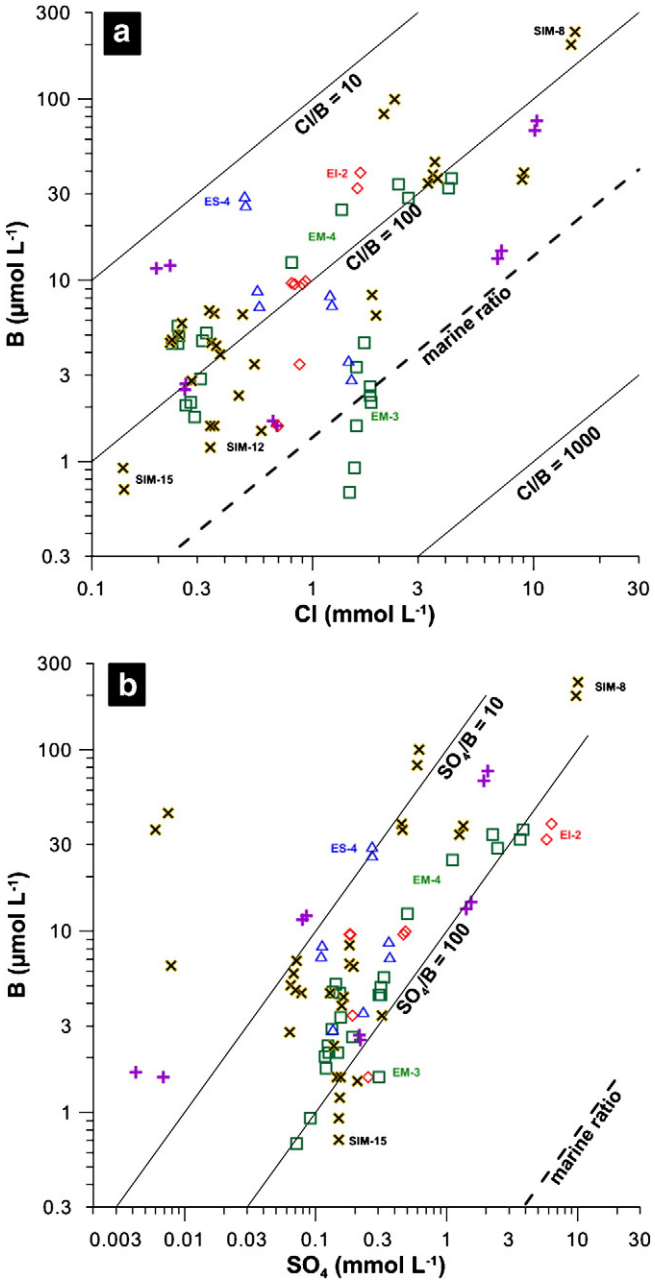


Fig. 4. a, b. Plot of Cl (in mmol L^{-1}) *vs.* B (in µmol L^{-1}) and SO_4 (in mmol L^{-1}) *vs.* B (in µmol L^{-1}) in groundwaters collected from the Eocene Sand aquifers (Paleocene, Eocene infra-molassic sands (IMS), early Eocene, middle Eocene, and late Eocene).

in salt minerals as a function of the degree of brine evaporation (Swihart et al., 1986; Vengosh et al., 1992).

The role of silicates in controlling $\delta^{11}B$ was investigated through the values in water rather than those in rocks, as only few studies give $\delta^{11}B$ values of whole rock. Some of these data refer to Precambrian granites from the Orinoco Basin in Venezuela, Archean granites from Australia, and granites from the Da Qaidam Basin in China, giving a $\delta^{11}B$ ranging from −3.2 to +6.8‰ (Spivack et al., 1987; Vengosh et al., 1991c, 1995). Basalt has low $\delta^{11}B$ values of around 0 to −10‰ (Chaussidon and Marty, 1995; Pennisi et al., 2000; Tonarini et al., 2004). Water interacting with silicate rocks generally has low $\delta^{11}B$ values (−10 to +10‰) as shown by numerous studies (Aggarwal et al., 2000; Barth, 2000b; Pennisi et al., 2000; Casanova et al., 2002; Négrel et al., 2002; Lemarchand and Gaillardet, 2006; Millot et al., 2007; Min et al., 2007).

Mixing of two end-members with different isotope compositions and concentrations is governed by classical equations (Faure, 1986) and at least three mixing lines, basically reflecting water–rock interactions between the carbonate, silicate and evaporite end-members, can be calculated as shown in Fig. 3. The end-members representing lithologies are constrained by the extreme points SIM-8 for evaporite, SIM-15 and EM-2 for carbonate, and EM-9 and SIM-4 for silicate, even if the range observed in the rocks may be higher (Négrel et al., 2010). The choice of these specific points as end-members is corroborated by the nature of the sedimentary rock that constitutes the aquifer system. SIM-8 is a 1410-m deep borehole in which carbonate and gypsum were identified; EM-2 only consists of calcareous deposits; SIM-15 consists of carbonate and sand; SIM-4 is a 130-m deep borehole in which the last screened 50 m are in clay, gravel and sand; and the screened part of borehole EM-9 (345 m deep) is in Eocene sands. The mixing field defined by these end-members encompasses most points, with some of them plotting along mixing lines reflecting binary mixing. This can be illustrated by looking at sample EM-3 (252-m deep borehole) that plots along the mixing line between the carbonate and evaporite end-members, and which shows 99% of boron originating from carbonate weathering as the screened part (125–252 m) is in carbonate and sandstone. Sample P-3, plotting near the mixing line between carbonate and silicate end-members, agrees with this mixing line as it is in a 483-m deep borehole in carbonate, marl, sand and clayey marl.

Another mixing line can be calculated between the evaporite end-member and sample EI-1 with a $\delta^{11}B$ of around −17‰. The point with the lowest $\delta^{11}B$ can be related to the interaction with clay minerals. A possible desorption process in borehole EI-1 is corroborated by the fact that the aquifer system consists of sandy clays over the 140 m of the hole in which the last 30 m are screened. Moreover, this hole is located in the vicinity of organic-rich lenses associated with a clay-rich bed (Allard et al., 2007). The release of boron from such sediments by desorption is likely to produce a very depleted isotopic signature in the groundwater (Williams and Hervig, 2004). Along the mixing line between SIM-8 (evaporite) and EI-1 (clay), sample SIM-7 plots with 90% of the boron derived from the clay end-member. This is corroborated by the nature of the sedimentary rock that constitutes the aquifer system (anhydrite-gypsum and clay marl). Considering that SIM-8 (evaporite) and EI-1 (clay) may not be the pure end-members, sample SIM-13 can be the result of such mixing between evaporite and clay.

Finally, a last mixing line can be calculated between the evaporite end-member and the most enriched points SIM-9, 12 and EM-1. This most enriched group of points reflects the rainwater input with low B concentration and low to intermediate Cl concentration (0.35 to 1.8 mmol L^{-1}). The $\delta^{11}B$ value of around +32.7 to +36.2‰ correlates well with the characteristics of rainwater near the coast (Chetelat et al., 2005; Millot et al., 2010a), which is illustrated by the mixing line between seawater and rainwater. The location of rainwater along this mixing line depends on the contribution of sea salts from the ocean. In a near-coast location in French Guiana, Chetelat et al. (2005) gave a volume-weighted mean concentration of 6 µg L^{-1} for B concentration, with a mean weighted boron-isotopic composition of +41.3‰, considering the amount of rainfall during the month and the corresponding boron concentration and isotopic composition. Considering SIM-9, 12 and EM-1 as reflecting the recharge for the B systematic, the mixing line with the evaporite end-member can be calculated as an example, but all other mixing with carbonate and silicate should also be considered. As a result, the mixing line with evaporite does not encompass most of the samples, and the dispersion to the left of the points can be due to the influence of carbonate and/or silicate end-members. Samples P-1 and SIM-1, plotting near this curve, mainly consist of carbonate and dolomite with a few sandy deposits. This does not agree with the location of these samples along the mixing line with evaporite, but when combined

with the high Cl concentration this suggests that the water has interacted with an evaporite deposit. However, this interaction is not predominant in the mixing as the proportion of recharge is around 88 to 90% for SIM-1 and P-1.

Thus, to conclude this section, at least five end-members can be identified and their use in mixing calculations allows constraining the B signature within the system: one is recharge, three are related to the contribution of different bedrocks by dissolution (evaporite, carbonate and silicate), and the last corresponds to the process of isotopic exchange with clay.

5.3. The Li isotopes signature in the ground waters

Comparing TDS and Li concentrations in the groundwaters reveals a positive relationship indicating a link between Li concentration and water salinity (Fig. 5) as the Pearson's and Spearman's R^2 coefficients are around 0.68 and 0.50 respectively. As the water salinity reflects also the water/rock interaction and the nature of the weathered bedrock in the area (silicates, carbonates and evaporites), their nature can directly control the Li concentrations as a general rule. This result agrees well with recent findings on river waters (Vigier et al., 2009; Millot et al., 2010b), and lithium concentrations in waters are thus controlled by water/rock interaction processes and mainly by the release of Li during silicate weathering. As for B, Li concentrations correlate with Cl and Na concentrations as confirmed by the Pearson's and Spearman's R^2 coefficients ($\alpha = 0.05$) of 0.54 and 0.45 for Cl, and 0.73 and 0.65 for Na. The behaviour of Li is further shown by the Pearson's and Spearman's R^2 coefficients of 0.60 and 0.54 for SO_4. This highlights the role of evaporites dissolution that can also contribute to the Li concentration in the groundwater. Although carbonates have relatively low Li concentrations (<1 μg/g) compared to silicates (>50 μg/g), their preferential dissolution rates may make them a significant Li source in carbonate aquifers.

In Fig. 6, Li-isotope compositions are plotted as a function of Li concentrations in groundwater. The different end-members corresponding to the main lithologies reported in that graph (carbonates, evaporites, silicates and clays) are those that have been identified by the use of B (previous section) and Sr isotopes (Négrel et al., 2007). It is important to keep in mind that the end-members shown on Fig. 5 correspond to different groups of sample waters having the same characteristics that were essentially derived from one rock type in terms of water/rock interaction. But these end-members do not correspond to Li isotope end members. The rainwater end-member is from Millot et al. (2010a), based on the monitoring of Li isotopes in rainwater in France.

These end-members are plotted in Fig. 6 in order to investigate the behaviour of Li isotopes in the ground waters of the present study, and this graph is an attempt to identify the different sources contributing to the Li-isotope signature in groundwater and the associated controlling parameters for the distribution of Li and its isotopes in groundwaters. By comparing the Li isotopes and concentrations in groundwater, it can be seen that the end-members shown in the graph do not explain the whole range of Li isotopes in groundwater. In addition, it is very likely that multiple sources can exist for lithium in groundwater. There are two main reasons for this assumption: i) it was difficult clearly to identify the Li isotopic signature of each rock type in the area, and ii) the Li-isotope signature in the ground waters integrates two different components. The first component is directly related to the signature of the bedrock, whereas the second one integrates the fractionation that can occur during water/rock interaction: the balance between the dissolution of the bedrock and the formation of alteration minerals that can fractionate Li isotopes. This process of water/rock interaction can be more or less intense and can occur at different temperatures, leading to a large range of conditions for Li isotopic fractionation. The effect of the bedrock and the

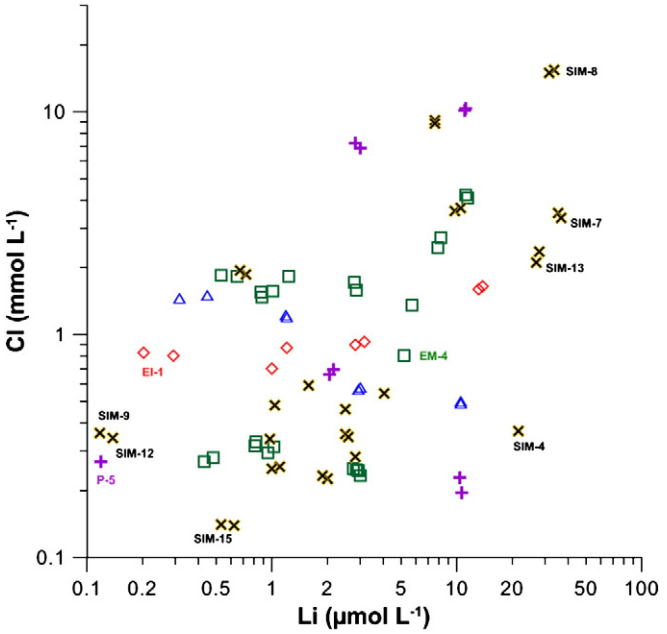


Fig. 5. Plot of Cl (in mmol L^{-1}) *vs.* Li (in μmol L^{-1}) concentrations in groundwaters collected from the Eocene Sand aquifers.

effect of water/rock interaction are in fact combined and integrated in the Li isotopic signature of a groundwater sample and it is difficult to distinguish between the two. However, during water/rock interaction it is now well established that the ^{7}Li isotope can be significantly enriched in the solution, whereas ^{6}Li is mostly retained in the solid weathering products either by precipitation of alteration minerals and/or by adsorption on surfaces (Huh et al., 1998, 2001; Tomascak, 2004; Millot et al., 2010b). Therefore, the δ^7Li of the groundwater should be higher than that of the rock with which it has interacted. In addition, many factors can potentially control Li-isotope fractionation during water/rock interaction. For example, the congruent dissolution of carbonates

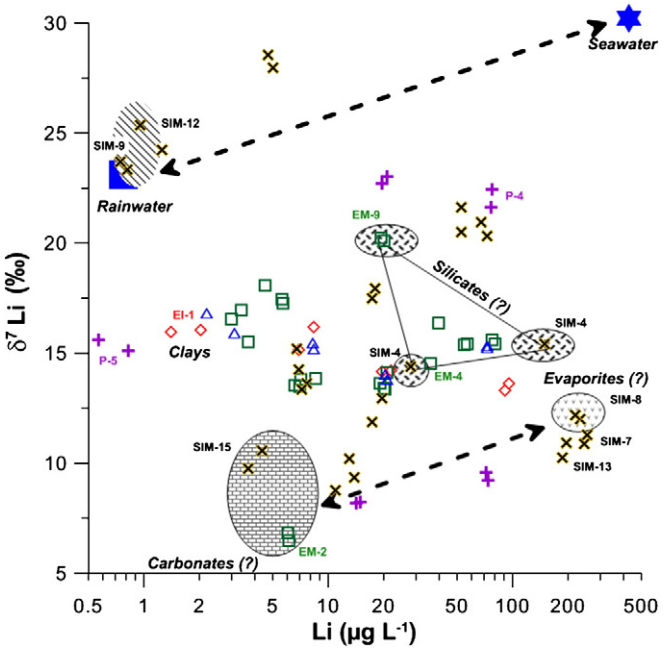


Fig. 6. Plot of δ^7Li *vs.* Li (in μg L^{-1}) concentrations in groundwaters collected from the Eocene Sand aquifers; end-members (carbonates, silicates, evaporites, clays, rainwater, seawater) are shown.

probably should reflect the Li-isotope signature of the bedrock(in the absence of new mineral formation) whereas the processes controlling the release of Li from silicates can depend upon the composition of the water, the fractionation associated with the formation of secondary mineral phases during alteration (the type of mineral phases according to chemical bindings), the residence time of the water, and the interaction temperature. In addition, fractionation due to lithium adsorption onto mineral surfaces should also be taken into account (Pistiner and Henderson, 2003; Millot and Girard, 2007). Finally, it is well established that, like the results obtained for river waters, Li-isotope signatures in groundwater cannot be considered as tracers of lithology (Huh et al., 1998; 2001; Vigier et al., 2009; Millot et al., 2010b).

5.4. B and Li in the groundwater/rock interactions system

During water/rock interaction, it is well established that B is mainly controlled by both the contribution of different lithologies and by adsorption/desorption onto mineral phases, or by formation of secondary minerals during alteration. From the other hand, Li and its isotopes are mainly controlled during water/rock interaction by the balance between dissolution of bedrock and formation of secondary phases (Pennisi et al., 2000, 2006a; Millot et al., 2007 2010b, c; Vigier et al., 2009).

Another key parameter that may affect lithium-isotope fractionation is the interaction temperature (Vigier et al., 2009; Millot et al., 2010c), and it is likely that the different Li-isotope signatures will also reflect to some extent the different temperature conditions within the aquifer, as evidenced by Millot and Négrel (2007) for thermo-mineral waters. Fig. 7 plots δ^7Li versus aquifer temperature of the geothermal waters from Millot and Négrel (2007) and groundwater from this study. Aquifer temperatures in the geothermal reservoir were determined with several chemical geothermometers; they do not correspond to the temperatures obtained with only the Na/Li one and show a wide range of variation between 60 and 230 °C. For the groundwaters of this study, aquifer temperature cannot be determined by geothermometry as most waters are supersaturated for phases like calcite, albite or K-feldspar that cause a false calculation for geothermometers like Na−K, Ca−Na−K, or Na−Li. For such groundwater, we used the approach developed by Ghyselinck-Bardeau and Wuilleumier (2007) and Douez (2007), which considers the surface temperature to which a correction is applied according to the local geothermal gradient and the depth of the aquifer hanging wall. The resulting maps of these two models were geo-referenced in the same geographic information system after which the groundwater points were added (Malcuit et al., 2008). The two models do not have the same extension, which means that there are two separate cases: when one model is present a single value is considered, and when two models overlap an average of two values is used.

The higher the temperature, the lower will be the Li-isotopic fractionation during water/rock interaction. In more detail and as already mentioned, lithium-isotopic signatures in geothermal waters integrate two complementary data items: The first is related to the signature of the bedrock, whereas the second integrates the fractionation mechanism that occurs during water/rock interaction (starting from the initial δ^7Li value of the bedrock). These two effects are combined in the whole isotopic signature of the groundwater as the effect of water/rock interaction. The relationship between δ^7Li and temperature in geothermal waters here supports the idea that only the fractionation mechanism related to the temperature effect is dominant, and that the component derived from the bedrock signature is minor (i.e. no control by the lithology). In fact, we suggest there that this temperature effect is an indirect effect. Indeed, it is expected that the conditions of water/rock interactions (dissolution and formation of alteration minerals) are a direct function of the temperature of interaction. In addition, we experimentally demonstrated (Millot et al., 2010c) that during water/rock interaction Li and its isotope is controlled by the balance between dissolution of the rock and the formation of newly mineral phases of alteration that can be of different type according to the temperature of interaction (Vigier et al., 2008).

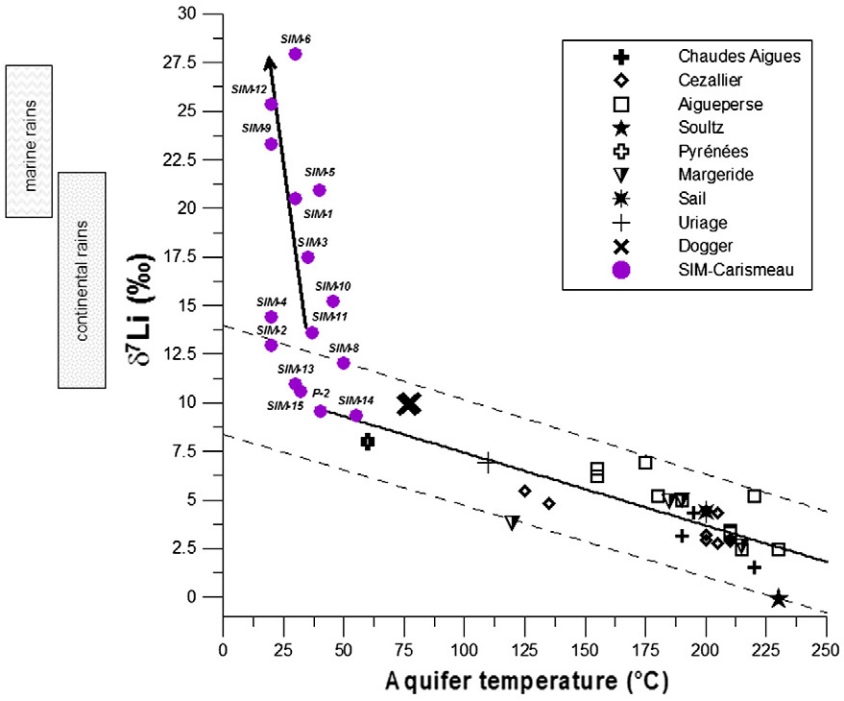


Fig. 7. Plot of δ^7Li *vs.* model aquifer temperature in groundwaters collected from the Eocene Sand aquifers and in geothermal and thermo-mineral waters collected from different hydro- and geothermal sites in France (Millot and Négrel, 2007). The given regression line equation in the graph is from Millot and Négrel (2007) and dashed lines represent the 95% confidence interval of the regression.

The study by Millot and Négrel (2007) mainly documented high-temperature waters (e.g. >60 °C), whereas the present groundwater data document low-temperature waters in the range 20–55 °C. Among the ground waters studied in this work, six plot in the 95% confidence interval of the regression defined by Millot and Négrel (2007), corroborating the temperature control on Li-isotope fractionation on a large range of temperature. The other groundwaters plot outside the 95% confidence interval of regression and show, for a roughly constant water temperature, an increase in the Li-isotope signature. Another process that may explain this fact is groundwater recharge with Li-isotope signatures around $\delta^7Li = 16 \pm 5‰$ for continental rains and around $\delta^7Li = 23 \pm 4‰$ for marine rains (Millot et al., 2010a). SIM-9 and −12 were recognised as being largely marked by rainwater input (see above), corresponding to the higher value of δ^7Li due to marine-rain recharge with the lowest water–rock interaction impact. This is moreover strengthened by the Li contents of these samples that are the lowest observed in the groundwater.

On the other hand, boron-isotopic compositions are plotted in Fig. 8 as a function of aquifer temperature and, contrary to Li, no simple or direct relationship is seen between the $\delta^{11}B$ signature and temperature. As stated by Millot and Négrel (2007), the main control on the B-isotope signature is the nature of the lithology in the water-rock interaction. Fig. 8 shows the $\delta^{11}B$ of the main rock types (granite, gneiss, evaporite and carbonate, see above). The ground waters from this study plot near the thermal waters from the Pyrenees and near geothermal waters from the Dogger aquifer in the Paris Basin, which both have low temperatures but clearly different $\delta^{11}B$ values. The thermal waters from the Pyrenees mainly interact with granite and evaporite (Levet et al., 2002) leading to low $\delta^{11}B$ values, as in some of our samples. On the other hand, the geothermal waters from the Dogger aquifer mainly interact with carbonate rocks (Coudrain-Ribstein and Gouze, 1993; Millot et al., 2007), leading to high $\delta^{11}B$ values, as in some of our other samples. This agrees well with the interpretation of the $\delta^{11}B$ *vs.* B content in Fig. 3.

6. Conclusions

The O-, H-, B- and Li-isotope ratios of groundwaters in the large Eocene Sand aquifer system (France) were studied and are discussed in the present study.

The $\delta^{18}O$ and $\delta^{2}H$ values can vary widely both between the different aquifers and inside a single aquifer, and data plot on or near the global meteoric water line. The most enriched samples clearly correlate with present-day recharge and are mainly located in the north of the area. The most depleted samples may reflect old recharge as its signature is clearly lower than that of present-day precipitation in the Massif Central or the Pyrenees; old recharge also agrees with the estimated ^{14}C ages of 16–35 ky. However, the $\delta^{18}O$ and $\delta^{2}H$ variations are not easily correlated with spatial locations of the data, and are probably mostly due to the period and location of the recharge events.

Most of the boron is controlled during water/rock interaction by the contribution of three main lithological sources, which were identified as evaporite dissolution, weathering of silicate minerals, and contribution from carbonates. The other possible contribution is atmospheric input. Comparing the $\delta^{11}B$ and B concentrations shows evidence of mixing between the four sources of B and most of the points can be explained by the three end-members from rock types. Some points are related to fractionation processes in which clays play the main role through mechanisms like ion exchange and adsorption–desorption.

Lithium sources are the same as for boron. However, comparing Li isotopes and concentrations in groundwater with the end-members shown on Fig. 6 does not fully explain the whole range of Li isotopes in groundwater. In addition to the first source of Li (rocks), a second influence is the fractionation of Li isotopes during water/rock interaction that can occur under different conditions. This fractionation can be due to lithium adsorption onto mineral surfaces, or to the formation of alteration minerals occurring at different temperatures of interaction between rock and water. Comparing the Li and B isotopes

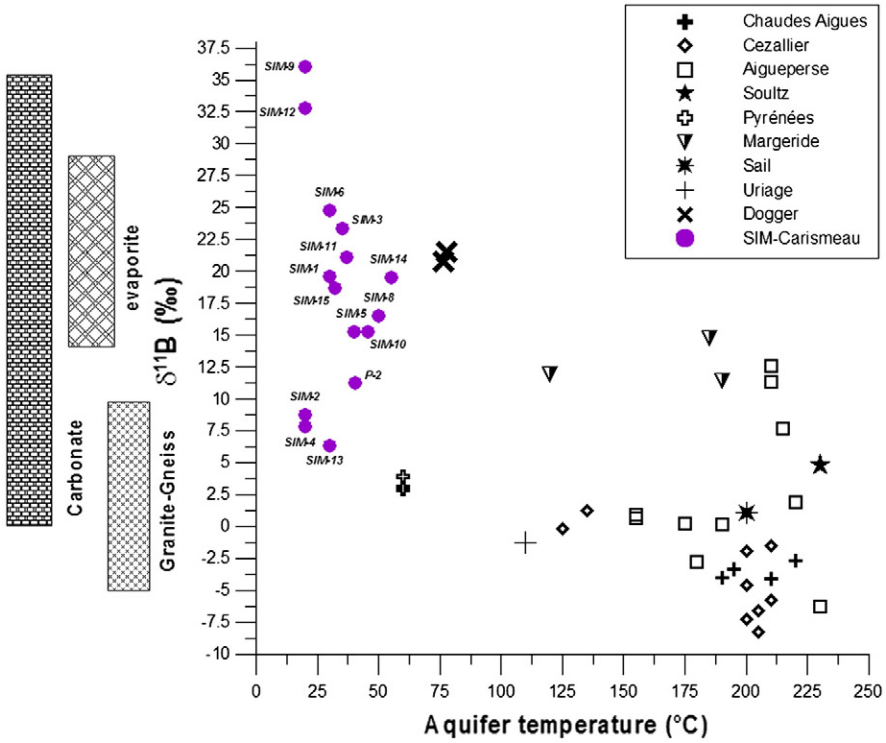


Fig. 8. Plot of $\delta^{11}B$ *vs.* model aquifer temperature in groundwaters collected from the Eocene Sand aquifers and in geothermal and thermo-mineral waters from Millot and Négrel (2007).

signatures in groundwater (Figs. 7 and 8), and considering that both B- and Li-isotopic systems are potentially subjected to isotopic fractionation during water/rock interaction, led to the conclusion that B isotopes are controlled only by bedrock type while Li isotopes are controlled by the intensity of the interaction (the balance between dissolution of the bedrock and the formation of secondary minerals occurring at various temperatures within the system).

When dealing with a large aquifer system that requires a better characterization in terms of geochemistry (Gastmans et al., 2010) and a multi-isotopic approach (Bouchaou et al., 2008; Négrel et al., 2009) for a more rational management, the monitoring of combined B and Li isotopes may supply key information concerning the release of specific minerals into groundwater through the weathering of rocks. Such release has been demonstrated to be responsible for the spatial variability of groundwater geochemistry within an aquifer. Furthermore, the understanding and analysis of such variability can help in recognising interconnections between groundwater layers.

Acknowledgements

This work was financially supported within the scope of a research partnership between BRGM and the Adour Garonne Water Agency through the CARISMEAU project (http//carismeau.brgm.fr). The work benefited from the collaboration of M. Robert, C. Fléhoc, F. Lenain and A.M. Gallas (BRGM Mass-Spectrometry team), who provided the B, Li and O–H isotopic analyses. This work also benefited from the collaboration of BRGM Chemistry laboratories for the major and trace elemental analyses: J.P. Ghestem and T. Conte are thanked for their help. Financial support from the *Région Centre* is also acknowledged for acquisition of the Neptune MC-ICP-MS. We are grateful to Dr. H.M. Kluijver for proofreading and editing the English text. We thank Joel Blum, Paul Tomascak and an anonymous reviewer for providing critical comments that improved this manuscript.

References

Aggarwal, J.K., Palmer, M.R., Bullen, T.D., Arnórsson, S., Ragnarsdóttir, K.V., 2000. The boron isotope systematics of Icelandic geothermal waters: 1. Meteoric water charged systems. Geochimica et Cosmochimica Acta 64, 579–585.

Allard, T., Calas, G., lldefonse, P., 2007. Reconstruction of past U migration in a sedimentary deposit (Coutras, France): implications for a radwaste repository. Chemical Geology 239, 50–63.

André, L., 2002. Contribution de la géochimie à la connaissance des écoulements souterrains profonds. Application à l'aquifère des Sables Infra_Molassiques du Bassin Aquitain. PhD thesis, University of Bordeaux 3, 230 pp.

André, L., Franceschi, M., Pouchan, P., Atteia, O., 2005. Using geochemical data and modelling to enhance the understanding of groundwater flow in a regional deep aquifer, Aquitaine Basin, south–west of France. Journal of Hydrology 305, 40–62.

Barth, S.R., 2000a. Stable isotope geochemistry of sediment–hosted groundwater from a Late–Proterozoic–Early Mesozoic section in Central Europe. Journal of Hydrology 235, 72–87.

Barth, S.R., 2000b. Geochemical and boron, oxygen and hydrogen isotopic constraints on the origin of salinity in ground waters from the crystalline basement of the Alpine Foreland. Applied Geochemistry 15, 937–952.

Bouchaou, L., Michelot, J.L., Vengosh, A., Hsissou, Y., Qurtobi, M., Gaye, C.B., Bullen, T.D., Zuppi, G.M., 2008. Application of multiple isotopic and geochemical tracers for investigation of recharge, salinization, and residence time of water in the Souss–Massa aquifer, southwest of Morocco. Journal of Hydrology 352, 267–287.

Brenot, A., Négrel, Ph., Petelet-Giraud, E., Millot, R., Roy, S., Dutartre, Ph., Fournier, I., Sulfate isotopic and geochemical constraints on dynamics and interconnections of water bodies in the Adour-Garonne district (SW France). J. Hydrol., in revision.

Casanova, J., Négrel, Ph, Petelet-Giraud, E., Kloppmann, W., 2002. The evolution of boron isotopic signature of ground waters through silicate weathering. 6th International Symposium on the Geochemistry of the Earth's Surface, Hawaii, vol. 6, pp. 7–12.

Casanova, J., Négrel, Ph., Blomqvist, R., 2005. Boron isotope fractionation in ground waters as an indicator of past permafrost conditions in the fractured crystalline bedrock of the Fennoscandian shield. Water Research 39, 362–370.

Chan, L.H., Edmond, J.M., 1988. Variation of lithium isotope composition in the marine environment: a preliminary report. Geochimica et Cosmochimica Acta 52, 1711–1717.

Chan, L.H., Edmond, J.M., Thompson, G., Gillis, K., 1992. Lithium isotopic composition of submarine basalts: implications for the lithium cycle in the oceans. Earth and Planetary Science Letters 108, 151–160.

Chan, L.H., Edmond, J.M., Thompson, G., 1993. A lithium isotope study of hot springs and metabasalts from mid-ocean ridge hydrothermal systems. Journal of Geophysical Research 98, 9653–9659.

Chan, L.H., Gieskes, J.M., You, C.F., Edmond, J.M., 1994. Lithium isotope geochemistry of sediments and hydrothermal fluids of the Guaymas Basin, Gulf of California. Geochimica et Cosmochimica Acta 58, 4443–4454.

Chaussidon, M., Marty, B., 1995. Primitive boron isotope composition of the mantle. Nature 269, 383–386.

Chetelat, B., Gaillardet, J., Freydier, R., Négrel, Ph., 2005. Boron isotopes in precipitation: experimental constraints and field evidence from French Guiana. Earth and Planetary Science Letters 235, 16–30.

Coplen, T.B., Hopple, J.A., Böhlke, J.K., Peiser, H.S., Rieder, S.E., Krouse, H.R., Rosman, K.J.R., Ding, T., Vocke Jr., R.D., Révész, K.M., Lamberty, A., Taylor, P., De Bièvre, P., 2002. Compilation of minimum and maximum isotope ratios of selected elements in naturally occurring terrestrial materials and reagents. U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations, Report 01–4222. .

Coudrain-Ribstein, A., Gouze, P., 1993. Quantitative study of geochemical processes in the Dogger aquifer, Paris Basin, France. Applied Geochemistry 8, 495–506.

Craig, H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. Science 133, 1702–1703.

Douez, O., 2007. Réponse d'un système aquifère multicouche aux variations paléoclimatiques et aux sollicitations anthropiques—Approche par modélisation couplée hydrodynamique, thermique et géochimique. PhD thesis, University of Bordeaux 3. 258 pp.

Faure, G., 1986. Principles of Isotope Geology. John Wiley and Sons. 589 p.

Gaillardet, J., Allègre, C.J., 1995. Boron isotopic compositions of corals: seawater or diagenesis record? Earth and Planetary Science Letters 136, 665–676.

Gastmans, D., Chang, H.K., Hutcheon, I., 2010. Groundwater geochemical evolution in the northern portion of the Guarani Aquifer System (Brazil) and its relationship to diagenetic features. Applied Geochemistry 25, 16–33.

Ghyselinck-Bardeau, M., Wuilleumier, A., 2007. Outil d'aide à la décision en matière de géothermie très basse à basse énergie (nappes alluviales et thermalisme) dans la région Midi-Pyrénées. BRGM Report BRGM/RP-55888-FR. . 307 pp.

Gonfiantini, R., Tonarini, S., Gröning, M., Adorni-Braccesi, A., Al-Ammar, A.S., Astner, M., Bächler, S., Barnes, R.M., Bassett, R.L., Cocherie, A., Deyhle, A., Dini, A., Ferrara, G., Gaillardet, J., Grimm, J., Guerrot, C., Krähenbühl, U., Layne, G., Lemarchand, D., Meixner, A., Northington, D.J., Pennisi, M., Reitznerová, E., Rodushkin, I., Sugiura, N., Surberg, R., Tonn, S., Wiedenbeck, M., Wunderli, S., Xiao, Y., Zack, T., 2003. Intercomparison of boron isotope and concentration measurements. Part II: Evaluation of results. Geostandard Newsletter : the Journal of Geostandards and Geoanalysis 27 (1), 41–57.

Hemming, N.G., Hanson, G.N., 1992. Boron isotopic composition and concentration in modern marine carbonate. Geochimica et Cosmochimica Acta 56, 537–543.

Hogan, J.F., Blum, J.D., 2003. Boron and lithium isotopes as groundwater tracers: a study at the Fresh Kills Landfill, Staten Island, New York, USA. Applied Geochemistry 18, 615–627.

Huh, Y., Chan, L.C., Zhang, L., Edmond, J.M., 1998. Lithium and its isotopes in major world rivers: implications for weathering and the oceanic budget. Geochimica et Cosmochimica Acta 62, 2039–2051.

Huh, Y., Chan, L.C., Edmond, J.M., 2001. Lithium isotopes as a probe of weathering processes: Orinoco River. Earth and Planetary Science Letters 194, 189–199.

James, R.H., Rudnicki, M.D., Palmer, M.R., 1999. The alkali element and boron geochemistry of the Escanaba Trough sediment-hosted hydrothermal system. Earth and Planetary Science Letters 171, 157–169.

Kasemann, S.A., Meixner, A., Erzinger, J., Viramonte, J.G., Alonso, R.N., Franz, G., 2004. Boron isotope composition of geothermal fluids and borate minerals from salar deposits (central Andes/NW Argentina). Journal of South American Earth Sciences 16, 685–697.

Kisakürek, B., Widdowson, M., James, R.H., 2004. Behaviour of Li isotopes during continental weathering: the Bidar laterite profile, India. Chemical Geology 212, 27–44.

Kisakürek, B., James, R.H., Harris, N.B.W., 2005. Li and δ^7Li in Himalayan rivers: proxies for silicate weathering? Earth and Planetary Science Letters 237, 387–401.

Kloppmann, W., Dever, L., Edmunds, W.M., 1998. Residence time of Chalk ground waters in the Paris Basin and the North German Basin: a geochemical approach. Applied Geochemistry 13 (5), 593–606.

Kloppmann, W., Négrel, Ph, Casanova, J., Klinge, H., Schelkes, K., Guerrot, C., 2001. Halite dissolution derived brines in the vicinity of a Permian salt dome (N German Basin). Evidence from boron, strontium, oxygen and hydrogen isotopes. Geochimica et Cosmochimica Acta 65, 4087–4101.

Larsen, D., Swihart, G.H., Yingkai, X., 2001. Hydrochemistry and isotope composition of springs in the Tecopa Basin, southeastern California, USA. Chemical Geology 179, 17–35.

Lemarchand, D., Gaillardet, J., 2006. Transient features of the erosion of shales in the Mackenzie basin (Canada), evidences from boron isotopes. Earth and Planetary Science Letters 245, 174–189.

Lemarchand, D., Gaillardet, J., Lewin, E., Allègre, C.J., 2002. Boron isotope systematics in large rivers: implications for the marine boron budget and paleo-pH reconstruction over the Cenozoic. Chemical Geology 190, 123–140.

Levet, S., Toutain, J.P., Munoz, M., Berger, G., Négrel, Ph., Jendrewjevski, N., Agrinier, P., Sortino, F., 2002. Geochemistry of the Bagneres de Bigorre thermal waters from the North Pyrenean zone (France). Geofluids 2, 25–40.

Liu, W.G., Xiao, Y.K., Peng, Z.C., An, Z.S., He, X.X., 2000. Boron concentration and isotopic composition of halite from experiments and salt lakes in the Qaidam Basin. Geochimica et Cosmochimica Acta 64, 2177–2183.

Malcuit, E., Négrel, Ph., Petelet-Giraud, E., Gandolfi, J.M., Pédron, N., Brenot, A., 2008. Caractérisation isotopique et géochimique des masses d'eau dans le Bassin Adour-Garonne : interconnexions et hétérogénéités—CARISMEAU. Rapport final. Tome 2: Approche couplée hydrogéologique et géochimique isotopique des Sables Infra-Molassiques du Bassin Adour- Garonne. BRGM Report BRGM/RP-56737-FR. . 136 pp.

Matray, J.M., Lambert, M., Fontes, J.-C.h., 1994. Stable isotope conservation and origin of saline waters from the Dogger aquifer of the Paris Basin, France. Applied Geochemistry 9, 297–309.

Millot, R., Girard, J.P., 2007. Lithium isotope fractionation during adsorption onto mineral surfaces. Clay in natural & engineered barriers for radioactive waste confinement—3rd International Meeting—Lille. .

Millot, R., Négrel, Ph., 2007. Multi-isotopic tracing (δ^7Li, δ^{11}B, ^{87}Sr/^{86}Sr) and chemical geothermometry: evidence from hydro-geothermal systems in France. Chemical Geology 244, 664–678.

Millot, R., Guerrot, C., Vigier, N., 2004. Accurate and high precision measurement of lithium isotopes in two reference materials by MC-ICP-MS. Geostandards and Geoanalytical Research 28, 153–159.

Millot, R., Négrel, Ph., Petelet-Giraud, E., 2007. Multi-isotopic (Li, B, Sr, Nd) approach for geothermal reservoir characterization in the Limagne Basin (Massif Central, France). Applied Geochemistry 22, 2307–2325.

Millot, R., Vigier, N., Gaillardet, J., 2010a. Behaviour of lithium and its isotopes during weathering in the Mackenzie Basin, Canada. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 3897–3912.

Millot, R., Scaillet, B., Sanjuan, B., 2010b. Lithium isotopes in island arc geothermal systems: Guadeloupe, Martinique (French West Indies) and experimental approach. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 1852–1871.

Millot, R., Petelet-Giraud, E., Guerrot, C., Négrel, Ph, 2010c. Multi-isotopic composition (δ^7Li–δ^{11}B–δ^2H–δ^{18}O) of rainwaters in France: origin and spatio-temporal characterization. Applied Geochemistry 25, 1510–1524.

Min, M., Peng, X., Zhou, X., Qiao, H., Wang, J., Zhang, L., 2007. Hydrochemistry and isotope compositions of groundwater from the Shihongtan sandstone-hosted uranium deposit, Xinjiang, NW China. Journal of Geochemical Exploration 93, 91–108.

Négrel, Ph., Petelet-Giraud, E., 2011. Isotopes in groundwater: indicators of climate changes. Trends in Analytical Chemistry 30, 1279–1290.

Négrel, Ph., Petelet-Giraud, E., Casanova, J., Kloppmann, W., 2002. Boron isotope signatures in the coastal ground waters of French Guiana. Water Resources Research 38. doi:10.1029/2002WR001299.

Négrel, Ph, Petelet-Giraud, E., Brenot, A., Millot, R., Roy, S., Dutartre, Ph, Fournier, I., 2007. Multi isotopic and geochemical constraints of interconnection and heterogeneities of water bodies in the Adour-Garonne district (SW France)—The CARISMEAU research project. International Symposium on Advances in Isotope Hydrology and its Role in Sustainable Water Resources Management (IHS–2007); 21–25 May 2007 Vienna, Austria. IAEA-CN-151.

Négrel, Ph, Petelet-Giraud, E., Brenot, A., 2009. Use of isotopes for groundwater characterisation and monitoring. In: Quevauviller, Ph, Fouillac, A.M., Grath, J., Ward, R. (Eds.), Groundwater Quality Assessment and Monitoring. Wiley & Sons Ltd publisher, pp. 331–354.

Négrel, Ph., Millot, R., Roy, S., Guerrot, C., Pauwels, H., 2010. Lead isotope in groundwater as indicator of water–rock interaction (Masheshwaram catchment, Andra Pradesh, India). Chemical Geology 274, 136–148.

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 2000. User's guide to *PHREEQC* (version 2); a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations—U.S. Geological Survey, Report WRI 99-4259. . 312 pp.

Pennisi, M., Leeman, W.P., Tonarini, S., Pennisi, A., Nabelek, P., 2000. Boron, Sr, O, and H isotope geochemistry of ground waters from Mt. Etna (Sicily)—hydrologic implications. Geochimica et Cosmochimica Acta 64, 961–974.

Pennisi, M., Bianchini, G., Muti, A., Kloppmann, W., Gonfiantini, R., 2006a. Behaviour of boron and strontium isotopes in groundwater–aquifer interactions in the Cornia Plain (Tuscany, Italy). Applied Geochemistry 21, 1169–1183.

Pennisi, M., Gonfiantini, R., Grassi, S., Squarci, P., 2006b. The utilization of boron and strontium isotopes for the assessment of boron contamination of the Cecina River alluvial aquifer (central-western Tuscany, Italy). Applied Geochemistry 21, 643–655.

Pistiner, J.S., Henderson, G.M., 2003. Lithium isotope fractionation during continental weathering processes. Earth and Planetary Science Letters 214, 327–339.

Pogge von Strandmann, P.A.E., Burton, K.W., James, R.H., van Calsteren, P., Gislason, S.R., Mokadem, F., 2006. Riverine behaviour of uranium and lithium isotopes in an actively glaciated basaltic terrain. Earth and Planetary Science Letters 251, 134–147.

Rose, E.F., Chaussidon, M., France-Lanord, C., 2000. Fractionation of boron isotopes during erosion processes: the example of Himalayan rivers. Geochimica et Cosmochimica Acta 64, 397–408.

Sánchez-Martos, F., Pulido-Bosch, A., Molina-Sánchez, L., Vallejos-Izquierdo, A., 2002. Identification of the origin of salinization in groundwater using minor ions (Lower Andarax, Southeast Spain). The Science of the Total Environment 297, 43–58.

Simon, L., Lécuyer, C., Maréchal, C., Coltice, N., 2006. Modelling the geochemical cycle of boron: Implications for the long-term δ^{11}B evolution of seawater and oceanic crust. Chemical Geology 225, 61–76.

Spivack, A.J., You, C.F., 1997. Boron isotopic geochemistry of carbonates and pore waters, Ocean Drilling Program Site 851. Earth and Planetary Science Letters 152, 113–122.

Spivack, A.J., Palmer, M.R., Edmond, J.M., 1987. The sedimentary cycle of the boron isotopes. Geochimica et Cosmochimica Acta 51, 1939–1949.

Stueber, A.M., Walter, L.M., Huston, T.J., Pushkar, P., 1993. Formation waters from Mississippian–Pennsylvanian reservoirs, Illinois basin, USA: chemical and isotopic constraints on evolution and migration. Geochimica et Cosmochimica Acta 57, 763–784.

Stute, M., Deak, M., 1989. Environmental isotopic study (14C, 13C, 18O, D, noble gases) on deep groundwater circulation systems in Hungary with reference to paleoclimate. Radiocarbon 31, 902–918.

Swihart, G.H., Moore, P.B., Callis, E.L., 1986. Boron isotopic composition of marine and nonmarine evaporite borates. Geochimica et Cosmochimica Acta 50, 1297–1301.

Tomascak, P.B., 2004. Developments in the understanding and application of lithium isotopes in the earth and planetary sciences. Reviews in Mineralogy and Geochemistry 55, 153–195.

Tonarini, S., Pennisi, M., Adorni-Braccesi, A., Dini, A., Ferrara, G., Gonfiantini, R., Wiedenbeck, M., Gröning, M., 2003. Intercomparison of boron isotope and concentration measurements. Part I: Selection, preparation and homogeneity tests of the intercomparison materials. Geostandard Newsletter : the Journal of Geostandards and Geoanalysis 27, 421–439.

Tonarini, S., Leeman, W.P., Civetta, L., D'Antonio, M., Ferrara, G., Necco, A., 2004. B/Nb and δ^{11}B systematics in the Phlegrean Volcanic District, Italy. Journal of Volcanology and Geothermal Research 133, 123–139.

Vengosh, A., Starinsky, A., Kolodny, Y., Chiras, A.R., 1991a. Boron isotope geochemistry as a tracer for the evolution of brines and associated hot springs from the Dead Sea, Israel. Geochimica et Cosmochimica Acta 55, 1689–1695.

Vengosh, A., Kolodny, Y., Starinsky, A., Chivas, A.R., McCulloch, M.T., 1991b. Coprecipitation and isotopic fractionation of boron in modern biogenic carbonates. Geochimica et Cosmochimica Acta 55, 2901–2910.

Vengosh, A., Chivas, A.R., McCulloch, M.T., Starinsky, A., Kolodny, Y., 1991c. Boron isotope geochemistry of Australian salt lakes. Geochimica et Cosmochimica Acta 55, 2591–2606.

Vengosh, A., Starisnky, A., Kolodny, Y., Chivas, A.R., Raab, M., 1992. Boron isotope variations during fractional evaporation of sea water: New constraints on the marine vs. non marine debate. Geology 20, 799–802.

Vengosh, A., Heumann, K.G., Juraske, S., Kasher, R., 1994. Boron isotope application for tracing sources of contamination in ground water. Environmental Science & Technology 28, 1968–1974.

Vengosh, A., Chivas, A.R., Starinsky, A., Kolodny, Y., Baozhen, Z., Pengxi, Z., 1995. Chemical and boron isotope compositions of non-marine brines from the Qaidam Basin, Qinghai, China. Chemical Geology 120, 135–154.

Vengosh, A., Spivack, A.J., Artzi, Y., Ayalon, A., 1999. Boron, strontium, and oxygen isotopic and geochemical constraints for the origin of salinity in groundwater from the Mediterranean coast of Israel. Water Resources Research 35, 1877–1894.

Vigier, N., Decarreau, A., Millot, R., Carignan, J., Petit, S., France-Lanord, C., 2008. Quantifying Li isotope fractionation during smectite formation and implications for the Li cycle. Geochimica et Cosmochimica Acta 72, 780–792.

Vigier, N., Gislason, S.R., Burton, K.W., Millot, R., Mokadem, F., 2009. The relationship between riverine lithium isotope composition and silicate weathering rates in Iceland. Earth and Planetary Science Letters 287, 434–441.

Williams, L.B., Hervig, R.L., 2004. Boron isotope composition of coals: a potential tracer of organic contaminated fluids. Applied Geochemistry 19, 1625–1636.

Wunder, B., Meixner, A., Romer, R.L., Heinrich, W., 2006. Temperature-dependent isotopic fractionation of lithium between clinopyroxene and high-pressure hydrous fluids. Contributions to Mineralogy and Petrology 151, 112–120.

La caractérisation géochimique et isotopique des eaux souterraines de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers » indique une origine commune de la minéralisation, directement liée à la minéralogie des formations captées par les forages.
La géochimie montre que les interactions eau-roche sont majoritairement influencées par la présence d'évaporites, mais que d'autres interactions mettant en jeu des carbonates, des silicates et des argiles existent. Un modèle géochimique d'acquisition de la minéralisation reconstitue parfaitement la chimie des eaux souterraines à l'échelle de la zone d'étude. Ce modèle, construit en se basant sur la géochimie des eaux et sur la minéralogie des formations tertiaires du nord du Bassin aquitain, met à l'équilibre des eaux avec des formations carbonatées et évaporitiques.
Afin de mieux comprendre la distribution latérale et verticale des formations tertiaires et leur minéralogie, une approche paléogéographique et sédimentologique a permis de localiser les différents horizons riches en sulfates et/ou en fluorures, mais aussi de comprendre leur origine de dépôt.
En se basant sur l'hydrogéologie, la paléogéographie, la minéralogie et la géochimie, des hypothèses de répartition de la minéralisation à l'échelle du forage ont pu être testées. Les résultats de la modélisation couplée hydrodynamique–transport reconstituent la chimie des eaux prélevées par les forages de la « zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers ». Au vu de ces résultats, un modèle avec obturation des horizons riches en sulfates et en fluorures a été testé et les résultats obtenus ouvrent des perspectives pour des futures recherches. Ce travail a donc permis de comprendre l'origine de la minéralisation des eaux de « la zone minéralisée de l'Entre-Deux-Mers », mais aussi de proposer des améliorations et des perspectives pour une meilleure gestion d'une des principales ressources en eau potable de la Gironde.

Mots clefs : Bassin aquitain, Entre-Deux-Mers, Eocène, aquifère multicouche, eaux souterraines, hydrogéologie, analyses géochimiques, analyses isotopiques, interaction eau-roche, datation, paléogéographie, minéralogie, évaporites, fluorures, modélisation couplée hydrodynamique-transport, dilution, mélange.

Geochemical and isotopic characterizations of groundwaters in the "mineralized Entre-Deux-Mers area" indicate a common origin of the mineralization, directly linked to the mineralogy of the formations abstracted by drilling.
Geochemistry shows that water-rock interactions are mainly influenced by the presence of evaporites, and that but that other interactions involving carbonates, silicates and clays exist. A geochemical model based on the water geochemistry and mineralogy of the Tertiary formations of northern Aquitaine Basin fix waters in equilibrium with evaporitic and carbonated formations. This model reconstitutes perfectly the groundwaters' chemistry across the study area and explains the mineralization acquisition.
Improving the understanding of the lateral and vertical distribution of tertiary formations and their mineralogy requires a sedimentological and paleogeographical approach. This approach allowed to locate the different layers rich in sulphates and/or fluoride and to understand also their origin.
Based on hydrogeology, paleogeography, mineralogy and geochemistry, the distribution of the mineralization has been tested at the borehole scale. The results of this coupled hydrodynamic-transport modeling reconstitute the chemistry of the groundwaters in the "mineralized Entre-Deux-Mers area." A model, that considers the sealing of sulphates- and fluorides-rich layers has been tested and its results highlights future research perspectives. This work has allowed understanding the origin of the mineralization of the waters "of the mineralized Entre-Deux-Mers area" and also suggests improvements and prospects for sustainable management of a major drinking water resource in Gironde.

Keywords : Aquitaine Basin, Entre-Deux-Mers, Eocene, multi-layered aquifer, groundwaters, hydrogeology, geochemical and isotopic analyzes, water-rock interaction, dating tools, paleogeography, mineralogy, evaporates, fluoride, coupled hydrodynamic-and transport model, dilution/mixture (mixing).