



HAL
open science

Caractérisation hydrogéologique, hydrogéochimique et isotopique des eaux souterraines thermo-minérales de la Corse orientale

Margaux Dupuy

► **To cite this version:**

Margaux Dupuy. Caractérisation hydrogéologique, hydrogéochimique et isotopique des eaux souterraines thermo-minérales de la Corse orientale. Sciences de la Terre. Université Pascal Paoli, 2021. Français. NNT : 2021CORT0019 . tel-04514720

HAL Id: tel-04514720

<https://theses.hal.science/tel-04514720v1>

Submitted on 21 Mar 2024

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.

Thèse présentée pour l'obtention du grade de
DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERS
Mention : Terre solide géodynamique des enveloppes
supérieures et paléobiosphère

Soutenue publiquement par

Margaux DUPUY

Le 17 Décembre 2021

Caractérisation hydrogéologique, hydrogéochimique et
isotopique des eaux souterraines thermo-minérales de la
Corse orientale

Directeur :

M. Frédéric HUNEAU, Pr, Université de Corse

Rapporteurs :

Mme Hélène CELLE, Pr, Université Bourgogne-Franche-Comté

M. Zbynek HRKAL, Pr, Université Charles, République Tchèque

Jury

Mme Vanina PASQUALINI, Pr, Université de Corse

M. Philippe LE COUSTUMER, Dr-HDR, Université de Bordeaux

Mme Emilie GAREL, Dr, Université de Corse

Mme Hélène CELLE, Pr, Université Bourgogne-Franche-Comté

M. Zbynek HRKAL, Pr, Université Charles, République Tchèque

M. Frédéric HUNEAU, Pr, Université de Corse

À mon « Tonton Bruno ».
A mon papi Guy, le « vieux grincheux au fond du jardin ».

À mes parents, ma sœur et mes grand-mères.

« À Chì hà bitu u fiumi pò bia u ghjargalu »

*« Hè cusi ch'ellu v`a u mondu,
eri in fondu, è oghje in cima »*

Extrait du livre de Ernestu PaPi, 2008., « *Pruverbii* »,
Edition Clémentine, 876p., ISBN : 978-2-37012-173-8

Au regard de l'aboutissement de ce travail de thèse, je tiens à remercier sincèrement toutes les personnes qui, par leur présence, leurs conseils avisés, leurs connaissances scientifiques ou leur soutien, y ont contribué.

*Je commence ainsi mes remerciements par la **Collectivité de Corse** et l'**École Doctorale** de l'Université de Corse pour l'octroi et le financement de ce contrat doctoral sans lequel cette thèse n'aurait pu voir le jour ; j'en profite aussi pour saluer le soutien dont l'école doctorale a fait preuve au travers des diverses distinctions décernées tout au long de ces années de thèse.*

*Aux **rapporteurs** et aux **membres du jury** qui ont tous répondu présents afin d'évaluer ce travail. Je les remercie vivement pour le temps qu'ils m'ont accordé, aux améliorations, questionnements et échanges scientifiques qu'ils ont fait naître sur ce sujet.*

*Au cours de cette thèse, j'ai eu l'opportunité de travailler avec d'autres structures de recherches. Ainsi, je salue et remercie toute l'**équipe DIMENV** de géoscience de Rennes, en particulier l'équipe du professeur **Luc Aquillina** pour leur accueil chaleureux au sein de leur laboratoire. Je leur suis reconnaissante pour m'avoir appris à appréhender les écoulements d'eaux souterraines, du point de vue des « Gazeux ». Une pensée toute particulière pour **Thierry, Eliot, Virginie et Aurélie**.*

*Je remercie **Mme Moracchini, la direction** et toute l'**équipe** de la société nouvelle d'exploitation des eaux minérales d'Orezza, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mes travaux, la pédagogie dont ils ont su faire preuve ainsi que la gentillesse avec laquelle ils m'ont accueillie mensuellement sur leurs installations.*

*Un grand merci, à **Mme Mazoyer, M. Poulain, M. Gorgi** et « **Doumé de Moïta** », de m'avoir accompagnée sur le terrain, de m'avoir transmis leurs connaissances sur les sources et surtout, de m'avoir fourni un accès sécurisé aux sources étudiées, parfois localisées sur leurs jolies propriétés.*

*Au sein de l'université, de nombreuses personnes ont aidé au bon déroulement de ces années et j'aimerais les en remercier. Je commence ainsi par les personnels administratifs pour leur réactivité, leur appui multiforme et leur gentillesse : notamment à **Laura Poli, Stéphanie Isartel, Anais Patricia Fantoni, Marianne**, puis **Antoine Pieri** pour sa gentillesse, le service informatique avec **David Celio** et **Yves Thibaudat** ainsi que toute l'équipe de la **Dplp**. J'ai une pensée particulière pour **David** et **Anna** de l'école doctorale qui ont toujours veillé sur moi du « coin de l'œil ». Mes remerciements vont également à tous ceux qui ont fait de même au détour d'un couloir, et ce, toujours avec le sourire : merci **Yann Quilichini, Christophe Mori, Antoine Orsini et Vanina Pasqualini**.*

*Je tiens particulièrement à remercier mon directeur de thèse, le **Pr Frédéric Huneau**, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire et encadré au cours de ces années. Je le remercie de m'avoir confié ce sujet, que lui-même jugeait souvent « différent » et « complexe ». Je lui suis reconnaissante pour ses conseils ayant permis d'orienter et de valoriser ce travail.*

*Je remercie chaleureusement le **Dr Emilie GAREL**, pour la confiance qu'elle m'a accordée dès mon arrivée, sa grande disponibilité et sa patience. Je la félicite pour les nombreuses heures de voiture qu'elle*

a su endurer avec le sourire. Je la remercie d'autant plus pour le soutien qu'elle m'a accordé dans toutes mes décisions, avec ses « oui, oui » qui en disent long, pour son flair hors pair qui nous à toujours permis d'apporter un peu de douceurs sucrées à nos déplacements. Je ne peux qu'honorer sa capacité de résistance à ma conduite, ses tentatives d'espionnage infructueuses et sa capacité à être toujours dans les situations les plus incongrues. De plus, je la remercie d'avoir crue en mes capacités quand, moi-même, je n'y croyais plus.

*Je remercie sincèrement **Marie-Dominique Löye Pilot** et **Yves Belion** pour leur grande disponibilité, leurs conseils et remarques pédagogiques, se traduisant par une aide inestimable et très bienvenue lors des dernières phases de rédaction, que ce soit pour des articles ou pour la rédaction de la thèse. Merci pour vos encouragements, votre confiance et pour les débats géologiques que vous avez suscités.*

Ensuite, je compte particulièrement remercier mes collègues, partenaires et camarades, qui m'ont supportée au quotidien : de mes états d'âme aux éclats de rires en passant par les « dupuites » leur permettant de bien rire à mes dépens parfois.

*Je pense dans un premier temps à **Kadar Mohamed Hassan, Ibrahim Souleiman, Guillaume Chevalier, Ottago, Adrien Maufreangeas, Victorien Bauve**, qui savent déjà tout, voire « un peu trop ». Puis plus récemment, **Pierre-Alain Guasino, Adbadallah Mahamat Nour, Thomas Leydier** et **Bertil Nlend**, pour leur présence durant la dernière ligne droite et jusqu'aux tout derniers instants. De cette fine équipe, je n'ai pas oublié **Sébastien Santoni**, premier de la lignée : je suis très heureuse d'avoir appris de ta propre expérience et je te remercie d'avoir su me transmettre une vision des choses que nous avons toujours su interpréter avec un humour qui nous va bien. Merci d'avoir été là aux bons moments, toujours à un instant près.*

*Je remercie vivement **Elea Crayol** et **Fricelle Song** pour leur bienveillance et leur soutien à mon égard dont elles ont fait part jusqu'à la fin mais aussi de m'avoir aidée à préserver une « touche féminine » au sein de l'équipe. Cela serait sans compter sur la présence bienveillante du **Dr./Ing./Mom. Alexandra Mattei**, un plateau de sushi ou même le baby-sitting du monstros, ne pourra jamais retranscrire toute la reconnaissance que j'éprouve, pour le soutien, les encouragements et l'aide concrète que tu m'as offerte dès ton arrivée et jusqu'aux tout derniers instants, avec ces soirées à bout de souffle que tu qualifiais de « efficaces et studieuses », contre un adjectif plus pragmatique d'après moi « interminables ! ». Tu m'as permis de ne pas lâcher et de me préserver pour la dernière ligne droite, alors vraiment un grand merci.*

*Ensuite j'aimerais prendre un peu de recul pour remercier, mes collègues de l'Université qui, au fil des pauses café, se sont révélés être de vrais camarades. Des camarades de « poissonnerie » (**Anaïs**), de voix qui portent (**Ouafa**), de karaoké (**Radia**), de sorties sportives (**Pauline et Carmen**) et d'emmerdes (**Valette**, il n'y a que toi).*

*Je pense aussi à mes « coloc », qui ont supporté ma présence quotidienne, très souvent contre leur volonté, ma bonne humeur légèrement étouffante et mon entrain permanent, légèrement fatiguant, alors un grand bravo à **Brian, Lili, Quentin, Baptiste et Rajae**. Je tiens particulièrement à remercier cette*

*dernière, mon binôme, ma râleuse préférée, pour son soutien sans faille, pour ses coups de gueule et surtout pour ses excellents et copieux petits plats, qui m'ont permis de terminer la thèse de manière « Healthy ». Merci ma Raj****e. J'ai une pensée plus particulière pour **Briac** (et **Ouafa**), **Quentin** et **Lili** qui m'ont poussée lors de la rédaction à fournir le meilleur de moi, à la virgule près... Au petit **Louison**, qui pointa le bout de son nez, au moment même où j'appose le point final de cette thèse.*

*Je ne pourrai terminer ce paragraphe sans mentionner mes mentors, collègues et ami(e)s **Maelle**, **Lara** et **Romain** qui ont su me percer à jour, que ce soit par le biais de quelques lignes de code ou d'un simple regard.*

Je suis heureuse d'être entrée à l'Université de Corse avec des collègues et de ressortir aujourd'hui avec des Amis.

*Merci à mes professeurs et enseignants qui ont cru en moi, et plus particulièrement un grand merci à **Kostas**, **Marina**, **Vincent**, **Christophe** et **Fabien**, de m'avoir encouragée à poursuivre mes études.*

*Je continue ainsi mon chemin, avec mes amies de toujours **Alicia** aka **Liiyah** et **Charlotte** aka le **Dr. Espeil**, merci de toujours faire partie de ma vie.*

*À **Jb** et **Flo**, la mère **Clavier**, **Lisa** et **Juliette**, vivement les prochaines vacances à Brides-les-Bains, et vive nos 12 Facetime© quotidiens ! Ma **Juju**, merci d'être qui tu es, de toujours poursuivre tes rêves, d'avoir toujours encouragé les miens et d'avoir fait de nous, ses « parrains et marraines » sans te soucier des psychanalyses qu'elle devra alors endurer une fois adulte. À **Nour**, puisses-tu être rapidement en mesure de dessiner une jolie page de garde pour recycler tout ce papier et sauver des arbres. Cela ferait très plaisir à ton père.*

*À mes amis dont les compétences en hydrogéologie sont loin de représenter tout l'amour que je leur porte, je pense, aux hydrogéologues **Romane**, **Nicolas**, **Romain** et aussi au seul et unique géologue revendiquant la découverte de la faille de karst de Nîmes, **Zigou**.*

Merci à tous ceux qui étaient présents physiquement ou par la pensée le jour J.

*Merci à **Gautier**, de m'avoir soutenue et accompagné dans mes choix, durant plus d'une décennie.*

*Merci à **ma famille**, pour leur présence et leur soutien sans faille. Vous savez déjà tout.*

*Merci à **mon grand-père** et **mon oncle**, pour les encouragements et la fierté dont vous avez fait preuve jusque dans vos derniers instants et votre dernier souffle.*

*Je vous suis, à tous, très reconnaissante. **Merci !***

Avant-propos

Cette thèse a été financée grâce à l'obtention d'un contrat doctoral attribué par la Collectivité de Corse et a été réalisée au sein du Département d'Hydrogéologie de l'Université de Corse, elle s'intègre dans les problématiques d'étude du projet Gestion des Eaux en Méditerranée (GEM) de l'Unité Mixte de Recherche (UMR) Sciences pour l'Environnement (SPE) 6134, affiliée au Centre National de Recherche Scientifique (CNRS).

Ces travaux participent au projet GERHYCO « **G**estion raisonnée des **R**essources en eau et environnements aquatiques à l'interface montagne littoral : maintien fonctionnel des services **H**ydro-écosystémiques insulaire en **C**Orse » financé par la Collectivité de Corse (CdC). Ce projet se veut pluridisciplinaire et sa finalité est de contribuer aux objectifs de préservation des milieux aquatiques, des masses d'eau superficielles et souterraines afin d'assurer le maintien, à l'échelle de la Corse, des différents services écosystémiques associés.

Les activités de recherche de ce contrat doctoral ont été accompagnées d'activités complémentaires d'enseignements effectuées dans le Département des Sciences de la Terre de la Faculté des Sciences et Techniques (FST) de l'Université de Corse. Des activités complémentaires ont été réalisées en collaboration avec la cellule de valorisation scientifique de l'université de Corse. Le détail des activités de valorisation et des travaux menés au cours de la thèse, telles que les publications, communications et collaborations, est présenté ci-après.

PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS INTERNATIONALES

Article publié dans des revues scientifiques internationales

Dupuy M., Garel E., Huneau F., Santoni S., M. Di Rosa, A.Mattei, 2021 « *Geochemical and isotope characterisation of thermo-mineral springs from Corsica Island: from geological diversity to groundwater singularity* », Water, <https://doi.org/10.3390/w13172413>.

Article en préparation

Dupuy M., et al. « *Monitoring of natural gas emissions from corsica island, France: an unexpected tool to understand hydrogeological functioning of mineral springs* », Journal of Hydrology.

Congrès internationaux avec comité de relecture

Dupuy M., Garel E., Labasque T., Chatton E., Vergnaud V., Aquilina L., Santoni S., Mattei A., Huneau F., 2021 « *Dissolved gases monitoring to disclose regional hydrogeochemical interactions processes involved in mineral water genesis in non-active zone: the case of Corsica Island* », Goldschmidt 21, [Communication Orale], Lyon.

Dupuy M., Huneau F., Garel E., Santoni. S., 2022 « *Combining geochemical and isotopic tools to explain mineral groundwater diversity in complex geological layout (Corsica - France)* ». Minwat20, [Communication Orale], Caserta, Italie.

Dupuy M., Garel E., Chatton E., Labasque T., Santoni S., Mattei A., Huneau F. 2021 « *Using natural gas emission monitoring to assess the hydrogeological mineral springs genesis in non-active zone: example from the Corsica Island* », EGU21, [Communication Orale], 19 au 30 Avril 2021, Vienne, Autriche.

Dupuy M., Huneau F., Garel E., Santoni. S., 2018 « *Le contexte géologique corse, une diversité unique de gisements d'eaux souterraines thermo-minérales* ». RST 2018, 22 au 26 octobre 2018, [Poster], Lille

CONFÉRENCES REGIONALES AVEC PUBLICATION DES ACTES DE CONGRES

Dupuy M., Huneau F., Garel E., Santoni. S., 2021 « *Les eaux souterraines de Corse : une diversité unique au monde* ». Chapitre dans la 11^{ème} tribune des chercheurs de La Société des Sciences historiques et naturelles de la Corse, SSHNC 2019, Bastia.

Travaux de vulgarisation.

Dupuy M., 2021. « *Apport des gaz dissous dans la compréhension de l'origine et de la typicité des eaux minérales Corses* », Journée des Doctorants 2020. [Poster], Université de Corse Pasquale Paoli, Corte (**Prix de la ville d'Ajaccio**).

Dupuy M., 2020. « *Les eaux souterraines thermo-minérales de la Corse : Des gisements naturellement gazeux méconnus* », Journée des Doctorants 2020. [Poster], Université de Corse Pasquale Paoli, Corte (**Prix de la ville de Bastia**).

Dupuy M., 2019. « *Les eaux souterraines thermo-minérales de la Corse : une diversité inédite : quelques exemples de sources sur la Corse orientale* ». Association des Professeurs en Biologie et Géologie, [Communication Orale], le 5 Octobre 2019. Aléria.

Dupuy M., 2019. « *Les eaux souterraines thermo-minérales de la Corse, une singulière diversité* », Journée des Doctorants 2019. [Poster], Université de Corse Pasquale Paoli, Corte.

Dupuy M., 2018. « *Les eaux souterraines thermo-minérales de la Corse, une ressource naturelle à valoriser ?* », Journée des Doctorants 2018. [Communication orale], Université de Corse Pasquale Paoli, Corte.

Dupuy M., Huneau F., Garel E., Santoni. S., 2018. « *Les eaux thermo-minérales de la Corse, une ressource à valoriser ?* ». DIMENV, [Communication orale], 30 novembre 2018. Rennes.

Dupuy M., Huneau F., Garel E., Santoni. S., 2018. « *Les eaux thermo-minérales de la Corse, une ressource à valoriser ?* ». Excursion AGSO, 28 septembre 2018, Corte.

Sommaire

Avant-propos	v
Introduction	3
Contexte de l'étude	7
1. L'eau minérale naturelle.....	7
2. Intérêt patrimonial et valorisation des eaux minérales corses	15
3. Stratégie scientifique et résultats attendus.....	15
4. Organisation du manuscrit	17
Chapitre 1 : Présentation du Site d'étude.....	19
1.1. Localisation de la zone d'étude, géomorphologie et occupation des sols	20
1.1.1. La Plaine orientale.....	20
1.1.2. La Castagniccia.....	21
1.1.3. Le Fium'Orbo et ses contreforts montagneux, du Rotondo à l'Incudine	24
1.1.1. Réseau hydrographique	24
1.2. Contexte climatique	25
1.2.1. Climat	25
1.2.2. Les stations climatiques.....	25
1.2.1. Circulations atmosphériques locales	27
1.2.2. Précipitations	28
1.2.3. Températures.....	30
1.2.4. Evapotranspiration	32
1.3. Contexte géologique et hydrogéologique	32
1.3.1. Le socle hercynien	34
1.3.2. Les schistes lustrés	34
1.3.3. Les flyschs de l'Eocène	36
1.3.4. Le bassin sédimentaire de la Plaine Orientale	36
Chapitre 2 : Stratégie d'investigation.....	38
2.1. Sélection des gisements hydrominéraux	40
2.2. Périodicité de l'échantillonnage.....	47
2.3. Méthodologie analytique.....	51
Chapitre 3 : Caractérisation hydrogéochimique des sources thermo-minérales de Corse orientale.....	56
3.1. Résultats et interprétations.....	59
3.2. Conclusion.....	61
3.3. Article publié.....	61
Chapitre 4 : Caractérisation de la fraction gazeuse des sources thermo-minérales de Corse orientale	88
4.1. Données de la littérature scientifique	91
4.2. Résultats et interprétations	92
4.3. Conclusion.....	95
4.4. Article en préparation.....	95
Chapitre 5 : Caractérisation des interactions eau-roche des sources thermo-minérales de Corse orientale	126
5.1. Données de la littérature scientifique	129
5.2. Résultats et interprétations	130
5.3. Conclusion.....	131
5.4. Article en cours de révision	132
Conclusion et perspectives.....	166
Références bibliographiques	184
Liste des figures.....	192
Liste des tableaux	193
Liste des annexes	194

Introduction

Introduction

Parmi les ressources naturelles, les eaux minérales constituent une catégorie spécifique des eaux souterraines. Grâce à leur minéralisation stable dans le temps, ces eaux tiennent, depuis l'Antiquité, une place importante dans les évolutions des civilisations, allant d'un usage occasionnel thérapeutique ou ludique à une exploitation industrielle au sein des sociétés modernes. De nos jours, l'utilisation des eaux minérales se répartit en deux grands domaines qui constituent des secteurs économiques distincts et strictement réglementés (Porowski, 2019), à savoir le thermalisme (Pettraccia *et al.*, 2006; Hussain, 2020) et l'industrie du conditionnement des eaux de boissons.

Les eaux minérales naturelles représentent un atout social et économique important à l'échelle de leur territoire. Leur exploitation peut générer des revenus conséquents à l'échelle locale, voire régionale. Certaines villes d'eaux, inscrites au patrimoine mondial de l'UNESCO, telles que Karlovy Vary (République Tchèque), Baden Baden (Allemagne), Spa (Belgique) ou encore Vichy (France) se sont bâties une réputation touristique européenne (Vrba, 1996; Ferrier, 2001; Tubergen et Linden, 2002). Cette culture thermale a généralement permis de maintenir ce secteur d'activité, aidé en France au 20^{ème} siècle par les lois autorisant l'installation des casinos uniquement dans les stations balnéaires, thermales ou climatiques. Quelques sources françaises historiquement célèbres, telles que Vichy ou Avène-les-bains, ont diversifié leur exploitation vers la commercialisation des produits cosmétiques (Selas, 2017; Nunes et Tamura, 2012; Gordon, 2012).

Toutefois, ces réussites économiquement viables ont été rendues possibles grâce à une gestion raisonnée de la ressource en eau. Pour cela, de multiples études scientifiques se sont succédées afin de fournir aux gestionnaires, une caractérisation hydrogéologique approfondie des émergences (Lions, 2020; Calvet *et al.*, 2012; Gal, 2005; Poulain, 1977; Durand, 2006; Thiebaud, 2008). Ce travail s'avère indispensable pour garantir la pérennité des exploitations actuelles ou futures. La stabilité des ressources, l'identification des processus à l'origine de leur minéralité, leur capacité de production et enfin la délimitation des zones de protection sont les conditions *sine qua none* à leur exploitation.

Le manque de connaissance, d'expertise ou encore la mauvaise gestion des sources minérales a souvent conduit à l'arrêt des exploitations. De plus, les activités anthropiques (urbanisation, pollutions, contamination bactérienne ou surexploitation) ainsi que les modifications environnementales (changements climatiques) sont autant de paramètres qui peuvent nuire à la préservation de cette ressource. Ces derniers

doivent donc être anticipés, voire modérés afin de garantir une gestion responsable et éclairée.

Pour cela, en France, un périmètre de protection sanitaire est appliqué à ces émergences. Un périmètre de protection où le contrôle des activités (agricoles et installations classées) est renforcé peut-être appliqué au niveau des zones de transit ou d'alimentation des sources minérales déclarées. Toutefois, les sources connues historiquement, mais qui ne sont pas déclarées d'intérêt public ne sont soumises à aucun statut de protection à l'échelle du bassin versant hydrogéologique, allant de l'impluvium à l'émergence. En effet, même les schémas de protection régionaux des masses d'eau souterraine (SDAGE) n'intègrent pas les eaux thermales et minérales.

La Corse, possède un patrimoine hydrominéral riche et diversifié, avec plus de 47 sources minérales inventoriées (Berthier *et al.*, 1980; Dominici, 1992; Maurin, 2007) dont les plus connues sont représentées dans la [figure 1](#). Certaines sources sont déjà exploitées pour l'embouteillage (Orezza ou Zilia), le thermalisme (Pietrapola et avant 2003, Guagno) ou encore pour le thermoludisme (toutes les autres). Pourtant, une seule source est déclarée d'intérêt public depuis 1866 (Orezza - Surgente Sottana) et aucune d'entre elles n'a fait l'objet d'une caractérisation géochimique et hydrogéologique complète.

Malgré cela, comme l'a récemment démontré Giacomini (2020), une volonté régionale visant la réappropriation des sources minérales (rachat de stations thermales, de parcelles) a été lancée pour conserver puis revaloriser ce patrimoine hydrominéral. Ce travail de thèse s'inscrit donc dans cette impulsion et vise à fournir une première caractérisation hydrogéologique du fonctionnement des gisements hydrominéraux de Corse orientale. En effet, jusqu'ici seuls quelques travaux ponctuels avaient été réalisés (Berthier *et al.*, 1980; Dominici, 1992), mais aucun travail n'avait été entrepris concernant la caractérisation du fonctionnement hydrogéologique global des sources. On se questionne alors sur les processus hydrogéologiques responsables de l'émergence d'une telle diversité d'eau minérale sur le territoire Corse.

Car, la protection individuelle des eaux minérales passe par des prospections géologique, hydrologique, hydrogéologique et hydrogéochimique globales. En effet, les propriétés intrinsèques des eaux dépendent de la stabilité de leur composition minérale et de leurs paramètres physico-chimiques. Néanmoins ces paramètres sont issus de processus d'interactions multiples et complexes, ayant lieu à l'échelle du bassin versant hydrogéologique. Caractériser ces eaux atypiques se révèle donc très complexe. Il faut prendre en compte des interactions multifactorielles : contexte géologique, influence profonde, origine de l'eau, diversité des propriétés intrinsèques,

processus biotiques ou abiotiques impliqués et les mélanges.

Afin de caractériser ces processus, de nombreux outils géochimiques, isotopiques ou gazeux sont habituellement employés sur les eaux souterraines et ont parfois été exportés pour l'étude du fonctionnement hydrogéologique des eaux minérales. Ces méthodes de caractérisation indirectes, non invasives, ne détériorent pas la ressource et permettent d'obtenir, via une combinaison judicieuse de traceurs environnementaux, des informations concrètes sur les modalités de fonctionnement des systèmes hydrothermaux. La recharge et l'impluvium peuvent être caractérisés par les isotopes stables de la molécule d'eau ($\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$). La profondeur de circulation des eaux peut être appréhendée à partir de géothermomètres géochimiques (Na, K, Mg, Ca, etc.) ou isotopiques ($\delta^{34}\text{S}$). Les interactions eau-roche sont renseignées par la géochimie des éléments majeurs, des traces, des gaz dissous et l'isotope du strontium ($\delta^{87}\text{Sr}$). Les temps de séjour peuvent être définis par l'utilisation croisée du tritium ($\delta^3\text{H}$), de l'activité du carbone ($\delta^{14}\text{C}$) et des gaz anthropiques (CFC, SF_6). Et enfin, l'activité biotique peut être confirmée par l'étude des isotopes du soufre ($\delta^{34}\text{S}$).

Toutefois, de nombreuses caractéristiques intrinsèques aux eaux, telle que la quantité de matière organique, de sulfides, de fer ou de CO_2 , peuvent altérer certaines analyses géochimiques habituellement employées. Ainsi, la combinaison de plusieurs traceurs environnementaux est donc nécessaire afin d'appréhender les émergences minérales au sein de systèmes complexes et de couvrir une large variété d'eau minérale.

Scientifiquement, la grande diversité de sources minérales sulfureuses, carbo-gazeuses ferrugineuses présentes en Corse, en fait un site pilote pour le développement d'une combinaison complexe de traceurs environnementaux géochimiques, isotopiques et gazeux appropriés. Les travaux de thèse entrepris se concentrent ainsi sur l'étude du fonctionnement hydrogéologique des eaux souterraines thermales et minérales. La zone d'étude située dans la partie orientale de la Corse a été choisie car sa superficie permet un échantillonnage régulier des sources minérales qui sont à la fois nombreuses et sous la dépendance des principaux environnements géologiques de l'île, et donc chimiquement diverses.

Ces sources présentent un intérêt patrimonial pour le territoire insulaire, pourtant les zones qui les alimentent n'ont encore fait l'objet d'aucune reconnaissance concernant le bassin versant hydrogéologique, les modalités de fonctionnement géochimique (interactions eau-roche) ou hydrodynamique (zone de recharge et temps de séjour). Ces trois domaines de connaissances sont indispensables à la compréhension du fonctionnement hydrogéologique de ces gisements hydrominéaux

et par conséquent, à la mise en place des protections adéquates. La grande diversité chimique de ces sources nécessite le développement d'une combinaison d'outils géochimiques, isotopiques et gazeux. Ceci aura pour but de distinguer les flux régionaux des influences plus locales, indépendamment du contexte géologique d'émergence et de la profondeur des gisements. Ces travaux pourront fournir des éléments d'arbitrage dans l'exploitation durable de ces ressources en eaux minérales et la possibilité de pérenniser et de renforcer l'activité économique de l'arrière-pays Corse, par le développement de centres ludiques, thermaux ou encore de production de produits cosmétiques.

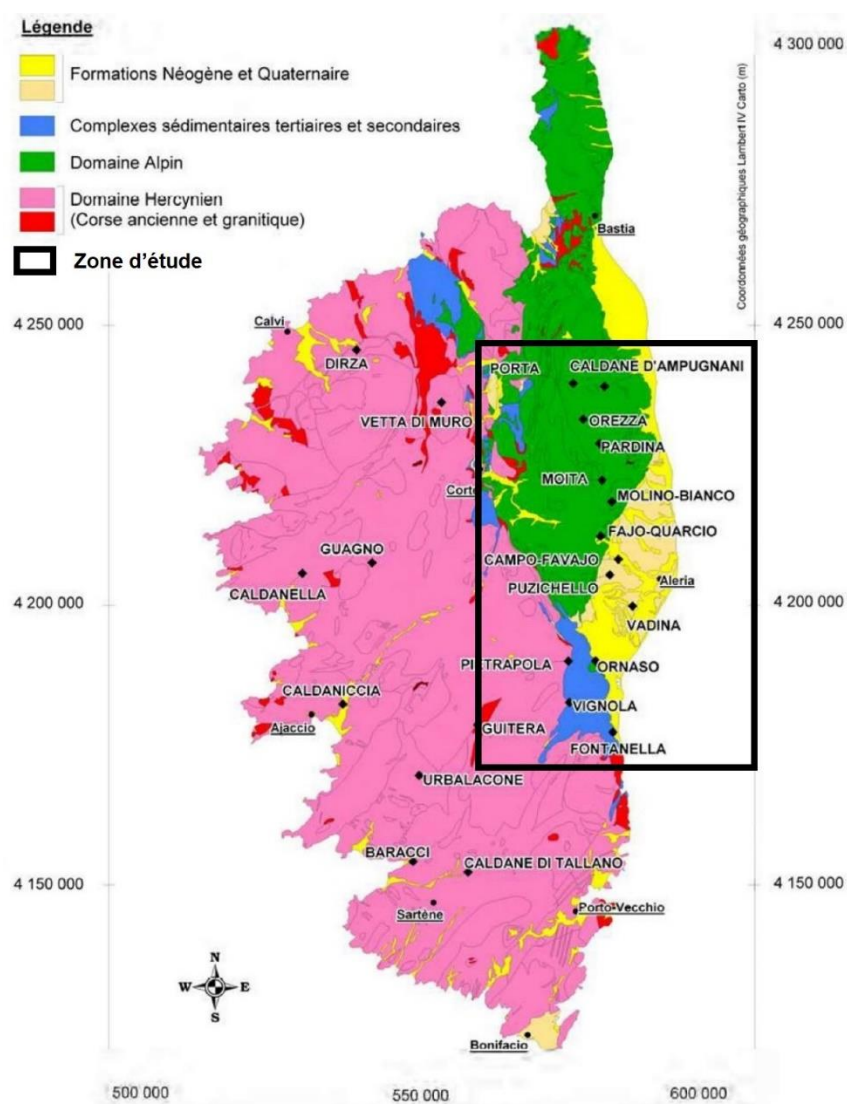


Figure 1 : Contexte géologique simplifié des sources thermominérales de Corse (Maurin 2007)

Contexte de l'étude

1. L'eau minérale naturelle

a. Définition et caractéristiques

La réglementation actuelle désigne par « eau minérale naturelle » une eau d'origine souterraine, géologiquement protégée de toute pollution humaine, microbiologiquement saine et caractérisée par une composition en minéraux et oligo-éléments atypiques et stables dans le temps, ne faisant l'objet d'aucun traitement de désinfection avant son utilisation. Ces eaux se différencient des eaux potables par leur composition minéralogique qui peut être bénéfique pour la santé (Tableau 1). L'ensemble de leurs propriétés intrinsèques (composition et température) garantissent leur exploitation pour la mise en bouteille, le thermo-ludisme (activité de baignade) ou thermalisme. Les applications thérapeutiques dépendent des propriétés physico-chimiques de chaque gisement d'eau (Tableau 2).

Tableau 1 : Différences entre eaux de boissons et eaux minérales naturelles

	Eau du robinet	Eau de source	Eau minérale naturelle
Origines	Multiple : Eaux de surface (lacs, rivières) Nappes libres (alluviales) ou captives	Souterraine uniquement	Souterraine uniquement
Traitements chimiques	Traitement de potabilisation (exp. : chloration)	Aucun traitement	Aucun traitement
Composition minérale	Variable	Pas nécessairement stable	Réglementairement stable
Effets sur la santé	-	-	Bénéfique, reconnu par l'Académie de Médecine ou par l'ARS

Au sens hydrogéologique une eau minérale est une « eau d'origine souterraine se distinguant par sa **composition** physico-chimique **et** souvent par sa **température** » (Gal, 2005; Pomerol et Ricour, 1992). L'eau thermale n'a pas de définition officielle, toutefois l'adjectif « thermal » dans la culture populaire, renvoie aux eaux minérales naturelles pouvant être employées à des fins curatives dans les établissements thermaux (Nguyen Ba, 2020; Popoff, 2010), tandis que de manière scientifique ce terme fait référence à la température à l'émergence des eaux.

Tableau 2 : Applications thérapeutiques des eaux thermo-minérales en fonction de leur composition physico-chimique (Petraccia et al., 2006). TDS : Total des Solides Dissous.

Critères physico-chimiques	Conditions	Valeurs (mg/L)	Applications thérapeutiques							
			Système lymphatique	Système sanguin et cardiaque	Effet dermatologique	Système respiratoire	Effet diurétique	Système articulaire	Système digestif	Gynécologie obstétrique
Minéralisation	Très faible	TDS < 50						X		
	Faible	50 < TDS < 500						X	X	
	Moyenne	500 < TDS < 1000								
	Forte	1000 < TDS < 1500								
	Très forte	TDS > 1500								
Gaz dissous	Eau sulfurée (selon l'état d'oxydation)	0,3 < [S] < 150			X	X				
	Eau carbo-gazeuse	[HCO ₃] > 1000 [CO ₂] > 250								
Éléments majeurs	Eau sulfatée	[SO ₄] > 200							X	
	Eau ferrugineuse	0,5 < [Fe ²⁺] < 20	X Hypertyroïdisme	X Anémie						
	Eau bicarbonatée	[HCO ₃] > 600							X	
	Eau magnésienne	[Mg] > 50		X Athérosclérose						
	Eau fluorée	[F] > 1								
	Eau calcique	[Ca] > 150		X Hypertension						X

Les eaux minérales froides ont une température inférieure à 20°C, les eaux minérales thermales présentent une anomalie de température à l'émergence supérieure à 20°C (Benavente *et al.*, 2016). Cette classification est le résultat d'un intérêt patrimonial évoluant au cours des siècles.

Ainsi, de nombreuses classifications des eaux minérales en fonction de la température ont été employées au cours des décennies selon que la température de l'eau était supérieure à la température du corps humain ou encore supérieure à la température moyenne annuelle de l'air (Cannelas, 1995; Pentecost *et al.*, 2003; White, 1957; Goldscheider *et al.*, 2010; Benavente *et al.*, 2016). Toutefois, la classification qui a été retenue tout au long de ce travail est la classification établie par Albu *et al.* (2012) et Porowski (2019), qui définit les eaux minérales chaudes par une température supérieure à 20°C et qui classifie les eaux thermales en hypothermales (23-36°C), mesothermales (36-42°C) et hyperthermales (>42°C).

b. Histoire de l'exploitation des eaux minérales et thermales

Au début du XIX^{ème} siècle, la Corse est la région qui présente le plus grand nombre de sources thermales et minérales recensées en France (Zuccarelli et Gentil, 1909). Sa grande diversité hydrominérale fournit l'accès à un large panel de soins thérapeutiques permettant de lutter contre des pathologies telles que l'anémie ou encore certaines maladies coloniales comme la malaria (Weber et Weber, 1899). De nombreuses avancées médicales et thérapeutiques reconnaissent l'avantage de cette grande diversité de sources sur un territoire restreint (Guermonprez, 1973). Les sources thermales et minérales de Corse donnent lieu à de nombreux essais cliniques, telles que le montre les thèses en pharmacologie de Naudin (1852) et Ardouin (1876) qui démontrent les bienfaits de l'Orezza en cure de boisson pour lutter contre les anémies. Référencées dans plusieurs ouvrages de l'époque, ces sources attirent une clientèle internationale ainsi que de nombreux scientifiques médicaux jusqu'en 1926 ou plus de 52 médecins étaient employés ou rattachés aux sources thermo-minérales de l'île (Ardouin, 1876; Weber et Weber, 1899; Zuccarelli et Gentil, 1909, Giorgi et Mazonni, 1926; Sabiani, 2004; Serpentine, 2006).

Toutefois, l'insécurité liée à la persistance du banditisme avec pour exemple la crise des otages de Guagno-les-Bains (Marcaggi, 1932), l'insalubrité due au manque d'entretien des infrastructures, la difficulté d'accès (accès routier, ferroviaire ou par bateau) associée à la malaria qui faisait rage en Plaine orientale, ont marqué le début du désintérêt national et international pour les stations thermales de Corse.

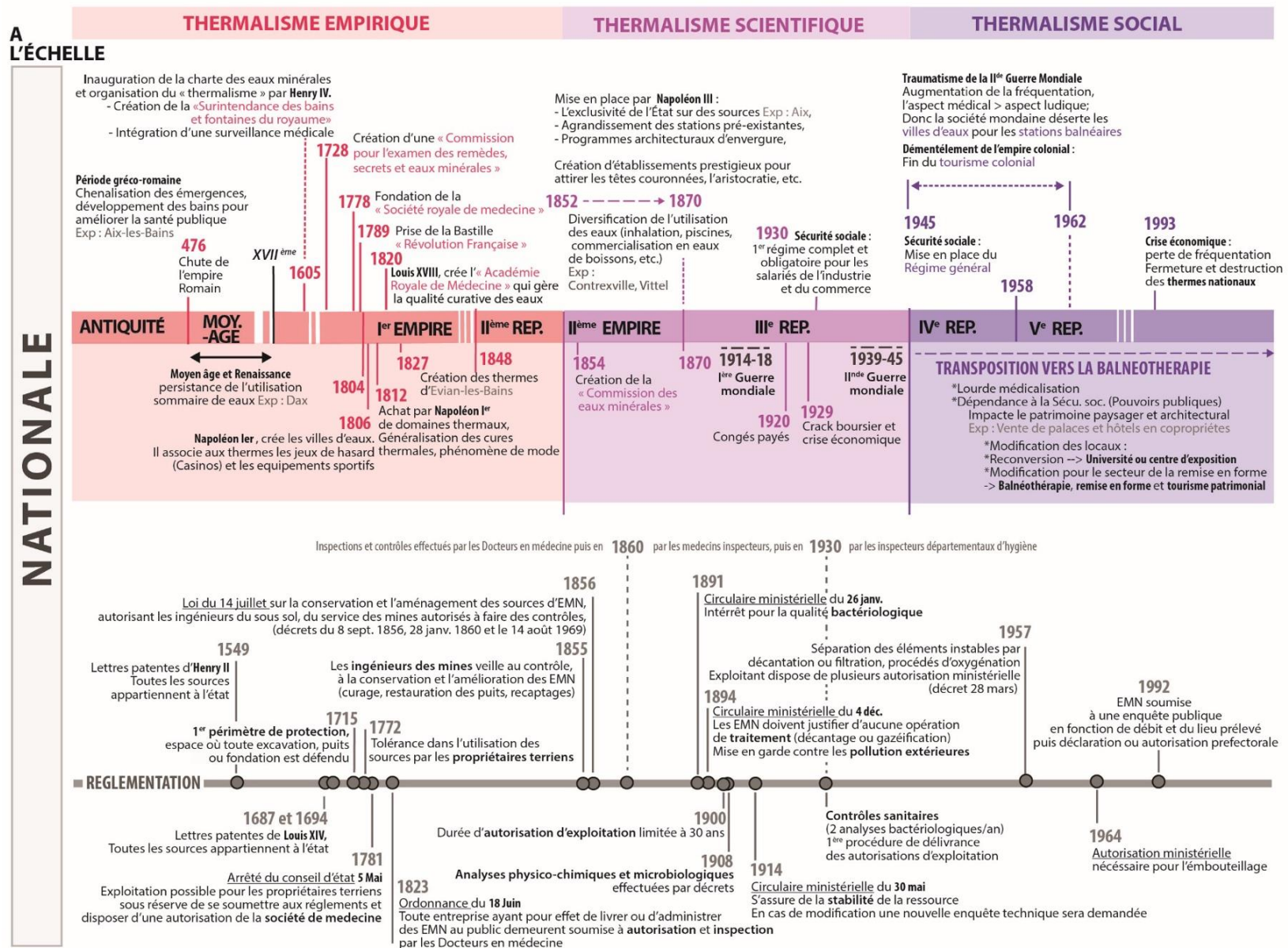


Figure 2 : Frises chronologiques de l'évolution de la réglementation et de l'exploitation des eaux minérales de l'antiquité à nos jours à l'échelle nationale

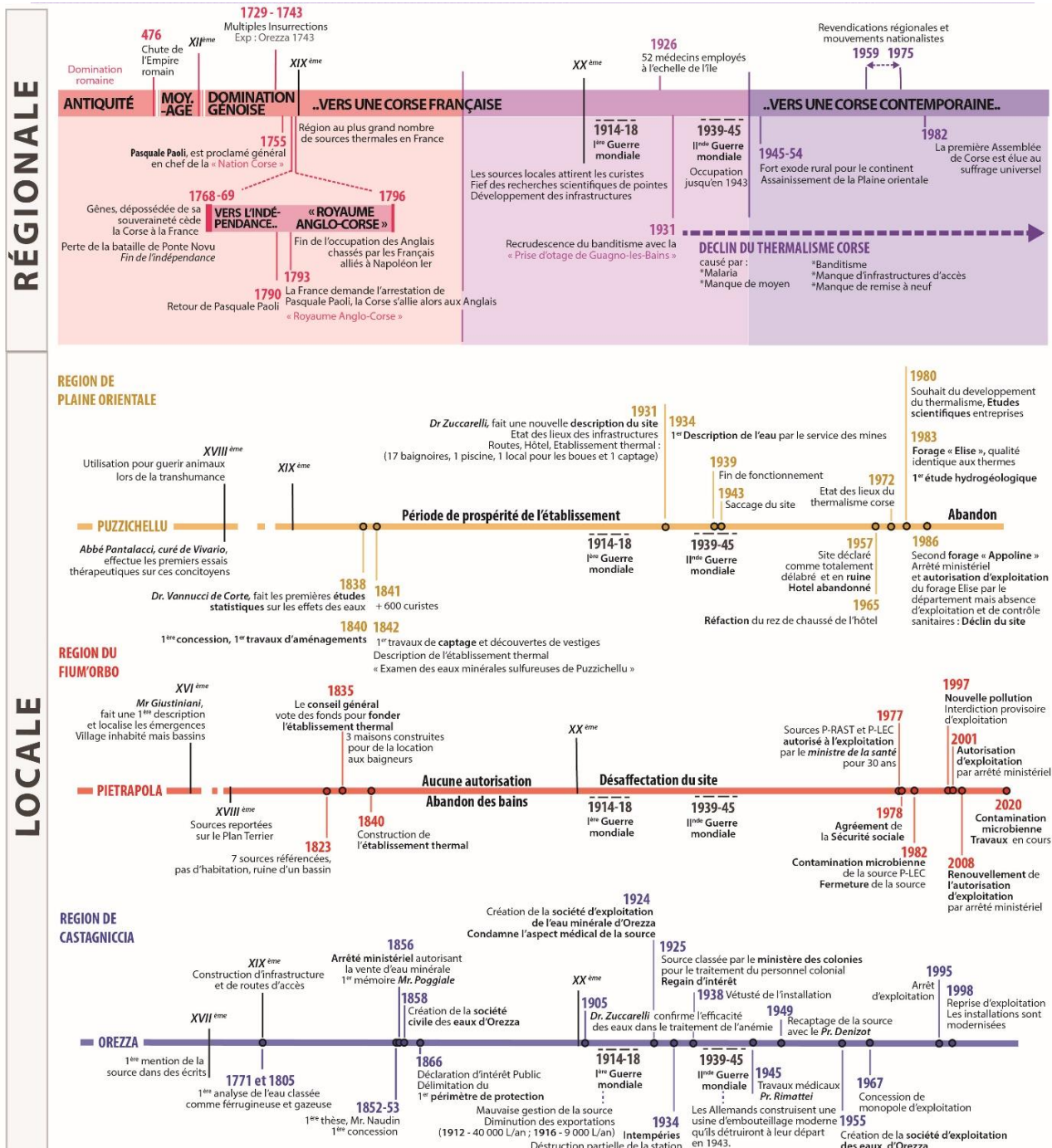


Figure 3 : Frises chronologiques de l'évolution de la réglementation et de l'exploitation des eaux minérales de l'Antiquité à nos jours en Corse

Après la Seconde Guerre mondiale, malgré l'assainissement de la Plaine orientale (Renucci, 1964) afin d'éradiquer la malaria (Pierangeli, 1907) dont la présence réduisait drastiquement l'attractivité des bains de Puzzichellu (Zuccharelli et Gentil, 1909), l'activité se résumait à l'exploitation de quelques sites plus en altitude (Guagno et Pietrapola). Les traumatismes économiques de la guerre ont poussé les corses à l'exode rural. Cela, associé au démantèlement de l'empire colonial français qui a entraîné la fin du tourisme colonial, provoquant la fin de l'industrie du thermalisme en Corse.

L'universalisation de la sécurité sociale française n'a pas suffi à maintenir l'activité à l'échelle insulaire (Jazé-Charvolin, 2014).

Depuis, le site de Pietrapola est le seul toujours exploité en tant que station thermale puisqu'il est l'unique de l'île à avoir l'agrément de la sécurité sociale pour soigner l'appareil locomoteur (rhumatisme). Toutefois, le site est actuellement fermé pour cause de réhabilitation. Tandis que le site historiquement connu pour son taux d'hydrogène sulfuré exceptionnel comme l'a démontré le Pr Loetscher en 1842 (Pétrequin, 1859), « Puzzychellu » permettait de soigner de nombreuses pathologies dermatologiques (Galletti, 1863). Toutefois, l'établissement thermal n'a pas survécu à la Seconde Guerre mondiale et aux saccages qui ont suivi (Hureau, 1957). Malgré les forages de prospection exécutés dans les années 1980, le manque d'entretien et de régularité des analyses réglementaires a fait perdre à la collectivité l'autorisation d'exploitation des sources qui ont donc été laissées à l'abandon.

Les frises chronologiques présentées dans les figures 2 et 3 mettent en parallèle l'évolution de l'utilisation et de l'exploitation des eaux minérales et thermales en Corse et en France. L'ensemble mis au regard des événements économiques et politiques majeurs nationaux et régionaux ayant impacté cette exploitation, de l'Antiquité à nos jours. Depuis, l'exploitation des eaux minérales naturelles (EMN) est soumise à un cadre réglementé détaillé ci-après

c. La réglementation actuelle

Avant la mise en place d'une réglementation européenne en 2009, l'eau minérale naturelle, en France, devait posséder des vertus thérapeutiques reconnues par l'Académie de Médecine. Ces eaux sont soumises à une **déclaration d'intérêt public** (DIP) qui n'a pas besoin d'être renouvelée. Pour exemple la *déclaration d'intérêt public* de la source d'Orezza dite Surgente Sottana, *décrété le 07-01-1866*.

L'autorisation d'exploiter une source d'eau minérale naturelle est dorénavant accordée par un arrêté préfectoral. La procédure est décrite dans l'arrêté ministériel du « 5 Mars 2007, relatif à la constitution du dossier de demande d'autorisation d'exploiter une source d'eau minérale naturelle pour le conditionnement, l'utilisation à des fins thérapeutiques dans un établissement thermal ou la distribution en buvette publique » (NOR : SANP0721197A). À cet arrêté préfectoral est joint le **périmètre de protection sanitaire d'urgence**, dont le propriétaire de la source doit disposer en intégralité afin d'assurer le contrôle de l'intégrité de ce périmètre et de ses servitudes. Ce périmètre, équivalent au périmètre de protection immédiat, interdit l'accès à toute personne non habilitée et toute activité représentant un risque pour le captage (autre forage, stockage de produits). Lors de la DIP, il est possible de notifier ou de donner des dispositions

de protection de la zone de captage, de transit ou d'alimentation. Ce second périmètre peut être interdit ou réglementé (contrôle de l'activité agricole et des installations classées pour la protection de l'environnement). Cela vise à garantir la protection des captages contre les pollutions ponctuelles ou accidentelles.

Conformément à la réglementation, la quantité d'eau embouteillée ne doit pas excéder le taux de renouvellement naturel de la source afin de garantir la pérennité de la ressource. Une étude hydrogéologique approfondie de chacune des sources permet de répondre aux attentes réglementaires. À l'échelle européenne, il n'y a pas de définition spécifique des eaux minérales exploitées dans les établissements thermaux, seule existe une définition des eaux minérales embouteillées sous la Directive-cadre européenne n° 2009/54/CE (Popoff, 2010). L'eau minérale naturelle (EMN) y est définie ainsi :

« [...] 1 -une eau microbiologiquement saine, au sens de l'article 5, ayant pour origine une nappe ou un gisement souterrain et provenant d'une source exploitée par une ou plusieurs émergences naturelles ou forées.

L'eau minérale naturelle se distingue nettement de l'eau de boisson ordinaire :

- a) *Par sa nature, caractérisée par sa teneur en minéraux, oligo-éléments ou autre constituant et, le cas échéant par certains effets ;*
- b) *Par sa pureté originelle*

L'une et l'autre caractéristique ayant été conservées intactes en raison de l'origine souterraine de cette eau qui a été tenue à l'abri de tout risque de pollution.

2-les caractéristiques visées au point 1, qui peuvent apporter à l'eau minérale naturelle des propriétés favorables à la santé doivent avoir été appréciées : sur les plans

- i) *Géologique et hydrologique,*
- ii) *Physique, chimique et physico-chimique,*
- iii) *Microbiologique,*
- iv) *Si nécessaire, pharmacologique, physiologique et clinique [...] »*

La **réglementation française d'origine** précise que l'exploitation d'une eau minérale nécessite une i) autorisation d'exploitation de la ressource, ii) protection de la ressource et iii) reconnaissance administrative.

L'autorisation d'exploitation de la ressource nommée « demande d'autorisation d'exploitation en EMN pour le conditionnement, l'utilisation à des fins thérapeutiques dans un établissement thermal ou la distribution en buvette publique » (Art 1322-5 décret 2007-49), comprend des éléments techniques tels que la géologie, le fonctionnement hydrogéologique des sources, les caractéristiques physico-chimiques et bactériologiques des eaux, la description des installations de production et distribution et les modalités prévues pour la surveillance de la qualité de l'eau. Elle peut parfois être complétée par une évaluation clinique et thérapeutique des eaux.

Cette étape nécessite l'avis d'un hydrogéologue agréé pour répondre aux « critères de qualité, traitement et mentions d'étiquetage ».

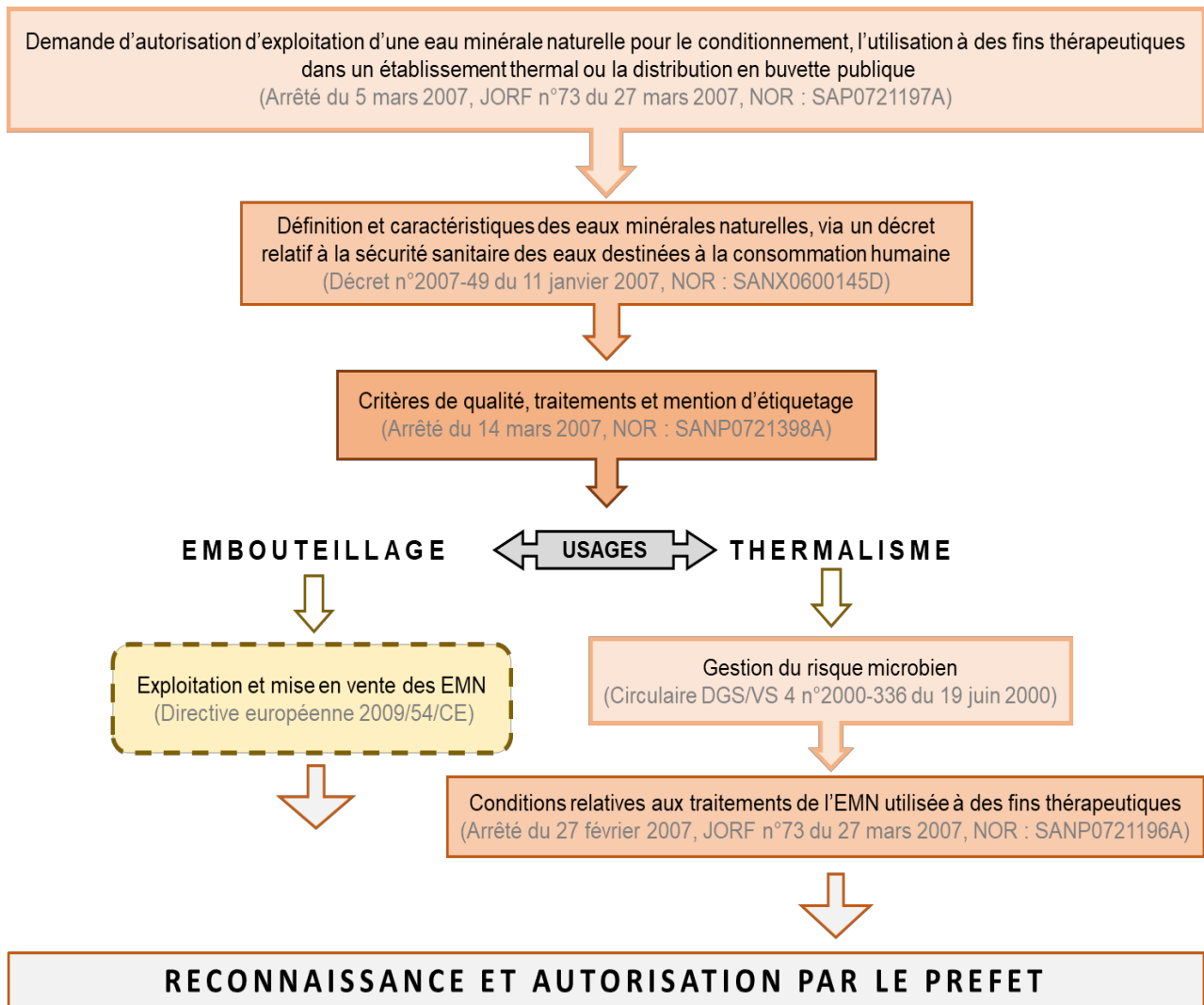


Figure 4 : Textes de loi régissant l'exploitation des eaux minérales naturelles (modifié d'après Popoff et Pessereau, 2015)

La **protection de la ressource** nécessite la mise en place d'un **périmètre sanitaire d'urgence** relatif à la « sécurité sanitaire des eaux destinées à la consommation humaine » (art 1322-5 du décret 2007-16) et d'un **périmètre de protection** « établi au titre de la déclaration d'intérêt public » (art 1322-5 du décret 2007-17) pour protéger le captage contre les pollutions accidentelles.

Cependant cette réglementation française ancienne ne distinguait pas les eaux minérales destinées à l'embouteillage des eaux à usage thérapeutique utilisées dans les établissements thermaux. La réglementation concernant l'embouteillage et la consommation des eaux minérales naturelles est donc complétée par la directive européenne (2009/54/CE). Tandis que les eaux utilisées dans les établissements thermaux sont soumises à deux réglementations françaises supplémentaires, la

circulaire DGS/VS 4 visant à la bonne « *gestion du risque microbien* », puis aux « *conditions relatives aux traitements des EMN utilisées à des fins thérapeutiques* ». La **règlementation actuelle** est résumée dans la **figure 4**.

La reconnaissance administrative d'une eau minérale est accordée par le Préfet.

2. Intérêt patrimonial et valorisation des eaux minérales corses

En Europe, environ 53 milliards de litres d'eau minérale sont vendus (105 l/an/hab.) (Notarnicola *et al.*, 2017) sur 89 milliards de litres consommés dans le monde. La France est le premier pays exportateur d'eau minérale naturelle, avec plus de 10 milliards de litres. Cette consommation annuelle croissante traduit une prise de conscience des bienfaits de l'eau minérale naturelle sur l'organisme. Tout comme, l'enjeu et l'ampleur économique que représentent leur exploitation.

En France, 700 sources d'eaux minérales naturelles ont une autorisation d'exploitation pour l'embouteillage ou pour le thermalisme (Popoff, 2010). Parmi celles-ci, 88 sources sont officiellement reconnues à l'échelle européenne comme « eaux minérales naturelles » réservées à l'embouteillage (Journal officiel de l'Union européenne, 2013), dont une seule est localisée en Corse, la source d'Orezza – Surgente Sottana. Pourtant, plus de 43 sources d'eaux minérales ont été recensées en Corse (Berthier *et al.*, 1980; Maurin, 2007). Ce patrimoine hydrominéral est d'un intérêt indéniable pour un territoire insulaire, que ce soit pour l'embouteillage, le thermalisme ou le thermo-ludisme.

En Corse, sur les 9 exploitations (dont 4 stations thermales) du début du 19^{ème} siècle, il n'existe plus que la source d'Orezza qui est exploitée pour l'embouteillage, les bains de Pietropola sont l'unique station thermale agréée par la sécurité sociale, et les bains de Baracci et de Caldane sont les 2 seuls sites aménagés pour le thermo-ludisme (Penez, 2004). Depuis plusieurs années, la collectivité de Corse tente de mieux cerner la potentialité de son patrimoine hydrothermal, dans cet objectif de nombreuses études d'avant projets sur la soutenabilité économique de la réhabilitation de certains sites, tels que Pietrapola, Guitera ont été réalisées.

3. Stratégie scientifique et résultats attendus

À ce jour et malgré l'impulsion des nouvelles **législations européennes** (DCE) et **régionales** (SDAGE), visant à garantir le bon état **quantitatif et qualitatif** des masses d'eau souterraines, aucun programme de **protection régionale** ne prend en compte, quelle que soit l'échelle, les **gisements d'eaux minérales** (UNESCO, SDAGE, SAGE, etc.). Ainsi aucun statut de protection ne considère les eaux thermo-minérales à l'échelle du bassin versant hydrogéologique, de l'impluvium à l'émergence.

Les propriétés qualitatives de ces eaux dépendent de la **stabilité** de leur **composition en oligo-éléments** et de leurs **paramètres physico-chimiques**. Or, ces paramètres sont issus de **processus hydrogéologiques multiples et complexes** se produisant sur plusieurs centaines voire milliers d'années.

Ainsi, la stratégie scientifique consiste ici à utiliser une combinaison d'outils isotopiques, géochimiques et gazeux, permettant d'appréhender le fonctionnement de sources minérales très diversifiées émergeant au sein de contextes géotectoniques complexes. Cette approche scientifique a pour but de définir les processus hydrogéologiques à l'origine des eaux thermales et minérales de la Corse orientale.

La compréhension de ce type d'hydrosystème passe notamment par l'utilisation combinée de différents traceurs énumérés ci-après :

- l'étude du **signal d'entrée**, c'est-à-dire de la signature isotopique de la pluie qui « marque » l'eau au moment de la recharge, avant toute modification géochimique et isotopique due au parcours souterrain ;
- l'étude des **modalités de recharge**, avec la détermination de l'**origine de l'eau**, particulièrement difficile à contraindre et à identifier lorsque sont impliqués des systèmes profonds avec des jeux de failles régionales ;
- l'étude de la **stabilité** géochimique par le suivi mensuel de la composition en éléments majeurs et traces des eaux sur plus d'un cycle hydrologique permet de statuer sur l'**origine de la minéralisation** des eaux ;
- l'étude des **interactions eau-roches**, notamment par l'utilisation des isotopes du soufre et du strontium pour identifier les flux de circulation entre les différents encaissants ;
- l'étude des **conditions d'interactions** au sein des gisements, par le calcul des géothermomètres géochimiques afin de caractériser la température et la profondeur du gisement ainsi que le taux d'équilibration des fluides avec l'encaissant ;
- l'étude du **temps de résidence** de ces eaux souterraines pour renseigner sur les dynamiques de renouvellement de la ressource.

4. Organisation du manuscrit

L'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude sont exposés en six chapitres, dans lesquels sont détaillés les principales avancées concernant la caractérisation hydrogéologique, hydrogéochimique et isotopique des eaux souterraines thermo-minérales de la Corse orientale.

Le **introduction** rappelle la définition d'une eau minérale, l'histoire de l'exploitation de ces eaux et leurs cadre réglementaire.

Le **chapitre 1** présente le site d'étude, définit son contexte géographique, géomorphologique, climatique, l'environnement géologique et hydrogéologique.

Le **chapitre 2** concerne la présentation et la sélection des sources échantillonnées et la méthodologie retenue, les outils géochimiques, isotopiques et gazeux.

Le **chapitre 3** s'attache à caractériser les sources thermo-minérales de la Plaine orientale en définissant les grandes provinces géochimiques observées, les interactions à l'origine de minéralisations spécifiques, les conditions de circulation (profondeur et température) et l'identification du signal d'entrée. Cela passe par la détermination de l'origine des eaux, de l'altitude de recharge et de la définition de l'impluvium.

Le **chapitre 4** est dédié à l'identification des processus régissant la minéralisation à l'origine de la typicité des sources, grâce à l'utilisation croisée des outils géochimiques isotopiques et gazeux. Cette méthodologie a permis de mettre en évidence la continuité montagne plaine des écoulements et les interactions régionales influençant la diversité des sources étudiées.

Le **chapitre 5** s'intéresse aux interactions entre l'eau et la roche afin de mettre en évidence le parcours souterrain de l'eau à l'origine des différentes émergences.

La **conclusion** reprend l'ensemble des informations des précédents chapitres et propose un modèle de fonctionnement hydrogéologique des différents bassins sourciers connus de la Corse orientale.

Chapitre 1 : Présentation du Site d'étude

La Corse est l'île de Méditerranée occidentale la plus montagneuse, longue de 183 km pour 84 km de large ; l'altitude moyenne est de 568 m. Elle présente deux versants majeurs, occidental et oriental, de chaque côté de la ligne de crête subméridienne formée par ses plus hauts sommets (jusqu'à 2706 m ; Monte Cinto). Cette topographie accidentée et très contrastée, confère des conditions météorologiques très favorables en termes de précipitations pour un climat majoritairement méditerranéen. Ces contrastes topographiques contraignent l'occupation des sols et la répartition des activités humaines : 72 % des terres sont des forêts ou du maquis, 18 % sont agricoles (viticulture, oliveraie, maraîchère) et 10 % des terres où se concentrent les populations sont artificialisées. Les caractéristiques spécifiques à la zone d'étude sont détaillées ci-après.

1.1. Localisation de la zone d'étude, géomorphologie et occupation des sols

La zone d'étude, d'une superficie d'environ 1500 km² est située dans la partie orientale de la Corse (Fig. 5). A l'Ouest elle est bordée par de grands massifs montagneux avec du nord au sud les massifs du Rotondo, d'Oro, du Renoso, de Bavella et de l'Incudine, et à l'Est, par la côte de la mer Tyrrhénienne sur 77 km de long. La zone d'étude est ainsi constituée de trois entités géomorphologiques distinctes correspondant à trois régions ou microrégions : **la Plaine orientale** à l'Est, **la Castagniccia** au Nord et **le Fium'Orbo** avec ses contreforts montagneux au Sud. Ces trois régions présentent des contrastes orographiques importants détaillés ci-après.

1.1.1. La Plaine orientale

Adossée à la Castagniccia au nord-ouest et au massif du Renoso au sud-ouest, cette région est une plaine côtière qui s'étend sur environ 400 km², à une altitude inférieure à 200 m (Fig. 5 et 6). Elle est le carrefour des grands axes routiers et ferroviaires desservant l'île et reliant les villes de Corte, Bastia, Porto-Vecchio et Aléria (Fig. 5). Son territoire est principalement occupé par des activités anthropiques : agricoles (maraîchage, viticulture, arboriculture, etc.), d'urbanisation et quelques industries (Fig. 7). En effet, la Plaine orientale se compose majoritairement de propriétés agricoles, viticoles ou arboricoles (60 %), contre 20 % de terre consacrée à l'élevage et 20 % de terrains constructibles. L'urbanisation très localisée, proche du littoral y est croissante avec une progression annuelle passant de 1,14 % avant 2001 à 3,5 % en 2015 (DRAAF de Corse, 2016). Malgré cela on y observe tout de même un taux de boisement de 34,6 % (Fig.3 et 4).

1.1.2. La Castagniccia

Cette région du Parc Natural Régional de Corse est limitée au nord par le Golo et au sud par le Tavignano ; elle constitue le nord de la zone d'étude sur une superficie de 475 km² et une altitude moyenne de 1000 m. Le massif du San Pedrone en est le point culminant (1706 m). Cette région montagneuse creusée de nombreuses vallées séparées de crêtes étroites, est très boisée (plus de 63 % de sa superficie). Elle est majoritairement couverte de forêt de feuillus ; les châtaigniers sont les vestiges d'une filière castanéicole jadis prospère (Fig. 6).

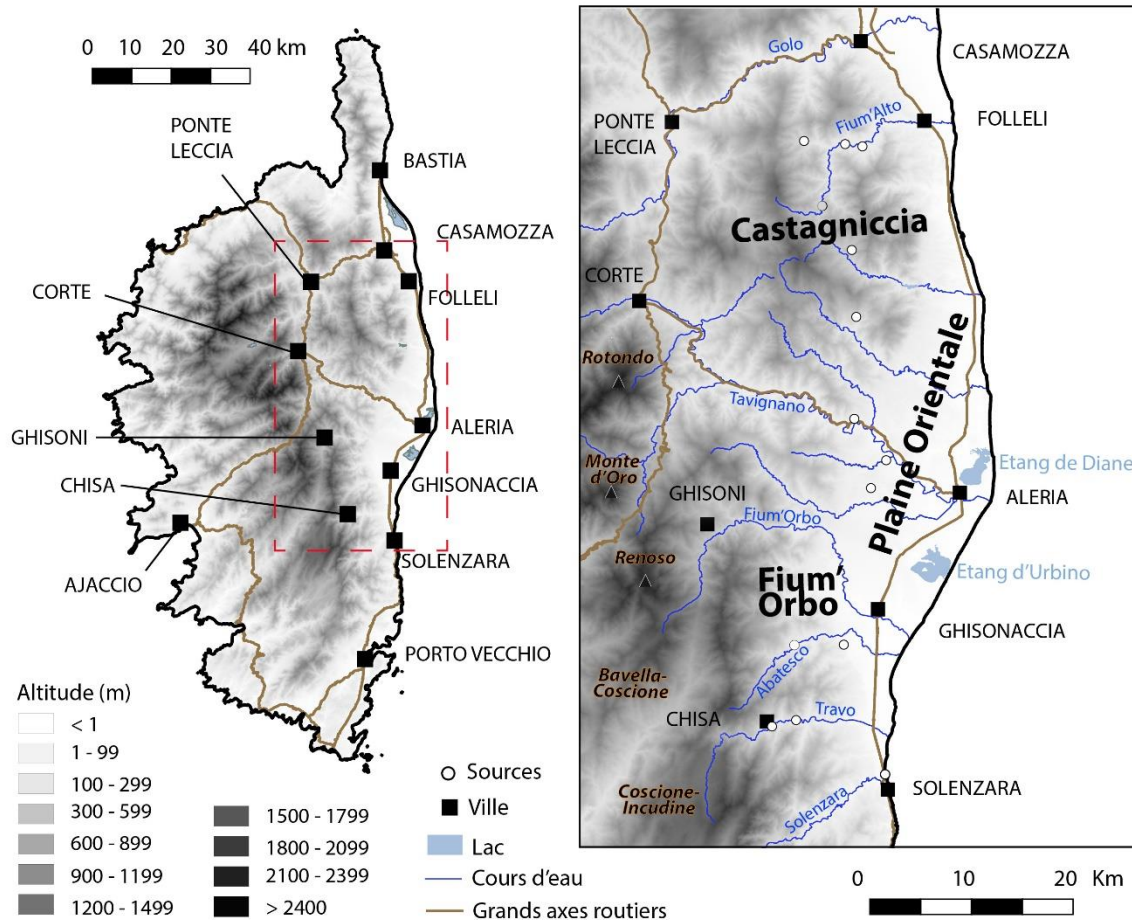


Figure 5 : Géomorphologie, réseau hydrographique et routier du site d'étude.

Actuellement cette région à faible densité de population, est occupée par de nombreux petits villages de montagne, souvent partiellement abandonnés (Fig. 6). Le bâti y est négligeable, avec une densité moyenne inférieure à 2 % de la surface (villages et hameaux principalement) (DRAAF de Corse, 2016). En effet, suite à l'exode rural observé après-guerre, l'agriculture et l'arboriculture (châtaigneraie) ont été majoritairement abandonnées même si l'élevage est encore présent.

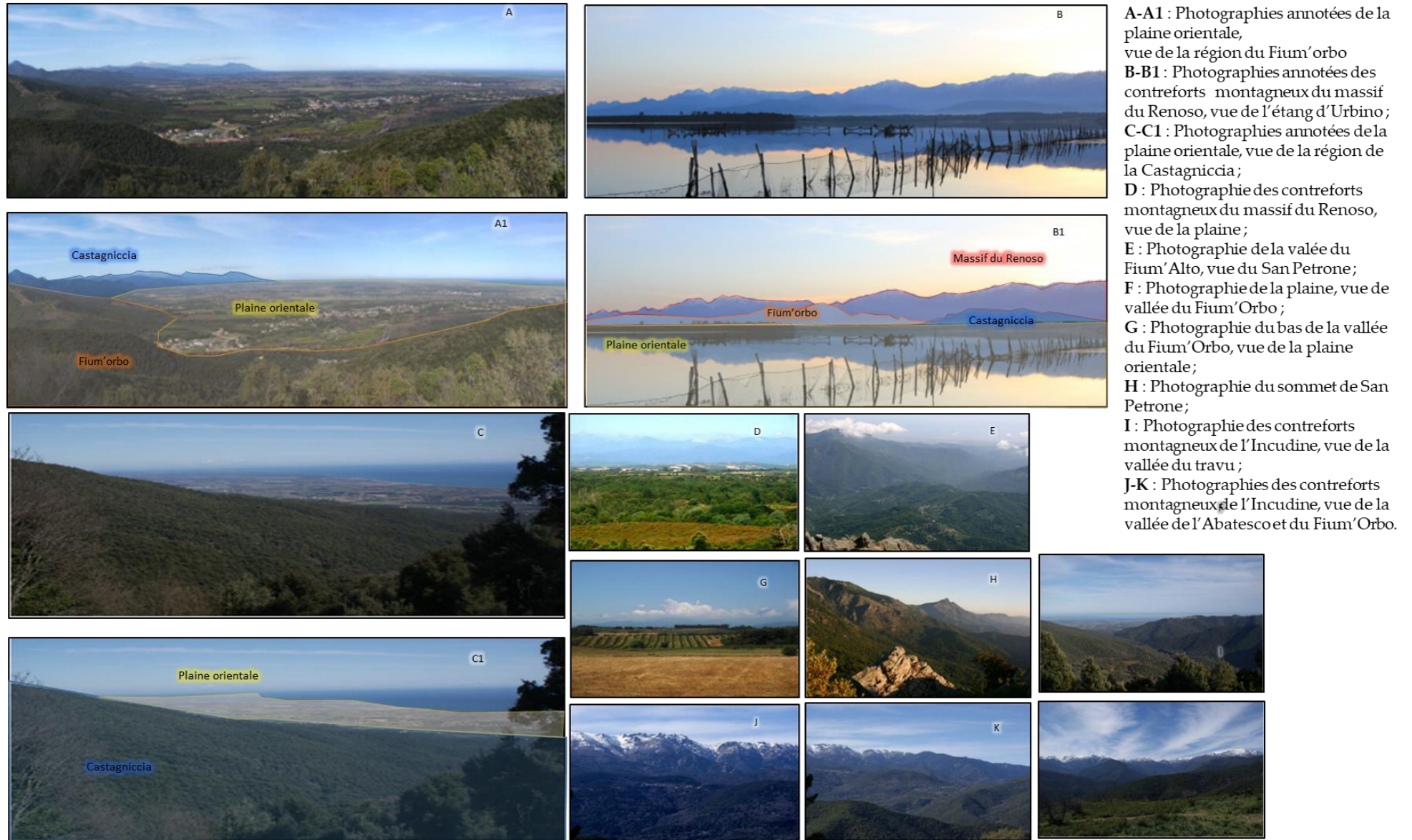


Figure 6 : Photographies annotées de différentes vues de la zone d'étude permettant de mettre en avant les contrastes géomorphologiques, extraites de (Atlas des paysages de Corse, DREAL)

Toutefois la construction de baux agricoles est ralentie par le nombre de parcelles en indivisions (Draaf, 2016). Cette réglementation spécifique à la Corse a eu pour conséquence indirecte l'absence de liquidation des successions dans une région très favorable à la conservation des biens familiaux. De nos jours, ces terres en friche représentent plus de 50% de la surface de montagne, empêchant les investissements nécessaires au développement d'exploitations plus intensives.

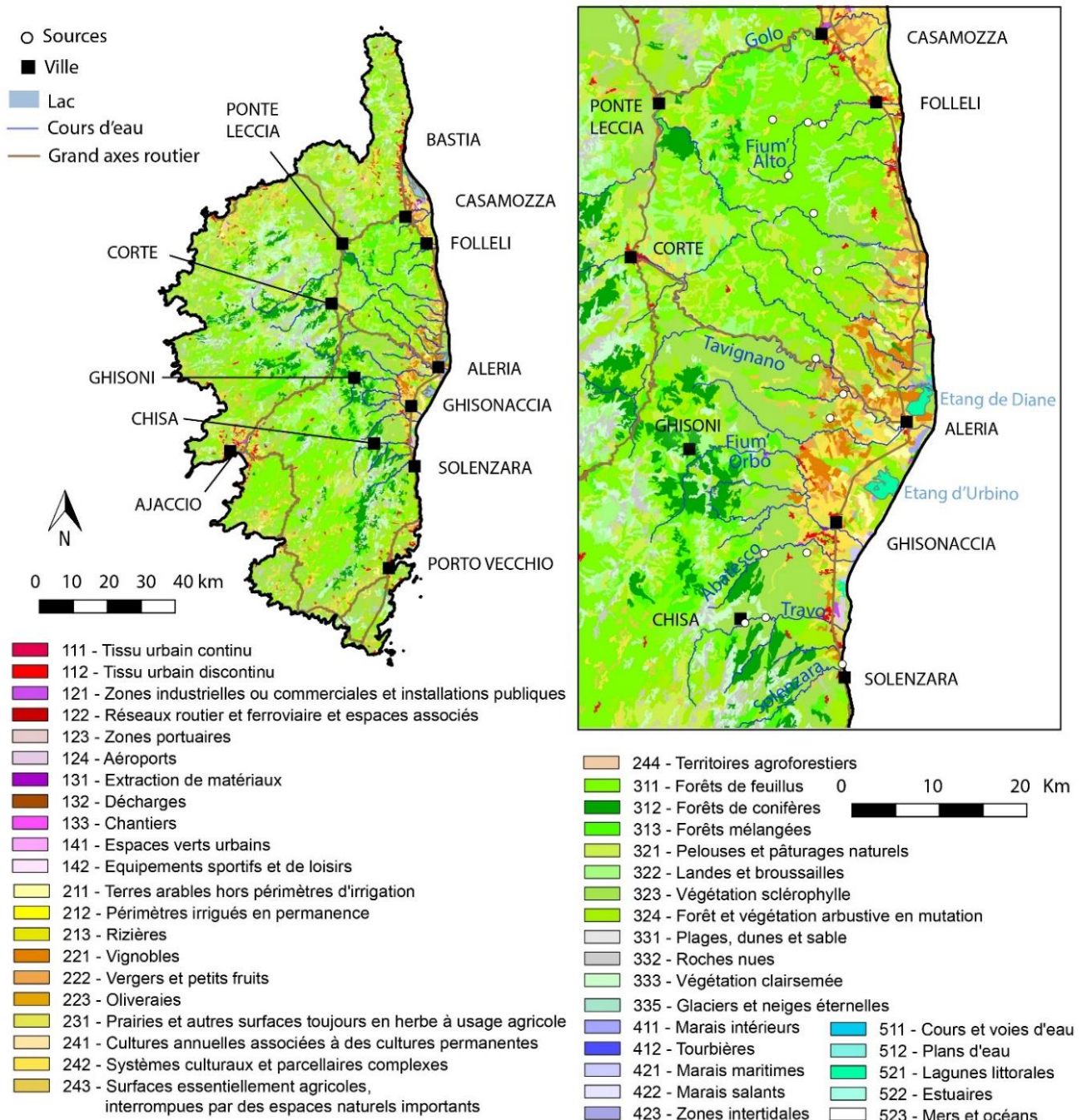


Figure 7 : Occupation des sols sur la zone d'étude

1.1.3. Le Fium'Orbo et ses contreforts montagneux, du Rotondo à l'Incudine

Formant la partie sud-ouest de notre zone d'étude, la région du Fium'Orbo compose le piémont des massifs montagneux du Rotondo à l'Incudine dont les sommets éponymes culminent respectivement à 2352 m et 2136 m. Le massif du Renoso (sommets à 2134 m) s'étend jusqu'à l'extrême sud de la zone d'étude au massif de l'Incudine (Fig. 5). Les reliefs sont escarpés tandis que leur piémont présente un relief plus doux où domine le maquis (Fig. 4). Composés principalement de versants abrupts, ces massifs sont recouverts selon les étages altitudinaux de forêt de conifères en altitude jusqu'à de la végétation sclérophylle à plus basse altitude. Ces hauts reliefs favorisent le drainage de la zone d'étude (Fig. 6 et 7).

1.1.1. Réseau hydrographique

La présence des hauts massifs montagneux favorise les précipitations sur l'île. L'écoulement de surface est estimé à 4 km³/an sur la période de 1981 à 2010, ce qui fait de la Corse un territoire très productif en eau (Brigode *et al.*, 2019). Le réseau hydrographique de la zone d'étude comprend de nombreux cours d'eau temporaires et plus de sept fleuves permanents qui prennent naissance dans les reliefs orientaux et se jettent dans la mer Tyrrhénienne. Du nord au sud, on trouve le Golo, le Fium'Alto, le Tavignano, le Fium'Orbo, l'Abatesco, le Travo et la Solenzara (Serrano *et al.*, 2013; Stéphanian *et al.*, 2010) (Fig. 5, 6 et 7). Ces fleuves, de longueurs très variables, drainent des bassins versants de superficie très différentes détaillées dans le tableau 3, ci-après. Leur régime d'alimentation est irrégulier et de type pluvial principalement. En dehors de ces fleuves il existe aussi de nombreux ruisseaux temporaires ou petits torrents côtiers à forte déclivité qui lors des événements pluvieux intenses alimentent lagune et marais de la Plaine orientale.

Tableau 3 : Données du réseau hydrographique de la zone d'étude (extraites de la Banque Hydro et de Mattei *et al.* 2021). nm : non mesuré

Cours d'eau	Débit moyen annuel (m ³ /s)	Longueur (km)	Surface du bassin versant (km ²)	Altitude maximale du bassin versant (m NGF)
Golo	14,1	89,4	926	2525
Fium'Alto	1,28	30,9	127	1767
Tavignano	11,7	89,1	798	1743
Fium'Orbo	3,7	47,7	276	2352
Abatesco	nm	24,9	89	1981
Travo	2,6	32,5	130	2134
Solenzara	2,4	21,9	99	1218

1.2. Contexte climatique

1.2.1. Climat

En **zone côtière** le climat est donc majoritairement méditerranéen, constitué par des étés chauds et secs puis par des hivers doux et humides. Les variations spatiales et temporelles des températures et des précipitations (variation interannuelle et inter-saisonnière) en sont caractéristiques. En été, ce climat est marqué par des précipitations rares mais intenses, ainsi que par des sécheresses prononcées qui entraînent des étiages marqués (Lionello, 2006; Brigode *et al.*, 2019).

Le climat de **la Castagniccia** est qualifié de « climat méditerranéen à nuance montagnarde humide » à cause des vents humides en provenance du Sud-Est et de l'Est, qui favorisent les précipitations sur les sommets.

Les **zones montagneuses** sont exposées à un climat appelé communément « climat sub-alpin ». Il se caractérise par de fortes amplitudes thermiques, des vents importants et des chutes de neige très abondantes au-dessus de 1400 m d'altitude, observables dans la région du **Fium'Orbo**.

1.2.2. Les stations climatiques

Le site d'étude comprend 3 stations Météo France Bastia, Corte et Solenzara situées respectivement à 1, 429 et 12 m d'altitude (Fig. 5). Bénéficiant d'un suivi de janvier 1950 à janvier 2020, excepté pour Corte où la chronique ne commence qu'en juillet 1990 et se termine en 2015. Ces stations ont été sélectionnées afin de caractériser le climat de l'île à partir d'une chronique climatique plus large supérieure à 25 années.

Les données issues des stations ont été utilisées pour établir les digrammes ombrothermique de chaque station (Fig. 8, Tableau 4). Les précipitations totales, minimales et maximales ainsi que les températures moyennes, minimales et maximales observées sur le site d'étude uniquement durant la période de prélèvement de janvier 2018 à juin 2019 sont reportées dans le **tableau 5**.

Les stations de mesures de Campana et Palneca, d'altitude respectives 757 m et 785 m (Fig. 5), ont été ajoutées afin d'avoir une représentation plus juste des conditions climatiques d'altitude (Tableau 5). Les précipitations y sont mesurées mensuellement dans le cadre du réseau de suivi régional des isotopes stables de la molécule d'eau (Huneau *et al.*, 2015 ; Mattei *et al.*, 2021). Toutefois, aucune donnée de très haute altitude n'a pu être collectée durant la période d'étude.

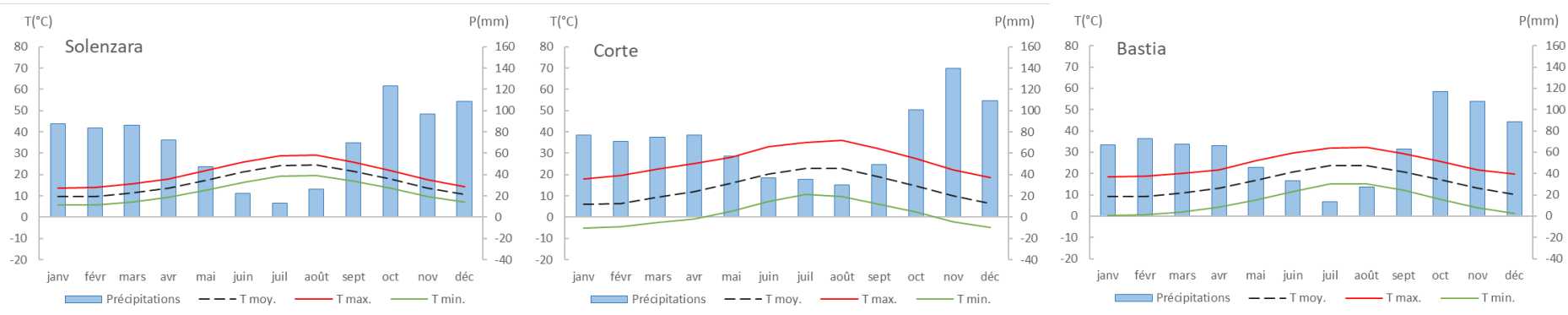


Figure 8 : Diagrammes ombrothermiques des stations météorologiques Météo France de Solenzara, Corte et Bastia sur la période 1950-2020 (voir figure 11)

Tableau 4 : Précipitations et températures moyennes, minimales et maximales mensuelles pour les stations Météo France de Solenzara, Corte et Bastia sur la période 1950-2020

		janv	févr	mars	avr	mai	juin	juil	août	sept	oct	nov	déc	Moyenne annuelle
SOLENZARA (alt. 12 m)	T min. (°C)	5,8	5,7	7,2	9,2	12,6	16,4	19,4	19,7	17,0	13,7	9,8	7,0	11,9
	T max. (°C)	13,6	13,9	15,7	18,1	21,8	25,9	28,9	29,2	26,0	21,9	17,5	14,4	20,6
	T moy. (°C)	9,7	9,8	11,5	13,7	17,2	21,1	24,2	24,4	21,5	17,8	13,6	10,7	16,3
	Précipitation moy. (mm)	87	84	86	73	47	22	26	70	123	97	109	837	
CORTE (alt. 425 m)	T min. (°C)	-5,1	-4,6	-2,6	-0,9	2,9	7,3	10,6	9,7	6,0	2,4	-2,3	-4,8	1,5
	T max. (°C)	18,1	19,5	22,5	25,2	28,1	33,3	35,1	36,0	32,1	27,5	22,2	18,5	26,5
	T moy. (°C)	6,1	6,6	9,4	11,9	16,1	20,2	23,0	23,0	18,9	14,6	9,9	6,4	13,8
	Précipitation moy. (mm)	77	71	75	77	57	37	35	49	101	140	110	861	
BASTIA (alt. 1 m)	T min. (°C)	0,2	0,6	1,8	4,3	7,5	11,6	15,0	15,3	12,2	8,0	3,9	1,1	6,8
	T max. (°C)	18,3	18,6	20,1	21,7	26,1	29,7	32,0	32,4	29,3	25,7	21,9	19,6	24,6
	T moy. (°C)	9,2	9,4	10,9	13,1	16,7	20,6	23,6	23,8	20,9	17,2	13,2	10,3	15,7
	Précipitation moy. (mm)	67	73	68	66	46	33	27	63	117	108	89	769	

1.2.1. Circulations atmosphériques locales

1.2.3.a. Action des masses d'air

Les sources d'humidité dans la région sont principalement apportées par trois masses d'air. L'une venant de l'**ouest**, le *Libecciu*, l'autre provenant des retours **d'Est** et **Sud-Est**, le *Levante* et le *Sirocco*, puis quelques **influences locales** induites par la topographie (brises des vallées et brises de pente) (Knerr *et al.*, 2020).

Les vents d'ouest dans cette région méditerranéenne affectent fortement la dynamique des précipitations (Dayan *et al.*, 2015). Ils dominent en saison hivernale (de décembre à février) et transportent la vapeur d'eau de l'Atlantique vers la Méditerranée, associés à une activité convective. Cette dernière est cependant plus marquée en automne (d'octobre à novembre) sous l'action des retours d'Est augmentée par les températures élevées de la mer. À l'inverse, en été (de juin à août), l'action des masses d'air régionales est amoindrie et la circulation atmosphérique se trouve fortement modulée par la topographie (Juhlke *et al.*, 2020; Knerr, 2020; Bruno *et al.*, 2001).

1.2.3.b. Contrôle de la topographie

Selon les masses d'air impliquées (Est ou Ouest), les hauts massifs montagneux vont favoriser l'effet de foehn, créant une disparité dans la répartition des précipitations entre les versants orientaux ou occidentaux de l'île (Fig. 9) (Rome et Giorgetti, 2007; Bruno *et al.*, 2001; Knerr *et al.*, 2020). Ainsi, en cas de perturbations atmosphériques venues de l'Est, les versants occidentaux reçoivent une plus faible quantité d'eau et les reliefs orientaux la majeure partie des précipitations.

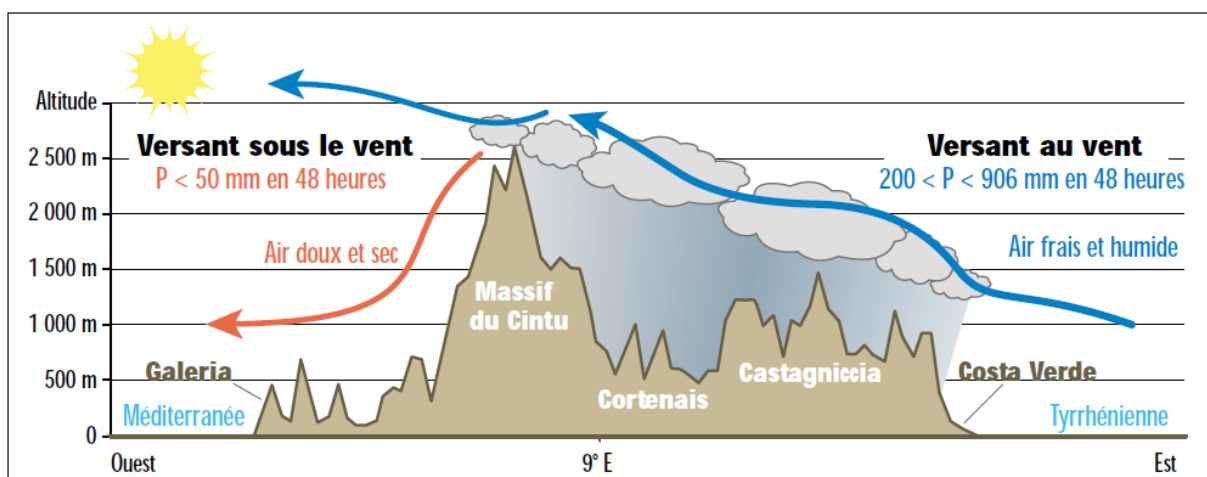


Figure 9 : Schéma explicatif de l'effet de foehn en Corse orientale lors de retours d'est (extrait de Rome et Giorgetti, 2007)

Tableau 5: Températures et précipitations moyenne, minimale et maximale mesurées uniquement durant la période d'étude (janvier 2018 à juin 2019) nm : non mesuré

Période d'étude janvier 2018 à juin 2019	Altitude (m)	Températures (°C)			Précipitations mensuelles (mm)		
		Moyenne	Min.	Max.	Cumul	Min.	Max.
Aléria	9	16,4	8,7	26,70	1046	1	215
Corte	429	12,8	4,3	23,3	1235	0	221
Campana	757	nm	nm	nm	nm	nm	nm
Palneca	785	12,4	3,9	22,6	1685	1	263

A l'échelle des versants, plusieurs contrastes peuvent apparaître favorisant le déplacement local des masses d'air. En effet sous l'action du rayonnement solaire le sol se réchauffe et l'air, plus chaud à son contact, s'élève alors le long de la pente en un courant ascendant dénommé brise de pente. L'air ascendant est alors remplacé par un air plus froid provenant des vallées adjacentes. À l'inverse, la nuit l'air environnant est plus frais que l'air à proximité du sol. Ces différences de températures créent une dépression aux pieds des montagnes dont l'appel d'air provoque des courants descendants des sommets vers les vallées. On parle de brises des vallées. Ces courants aériens parfois rapides, sont à l'origine des circulations atmosphériques locales qui peuvent être observées dans quelques vallées de Castagniccia ou du Fium'Orbo.

1.2.2. Précipitations

La figure 10 met en évidence une saisonnalité observable indépendamment de l'altitude. Cependant, plus l'altitude est importante plus les précipitations et le nombre de jours de pluie augmentent (Fig. 8 et 10). Les hauteurs d'eau moyennes annuelles

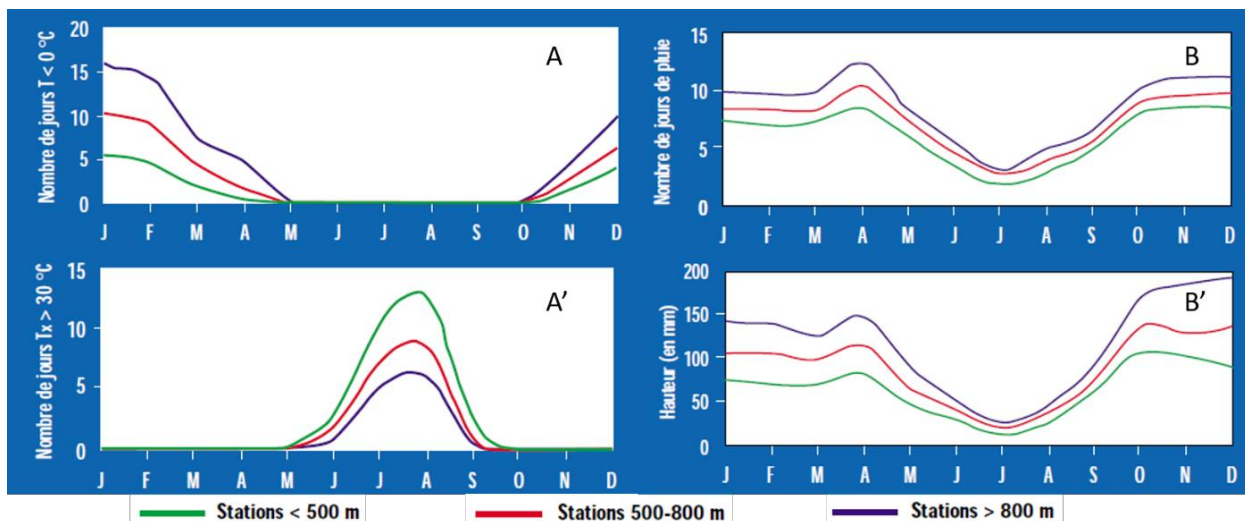


Figure 10 : Données climatiques des stations météorologiques de Corse, en fonction de leur altitude, d'après les normales de 1971 à 2000 (extrait de Rome et Giorgetti, 2007) ; A-A' : : Nombre de jours de gel et de jours de forte chaleur (Sources Météo-France, Normales 1971-2000) ; B-B' Régime pluviométrique moyen saisonnier

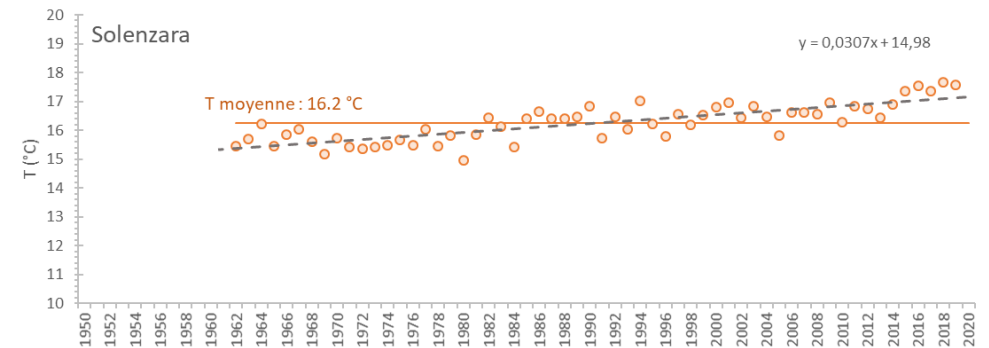
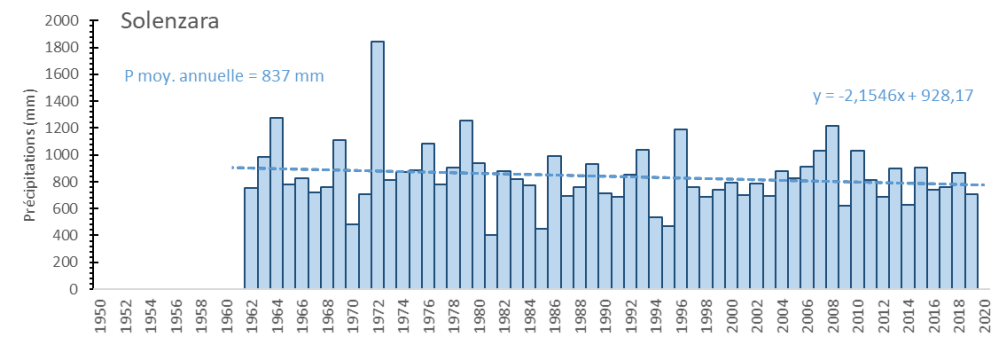
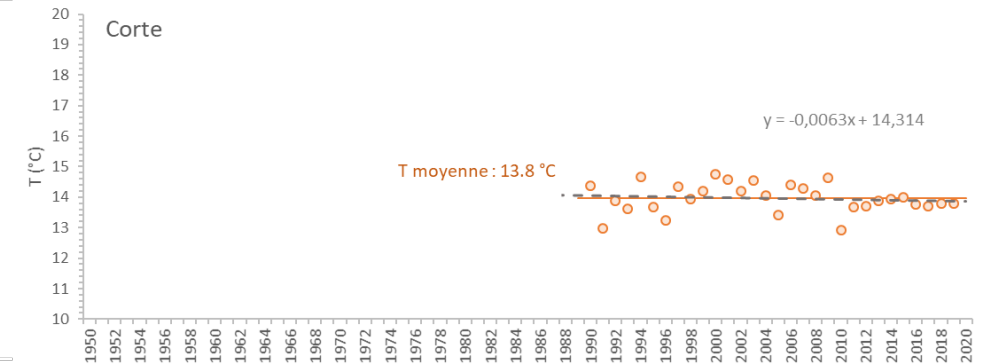
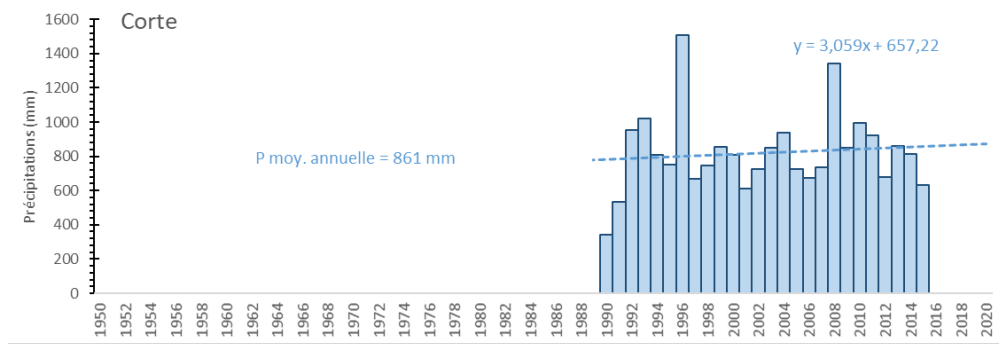
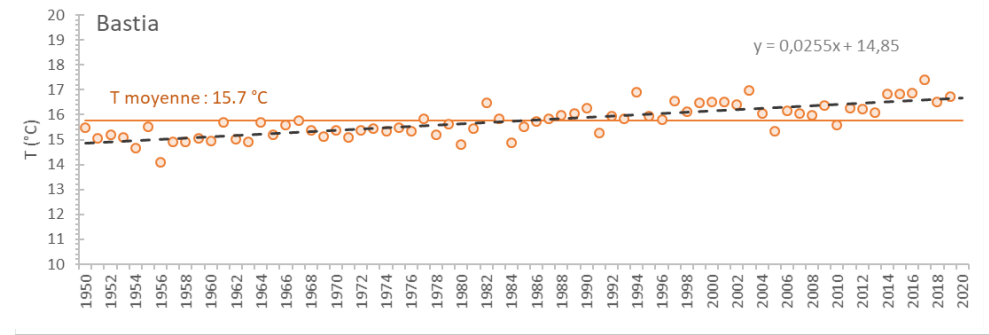
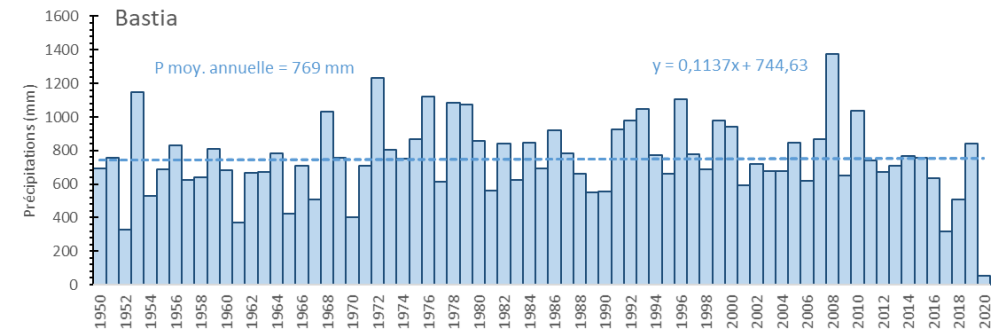


Figure 11 : Chroniques des précipitations et des températures de stations Météo France de Corte, Solenzara et Bastia

précipitées à Solenzara, Corte et Bastia sont respectivement de 837, 861 et 769 mm avec des valeurs mensuelles dépassant 89 mm pour les mois d'octobre à décembre (Tableau 3).

L'automne totalise la majeure partie des précipitations de l'année soit pour Solenzara, Corte et Bastia respectivement 287, 290 et 290 mm suivi de l'hiver 279, 258 et 228 mm (Tableau 3). Les mois les plus pluvieux sont octobre et novembre, les plus secs juillet et août. Durant l'hiver, ces précipitations se font sous forme de neige, persistante sur les hauts reliefs, comme pour les stations de Campana et Palneca, d'altitude respectives 757 et 785 m.

L'évolution des précipitations annuelles au cours des soixante-dix dernières années montre une variabilité interannuelle importante (Fig. 11). Depuis les années 1950, les précipitations moyennes annuelles aux stations de Bastia et Corte augmentent respectivement de 0,11 mm/an et 3,06 mm/an, mais diminuent de 2,15 mm/an pour la station la plus au sud, Solenzara.

Les précipitations montrent donc des tendances à l'augmentation pour les stations du nord et à la diminution au sud. Cela est confirmé par l'indice normalisé des précipitations de la figure 12 (Mckee *et al.*, 1993). Cet indice démontre en effet la présence d'une alternance d'années pluvieuses et d'années sèches, typique d'un climat méditerranéen pour Bastia et Corte, les stations du Nord (Lionello *et al.*, 2006), tandis que pour Solenzara, au sud, l'indice fait apparaître des années successivement sèches notamment de 2016 à 2020. L'état de sécheresse est déclaré lorsque les précipitations annuelles sont inférieures à 500 mm (Pelte, 2017). Toutefois ces tendances sont à confirmer et à suivre dans les décennies à venir pour s'assurer de la pérennité de l'alimentation des hydrosystèmes.

1.2.3. Températures

La station de Corte plus en altitude, présente sur 25 ans des températures stables dont la moyenne est d'environ 13°C contre une moyenne de 16°C pour les stations localisées en plaine.

Les températures mensuelles sont anti-corrélées avec l'altitude et les précipitations (Fig. 10). Les plus basses températures sont mesurées en janvier et février et les plus hautes sont mesurées en juillet et août, quelle que soit la station considérée. Toutefois, l'amplitude des températures semble plus marquée en altitude (Fig. 8). On note pour Solenzara, Corte et Bastia des amplitudes annuelles respectives de 23,4°C, 41,1°C et 32,2°C.

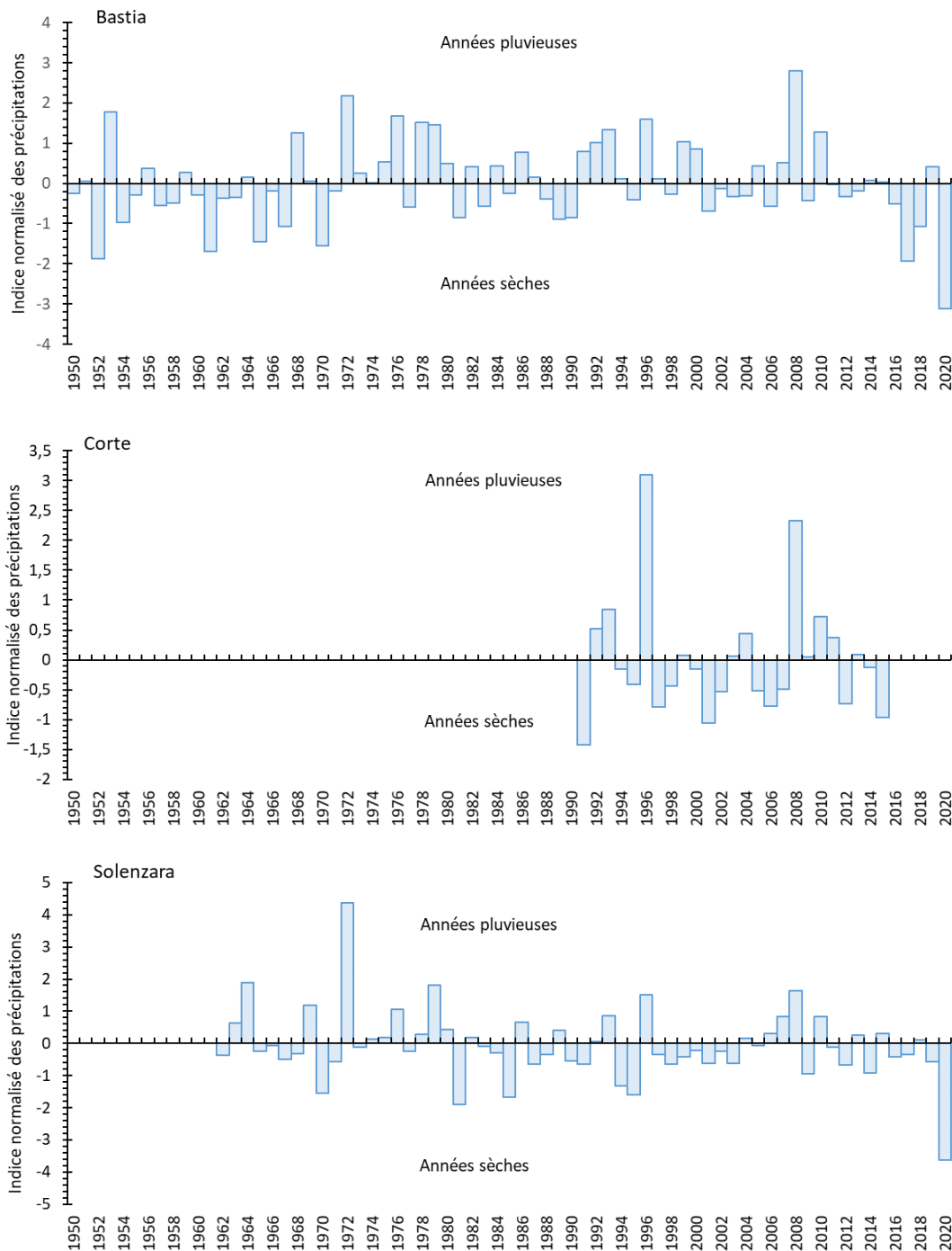


Figure 12 : Indices normalisés des précipitations de Bastia, Corte et Solenzara

L'évolution des températures au cours des dernières décennies montre une variabilité interannuelle importante et une tendance à l'augmentation, de l'ordre de + 0,03°C par an pour les stations côtières de Bastia et Solenzara (Fig. 11).

En mettant en lien les températures et les précipitations, le diagramme ombrothermique (Fig. 8 et 12) fait ressortir les mois à pluviométrie déficitaire, d'avril à septembre pour les stations côtières et de mai à septembre pour les stations d'altitude. Ces mois où la pluviométrie est déficitaire et donc les processus

évaporatoires dominants, vont correspondre à une période peu propice à la recharge des hydrosystèmes.

1.2.4. Evapotranspiration

L'évapotranspiration annuelle, estimée par l'équation de Penman à Solenzara sur la période de 1970 à 2013 présente des valeurs comprises entre 758 et 1214 mm pour une moyenne de 1064 mm (Fig. 13). Depuis 2008, l'ETP est supérieure à cette moyenne interannuelle de la chronique. Cette valeur de l'ETP moyenne (1064 mm) est supérieure aux précipitations ($P = 837$ mm), elle joue donc un rôle prépondérant dans le cycle de l'eau. Toutefois, les périodes de recharge sont potentiellement favorisées pendant l'automne.

Des études récentes ont estimé un taux de recharge des aquifères à l'extrême sud de l'île de l'ordre de 127 mm/an soit 16 % de la pluie annuelle ($P = 794$ mm) (Erostate *et al.*, 2019; Santoni *et al.*, 2016), cela malgré une ETP estimée à 2590 mm, soit deux fois supérieure à celle de Solenzara.

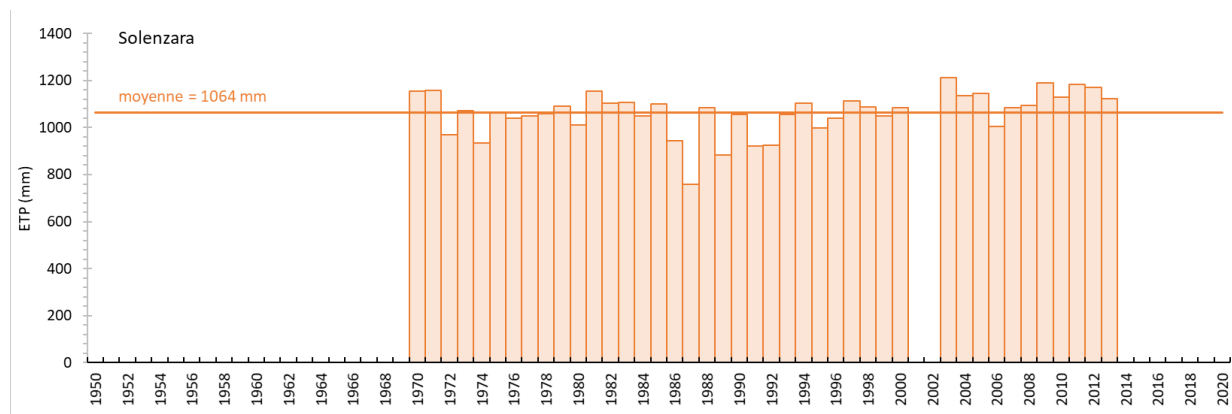
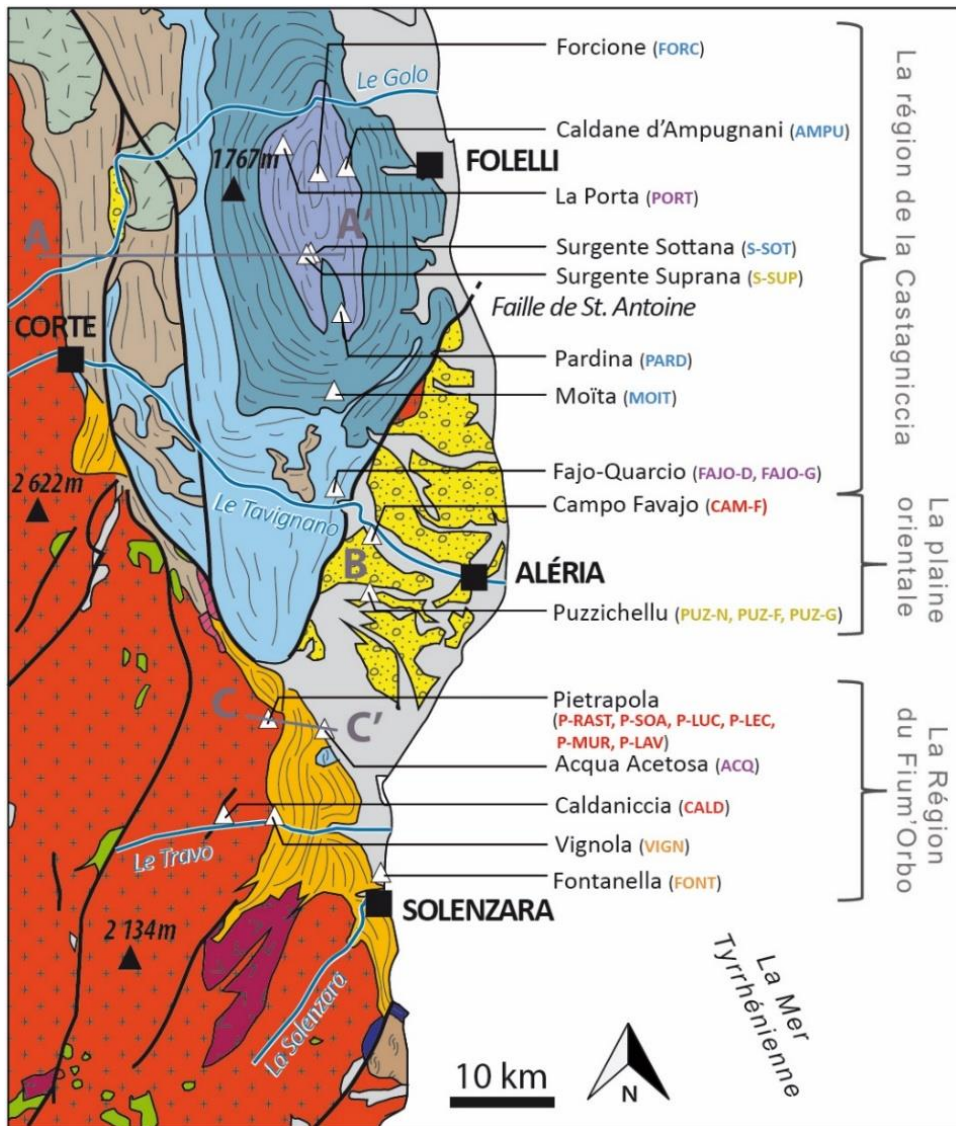


Figure 13 : Evolution temporelle de l'évapotranspiration à Solenzara de 1970 à 2013.

1.3. Contexte géologique et hydrogéologique

Les sources thermales et minérales de Corse orientale sont situées sur 4 grandes unités géologiques (Caritg, 2009a, 2009b) (Fig. 14). A l'ouest, le **socle autochtone hercynien**, principalement composé de roches magmatiques de type granitoïdes (Gibbons et Horak, 1984; Vitale Brovarone *et al.*, 2013), s'étend du Sud au Nord-Ouest de l'île. Il est recouvert selon un axe NNW et SSE par deux unités résultant de l'orogénèse alpine ; la première, au Nord, l'unité alpine métamorphisée allochtone des « **schistes lustrés** » qui délimite la région de « Castagniccia », est composée des 3 séries Inzecca, Serra di Pigno et Castagniccia, la seconde, l'unité autochtone des « **flyschs éocènes** », au Sud. Le bassin sédimentaire de la **Plaine orientale**, composé principalement de sédiments datant du Néogène, est séparé des unités allochtones par



CORSE ALPINE

- Quaternaire : alluvions
- Miocène : conglomérats
- Éocène : flyschs
- Dépôts alloctones issus de la marge continentale

Schistes lustés:

- Serra di Pigno : croûte continentale, faciès élogite
- Castagniccia : croûte océanique, faciès élogite
- Inzecca : croûte océanique, faciès schistes bleu
- Ophiolites : pillow lava, gabbro et serpentinite

CORSE HERCYNIE

- Roches basiques calco-alcalines
- Volcanisme calco-alcalin
- Volcanisme alcalin
- Granitoïdes calco-alcalin

PRÉCAMBRIEN

- gneiss
- mica-schistes

SYMBOLES

- Failles
- Rivières
- Sources
- Villes
- Points culminants

Figure 14 : Carte géologique simplifiée de la zone d'étude et localisation des sources prélevées (Modifié d'après Ferrandini et al. 2009)

la faille de Saint Antoine, de direction N20°E (Loÿe-Pilot *et al.*, 2004). La [figure 15](#) présente les différentes unités rencontrées.

1.3.1. Le socle hercynien

Le socle primaire ou « Corse hercynienne » est composé de roches magmatiques qui sont des monzogranites riches en biotite, des tonalogramodiorites et des monzogranodiorites (Caritg, 2009b, 2009a; Rossi *et al.*, 2015). Le **monzogranite** composant principal du bassin versant du Fium'Orbo, qui comprend les sources de Pietrapola, est constitué de **feldspaths alcalins** [Na, K] (50 %), de **plagioclases** [Na, Ca] (30 %) et de **quartz** [SiO₂] (20 %). Les **tonalogramodiorites** et les **monzogranodiorites** sont principalement localisés dans la vallée du Travo, tout comme les sources de Caldaniccia et Vignola. Ces roches sont composées respectivement de **quartz** [SiO₂] (24,4 et 32,6 %), de **plagioclases** [Na, Ca] (52,6 et 38,2 %) et de **feldspaths alcalins** [Na, K] (7,2 et 19,7 %), de **biotites** [K, Mg, Fe, F] (11,6 et 7,5 %) et enfin d'**amphiboles** [Ca, Mg, Fe] (3,6 et 1,2%). Ce socle est intensément fracturé par des failles principalement orientées NE-SO (Caritg, 2009a).

Les roches cristallines qui composent ce socle, imperméables lorsqu'elles sont saines, contiennent des eaux souterraines de qualité et quantité variable dépendant de leurs degrés de fracturation ou d'altération, la perméabilité secondaire de ces roches est principalement contrôlée par les processus d'altération autour des failles majeures (Dewandel *et al.*, 2011; Wyns *et al.*, 1999). Ces altérations locales sont favorisées par les accidents géologiques profonds qui créent des zones d'écoulement préférentiel et permettent le stockage d'eau en profondeur (Caballero *et al.*, 2006; Dewandel *et al.*, 2011; Genevier *et al.*, 2011; Lachassagne, 2011) ([Fig. 16, coupe C-C'](#)).

Toutefois, les ressources en eau issues des socles magmatiques sont souvent quantitativement faibles. Ainsi l'alimentation en eau potable des communes locales s'effectue principalement par le biais du captage des eaux de surface (prise d'eau en rivière, barrage hydraulique), de forages dans la partie alluvionnaire adjacente aux cours d'eau ou bien par des sources.

1.3.2. Les schistes lustrés

L'unité métamorphique allochtone des schistes lustrés, composée de matériel charrié dérivé de l'exhumation de la croûte océanique et continentale impliquée lors de l'orogénèse alpine (de la fin crétacée jusqu'à l'éocène supérieur), repose sur l'unité granitique (Di Rosa *et al.*, 2017, 2019; Gueydan *et al.*, 2017; Piccoli *et al.*, 2018) ([Fig. 16, coupe A-A'](#)). La phase de métamorphisme a induit des déformations permettant d'obtenir des meta-granites, des roches méta-sédimentaires telles que des **schistes**

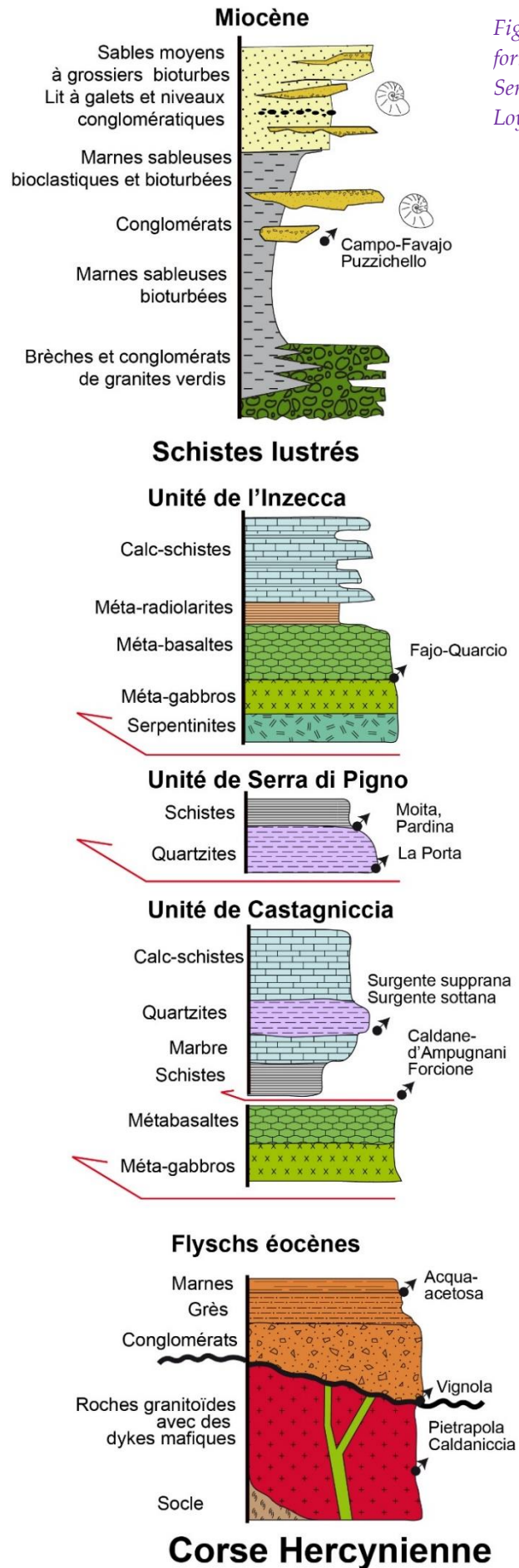


Figure 15 : Les unités géologiques rencontrées, sous forme de log synthétique et schématique, modifié d'après Serrano et al., 2013; Vitale-Brovarone et al., 2013 et de Loje-Pilot, 2004, 1993)

lustrés [Ca, HCO₃, Fe, Mn, Pb, Zn], de la **serpentine** [Mg, SiO₂, Cu, Fe, Ni], des **métagabbros** ou encore des **méta-basaltes**.

En fonction de la profondeur d'enfouissement les schistes se différencient en **schistes verts** riches en **chlorites** [Fe, Mg, Al, SiO₂], **schistes bleus**, riches en **glaucophane** [Ca, Na, Mg, Fe, Al, SiO₂] (série de l'Inzecca) jusqu'au **faciès éclogite** (série de Serra di Pigno et de Castagniccia) (Di Rosa *et al.*, 2017; Gueydan *et al.*, 2017; Piccoli *et al.*, 2018; Vitale Brovarone *et al.*, 2013).

Cet ensemble est intensément plissé et découpé par de nombreuses failles de direction N140°E et N60°E (Caritg, 2009a; Dominici, 1992) tout comme la schistosité intrinsèque de cette unité (Gueydan *et al.*, 2017).

Le réseau de failles, de diaclases et la schistosité de cette unité sont autant de discontinuités qui créent des chemins d'écoulement préférentiel. Ces zones alors altérées créent une perméabilité interstitielle et forme le potentiel aquifère de cette unité qui peut être qualifié de discontinu. Toutefois, il est à noter que le réseau hydrographique de la Castagniccia présente de nombreux cours d'eau pérennes dont le fleuve du Fium'Alto, ce qui laisse présager un volume emmagasiné relativement important (Genevier *et al.*, 2013). Dans ce type de contexte, l'alimentation en eau potable des communes s'effectue principalement par le biais de captage des sources.

1.3.3. Les flyschs de l'Eocène

Lors de l'orogénèse alpine, à l'éocène, des alternances de **conglomérats**, de **grès** et de **marnes noires** (arkose et pélites) [Ca, HCO₃, Na, K, SiO₂] recouvrent en discordance le socle hercynien (Amaudric, 1973; Berthier *et al.*, 1980). Aussi appelés flyschs, ces dépôts autochtones hétérogènes ont une faible capacité aquifère et peuvent même jouer le rôle d'aquitard (Caritg, 2009b) (Fig. 17, coupe C-C').

1.3.4. Le bassin sédimentaire de la Plaine Orientale

Ces dépôts datés du Néogène sont hétérogènes ; ils atteignent 2 km au niveau de la côte et atteignent 8,5 km au milieu de la mer Tyrrhénienne (Loÿe-Pilot *et al.*, 2004; Serrano *et al.*, 2013). Le remplissage du bassin est constitué de dépôts latéraux de brèches, de marnes riches en matière organique, de grès et de conglomérats à galets de granites et rhyolites. La formation d'Aghione, déposée entre le Burdigalien et le Langien, contient des **conglomérats** riches en sables recouverts par une très épaisse couche de **marnes noires** (Fig. 15). Localement elle renferme des **calcaires** et des **grès bioclastiques**. Les éléments chimiques dominants sont donc identiques aux formations granitiques et schisteuses mais enrichie en carbonates. Ces sédiments mio-pliocènes sont recoupés par des failles orientées N145-N155 et N20-N30.

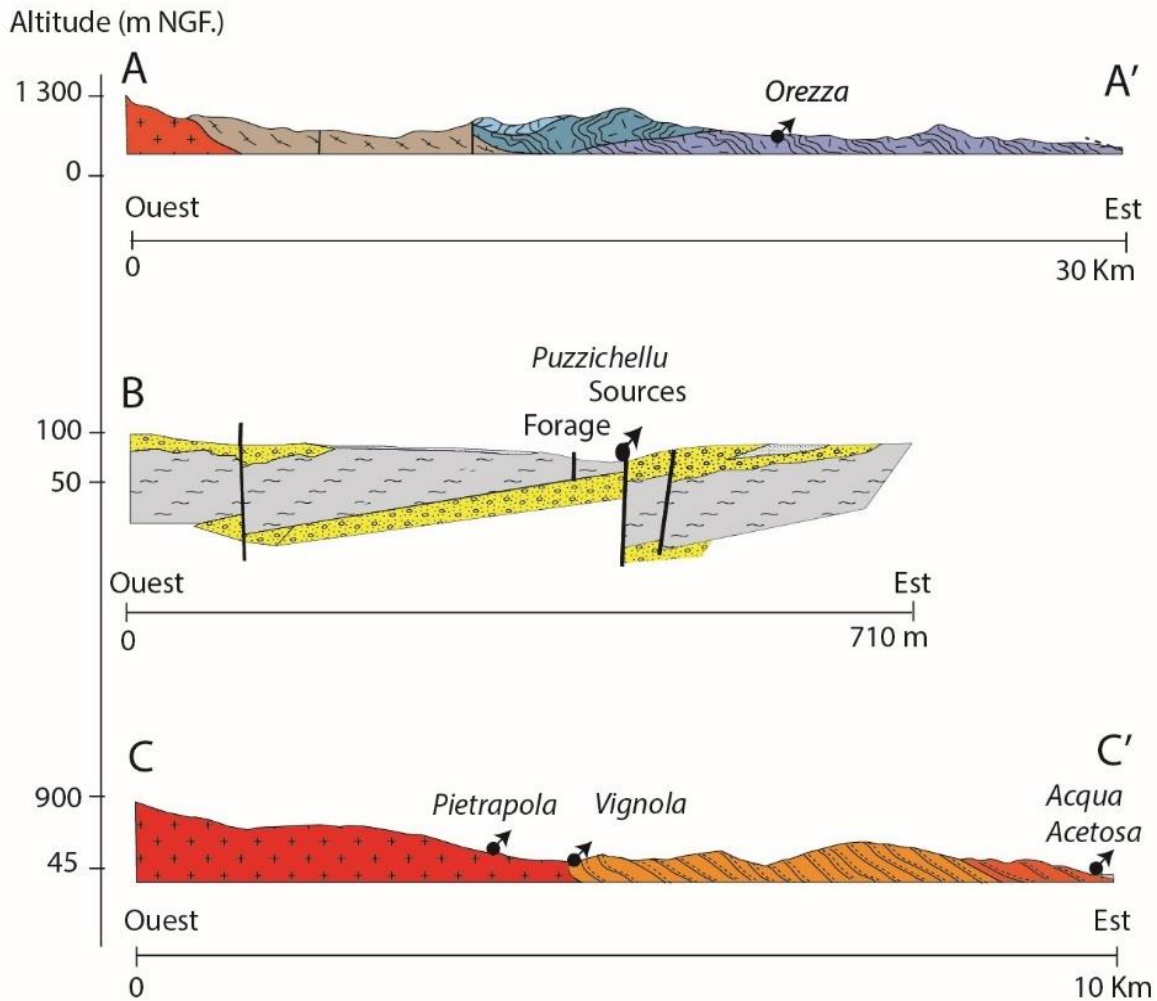


Figure 16 : Coupes géologiques simplifiées (localisation figure 15) modifié d'après Vitale-Brovarone et al. (2013) et Dominici et al. (1983, 1986)

Ces dépôts constituent un aquifère multicouche à horizons captifs localement artésiens, aquifère dont la géométrie est mal connue et les ressources en eau peu exploitées. Toutefois, l'épaisseur, la diversité structurale et géologique suggèrent un potentiel hydrogéologique notable (Serrano *et al.*, 2013). Ce caractère multicouche de l'aquifère ralentit la circulation des écoulements (Fig. 16, coupe B-B'). Dans ce type de contexte, l'alimentation en eau potable des communes s'effectue principalement par forage.

Chapitre 2 : Stratégie d'investigation

2.1. Sélection des gisements hydrominéraux

Sur 43 sources répertoriées sur l'ensemble du territoire Corse (Maurin, 2007), 27 se situent dans la zone d'étude retenue parce qu'elle compte la plus grande diversité de sources hydrominérales : sulfureuse, carbogazeuse, froide et thermale (Fig. 17).

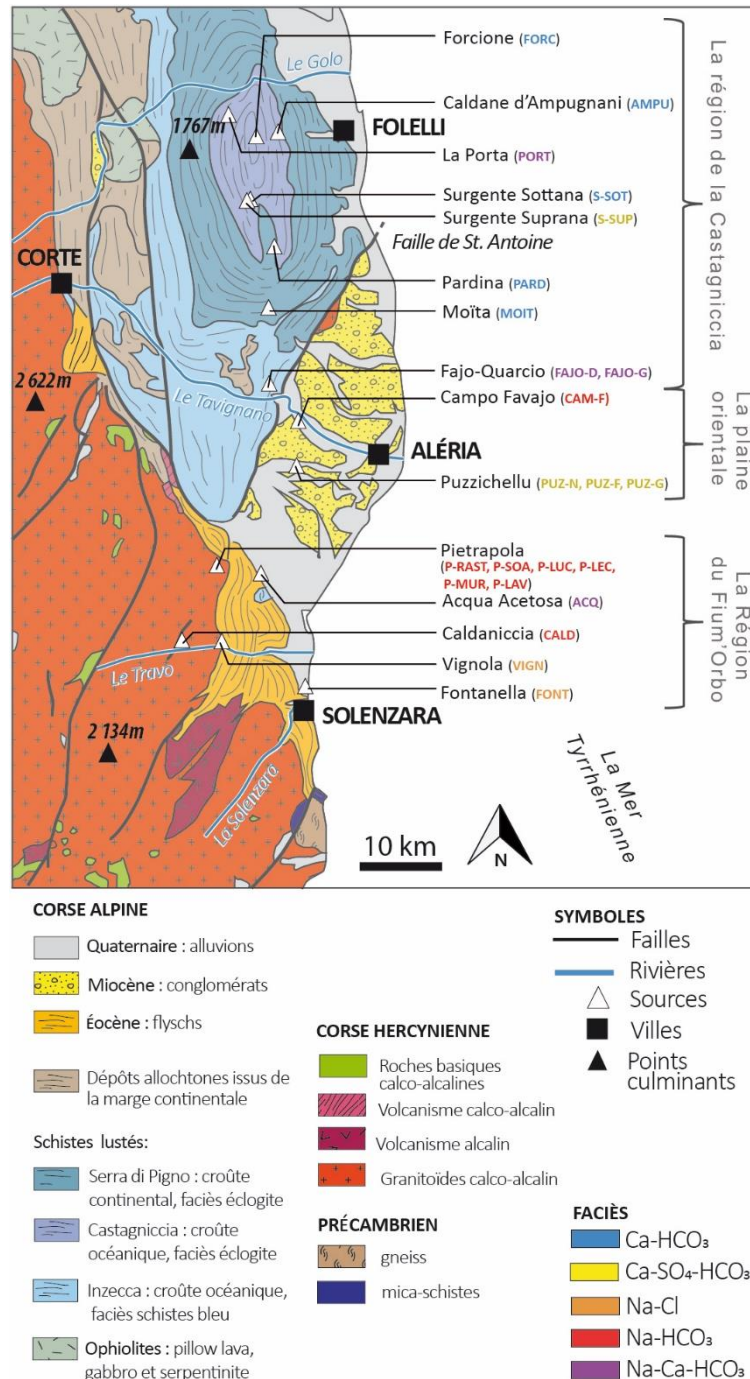


Figure 17 : Carte de localisation des sources explorées au sein de la zone d'étude

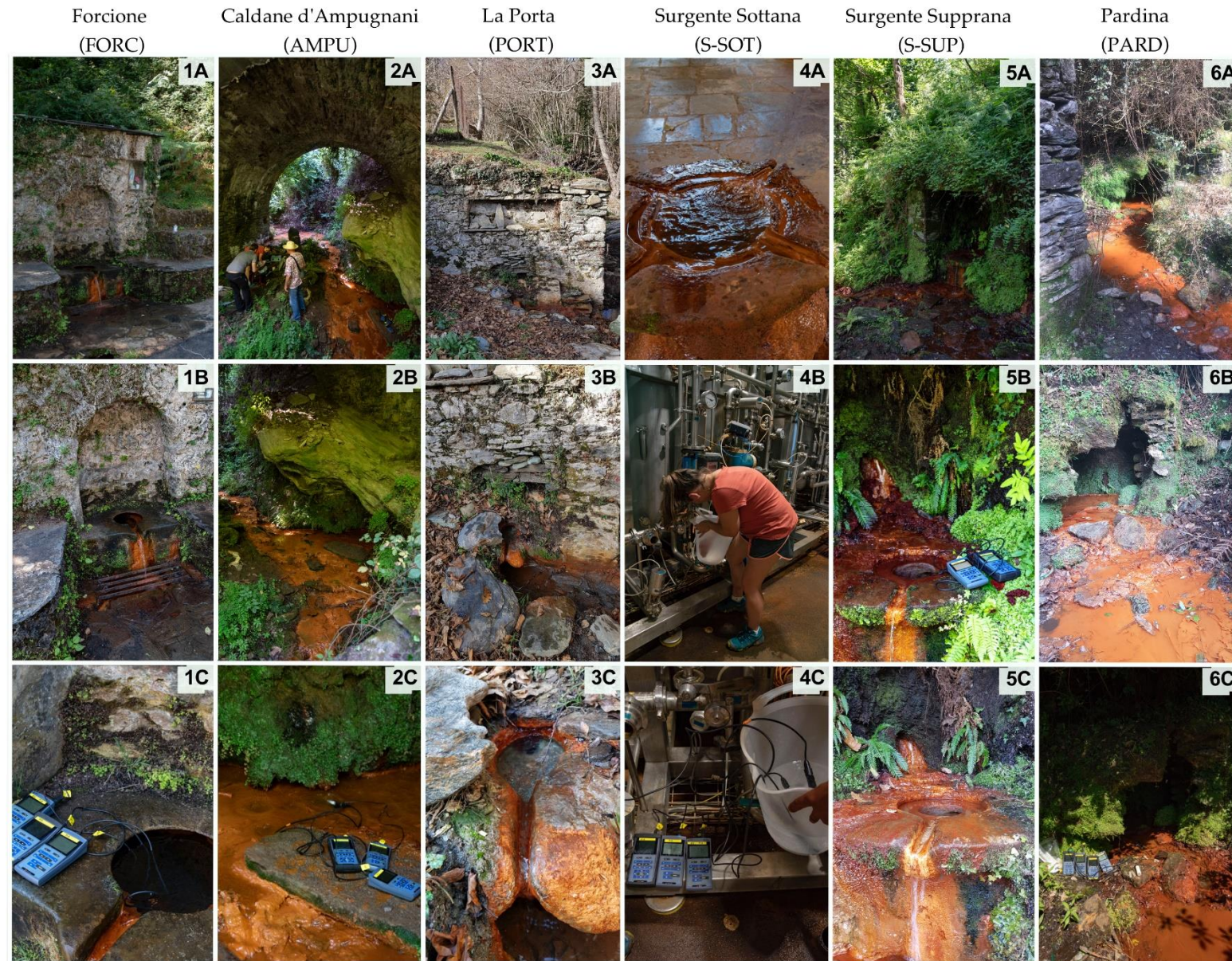
Le **tableau 6** répertorie les informations nécessaires à la localisation des émergences étudiées.

Tableau 6 : Données de localisation des sources explorées. nm : non mesuré

Région	Nom de la source	CODE	Type	Débit moyen (L/h)	Coordonnées géographiques			Municipalité
					Altitude (mNGF)	en Lambert 93		
						X (m)	Y (m)	
Fium' Orbo	Acqua Acetosa	ACQ	Source	89	47	1 227 704,289	6 119 785,550	Serra di Fiumorbo
	Caldanicia Travu	CALD	Source	nm.	284	1 220 620,598	6 111 725,565	Chisa
	Vignola Travu	VIGN	Source	1394	190	1 223 000,993	6 112 347,655	Chisa
	Fontanella	FONT	Source	nm.	1	1 231 781,421	6 107 000,355	Solaro
	Pietrapola	P-MUR3	Source	1388	190	1 222 833,837	6 119 744,012	Isolaccio-di-Fiumorbo
		P-LAV	Source	571				
		P-LEC	Source	nm.				
		P-LUC	Source	244				
		P-MUR1	Source	353				
		P-ESC	Source	nm.				
P-RAST		Captage	nm.					
P-SOA	Source	147						
Plaine Orientale	Campo-Favajo	CAM-F	Source	729	25	1 231 884,619	6 137 973,405	Antisanti
	Puzzichellu	PUZ-F	Forage	627	60	1 230 383,109	6 135 227,581	Aghione
		PUZ-N	Source	nm.				
		PUZ-G	Source	nm.				
Castagniccia	Fajo-Quarcio	QUAR-D	Source	135	110	1 228 744,504	6 142 058,466	Giuncaggio
		QUAR-G	Source	197	110			
	Vadina	VAD	Source	nm.	18	1 234 334,584	6 129 574,738	Ghisonaccia
	Pardina	PARD	Source	nm.	554	1 228 492,188	6 158 708,617	Tarrano
	Moita	MOIT	Source	106	442	1 228 931,829	6 152 106,468	Moita
	Forcione	FORC	Source	1151	177	1 227 838,685	6 169 146,731	Scata
	La Porta	PORT	Source	125	369	1 223 782,856	6 169 454,126	Poggio Marinaccio
	Piana	PIAN	Source	nm.	370	1 225 496,502	6 164 172,761	Stazzona
	Surgente Sottana	SSOT	Forage	5072	415	1 225 544,676	6 163 060,865	Rappaggio
	Surgente Supprana	SSUP	Source	293	477	1 225 594,739	6 163 049,761	Rappaggio
Caldane d'Ampugnani	AMPU	Source	7313	159	1 229 540,988	6 168 923,534	San Gavino d'Ampugnani	

La caractérisation des gisements hydrominéreaux a débuté par une sélection raisonnée des sources à inclure dans le réseau de suivi. Ainsi, sur les 27 sources connues en Corse orientale, 22 ont été sélectionnées en fonction de critères d'accessibilité administrative, physique et pratique, prenant en compte la faisabilité mensuelle des prélèvements et l'accessibilité face aux besoins matériels de chaque analyse prévue ; par exemple l'analyse des gaz dissous nécessite l'intervention d'un camion (Fig. 18). En cas d'accessibilité trop contraignante, certaines sources n'ont fait l'objet que d'un prélèvement trimestriel. Deux sources dont l'autorisation d'accès n'a pas pu être accordée pour l'ensemble de l'étude, n'ont pas été prélevées (Piana et Vadina) (Fig.17 et 14). La source de La Porta (PORT) a été sérieusement endommagée par la crue d'octobre 2018, son suivi s'est donc achevé à cette date-là pour notre étude.

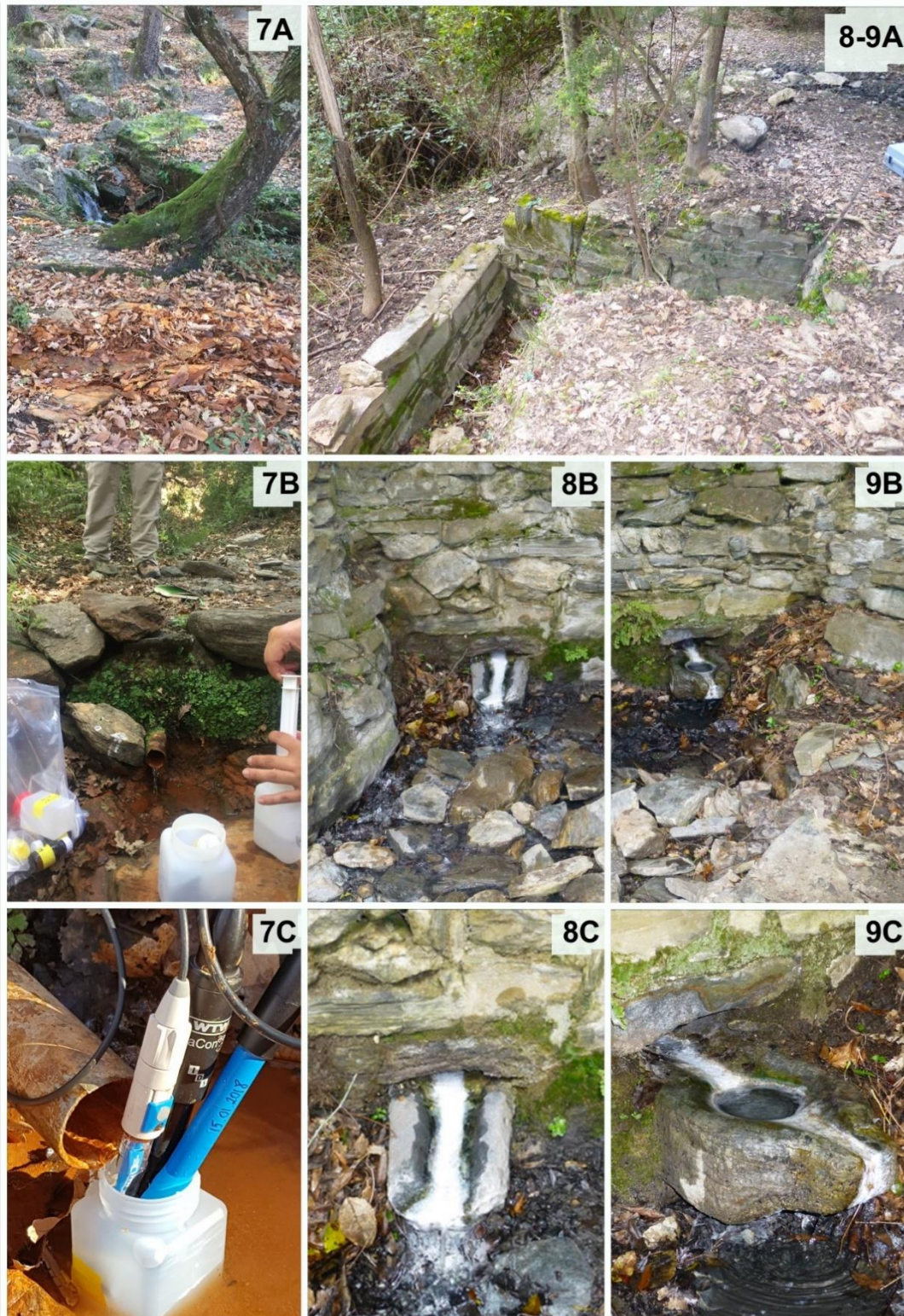
CASTAGNICCIA



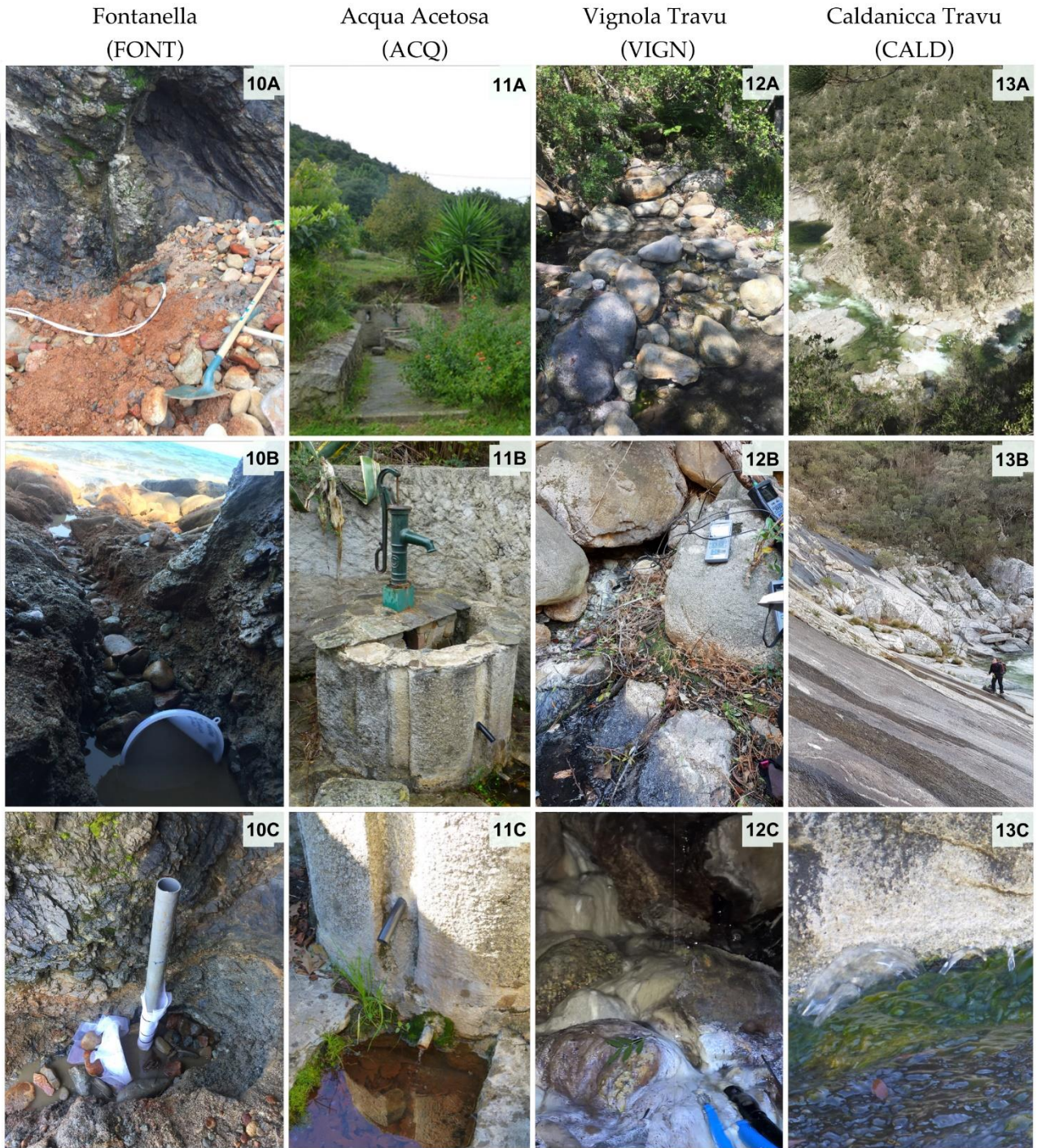
CASTAGNICCIA

Moita
(MOIT)

Fajo-Quercio
(FAJO-G) (FAJO-D)



FIUM'ORBO



FIUM'ORBO

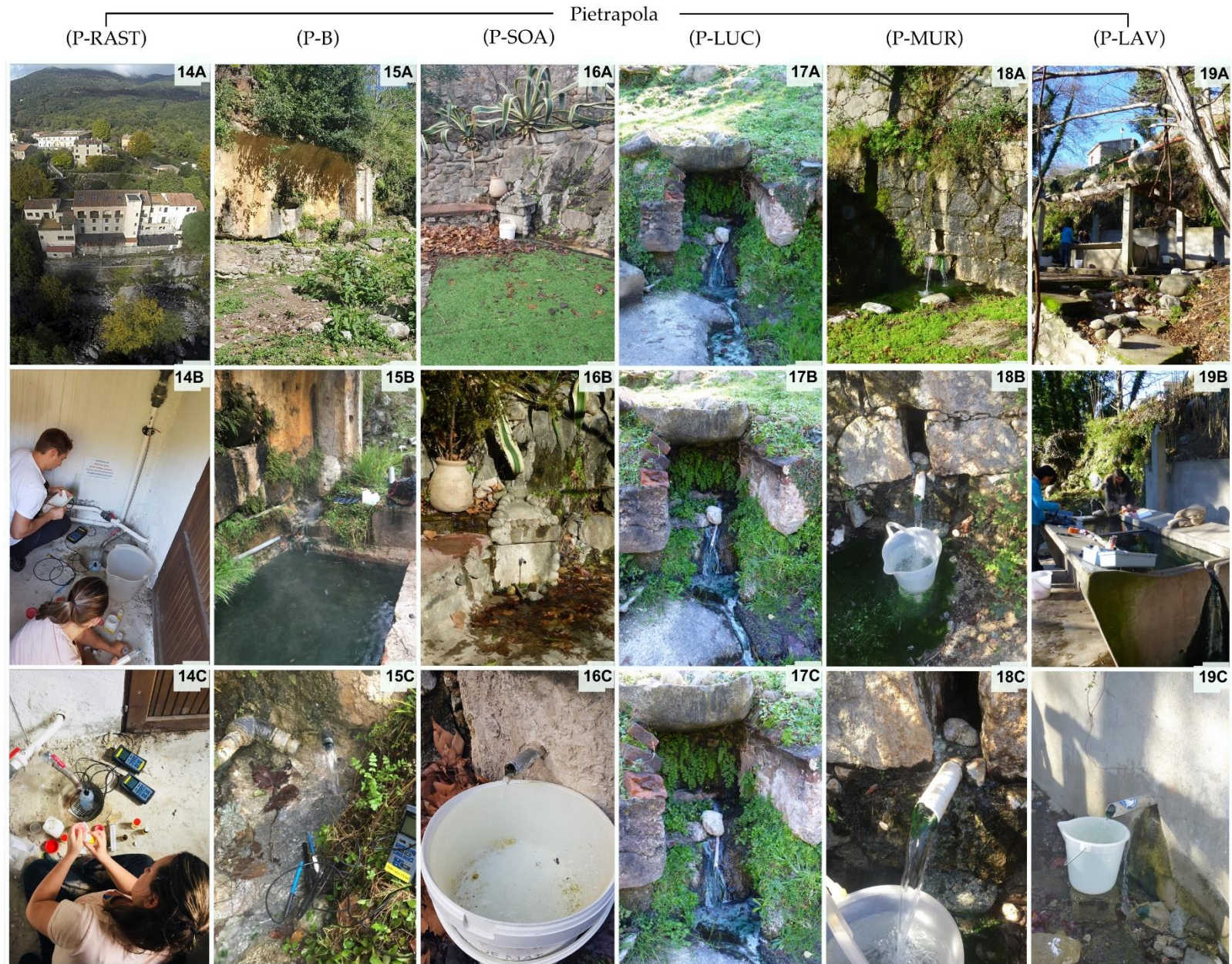




Figure 18 : Photographies des sources investiguées, du point de vue le plus éloigné (A) au plus rapproché (C). Le code des sources fait référence au tableau 8.

Ainsi, les 22 sources sélectionnées sont réparties sur 15 sites de prélèvements, 8 en Castagniccia, 5 en Fium'Orbo et 2 en Plaine orientale (Fig. 18). Toutes les sources émergent à une altitude inférieure à 369 m.

2.2. Périodicité de l'échantillonnage

Les prélèvements d'eau des sources d'eaux minérales et les mesures de leurs paramètres physico-chimiques, géochimiques, isotopiques et gazeux ont été effectués à trois échelles de temps, mensuelle, trimestrielle et ponctuelle (Tableau 7).

Tableau 7 : Périodicité des outils analytiques utilisés sur les eaux minérales

	Paramètres	Mensuel	Trimestriel	Ponctuel
Physico-chimie	Température	X		
	pH	X		
	Conductivité électrique	X		
	Eh	X		
	O ₂	X		
Outils géochimiques	HCO ₃	X		
	Silice (SiO ₂)	X		
	Majeurs	X		
	Traces			X
Outils isotopiques	Isotopes stables de la molécule d'eau (¹⁸ O et ² H)	X		
	Strontium (⁸⁷ Sr)			X
	Tritium (³ H), Soufre (³⁴ S),			X
Abondance gazeuse	ChloroFluoroCarbones (CFC) et Hexafluorure de soufre (SF ₆).			X
	Gaz nobles et réactifs		X	
	Radon			X

Les valeurs des isotopes stables de la molécule d'eau mesurées dans les sources sont comparées à la signature isotopique de la pluie, obtenue grâce au réseau de suivi établi en Corse et comprenant les stations mensuellement prélevées de Aléria (9 m), Bastia (1 m), Bonifacio (99 m), Corte (486 m), Campana (760 m) et Palneca (785 m) (Huneau *et al.*, 2015; Juhlke *et al.*, 2020; Mattei *et al.*, 2021).

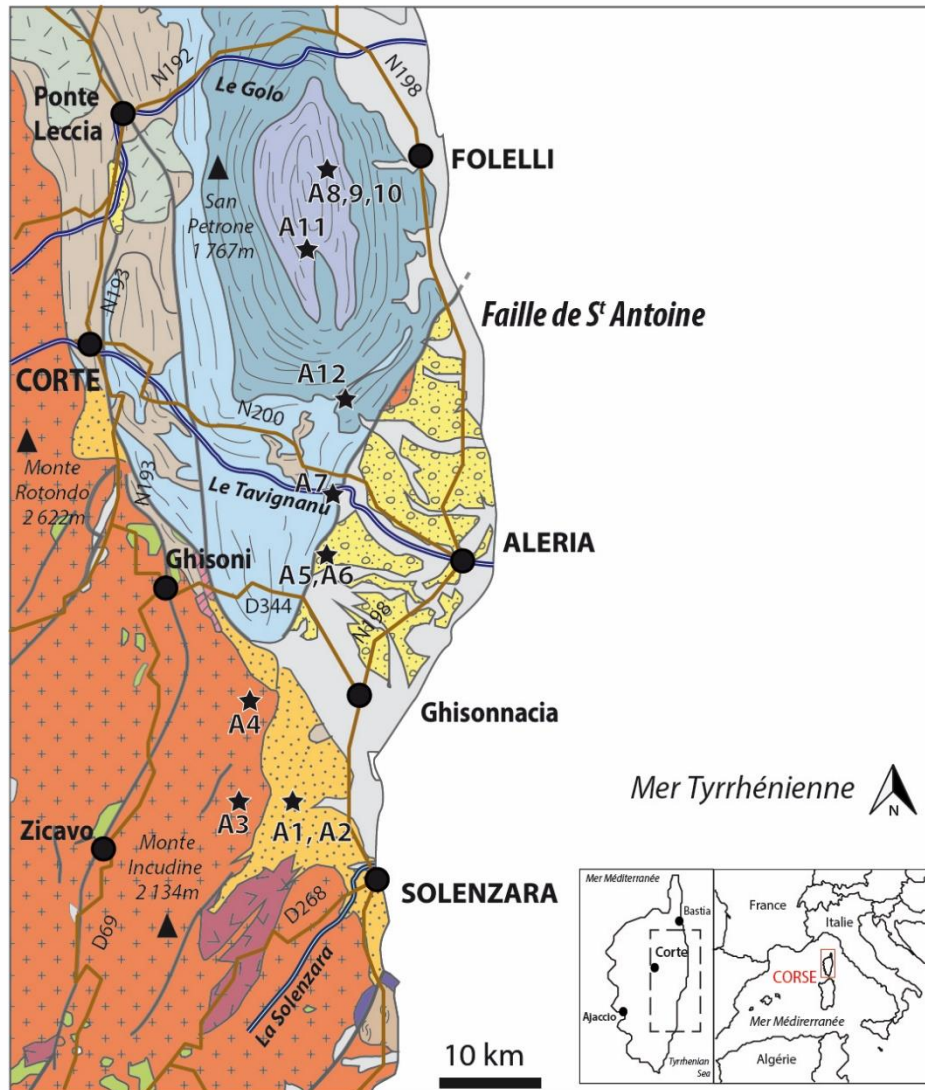
Le cours d'eau situé à proximité immédiate du point de prélèvement, a été échantillonné, mais de manière ponctuelle, afin d'appréhender les éventuelles interactions entre les eaux de surface et subsurface et les eaux profondes.

Tableau 8 : Périodicité d'échantillonnage de chaque source, la colonne (N°) fait référence aux numéros associés aux photographies de la figure 19

Région	Nom de la source	Code	Mensuel	Trimestriel	N°	
Fium'Orbo	Acqua Acetosa	ACQ	X		11	
	Caldanicia Travu	CALD		X	13	
	Vignola Travu	VIGN	X		12	
	Fontanella	FONT		X	10	
	Pietrapola	P-MUR3		X		18
		P-LAV		X		19
		P-LEC		Mes. 2014		
		P-LUC		X		17
		P-MUR1		Mes. 2014		
		P-ESC		Mes. 2014		
P-RAST			X		14	
P-SOA		X		16		
Plaine orientale	Vadina	VAD	Mes. 2014			
	Campo-Favajo	CAM-F	X		23	
	Puzzichellu	PUZ-F		X		20
		PUZ-N		X		21
		PUZ-G		Mes. 2014		22
Castagniccia	Fajo-Quarcio	QUAR-D		X	9	
		QUAR-G		X	8	
	Pardina	PARD		X	6	
	Moïta	MOIT		X	7	
	Forcione	FORC	X		1	
	La Porta	PORT	X		3	
	Piana	PIAN	Mes. 2014			
	Surgente Sottana	SSOT	X		4	
	Surgente Supprana	SSUP	X		5	
Caldane d'Ampugnani	AMPU	X		2		

En parallèle, une campagne ponctuelle de prélèvement de roches a été réalisée pour déterminer leur composition géochimique et leur signature isotopique en Strontium (^{87}Sr) (Fig. 19, Tableaux 7 et 9).

En définitive ce réseau d'échantillonnage compte 22 sources dont 3 sources naturelles, 6 sources canalisées, 10 sources aménagées, 1 captage (P-RAST) et 2 forages de 44 m (PUZ-F), et de 87 m (S-SOT) de profondeur, prélevées de manière mensuelle ou trimestrielle de janvier 2018 à mars 2019. Ainsi de janvier 2018 à juin 2019, 16 campagnes de terrain ont été effectuées sur 22 sources échantillonnées, donnant ainsi plus de 282 prélèvements d'eaux uniquement thermo-minérales.



CORSE ALPINE

- Quaternaire : alluvions
- Miocène : conglomérats
- Éocène : flyschs
- Dépôts alloctones issus de la marge continentale

Schistes lustés:

- Serra di Pigno : croûte continentale, faciès éclogite
- Castagniccia : croûte océanique, faciès éclogite
- Inzecca : croûte océanique, faciès schistes bleu
- Ophiolites : pillow lava, gabbro et serpentinite

CORSE HERCYNIENNE

- Roches basiques calco-alcalines
- Volcanisme calco-alcalin
- Volcanisme alcalin
- Granitoïdes calco-alcalin

PRÉCAMBRIEN

- gneiss
- mica-schistes

SYMBOLES :

- VILLE
- Site de prélèvement des roches (CODE)
- Routes
- Points culminants
- Cours d'eau
- Failles

Figure 19 : Carte de localisation des échantillonnages de roche

Tableau 9 : Localisation et détail des roches prélevées

	Géologie attendue simplifiée	Numéro de carte géologique	Notation	Géologie attendue détaillée	Coordonnées géographiques en WGS 84	
					X	Y
A1	Flyschs éocène : grès	1121 ZICAVO	e4-5	COUVERTURE AUTOCHTONE DU BATHOLITE - Formation de Solaro : rythmes détritiques de conglomérats, grès arkosiques et pélites (Yprésien supérieur - Lutétien)	41°55'25.76"N	9°18'32.97"E
A2	Flyschs éocène : pélites	1121 ZICAVO	e4-5	COUVERTURE AUTOCHTONE DU BATHOLITE - Formation de Solaro : rythmes détritiques de conglomérats, grès arkosiques et pélites (Yprésien supérieur - Lutétien)	41°55'25.76"N	9°18'32.97"E
A3	Graniodiorite	1121 ZICAVO	γ4C(1)	MAGMATISME BASIQUE THOLÉITIQUE - Unités intrusives du groupe d'Ajaccio - Association monzogranodioritique du Coscione, granodiorites à amphibole et biotite	41°55'7.53"N	9°16'9.25"E
A4	Monzogranite	1118 BASTELICA	γ3B	FORMATIONS DU BATHOLITE- Association magmatique volcano - plutonique métalumineuse (Carbonifère supérieur - Permien inférieur) U2-Unités intrusives du Groupe de Corse centrale-Monzogranite à FK blanc	41°59'37.46"N	9°17'43.27"E
A5	Conglomérats à Galets de Rhyolites et Marnes	1115 PIETRA-DI-VERDE	m3 (Langhien)	Néogène : Formation d'Aghione - Langhien : Conglomérats à galets de rhyolite	42° 9'4.70"N	9°24'57.13"E
A6	Marnes et marnes sableuses	1115 PIETRA-DI-VERDE	m2 (Burdigalien)	Néogène : Formation de Saint-Antoine - Burdigalien : marnes + marnes sableuses associée à des Conglomérats à galets et blocs de granite verdi	42° 8'49.02"N	9°24'19.69"E
A7	Calc-schistes	1116 PIETRA-DI-VERDE	nS	Zone des schistes lustrés: Série de l'Inzecca (Jurassique supérieur - Crétacé inférieur) : Formation d'Erbajolo: Schistes et calcaires	42°10'51.92"N	9°23'16.02"E
A8	Ophiolites	1111 CERVIONE	ØS	Zone des schistes lustrés : Termes ophiolitiques : Métagabbros	42°25'46.81"N	9°24'33.28"E
A9	Schistes lustrés	1111 CERVIONE	S1(1)	Zone des schistes lustrés : Série de la Castagniccia : Calcaires et schistes : Sous-série de Monte - Perell	42°25'46.43"N	9°24'34.48"E
A10	Schistes lustrés	1111 CERVIONE	S1(1)	Zone des schistes lustrés : Série de la Castagniccia : Calcaires et schistes : Sous-série de Monte - Perell	42°25'33.68"N	9°25'53.99"E
A11	Schistes lustrés	1111 CERVIONE	S1(1)	Zone des schistes lustrés : Série de la Castagniccia : Calcaires et schistes : Sous-série de Monte - Perell	42°22'33.68"N	9°22'51.92"E
A12	Serpentinite	1115 PIETRA-DI-VERDE	Λ	Zone des schistes lustrés : Termes ophiolitiques : Serpentinites	42°16'20.13"N	9°25'36.23"E

2.3. Méthodologie analytique

La méthodologie analytique concerne l'hydrogéochemie, les isotopes de l'eau, les gaz dissous et la géochimie des roches.

2.2.1. Hydrochimie

Les paramètres physico-chimiques, conductivité électrique (CE), température (T), potentiel d'oxydo-réduction (Eh) et pH ont été mesurés directement *in situ* avec une sonde multi paramètre de type *WTW cond 3410 meter* et *WTW pH 3310 meter* (WTW gmbH, Weilheim, Allemagne). Les bicarbonates sont également dosés *in situ* par dosage colorimétrique à l'aide d'un kit *HACH digital titrator* (HACH Compagny, Loveland, USA).

Pour les éléments majeurs, anions (Cl, F, NO₃, Br, SO₄) et cations (Li, Na, K, Mg, NH₄ et Ca), deux flacons en polyéthylène de 50 ml sont prélevés, après filtration de l'eau sur membrane de nitrocellulose de 0,45 µm, et sont stockés à 4°C jusqu'au moment de l'analyse. Le flacon des cations est acidifié, *in situ*, avec de l'acide nitrique ultra pur (HNO₃). La concentration des différents ions est déterminée par chromatographie ionique à l'aide d'un *Dionex ICS 1100 chromatograph* au laboratoire d'hydrogéologie de l'Université de Corse (UdC). La qualité de l'analyse chimique est vérifiée par le calcul des balances ioniques et validée si la valeur obtenue est inférieure ou égale à 10 %.

Pour l'analyse de la silice réactive dans l'eau (SiO₂), le prélèvement d'un flacon en polyéthylène de 150 ml est stocké à 4°C jusqu'au moment de l'analyse en laboratoire dans les 72h suivant le prélèvement. Les flacons sont dilués au 5^{ème} afin d'obtenir une absorbance inférieure à 1 associée à une concentration comprise entre 0<[SiO₂] <35mg/L (gamme étalon) puis les flacons sont placés à température ambiante 72h avant l'analyse. La concentration de silice est déterminée en triplicata par dosage colorimétrique (complexation silico-molybdique) observé à 410 nm à l'aide d'un spectrophotomètre *Genesys 10S UV-visible Thermo Scientific* au laboratoire d'hydrogéologie de l'UdC.

Le prélèvement pour les éléments traces (Li, B, Al, Si, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Rb, Sr, Y, Mo, Cd, Sb, Cs, Ba, Pb, U) est réalisé dans un flacon en polyéthylène de 50 ml, après filtration sur membrane de nitrocellulose de 0,20 µm puis acidifié à l'acide nitrique ultra pur (HNO₃) avant un stockage à 4°C jusqu'au moment de l'analyse. La concentration des différents éléments traces est déterminée à l'aide d'un spectromètre de masse à plasma et couplage inductif de type *Q-ICPMS X series II Thermo Fisher* au sein de la plateforme technique AETE de l'Université de Montpellier.

2.2.2. Les isotopes

2.2.2.a. Oxygène-18 ($\delta^{18}\text{O}$), deutérium ($\delta^2\text{H}$) et tritium (^3H)

Le prélèvement pour l'analyse des isotopes stables de la molécule d'eau (^{18}O et ^2H) est réalisé dans deux piluliers en verre ambré de 20 ml chacun, en prenant garde de ne pas laisser de bulles d'air afin de prévenir tout fractionnement et garantir ainsi une parfaite conservation des échantillons. Les ratios isotopiques sont déterminés conformément au protocole analytique préconisé par l'Agence Internationale de l'Énergie Atomique (Penna *et al.*, 2010) à l'aide d'un spectromètre laser de type *isotope analyser DLT-100 Los Gatos Research*, au laboratoire d'hydrogéologie de l'UdC. L'analyse est validée si la dérive par rapport aux standards d'analyse ne dépasse pas 1 ‰ pour le $\delta^2\text{H}$ et 0,1 ‰ pour le $\delta^{18}\text{O}$. Pour chaque échantillon, le rapport d'abondance isotopique (R) est défini et comparé au standard VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) caractérisant la composition moyenne des eaux océaniques ($\delta\text{VSMOW} = 0$ ‰). Le résultat est donné en valeur de delta (δ), exprimé en part pour mille de différence par rapport au vsMOW.

$$R = \frac{\text{Oxygène-18 (18O)}}{\text{Oxygène-16 (16O)}} \text{ ou } \frac{\text{Deutérium (2H)}}{\text{Protium (1H)}}$$

$$\Delta = \left(\frac{R. \text{échantillon}}{R. \text{VSMOW}} - 1 \right) * 1\,000 \quad \text{avec } \delta_{\text{vsMOW}} = 0 \text{ ‰}$$

Le prélèvement pour l'analyse du tritium (^3H) est réalisé dans un flacon en polyéthylène de 500 ml et stocké à 4°C jusqu'à l'analyse. La concentration est déterminée par enrichissement électrolytique conformément au protocole de Thatcher *et al.* (1977). Puis l'activité du tritium des échantillons d'eau enrichie est comptée par un analyseur à scintillation liquide dont la limite de détection est $\text{LD} > 0,2 \text{ UT}$. Ces analyses ont été effectuées au laboratoire Hydrosys Labor Kft. de Budapest (Hongrie).

2.2.2.b. Carbone 14 (^{14}C)

Le prélèvement pour le dosage du carbone 14 (^{14}C) est réalisé ponctuellement en période de basses eaux, lors de la campagne de juin 2018 sur 5 sources. Ce prélèvement s'effectue dans un flacon en polyéthylène de 1 L. L'échantillon est acidifié puis analysé par spectrométrie de masse par accélérateur (AMS standard) par le laboratoire d'analyse Beta analytic (Floride, USA).

2.2.2.c. Strontium ($\delta^{87}\text{Sr}$)

Le prélèvement pour les isotopes du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) est réalisé en période de basses eaux lors d'une campagne ponctuelle en septembre 2018 sur 21 points de suivi. Ce prélèvement s'effectue dans un flacon en polyéthylène de 50 ml, après filtration sur membrane de nitrocellulose de 0,2 μm et acidification à l'acide nitrique ultra pur (HNO_3), puis le flacon est stocké à 4°C jusqu'au moment de l'analyse. Le strontium est isolé à l'aide d'une colonne d'échange cationique de type *Bio-Rad Dowex, AG-50-WX8*

avec de l'acide chlorhydrique 2 M comme éluant. La solution récupérée est injectée dans un spectromètre de masse de type *Finnigan MAT 262*. Les ratios obtenus sont normalisés avec le standard NBS 987 afin d'en corriger le fractionnement de masse provoqué par l'analyse. L'ensemble de ces analyses sont menées au laboratoire de l'OSUR de l'Université de Rennes 1.

2.2.2.d. Soufre ($\delta^{34}\text{S-SO}_4$ et $^{34}\text{S-H}_2\text{S}$)

L'analyse des isotopes du soufre contenu dans les sulfates ($\delta^{34}\text{S-SO}_4$) a été réalisée sur 14 points de suivi (ACQ, FAJO-G, PUZ-F, CAM-F, FONT, VIGN, P-LAV, P-SOA, P-RAST, P-B, AMPU, FORC, S-SOT, S-SUP). Le prélèvement s'effectue avec un flacon en polyéthylène de 2 litres en prenant garde de ne pas laisser de bulles d'air, puis, au laboratoire, est effectuée la précipitation du BaSO_4 nécessaire à l'analyse qui est réalisée par spectrométrie de masse à rapport isotopique en flux continu (CF-EA-IRMS) au laboratoire de géochimie isotopique de l'Université de Calgary (Canada). Lors de ce même prélèvement est faite aussi l'analyse de ^{18}O contenu dans les ions sulfates.

L'analyse des isotopes du soufre contenu dans le dihydrogène sulfuré ($\delta^{34}\text{S-H}_2\text{S}$) a été réalisée sur 9 points de suivi (FAJO-G, PUZ-F, CAM-F, VIGN, P-LAV, P-SOA, P-RAST, P-B, S-SUP). Le prélèvement s'effectue dans un flacon en verre ambré de 250ml, dans lequel on ajoute 5 mg de cristaux de cadmium acétate. Le flacon est ensuite rempli en prenant garde de ne pas laisser de bulles d'air pour garantir la parfaite conservation de l'échantillon jusqu'à l'analyse, qui doit être effectuée le plus rapidement possible. Ces échantillons sont analysés eux aussi par spectrométrie de masse à rapport isotopique en flux continu (CF-EA-IRMS) au laboratoire de géochimie isotopique de l'Université de Calgary (Canada) (Carmody *et al.*, 1998).

2.2.2.e. Radon

Le prélèvement pour l'analyse du radon 222 est réalisé sur l'ensemble des points de suivi, en période de basses eaux lors de la campagne ponctuelle de septembre 2018. Cette campagne effectuée en collaboration avec l'équipe du laboratoire de l'OSUR de l'Université de Rennes 1 a permis de faire l'analyse de l'activité du radon 222 le jour du prélèvement. Le prélèvement dans un flacon en verre est analysé par le système RAD7 (DurrIDGE Inc.).

2.2.3. Gaz dissous

2.2.3.a. Les Gaz nobles et gaz réactifs

Les teneurs en gaz nobles (Ne, Ar et N_2) sont nécessaires afin d'estimer les températures de recharge, paramètre déterminant la capacité des gaz anthropiques atmosphériques à se dissoudre (loi de Henry) lors de l'infiltration de l'eau dans le sol.

Les teneurs en gaz nobles et réactifs (Ar, Ne, H_2 , He, CH_4 , CO_2 , H_2S , N_2 , O_2) ont été

suivies de manière trimestrielle. Dans les deux cas, les prélèvements sont réalisés dans deux bouteilles en verre de 500 ml, rincés puis bouchés en immersion dans l'eau à échantillonner, sans bulle. Leur teneur est déterminée par chromatographie en phase micro-gazeuse de type GC 3000, SRA instruments au laboratoire de l'OSUR de l'Université de Rennes 1. L'incertitude analytique est estimée à 3 % pour l'Ar, Ne, H₂, He, H₂S, N₂, O₂ et de 5 % pour le CO₂ et le CH₄ (Labasque *et al.*, 2006; Vergnaud-Ayraud *et al.*, 2008).

2.2.3.b. Gaz anthropiques atmosphériques (CFC/SF₆)

Les gaz atmosphériques anthropiques (CFC-11, CFC-12, CFC-113, SF₆) sont recherchés dans les eaux prélevées afin de savoir si les eaux souterraines ont été contaminées, les points d'échantillonnage choisis devant permettre la mise en place d'un pompage pour un prélèvement gazeux sans contact avec l'air ambiant qui peut contenir naturellement ces mêmes gaz.

L'échantillonnage des sources suffisamment profondes a été réalisé à l'aide d'une pompe submersible de type Comet équipée d'un tube en nylon. Pour les sources équipées de forage, abandonné ou en cours d'exploitation, l'eau a été échantillonnée directement au robinet ou bien au niveau du tuyau de sortie de forage à l'aide de tubes en nylon de diamètre adapté pour éviter toute contamination.

Le prélèvement pour les CFCs et SF₆ a été réalisé lors d'une campagne unique en septembre 2018, en période de basses eaux sur l'ensemble des points de suivi. Il s'effectue à l'aide de deux ampoules en acier inoxydable, l'une pour les CFCs, l'autre pour les SF₆, dans un flux constant d'eau à échantillonner. Après rinçage d'au moins trois fois leur volume les ampoules sont fermées. Les teneurs en CFCs et SF₆ sont déterminées à l'aide d'un chromatographe à phase gazeuse équipé d'un détecteur à capture d'électrons (GC-ECD) au laboratoire de l'OSUR de l'Université de Rennes 1. L'incertitude analytique est estimée entre 1 et 3 % pour les CFCs et autour de 5 % pour les SF₆.

2.2.4. Analyses géochimique et isotopique des roches

Le prélèvement pour l'analyse géochimique des roches a été effectué lors d'une campagne de reconnaissance des roches encaissantes des sources hydrominérales. Chaque échantillon de roche de 0,7 à 1 kg est emballé de manière individuelle, puis débité en sucres de 5 x 3 x 1 cm, broyés à l'aide d'un broyeur à agate au laboratoire d'hydrogéologie de l'Université de Corse. Les échantillons de roche sous forme de poudre ont été analysés par le service d'analyse des roches et minéraux du CRPG de Nancy.

Les éléments majeurs (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MnO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂, P₂O₅) et les

éléments complémentaires (FeO, Stotal, Ag, B, Cl, F, Hg, Li, Se) ont été analysés par ICP-OES *iCap6500*. Les éléments traces (As, Ba, Be, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Nb, Ni, Zn, V, Y, Pb, Rb, Sc, Sr, Th, U, Zr, La, Ce, Pr, Nd) ont été analysés par ICP-MS *iCapQ* et ICP-OES *iCap6500* (pour le Sc uniquement).

La détermination des ratios isotopiques du strontium contenu dans les roches nécessite une préparation particulière : 10 g de chaque échantillon broyé ont été lessivés avec 50 ml d'eau ultra pure, mis sous agitation permanente pendant 162h à température ambiante avant centrifugation pendant 5 min à 5000 RPM. Le surnageant est alors récupéré et traité de la même manière qu'un échantillon d'eau souterraine dont le protocole a été détaillé précédemment.

Chapitre 3 : Caractérisation hydrogéochimique des sources thermo- minérales de Corse orientale



Ce chapitre fournit une première caractérisation hydrogéologique des eaux thermo-minérales de Corse orientale, réalisée grâce à l'utilisation combinée de traceurs géochimiques (paramètres physico-chimiques, éléments majeurs, traces) et isotopiques (^{18}O , ^2H , ^{14}C , ^{34}S). Ce chapitre présente donc i) la caractérisation géochimique des émergences minérales, ii) l'exploration des interactions biotiques et abiotiques responsable de leurs minéralisations, iii) la profondeur, les conditions de circulation des réservoirs impliqués et enfin iv) l'origine des eaux et les zones de recharges impliquées.

Ce troisième chapitre fait l'objet de l'article joint publié dans "Water" en octobre 2021, intitulé « *Geochemical and isotope characterisation of thermo-mineral springs of Corsica Island : from geological complexity to groundwater singularity* », article dont les principaux résultats sont résumés ci-après.

La Corse est connue pour ses formations géologiques complexes (Amaudric, 1973; Caritg, 2009a, 2009b; Di Rosa *et al.*, 2017; Loÿe-Pilot *et al.*, 2004; Serrano *et al.*, 2013) qui lui confère un important patrimoine de gisements hydrominéraux avec plus de 43 sources inventoriées sur l'ensemble du territoire (Maurin, 2007; Berthier *et al.*, 1980).

Afin de fournir des éléments d'arbitrage permettant l'exploitation durable des ressources minérales naturelles de Corse, il apparaît essentiel d'en comprendre leur fonctionnement hydrogéologique. Pour ce faire de nombreux paramètres hydrogéologiques doivent être déterminés : le faciès et la stabilité géochimique, l'origine des eaux, les interactions et les gisements impliqués, les temps de séjour, les taux de renouvellement, etc. Or les processus hydrogéologiques et les schémas d'écoulements à l'origine des eaux minérales de Corse sont mal connus ou méconnus.

Ce chapitre vise donc à les déterminer en se concentrant sur la partie orientale de l'île connue pour ses émergences minérales très diversifiées. Émergeant à moins de 450 m d'altitude, sur une zone restreinte (>1500 km²) à l'interface de plusieurs compartiments géologiques, 19 sources thermo-minérales ont été investiguées mensuellement de janvier à juin 2014, par le biais de l'étude du suivi des paramètres physico-chimiques, des éléments majeurs et de quelques isotopes (^{18}O , ^2H , ^{14}C et ^{34}S).

3.1. Résultats et interprétations

Les résultats des recherches entreprises démontrent l'existence de cinq faciès géochimiques d'eau. Ces eaux, qui émergent à l'interface des grands ensembles géologiques de l'île, se distinguent en 3 grands bassins sourciers.

Dans le bassin sourcier de **Pietrapola** (région du **Fium'Orbo**), les eaux alcalines thermales ($27 < T < 54^{\circ}\text{C}$) et faiblement minéralisées ($\text{EC} < 300 \mu\text{S/cm}$), sont caractérisées par un faciès bicarbonaté sodique (Na-HCO_3). La chimie de ces eaux montre : qu'elles sont parfaitement équilibrées avec la roche encaissante, qu'elles circulent au moins à 3 km de profondeur (*moy.* = $4,8 \pm 1,1 \text{ km}$, *min.* = 3 km, *max.* = 6 km), qu'elles ont donc de longs temps de séjour estimés à environ 8 300 ans. Elles circulent au sein d'un réservoir fracturé profond composé de roches magmatiques granitoïdes principalement, confirmée par une importante concentration en fluorure et une faible activité en carbone 14. Les failles majeures et la fracturation associée créent une zone d'altération préférentielle qui favorise la circulation des eaux. Ainsi l'eau de pluie qui s'infiltré en zone montagneuse de haute altitude et supérieure à 800 m, circule au sein du socle hercynien au travers de ces chemins préférentiels et remonte suffisamment rapidement pour permettre l'émergence d'eau à haute température, dépourvue de magnésium.

Dans le bassin sourcier de **Puzzichellu** (région de la **Plaine orientale**) les eaux froides ($14 < T < 18^{\circ}\text{C}$) proviennent d'un réservoir de plus faible profondeur, composé de roches sédimentaires datant du Miocène. Ces sédiments variés, composés d'intercalations de marnes riches en matières organiques et de conglomérats à galets de granite, de rhyolites et de roches métamorphiques, constituent un aquifère multicouche. Ce type d'aquifère favorise la multiplicité des chemins d'écoulements, augmentant alors la disparité des temps de résidence (jusqu'à 4 700 ans) et par conséquent la variété géochimique des sources qui en émergent et qui s'expriment en 3 faciès géochimiques : $\text{Ca-SO}_4\text{-HCO}_3$, Ca-HCO_3 , Ca-Na-HCO_3 . La présence de matière organique en profondeur favorise le développement d'une activité bactérienne qui est responsable de la forte teneur en sulfate (SO_4) de ces eaux, mais aussi de la présence d'hydrogène sulfuré (H_2S) à l'odeur caractéristique d'œuf pourri. Ces sources qui émergent entre 110 m et 25 m d'altitude, sont rechargées par des précipitations locales qui s'infiltrés à moins de 150 m d'altitude. Ensuite, grâce à différentes failles, des grabens et horsts locaux, l'eau de source jaillit parfois localement de manière artésienne.

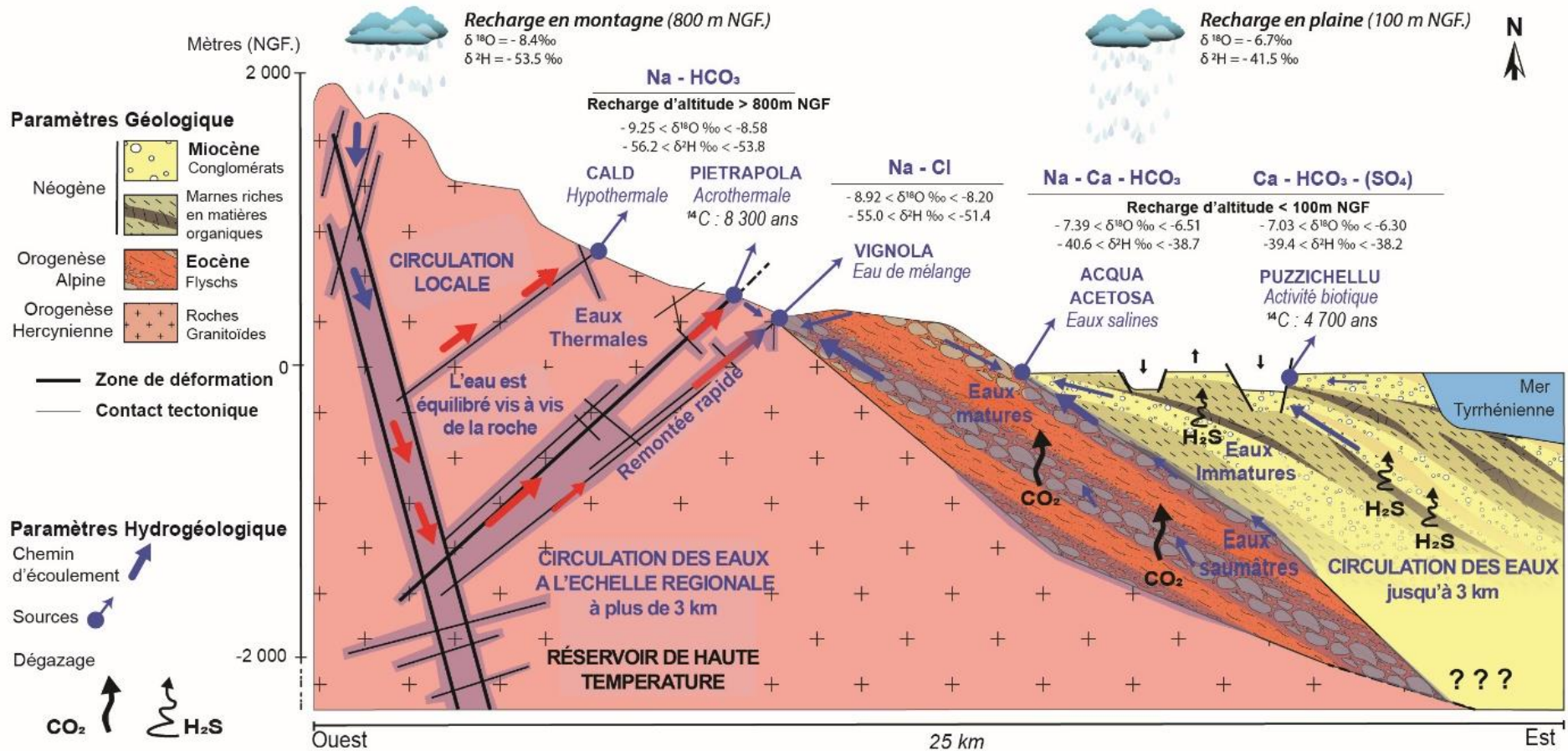


Figure 20 : Modèle conceptuel hydrogéologique des eaux minérales de la partie orientale de la Corse à l'exception des sources de Vadina et Fontanella (hors perspective). L'eau issue de l'infiltration des précipitations (flèches bleues) est chauffée en profondeur par le gradient géothermique puis une fois réchauffée remonte sous forme d'eau thermale (flèches rouges) à travers les failles (lignes noires) et leurs zones d'altération

Ces eaux ne sont pas équilibrées avec l'encaissant rocheux, on les considère comme immatures, c'est-à-dire qu'elles peuvent être influencées par l'infiltration d'eaux de faible profondeur, non pérennes ou encore sujettes à des variations saisonnières.

Parmi les eaux froides, certaines sources qui émergent au sud de la plaine au contact des **flyschs éocènes** présentent un faciès carbo-gazeux proche de celui des **eaux d'Orezza** localisé dans la région de **Castagniccia** (ces dernières n'étant pas étudié dans cette publication). Particulièrement minéralisées (jusqu'à 12 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$), ces eaux se caractérisent par un faciès chloruré sodique (Na-Cl) qui n'est pas lié à une intrusion d'eau de mer mais uniquement aux interactions eau-roche. Ces eaux salines carbo-gazeuses, matures et acides, sont issues d'une recharge majoritairement locale d'altitude inférieure à 150 m. La composante carbo-gazeuse augmente l'agressivité de l'eau vis-à-vis de la roche, favorisant ainsi les processus d'hydrolyse ou de dissolution des minéraux contenus dans les roches rencontrées le long de la ligne d'écoulement.

3.2. Conclusion

Pour conclure, cette première étude géochimique et isotopique a révélé que les eaux thermo-minérales très diversifiées de Corse orientale sont d'origine météorique. Elles proviennent uniquement d'une combinaison de processus d'interactions biotiques et abiotiques provoquées par des circulations d'eaux complexes se traduisant, en surface, par l'émergence de cinq faciès hydrochimiques. De plus, les isotopes stables de la molécule d'eau suggèrent que la recharge est due à l'infiltration de l'eau de pluie à deux altitudes distinctes, impliquant donc des conditions de recharge hydro-climatiques différentes. L'ensemble des résultats est illustré par un modèle conceptuel des écoulements régissant l'émergence des eaux minérales (Fig. 20).





L'amélioration des connaissances de ces hydrosystèmes complexes permettra d'adapter leur gestion en fonction de leur vulnérabilité et donc d'en améliorer leur protection. D'autres investigations semblent toutefois nécessaires pour caractériser la fraction gazeuse qui permettra sûrement d'identifier l'origine et les processus responsables du relargage des gaz dans l'eau.

3.3. Article publié

Nb : la numérotation des figures au sein des articles en anglais est indépendante de la numérotation des figures de la thèse.

Article

Geochemical and Isotope Characterisation of Thermo-Mineral Springs of Corsica Island: From Geological Complexity to Groundwater Singularity

Margaux Dupuy^{1,2}, Emilie Garel^{1,2} , Frederic Huneau^{1,2,*} , Sebastien Santoni^{1,2} , Maria Di Rosa³ 
and Alexandra Mattei^{1,2}

¹ Département d'Hydrogéologie, Université de Corse Pascal Paoli, Campus Grimaldi, BP 52, 20250 Corte, France; margauxdupuy@yahoo.fr (M.D.); garel_e@univ-corse.fr (E.G.); santoni_s@univ-corse.fr (S.S.); mattei_al@univ-corse.fr (A.M.)

² Centre National de la Recherche Scientifique, UMR 6134, SPE, BP 52, 20250 Corte, France

³ Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Pisa, Via Santa Maria, 53, 56126 Pisa, Italy; maria.dirosa.scaglia@gmail.com

* Correspondence: huneau_f@univ-corse.fr

Abstract: Understanding hydrogeological processes at the origin of thermal and mineral groundwater are necessary to ensure their sustainable management. However, many processes are involved in their genesis and often only one or two processes are investigated at the same time. Here, we propose to use an innovative combination of geochemical, isotopic (³⁴S, ¹⁴C, ¹⁸O, ²H) and geothermometry tools to identify, for the first time in a multi-composite geological context, all processes at the origin of diversified thermo-mineral waters. 19 springs covering a wide range of temperature and chemical composition emerging on a restricted area of Corsica Island (France) were selected. Geochemical results highlight five geochemical provinces, suggesting a common origin for some of them. Geothermometry tools show the unexpected involvement of a common deep groundwater reservoir within this non-active zone. Water stable isotopes highlight a contrasted altitude in recharge areas supplying lowland springs. This suggests that different flow patterns have to be involved to explain the wide geochemical diversity observed and to allow the design of a very first conceptual groundwater-flow model. This paper demonstrates the efficiency of the combination of the selected tools as tracers of water-rock interaction, independently of flow depth, intrinsic water properties, geological conditions and interaction time disparities.

Keywords: hydrochemistry; isotope hydrology; geothermometry; mineral water; thermal water; gaseous springs; CO₂; brines; Corsica



Citation: Dupuy, M.; Garel, E.; Huneau, F.; Santoni, S.; Di Rosa, M.; Mattei, A. Geochemical and Isotope Characterisation of Thermo-Mineral Springs of Corsica Island: From Geological Complexity to Groundwater Singularity. *Water* **2021**, *13*, 2413. <https://doi.org/10.3390/w13172413>

Academic Editor: Elias Dimitriou

Received: 28 June 2021

Accepted: 30 August 2021

Published: 2 September 2021

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Mineral and thermal groundwaters are very special water resources characterised by stable and specific geochemical characteristics in terms of dissolved ions and gaseous contents as well as stable, and most of the time, relatively high temperatures. Groundwater circulation in-depth increases the complexity and the multiplicity of groundwater pathways and provides a high diversity of water qualities with potential health benefits such as for thermal, alkaline, CO₂-rich, brines, ferruginous or sulphurous waters [1,2]. These processes can be even more complex in the case of long-residence-time groundwater [3–6]. Geochemical and isotopic tools are very interesting when used together and can provide information on water origins as well as an estimation of the timing of the processes. Nevertheless, most of the time, these processes were studied in regions with only one or two regional geological units [7–14]. Indeed, many regions with a complex and a multi-composite geological structure, such as Corsica, have a wide mineral and thermal water diversity. Their origin and the hydrogeological processes responsible for the thermo-mineral specificity and diversity are too complex to be clearly understood [1,5,14,15].

In such regions, for better water management purposes and to guaranty the economical sustainability of the exploited resources, it can be necessary to understand precisely the water–rock interaction processes to discriminate the flow paths involved in the thermo-mineral groundwater genesis. Corsica Island (Western Mediterranean, France) is known for its complex geological settings and has an important spa tradition heritage with 43 minerals and thermal springs inventoried, spread over the entire island [16–21].

Motivated by the gap of knowledge about hydrogeological processes and flow patterns at the origin of Corsican mineral waters, new investigations have been carried out on the eastern part of the island, which is well known for displaying the highest mineral groundwater diversity over the island. The main objective was to provide a first conceptual hydrogeological model of the whole hydrosystem. The action was structured along different tasks: (1) describing the diversity of the different springs, (2) characterising water–rock interactions, including the identification of biotic or abiotic processes, as well as mixing processes, (3) assessing the depth of reservoirs and finally, (4) identifying the origin of groundwater and locate the recharge areas. This work provides significant new information on a still under documented region.

2. Study Area Description

2.1. Localisation, Topography and Hydroclimatology

The study area is located on the eastern part of Corsica (France) and is extending over 1500 km². The inland part (2/3 of the area) is mountainous with max 2136 m asl elevation, and the coastal part (1/3 of the area) is a lowland coastal-plain area touching the Tyrrhenian Sea. Three main rivers oriented to west-east drain the zone, the Solenzara River in the south, the Tavignanu River in the middle and the Golu River in the north (Figure 1). In the mountainous part, the climate is considered as sub-alpine, with a mean annual precipitation of 1350 mm and a mean annual temperature of 12 °C [22,23]. In the coastal plain area, the climate is typically Mediterranean with a mean annual precipitation of 650 mm and a mean annual temperature of 16 °C. The potential evapotranspiration is estimated about 2590 mm in the coastal regions of Corsica and the aquifer recharge rate is around 127 mm/y (about 16% of yearly rainfall) [24,25].

2.2. Geological and Hydrogeological Settings

The study area is composed of four geological units (Figure 1) [17]. The Hercynian basement, composed by calc-alkaline granitoid, is extending from the north-west to the southern part. It is overlapped along a N.NW–S.SE axis by two other units resulting from the Alpine orogenesis: the Eocene flysch, a sedimentary detrital unit located on its southern part from Corte to Solenzara cities and the Alpine metamorphic unit, mainly calc-schist, overlapping the Hercynian basement in its northern part. The latter units are separated toward east from Neogene sedimentary deposits by the Saint Antoine fault trending N.NE–S.SW (N020°) [19] (Figure 1). The geology, the mineralogical composition and the hydrogeological functioning of each unit encountered in the study area are described in the following paragraphs.

1. The Hercynian basement is mainly composed by biotite-rich monzogranite, tonalogramodiorite or monzogranodiorite [17,26]. Monzogranite, mainly located around Pietrapola (Figure 1), is composed by alkaline quartz [SiO₂] (≈20%), alkaline feldspar [Na, K] (≈50%) and plagioclase [Na, Ca] (≈30%). Tonalogramodiorite and monzogranodiorite, mainly located in the Travu Valley (Figure 1), are, respectively, composed of quartz [SiO₂] (24.4–32.6%), plagioclase [Na, Ca] (52.6–38.2%), alkaline feldspar [Na, K] (7.2–19.7%), biotite [K, Mg, Fe, F] (11.6–7.5%), amphibole [Ca, Mg, Fe] (3.6–1.2%). This basement is intensively fractured and shows many faults NE–SW oriented [17]. Only few hydrogeological studies describe very basic information on the different groundwater types and hydrogeological characteristics of this unit. Deep fractures and discontinuities associated to the superficial weathered levels are favourable to the groundwater storage and flow [16,26–30].

2. The Alpine metamorphic units are composed of allochthonous material derived from the exhumation of oceanic and continental tectonic units involved in the Alpine orogeny (from the Late Cretaceous to the late Eocene, e.g., [21]). These tectonic units include meta-granitoid, metasedimentary rocks as serpentinites, meta-gabbros and metabasalt. Lustrous schists observed were affected by a wide range of metamorphism-induced deformations going from blueschist facies (mainly Inzecca series), eclogite facies (mainly Serra di Pigno and Castagniccia series) to greenschist facies [18,21,31–33]. This geological formation, intensively pleated, is characterised by a lot of discontinuities displaying NS orientation of schistosity in the eastern part of the study site. The hydrogeological favourable zone is located in shallow-eroded parts or through deeper structural discontinuities.
3. The Eocene detrital sedimentary flysch is an autochthonous unit structured as a vertical alternation of conglomerates, sandstones and clay, mainly composed by arkose (formed by quartz [SiO₂] (up to 60%), feldspar [Na, K, Ca] (less than 20%), micas (up to 20%)) and pelites rocks. In its western part, this formation rubs along with the Hercynian basement according to the NE–SW contact and is overlapped by sedimentary deposits on the eastern part [16,34]. This heterogeneous geological unit has a low aquifer potential [18].
4. The Neogene sedimentary units are very heterogeneous and constituted by lateral deposits of organic matter-rich marls, sandstone and rhyolite conglomerates. Called the “Aghione formation” (Burdigalian and Langhien) these sand-conglomerate sediments are covered by black marls (Miocene) [18]. Locally, these sediments are also composed of limestone and bioclastic sandstone (Tortonian). Due to basin subsidence, Neogene lithology deposits dip to the east and have an approximate thickness of 2 km at the coastline and can reach 8.5 km in the middle of the Corsica Channel. Covered by Quaternary alluvial deposits (Figure 1). Neogene sediments host few shallow local aquifers with very low productivity. However, the thickness of the detrital Miocene layer is in favour of a real hydrogeological potential as a deep multi-layer confined aquifer [19,20].

2.3. Thermal and Mineral Waters in Corsica: Historical Background

At the beginning of the 19th century, the Corsica Island had the highest number of thermal spa in France [35] thanks to its huge hydromineral diversity with thermal, sulphurous, carbogaseous and ferruginous springs. Corsican springs provided access to a wide therapeutic treatment panel and was indicated to treat many diseases, from anaemia to colonial diseases such as malaria [36]. At the beginning of the 20th century, the numerous medicinal and therapeutic recognized advantages from these diversified springs have attracted international spa patients and medical scientists until 1926, when more than 52 doctors were employed in Corsican spas [37,38].

However, the insecurity due to the persistence of the banditry (the Guagno hostage crisis), the insalubrity or the lack of refurbished spa infrastructures, associated to the malaria disease raging in the lowland part of the island, gave start to the decline of the international interest in Corsican thermalism [39]. During the inter-World War period the local and wealthy population sustained the local thermalism. However, at the end of the Second World War, although the activity resumed on few sites (thanks to the universalisation of the French social insurance system) the wars-economic trauma associated to the dismantlement of the French colonial empire (and the end of the “colonial-tourism”) lead to the final ending of the Corsican thermalism industry, despite the parallel development of this sector on mainland France at the same time [37–40].

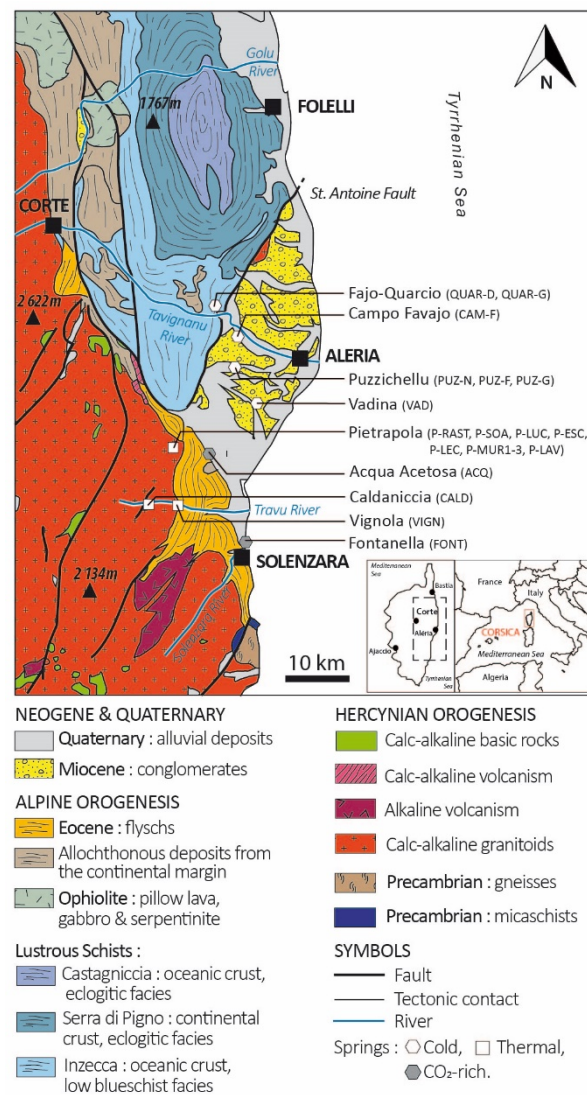


Figure 1. Location of the study area with geology, topography, hydrography and distribution of mineral and thermal waters from the eastern part of Corsica Island (France). Symbols: white square depicts thermal springs, grey hexagon depicts CO₂-rich springs and white hexagon depicts cold springs.

Since, on 43 thermo-mineral springs [34], the Pietrapola site is the only one still exploited, as a thermal spa, in the eastern part of the island. The other famous thermal spa of the Puzzichellu site is now abandoned but the ancestral spring called PUZ-G, PUZ-N and an artesian borehole (PUZ-F) are still emerging. These springs are included in this study (Table 1). However, for a future sustainable exploitation of the Corsican thermo-mineral springs, a scientific characterisation is requested to bring arbitration elements on springs exploitation potential. To this end, this paper aims at characterising their origin and their hydrogeological functioning to document the sustainability and the vulnerability of the resources.

Table 1. Background information on sampling sites: spring codification, location and observations. Spring type is described as “Natural” for spring without equipment to channel water flows; “Modified” for springs with equipment to channel water flows; “Borehole”. (X) Presence, (-) Absence.

Spring's Name	Code	Spring Type	Location						Observations						
			Altitude (m asl)	GPS Co-Ordinates in “Lambert 93”		Temperature Classification		Mean Temperature (°C)	Mean TDS (mg/L)	Mean Discharge (L/h)	Water Type	CO ₂	H ₂ S	Beggiatoa Bacteria	Local Geology
				X (m)	Y (m)	Cold	Hot								
Acqua Acetososa	ACQ	Modified	47	1,227,704	6,119,786	X		16.6	2222	89	Ca-Na-HCO ₃	X	-	-	Contact zone between Eocene Flysch and Neogene sediments (marls and conglomerates)
Caldanicia Travu	CALD	Natural	284	1,220,621	6,111,726		Hypothermal	33.5	1925	-	Na-HCO ₃	-	-	-	Hercynian basement (granitoids)
Campo-Favajo	CAM-F	Modified	25	1,231,885	6,137,973	X		16.7	1038	729	Na-HCO ₃	-	X	X	Neogene sediments (conglomerates and marls)
Fontanella	FONT	Natural	1	1,231,781	6,107,000	X		17.9	8584	-	Na-Cl	X	X	-	Flysch Eocene (sequence of conglomerates, sandstone and marls)
Pietrapola	P-MUR3	Modified					Hyperthermal	47.0	243	1388		-	-	-	
	P-LAV	Modified					Hyperthermal	49.3	243	571		-	-	-	
	P-LEC	Modified					Mesothermal	39.0	249	-		-	-	-	
	P-LUC	Modified	190	1222,834	6119,744		Hypothermal	32.3	239	244	Na-HCO ₃	-	-	-	Hercynian basement (granitoids)
	P-MUR1	Modified					Hyperthermal	46.6	234	353		-	-	-	
	P-ESC	Modified					Mesothermal	38.3	233	-		-	-	-	
	P-RAST	Borehole					Acrothermal	54.5	227	-		-	-	-	
P-SOA	Modified					Hypothermal	50.3	242	147		-	-	-		
PUZ-F	Borehole	19					16.9	837	627		-	X	X		
PUZ-N	Modified	60	1,230,383,109	6,135,227,581	X		15.6	1234	-		Ca-SO ₄ -HCO ₃	-	X	X	
Fajo-Quarcio	PUZ-G	Modified	60			X		14.6	1105	-		-	X	X	
	QUAR-D	Modified	110	1,228,745	6,142,058	X		15.8	589	-	Ca-Na-HCO ₃	-	X	X	Jurassic and Cretaceous metamorphic rock (schist and limestone)
Vadina	QUAR-G	Modified	110			X		15.9	584	-		-	X	X	Miocene sediment (sandstone and limestone)
	VAD	Natural	18	1,234,335	6,129,575	X		17.9	475	-	Ca-HCO ₃	-	X	-	Contact zone between Eocene flysch and Hercynian basement (granitoids)
Vignola Travu	VIGN	Natural	190	1,223,001	61,121,348		Hypothermal	27.7	1424	1394	Na-Cl	-	X	X	Contact zone between Eocene flysch and Hercynian basement (granitoids)

3. Methods

3.1. Sampling Network

On the study area, 19 mineral springs emerging at low altitude (<284 m asl), and were monthly sampled from January to June 2014: (Table 1, Figure 1):

- 8 springs of the Pietrapola group: P-SOA, P-MUR1, P-MUR3, P-LAV, P-LUC, P-RAST, P-ESC, P-LEC;
- 3 springs of the Puzzichellu group: PUZ-N, PUZ-F, PUZ-G, including the near-by Campo-Favajo site (CAM-F) and the “Fajo-Quarcio” site labelled: QUAR-G, QUAR-D;
- The Travu River Valley with a Vignola single spring (VIGN) and Caldaniccia single spring (CALD);
- 2 single isolated CO₂-rich springs of Acqua Acetosa (ACQ) and Fontanella (FONT);
- The single cold spring of Vadina labelled as VAD.

In order to identify the regional rainfall input, we collected water stable isotopes at 5 stations of the Corsica rainwater monitoring network [41]: Aleria (9 m), Bastia (1 m), Bonifacio (99 m), Corte (486 m), Campana (760 m) and Palneca (785 m).

3.2. Groundwater Sampling and Analytical Methods

Electrical Conductivity (EC) and Temperature (T) were measured with a WTW cond 3410 and the redox potential (Eh) and pH were measured with a WTW multi 3410 (WTW gmbH, Weilheim, Germany). Bicarbonate concentration (HCO₃) was determined, in the field, using a HACH digital titrator (HACH Company, Loveland, CO, USA).

Major ions samples were filtrated through 0.45 µm nitrocellulose membranes in two 50 mL polyethylene bottles before storage at 4 °C. One bottle was acidified using ultrapure nitric acid for cation analysis, A Dionex ICS 1100 chromatograph (Thermo Fischer Scientific, Waltham, MA, USA) was used to determine ionic concentrations at the Hydrogeology Department (CNRS UMR 6134 SPE) of the University of Corsica. The analysis was checked and validated with an ionic balance under 5%.

Silica concentration (SiO₂) was sampled from a 150 mL PEB bottle, quantified with the Molybdosilicate method and analysed with a spectrophotometer Genesys 10S UV-VIS (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) at the Hydrogeology Department (CNRS UMR 6134 SPE) of the University of Corsica, France.

Trace elements were collected in 50 mL HDPE bottles after filtration through a 0.20 µm pore size nitrocellulose membrane filter, then acidified with ultrapure nitric and stored at 4 °C. They were analysed by the Q-ICPMS X series II (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) at the AETE technical platform of the University of Montpellier, France.

Stable isotopes of the water molecule ($\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}$) were collected in a 20 mL amber-glass bottle filled without no filtration and no headspace to ensure perfect conservation and stored at 4 °C. They were determined using a Liquid-Water stable isotope analyser DLT-100 (Los Gatos Research, San Jose, CA, USA) at the Hydrogeology Department (CNRS UMR 6134) of the University of Corsica, France, following the analytical scheme recommended by the IAEA [42]. The analytical precision was better than 0.5‰ for $\delta^2\text{H}$ and 0.2‰ for $\delta^{18}\text{O}$.

Samples for ³⁴S-H₂S analyses were conditioned in a 125 mL amber-glass bottle after filtration through a 0.45 µm pore size nitrocellulose membrane and stabilised with the addition of 12 mg of cadmium acetate. To analyse ³⁴S-SO₄, one-litre PEHD bottles were filled with filtered water through a 0.7 µm pore size glass fibre membrane filter and acidified with HCl. At the laboratory, samples were saturated with 5 mL of BaCl₂ solution to precipitate and settled BaSO₄, then rinsed with 500 mL of distilled water. The precipitate is recovered on the 0.45 µm nitrocellulose membrane and desiccated before the sending for the analyse by mass spectrometry (IRMS) at the Isotope Science Laboratory, University of Calgary, Canada. The ¹⁸O-SO₄ analyses were performed from the same sample by isotope ratio mass spectrometer Delta+ (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) at the same laboratory.

For radiocarbon (^{14}C) and ^{13}C analyses from dissolved inorganic carbon, 1 L of groundwater was sampled in a PEHD bottle without headspace and stored at 4 °C. The analysis was performed by Accelerator Mass Spectrometry (AMS) for both isotopes following the analytical scheme recommended by the IAEA [43–46] at the Beta Analytic testing laboratory, London, United Kingdom.

4. Results and Discussion

4.1. Thermal and Mineral Description

4.1.1. Physico-Chemical Parameters

According to literature, the discharge temperature of mineral waters can discriminate waters with a thermal anomaly, called “thermal waters” ($T > 20$ °C) from “cold waters” ($T < 20$ °C) [47]. Among thermal waters, the highest temperature is observed at the Pietrapola springs group (P–X), where their temperatures range from 31 to 54 °C which classifies them from mesothermal to acrothermal waters. The Travu River Valley shows two thermal springs, both classified as hypothermal: Caldaniccia (CALD) with a temperature of 33.5 °C and Vignola (VIGN) with a temperature of 27.6 °C (Figure 2A, Table 2). These temperature anomalies ($T > 20$ °C) suggest deep circulations. The pH of thermal waters is basic and ranges, according to the springs, from 8.9 to 9.9 for Pietrapola, 8.3 for Vignola and 9.2 for Caldaniccia. Electrical conductivity is stable and rather low with ≈ 350 $\mu\text{S}/\text{cm}$ for Pietrapola and ≈ 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ at Caldaniccia and shows a high and unexpected value for Vignola (≈ 3000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) (Table 2). Temperature and pH measured in 2014 are consistent with respective measures from 1980 [34]. High temperature and high pH are typical of a deep magmatic rocks circulation [13,48,49]. This 6 months’ survey highlights strong mineralisation stability and is characteristic of the involvement of deep groundwater processes controlling the water quality. The temperature stability, observed for decades, expresses an up-flow without surface influence or mixing processes with shallow unconfined groundwater [34]. For two springs (P-LEC and P-LAV), where a 3 °C cooling associated to EC variations is observed compared to 1980, it then probably translates mixing with shallow water.

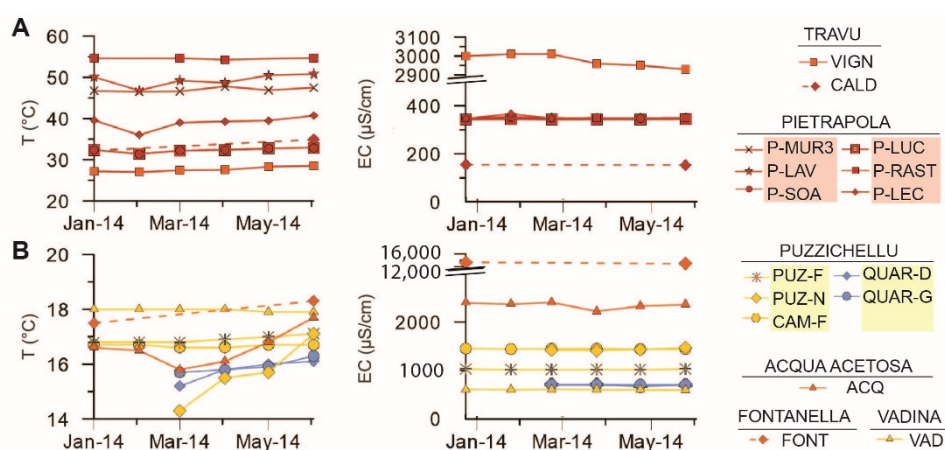


Figure 2. Time evolution of physico-chemical parameters (T and E.C.) of groundwater, discriminated as thermal (A) and cold (B) waters (N = 92).

Table 2. Cont.

ID	Date	T	pH	E.C.	Eh	HCO ₃	SO ₄	Cl	Br	F	Na	Ca	Mg	K	SiO ₂	² H	¹⁸ O		
		°C	(-)	µS/cm	mV				mg/L					‰	STD	‰	STD		
PUZ-N	Mar	14.3	7.8	1414	−66	488	295	93	0.4	0.4	50	204	44.1	2.1	-	−54.0	0.13	−8.64	0.05
	Apr	15.5	7.8	1412	79	483	296	140	0.3	0.3	49	205	44.2	2.0	48	−54.8	0.20	−9.07	0.07
	May	15.7	7.7	1432	−60	490	315	115	0.4	0.0	50	202	51.3	2.2	38	−54.5	0.33	−8.77	0.06
	Jun	17.1	8.2	1466	−77	559	324	114		0.5	52	209	52.3	2.2	-	−54.7	0.30	−8.78	0.08
PUZ-G	Mar	14.2	7.1	1386	−77	632	100	96	0.3	0.3	56	168	51.6	2.1	-	−54.8	0.17	−8.75	0.04
	Apr	15.1	7.2	1406	−33	616	99	111	0.3	0.2	57	167	47.8	2.1	34	−54.4	0.19	−9.09	0.04
QUAR-D	Mar	15.2	7.4	698	−7	400	19	26	0.2	0.4	63	83	11.3	1.7	-	−40.7	0.07	−6.76	0.05
	Apr	15.8	7.4	699	213	370	18	26	0.2	0.5	60	82	10.7	2.4	9	−41.5	0.35	−6.90	0.08
	May	16.0	7.4	669	7	400	18	26	0.2	0.4	62	76	11.2	1.7	10	−40.8	0.03	−6.84	0.05
	Jun	16.1	7.6	694	−74	392	16	26	0.2	0.5	62	76	11.0	1.7	10	−40.8	0.11	−7.52	0.17
QUAR-G	Mar	15.7	7.3	699	−17	403	18	26	0.2	0.3	60	82	10.1	1.7	-	−40.7	0.10	−6.77	0.03
	Apr	15.8	7.3	701	213	377	17	26	0.2	0.5	59	83	10.9	1.8	9	−41.1	0.05	−7.05	0.07
	May	15.9	7.3	700	−42	405	18	26	0.2	0.4	60	76	11.3	1.8	10	−41.1	0.13	−6.96	0.08
	Jun	16.3	7.6	698	−55	364	16	26	0.2	0.5	61	77	11.1	1.7	10	−40.7	0.44	−7.34	0.04
VAD	Jan	18.0	7.2	602	280	254	28	41	0.3	0.0	25	96	4.8	1.2	17	−37.4	0.11	−6.00	0.02
	Feb	18.0	7.1	595	267	260	28	40	0.2	0.3	24	104	3.9	1.2	17	−37.1	0.01	−6.03	0.04
	Mar	18.0	7.3	600	294	262	29	41	0.2	0.3	24	99	3.6	1.1	-	−37.2	0.07	−6.16	0.05
	Apr	18.0	7.2	595	251	277	28	44	0.2	0.2	24	99	4.1	1.1	17	−37.1	0.34	−6.17	0.09
	May	17.9	7.2	593	259	262	28	45	0.3	0.0	24	97	4.5	1.2	16	−37.0	0.01	−6.12	0.07
	Jun	17.9	7.6	592	262	270	31	39	0.2	0.0	23	93	4.5	1.3	11	−36.8	0.29	−7.07	0.18
Sea Water Mean		18.3	8.2	57,375	-	165	2910	21,366	73	0.7	11,773	574	1421	328	-	6.12	0.13	1.31	0.08

The temperature of cold waters ($T < 20$ °C) ranges from 14.2 °C (PUZ-G) to 18.3 °C (FONT) (Figure 2B, Table 2). These lower and stable temperatures show that groundwater flows at a shallower depth than thermal waters. Cold waters show a pH ranging from 6.0 to 8.6 with intermediate (600 µS/cm) to high EC values (13,500 µS/cm). FONT and ACQ springs, flowing out from the flysch, have an acid pH, respectively, of ≈ 6.3 and ≈ 6.1 and a clearly visible CO₂-rich content. These bubbling springs show a higher conductivity (ACQ ≈ 2300 µS/cm and FONT $\approx 13,500$ µS/cm) compared to springs flowing through the flysch [50] (Figure 1, Table 1). Four springs (QUAR-D, QUAR-G, PUZ-N and ACQ) show a seasonal temperature variation without EC variation. This is probably due to their very low discharge rate, which can favour the influence of the atmospheric temperature on the mineral water temperature (Table 1). Generally, the temperature and the electrical conductivity of the investigated springs is rather consistent with the 1980s data [34]. This underlines the stable characteristics of the different mineral water at the seasonal and decennial time scales.

4.1.2. Diversity of Hydrochemical Water Types

The Piper diagram (Figure 3) displays different water types found over the study area. Thermal waters P-X and CALD, with basic pH and low EC, display a typical HCO₃-Na water type in agreement with the processes of mineralisation coming from groundwater flow through granitoids rocks [14]. The thermal spring VIGN shows a Na-Cl water type, such as the cold spring FONT, indicating a long water-rock interaction time with detrital deposits or a contribution of moderately saline water such as brines. The CO₂-rich spring ACQ shows an intermediate water type, a Ca-Na-HCO₃ water type, which has already been observed as a result of the mixing processes of water flowing through magmatic and sedimentary rocks [14] but it can also be due to a high proportion of aluminosilicates weathering.

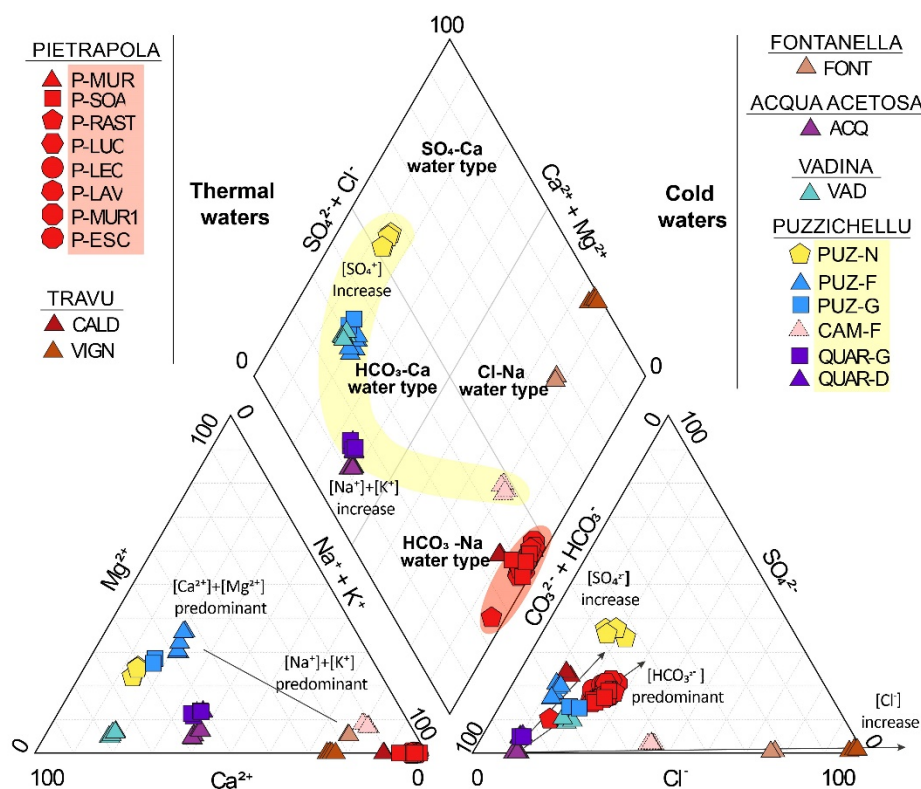


Figure 3. Piper diagram of Eastern Corsica thermo-mineral groundwater (N = 84). The spring group of Pietrapola is displayed in red background while Puzzychellu is displayed in yellow background.

VAD and two springs of the Puzzychellu group PUZ-F and PUZ-G (H₂S-rich water) have a Ca-HCO₃ water type. In the same area, a few meters apart, the other spring PUZ-N shows a Ca-HCO₃-SO₄ water type due to a higher concentration in sulphate compared to PUZ-F (borehole tapping groundwater at 41 metres in-depth) and PUZ-G (spring) (Table 1). The geochemical disparity observed at the same site shows that the geochemical signature is influenced by another process than the water–rock interaction time. On a larger scale, the Puzzychellu springs group also shows a Ca-Na-HCO₃ water type (QUAR-D, QUAR-G) and a Na-HCO₃ water type (CAM-F) (Table 1). So, the very local geology only partially explains the geochemical diversity observed.

4.1.3. Mixing Processes during Up-Flowing

To understand the maturity of water and also to discriminate geothermal systems among volcanic (SO₄-end-member), peripheral (HCO₃-end-member) or mature waters (Cl-end-member), relative content in major ions Cl, SO₄ and HCO₃ were classified on a ternary diagram (Figure 4B) [51].

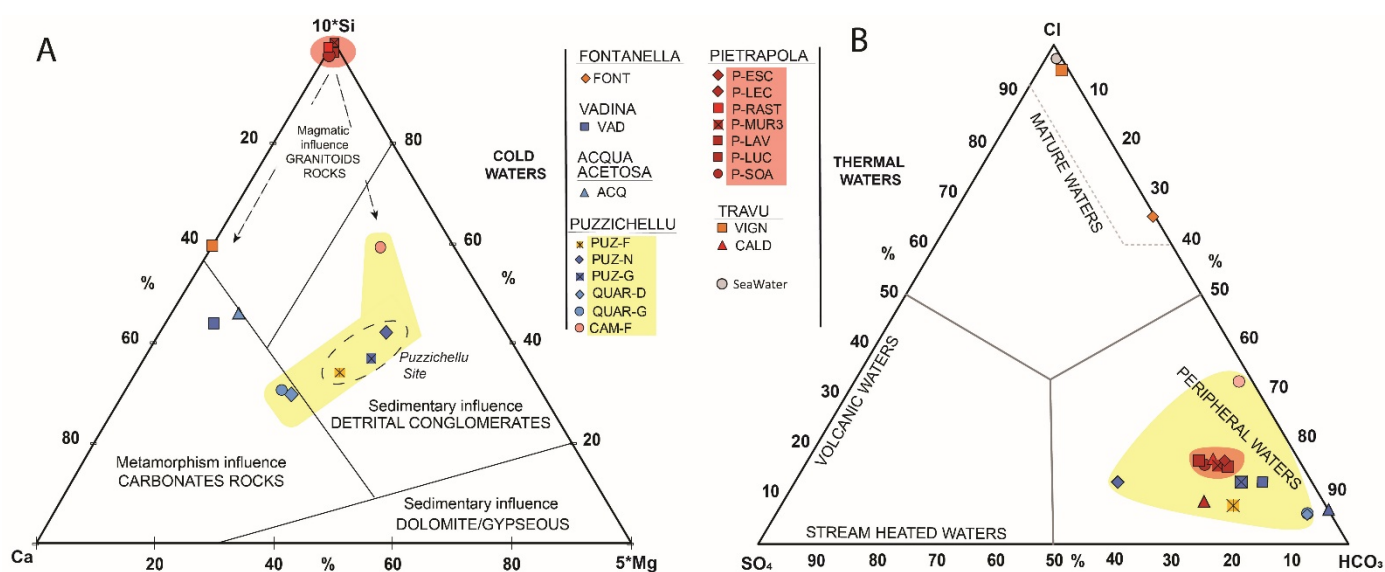


Figure 4. Ternary diagram displaying groundwater chemical content (SO_4 , Cl, Ca, Mg, Si and HCO_3). The spring group of Pietrapola is displayed in red background while Puzzichellu is displayed in yellow background. The ternary (A) displays the main lithology involved in water mineralisation. Indeed, this [Ca-5*Mg-10*Si] diagram is usually used to illustrate the lithology of rocks involved in water–rock interactions [52,53]. Due to the absence of Si value, FONT and CALD are not displayed on this plot. Developed by Giggenbach [54], the (B) ternary diagram helps discerning mature and peripheral waters and gives crucial information about fluid mixing.

The FONT and VIGN spring plots close to the Cl-corner which make them as “mature waters”. Indeed, both springs provide highly mineralised waters, sodium-chlorite-rich and testifies for brine waters occurrences at depth [55,56]. All other waters plot close to the HCO_3 -corner and can be considered as “peripheral waters”. Cold waters are related to direct infiltration from meteoric water through soil. For thermal waters, the HCO_3 -content observed (P-X and CALD) usually indicates an important distance from the heat source [11,51,57]. So, the natural geothermal gradient is the only process involved in the warming of waters.

4.2. Water–Rock Interactions

The Figure 4A displays a ternary plot of Si, Ca and Mg-proportions according to local lithology and highlights the different water–rock interactions involved in the groundwater mineralisation [52,53].

4.2.1. Granitoid-Rocks Minerals Hydrolysis

The proportion of silica, close to 100% for Pietrapola springs is linked to the very low concentration in Ca and the absence of Mg in the water. For the VIGN spring, Ca amount is relatively more important than in the Pietrapola springs because the geological context is different. Indeed, the VIGN spring emerges at the interface between granitoids and carbonate-rich flysch, which gives to the groundwater a slightly more carbonated fingerprint.

Differentiating granite-minerals involved in the mineralisation processes of thermal water is allowed by considering Figure 5A, which shows the Na/K ratio as a function of SiO_2 . Indeed, the alkali–feldspar alteration process is highlighted for the P-X springs which show the highest SiO_2 concentrations (from 20 to 90 mg/L) and the lowest Na/K ratio (≈ 15) [54,58]. This low ratio is characteristic of the cations exchange between albite and alkaline feldspar at high temperature and under deep reservoirs conditions, as it can be found in Hercynian granitoid rocks [57,59]. According to local geology, the Pietrapola springs emerges from monzogranite with high feldspar content, which is able to explain the Na and K concentration observed in the groundwater. CALD and VIGN show a higher

Na/K Ratio (≈ 50) for an intermediate SiO_2 -content (between ≈ 20 mg/L and ≈ 38 mg, respectively) which reveal different interaction kinetics inside the granitic reservoir and another kind of hydrolysis process at the contact with another granitoid type, more enriched in plagioclase in the Travu River Valley. Indeed, this ratio is characteristic of granodiorite and is responsible for the high Na content observed there. Granodiorite or monzogranite show a similar and relatively high SiO_2 content which tend to indicate relatively long water–rock interaction time within the reservoir.

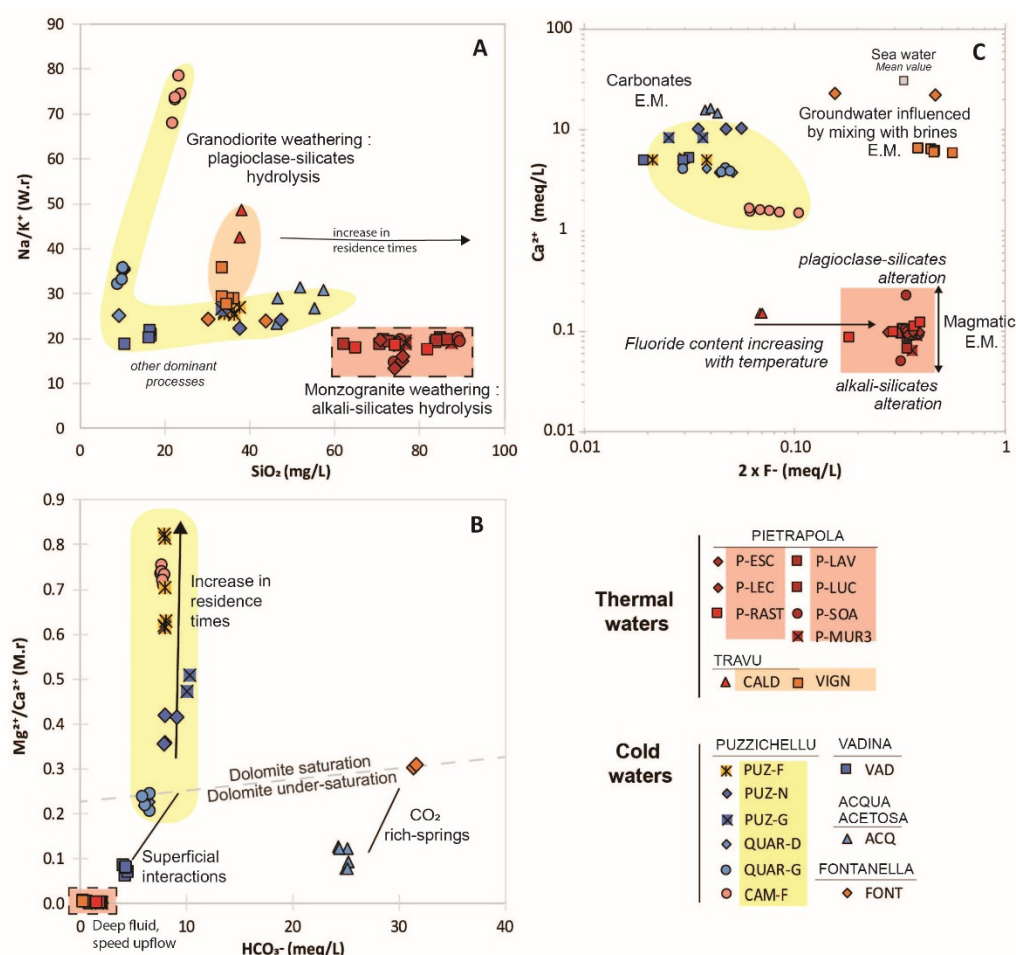


Figure 5. Ions scatter diagram displaying some major ion content or ratio (Na/K , SiO_2 , F , Mg/Ca , Ca and HCO_3) associated with trace elements (Li , As , B , Rb/Sr ratio), W.r.: weight ratio. The spring group of Pietrapola is displayed in red background while Puzzichellu is displayed in yellow background and the Travu River Valley in orange background. The (A) plot discriminates the Na^+ and K^+ content according to granitoid type; the (B) plot illustrates the shallow influence at the origin of HCO_3^- , Mg^{2+} and Ca^{2+} content; the (C) plot corresponds to fluorite weathering in hydrothermal waters.

All thermal groundwaters are Mg-depleted with a low HCO_3 content (Figure 5B). This shows the influence of a deep and high temperature reservoir on the hydrolysis reactions, followed by a fast up-flowing process [60,61]. The Figure 5C displays the Ca as a function of F-content and highlights water–rock interaction processes between the basement-rocks and the following direct upwelling of geothermal fluids [62,63]. Indeed, F-content in groundwater is linked to Hercynian granitoid interactions [64] due to its enhanced mobilisation at a high temperature. Hydrothermal waters are marked by high F-content and low Ca-content and plot close to the granitoid end-member [65]. Due to the

temperature-dependency of fluorite CALD, the coldest springs (≈ 32 °C), is less enriched in F than other thermal waters.

4.2.2. Detrital Sedimentary Rocks Weathering

The VAD spring (Figure 4A), shows the highest Ca-concentration, which is linked to its flows through local limestone and calcareous sandstone. A carbonated signature of groundwater is also observed for the ACQ spring with its Ca-HCO₃ water-type emerging at the interface of the Eocene flysch and Miocene sedimentary rocks. Within the Puzzichellu springs group, QUAR-D and QUAR-G plot close to the carbonate rocks end-member due to their local metamorphosed calc-schist geology (Figure 1, Table 1) which explains their water type (Ca-HCO₃). Considering its sedimentary context, CAM-F displays an unexpected Si-content (Figure 4A). This high SiO₂ amount [≈ 22 mg/L] associated to a high Na/K ratio (≈ 75) suggest a mixing process occurring with deep flow from granitoid, which is able to explain the Na-intake.

The Figure 5B displays the Mg/Ca ratio as a function of HCO₃ concentration in order to discriminate dilution processes during the up-flow from water-rock contact time influence. QUAR-D, QUAR-G, VAD and FONT show proportional increase in Mg, Ca and HCO₃ without significant seasonal variation. This trend suggests mixing with phreatic water in sedimentary rocks providing a proportional income of Mg, Ca and HCO₃ with a low ratio (< 0.2) and low HCO₃ (< 10 meq/L). FONT and ACQ, both bubbling springs, show the highest HCO₃ content (up to 35 meq/L). Their high mineralisation is due to the intensive water-rock interactions boosted by the aggressiveness of low pH induced by the high CO₂ solubility at low temperatures [48]. However, ACQ shows a seasonal variability of the dissolved content, explained by the surface waters contribution.

Despite the Puzzichellu site hydrofacies disparity (Figure 4A), all springs seem to flow through the same aquifer composed of detrital conglomerates from the heterogeneous Miocene sedimentary deposits [18]. The Puzzichellu spring group shows a seasonal variability of the Mg/Ca ratio without any effect on the HCO₃-content. The absence of seasonal HCO₃ variation discredits any HCO₃-mobilization due to phreatic flow through sedimentary rocks but translates disparities in water-rock interaction times, explained by the relative stability of ferromagnesian minerals (Mg-rich) and plagioclase feldspar (Ca-rich).

4.2.3. Evidence of Brine Waters Occurrence

FONT (CO₂-rich) and VIGN, both mature waters, display the same signature in fluoride with an intake of Ca-content, probably given by the carbonate signature of the flysch (Figure 5C). Those values plot close to the seawater end-member, their Na-Cl hydrofacies combined with the high E.C. and high amount of chlorite and fluoride indicates residual brines, probably due to a dissolution of interstitial seawater residue, or connate waters occurrence. This saline water is emerging mixed with infiltrating meteoric waters, and after having leached the upper part of the brines out from the sediments, this process is well referenced around the Mediterranean basin [66–68].

4.2.4. Mixing Processes

Principal component analysis (CPA) was performed from major and trace elements (Figure 6, Table 3). The first two axis explain 72.78% of the total variance of the population, F2 is positively correlated to F, K and Rb (magmatic elements) and negatively to Mg, HCO₃ and Ca (sedimentary elements) and discriminates them. While F1 is negatively correlated to As and SiO₂ (hydrothermal elements) and positively correlated with Sr and E.C. This axis discriminates magmatic influences, with its high As-content related to the presence of geothermal fluids [63], from mixing flows involving different flow pattern with high Sr-content due to the increase in combined sedimentary and granitoid rocks hydrolysis [69].

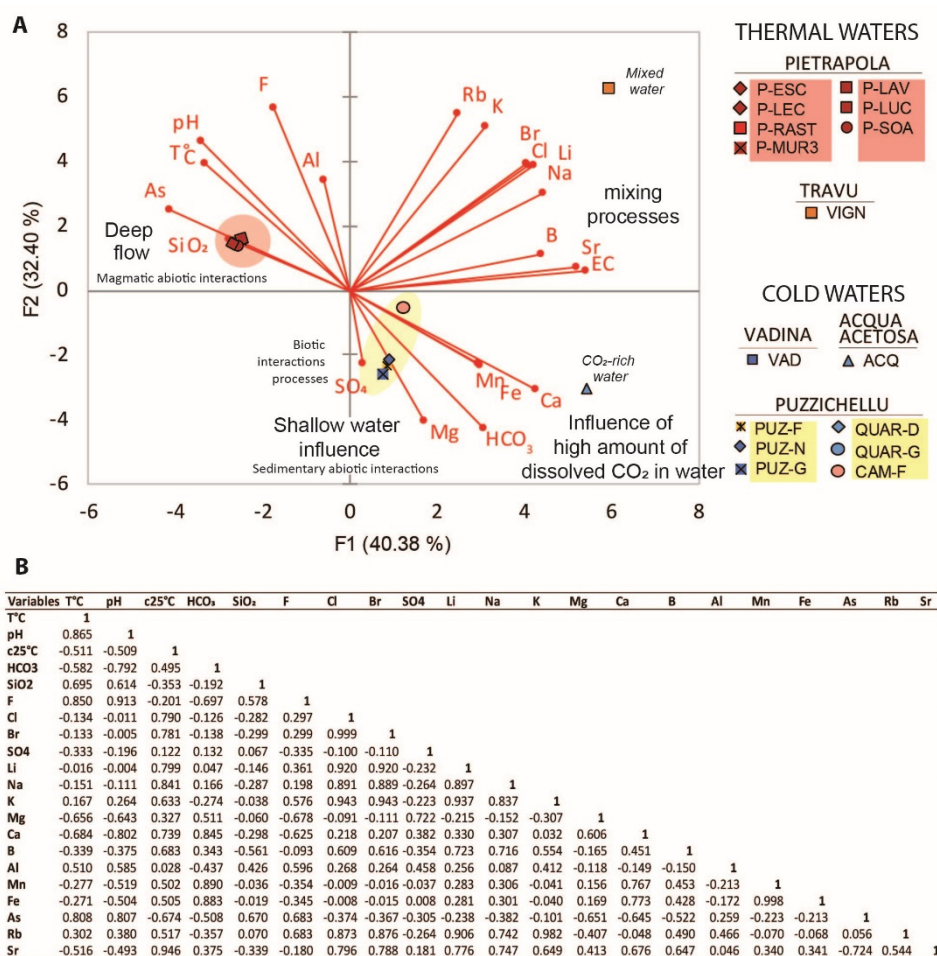


Figure 6. Principal Component Analysis (PCA) discriminating the origin of trace elements and the geological influence on spring water composition. The spring group of Pietrapola is displayed in red background while Puzzichellu is displayed in yellow background. (A) This figure displays both correlation factors (F1 and F2) according to variables (parameters) and observations (springs contents); (B) table displaying the correlation matrix associated to (A), according to Pearson (n – 1).

The Figure 6 highlights the main reservoirs involved in the mineralisation of cold waters (except ACQ and CAM-F), which are flowing mainly through sedimentary rocks and are influenced by shallow waters mixing, while thermal waters (except VIGN) flow mainly through magmatic rocks without shallow water mixing and dilution. Both exceptions (VIGN and ACQ) seem to be influenced by more complex mixing processes, combining deep brines up-flowing and then mixing with phreatic flow through sedimentary and/or magmatic rocks. This is clearly observable on VIGN, which is influenced by brines and waters flowing through magmatic rocks at the same time. This flow pattern is able to dilute magmatic As concentration [up to 0.03 µg/L] and cause an intake in Li [1440 µg/L] and B [1824 µg/L] (Table 3). The dissolved CO₂ increases rock-hydrolysis, and then the amount of dissolved elements in water which can explain Ca, Mn and Fe concentrations observed in ACQ [70,71]. CAM-F, which springs out from the sedimentary plain, is mainly influenced by deep regional flow influenced by magmatic abiogenic interactions.

Table 3. Concentrations in trace elements.

Sampling Point		Traces Elements ($\mu\text{g/L}$)													
ID	Li	B	As	Rb	Sr	Fe	Mn	Ba	F	Al	Cs	Si	Cr	U	
Acqua Acetosa	ACQ	624	1508	0.262	20.6	2194	2947	953	317	190	2	5.3	34,820	4.7×10^{-2}	3.0×10^{-2}
Travu	VIGN	1440	1824	0.031	165.3	3867	8	4	59	4273	26	56.4	18,810	0.0×10^0	2.3×10^{-1}
Pietrapola	P-LAV	115	143	1.621	32.8	56	5	0	1	3286	17	10.2	48,391	6.0×10^{-3}	8.9×10^{-3}
	P-LEC	112	138	1.772	33.0	51	3	0	1	3521	12	10.2	47,408	4.2×10^{-3}	1.5×10^{-3}
	P-MUR3	110	137	1.413	31.9	52	3	0	1	3465	19	9.7	46,980	1.5×10^{-2}	6.6×10^{-3}
	P-LUC	110	137	1.878	32.2	50	13	0	0	3295	13	10.0	48,086	2.4×10^{-2}	3.0×10^{-3}
	P-RAST	111	138	1.280	33.1	53	6	1	1	3547	26	10.2	47,751	3.5×10^{-2}	6.8×10^{-3}
	P-SOA	111	140	1.587	33.3	53	2	0	1	3067	20	10.2	47,270	4.3×10^{-3}	4.0×10^{-4}
Puzzichellu	PUZ-F	37	62	0.028	2.8	1880	5	3	96	367	1	0.0	20,691	1.7×10^{-2}	1.5×10^{-3}
	PUZ-G	37	43	0.060	3.5	1583	39	24	116	349	6	0.0	24,114	1.3×10^{-1}	1.5×10^{-1}
	PUZ-N	38	32	0.091	3.7	1497	467	108	47	450	36	0.0	21,129	8.1×1	3.2×10^{-1}
	CAM-F	122	468	0.003	5.0	943	5	6	18	730	3	0.3	14,351	1.6×10^{-2}	1.1×10^{-1}
	QUAR-D	39	1206	0.021	1.8	769	18	25	44	364	4	1.1	5778	2.3×10^{-2}	5.6×10^{-1}
	QUAR-G	38	1200	0.010	1.7	752	9	25	42	283	3	1.1	5662	1.1×10^{-2}	5.8×10^{-1}
Vadina	VAD	4	30	1.132	0.5	123	3	0	27	283	1	0.0	9026	4.3×10^{-1}	1.6×10^0
	Detection limit	0.030	0.210	0.003	0.007	0.111	0.035	0.002	0.030	100	0.4	6.3×10^{-5}	17	0.008	1.7×10^{-4}

4.2.5. Elements Prevalence at Depth

A pH–Eh diagram (Figure 7) was used to characterise the reservoirs conditions affecting the trace elements prevalence in groundwater. All springs are under reducing conditions and highlight that most flow paths are mainly under anoxic geological confinement, except for the two cold springs of VAD and ACQ. VAD, which plots under oxidative conditions during all the monitoring, is influenced by surface waters mixing with phreatic flow through locally karstified limestone able to oxidise and equilibrate water during the flow path. ACQ shows oxidative conditions only during the wet period, which is probably due to the major contribution and mixing with surface waters at this time. For thermal waters, some springs (P-LUC, P-LEC, P-ESC and P-SOA) present oxidising conditions only during the April campaign. According to other values obtained during the monitoring, this oxidation is not significant and is probably due to the probe's wear and its sensibility to high temperature. As observed on the PCA, this diagram confirms a favourable condition allowing the occurrence of $\text{HAsO}_4^{2-}(\text{aq})$ for Pietrapola (granitic) but also for VAD (sedimentary). The iron ionic predominance allows confirming the FONT and ACQ springs as ferruginous springs (Fe^{2+} iron form prevalence) (Table 1). These two springs are Cl-rich. According to the alteration state of biotite contained in granite, the Cl and Fe content increased consequently in water [72]. All springs display conditions favouring dissolved sulphate content. However, CAM-F, which flows under reducing condition, shows a temporal trend to sulphate reduction in $\text{H}_2\text{S}(\text{g})$ during the dry period (Figure 7). Despite the diversity of the geological conditions, this homogeneous content in sulphate is asking about a possible common origin.

4.3. Reservoir Conditions and Depth Assessment

4.3.1. Water Equilibration in the Reservoir

The Na–K–Mg ternary diagram (Figure 8), proposed by Giggenbach [54], can be used to estimate geothermal reservoir temperatures, to distinguish equilibrium status and to classify geothermal waters as immature, partially equilibrated and fully equilibrated waters.

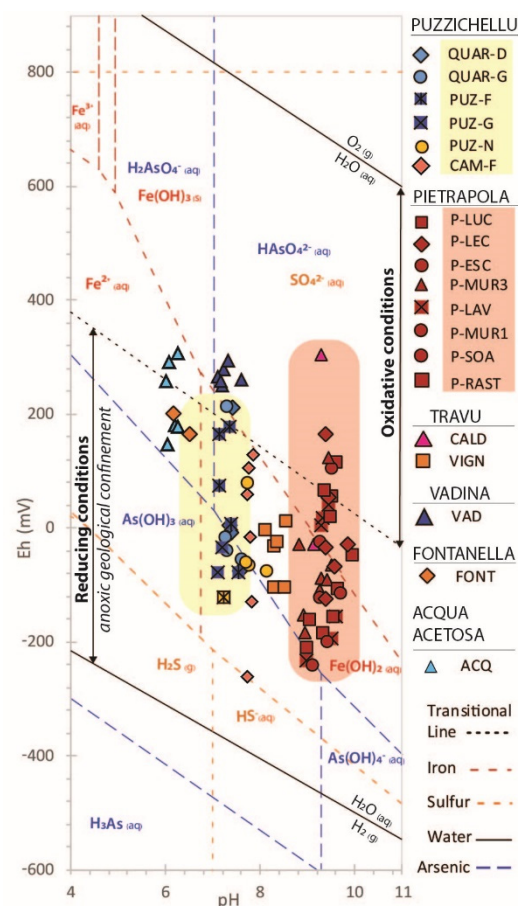


Figure 7. Pourbaix diagram of sulphur, arsenic and iron elements. The spring group of Pietrapola is displayed in red background while Puzzichellu is displayed in yellow background.

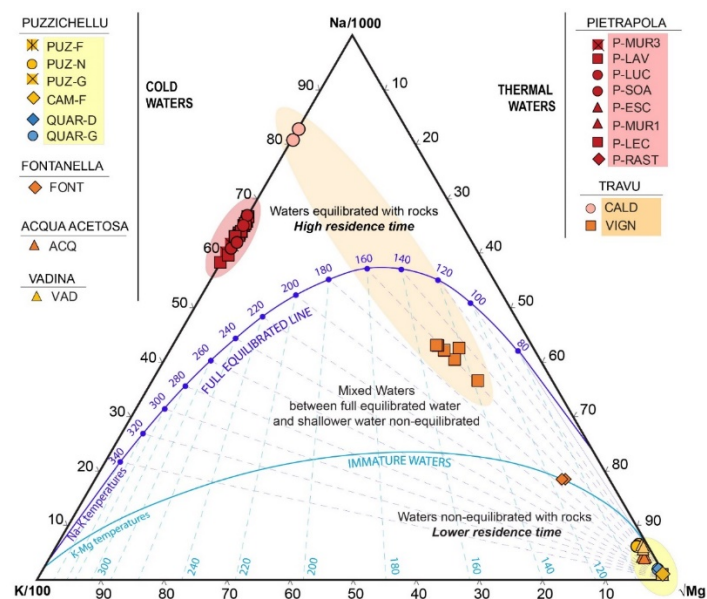


Figure 8. Distribution of thermo-mineral springs water on a Na-K- \sqrt{Mg} Giggenbach diagram [54], which allows determining reservoir temperature and equilibration status of rock with water. The spring group of Pietrapola is displayed in red background while Puzzichellu is displayed in yellow background and the Travu River Valley in orange background.

All cold waters plot within the immature zone, Mg-corner, which means these waters aren't equilibrated with rocks and show a relatively low residence time as confirmed by the ^{14}C age estimated at PUZ-F (4720 year, apparent radiocarbon age, Table 4). Indeed, the presence of Mg content in the water induces shallow flow influence or indicates re-equilibration by mixing with phreatic-water during the up-flow as observed for partially equilibrated waters of VIGN and FONT, which plots within the mixed zone [11,54,73,74]. Indeed, Mg dissolution appears under low temperatures, this process explains why all thermal waters, except VIGN, plot above the full-equilibrated line and highlight waters emerging fully equilibrated without geochemical modifications due to dilution, mixing or any other cooling phenomenon. This tends to indicate a full equilibration of water with rocks due to a very high residence time confirmed by ^{14}C apparent age estimations on P-MUR3 (8260 year, apparent radiocarbon age) (Table 4).

Table 4. Radiocarbon data and related physico-chemical parameters on non-gaseous thermal (P-MUR3) and cold (PUZ-F) springs. The “apparent age” refers to Stenström, 2011 calculations [75]. The mention “not corrected” refer to radiocarbon age that is not adjusted for any hydro-geochemical effects on meteoric water $^{14}\text{CO}_2$ or neither adapted for hydrologic flow model.

Sampling Point	Sample ID	T	pH	HCO ₃	δ13C/12C	Fraction Modern		Apparent Age (Not Corrected)
		°C	-	(meq/l)	‰	pMC	Sd	
Pietrapola	P-MUR3	46.6	9.27	2.08	−16.20	35.80	± 0.2	8260 y
Puzzichellu	PUZ-F	16.8	7.11	8.06	−22.00	55.60	± 0.2	4720 y

The absence of Mg-content does not allow the use of K-Mg geothermometer on thermal water, so other types of geothermometry calculations should be used. The estimated Na-K temperature varies from 120 to 140 °C for CALD and from 180 to 220 °C for Pietrapola. The temperature gap, observed despite being part of the same geological reservoir, highlights that water at the origin of CALD spring flows at a shallower depth than groundwater emerging at Pietrapola. Figure 8 confirms also that VIGN is a mixed water between deep fully-equilibrated water with a highly mineralised, Cl-rich, shallower non-equilibrated water. This mixing explains the seasonal variability of mineralisation. Because of this up-flow dilution, the geothermometry calculation does not allow to conclude on the reservoir temperature.

4.3.2. Sulphur Origin and Geothermometry

To discriminate sulphate origin, Figure 9 displays the $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ content as a function of $\delta^{18}\text{O-SO}_4$. Thermal waters show $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ and $\delta^{18}\text{O-SO}_4$, respectively, ranging from 14.1‰ (P-MUR3) to 19.8‰ (VIGN) and 1.6‰ (VIGN) to 7.2‰ (P-SOA) (Figure 9A, Table 5). Cold waters show $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ and $\delta^{18}\text{O-SO}_4$ values, respectively, ranging from 5.0‰ (VAD) to 14.8‰ (PUZ-F) and 3.9‰ (VAD) to 13.1‰ (PUZ-F) (Figure 9A, Table 5).

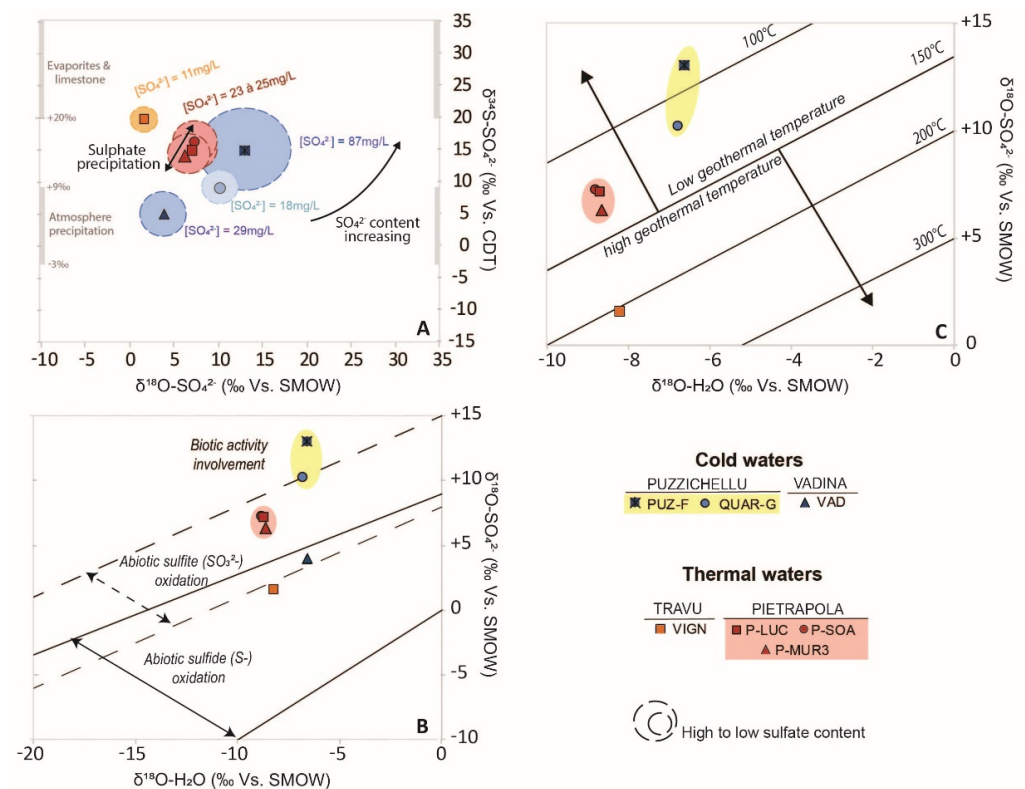


Figure 9. Sulphur isotopes data displayed as: (A) Origin of sulphate components thanks to $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$ versus $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ content in mineral waters according to bibliography values associated to their SO_4^{2-} content. (B) Abiotic or biotic sulphate origin determination thanks to $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$ versus $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ values observed. Dashed straight and solid lines delimit the area where dissolved sulphate (SO_4^{2-}) is obtained from inorganic redox processes, from sulphur (S^-) or sulphite (SO_3^{2-}) [76]. (C) Geothermometers determination thanks to $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$ versus $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$. Dark lines show temperature reservoir determination obtained for low enthalpy reservoir only [77]. The spring group of Pietrapola is displayed in red background while Puzzichellu is displayed in yellow background.

Table 5. S isotopes values from sulphate (SO_4), sulphide (H_2S) and $^{18}\text{O-SO}_4$, $^{18}\text{O-H}_2\text{S}$ values. (*) Values used in isotope geothermometry calculation.

Sampling Point	Sample ID	$\delta^{34}\text{S}$		$\delta^{18}\text{O}$	
		Sulphate ‰ VS. V-CDT	Sulphide ‰ VS. V-CDT	Sulphate * ‰ VS. SMOW	Water * ‰ VS. SMOW
Puzzichellu	CAM-F	-	5.6	-	-
	PUZ-F	14.8	-27.7	13.05	-6.62
	QUAR-G	8.9	-	10.22	-6.77
Vadina	VAD	5.0	-	3.93	-6.62
Pietrapola	P-MUR3	14.1	0.1	6.33	-8.66
	P-LUC	14.9	-	7.11	-8.69
	P-SOA	16.1	0.6	7.24	-8.80
Travu	VIGN	19.8	-	1.59	-8.23

All springs (except VIGN and VAD) show a positive correlation between $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ and $\delta^{18}\text{O-SO}_4$ values. This highlights a similar source in dissolved sulphur and confirms the common origin suggested previously (Figure 9) [78]. The lowest $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ value is observed at VAD and plots on the atmosphere precipitation zone close to the Italian precipitation (mean = +2.1‰ and values ranging between -2.5 to +8.3‰) [79]. VIGN, with its low $\delta^{18}\text{O}$, is associated with a high $\delta^{34}\text{S}$ content and plots close to seawater ($\delta^{34}\text{S-SW} \sim$

+21‰) [80]. This is explained by the occurrence of brines waters coming from the flysch formations. Indeed, $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ varies in relation with the geological context. The absence of negative values allows excluding pyrite oxidation as a source of dissolved sulphate [81].

Abiotic Origin of Sulphate

To discriminate oxidation among processes at the origin of abiotic dissolved sulphate, the Figure 9B displays the $\delta^{18}\text{O-SO}_4$ and $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ signatures according to sulphide (S^-) or sulphite (SO_3) oxidation [82]. To distinguish them, it is commonly accepted that sulphate formed by oxidation of the sulphide must show a proportional correlation between $\delta^{18}\text{O-SO}_4$ and $\delta^{18}\text{O-H}_2\text{O}$ [78]. According to [73], fractionation is usually minor during the oxidation of mineral sulphide to sulphate. Figure 9B specify that six springs present an abiotic origin of sulphate: coming from Sulphide (S-) oxidation (VAD, VIGN) or sulphite (SO_3^{2-}) oxidation (QUAR-G, P-LUC, P-MUR3 and P-SOA) and only one (PUZ-F) has a potential biotic origin [76,78,82].

Biotic Origin of Sulphate

Sulphide isotopic measurements ($\delta^{34}\text{S-H}_2\text{S}$) were performed on four springs (CAM-F, PUZ-F, P-MUR3, P-SOA) (Table 5). Results show that thermal waters (P-MUR3, P-SOA) and the cold water (VAD) have positive values while the other spring of the Puzzichellu site has a negative value (PUZ-F). This negative $\delta^{34}\text{S-H}_2\text{S}$ associated to an increasing dissolved sulphate content at the spring reveals an intensive bacterial activity [81] (Figure 9A,B). Indeed, PUZ-F is very depleted in $\delta^{34}\text{S-H}_2\text{S}$ (negative values) and is the most concentrated in SO_4 (≈ 87 mg/L) (Table 5). The biotic sulphate reduction process creates $\delta^{34}\text{S-H}_2\text{S}$ depletion and residual sulphate enrichment in $\delta^{34}\text{S-SO}_4$ [83,84]. In case of high organic matter content in the aquifer associated with low availability of Fe, biotic activity creates a significant amount of H_2S with negative values [81]. The negative value measured at PUZ-F ($\delta^{34}\text{S-H}_2\text{S} = -27.7\text{‰}$) specify the bacterial origin of sulphate as both chemolithotrophic sulphide oxidising bacteria (e.g., *Thiobacillus hydrothermalis*, *Thiomicrospira* spp., *Achromatium volutans*) and thermophilic sulphate-reducing bacteria (e.g., *Desulfacinum* spp., *Desulfovibrio*) [84]. These biological processes explain the high amount of dissolved H_2S and SO_4 observed in the Puzzichellu group springs (Tables 1 and 2).

4.3.3. Reservoir Temperature and Depth Assessment

Thanks to the identification of S-bearing minerals responsible for sulphur origin in water for Mg-devoid springs (VIGN, CALD, P-X), it is possible to refine geothermal temperatures evaluated with the $\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ oxygen isotope geothermometry [56,77,85] (Table 6, Figure 9C). Considering a geothermometric gradient of 30 °C/km , these calculations also allow determining the reservoir depth following the Marques et al.'s Equation [48]. Figure 9C highlights the involvement of only low-temperature geothermal reservoir ($T < 150\text{ °C}$). Only VIGN plot into the high-temperature geothermal reservoir but the estimated temperature should not be taken into account because of the mixing processes previously identified.

Three isotopic geothermometry calculations were performed on thermal springs (P-X and CALD) (Table 6). Lloyd et al. as well as Mizutani and Rafter isotopic calculations show good correlation with each other [77,85]. The new isotopic calculation proposed by [67] for low-temperature geothermal application is overestimated (30%) compared to [68,76]. The [76] isotopic calculations are underestimated (80%) compared to the geochemical methods [54]. However, this comparison of isotopic geothermometry applications confirms that low-temperature geothermal method is not a good tool to estimate reservoir temperature of alkaline water flowing through granitoids [76]. However, this comparison allows to specify that a common geothermal reservoir might be at around 3 km in-depth.

Table 6. Sulphates isotopes geothermometers calculation compared to geochemical geothermometry and flow depth estimation.

		Sample ID	Cold Waters				Thermal Waters		
			Puzzichellu		Vadina	Travu	Pietrapola		
			QUAR-G	PUZ-F	VAD	VIGN	P-MUR3	P-LUC	P-SOA
Isotope values	$^{18}\text{O-SO}_4$	(‰)	10.22	13.05	3.93	1.59	6.33	7.11	7.24
	$^{18}\text{O-H}_2\text{O}$	(‰)	−6.77	−6.62	−6.16	−8.23	−8.66	−8.69	−8.80
Geochemical Geothermometry calculation	Giggenbach (1988) [54]	Na-K K-Mg	- 100	- 100	- 100	160 150	200 -	200 -	200 -
Isotope Geothermometry calculation	Lloyd (1968) [85]	T (°C)	106	86	182	186	124	116	114
	Mizutani and Rafter (1969) [77]	T (°C)	97	75	177	181	115	107	105
	Boschetti (2013) [76]	Empirical T (°C)	53	35	117	120	68	61	59
		Theoretical T (°C)	58	42	118	121	72	66	65
Depth assessment	Giggenbach (1988) [54]	Na-K depth (km)	-	-	-	4.8	6.1	6.1	6.1
		K-Mg depth (km)	2.8	2.8	2.8	4.5	-	-	-
	Lloyd (1968) [85]	(km)	3.0	2.3	5.5	5.7	3.6	3.3	3.3
	Mizutani and Rafter (1969) [77]	(km)	2.7	2.0	5.4	5.5	3.3	3.0	3.0
	Boschetti (2013) [76]	Empirical depth (km)	1.2	0.6	3.4	3.5	1.7	1.5	1.4
		Theoretical depth (km)	1.4	0.9	3.4	3.5	1.9	1.7	1.6

4.4. Groundwater Origin and Recharge Conditions

The stable isotopic composition of groundwater displays values between -55.8‰ and -37.0‰ for $\delta^2\text{H}$, and between -8.92‰ and -6.00‰ for $\delta^{18}\text{O}$ (Figure 10, Table 2). According to Figure 10A, all samples plot between the Global Meteoric Water Line (GMWL) [86] and the Western Mediterranean Meteoric Water Line (WMMWL) [87]. It clearly means that groundwater has a local meteoric origin and completely excludes any seawater or magmatic contribution, even for the most mineralized springs. The isotopic signature of the different springs is very coherent with values observed punctually in previous studies [88] and highlights the stability of the spring water recharge conditions.

An enrichment in $\delta^2\text{H}$ without any effect on $\delta^{18}\text{O}$ is observed during H_2S , CH_4 or H_2 exchange [89]. Because variation of the $\delta^2\text{H}$ value is only observed at VIGN, Figure 10B confirms that brine waters involved in the mixing have a high gaseous content. Figure 10C displays cold waters, which are more enriched in $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ value than thermal waters. With values ranging from -8.92 to -6.00‰ in $\delta^{18}\text{O}$ and from -54.9 to -37.0‰ in $\delta^2\text{H}$ shows that water is infiltrated at a lower altitude (<150 m asl), CO_2 -rich waters are characterised by a depletion in $\delta^{18}\text{O}$, which leads to horizontal deviation from the GMWL [89–91]. As expected, ACQ and FONT are also affected by this fractionation. The stable isotope value confirms that the high EC and the high Cl-content observed in FONT are exclusively due to water–rock interactions and not to seawater intrusion. The weighted mean of water stable isotope signal measured ($N = 63$) at each rainfall stations are as follows: Bastia ($\delta^{18}\text{O} = -6.28\text{‰}$, $\delta^2\text{H} = -37.70\text{‰}$), Corte ($\delta^{18}\text{O} = -7.29\text{‰}$, $\delta^2\text{H} = -46.57\text{‰}$), Aléria ($\delta^{18}\text{O} = -6.50\text{‰}$, $\delta^2\text{H} = -37.79\text{‰}$), Bonifacio ($\delta^{18}\text{O} = -6.65\text{‰}$, $\delta^2\text{H} = -41.59\text{‰}$), Campana ($\delta^{18}\text{O} = -8.17\text{‰}$, $\delta^2\text{H} = -52.33\text{‰}$) then Palneca ($\delta^{18}\text{O} = -8.38\text{‰}$, $\delta^2\text{H}_{\text{Palneca}} = -53.63\text{‰}$). The mean of seven measures on the Mediterranean seawater is $\delta^{18}\text{O}_{\text{Seawater}} = +1.35\text{‰}$ and $\delta^2\text{H}_{\text{Seawater}} = +6.31\text{‰}$ (Table 2) [41,92].

Figure 10B displays all thermal waters, these waters are isotopically depleted with values ranging between -8.92 and -8.20‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and between -55.8 and -51.4‰ for $\delta^2\text{H}$. Compared to the rainwater values observed, thermal waters are more depleted than Campana, meaning that waters infiltrate at a higher altitude than 800 m asl [93]. Except for VIGN, which is more enriched than the other thermal waters (Pietrapola and CALD) and confirms the involvement of mixing processes. This spring-water is a mixed water between a hot, low mineralised, deep and full-equilibrated water with colder, acidic, highly mineralised waters (brines). Considering this mixing process, the recharge altitude could not be estimated. As Sardinia's geothermal waters [94], no $\delta^{18}\text{O}$ enrichment from high-temperature water–rock interactions is observed, which is usually expected for thermal

waters (Figure 10A) [89,95]. It is due to the involvement of low-temperature geothermal processes (<150 °C).

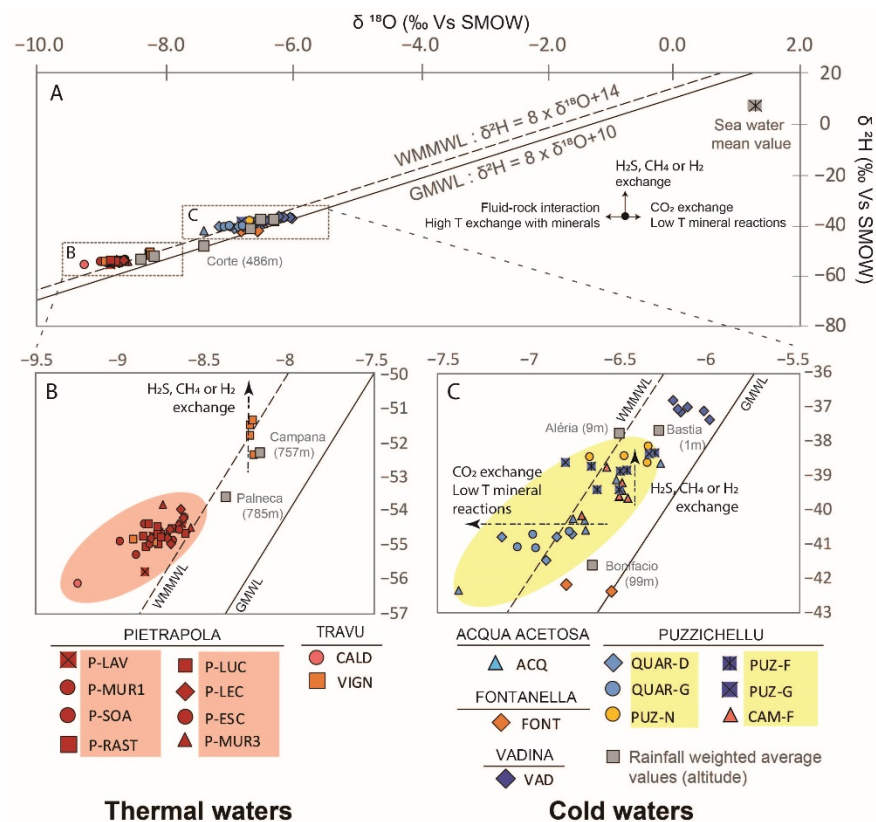


Figure 10. $\delta^2\text{H}$ Vs. $\delta^{18}\text{O}$ plot of all minerals and thermal groundwaters. The mean stable isotopic composition of the rainfall at Bastia, Aléria, Bonifacio, Campana and Palneca are also plotted as grey squares, with their respective altitude [41]. The dotted black line is the WMMWL [87] and the black line is the GMWL [86]. (B) and (C) are zoom of (A).

4.5. Conceptual Model

Analyses and comparison of hydrogeochemical, geothermometric and isotopic characteristics of thermal and cold mineral waters of Eastern Corsica reveal the involvement of, at least, three groundwater-flow processes at the origin of the observed geochemical diversity. These results are illustrated on a regional conceptual model of the different flow-paths and geological units (Figure 11). Thermal waters (from 27 to 54 °C at the discharge-point), weakly mineralised (<300 $\mu\text{S}/\text{cm}$) Na-HCO₃ alkaline waters, which are hosted in deep (mainly granitoid) fractured reservoirs and are influenced by low-temperature geothermal processes (<150 °C). Major faults and shear zones provide preferential pathways for rainfall infiltration from the mountainous relief (recharge > 800 m asl) and for fast up-flowing of deep water (high-temperature and Mg absence). This fully equilibrated groundwater, associated with high F-content and low ¹⁴C activity, indicates long residence times (8300 year) at depth (at least 3 km) (Table 6).

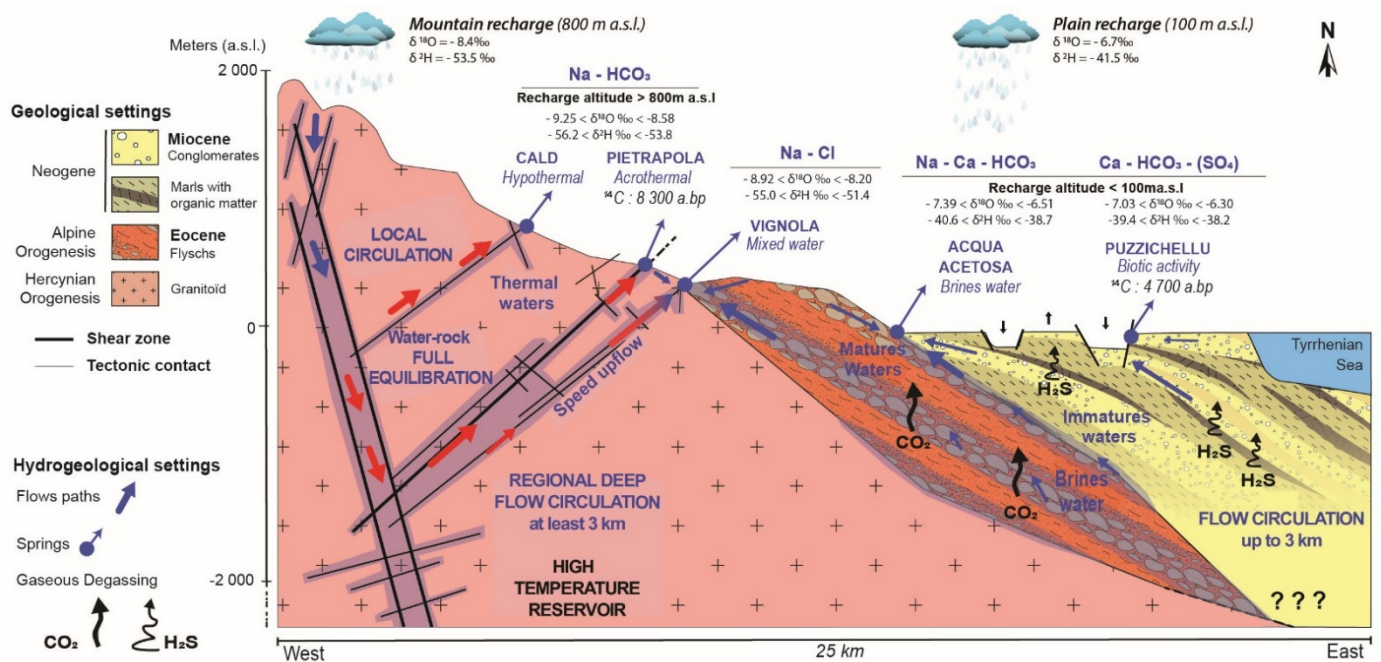


Figure 11. Hydrogeological conceptual model of mineral waters from the eastern part of Corsica except for Vadina and Fontanella springs (out of the perspective). The primary source of water (blue arrows) is meteoric water that is heated at depth by the geothermal gradient, and which ascends as thermal fluid (red arrows) through faults (black lines).

Cold waters (14–18 °C) from shallower reservoirs, mainly made of sedimentary rocks with marly interlayers rich in organic matter, are characterised by a Ca-HCO₃-(SO₄) water type. These complex sedimentary deposits act as a multilayer aquifer (up to 3 km), favourable to a multiplicity of flow pattern increasing residence times disparities (4700 y). Local rainfall recharge (<150 m asl) infiltrates at a shallow depth and, thanks to the different local faults (graben and horst), can up-flow very locally. Some of these waters are not equilibrated with rocks (immature waters) and are influenced by surface waters infiltration (non-perennial, seasonal flow variation). The presence of organic matter in depth promotes the development of a bacterial activity responsible for the increase in SO₄-content in water and the H₂S gaseous release. This study also highlights that many springs appear at the interface between the main geological units inducing specific and complex mixing processes. Indeed, interface flow-paths favour interactions between different geological units and entail important singular geochemical and isotopic modification of water. These modifications create complex water types, depending on the mixing proportion. This study also highlights for the first time the existence of brine-type waters in the southern part of the study area, these mature waters, cold CO₂-rich (acidic water), are highly mineralised (2000–12,000 μS/cm) and are characterised by a Na-Cl water type.

5. Conclusions

Measurements, analyses and comparisons of the physico-chemical, hydrogeochemical and isotopic composition of thermal and cold mineral waters of Eastern Corsica reveals that these groundwaters have dramatically different hydrogeological flow conditions. Stable isotope data suggest that the recharge is due to rainfall infiltration at two distinct altitudes involving different hydroclimatic recharge conditions. The high concentrations of trace elements in water also provide evidence for long residence-time, complex rock–water interactions and reveals the occurrence of gaseous rich brine waters. The presence of this gaseous content in water complicates the understanding of the water–rock interaction processes and should be the subject of a further investigation to strengthen the hydrogeological model established here.

In addition, the use of geothermometry allows specifying reservoir conditions and helps to improve the conceptual model of regional hydrogeology. Improving knowledge of these very complex hydrosystems will now allow adapting their management and improving their protection. Further investigations, including the characterisation of the gaseous content, will help, in the future, in identifying the origin and processes of the gaseous release as well as the mixing processes occurring during the up-flow.

Author Contributions: Conceptualization, M.D.; validation, F.H. and E.G.; formal analysis, M.D., e.g., F.H. and A.M.; investigation, M.D., E.G. and S.S.; data curation, M.D.; writing—original draft preparation, M.D.; writing—review and editing, M.D., E.G., A.M., F.H., M.D.R.; supervision, F.H., E.G.; funding acquisition, F.H. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research action is financially supported by the “Cullettività di Corsica” through the Ph.D. grant of Margaux Dupuy and also through the GERHYCO interdisciplinary project dedicated to water management, ecology and hydro-ecosystem services in insular context.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data that support the findings of this study are available from the corresponding author upon reasonable request.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Eggenkamp, H.G.M.; Marques, J.M. A Comparison of Mineral Water Classification Techniques: Occurrence and Distribution of Different Water Types in Portugal (Including Madeira and the Azores). *J. Geochem. Explor.* **2013**, *132*, 125–139. [[CrossRef](#)]
2. Marques, J.M.; Graça, H.; Eggenkamp, H.G.; Neves, O.; Carreira, P.M.; Matias, M.J.; Mayer, B.; Nunes, D.; Trancoso, V.N. Isotopic and Hydrochemical Data as Indicators of Recharge Areas, Flow Paths and Water–rock Interaction in the Caldas Da Rainha–Quinta Das Janelas Thermomineral Carbonate Rock Aquifer (Central Portugal). *J. Hydrol.* **2013**, *476*, 302–313. [[CrossRef](#)]
3. Albu, M.; Banks, D.; Nash, H. History of mineral and thermal waters. In *Mineral and Thermal Groundwater Resources*; Albu, M., Banks, D., Nash, H., Eds.; Springer: Dordrecht, The Netherlands, 1997; pp. 3–20. ISBN 978-94-011-5846-6.
4. Elango, L.; Kannan, R. Chapter 11 Rock–water interaction and its control on chemical composition of groundwater. In *Developments in Environmental Science*; Sarkar, D., Datta, R., Hannigan, R., Eds.; Concepts and Applications in Environmental Geochemistry; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2007; Volume 5, pp. 229–243.
5. Dinelli, E.; Lima, A.; De Vivo, B.; Albanese, S.; Cicchella, D.; Valera, P. Hydrogeochemical Analysis on Italian Bottled Mineral Waters: Effects of Geology. *J. Geochem. Explor.* **2010**, *107*, 317–335. [[CrossRef](#)]
6. Albu, M.; Banks, D.; Nash, H. *Mineral and Thermal Groundwater Resources*; Springer Science & Business Media: New York, NY, USA, 2012; ISBN 94-011-5846-0.
7. Vaselli, O.; Minissale, A.; Tassi, F.; Magro, G.; Seghedi, I.; Ioane, D.; Szakacs, A. A Geochemical Traverse across the Eastern Carpathians (Romania): Constraints on the Origin and Evolution of the Mineral Water and Gas Discharges. *Chem. Geol.* **2002**, *182*, 637–654. [[CrossRef](#)]
8. Chandrajith, R.; Barth, J.A.C.; Subasinghe, N.D.; Merten, D.; Dissanayake, C.B. Geochemical and Isotope Characterization of Geothermal Spring Waters in Sri Lanka: Evidence for Steeper than Expected Geothermal Gradients. *J. Hydrol.* **2013**, *476*, 360–369. [[CrossRef](#)]
9. Chelnokov, G.; Kharitonova, N.; Bragin, I.; Chudaev, O. Geochemistry of Mineral Water and Gases of the Razdolnoe Spa (Primorye, Far East of Russia). *Appl. Geochem.* **2015**, *59*, 147–154. [[CrossRef](#)]
10. Alçiçek, H.; Bülbül, A.; Alçiçek, M.C. Hydrogeochemistry of the Thermal Waters from the Yenice Geothermal Field (Denizli Basin, Southwestern Anatolia, Turkey). *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **2016**, *309*, 118–138. [[CrossRef](#)]
11. Alçiçek, H.; Bülbül, A.; Yavuzer, İ.; Cihat Alçiçek, M. Origin and Evolution of the Thermal Waters from the Pamukkale Geothermal Field (Denizli Basin, SW Anatolia, Turkey): Insights from Hydrogeochemistry and Geothermometry. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **2019**, *372*, 48–70. [[CrossRef](#)]
12. Viaroli, S.; Lotti, F.; Mastrorillo, L.; Paolucci, V.; Mazza, R. Simplified Two-Dimensional Modelling to Constrain the Deep Groundwater Contribution in a Complex Mineral Water Mixing Area, Riardo Plain, Southern Italy. *Hydrogeol. J.* **2019**, *13*, 37–46. [[CrossRef](#)]
13. Cuccuru, S.; Deluca, F.; Mongelli, G.; Oggiano, G. Granite- and Andesite-Hosted Thermal Water: Geochemistry and Environmental Issues in Northern Sardinia, Italy. *Environ. Earth Sci.* **2020**, *79*, 257. [[CrossRef](#)]

14. Martín-Loeches, M.; Pavón-García, J.; Molina-Navarro, E.; Martínez-Santos, P.; Almeida, C.; Reyes-López, J.; Cienfuegos-Hevia, I.; Sastre-Merlín, A. Hydrogeochemistry of Granitic Mountain Zones and the Influence of Adjacent Sedimentary Basins at Their Tectonic Borders: The Case of the Spanish Central System Batholith. *Hydrogeol. J.* **2020**, *28*, 2477–2500. [[CrossRef](#)]
15. Birke, M.; Reimann, C.; Demetriades, A.; Rauch, U.; Lorenz, H.; Harazim, B.; Glatte, W. Determination of Major and Trace Elements in European Bottled Mineral Water—Analytical Methods. *J. Geochem. Explor.* **2010**, *107*, 217–226. [[CrossRef](#)]
16. Amaudric, D.C.S. Les Relations Entre Schistes Lustres et Flyschs Autochtones Dans Le Sud de La Corse Alpine. *Geol. Alp.* **1973**, *49*, 5–12.
17. Caritg, S. *Carte Géologique Harmonisée du Département de la Corse du sud: Notice Explicative*; BRGM: Orléans, France, 2009; p. 298.
18. Caritg, S. *Carte Géologique Harmonisée du Département de la Haute-Corse: Notice Explicative*; BRGM: Orléans, France, 2009; p. 483.
19. Loÿe-Pilot, M.-D.; Durand-Delga, M.; Feinberg, H.; Gourinard, Y.; Magné, J. Les Formations Burdigaliennes de Corse Orientale Dans Leur Cadre Géodynamique. *Comptes Rendus Geosci.* **2004**, *336*, 919–930. [[CrossRef](#)]
20. Serrano, O.; Allanic, C.; Magar, M. *Synthèse Géologique du Bassin Tertiaire de la Plaine Orientale Corse—Liaison Terre-Mer Entre San Nicolao et Solenzara*; BRGM/RP-61394-FR; BRGM: Orléans, France, 2012; p. 178.
21. Di Rosa, M.; De Giorgi, A.; Marroni, M.; Vidal, O. Syn-convergence Exhumation of Continental Crust: Evidence from Structural and Metamorphic Analysis of the Monte Cecu Area, Alpine Corsica (Northern Corsica, France). *Geol. J.* **2017**, *52*, 919–937. [[CrossRef](#)]
22. Bruno, C.; Dupré, G.; Giorgetti, G.; Giorgetti, J.P.; Alesandri, J. *Chi Tempu Face?: Météorologie, Climat et Microclimats de la Corse*; CRDP de Corse: Ajaccio, France, 2001; ISBN 2-86620-146-9.
23. Rome, S.; Giorgetti, J.-P. Du climat de la montagne corse et ses aléas. In Proceedings of the Actes du colloque de l'Association Internationale de Climatologie; Gérard beltrando, Malika Madelin et Hervé Quénot: Epernay, France, 2006; Volume 19, pp. 486–491.
24. Santoni, S.; Huneau, F.; Garel, E.; Vergnaud-Ayraud, V.; Labasque, T.; Aquilina, L.; Jaunat, J.; Celle-Jeanton, H. Residence Time, Mineralization Processes and Groundwater Origin within a Carbonate Coastal Aquifer with a Thick Unsaturated Zone. *J. Hydrol.* **2016**, *540*, 50–63. [[CrossRef](#)]
25. Erostate, M.; Huneau, F.; Garel, E.; Vystavna, Y.; Santoni, S.; Pasqualini, V. Coupling Isotope Hydrology, Geochemical Tracers and Emerging Compounds to Evaluate Mixing Processes and Groundwater Dependence of a Highly Anthropized Coastal Hydrosystem. *J. Hydrol.* **2019**, *578*, 123979. [[CrossRef](#)]
26. Rossi, P.; Cocherie, A.; Fanning, C.M. Evidence in Variscan Corsica of a Brief and Voluminous Late Carboniferous to Early Permian Volcanic-Plutonic Event Contemporaneous with a High-Temperature/Low-Pressure Metamorphic Peak in the Lower Crust. *Bull. Société Géologique Fr.* **2015**, *186*, 171–192. [[CrossRef](#)]
27. Caballero, Y.; Lachassagne, P.; Ladouche, B. *Contribution à L'évaluation de la Ressource en eau des Aquifères de Socle des Roches Granitiques de Corse*; BRGM/RP-54541-FR; BRGM: Orléans, France, 2006; 87p.
28. Dewandel, B.; Lachassagne, P.; Zaidi, F.K.; Chandra, S. A Conceptual Hydrodynamic Model of a Geological Discontinuity in Hard Rock Aquifers: Example of a Quartz Reef in Granitic Terrain in South India. *J. Hydrol.* **2011**, *405*, 474–487. [[CrossRef](#)]
29. Genevier, M.; Mardhel, V.; Frissant, N. *Actualisation de la synthèse hydrogéologique de la région Corse*; BRGM: Orléans, France, 2011; p. 99.
30. Lachassagne, P. The Fracture Permeability of Hard Rock Aquifers Is Due Neither to Tectonics, nor to Unloading, but to Weathering Processes. *Terra Nova* **2011**, 145–161. [[CrossRef](#)]
31. Vitale Brovarone, A.; Beyssac, O.; Malavieille, J.; Molli, G.; Beltrando, M.; Compagnoni, R. Stacking and Metamorphism of Continuous Segments of Subducted Lithosphere in a High-Pressure Wedge: The Example of Alpine Corsica (France). *Earth-Sci. Rev.* **2013**, *116*, 35–56. [[CrossRef](#)]
32. Gueydan, F.; Brun, J.-P.; Phillippon, M.; Noury, M. Sequential Extension as a Record of Corsica Rotation during Apennines Slab Roll-Back. *Tectonophysics* **2017**, *710–711*, 149–161. [[CrossRef](#)]
33. Piccoli, F.; Vitale Brovarone, A.; Ague, J.J. Field and Petrological Study of Metasomatism and High-Pressure Carbonation from Lawsonite Eclogite-Facies Terrains, Alpine Corsica. *Lithos* **2018**, *304–307*, 16–37. [[CrossRef](#)]
34. Berthier, F.; Demange, J.; Desplan, A. *Etude préliminaire des ressources géothermiques de la Corse*; BRGM: Orléans, France, 1980; p. 56.
35. Zuccarelli, P.; Gentil, L. *Stations Climatériques et Eaux Minérales de la Corse: Rapport à M. le Président du Conseil, Ministre de l'intérieur/par M. le Dr Pascal Zuccarelli, . . . ; Avec la Collaboration de M. Louis Gentil, . . . ; A. Maloine: Paris, France, 1909.*
36. Ardouin, J. *Des Maladies Dans les Pays Chauds: De Leur Caractère et de Leur Traitement par L'emploi de L'eau d'Orezza (Corse)*; Paul Faxe: Paris, France, 1876; p. 18.
37. Giorgi, P.-J.; Mazonni, J.-F. *Le Mémorial des Corses*; Pomponi, F., Ed.; Alabiana; Cyrnos et Méditerranée: Ajaccio, France, 1979; Volume 4, ISBN 978-2-905124-52-4.
38. Biscaldi, R.; Lopoukhine, M. *Les Eaux Minérales en France: Les Ressources, le Marché et ses Perspectives*; BRGM/RR-38103-FR; BRGM: Orléans, France, 1994; p. 81.
39. Sabiani, T. *Encyclopaedia Cosicae; Histoire*; Maury, S.A.: Millau, France, 2004; Volume 4–5, ISBN 2-9510068-7-X.
40. Serpentin, A.L. *Dictionnaire Historique de la Corse*; Alabiana: Ajaccio, France, 2006; ISBN 2-84698-068-3.
41. Huneau, F.; Garel, E.; Santoni, S.; Jaunat, J.; Celle-Jeanton, H. *A New Network for Isotopes in Precipitation of Corsica (France)*; IAEA: Vienna, Austria, 2015.

42. Penna, D.; Stenni, B.; Šanda, M.; Wrede, S.; Bogaard, T.A.; Gobbi, A.; Borga, M.; Fischer, B.M.C.; Bonazza, M.; Chárová, Z. On the Reproducibility and Repeatability of Laser Absorption Spectroscopy Measurements for $\delta^{25}\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ Isotopic Analysis. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **2010**, *14*, 1551–1566. [[CrossRef](#)]
43. Hatfield, R.; Patrick, C. *Radiocarbon Dating of Ground Water-Practical Applications*; BETA Analytic: Miami, FL, USA, 2014; p. 12.
44. Hotchkis, M.; Wei, T. Radiocarbon Detection by Ion Charge Exchange Mass Spectrometry. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. Mater. At.* **2007**, *259*, 158–164. [[CrossRef](#)]
45. International Atomic Energy Agency. *Isotope Methods for Dating Old Groundwater*; Publication/Division of Scientific and Technical Information, International Atomic Energy Agency: Vienna, Austria, 2013; ISBN 978-92-0-137210-9.
46. Hellborg, R.; Skog, G. Accelerator Mass Spectrometry. *Mass Spectrom. Rev.* **2008**, *27*, 398–427. [[CrossRef](#)]
47. Benavente, O.; Tassi, F.; Reich, M.; Aguilera, F.; Capecciacci, F.; Gutiérrez, F.; Vaselli, O.; Rizzo, A. Chemical and Isotopic Features of Cold and Thermal Fluids Discharged in the Southern Volcanic Zone between 32.5° S and 36° S: Insights into the Physical and Chemical Processes Controlling Fluid Geochemistry in Geothermal Systems of Central Chile. *Chem. Geol.* **2016**, *420*, 97–113. [[CrossRef](#)]
48. Marques, J.M.; Carreira, P.M.; Aires-Barros, L.A.; Monteiro Santos, F.A.; Antunes da Silva, M.; Represas, P. Assessment of Chaves Low-Temperature CO₂-Rich Geothermal System (N-Portugal) Using an Interdisciplinary Geosciences Approach. *Geofluids* **2019**, *2019*, 1379093. [[CrossRef](#)]
49. Marques, J.M.; Carreira, P.M.M.; Aires-Barros, L.; Graça, R.C. Nature and Role of CO₂ in Some Hot and Cold HCO₃/Na/CO₂-Rich Portuguese Mineral Waters: A Review and Reinterpretation. *Environ. Geol.* **2000**, *40*, 53–63. [[CrossRef](#)]
50. Deiana, M.; Cervi, F.; Pennisi, M.; Mussi, M.; Bertrand, C.; Tazioli, A.; Corsini, A.; Ronchetti, F. Chemical and Isotopic Investigations ($\Delta 18\text{O}$, $\Delta 2\text{H}$, 3H , $87\text{Sr}/86\text{Sr}$) to Define Groundwater Processes Occurring in a Deep-Seated Landslide in Flysch. *Hydrogeol. J.* **2018**, *26*, 2669–2691. [[CrossRef](#)]
51. Giggenbach, W.F. Chemical Techniques in Geothermal Exploration. *Appl. Geochem. Geotherm. Reserv. Dev.* **1991**, 119–144. Available online: <https://ci.nii.ac.jp/naid/10008803480/en/> (accessed on 29 June 2021).
52. Pfeifer, H.R.; Derron, M.H.; Rey, D.; Schlegel, C.; Atteia, O.; Dalla Piazza, R.; Dubois, J.P.; Mandia, Y. Natural Trace Element Input to the Soil-Sediment-Water-Plant System: Examples of Background and Contaminated Situations in Switzerland, Eastern France and Northern Italy. In *Trace Elements—Their Distribution and Effects in the Environment*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2000; pp. 33–86.
53. Derron, M.-H.; Pfeifer, H.-R. Caractérisation Hydrogéochimique Des Eaux de Source Alpines Hydrogeochemical Characterization of Alpine Spring Waters. *Bull. Soc. Vaud. Des Sci. Nat.* **2018**, *96*, 5–29. [[CrossRef](#)]
54. Giggenbach, W.F. Geothermal Solute Equilibria. Derivation of Na-K-Mg-Ca Geoindicators. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1988**, *52*, 2749–2765. [[CrossRef](#)]
55. Aşar, Ö.; Kurtuluş, B.; Gürsu, S.; Kuşcu, G.G.; Kaçaroglu, F. Geochemical and Isotopic Characteristics of Structurally Controlled Geothermal and Mineral Waters of Muğla (SW Turkey). *Geothermics* **2016**, *64*, 466–481. [[CrossRef](#)]
56. Boschetti, T.; Toscani, L.; Barbieri, M.; Mucchino, C.; Marino, T. Low Enthalpy Na-Chloride Waters from the Lunigiana and Garfagnana Grabens, Northern Apennines, Italy: Tracing Fluid Connections and Basement Interactions via Chemical and Isotopic Compositions. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **2017**, *348*, 12–25. [[CrossRef](#)]
57. Besser, H.; Mokadem, N.; Redhaouia, B.; Hadji, R.; Hamad, A.; Hamed, Y. Groundwater Mixing and Geochemical Assessment of Low-Enthalpy Resources in the Geothermal Field of Southwestern Tunisia. *Euro-Mediterr. J. Environ. Integr.* **2018**, *3*, 16. [[CrossRef](#)]
58. Bragin, I.V.; Chelnokov, G.A.; Chudaev, O.V.; Kharitonova, N.A.; Vysotskiy, S.V. Geochemistry of Thermal Waters of Continental Margin of Far East of Russia. Available online: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/1755-6724.12657> (accessed on 27 August 2019).
59. Morais, M. Hydrochemical and Isotopic Interpretation of Thermal Waters from the Felgueira Area (Central Portugal). In *Water-Rock Interaction XIII*; Taylor & Francis Group: London, UK, 2010; p. 169.
60. Gupta, H.K.; Roy, S. *Geothermal Energy: An Alternative Resource for the 21st Century*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2006; ISBN 978-0-08-046564-7.
61. Rajmohan, N.; Elango, L. Identification and Evolution of Hydrogeochemical Processes in the Groundwater Environment in an Area of the Palar and Cheyyar River Basins, Southern India. *Environ. Geol.* **2004**, *46*, 47–61. [[CrossRef](#)]
62. Saxena, V.; Ahmed, S. Dissolution of Fluoride in Groundwater: A Water-Rock Interaction Study. *Environ. Geol.* **2001**, *40*, 1084–1087. [[CrossRef](#)]
63. Cinti, D.; Vaselli, O.; Poncia, P.P.; Brusca, L.; Grassa, F.; Procesi, M.; Tassi, F. Anomalous Concentrations of Arsenic, Fluoride and Radon in Volcanic-Sedimentary Aquifers from Central Italy: Quality Indexes for Management of the Water Resource. *Environ. Pollut.* **2019**, *253*, 525–537. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
64. Marques, J.M.; Aires-Barros, L.; Graça, R. Genesis of Low-Temperature Sulfurous Mineral Waters (Northern Portugal): A Geochemical and Isotopic Approach. In *Proceedings of the World Geothermal Congress, Kyushu-Tohoku, Japan, 28 May–10 June 2000*; pp. 1407–1412.
65. Fuge, R. Fluorine in the Environment, a Review of Its Sources and Geochemistry. *Appl. Geochem.* **2019**, *100*, 393–406. [[CrossRef](#)]
66. Re, V.; Zuppi, G.M. Influence of Precipitation and Deep Saline Groundwater on the Hydrological Systems of Mediterranean Coastal Plains: A General Overview. *Hydrol. Sci. J.* **2011**, *56*, 966–980. [[CrossRef](#)]
67. Custodio, E. Coastal Aquifers of Europe: An Overview. *Hydrogeol. J.* **2010**, *18*, 269–280. [[CrossRef](#)]

68. Aquilina, L.; Dreuz, J.-R.D. Relationship of Present Saline Fluid with Paleomigration of Basinal Brines at the Basement/Sediment Interface (Southeast Basin—France). *Appl. Geochem.* **2011**, *26*, 1933–1945. [[CrossRef](#)]
69. Negrel, P.; Casanova, J.; Blomqvist, R.; Kaija, J.; Frapé, S. Strontium Isotopic Characterization of the Palmottu Hydrosystem (Finland): Water–rock Interaction and Geochemistry of Groundwaters. *Geofluids* **2003**, *3*, 161–175. [[CrossRef](#)]
70. Perri, F. Chemical Weathering of Crystalline Rocks in Contrasting Climatic Conditions Using Geochemical Proxies: An Overview. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **2020**, *556*, 109873. [[CrossRef](#)]
71. Perri, F.; Scarciglia, F.; Apollaro, C.; Marini, L. Characterization of Granitoid Profiles in the Sila Massif (Calabria, Southern Italy) and Reconstruction of Weathering Processes by Mineralogy, Chemistry, and Reaction Path Modeling. *J. Soils Sediments* **2015**, *15*, 1351–1372. [[CrossRef](#)]
72. Richard, L. Sur l'origine Des Ions Chlorure Dans Les Eaux Salines Des Massifs Granitiques. *Comptes Rendus L'Académie Sci. Ser. IIA Earth Planet. Sci.* **2000**, *331*, 783–788. [[CrossRef](#)]
73. Xu, P.; Li, M.; Qian, H.; Zhang, Q.; Liu, F.; Hou, K. Hydrochemistry and Geothermometry of Geothermal Water in the Central Guanzhong Basin, China: A Case Study in Xi'an. *Environ. Earth Sci.* **2019**, *78*. [[CrossRef](#)]
74. Karimi, S.; Mohammadi, Z.; Samani, N. Geothermometry and Circulation Depth of Groundwater in Semnan Thermal Springs, Northern Iran. *Environ. Earth Sci.* **2017**, *76*, 659. [[CrossRef](#)]
75. Stenström, K.E.; Skog, G.; Georgiadou, E.; Genberg, J.; Johansson, A. *A Guide to Radiocarbon Units and Calculations*; Lund University: Lund, Sweden, 2011; p. 18.
76. Boschetti, T. Oxygen Isotope Equilibrium in Sulfate–water Systems: A Revision of Geothermometric Applications in Low-Enthalpy Systems. *J. Geochem. Explor.* **2013**, *124*, 92–100. [[CrossRef](#)]
77. Mizutani, Y.; Rafter, T.A. Oxygen Isotopic Composition of Sulphates. Part 5. Isotopic Composition of Sulphates in Rain Water, Gracefield, New Zealand. *N. Z. J. Sci.* **1969**, *12*, 69–80.
78. Otero, N.; Soler, A.; Canals, À. Controls of $\Delta^{34}\text{S}$ and $\Delta^{18}\text{O}$ in Dissolved Sulphate: Learning from a Detailed Survey in the Llobregat River (Spain). *Appl. Geochem.* **2008**, *23*, 1166–1185. [[CrossRef](#)]
79. Newman, L.; Krouse, H.R.; Grinenko, V.A. Sulphur isotope variations in the atmosphere. In *Stable Isotopes: Natural and Anthropogenic Sulphur in the Environment*; John Wiley and Sons: Chichester, UK, 1991.
80. Crossley, R.J.; Evans, K.A.; Jeon, H.; Kilburn, M.R. Insights into Sulfur Cycling at Subduction Zones from In-Situ Isotopic Analysis of Sulfides in High-Pressure Serpentinites and 'Hybrid' Samples from Alpine Corsica. *Chem. Geol.* **2018**, *493*, 359–378. [[CrossRef](#)]
81. Dupalová, T.; Sráček, O.; Vencelides, Z.; Žák, K. The Origin of Thermal Waters in the Northeastern Part of the Eger Rift, Czech Republic. *Appl. Geochem.* **2012**, *27*, 689–702. [[CrossRef](#)]
82. Van Stempvoort, D.R.; Krouse, H.R. Controls of ^{18}O in Sulfate: Review of Experimental Data and Application to Specific Environments. In *Proceedings of the ACS Symposium Series*; American Chemical Society: Washington, DC, USA, 1994; Volume 550, pp. 446–480.
83. Seal, R.R. Sulfur Isotope Geochemistry of Sulfide Minerals. *Rev. Mineral. Geochem.* **2006**, *61*, 633–677. [[CrossRef](#)]
84. Gilhooly, W.P.; Fike, D.A.; Druschel, G.K.; Kafantaris, F.-C.A.; Price, R.E.; Amend, J.P. Sulfur and Oxygen Isotope Insights into Sulfur Cycling in Shallow-Sea Hydrothermal Vents, Milos, Greece. *Geochem. Trans.* **2014**, *15*, 12. [[CrossRef](#)]
85. Lloyd, R.M. Oxygen Isotope Behavior in the Sulfate–Water System. *J. Geophys. Res.* **1968**, *73*, 6099–6110. [[CrossRef](#)]
86. Craig, H. Isotopic variations in meteoric waters. *Science* **1961**, *133*, 1702–1703. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
87. Celle-Jeanton, H.; Travi, Y.; Blavoux, B. Isotopic Typology of the Precipitation in the Western Mediterranean Region at Three Different Time Scales. *Geophys. Res. Lett.* **2001**, *28*, 1215–1218. [[CrossRef](#)]
88. Dominici, R. *Eaux Thermales et Eaux Minérales de Corse: Synthèse Hydrogéologique*; 2007 07EAUH05; BRGM: Orléans, France, 1992; p. 75.
89. Karolytė, R.; Serno, S.; Johnson, G.; Gilfillan, S.M.V. The Influence of Oxygen Isotope Exchange between CO_2 and H_2O in Natural CO_2 -Rich Spring Waters: Implications for Geothermometry. *Appl. Geochem.* **2017**, *84*, 173–186. [[CrossRef](#)]
90. Marques, J.; Graça, R.; Pais, A.R. Geochemical and Isotopic Features of Hot and Cold CO_2 -Rich Mineral Waters of Northern Portugal: A Review and Reinterpretation. *Bull. D'hydrogéol.* **1999**, *17*, 9.
91. Cartwright, I.; Weaver, T.; Tweed, S.; Ahearne, D.; Cooper, M.; Czapnik, K.; Tranter, J. Stable Isotope Geochemistry of Cold CO_2 -Bearing Mineral Spring Waters, Daylesford, Victoria, Australia: Sources of Gas and Water and Links with Waning Volcanism. *Chem. Geol.* **2002**, *185*, 71–91. [[CrossRef](#)]
92. Hemmerle, H.; van Geldern, R.; Juhlke, T.R.; Huneau, F.; Garel, E.; Santoni, S.; Barth, J.A.C. Altitude Isotope Effects in Mediterranean High-Relief Terrains: A Correction Method to Utilize Stream Water Data. *Hydrol. Sci. J.* **2021**, *66*, 1409–1418. [[CrossRef](#)]
93. Mook, W.; Rozanski, K. *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle*; IAEA Publish: Vienna, Austria, 2000; Volume 3.
94. Paternoster, M.; Oggiano, G.; Sinisi, R.; Caracausi, A.; Mongelli, G. Geochemistry of Two Contrasting Deep Fluids in the Sardinia Microplate (Western Mediterranean): Relationships with Tectonics and Heat Sources. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* **2017**, *336*, 108–117. [[CrossRef](#)]
95. Bouchaou, L.; Warner, N.R.; Tagma, T.; Hssaisoune, M.; Vengosh, A. The Origin of Geothermal Waters in Morocco: Multiple Isotope Tracers for Delineating Sources of Water–Rock Interactions. *Appl. Geochem.* **2017**, *84*, 244–253. [[CrossRef](#)]

Chapitre 4 : Caractérisation de la fraction gazeuse des sources thermo-minérales de Corse orientale

Le chapitre précédent a mis en évidence la **grande diversité hydrogéochimique** des eaux thermo-minérales présentes en Corse orientale. L'existence de cinq faciès hydrochimiques distincts (Ca-HCO₃, Ca-Na-HCO₃, Na-HCO₃, Ca-SO₄-HCO₃, Na-Cl) n'est pas liée à une activité sismique locale, mais bien à une circulation des eaux souterraines au travers de grands ensembles géologiques divers, comprenant des roches sédimentaires, métamorphiques et magmatiques. La **complexité** d'investigation des mécanismes à l'origine des eaux thermo-minérales est liée à la multiplicité des voies d'écoulements. En effet, l'implication d'un **flux profond**, la diversité des **interactions eau-roche**, la présence d'une **activité biotique** et de **mélanges** supposés, sont autant de **processus complexes** responsables de la modification permanente des propriétés hydrogéochimiques des eaux tout au long de leur parcours souterrain. Toutefois, même si cette diversité géochimique a été principalement attribuée à des mélanges se produisant le long des chemins d'écoulement des eaux au travers des grands ensembles géologiques, le chapitre 3 n'a pas permis de **différencier les processus** responsables de cette diversité par la seule utilisation des outils géochimiques et isotopiques.

Le chapitre 4 démontre l'intérêt de combiner ces premiers résultats avec l'étude des gaz dissous, afin d'identifier les processus à l'origine de ces eaux thermo-minérales. La caractérisation de la fraction gazeuse contenue dans les eaux minérales, est rendue possible par l'utilisation croisée des traceurs géochimiques (paramètres physico-chimiques, éléments majeurs, traces), isotopiques (¹⁸O, ²H, ¹⁴C, ³⁴S) et gazeux (gaz noble et réactif). Ce chapitre présente donc i) l'identification de provinces gazeuses par le suivi des gaz dissous, ii) l'identification des processus biotiques et abiotiques responsables de cette abondance gazeuse, iii) la détermination des conditions de circulation des eaux et pour finir iv) le premier modèle conceptuel du fonctionnement hydrogéologique régional expliquant les processus impliqués dans la genèse des eaux thermo-minérales de Corse orientale.

Ce chapitre, en intégrant les sources carbo-gazeuses de Castagniccia en plus des sources déjà étudiées dans le chapitre précédent, fait l'objet de l'article en préparation joint intitulé « *Monitoring of natural gas emissions to understand hydrogeological functioning of thermo-mineral springs* ». Cet article est en cours de relecture par les co-auteurs et il est prévu de le soumettre dans la revue « Journal of hydrology ». Les principaux points développés dans cet article sont résumés ci-après.

4.1. Données de la littérature scientifique

Abondants dans les eaux thermales et minérales, les gaz dissous fournissent des informations sur le fonctionnement des hydrosystèmes (Giggenbach, 1991). La composition en gaz dissous dans les eaux souterraines est largement employée comme traceur dans les zones volcaniques, sismiques ou tectoniquement actives (Benavente *et al.*, 2016; Bräuer *et al.*, 2017; Mörner et Etiope, 2002; Ruzié *et al.*, 2013), mais sous-utilisée en zones non actives. Ils permettent pourtant de mieux appréhender le fonctionnement des hydrosystèmes.

En effet, plusieurs études démontrent que les gaz dissous émis ne sont pas uniquement liés à une tectonique régionale, mais peuvent aussi révéler des interactions eaux-roches ou encore des processus biotiques (Agnew et Halihan, 2018; Amaral *et al.*, 2017; Tassi *et al.*, 2020). Les gaz dissous dans l'eau fournissent donc des informations sur l'origine des flux souterrains par la compréhension de leurs mécanismes de relargage. Les eaux souterraines circulant à travers différentes structures géotectoniques sont soumises à des variations de pression qui favorisent le relargage progressif des gaz vers la surface. Dans les zones non actives, la littérature rapporte que l'eau météorique s'infiltré sur plusieurs kilomètres dans la croûte continentale (Dupuy *et al.*, 2021; Baietto *et al.*, 2009; Marini *et al.*, 2001). Soumises alors à l'augmentation naturelle de la température avec la profondeur (gradient géothermique), ces eaux sont réchauffées. À la faveur de discontinuités géotectoniques complexes ces eaux remontent rapidement pour former en surface des sources chaudes (Craw *et al.*, 2013; Grasby *et al.*, 2000). Au cours de cette circulation souterraine l'eau subit des modifications physico-chimiques dûes à la profondeur, mais aussi aux conditions de circulation et de temps de séjour qui conditionnent les interactions eaux roches à l'origine du relargage de ces gaz (Štrbački *et al.*, 2020). Les proportions relatives en gaz réactifs (H_2 , H_2S , CO_2 , CH_4 et N_2) ou nobles (He, Ne ou Ar) dissous dans l'eau souterraine permettent d'identifier les processus impliqués dans leur relargage en profondeur donnant des informations sur le fonctionnement des hydrosystèmes concernés.

En fonction de la composition en gaz dissous référencés dans la littérature pour un contexte géologique spécifique, ce chapitre vise à utiliser les gaz dissous comme un traceur intégrateur du chemin d'écoulement des eaux dans une zone non active, et ce indépendamment du contexte géologique (Angelone *et al.*, 2005; Marques *et al.*, 2020, 2000; Michard, 1990; Minissale, 2004; Minissale *et al.*, 2019, 1999; Tassi *et al.*, 2020).

À partir de la composition en gaz mesurée dans les eaux thermo-minérales émergeant en Corse orientale, les processus profonds impliqués dans leur relargage

peuvent en être déduits. L'origine des flux, les chemins d'écoulements et de remontée, mais aussi les paramètres des réservoirs et les conditions oxydo-réductrices peuvent alors en être déterminées. La composition en gaz sera donc utilisée pour spécifier les chemins d'écoulements préférentiels responsables des processus à l'origine de la grande diversité des eaux minérales étudiées.

Dû à la complexité et à la multiplicité des flux impliqués, discriminer l'ensemble des processus de minéralisation de ces eaux n'est pas permis uniquement avec les outils géochimiques ou isotopiques. Motivés par le manque de connaissance sur les processus générant une telle diversité d'eaux minérales en Corse, les gaz nobles et les gaz réactifs sont mesurés afin d'améliorer la compréhension du modèle hydrogéologique.

Certains récits font état de l'émanation de gaz au sein des sources thermo-minérales de Corse orientale (Dominici, 1983; Naudin, 1852). Ces observations ont été matérialisées par le biais de quelques mesures ponctuelles effectuées par Berthier *et al.* (1980). Afin de caractériser entièrement l'abondance gazeuse de ces sources, les gaz dissous ont été suivis de manière trimestrielle et combinés à des analyses géochimiques et isotopiques mensuelles.

À partir des concentrations en gaz nobles mesurées dans les sources, des paramètres tels que l'excès d'air (AE) et l'excès d'hélium de chaque prélèvement ont été déterminés par comparaison entre les concentrations en gaz nobles mesurés et les concentrations théoriques des gaz au moment de la recharge. Déterminer la concentration en gaz de la recharge nécessite de connaître au préalable les constantes de dissolution de chaque gaz, l'altitude (pression atmosphérique) et la température de recharge de chaque source.

4.2. Résultats et interprétations

Les analyses effectuées ont mis en évidence 3 provinces gazeuses distinctes comprenant des eaux riches en azote (N_2), en dioxyde de carbone (CO_2) ou en méthane (CH_4). Chacun de ces gaz peut avoir des origines variées qui sont détaillées ci-après :

- en excluant une origine atmosphérique, le dioxyde de carbone (CO_2) peut provenir du manteau profond (influence magmatique) ou bien d'interactions diverses avec les sédiments ; on parle alors soit d'une origine biogénique, c'est-à-dire liée à l'activité bactérienne présente dans des sédiments riches en matières organiques, soit d'une origine thermogénique, c'est-à-dire issue de phénomènes de métamorphisme provoquant par exemple la décarbonatation de la calcite ;

- connu comme traceur volcanique, le méthane (CH_4) est un gaz à effet de serre et aussi un bon témoin des processus biotiques qui se produisent dans un environnement anaérobie, suffisamment riche en matières organiques pour permettre la fermentation microbienne ;
- le diazote (N_2) est un gaz très majoritairement atmosphérique qui peut avoir plusieurs origines, mais qui traduit globalement dans les eaux souterraines une intrusion de fluides magmatiques profonds ;

De plus, l'analyse statistique (Classification Ascendante Hiérarchique - CAH) des proportions en gaz dissous comparée aux paramètres physico-chimiques des émergences a permis d'identifier les gaz cortèges qui accompagnent la libération des gaz majoritaires cités ci-dessus. L'étude des gaz dissous a donc permis de discriminer les processus abiotiques (dégazage, mélange, temps de séjour) et biotiques (issus d'une activité bactérienne) impliqués dans la minéralisation des eaux. La [figure 21](#) illustre les processus qui sont responsables de la composition si diverse des eaux des sources thermo-minérales de Corse orientale :

- les eaux provenant des reliefs magmatiques tels que le bassin sourcier de Pietrapola (région du Fium'Orbo) sont riches en N_2 , Ne et Ar, ce qui prouve l'existence d'un fluide thermal profond (**influence crustale**). Les isotopes stables de la molécule d'eau associés à l'excès d'hélium confirment en outre l'influence de ce flux profond jusqu'aux sources localisées en plaine. Ce flux profond commun n'avait pas été détectée avec le seul usage des traceurs géochimiques et isotopiques ;
- au cours de leur circulation souterraine, ces eaux thermales sont enrichies en CO_2 géogénique. Ce gaz issu de **processus thermogéniques**, confirmé par les valeurs de $^{13}\text{C}-\text{CH}_4$ (< -21 ‰) mesurées, telle que la décarbonatation de la calcite, est remobilisé lors de la circulation des eaux au contact des roches métamorphiques (ici, des schistes lustrés). Cette province gazeuse s'observe de la Castagniccia au nord à Solenzara au sud, avec la province gazeuse typique des eaux d'Orezza ;
- puis, à cause des conditions réductrices des aquifères sédimentaires de la Plaine orientale, le CO_2 et le N_2 profond sont réduits respectivement en méthane (CH_4) et ammonium (NH_4) lors de leur remontée. Ces **processus géogéniques** sont confirmés par les fortes concentrations en NH_4 observées à l'émergence, l'excès d'air, mais aussi par les statuts red-ox et l'abondance des gaz cortèges ;
- enfin, l'abondance en gaz des eaux minérales de la Plaine orientale a confirmé l'implication de **processus biotiques**. L'activité bactérienne due à un environnement anoxique riche en matière organique consomme le CH_4 et le CO_2 formé en amont, pour libérer respectivement des sulfates (SO_4) et de l'hydrogène

sulfuré (H_2S) dissous. Le faciès gazeux de ces eaux est typique de la province gazeuse de Puzzichellu.

Ainsi, l'ensemble des modifications géochimiques, isotopiques et gazeuses impliquées le long de la ligne d'écoulement a pu être discriminé. Le suivi des gaz dissous est donc un outil innovant permettant de confirmer les processus hydrogéochimiques impliqués afin de fournir des informations fonctionnelles sur les hydrosystèmes et gisements complexes, résumées sous forme de modèle conceptuel dans la figure 21.

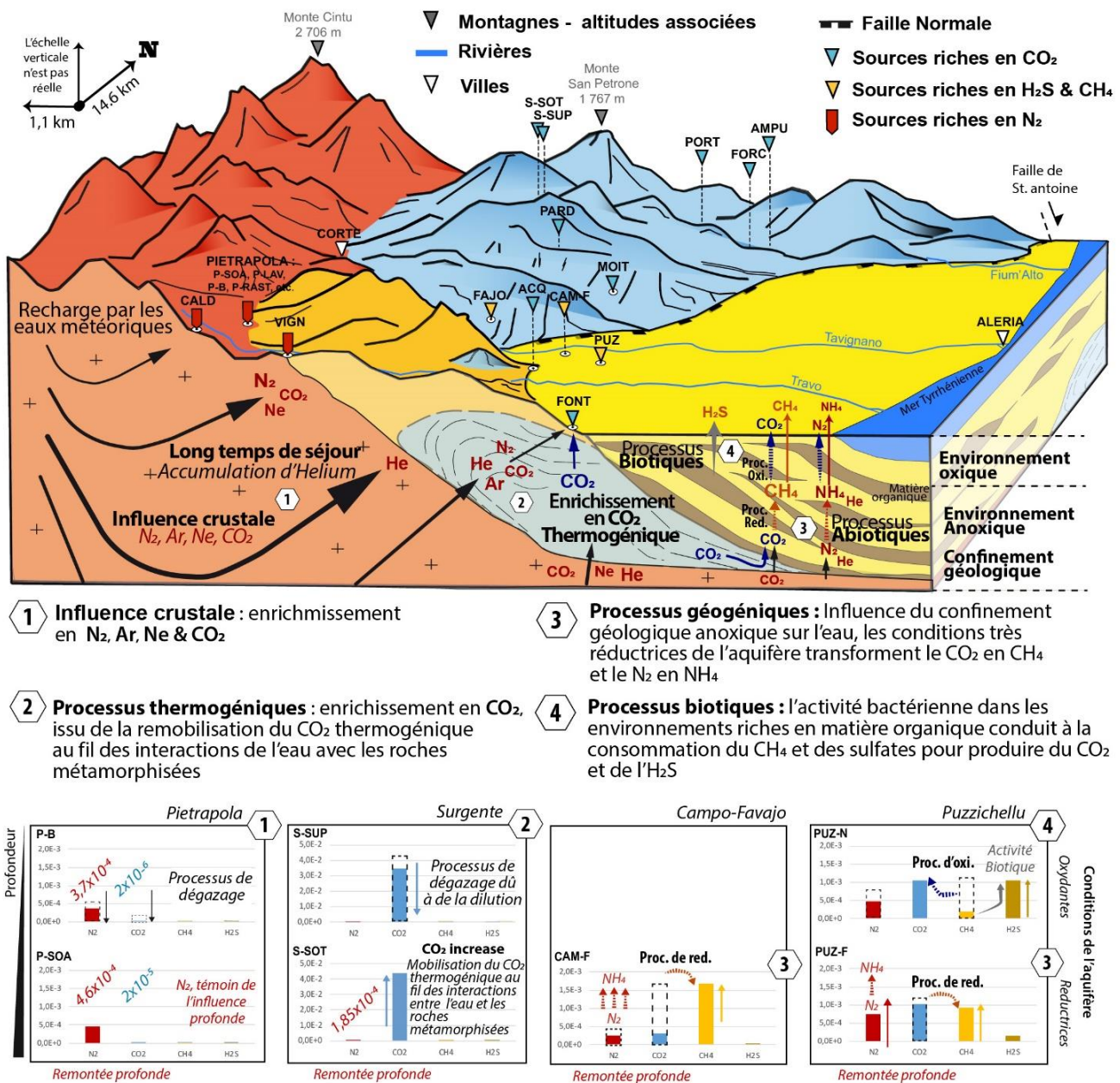


Figure 21 : Modèle conceptuel du fonctionnement hydrogéologique des eaux thermo-minérales de Corse orientale.

4.3. Conclusion

L'utilisation croisée du suivi des gaz dissous avec les outils géochimiques et isotopiques a permis d'améliorer le modèle conceptuel hydrogéologique régional concernant les eaux thermo-minérales de Corse orientale. Ce travail identifie les processus impliqués dans la genèse des eaux thermo-minérales observées sur l'île et a mis en évidence la complexité des interactions entre les différents compartiments profonds et matriciels. En effet, le signal régional commun riche en azote (N₂) mis en évidence apporte au niveau de la Plaine orientale une signature géochimique et gazeuse qui s'altère sous l'effet de mélanges le long de la ligne d'écoulement.

Les gaz dissous se sont donc révélés être de bons traceurs intégrateurs des processus géogéniques, biotiques et abiotiques impliqués dans la minéralisation de ces eaux minérales. Ils fournissent à la fois des informations sur les processus impliqués mais aussi sur l'organisation des flux à l'échelle locale ou régionale.

Ainsi, identifier les processus d'interaction eau-roches, les flux provenant des différents compartiments et les mélanges à l'origine de la spécificité de ces eaux doivent être identifiés. Cette identification permettra de pérenniser ces ressources naturelles qui seront soumises dans les décennies à venir, à une augmentation croissante des pressions anthropiques et/ou climatiques.

4.4. Article en préparation

Nb : la numérotation des figures au sein des articles en anglais est indépendante de la numérotation des figures de la thèse.

Monitoring of natural gas emissions to understand hydrogeological functioning of thermo-mineral springs

M. Dupuy ^{a,b*}, *et al.*

a Université de Corse Pascal Paoli, Faculté des Sciences et Techniques,
Département d'Hydrogéologie, Campus Grimaldi, BP 52, F-20250 Corte, France.

b CNRS UMR 6134 SPE, BP 52, F-20250 Corte, France.

* Corresponding author: dupuy_m@univ-corse.fr ; margauxdupuy@yahoo.fr (M. Dupuy)

Highlights

- Cumulative of thermogenic, geogenic & biotic processes are at the origin of mineral waters
- CO₂, N₂ and CH₄ are the most represented
- excess air can be used as tracer of biotic processes
- complex regional flow are identified at mountain- plain- interface
- a regional hydrogeological conceptual model is established

Keywords

Hydrogeology, thermo-mineral waters, hydrothermal, biotic processes, thermogenic CO₂

Abstract

The gaseous composition of thermo-mineral waters emerging in none active zone, reflects the multiplicity and complexity of groundwater pathways and provides important information about their hydrogeological functioning. The investigation of 22 thermo mineral springs reveals the interest of using dissolved gases content in a multi-tracer approach in order to discriminate geogenic, abiotic and biotic interactions influencing groundwater pathways at the regional scale. On the island of Corsica, a wide diversity of hydrochemical water types has been identified (Na-Cl, Na-HCO₃, Ca-HCO₃, Na-Ca-HCO₃, Ca-SO₄-HCO₃) originating from different lithologic formations (magmatic, metamorphic, sedimentary rocks). The study of the total amount of dissolved gases allows to identify 3 main gaseous content (CH₄ & H₂S-rich, N₂-rich and CO₂-rich) and highlights a common influence on groundwater. Indeed, the wide geochemical diversity of thermo-mineral waters is not inly related to the mineralogical composition of the local aquifer, but also involves strong interactions along deep regional flow patterns. This approach reveals the existence of a common deep crustal gaseous influence, characterized by N₂-rich, that interacts during his upflow with groundwater and then with local metamorphic or sedimentary matrix. The isotopic and geochemical content of groundwater is modified by these local lithologies relevant from both, abiotic and biotic interactions, when it reaches the surface. In the end, at shallow depth, phreatic groundwaters can add their fingerprint to this complex mixing before groundwaters spring out. This tool combination is then essential to establish a reliable regional groundwater flow scheme for thermo-mineral waters in order to ensure sustainability in a context of increasing anthropogenic and climatic pressures.

1. Introduction

Abundant in thermo-mineral springs, dissolved gases discharged at the surface by groundwaters provide important information about hydrogeological system functioning (Giggenbach, 1991). Widely used as tracers in volcanic areas, seismically- and tectonically-active regions (Bräuer *et al.*, 2017; Benavente *et al.*, 2016; Ruzié *et al.*, 2013; Mörner and Etiope, 2002), the gaseous emission monitoring is underused to understand the hydrogeological functioning of complex hydro-systems that are not linked to an active zone. Indeed, some studies reveal that gas discharge couldn't be only related to regional geotectonic settings but also due to water-rock interactions or biotic processes (Tassi *et al.*, 2020; Agnew and Halihan, 2018; Amaral *et al.*, 2017). Thus, the dissolved gas content may provide valuable information about the subsurface flow

system and substantially contributes to understanding flow origin through the escape mechanisms of natural fluids. Indeed, preferential water flow through tectonic structures is responsible for pressure variation triggering of the progressive gases at the surface as function of their solubility. In non-active zone, some studies reveal that water rich-gases are also generated by meteoric waters infiltration until the shallowest crust. Submitted to the natural increase of temperature, waters are warmed then they flow-through and between geotectonic units. These latter are preferential pathways that allows to water to quickly reach the surface before losing heat (Craw *et al.*, 2013; Grasby *et al.*, 2000). Physicochemical modifications due to depth associated with geologic and geotectonic conditions, are able to increase water-rocks interactions and lead to the gases release (Štrbački *et al.*, 2020). According to their respective proportions of dissolved carbon dioxide (CO₂), methane (CH₄) or nitrogen (N₂) combined with reactive (H₂, H₂S, etc.) or noble (He, Ne, Ar) gases abundance, processes causing their release could be identified. Excluding an atmospheric origin, the dissolved CO₂ has many origin as deep-seated mantle (magmatic influence), thermogenic or biogenic (both sedimentary occurring). Known as volcanic tracer, the anthropogenic greenhouse CH₄ is also a witness of biotic processes from an anaerobic environment where microbial fermentation of organic matter occurs. The last major gas found is N₂ that may have a atmospheric, magmatic origin or caused by the intrusion of deep fluid. According to their potential origin and to their geochemical and isotopic composition, groundwater samples collected at the surface can provide information about fluid origin, up flow paths and reservoir interactions with geological matrixes (D'amore, 1991). To ensure sustainability of this mineral groundwater resources, gas monitoring is an innovative tool to support hydrochemical processes identification and to propose functional information about the hydrological system and aquifer conditions. This study aims at using dissolved gases as integrative tracers of the water pathways within a non-active zone and regardless of the geological context (Marques *et al.*, 2020; Tassi *et al.*, 2020; Minissale *et al.*, 2019; Angelone *et al.*, 2005; Minissale, 2004; Marques *et al.*, 2000; Minissale *et al.*, 1999; Michard, 1990). Then, the gas amount is used to specify the groundwater flow patterns in order to deduce processes that lead to the observation of a wide diversity of groundwater types.

Corsica Island (France), and particularly its Eastern part, highlights a wide hydrochemical diversity of thermo-mineral waters (Na-HCO₃, Ca-HCO₃, Ca-SO₄-HCO₃ and Na-Cl) not linked to any seismically- or tectonically-activity (Dupuy *et al.*, 2021). Emerging from a small mountain-plain continuum (<16 km), at the interface of sedimentary, metamorphic and igneous rocks, Eastern-Corsica thermo-mineral groundwater diversity is the evidence of the existence of complex flow patterns and then a perfect site for detailed investigations on groundwater gaseous content.

Motivated by the gap of knowledge about the origin of the gas diversity observed, noble gases (He, Ne, Ar) and reactive gases (CO₂, N₂, H₂S, CH₄, H₂, O₂) were monitored to test the potential of dissolved gases to improve the hydrogeological understanding of 22 mineral springs.

The main objectives were (1) to describe the gaseous discharge at each spring; (2) to characterize the origin of the gaseous phases in groundwater and to differentiate geogenic from biotic influences. Then (3) to improve the description of the flow patterns involved in the groundwater diversity observed at the surface springs.

This work provides significant information on the major interest of investigating the gaseous phases of thermo-mineral groundwaters in non active zones taking advantage of the hydrogeological model offered by Corsica Island geological conditions.

2. Study area

Localisation and hydroclimatology

In the Western Mediterranean Sea, Corsica Island (France) shows a contrasted topography (up to 2706 m. above the sea level – asl.). Located on the eastern part of the island, the investigated area is extending over 1,500 km². At the west of the study area, a mountainous zone of 1034 km², rises until 2136 m while at the east, the coastal part is a lowland plain extending over 466 km². Despite the typical Mediterranean climate of the island, the mean temperatures and precipitations vary significantly with the altitude. Average annual precipitation increases from about 600 mm near the coast to more than 1600 mm in 1500 m asl, while the mean annual temperature decreases from 16°C near the coast to 10°C in 1500 m asl (Mattei *et al.*, 2021; Bruno *et al.*, 2001). The inland part is characterized by alpine climate conditions with high snowfall in winter and storm rain events during the driest months (Mattei *et al.*, 2021; Rome and Giorgetti, 2007). This area is drained by four main rivers flowing from West to East: the Solenzara River and the Travu river in the south part, the Tavignanu River, and the Golu River in the northern part (Fig. 1).

Geological and hydrogeological overview

The study area is located at the interface of 4 main geological units on the island (Fig. 1) (Caritg, 2009a, 2009b). The Hercynian basement, mainly made of granitoid rocks, is extending at the South-West. It is overlapped, according to an N. NW-S.SE axis, by the autochthonous Eocene flysch, a sedimentary detrital unit and the allochthonous Alpine metamorphic unit, also called “Castagniccia”. The Neogene sedimentary basin of the Aleria plain is separated from the allochthonous units by the

Saint Antoine N.NE-S.SW (N020°) (Loÿe-Pilot *et al.*, 2004). The geology and the hydrogeological functioning of each domain encountered on the study area are described as follows.

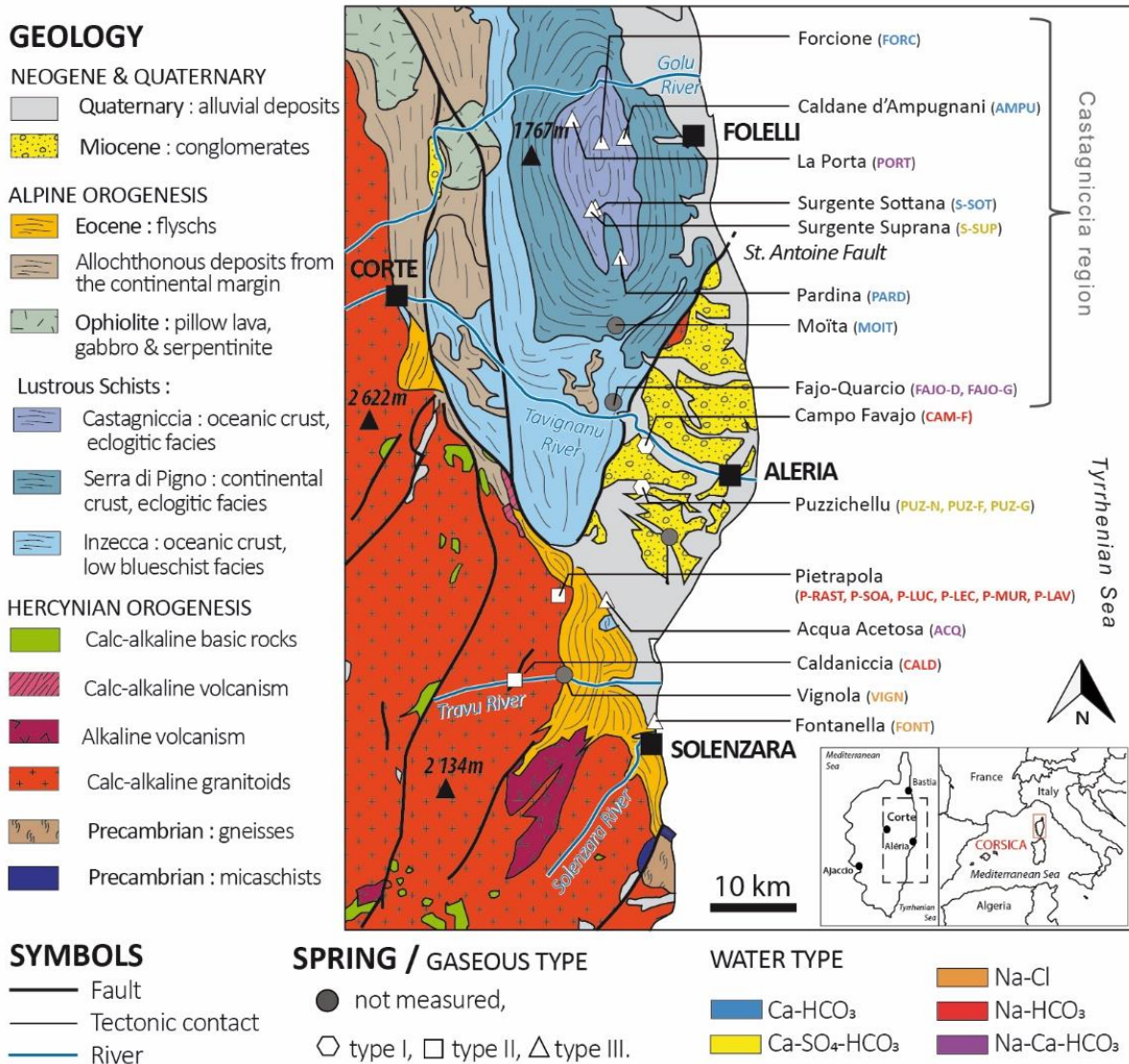


Figure 1: Location and geology of the studied area. Location and typology of the thermo-mineral springs. The spring symbols describe gaseous type; springs name color refers to the geochemical water type.

In the study area, the Hercynian basement is mainly composed by biotite-rich monzogranite, tonalo or monzogranodiorite (Rossi *et al.*, 2015; Caritg, 2009a, 2009b). The Pietrapola (Fig. 1), flow out of monzogranite in which alkaline feldspar [Na, K] dominated and plagioclase [Na, Ca]. In the Travu valley, the Caldaniccia spring (Fig. 1), flows out of tonalogranodiorite and monzogranodiorite, with plagioclase feldspars dominant over alkaline feldspars, biotite [K, Mg, Fe, F] and amphibole [Ca, Mg, Fe]. The granitic basement is intensively fractured by NE-SW faults (Caritg, 2009a). Only few reports from the French geological survey describe basic

informations on hydrogeological flows and aquifers stock capacity (Caritg, 2009a, 2009b). As in mainly hard rock context, deep fractures associated to the superficial altered fringe are the most favourable zone for the groundwater circulation and aquifer stock capacity (Caballero *et al.*, 2006; Caritg, 2009a; Dewandel *et al.*, 2011; Genevier *et al.*, 2011; Lachassagne, 2011).

The Alpine allochthonous metamorphic units are derived from the exhumation of oceanic and continental tectonic units involved in the Alpine orogeny (from the Late Cretaceous to the late Eocene, *e.g.*, (Di Rosa *et al.*, 2017). These tectonic units include metamorphic granitoids and metamorphic sedimentary rocks with metamorphic rocks derived from oceanic crust (serpentinites, metagabbros and metabasalts). The observed so-called “Lustrous schists” displays a wide range of metamorphic facies from blueschist facies (mainly Inzecca series), eclogite facies (mainly Serra di Pigno and Castagniccia series) to greenschist facies (Piccoli *et al.*, 2018; Gueydan *et al.*, 2017; Di Rosa *et al.*, 2017; Vitale Brovarone *et al.*, 2013; Caritg, 2009b). These units are intensively pleated and characterised by discontinuities displaying NS orientation of schistosity, furnishing favourable hydrogeological eroded zone to many springs flowing out under the so-called “Castagniccia region” (Fig. 1).

The Eocene autochthonous flyschs is a vertical alternation of conglomerates, sandstones and dark clay, mainly made of arkose and pelites rocks. This formation rubs along with the Hercynian basement according to the NE-SW contact and is overlapped by the sedimentary deposits on the eastern part (Berthier *et al.*, 1980; Amaudric, 1973). Vignola spring's from the Travu valley, Fontanella and Acqua acetosa are springs flowing out at both the interface of this heterogeneous unit known has low aquifer stock capacity (Caritg *et al.*, 2009b).

The Neogene sedimentary formation is heterogeneous: from breccias and conglomerates to sands and marls. Due to basin subsidence, Neogene deposits dip to the east with an approximate thickness of 2 km at the coastline and up to 8.5 km in the middle of the Corsican channel. Covered by thin Quaternary alluvial deposits (Fig. 1), they are cut by N145-N155 and N20-N30 faults. These Neogene sediments present few shallow local aquifers with very low productivity. However, their thickness and lithologic diversity suggest a noticeable hydrogeological potential as a deep multi-layer aquifer supported by the occurrence of artesian borehole (Serrano *et al.*, 2013; Loÿe-Pilot *et al.*, 2004).

Hydrochemical background

On 43 thermo-mineral springs indexed on the island, 24 springs flow at the interface of the geological formations described above (Fig. 1). However, only 19 springs spreaded over 9 sites were studied by Dupuy *et al.* 2021.

The Pietrapola and Caldaniccia sites show springs flowing out respectively from potassium feldspar rich- monzogranite and tonalogramiodiorite. Thereby a high-altitude recharge (>800 m asl) supply this thermal waters emerging through major faults and shear zone. These preferential pathways provide a thermal- alkaline- water, fully-equilibrated with rock, whose the weakly mineralisation (<300 $\mu\text{S}/\text{cm}$) associated with a Na-HCO₃ water type, high SiO₂-content, confirm that this water is provided by the long-time hydrolysis of Hercynian granitoids at depth (Dupuy *et al.*, 2021). All other springs are cold and immature waters resulting from a local recharge at shallower depth. Vignola, Acqua acetosa and Fontanella flow out at the interface of Eocene Flyschs and Hercynian basement or Neogene sediments (Table 1). Those mature waters are highly mineralised (up to 12 000 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$), with high chlorine, boron and fluorine content and showing a Na-Cl and Ca-Na-HCO₃ water type. Their high mineralisation comes from the dissolution of interstitial- residual- brines (Aquilina *et al.* 2011). This geochemical diversity translates the importance of tectonics in the complexity of the flow pattern involved at the interface of the different geological units (Martín-Loeches *et al.*, 2020).

The Puzzichellu springs group flows out along to the Saint Antoine fault (Fig. 1) in which Puzzichellu and Campo-Favajo springs from local accident aligned on a N20-N30 direction and flow out from sandstones including rhyolite conglomerates covered by deposits of organic matter-rich marls (Caritg *et al.*, 2009a, 2009b). This group is characterized by a Na-HCO₃, Ca-Na-HCO₃ and a Ca-SO₄- HCO₃ water-type with deep groundwater flows influenced by mixing with morecarbonated groundwaters from sedimentary origin during the upflow process. The sulfur isotope performed on the artesian borehole of Puzzichellu site (PUZ-F, Table 1) shows the influence of bacterial activity explaining the high sulfate and sulfite content measured in these springs groundwater (Dupuy *et al.*, 2021).

3. Sampling and analytical procedures

3.1. Sampling and rainfall network

In this study, 22 thermo-mineral waters flowing out at low altitude (<554 m asl) were sampled. Spreaded over 15 sites influenced individually by local tectonic and geology, the location of emerging sites are describing below (Table 1).

In order to identify the isotopic rainfall input of water isotopic composition at the regional scale, the rainfall network combining 5 stations of the Corsica rainwater monitoring network in Aleria (9 m), Bastia (1 m), Bonifacio (99 m), Corte (486 m), Campana (760 m), and Palneca (785 m) was sampled monthly (Mattei *et al.*, 2021; Juhlke *et al.*, 2020; Huneau *et al.*, 2015). Established from the local meteoric water line

and the $\delta^2\text{H}$ content in thermo-mineral water, the altitudinal gradient is equivalent to $\delta^2\text{H} = -0.019 * \text{altitude (m asl)} + (-34.876)$.

Table 1: Information about sites, springs localities, code name, type and altitude.

Spring name	CODE	Type	Geographic Coordinates			
			Altitude (m asl)	in " Lambert 93"		Municipality
				X (m)	Y (m)	
Acqua Acetosa	ACQ	Spring	47	1 227 704,289	6 119 785,550	Serra di Fiumorbo
Caldanicia Travu	CALD	Spring	284	1 220 620,598	6 111 725,565	Chisa
Vignola Travu	VIGN	Spring	190	1 223 000,993	6 112 347,655	Chisa
Fontanella	FONT	Spring	1	1 231 781,421	6 107 000,355	Solaro
Pietrapola	P-MUR3	Spring	190	1 222 833,837	6 119 744,012	Isolaccio-di-Fiumorbo
	P-LAV	Spring				
	P-LEC	Spring				
	P-LUC	Spring				
	P-MUR1	Spring				
	P-ESC	Spring				
	P-RAST	Spring				
P-SOA	Spring					
Campo-Favajo	CAM-F	Spring	25	1 231 884,619	6 137 973,405	Antisanti
Puzzichellu	PUZ-F	Borehole	60	1 230 383,109	6 135 227,581	Aghione
	PUZ-N	Spring				
	PUZ-G	Spring				
Fajo-Quarcio	QUAR-D	Spring	110	1 228 744,504	6 142 058,466	Giuncaggio
	QUAR-G	Spring	110			
Vadina	VAD	Spring	18	1 234 334,584	6 129 574,738	Ghisonaccia
Pardina	PARD	Spring	554	1 228 492,188	6 158 708,617	Tarrano
Moita	MOIT	Spring	442	1 228 931,829	6 152 106,468	Moita
Forcione	FORC	Spring	177	1 227 838,685	6 169 146,731	Scata
La Porta	PORT	Spring	369	1 223 782,856	6 169 454,126	Poggio Marinaccio
Piana	PIAN	Spring	370	1 225 496,502	6 164 172,761	Stazzona
Surgente Sottana	SSOT	Borehole	415	1 225 544,676	6 163 060,865	Rappaggio
Surgente Supprana	SSUP	Spring	477	1 225 594,739	6 163 049,761	Rappaggio
Caldane d'Ampugnani	AMPU	Spring	159	1 229 540,988	6 168 923,534	San Gavino d'Ampugnani

3.2. Water sampling procedures

The 22 springs were sampled monthly from January 2018 to March 2019. physicochemical parameters and carbo-gaseous content were simultaneously measured on the field. Electrical conductivity (EC), temperature (T), redox potential (Eh) and pH were measured with a WTW multi 3410 (WTW gmbH, Weilheim,

Germany). Bicarbonates concentration (HCO_3^-) was also determined, in the field, using a HACH digital titrator (HACH Company, Loveland, USA). Samples were filled through 0.45 μm nitrocellulose membranes for the determination of major ions and stored in two 50 mL polyethylene bottles before storage at 4°C. One bottle was acidified using ultrapure nitric acid for cation analysis. A Dionex ICS 1100 chromatograph (Thermo FischerScientific, Waltham, USA) was used to determine ionic concentrations at the Hydrogeology Dpt. of University of Corsica (CNRS UMR SPE 6134). The analysis was checked and validated for ionic balance under 10%.

Samples for the determination of stable isotopes of the water molecule ($\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}$) were collected in a 20 ml amber glass-bottled filled without head-space to ensure perfect conservation. Stable water isotopes were determined using a Liquid-Water stable isotope analyser DLT-100 (Los Gatos Research) at the Hydrogeology Dpt. of the University of Corsica (CNRS UMR SPE 6134), France, following the analytical scheme recommended by the IAEA (Penna *et al.*, 2010).

3.4. Gas sampling

During four campaigns in 2018 (April, July, September & December), springs waters for the analysis of dissolved gases were sampled in 500 ml glass bottles, after rinsing three times the bottle volume with the spring water. Bottles were closed with rubber caps and sealed with metal ring, then send within 48 hours for analyses at the Geosciences Rennes laboratory (CNRS UMR 6118) as detailed in Labasque *et al.* (2008). Noble gases (Ne, He, Ar) and N_2 were extracted by headspace and measured by gas chromatography with a catharometer detector (μGC 3000 – SRA) with a precision of 3%. The N_2 , O_2 , CO_2 analyses were made using a combination of an SRS Residual Gas Analyser 300 AMU Quadrupole MS and a ThermoFisher Trace 1310 Gas Chromatograph (GC) equipped with a thermal conductivity detector (TCD) and flame ionisation detectors (FID) fPraxair natural gas standards, are as $[\text{CO}_2]$ and $[\text{CH}_4]$ (+/- 5%) then for other gases (+/- 3%).

3.5 Recharge condition modelisation

Dissolved gases, argon (Ar), nitrogen (N_2) and neon (Ne) were used to model recharge conditions, using inverse model developed from the methods described by Aeschbach-Hertig *et al.* (1999). This model has been adapted to use the available dissolved Ne, Ar and N_2 concentrations in $\text{cm}^3\text{STP/g}$ (Standard Temperature and Pressure) to model the noble gas temperature (NGT) and the amount of excess air (EA) and already apply on hydrogeological systems by Chatton *et al.* (2016). Limited by the low quantity of available dissolved gases (Ne, N_2 and Ar) and their related analytical

uncertainty this study considers a simple model of excess air formation to determine the recharge conditions. This conceptual model established considering the Unfractionated excess Air model (UA model) assumes a total dissolution of unfractionated excess air. In the UA model, the dissolved noble gas concentrations depend only on the recharge temperature (so-called noble gas temperature, NGT), the volume of unfractionated excess air (EA), the altitude of recharge and the recharge salinity. The two latter field parameters being known only two free parameters (NGT and EA) remain to be determined using the inverse model with a degree of freedom $\nu = 1$. Only EA concentration was used in this paper and results are displayed in Table 3.

4. Results and discussion

4.1. Hydrochemical diversity

Groundwater temperature ranges from 11 to 54°C, and discriminate thermal waters ($T > 20^\circ\text{C}$), like for Pietrapola site and the Travu valley, from cold waters ($T < 20^\circ\text{C}$) which concerns all other springs (Table 1). A wide range of mineralisation level and pH are observed on thermo-mineral waters ranging from 150 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (CALD) to 12 620 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (FONT) with pH ranging between 4.45 (S-SUP) to 9.7 (P-LAV) (Table 2). In order to discriminate water type, major elements proportions were displayed on Piper diagram (Fig. 2). Three main water types are observed Na-Cl, Na-HCO₃ and Ca-HCO₃, also with two intermediate facies Na-Ca-HCO₃ and Ca-SO₄-HCO₃. Indeed, thermal waters of Pietrapola's site and CALD, shows a typical Na-HCO₃ water type confirming their geothermal origin from granitoids rocks (Fig. 1) (Dupuy *et al.*, 2021; Martín-Loeches *et al.*, 2020). The thermal spring VIGN such as the Cold spring FONT, have a Na-Cl water type, this mature water (ref sur le terme) shows long interaction time with detrital rocks, the mineralisation comes from the influence of local interstitial- residual- brines (Dupuy *et al.*, 2021). The Ca-HCO₃ water type is observed for all the Castagniccia Region springs (Fig. 1) except S-SUP which displays an intermediate Ca-SO₄-HCO₃ water type, PORT and FAJO-G displaying an other intermediate facies Ca-Na-HCO₃.

Springs located on the sedimentary plain show diversified water types : CAM-F with a Na-HCO₃ water type is close to waters flowing through granitic rocks; ACQ has an intermediate facies Ca-Na-HCO₃ characteristic of groundwaters flowing at the interface of magmatic and sedimentary rocks (Martín-Loeches *et al.*, 2020) ; then the Puzzichellu's site shows two springs with an other intermediate Ca-SO₄-HCO₃ water type.

Thus, the geochemical signature of the thermo-mineral springs highlights five

different groundwater types. Although, the widest diversity of springs is observed at the interface of the four main geological units, the geology only partially explains the hydrogeochemical signature of the groundwater (Fig. 1).

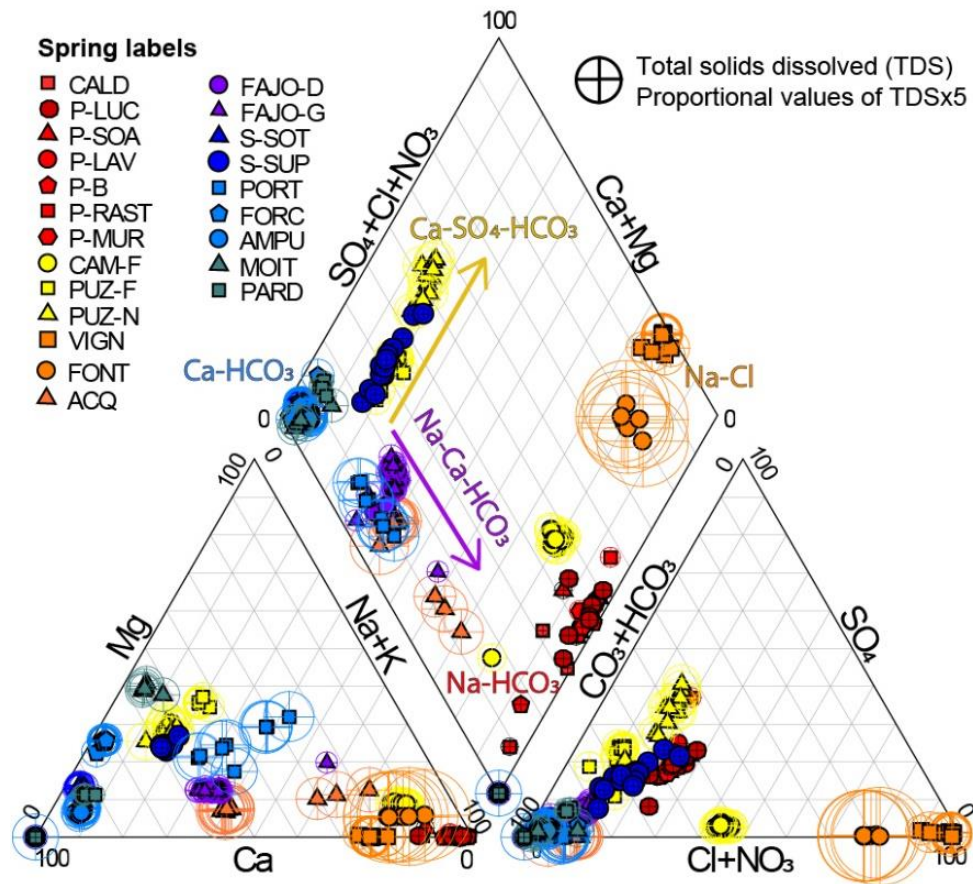


Figure 2: Piper diagram of oriental Corsica thermo-mineral water samples (N=259), it represents a major constituent dissolved in waters and allows identifying groundwater type. Circle around spring symbols represents a quantitative information of total solids dissolved (T.D.S.) in waters. For an accurate representation the TDS values are proportionally multiplied by 5.

4.2. Gaseous discharge

4.2.1. Abundance classification

In order to improve the understanding on groundwater flows and to discriminate the origin of the various geochemical signatures, a multi-criteria classification of gaseous discharge composition was carried out applying hierarchical type analysis (HCA) on chemical abundance gas measured in April 2018 (Fig. 3, Table 3). On this figure the gas concentration is depicted according to colour from low concentration (dark blue) to high concentration (deep red). Hierarchical type analysis performed on the 13 thermo-mineral groundwater samples and based on 9 dissolved gaseous components (Ne, He, Ar, N₂, H₂, CO₂, O₂, CH₄, H₂S), indicates the existence of only three distinct gaseous types: Type I (CH₄ and H₂S), Type II (N₂) and Type III (CO₂).

Visual inspection of the vertical dendrogram reveals that Type 1 is linked to the remaining two other cluster types at a great distance, indicating that the gaseous origin of Type I differs strongly from the rest of the analysed groundwater.

4.2.1.1 Type I: CH₄ & H₂S rich springs

Cluster 1 concerns a borehole (PUZ-F) and a natural water spring (CAM-F) flowing out from the Neogene sedimentary depositions (Fig. 1). These groundwaters are intermediately mineralising ($1041 < E.C. < 1592 \mu\text{S/cm}$), neutral to alkaline ($6.9 < \text{pH} < 8$, mean value 7.3), with varying water types due to major ions showing natural variations (Fig. 2): from Ca–HCO₃–SO₄ in PUZ-F to Na–HCO₃ in CAM-F. Temperatures are below 20°C ($13.5 < T < 17.5$) and the typical smell of hydrogen sulphide (rotten egg) is very strong on the site. Samples from Type I are characterised by high CH₄ (32 – 74%vol) and H₂S (5.1 – 1.7%vol) content with the relative occurrence of CO₂ (up to 36%vol).

This type shows the highest concentration in CH₄ and H₂S measured in thermal and mineral groundwaters, which are respectively include from $9 \cdot 10^{-4}$ mol/l up to $2 \cdot 10^{-3}$ and $1 \cdot 10^{-4}$ to $4 \cdot 10^{-5}$ mol/l (Table 3). The H₂ content ($2 \cdot 10^{-8}$ mol/L) measured in CAM-F is noticeable. The remarkable CO₂-content (13-37%vol, from $1 \cdot 10^{-3}$ to $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l) associated with the very low amount of O₂ (from $3 \cdot 10^{-7}$ to $5 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $\approx 0\%$) suggest that water flows mainly through anoxic environment. This Type I also highlights the occurrence of significant content in Ne, Ar and N₂ respectively up to $9 \cdot 10^{-9}$, $2 \cdot 10^{-5}$ and $7 \cdot 10^{-4}$, which are also characteristics of the next cluster.

4.2.1.2 Type II: N₂-rich springs

This second cluster concerns thermal springs (CALD, P-SOA, P-LAV, P-B), characterized by alkaline pH above 8.7 up to 9.7, very low mineralisation mean around 330 $\mu\text{S/cm}$ and temperatures ranging from 30.4 to 54.7°C (Table 2) with Na and HCO₃ as dominant ions in all samples. This type is mainly represented by a high content in N₂ (up to 88%vol, between $4 \cdot 10^{-4}$ and $6 \cdot 10^{-4}$ mol/l) associated to noble gases occurrence Ne (up to $8 \cdot 10^{-9}$ mol/l), Ar (up to $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l) and He (up to $8 \cdot 10^{-7}$ mol/l).

Table 2: Field parameters, hydrochemical and isotopic contentn of thermo-mineral groundwaters.

SPRINGS CODE	DATE	T.	pH	E.C.	Eh	O ₂	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	NH ₄	3H		2H		18O		Estimated recharge altitude	
		°C	-	µS/cm ²	mV	mg/L	%	mg/L	mg/L	mg/L	TU	±s	‰	STD	‰	STD	m asl
ACQ	Apr-18	15,7	5.93	2150	310	0.85	8.7	1437	1.3E-03	0.27			-40.03	0.10	-7.22	0.03	272
ACQ	Dec-18	17.9	6.01	2120	228	0.28	2.9	1291	1.4E-03	0.08	1.1	0.2	-38.69	0.38	-6.88	0.00	201
AMPU	Apr-18	13.5	5.99	1126	319	3.85	37.9	798	8.3E-04				-43.52	0.09	-7.63	0.05	456
AMPU	Sep-18	15.7	5.96	1432	338	2.49	25.1	937	9.1E-04	2.17	1.7	0.2	-44.56	0.14	-8.08	0.06	511
AMPU	Dec-18	12.9	5.83	1237	356	3.40	32.8	836	6.0E-04	1.63			-43.04	0.34	-7.86	0.03	431
CALD	Apr-18	33	9.58	150	2	2.11	0.3	63	2.6E-01	1.59			-52.11	0.07	-8.17	0.02	909
CAM-F	Apr-18	16.5	7.83	1405	196	0.25	2.5	468	3.4E-02				-39.64	0.27	-7.13	0.04	251
CAM-F	Sep-18	17.1	7.78	1429	-90	0.01	0.1	494	3.2E-02		0.0		-39.21	0.24	-7.05	0.05	229
CAM-F	Dec-18	16.6	7.67	1381	-111	0.16	1.6	461	2.3E-02				-39.05	0.10	-6.83	0.16	220
FAJO-D	Apr-18	15.7	7.35	698	-25	25.00	2.45	503	1.3E-02				-41.18	0.18	-7.44	0.02	333
FAJO-D	Sep-18	16.8	7.03	693	67	-	-	538	6.1E-03		1.3	0.2	-41.30	0.50	-7.37	0.03	339
FAJO-D	Dec-18	16.2	7.11	700	-4	2.34	22.9	405	5.5E-03				-39.79	0.34	-7.19	0.09	259
FAJO-G	Apr-18	15.5	7.30	704	-34	28.60	2.81	438	9.3E-03				-40.69	0.56	-7.26	0.04	307
FAJO-G	Sep-18	16.7	7.16	694	39	-	-	400	6.2E-03		1.1	0.2	-41.19	0.69	-7.51	0.12	333
FAJO-G	Dec-18	16.3	7.02	711	9	1.90	19.5	372	4.1E-03				-39.98	0.14	-7.23	0.07	269
FONT	Apr-18	17.5	6.13	12150	190	0.02	0.2	1696	2.4E-03				-41.30	0.47	-7.39	0.04	339
FONT	Sep-18	19.5	6.06	12200	222	0.20	2	1764	2.2E-03		1.2	0.2	-42.70	0.55	-7.07	0.03	413
FONT	Dec-18	18.9	6.46	12070	178	0.77	8.1	1787	5.5E-03				-41.01	0.12	-6.94	0.02	324
FORC	Apr-18	15.2	5.77	1002	275	0.08	0.8	676	4.3E-04				-46.08	0.31	-7.91	0.12	591
FORC	Sep-18	15.4	5.79	1026	290	0.75	7.6	665	4.4E-04		0.0		-46.66	0.07	-8.23	0.07	622
FORC	Dec-18	15.4	5.80	1022	298	0.17	1.7	689	4.6E-04				-46.03	0.10	-8.23	0.10	588
MOIT	Apr-18	13.5	5.99	1149	311	0.70	7	781	8.1E-04				-47.40	0.44	-8.37	0.01	661
MOIT	Sep-18	14.9	5.89	1216	279	-	-	856	7.1E-04	0.24	0.0		-47.05	0.34	-8.15	0.04	642
MOIT	Dec-18	13.8	5.99	1010	279	0.52	5.3	694	7.2E-04	0.25			-46.81	0.58	-8.16	0.08	630
PARD	Apr-18	12	5.44	516	402	1.52	15.3	265	7.8E-05	0.17			-48.36	0.31	-8.50	0.06	712
PARD	Sep-18	12.5	5.53	556	233	0.55	5.6	314	1.1E-04	0.06	2.3	0.3	-48.57	0.40	-8.40	0.02	723

PARD	Dec-18	12.1	5.20	497	373	1.61	16	275	4.7E-05	0.01			-47.84	0.40	-8.28	0.02	684
P-B	Sep-18	44	8.89	372	-185	0.54		128	1.1E-01		0.0		-54.81	0.30	-9.22	0.06	1051
P-B	Dec-18	43.2	9.67	338	-61	4.04	67.1	100	5.0E-01				-55.06	0.20	-9.10	0.04	1065
P-LAV	Apr-18	48.6	9.18	336	189	0.53	9.8	122	1.9E-01				-54.65	0.22	-9.09	0.05	1043
P-LAV	Sep-18	48.9	9.00	376	-174	2.43		118	1.3E-01		0.0		-54.47	0.03	-8.96	0.02	1034
P-LAV	Dec-18	49.9	9.63	340	-123	0.55	9.8	110	4.9E-01	0.56			-55.26	0.28	-9.35	0.07	1075
P-LUC	Apr-18	31.3	9.32	334	202	3.89	48.4	110	2.4E-01	0.46			-54.96	0.24	-9.33	0.05	1059
P-LUC	Sep-18	34.5	9.36	338	19	1.42	20.4	132	3.2E-01	0.32	0.0		-51.63	0.13	-8.62	0.06	884
P-LUC	Dec-18	32.5	9.60	336	-82	1.17	16.5	109	4.6E-01	0.43			-54.97	0.16	-8.85	0.06	1060
P-MUR3	Dec-18	50.1	9.38	338	-98	2.06	37.1	112	1.8E-01	0.47			-54.10	0.31	-8.89	0.08	1014
P-MUR3	Sep-18	49.7	8.96	378	-182	-	-	116	1.1E-01		0.0		-55.58	0.03	-9.09	0.00	1092
P-MUR3	Apr-18	49	9.15	337	189	2.33	42.6	118	2.9E-01				-55.20	0.23	-9.17	0.03	1072
PORT	Apr-18	12.1	6.17	2390	259	1.14	11	1642	2.6E-03				-54.29	0.36	-9.03	0.12	1024
PORT	Sep-18	15.9	5.98	3140	110	0.24	2.6	2102	2.1E-03		0.0		-54.83	0.08	-9.20	0.06	1053
P-RAST	Sep-18	54.7	8.96	340	-24	0.99	18.1	105	1.0E-01		0.0		-55.19	0.03	-9.21	0.04	1072
P-RAST	Dec-18	54.2	9.20	340	-147	1.22	22.7	121	2.0E-01				-54.67	0.13	-9.05	0.03	1044
P-SOA	Apr-18	50.7	9.09	339	188	0.65	11.6	131	1.7E-01				-55.02	0.55	-9.18	0.01	1063
P-SOA	Sep-18	50.8	9.16	375	-170	0.06	1.1	133	2.0E-01	1.41	0.0		-54.71	0.49	-9.03	0.07	1047
P-SOA	Dec-18	49.4	9.55	340	-175	0.82	14.5	106	4.0E-01	1.39			-54.68	0.38	-8.79	0.08	1045
PUZ-F	Apr-18	16.7	7.32	1800	213	6.30	63.4	559	1.2E-02				-38.65	0.59	-6.70	0.05	199
PUZ-F	Sep-18	16.9	7.10	1048	18	0.12	1.2	498	6.6E-03		1.3	0.2	-38.55	0.26	-7.07	0.06	194
PUZ-F	Dec-18	16.7	7.17	1052	-125	0.24	2.5	492	7.8E-03				-38.28	0.21	-6.92	0.04	180
PUZ-N	Apr-18	14.2	6.96	1309	214	1.60	16.2	559	5.4E-03	0.25			-38.13	0.31	-6.81	0.03	172
PUZ-N	Sep-18	17.5	7.05	1592	-107	1.14	11.4	616	7.4E-03	0.29	0.0		-38.81	0.81	-7.18	0.07	207
PUZ-N	Dec-18	15.5	6.96	1325	-119	1.49	14.9	577	5.6E-03	0.12			-38.00	0.30	-6.88	0.03	165
S-SOT	Apr-18	13.6	5.69	920	302	0.91	9.3	659	3.5E-04	0.11			-49.02	0.45	-8.50	0.09	746
S-SOT	Sep-18	13.7	5.72	910	308	0.62	6.2	580	3.2E-04	0.09	1.8	0.2	-50.28	0.22	-8.43	0.05	813
S-SOT	Dec-18	13.7	5.72	962	309	1.09	11.1	628	3.5E-04				-49.06	0.30	-8.43	0.09	748
S-SUP	Apr-18	11.7	4.96	254	281	0.75	0.7	115	1.1E-05				-49.60	0.07	-8.61	0.06	777
S-SUP	Sep-18	12.5	4.96	257	272	0.02	0.2	83	8.1E-06		1.2	0.2	-49.61	0.15	-8.48	0.03	777
S-SUP	Dec-18	12.2	4.88	255	217	0.01	0.1	98	7.9E-06				-50.01	0.13	-8.54	0.07	799

VIGN	Apr-18	27.7	7.51	2.89	0	2.63	34	67	2.3E-03	0.34	-55.19	0.18	-9.38	0.05	1071
VIGN	Sep-18	28.7	8.03	2880	49	2.00	26.1	29	3.3E-03	1.56	-51.63	0.19	-8.77	0.11	884
VIGN	Dec-18	28	7.47	2870	-20	2.57	33.5	110	3.4E-03		-52.00	0.32	-8.80	0.07	903

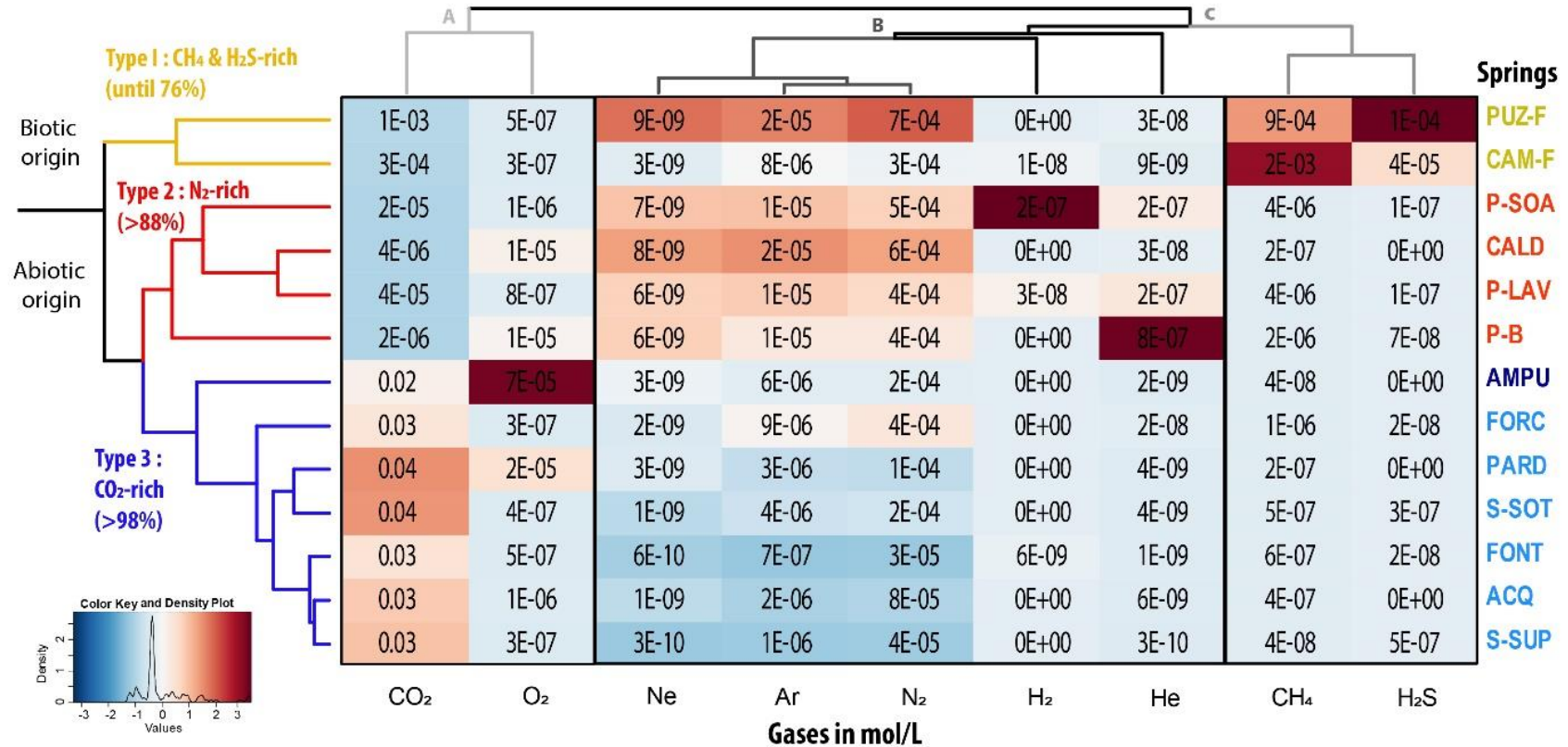


Figure 3: Multi-criteria classification and characterisation of thermal and mineral water samples were carried out applying hierarchical type analysis (HCA) on gas chemical composition obtained in April on 9 springs. This heatmap is a graphical representation of data where abundance gases (Ne, He, Ar, N₂, H₂, CO₂, O₂, CH₄, H₂S) are depicted by color, from low concentration (dark blue) to high concentration (deep red)

Table 3: Concentration of dissolved gas sampled with analytical error. Helium and excess air calculation results. (n.m.): non-measured. (-) : calculation not allowed due to high CO₂ degassing.

SPRING CODE	DATE	CO ₂	He	Ne	H ₂	Ar	O ₂	N ₂	CH ₄	H ₂ S	N ₂ /Ar	He excess	Excess Air			
		± 5%	± 3%	± 3%	± 3%	± 3%	± 3%	± 5%	± 3%	± 3%						
											mol/L			cm ³ STP/g		
ACQ	April-18	2.94E-02	5.90E-09	1.79E-09	0.00E+00	3.42E-06	8.84E-07	1.16E-04	6.38E-07	0.00E+00	34	-	-			
ACQ	December-18	3.60E-02	n.m	8.89E-10	0.00E+00	4.59E-07	1.44E-06	3.84E-05	2.49E-07	0.00E+00	84	-	-			
S-SOT	April-18	5.61E-02	3.69E-09	1.17E-09	0.00E+00	5.24E-06	3.75E-07	1.85E-04	5.33E-07	3.03E-07	35	-	-			
S-SOT	September-18	3.59E-02	n.m	2.71E-09	0.00E+00	4.91E-06	5.63E-07	1.95E-04	5.96E-07	0.00E+00	40	-	-			
S-SOT	December-18	3.89E-02	n.m	0.00E+00	0.00E+00	2.08E-06	1.34E-07	7.24E-05	3.10E-07	5.17E-07	35	-	-			
S-SUP	April-18	5.00E-02	2.76E-10	0.00E+00	0.00E+00	1.64E-06	2.27E-07	5.50E-05	2.18E-08	0.00E+00	33	-	-			
S-SUP	September-18	2.30E-02	n.m	0.00E+00	0.00E+00	3.66E-07	3.18E-07	2.52E-05	0.00E+00	5.65E-07	69	-	-			
S-SUP	December-18	3.14E-02	n.m	8.16E-10	0.00E+00	1.08E-06	2.41E-07	4.05E-05	9.10E-08	1.03E-06	38	-	-			
AMPU	April-18	2.51E-02	3.37E-09	5.47E-09	0.00E+00	8.40E-06	1.06E-04	2.78E-04	4.76E-08	0.00E+00	33	-	-			
AMPU	September-18	1.79E-02	n.m	1.10E-09	0.00E+00	1.96E-06	3.36E-06	7.82E-05	2.67E-08	0.00E+00	40	-	-			
AMPU	December-18	1.99E-02	1.05E-09	3.49E-09	0.00E+00	7.96E-06	9.51E-05	2.95E-04	3.61E-08	0.00E+00	37	-	-			
FONT	April-18	3.37E-02	1.35E-09	1.37E-09	0.00E+00	1.25E-06	1.10E-07	4.20E-05	9.29E-07	6.77E-08	34	-	-			
FONT	December-18	2.28E-02	n.m	0.00E+00	0.00E+00	3.22E-07	1.92E-07	1.10E-05	3.79E-07	0.00E+00	34	-	-			
FONT	September-18	1.95E-02	n.m	3.13E-10	1.84E-08	5.77E-07	1.09E-06	2.20E-05	5.32E-07	0.00E+00	38	-	-			
FORC	April-18	3.09E-02	1.26E-08	1.68E-09	0.00E+00	1.05E-05	1.35E-07	4.17E-04	1.04E-06	0.00E+00	40	-	-			
FORC	September-18	1.93E-02	n.m	2.34E-09	0.00E+00	6.72E-06	4.13E-07	3.01E-04	8.27E-07	0.00E+00	45	-	-			
FORC	December-18	2.49E-02	1.89E-08	3.20E-09	0.00E+00	9.08E-06	4.60E-07	4.23E-04	1.20E-06	6.77E-08	47	-	-			
PORT	April-18	4.64E-02	n.m	0.00E+00	0.00E+00	2.83E-06	2.13E-07	9.52E-05	1.17E-05	0.00E+00	34	-	-			
PORT	September-18	3.06E-02	n.m	0.00E+00	0.00E+00	8.02E-07	2.81E-06	2.80E-05	5.14E-06	0.00E+00	35	-	-			
PARD	April-18	4.45E-02	4.15E-09	2.56E-09	0.00E+00	3.46E-06	1.82E-05	1.10E-04	1.74E-07	0.00E+00	32	-	-			
CALD	April-18	3.50E-06	2.53E-08	7.93E-09	0.00E+00	1.72E-05	1.24E-05	5.85E-04	2.38E-07	0.00E+00	34	5.30E-07	-1.10E-03			
P-B	September-18	1.44E-06	n.m	6.29E-09	0.00E+00	1.14E-05	1.05E-06	3.89E-04	2.55E-06	1.34E-07	34	-	-1.52E-03			
P-B	December-18	2.76E-06	7.82E-07	6.09E-09	0.00E+00	9.23E-06	2.07E-05	3.43E-04	8.70E-07	0.00E+00	37	1.75E-05	-9.76E-04			
P-LAV	April-18	7.64E-05	1.15E-07	6.35E-09	8.92E-08	1.47E-05	4.55E-07	4.36E-04	4.08E-06	0.00E+00	30	2.54E-06	-2.43E-03			
P-LAV	September-18	8.30E-06	n.m	5.88E-09	0.00E+00	1.30E-05	1.18E-06	4.51E-04	4.33E-06	1.94E-07	35	-	-2.62E-03			
P-LAV	December-18	2.26E-05	2.25E-07	6.07E-09	0.00E+00	1.19E-05	9.04E-07	4.00E-04	3.94E-06	1.09E-07	34	5.02E-06	-1.95E-03			

Chapitre 4 : Caractérisation de la fraction gazeuse

P-SOA	April-18	2.27E-05	6.79E-08	8.13E-09	6.58E-07	1.76E-05	6.63E-07	5.45E-04	5.01E-06	0.00E+00	31	1.48E-06	-9.44E-04
P-SOA	September-18	3.10E-06	n.m	5.69E-09	4.55E-10	1.18E-05	2.25E-06	4.18E-04	3.79E-06	6.83E-08	35	-	-2.42E-03
P-SOA	December-18	3.69E-05	2.34E-07	6.07E-09	0.00E+00	1.22E-05	6.10E-07	4.14E-04	4.30E-06	2.29E-07	34	5.22E-06	-2.10E-03
PUZ-F	April-18	1.23E-03	2.94E-08	9.52E-09	0.00E+00	2.01E-05	2.91E-07	7.53E-04	9.58E-04	1.42E-04	38	6.12E-07	3.10E-04
PUZ-F	September-18	8.79E-04	n.m	9.35E-09	0.00E+00	1.63E-05	9.68E-07	6.97E-04	8.81E-04	1.50E-04	43	-	1.28E-03
PUZ-F	December-18	9.81E-04	3.15E-08	8.96E-09	0.00E+00	1.77E-05	2.67E-07	7.57E-04	9.15E-04	1.41E-04	43	6.60E-07	2.33E-04
PUZ-N	September-18	1.06E-03	n.m	6.83E-09	0.00E+00	1.21E-05	2.40E-07	4.81E-04	1.93E-04	1.06E-03	40	-	-9.04E-04
CAM-F	April-18	3.55E-04	8.76E-09	2.53E-09	0.00E+00	8.91E-06	3.61E-07	2.51E-04	1.00E-03	3.12E-05	28	1.87E-07	-6.00E-03
CAM-F	September-18	2.40E-04	n.m	2.01E-09	1.33E-08	7.17E-06	2.79E-07	2.26E-04	2.13E-03	4.41E-05	32	-	-6.24E-03
CAM-F	December-18	3.10E-04	9.22E-09	3.80E-09	2.17E-08	8.28E-06	2.25E-07	2.84E-04	1.89E-03	3.71E-05	34	1.87E-07	-3.93E-03

4.2.1.3 Type III: CO₂-rich springs

The third cluster correspond to cold carbonated waters of Castagniccia and to two springs (FONT and ACQ) emerging in the sedimentary plain. This springs shows temperatures ranging from 11°C (AMPU) to 22°C (ACQ), with a wide range of mineralisation from 230 µS/cm (S-SUP) to 2 890 µS/cm (ACQ) and up to 12 620 µS/cm (FONT) (Table 1). The Ca-HCO₃ water type is the dominant features, even if a Na-Cl water type is observed at (FONT). This type presents a very high content in CO₂ (up to 99%vol, between 2*10⁻² and 4*10⁻² mol/l) associated to N₂ occurrence (less than 1 %, up to 4*10⁻⁴ mol/l).

So only 3 main gaseous provinces can be identified from the characteristics of the thermo-mineral groundwaters: CH₄ and H₂S-rich (Type I), N₂-rich (Type II), and CO₂-rich (Type III). According to Faramawy *et al.* (2016) this natural gas flux may have multiple origins and come from thermogenic processes forming CO₂, H₂S, H₂ and N₂, abiogenic processes forming CH₄ from mantle degassing or by CO₂-reduction (Sherwood Lollar *et al.*, 2002; Rojey, 1997) but also from biogenic processes forming CH₄, CO₂ and H₂. Two processes could also participate at the same time and provide the same gas content, as it has already been observed in different regions (Štrbački *et al.*, 2020; Barros *et al.*, 2020; Moritz *et al.*, 2015; Angelone *et al.*, 2005; Sherwood Lollar *et al.*, 2002). According to the Figure 3, each type is also associated to minor gas releases, this occurrence gives information about the processes involved, flow pattern or combination processes. Indeed, occurrence of dissolved gases in groundwater is often the result of flow pattern mixing (Hiscock, 2009; Kipfer *et al.*, 2002). Each type identified highlights minor gas occurrence, in relative proportion as follows: N₂, Ar and Ne for Type I, Ne and Ar with He for Type II, and N₂ for Type III (Fig. 3).

4.2.2. Gas origin

To relate the composition of gases with potential genesis processes the 100*N₂-CO₂-10000*Ar and the N₂-1000*He-100*Ar ternary diagrams, proposed by Giggenbach *et al.* (1983) and established from Powell and Cumming (2010), are shown in figure 4. This figure displays groundwater dissolved gas content according to their relative content in Ar, CO₂ (Fig. 4.A) and N₂ (Fig 4.B).

In figure 4.A, the trend towards the CO₂-vertice highlights the high amount of CO₂ involved in Type III springs and the impact of degassing processes according to seasonal variation of springs geochemistry. This trend shows that CO₂-content does is not linked to volcanic nor magmatic phenomenon. The thermal decomposition of organic matter involved modification of the ¹³C-CH₄ isotopic signal varying from -60‰

to -20‰ (Faramawy *et al.*, 2016; Whiticar *et al.*, 1986; Berndt *et al.*, 1996). In contrast to abiogenic processes responsible of the reduction of CO₂ into CH₄, mainly observed in hydrothermal water-rock interactions and serpentinization of ultramafic rocks (Sherwood 2002), which shows a enriched signal ¹³C-CH₄ > -60‰ (Agnew and Halihan, 2018; Faramawy *et al.*, 2016). Biogenic processes due to biotic activity, is responsible for gas production and show a depleted ¹³C-CH₄ < -60‰ signature. In the regional literature, the δ¹³C-CH₄ signature was performed on 3 carbo-gaseous springs of Castagniccia (Type III), and revealed an accurate δ¹³C-CH₄ isotopic ratios of -26.1 (AMPU), -24.9 (PORT) and -21.6‰ (MOIT) (Table 2) (Berthier *et al.*, 1980). This signature is usually indicative of thermogenic processes corresponding to a slow decomposition of organic material with depth due to the increase of pressure and temperature on sedimentary rocks (Berndt *et al.*, 1996; Faramawy *et al.*, 2016; Whiticar *et al.*, 1986). As observed in thermo-mineral waters from Italy by Minissale (2004), from a CO₂ content which come from mantle degassing is adding, along the groundwater pathway, thermogenic- CO₂ coming from the remobilisation of metamorphic decarbonation reactions of carbonated rocks (Lavrushin *et al.*, 2018; Petrović *et al.*, 2010; Thiébaud *et al.*, 2010). Indeed, during metamorphism of sedimentary rocks, calcite reacts with SiO₂-rich fluids to produce wollastonite rock and CO₂. This latter is trapped by the schistiosities of the rocks (Chiodini *et al.*, 2020). Some wollastonite deposits were identified in Castagniccia (Vitale Brovarone *et al.*, 2013; Malvoisin *et al.*, 2012; Ravna *et al.*, 2010).

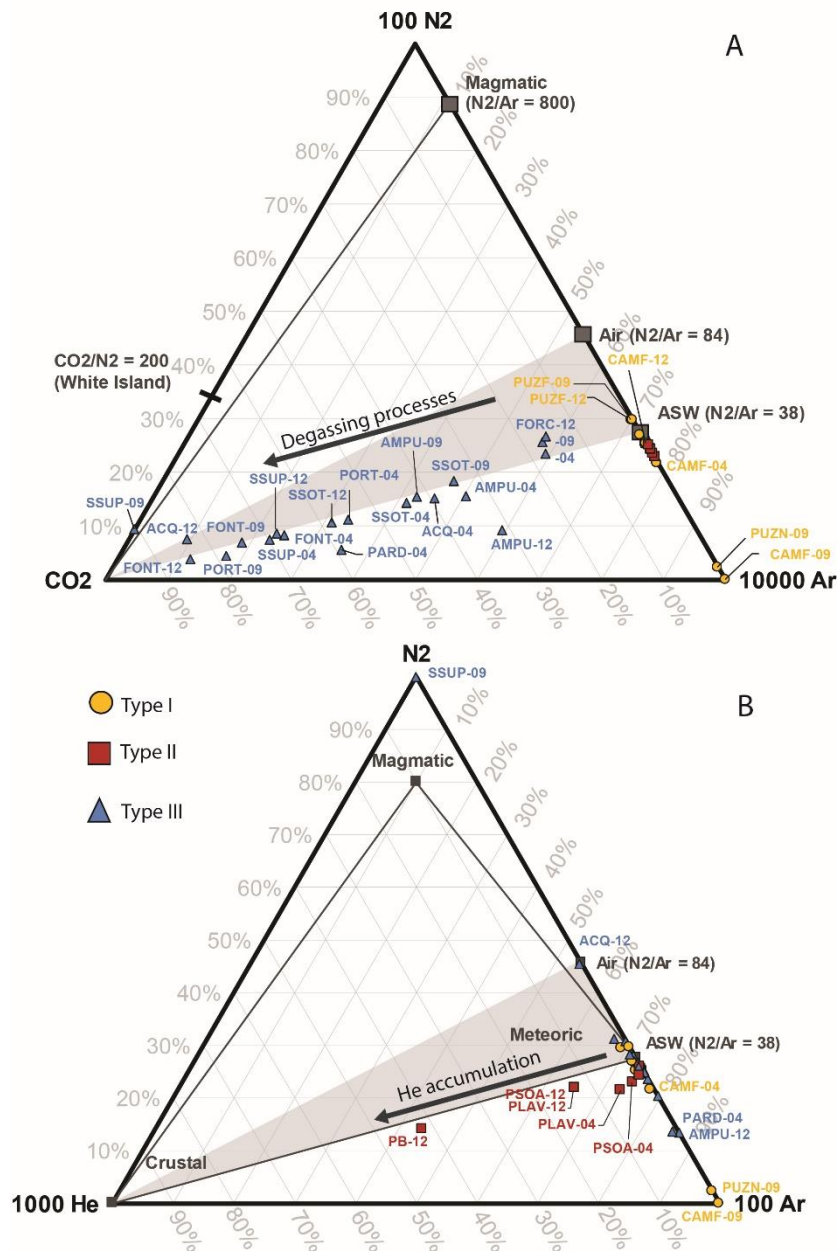


Figure 4: Ternary diagrams displaying dissolved gases content in thermo-mineral after Giggenbach et al. (1983). All springs are displayed by code name then by the number of the month sampling. The ternary diagram (A) displays N₂-CO₂-Ar to illustrate the relative CO₂ contribution of magmatic, meteoric and volcanic sources of gases in Corsican thermo-mineral springs discharges. Meteoric component is limited by the air ratio (N₂/Ar=84) and the air saturated water (ASW) ratio (N₂/Ar=38), the volcanic by (CO₂/N₂=200) and confirming the predominantly meteoric origin of these compounds. The lines between CO₂ apex, ASW and Air points indicate the effect of shallow contamination on dissolved gases. (*) Sampling air contamination The ternary diagram (B) displays N₂-He-Ar to illustrate the relative contribution from magmatic, meteoric or crustal sources of gases in Corsican thermo-mineral springs discharges. Meteoric component is limited by the air ratio (N₂/Ar=84) and the air saturated water (ASW) ratio (N₂/Ar=38) and confirming the predominantly meteoric origin of these compounds. (*) Sampling air contamination.

Both figures (Fig 4.A and 4.B) highlights that all thermo-mineral groundwaters encountered have a N₂/Ar ratio ranging between air and air saturated water (ASW)

ratios. This ratio suggests that the N₂ component comes from trapped air, due to atmospheric gases solubilised during rain infiltration (Fig. 4.B) (Powell and Cumming, 2010; Minissale, 2004; Rojey, 1997; Giggenbach *et al.*, 1983). The relative higher content in Argon suggests the influence of radiogenic decay during long flow paths or could be produced by bacterial consumption of oxygen in organic-rich environment (Rojey, 1997). As observed on neighboring Sardinia island, N₂-rich waters are aligned along the ASW - Crust axis suggesting a general increase in crustal He produced by radioactive decay (Fig 4.B) mostly observable during the winter period (Amaral *et al.*, 2017; Minissale, 2004; Minissale *et al.*, 1999; Paternoster *et al.*, 2017). Indeed, He is a radiogenic gas, produced from the radioactive decay of U and Th present in weathered rocks from Earth's crust. Low in the atmosphere, He is widely used as a tracker of the volcanic activity, translating gases deep origin from mantle or crust degassing (Amaral *et al.*, 2017). Therefore, according to Hiscock (2009) its accumulation in groundwater could also be due to long interaction time in U-Th- rich rocks. N₂, associated to the Helium (He) amount provides unequivocal evidence for deep non-atmospheric gas contribution to these groundwater samples and a long residence time (Angelone *et al.*, 2005; Hiscock, 2009; Minissale, 2004; Zippa *et al.*, 2019).

4.3. Reactional processes

4.3.1. Processes identification

Principal component analysis (PCA) was performed from in-situ physico-chemical parameters (T, pH, Eh, O₂, HCO₃) combined with gaseous abundance in April 2018, to confirm the different processes occurring (Fig. 5, Table 1). The first two components explain 50.35% of the total variance of the population. The component F1 is negatively correlated to high CO₂ content, showing the CO₂ degassing (Type III) and positively correlated with N₂, Ar and Ne characterising a crustal influence by a deep up flow (Type I and Type II) (Mikhail and Sverjensky, 2014). This last observation highlights the occurrence of deep influence also on springs from the sedimentary plain (Type I). The component F2 is positively correlated to O₂ content, highlighting mixing with surface waters concerning mainly one Type III springs (AMPU). The component F3 is positively correlated to H₂S and CH₄-content and negatively to He and Temperature, this axis differentiates Biotic processes observed on Type I from water with long residence times (Type II)(Dupuy *et al.*, 2021).

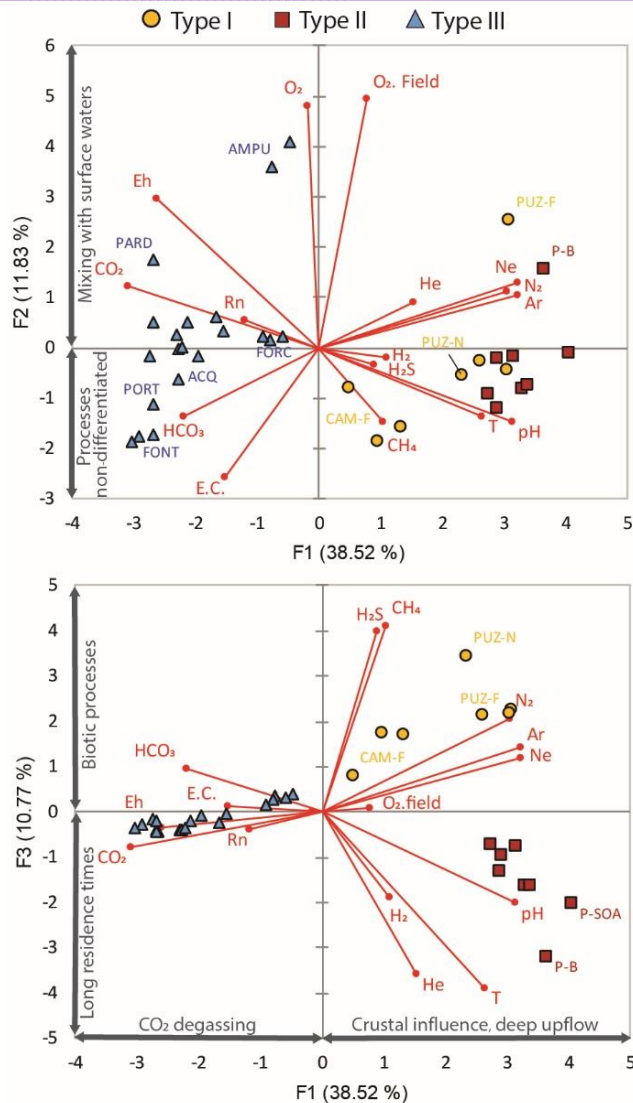


Figure 5: Principal Component Analysis (PCA) allows discriminating processes and flow involved in water springs composition.

4.3.2. Biogenic gas evidence

The recharge conditions determination allows determining an excess air contribution (EA). This value transcribes the difference between groundwater gases concentration observed and modelled concentration (Table 3). A positive EA reflects a gas supply within the aquifer while a negative value means the involvement of degassing processes, which can be associated to dilution processes (mixing or pressure variation due to the tectonic structure). Excess air determined on CO₂-free sources only, Type I and Type II, shows values ranging between $-6.24 \cdot 10^{-3}$ (CAM-F) and $1.28 \cdot 10^{-3}$ (PUZ-F). All spring shows negative EA suggesting the involvement of dilution processes, except for PUZ-F (Type II), which shows a positive value during all the sampling period. As suggest in the literature the combination of CH₄ with high amount of H₂S in groundwater suggest the involve of biotic processes (Tassi *et al.*, 2020; Lavrushin *et al.*, 2018; Etiope, 2017; Gilhooly *et al.*, 2014; Dupalová *et al.*, 2012; Machel,

2001). Associated to the $^{34}\text{S-SO}_4$ and $^{34}\text{S-H}_2\text{S}$ values measured on the same mineral groundwater in Dupuy *et al.* (2021), these EA values confirm that those biotic processes are responsible for the increase of gases content in the aquifer, due to the biological degradation of organic matter. Indeed, this spring is emerging on Miocene sediments known for containing thick organic matter rich marls (Aghione deposits of miocene).

However, none positive EA values are found for the other Type I groundwaters (CAM-F & PUZ-N) also emerging from Miocene sediments. This lack of EA is correlated to ^{34}S values measured which also doesn't highlight a significant biotic activity. EA seems to be therefore a good tracer of high biotic processes, showing equivalent results to ^{34}S analyses.

4.3.3. Groundwater equilibration

Dissolved gas prevalence in groundwater is linked to physico-chemical parameters and element equilibration state, a pH-Eh diagram (Fig. 6, Table 2) was used to characterize reservoirs conditions affecting the gas content. Considering a stable pH value, the evolution of Eh ranging from -238 to 401 mV, represents the water equilibrium state and allows identifying equilibration with gas prevalence. All springs flow under confined reducing conditions. The CO_2 and N_2 -rich springs (Type II and III) plot in the prevalence state of their majoritary gases. The Type I waters are not displayed in the CH_4 prevalence area and seems to be more oxidised than expected. Moreover, the CH_4 prevalence is close to the NH_4^+ predominance (Fig. 6). In order to define the origin of the high CH_4 content that is not only linked to intense biotic processes, the NH_4^+ content was used as a witness of the water flowing through very reducing conditions. The NH_4^+ values for Type I spring, ranged from 0.01 (PUZ-N) to 2.17 mg/L (CAM-F) and for Type III ranged from 0.09 (MOIT) to 1.56 mg/L (FONT). Indeed, NH_4^+ is released from the degradation of organic nitrogen under reductive condition and highlight the influence of abiotic processes on Type I and some springs of Type II. Those conditions associated to CH_4 , CO_2 and H_2S content occurrence are able to explain the secondary production of CH_4 from CO_2 , known as abiotic processes (Fig. 7) (Tassi *et al.*, 2020; Marques *et al.*, 2018; Minissale *et al.*, 2000; Paull *et al.*, 2000). These binary diagrams highlight the gaseous variation involved by the biotic activity (Chelnokov *et al.*, 2018; Jenden *et al.*, 2015). Then, the re-equilibration of water during the up-flow under oxidative condition explains the Eh value observed at the discharge.

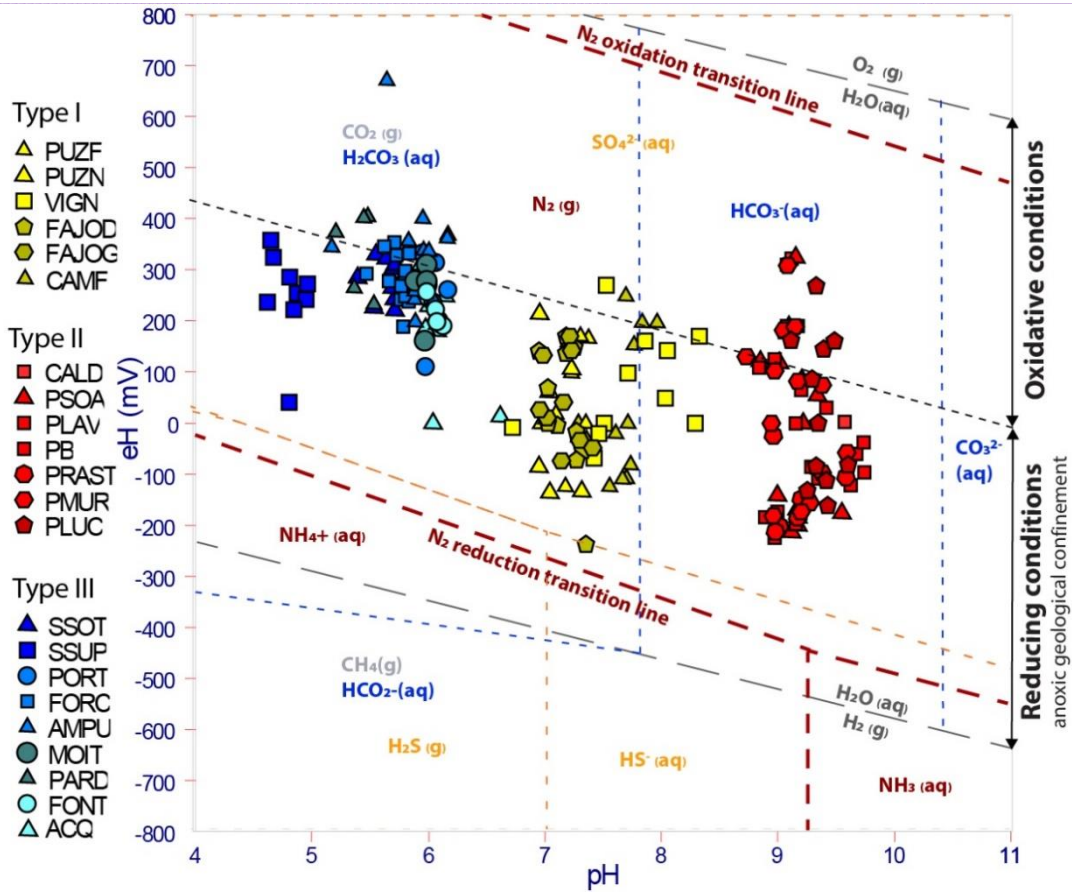


Figure 6: Pourbaix diagram explaining predominance of CO₂, N₂ and CH₄ gases. Eh vs. pH values of thermomineral springs studied were plotted to determinate water influenced by reductive conditions.

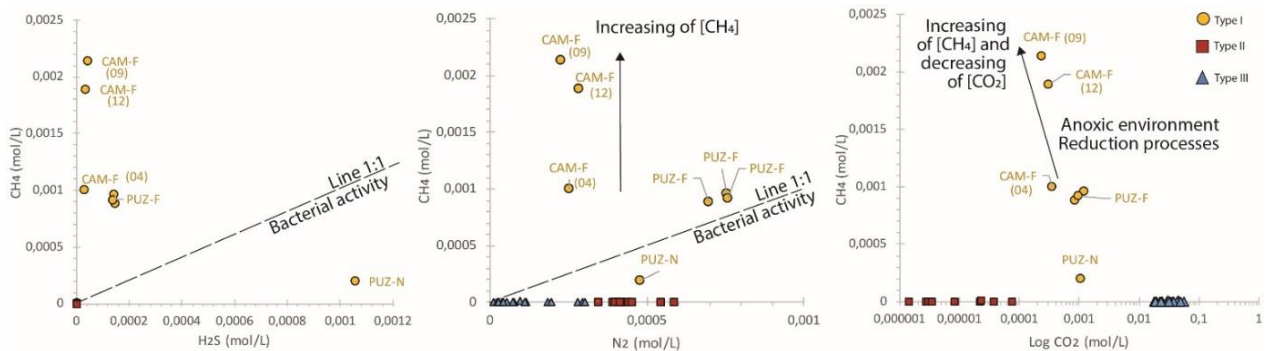


Figure 7: Binary diagram of CH₄, H₂S and CO₂ abundance observed in waters. Bacterial evidence with line 1:1 due to bacterial activity (chelnokov 2018)

4.4. Flowpath

4.4.1 From degassing to local flow information

As observed with the negative EA (Table 3), degassing processes are important in these thermo-mineral groundwaters. This process could occur due to dilution, mixing or due to the tectonic structure conditions responsible for pressure variation triggering the gas release near the surface in function of their solubility. To discriminate among them, CFC and SF₆ anthropogenic gases analyses were performed (Table 4). For each sample, concentration measured can be relatively classified from the highest to the

lowest as follow $[CFC_{-11}] > [CFC_{-12}] > [CFC_{-113}] > [SF_6]$. Surprisingly, the amount of anthropogenic gases is not consistent. According to Beyerle *et al.* (1999), these anthropic gases, in accordance with their solubility, are responsive to Excess Air formation. Thus, degassing processes influence the anthropic gaseous content in groundwater. However, the simple amount of these gases in groundwater, confirmed by their 3H content (Table 3) highlight mixing processes with modern water.

Indeed, tritium measured in groundwater ranges from 0 (P-X) to 2.3 UT (PARD), knowing that 3H values in Corsican precipitation water is about 8 TU (Juhlke *et al.*, 2020) it can be concluded that Type I are old water dilute by modern surface waters or shallow groundwaters (characterize by the presence of anthropogenic gases, negative EA and with noticeable 3H amount). By comparison, the negative AE combine with a groundwater deprived of 3H characterise the Type II as composed by only old groundwater. While the Type III groundwater shows a widest diversity of flow paths. Indeed, in this category (CO_2 -rich springs) some springs are mainly composed by old waters while many other springs are resulting from mixing processes between old water diluted with water actual fraction (Table 3) containing anthropogenic gases and 3H amount.

Table 4: CFC and SF_6 concentration measured in water in pmol/L

SPRINGS CODE	SF_6	CFC-12	CFC-11	CFC-113
	pmol/L			
FORC	8.39E-04	1.23E-01	1.3396	0.00E+00
S-SOT	1.65E-03	6.78E-01	3.2196	5.88E-02
P-B	0.00E+00	3.14E-01	4.5372	0.00E+00
P-LAV	5.83E-04	1.11E-01	2.4515	2.08E-02
PUZ-F	0.00E+00	8.01E-02	2.2656	8.68E-02
CAM-F	2.81E-04	1.95E-01	4.4684	5.20E-02
FONT	2.64E-03	8.03E-02	2.1068	2.26E-02

4.4.2 Influence of regional flow

Nobles gases occurring in groundwater translates recharge conditions history. It is usually admitted that higher is the concentration of noble gases in the water, colder is the recharge temperatures observed (Hiscock, 2009; Kipfer *et al.*, 2002). The Ar and N_2 concentration are displayed on figure 8. Carbogaseous waters (Type III) show the lowest amount of noble gas, due to their intensive degassing. The figure highlights that CH_4 –rich waters (Type I) springing out from the sedimentary plain, and showing a higher or equivalent amount of noble gas than thermal springs (Type II). However, this observation is different than recharge altitude estimates made from $^2H/^{18}O$ data (Table 2). Indeed, these values show a differentiated recharge altitude ranging from

764 to 900 m asl for Type II and from 78 to 290 m asl for Type I. This suggests that, even if most groundwater flow in the sedimentary plain comes from a local recharge, some springs from plain (Type I) can also be supplied by a deeper up flow.

Helium is a highly volatile radiogenic gas, its accumulation in groundwater is usually proportional to residence time at the contact with source-rocks. The simple presence of He is significant (analytical threshold $\approx 10^{-9}$), of an excess by accumulation along the flow line and indicates very long circulatory processes. All (non-carbogaseous) springs show an excess of He. The largest excess (from 10^{-5} and 10^{-6}) are observed for Type III however, the simple amount of He excess in the sedimentary plain springs (Type I) confirms their supply by the deep flow, having a long residence time.

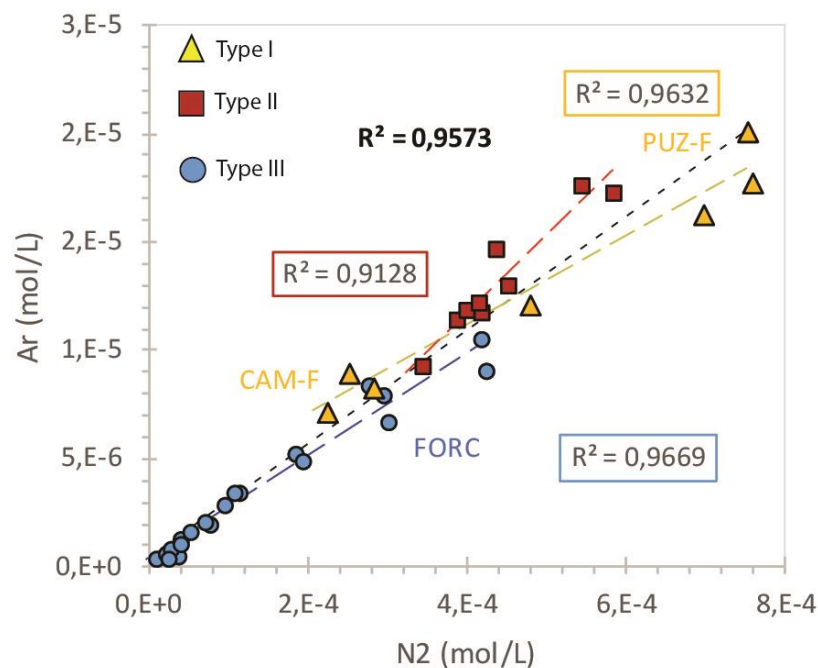


Figure 8: Binary diagram of N_2 and Ar amount in mol/L in thermo-mineral waters. Regression line are displayed by color according to each type: CO_2 , N_2 or CH_4 rich water.

In the end from the different amount of information obtain by this innovative tools combination, gas amount (Fig. 9.A) was displayed for the most important springs and placed on a regional hydrogeological conceptual model (Fig. 9.B). It shows that, meteoric water infiltrated at high altitude (>800 m asl) leach into granitic rocks through major faults and deep fracture. Water is warmed by the natural geothermal gradient until the shallower part of the crust where water is enriched with high amount of N_2 , He and low amount of CO_2 . The local geostructure allow to releases dissolved gases near the surface (Type II). However, this study reveals that this latter type (N_2 -rich) supply by depth all other thermo-mineral groundwaters emerging in sedimentary plain. Indeed, depending on waters and rocks encountered along gaseous up flow, this regional gaseous signature is modified by abiotic and biotic processes. During the

flowpath through metamorphic rocks encounter, the deep gaseous flux is mixed with carbonated waters issue from local recharge. The water circulation through this rocks, circulation allows the mobilisation of thermogenic CO₂ spring out from metamorphosed schists (Type III). This high amount of CO₂ increase degassing of low soluble gases as noble gaz originating from the regional gaseous flux.

This carbogaseous water springs out also at the south of the plain at the interface of geological units, whereas the metamorphosed rocks are overlapping by an impermeable geological layer of Eocene flyschs. Supplying the sedimentary plain at depth, N₂ and CO₂ gases are modified along their pathway through deep anoxic and very reducing condition. This abiotic process is responsible for the N₂ reduction into NH₄⁺ and CO₂ into CH₄ increasing NH₄⁺ and CH₄ content in water. Then, still supply by a local recharge, the water flows in contact with the organic material contained in Miocene sediments. Biotic processes modify sulfate isotopic and geochemical composition of those waters and also increase H₂S amount in surfaced waters (Type I) (Fig. 9.A and 9.B).

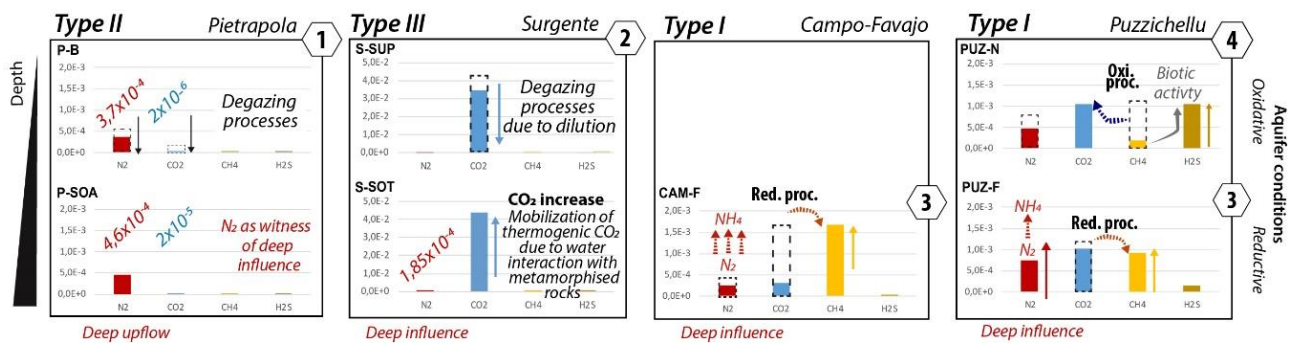


Figure 9. A: Display major gas amount according to each type, allowing to discriminate processes involved on each springs.

Thanks to this innovative combination of tools, this paper highlight the occurrence of a regional gaseous supply observed in all thermo-mineral waters of the island. The geological structure complexity of the island is responsible for wide variety processes occurring on gaseous and water composition and explain the high diversity of thermo-mineral water observed (Fig. 9.B). The complexity of processes accumulating along the regional path, suggest the involvement of gaseous and water mixing processes between the different compartments. The combination of regional and local flows, due to the deep influence, the interaction with local matrix and the mixing with phreatic waters leading to the necessary to quantify mixing proportions to ensure the sustainability of the island's thermo-mineral springs.

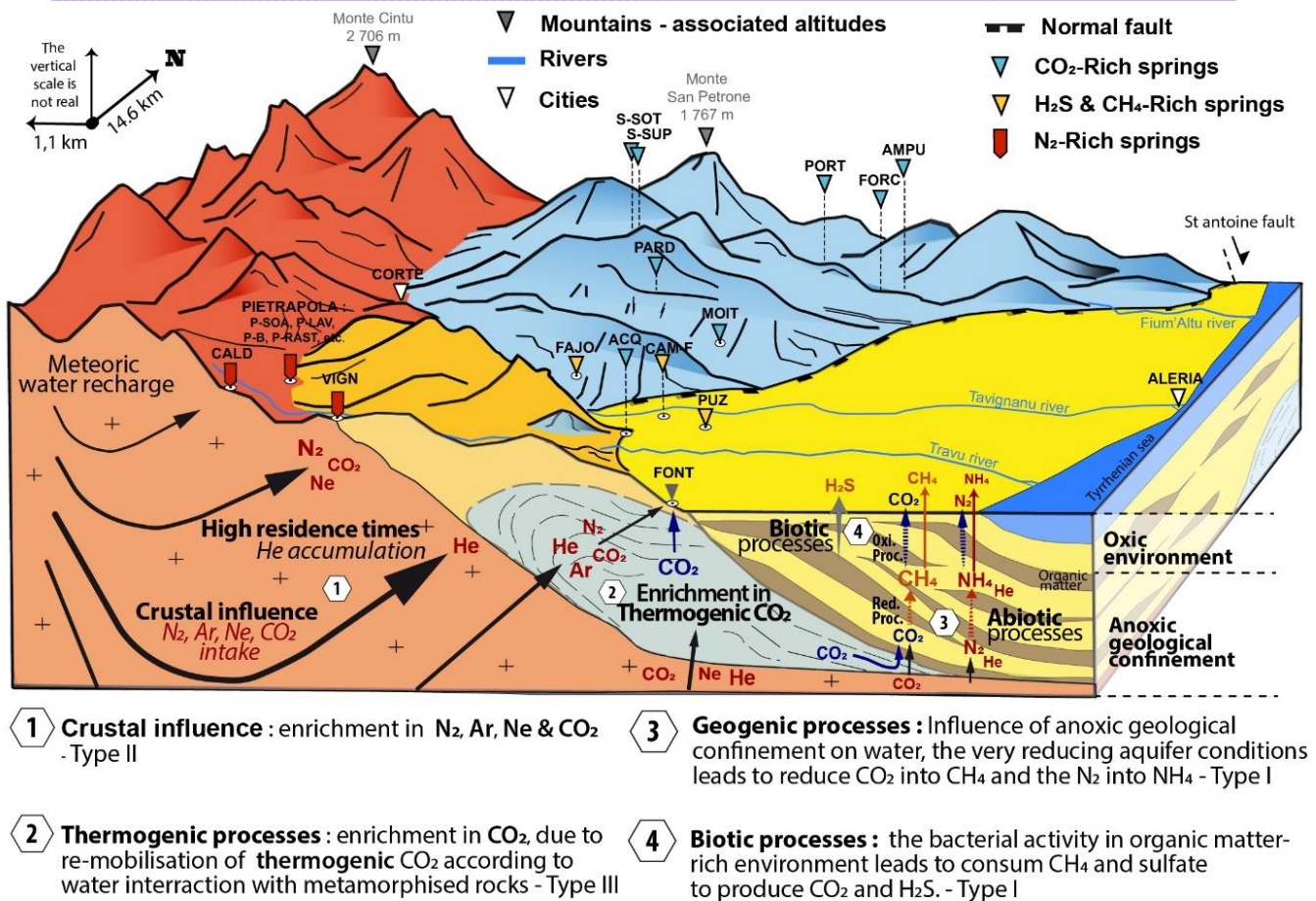


Figure 9. B: Hydrogeological conceptual model of thermo-mineral waters from the eastern part of Corsica. Established from gaseous composition in order to discriminating flow and processes involved along the regional continuous flow path from mountains to plain.

5. Conclusion

The combined use of geochemical, isotopic and gaseous tracers has improved the conceptual model of Corsican thermo-mineral waters. This paper has thus highlighted the complexity of the processes, between the different compartments (deep, local rock-matrix and phreatic influence) leading to the great geochemical diversity of the island's thermo-mineral springs. This paper has demonstrated the interest of combining the monitoring of dissolved gases with geochemical and isotopic tracers. Indeed, dissolved gases are integrating tracers of the interface environments encountered during water flow. They provide information on both, processes occurring and flow patterns involved along the flow path at the local and regional scales of deep hydro-thermal systems. However, quantifying mixing flows at the origin of the typicality of springs will be able to sustain these natural resources in a context subject to raising anthropogenic and/or climatic pressure for the coming decades.

ACKNOWLEDGEMENT

This research action is financially supported by the “Collectività di Corsica” through the Ph.D. grant of Margaux Dupuy and also through the GERHYCO interdisciplinary project dedicated to water management, ecology and hydro-ecosystem services in insular context.

REFERENCES

- Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., Beyerle, U., Kipfer, R., 1999. Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. *Water Resources Research* 35, 2779–2792. <https://doi.org/10.1029/1999WR900130>
- Agnew, R.J., Halihan, T., 2018. Why Springs Bubble: A Framework for Gas Discharge in Groundwater. *Groundwater* 0. <https://doi.org/10.1111/gwat.12789>
- Amaral, H.I.F., Midões, C., Kipfer, R., 2017. Helium evidences for mantle degassing in the groundwater of Madeira Island – Portugal. *Applied Geochemistry* 81, 98–108. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.03.019>
- Amaudric, D.C.S., 1973. Les relations entre Schistes lustres et Flyschs autochtones dans le Sud de la Corse alpine. *Geologie Alpine* 49, 5–12.
- Angelone, M., Gasparini, C., Guerra, M., Lombardi, S., Pizzino, L., Quattrocchi, F., Sacchi, E., Zuppi, G.M., 2005. Fluid geochemistry of the Sardinian Rift-Campidano Graben (Sardinia, Italy): fault segmentation, seismic quiescence of geochemically “active” faults, and new constraints for selection of CO₂ storage sites. *Applied Geochemistry* 20, 317–340. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.08.008>
- Aquilina, Luc, and Jean-Raynald De Dreuzy. 2011. ‘Relationship of Present Saline Fluid with Paleomigration of Basinal Brines at the Basement/Sediment Interface (Southeast Basin – France)’. *Applied Geochemistry* 26 (12): 1933–45. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.06.022>.
- Barros, R., Defourny, A., Collignon, A., Jobe, P., Dassargues, A., Piessens, K., Welkenhuysen, K., 2020. A review of the geology and origin of CO₂ in mineral water springs in east Belgium. *Geol. Belg.* <https://doi.org/10.20341/gb.2020.023>
- Benavente, O., Tassi, F., Reich, M., Aguilera, F., Capecciacci, F., Gutiérrez, F., Vaselli, O., Rizzo, A., 2016. Chemical and isotopic features of cold and thermal fluids discharged in the Southern Volcanic Zone between 32.5°S and 36°S: Insights into the physical and chemical processes controlling fluid geochemistry in geothermal systems of Central Chile. *Chemical Geology* 420, 97–113. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.11.010>
- Berndt, M.E., Allen, D.E., Seyfried Jr, W.E., 1996. Reduction of CO₂ during serpentinization of olivine at 300 C and 500 bar. *Geology* 24, 351–354.
- Berthier, F., Demange, J., Desplan, A., 1980. Etude préliminaire des ressources géothermiques de la Corse (Rapport final No. 80SGN784GTH). BRGM.
- Beyerle, U., Aeschbach-Hertig, W., Hofer, M., Imboden, D.M., Baur, H., Kipfer, R., 1999. Infiltration of river water to a shallow aquifer investigated with 3H/3He, noble gases and CFCs. *Journal of Hydrology* 220, 169–185.
- Bräuer, K., Kämpf, H., Niedermann, S., Wetzell, H.-U., 2017. Regional distribution pattern of carbon and helium isotopes from different volcanic fields in the French Massif Central: Evidence for active mantle degassing and water transport. *Chemical Geology, Progress in the Application of Gas Geochemistry to Geothermal, Tectonic and Magmatic Studies* 469, 4–18. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2017.04.004>
- Bruno, C., Dupré, G., Giorgetti, G., Giorgetti, J.P., Alesandri, J., 2001. Chi tempu face?: météorologie, climat et microclimats de la Corse., CRDP de Corse.
- Caballero, Y., Lachassagne, P., Ladouche, B., 2006. Contribution à l'évaluation de la ressource en eau des aquifères de socle des roches granitiques de Corse (Rapport final No. BRGM/RP-54541-FR).
- Caritg, S., 2009a. Carte géologique harmonisée du département de la Corse du sud : Notice explicative (Rapport final No. brgm/rp-57749-FR). BRGM.
- Caritg, S., 2009b. Carte géologique harmonisée du département de la haute-Corse : Notice explicative (Rapport final No. BRGM/RP-57748-FR). BRGM.
- Chelnokov, G.A., Bragin, I.V., Kharitonova, N.A., 2018. Geochemistry of mineral waters and associated gases of the Sakhalin Island (Far East of Russia). *Journal of Hydrology* 559, 942–953. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.02.049>
- Chiodini, G., Cardellini, C., Caliro, S., Avino, R., Donnini, M., Granieri, D., Morgantini, N., Sorrenti, D., Frondini, F., 2020. The hydrothermal system of Bagni San Filippo (Italy): fluids circulation and CO₂ degassing. *Italian Journal of Geosciences* 139, 383–397. <https://doi.org/10.3301/IJG.2020.12>
- Craw, D., Upton, P., Horton, T., Williams, J., 2013. Migration of hydrothermal systems in an evolving collisional orogen, New Zealand. *Miner Deposita* 48, 233–248. <https://doi.org/10.1007/s00126-012-0421-8>

- Dewandel, B., Lachassagne, P., Zaidi, F.K., Chandra, S., 2011. A conceptual hydrodynamic model of a geological discontinuity in hard rock aquifers: Example of a quartz reef in granitic terrain in South India. *Journal of Hydrology* 405, 474–487. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.05.050>
- Di Rosa, M., De Giorgi, A., Marroni, M., Vidal, O., 2017. Syn-convergence exhumation of continental crust: evidence from structural and metamorphic analysis of the Monte Cecu area, Alpine Corsica (Northern Corsica, France). *Geological Journal* 52, 919–937.
- Dominici, R., Iundt, F., Juncy, G., Mickaelly, B., 1986. Prospection des anomalies gazeuses liées à l'hydrothermalisme de Puzichellu - commune d'Aghione (Haute Corse) (No. 86SGN002CSC), BRGM. Bastia.
- Dupalová, T., Sracek, O., Vencelides, Z., Žák, K., 2012. The origin of thermal waters in the northeastern part of the Eger Rift, Czech Republic. *Applied geochemistry* 27, 689–702.
- Dupuy, M., Garel, E., Huneau, F., Santoni, S., Di Rosa, M., Mattei, A., 2021. Geochemical and isotope characterisation of thermo-mineral springs of Corsica Island: from geological complexity to groundwater singularity. *Water* 13, 2413. <https://doi.org/10.3390/w13172413>.
- Etiopé, G., 2017. Abiotic Methane in Continental Serpentinization Sites: An Overview. *Procedia Earth and Planetary Science*, 15th Water-Rock Interaction International Symposium, WRI-15 17, 9–12. <https://doi.org/10.1016/j.proeps.2016.12.006>
- Faramawy, S., Zaki, T., Sakr, A.A.-E., 2016. Natural gas origin, composition, and processing: A review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 34, 34–54. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2016.06.030>
- Genevier, M., Mardhel, V., Frissant, N., 2011. Actualisation de la synthèse hydrogéologique de la région Corse (Rapport final No. BRGM/RP-59924-FR). BRGM.
- Giggenbach, W.F., 1991. Chemical techniques in geothermal exploration. Application of geochemistry in geothermal reservoir development 119–144.
- Giggenbach, W.F., Gonfiantini, R., Jangi, B.L., Truesdell, A.H., 1983. Isotopic and chemical composition of parbati valley geothermal discharges, North-West Himalaya, India. *Geothermics* 12, 199–222. [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(83\)90030-5](https://doi.org/10.1016/0375-6505(83)90030-5)
- Gilhooly, W.P., Fike, D.A., Druschel, G.K., Kafantaris, F.-C.A., Price, R.E., Amend, J.P., 2014. Sulfur and oxygen isotope insights into sulfur cycling in shallow-sea hydrothermal vents, Milos, Greece. *Geochem Trans* 15, 12. <https://doi.org/10.1186/s12932-014-0012-y>
- Grasby, S.E., Hutcheon, I., Krouse, H.R., 2000. The influence of water–rock interaction on the chemistry of thermal springs in western Canada. *Applied Geochemistry* 15, 439–454. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(99\)00066-9](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00066-9)
- Gueydan, F., Brun, J.-P., Phillippon, M., Noury, M., 2017. Sequential extension as a record of Corsica Rotation during Apennines slab roll-back. *Tectonophysics, Evolution of fore-arc and back-arc sedimentary basins with focus on the Japan subduction system and its analogues* 710–711, 149–161. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2016.12.028>
- Hiscock, K.M., 2009. *Hydrogeology: principles and practice*. John Wiley & Sons.
- Huneau, F., Garel, E., Santoni, S., Jaunat, J., Celle-Jeanton, H., 2015. A new network for isotopes in precipitation of Corsica (France). Presented at the International Symposium on Isotope Hydrology, Revisiting Foundations and Exploring Frontiers. IAEA, Vienna, Austria.
- Jenden, P.D., Titley, P.A., Worden, R.H., 2015. Enrichment of nitrogen and ¹³C of methane in natural gases from the Khuff Formation, Saudi Arabia, caused by thermochemical sulfate reduction. *Organic Geochemistry* 82, 54–68.
- Juhlke, T.R., Sültenfuß, J., Trachte, K., Huneau, F., Garel, E., Santoni, S., Barth, J.A., Geldern, R. van, 2020. Tritium as a hydrological tracer in Mediterranean precipitation events. *Atmospheric Chemistry and Physics* 20, 3555–3568.
- Kipfer, R., Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., Stute, M., 2002. Noble gases in lakes and ground waters. *Reviews in mineralogy and geochemistry* 47, 615–700.
- Lachassagne, P., 2011. The fracture permeability of Hard Rock Aquifers is due neither to tectonics, nor to unloading, but to weathering processes. *Terra Nova* 145–161. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.2011.00998.x>
- Lavrushin, V.Y., Israfilov, Y.G., Polyak, B.G., Pokrovsky, B.G., Bujakaite, M.I., Kamensky, I.L., 2018. Conditions of the formation of thermomineral waters in the Talysh fold zone of the Lesser Caucasus (Azerbaijan) based on isotope-geochemical data (³He/⁴He, δ¹³C co₂, δ¹³Cch₄, δ¹⁵N-N₂, ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, δD-H₂O, and δ¹⁸O-H₂O). *Lithology and Mineral Resources* 53, 53–75. <https://doi.org/10.1134/S0024490217060050>
- Loÿe-Pilot, M.-D., Durand-Delga, M., Feinberg, H., Gourinard, Y., Magné, J., 2004. Les formations burdigaliennes de Corse orientale dans leur cadre géodynamique. *Comptes Rendus Geoscience* 336, 919–930. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2004.02.011>
- Machel, H.G., 2001. Bacterial and thermochemical sulfate reduction in diagenetic settings: old and new insights. *Sedimentary Geology* 33.
- Malvoisin, B., Chopin, C., Brunet, F., Galvez, M.E., 2012. Low-temperature Wollastonite Formed by Carbonate Reduction: a Marker of Serpentinite Redox Conditions. *Journal of Petrology* 53, 159–176.

- <https://doi.org/10.1093/petrology/egr060>
- Marques, J.M., Carreira, P.M.M., Aires-Barros, L., Graça, R.C., 2000. Nature and role of CO₂ in some hot and cold HCO₃⁻/Na/CO₂-rich Portuguese mineral waters: a review and reinterpretation. *Environmental Geology* 40, 53–63. <https://doi.org/10.1007/s002540000151>
- Marques, J.M., Eggenkamp, H.G.M., Carreira, P.M., Antunes da Silva, M., 2020. Origin and evolution of Cl in CO₂-rich thermal and mineral waters from northern Portugal. *Applied Geochemistry* 116, 104569. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104569>
- Marques, J.M., Etiópe, G., Neves, M.O., Carreira, P.M., Rocha, C., Vance, S.D., Christensen, L., Miller, A.Z., Suzuki, S., 2018. Linking serpentinization, hyperalkaline mineral waters and abiotic methane production in continental peridotites: an integrated hydrogeological-bio-geochemical model from the Cabeço de Vide CH₄-rich aquifer (Portugal). *Applied Geochemistry* 96, 287–301. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2018.07.011>
- Martín-Loeches, M., Pavón-García, J., Molina-Navarro, E., Martínez-Santos, P., Almeida, C., Reyes-López, J., Cienfuegos-Hevia, I., Sastre-Merlín, A., 2020. Hydrogeochemistry of granitic mountain zones and the influence of adjacent sedimentary basins at their tectonic borders: the case of the Spanish Central System batholith. *Hydrogeol J.* <https://doi.org/10.1007/s10040-020-02202-1>
- Mattei, A., Huneau, F., Garel, E., Santoni, S., Vystavna, Y., 2021. Evaporation in Mediterranean conditions: estimations based on isotopic approaches at the watershed scale. *Hydrological Processes* n/a. <https://doi.org/10.1002/hyp.14085>
- Michard, G., 1990. Behaviour of major elements and some trace elements (Li, Rb, Cs, Sr, Fe, Mn, W, F) in deep hot waters from granitic areas. *Chemical Geology* 89, 117–134.
- Mikhail, S., Sverjensky, D.A., 2014. Nitrogen speciation in upper mantle fluids and the origin of Earth's nitrogen-rich atmosphere. *Nature Geoscience* 7, 816–819. <https://doi.org/10.1038/ngeo2271>
- Minissale, A., 2004. Origin, transport and discharge of CO₂ in central Italy. *Earth-Science Reviews* 66, 89–141. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2003.09.001>
- Minissale, A., Donato, A., Procesi, M., Pizzino, L., Giammanco, S., 2019. Systematic review of geochemical data from thermal springs, gas vents and fumaroles of Southern Italy for geothermal favourability mapping. *Earth-Science Reviews* 188, 514–535. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2018.09.008>
- Minissale, A., Magro, G., Martinelli, G., Vaselli, O., Tassi, G.F., 2000. Fluid geochemical transect in the Northern Apennines (central-northern Italy): fluid genesis and migration and tectonic implications. *Tectonophysics* 319, 199–222. [https://doi.org/10.1016/S0040-1951\(00\)00031-7](https://doi.org/10.1016/S0040-1951(00)00031-7)
- Minissale, A., Magro, G., Tassi, F., Frau, F., Vaselli, O., 1999. The origin of natural gas emissions from Sardinia island, Italy. *Geochemical journal* 33, 1–12.
- Moritz, A., Hélie, J.-F., Pinti, D.L., Larocque, M., Barnetche, D., Retailleau, S., Lefebvre, R., Gélinas, Y., 2015. Methane Baseline Concentrations and Sources in Shallow Aquifers from the Shale Gas-Prone Region of the St. Lawrence Lowlands (Quebec, Canada). *Environ. Sci. Technol.* 49, 4765–4771. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00443>
- Mörner, N.-A., Etiópe, G., 2002. Carbon degassing from the lithosphere. *Global and Planetary Change* 33, 185–203.
- Paternoster, M., Oggiano, G., Sinisi, R., Caracausi, A., Mongelli, G., 2017. Geochemistry of two contrasting deep fluids in the Sardinia microplate (western Mediterranean): Relationships with tectonics and heat sources. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 336, 108–117. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.02.011>
- Paull, C., Lorenson, T., Borowski, W., Ussler, B., Olsen, K., Rodriguez, N., 2000. Isotopic composition of CH₄, CO₂ species, and sedimentary organic matter within samples from the Blake Ridge: Gas source implications. *Proceedings of the Ocean Drilling Program: Scientific Results* 164. <https://doi.org/10.2973/odp.proc.sr.164.207.2000>
- Penna, D., Stenni, B., Šanda, M., Wrede, S., Bogaard, T.A., Gobbi, A., Borga, M., Fischer, B.M.C., Bonazza, M., Chárová, Z., 2010. On the reproducibility and repeatability of laser absorption spectroscopy measurements for δ²H and δ¹⁸O isotopic analysis. *Hydrology and Earth System Sciences* 14, 1551–1566. <https://doi.org/10.5194/hess-14-1551-2010>
- Petrović, T., Zlokolica-Mandić, M., Veljković, N., Vidojević, D., 2010. Hydrogeological conditions for the forming and quality of mineral waters in Serbia. *Journal of Geochemical Exploration* 107, 373–381.
- Piccoli, F., Vitale Brovarone, A., Ague, J.J., 2018. Field and petrological study of metasomatism and high-pressure carbonation from lawsonite eclogite-facies terrains, Alpine Corsica. *Lithos* 304–307, 16–37. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.01.026>
- Powell, T., Cumming, W., 2010. Spreadsheets for geothermal water and gas geochemistry, in: *Proceedings*. pp. 1–3.
- Ravna, E.J.K., Andersen, T.B., Jolivet, L., Capitani, C.D., 2010. Cold subduction and the formation of lawsonite eclogite – constraints from prograde evolution of eclogitized pillow lava from Corsica. *Journal of Metamorphic Geology* 28, 381–395. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2010.00870.x>
- Rojey, A., 1997. Technological innovations in gas field operations; L'innovation technique dans l'exploitation des

- ressources gazières. *Gaz d'Aujourd'hui*.
- Rome, S., Giorgetti, J.-P., 2007. Corsican mountains and its climatic features [WWW Document]. URL <https://doi.org/10.4267/2042/14846>
- Rossi, P., Cocherie, A., Fanning, C.M., 2015. Evidence in Variscan Corsica of a brief and voluminous Late Carboniferous to Early Permian volcanic-plutonic event contemporaneous with a high-temperature/low-pressure metamorphic peak in the lower crust. *Bulletin de la Société Géologique de France* 186, 171–192.
- Ruzié, L., Aubaud, C., Moreira, M., Agrinier, P., Dessert, C., Gréau, C., Crispi, O., 2013. Carbon and helium isotopes in thermal springs of La Soufrière volcano (Guadeloupe, Lesser Antilles): implications for volcanological monitoring. *Chemical Geology* 359, 70–80.
- Serrano, O., Allanic, C., Magar, M., 2013. Synthèse géologique du bassin tertiaire de la Plaine orientale Corse - Liaison Terre-Mer entre San Nicolao et Solenzara (Rapport final No. BRGM/RP-62303-FR).
- Sherwood Lollar, B., Westgate, T.D., Ward, J.A., Slater, G.F., Lacrampe-Couloume, G., 2002. Abiogenic formation of alkanes in the Earth's crust as a minor source for global hydrocarbon reservoirs. *Nature* 416, 522–524. <https://doi.org/10.1038/416522a>
- Štrbački, J., Živanović, V., Čuk Đurović, M., Atanacković, N., Dragišić, V., 2020. Origin, diversity and geothermal potentiality of thermal and mineral waters in Vrnjačka Banja, Serbia. *Environ Earth Sci* 79, 309. <https://doi.org/10.1007/s12665-020-09050-y>
- Tassi, F., Feyzullayev, A.A., Bonini, M., Sani, F., Aliyev, C.S., Darrah, T.H., Vaselli, O., Baghirli, R.J., 2020. Mantle vs. crustal fluid sources in the gas discharges from Lesser Caucasus and Talysh Mountains (Azerbaijan) in relation to the regional geotectonic setting. *Applied Geochemistry* 118, 104643. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104643>
- Thiébaud, E., Dzikowski, M., Gasquet, D., Renac, C., 2010. Reconstruction of groundwater flows and chemical water evolution in an amagmatic hydrothermal system (La Léchère, French Alps). *Journal of Hydrology* 381, 189–202. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2009.11.041>
- Vitale Brovarone, A., Beyssac, O., Malavieille, J., Molli, G., Beltrando, M., Compagnoni, R., 2013. Stacking and metamorphism of continuous segments of subducted lithosphere in a high-pressure wedge: The example of Alpine Corsica (France). *Earth-Science Reviews* 116, 35–56. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2012.10.003>
- Whiticar, M.J., Faber, E., Schoell, M., 1986. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation—Isotope evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 693–709. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90346-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90346-7)
- Zippa, E., Plyusnin, A., Shvartsev, S., 2019. The chemical and isotopic compositions of thermal waters and gases in the Republic of Buryatia, Russia. *E3S Web Conf.* 98, 01055. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20199801055>

Chapitre 5 : Caractérisation des interactions eau-roche des sources thermo-minérales de Corse orientale

Le chapitre précédent a mis en évidence **3 provinces gazeuses** distinctes (CO₂, N₂ et CH₄) recoupant les **5 faciès hydrochimiques** préalablement établis (Ca-HCO₃, Ca-Na-HCO₃, Na-HCO₃, Ca-SO₄-HCO₃, Na-Cl). L'étude de la fraction gazeuse a démontré l'influence d'un **écoulement profond** au sein du socle granitique, dont la signature azotée (N₂) se retrouve aussi au niveau des sources minérales émergentes, en aval hydraulique, dans la plaine sédimentaire.

Ce flux qui a transité en profondeur possède une signature géochimique, isotopique et gazeuse initiale qui **évolue le long de la ligne d'écoulement** au contact des différents compartiments géologiques rencontrés jusqu'à l'émergence. Les principaux facteurs qui vont favoriser la modification des propriétés sont : les **processus géogéniques** (interaction eau roche modifiant la fraction minérale ou gazeuse, condition d'oxydoréduction des réservoirs), **biotiques** (modification de la composition géochimique, isotopique et gazeuse). Toutefois les processus **abiotiques** tels que les interactions eau-roches ou encore la rencontre avec des eaux souterraines moins profondes, n'ont pas pu être clairement identifiées.

Le chapitre 5 démontre donc l'intérêt de combiner les outils géochimiques et gazeux avec l'étude des isotopes du strontium (⁸⁷Sr/⁸⁶Sr) afin d'identifier les interactions eaux roches sur l'ensemble du parcours souterrain des eaux minérales. Ainsi, identifier les flux provenant des différents compartiments géologiques, leurs minéralisations propres et les mélanges à l'origine de la spécificité de ces eaux à l'émergence, doivent être identifiés pour fournir les connaissances nécessaires à la définition d'éléments d'arbitrages pertinents dans l'exploitation durable de ces ressources.

Ce chapitre présente donc le suivi des paramètres physico-chimiques permettant d'évaluer la stabilité de l'eau minérale, puis l'utilisation combinée du ³H et des NO₃ permettra de statuer sur l'influence potentielle d'eau superficielle. Les ratios isotopiques du strontium $\delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ contenus dans l'eau et dans la roche ont été comparés pour mettre en évidence l'origine de l'écoulement et la cinétique des interactions eau-roche. Un contraste régional dans l'altitude de recharge des eaux souterraines a permis à l'oxygène 18 d'être utile, combiné aux rapports $\delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, pour différencier les origines des eaux souterraines et appréhender les taux de mélange, révélant l'extension réelle du bassin versant et la disponibilité de la ressource. Les processus d'interactions eau-roche régissant la minéralisation des eaux souterraines dans la matrice locale ont été identifiés à l'aide de diagrammes opposant les éléments majeurs face à des éléments conservateurs (ex : Cl). Enfin, la quantification de ces flux est affinée pour établir des proportions de mélange inter aquifères afin d'évaluer la vulnérabilité de ces systèmes.

Ce chapitre, intégrant l'ensemble des sources de corse orientale, fait l'objet de l'article en préparation joint intitulé « *Strontium isotopes ($\delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) use to discriminate water-rocks interactions and mixing processes in complex thermo-mineral hydrosystems* ». Cet article est en cours de validation par les co-auteurs. Les principaux points développés dans cet article sont résumés ci-après.

5.1. Données de la littérature scientifique

L'isotope du strontium est largement utilisé en hydrogéologie pour caractériser les processus de minéralisation conditionnés par les interactions entre l'eau et la roche. Le strontium garde la signature isotopique des roches au travers desquelles elle circule. En fonction du type de roche magmatique rencontrée (Santoni *et al.*, 2016; Casanova *et al.*, 2001; Négrel *et al.*, 2001) ou sédimentaire (Kharaka et Hanor, 2003; Vinson, 2012; Musgrove, 2021), l'eau obtient des rapports $\delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ très différents. Comme indiqué par Santoni *et al.* (2016) et Négrel *et al.* (2001), la signature du strontium permet également de retrouver la source du Sr en cas de processus de mélange le long des voies d'écoulement (Armstrong *et al.*, 1998; Molinas-Porras *et al.*, 2020; Brenot *et al.*, 2015; Saeed *et al.*, 2021; Négrel *et al.*, 2012). Le couplage de la concentration en Sr avec le $\delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ est souvent utilisé pour étudier, la source lithologique du strontium, le degré d'échange eau-roche et les processus de mélange entre les masses d'eau souterraine (Négrel, 2004, 2007; Petelet-Giraud *et al.*, 2016; Kharaka et Hanor, 2003) indépendamment de leur composition gazeuse (Marques *et al.*, 2019).

L'isotope du Strontium à une très faible sensibilité au fractionnement induit par la température, la fraction gazeuse ou encore les processus biotiques. Ce fractionnement négligeable en fait un bon traceur hydrogéologique pour les eaux minérales et le rend parfaitement adapté à notre zone d'étude (Marques *et al.*, 2019).

En effet, le rapport isotopique $\delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et les ions strontium (Sr^{2+}) mesurés dans l'eau sont comparés aux mêmes rapports et concentrations mesurés dans les roches, ce qui permet d'identifier les chemins d'écoulements au sein des différents compartiments géologiques. La teneur en strontium dans l'eau dépend donc de la lithologie de l'aquifère, des niveaux d'altération des roches, du temps et de l'intensité des interactions eau-roche (Santoni *et al.*, 2016). Le rapport isotopique du strontium fournit également des informations sur l'origine et la proportion de mélange du fluide, la nature et l'intensité des processus d'interaction eau-roche qui sont liés aux processus d'altération de la roche (Millot et Négrel, 2007).

Par conséquent, cette étude a utilisé un suivi à long terme des données géochimiques (éléments majeurs et traces) et des isotopes stables de l'eau ($\delta^{18}\text{O}/^2\text{H}$) afin d'inclure les isotopes du strontium ($\delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) mesurés dans les eaux minérales de la Corse. Cette étude multi-paramètres permet d'identifier les mécanismes de mobilisation des solutés, le type de roche qui contrôle le signal géochimique et les processus de mélange se produisant le long des voies d'écoulement.

5.2. Résultats et interprétations

À partir des connaissances de l'hydrosystème acquises précédemment, la recharge des eaux, déterminée à partir des valeurs de deutérium (^2H), s'effectue sur une large gamme d'altitude (124 à 924 m) : une recharge allochtone et de haute altitude pour les sources émergentes des roches magmatiques, autochtones et de basses altitudes pour les sources de plaine, puis d'altitude intermédiaires pour les sources émergentes des schistes lustrés de Castagniccia. S'assurant ainsi de l'origine météorique de ces eaux, un diagramme de Piper comprenant l'ensemble des sources et leur composition gazeuse a été réalisé

Le suivi des sources thermales et minérales de Corse orientale sur un cycle hydrologique complet fait ressortir l'absence de réaction hydro-chimique homogène des sources, que ce soit à l'échelle du bassin versant hydrogéologique, des provinces géochimiques (5 faciès) ou gazeuses (3 types). Toutefois, trois types de réactions hydrodynamiques sont observées ; stables pour la grande majorité des sources, saisonnières et/ou événementielles (sous fort événement pluvieux). L'utilisation croisée de l'oxygène (^{18}O) et du tritium (^3H) souligne que quelques sources de Castagniccia et de la Plaine (PORT, S-SOT, S-SUP, AMPU, ACQ, FONT et PUZ-F) sont issues de mélanges entre de l'eau « moderne » et de l'eau « ancienne » au sein de la zone phréatique locale ou de la zone d'émergence. L'utilisation de ces outils atteste aussi que la structure physique des zones de recharge et des zones d'écoulement préférentiels conditionne la vulnérabilité des sources. Cela est d'autant plus marquant au sein des roches métamorphiques dont la forte schistosité multiplie les voies d'écoulement. Les zones d'écoulement préférentiels sont donc le lieu des processus abiotiques multiples tels que les interactions eau-roche mais aussi de mélanges entre le flux régional profond et les flux plus en surface, liés à la géologie locale d'émergence. Discriminer l'influence minéralogique locale (roches sédimentaires ou métamorphiques), de l'influence régionale (roches magmatiques) a été permise par l'utilisation de l'isotope du strontium. Un haut signal ($\delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) associé à une faible teneur en Sr et Ca confirme que ces sources circulent bien au contact de roches magmatiques altérées, qui représente notre signal régional profond.

A l'inverse, le faible signal associé à une forte teneur en Sr et en Ca est observé pour

les eaux circulant au sein des roches sédimentaires et métamorphiques. Comparé à la composition isotopique et ionique en strontium et en rubidium (Rb) des roches la composition de ces mêmes paramètres dans l'eau a permis de renseigner pour chacune de sources, les roches majoritairement percolées, leurs degrés d'altération ainsi que les processus de mélange qui impliquent des roches encaissantes différentes (VIGN, ACQ et FONT).

Les mélanges se classent en deux catégories, ceux issus de processus de dilution avec de l'eau de surface et ceux qui résultent de la mixtion entre des flux de compositions géochimiques différentes. Ainsi, le suivi géochimique et l'étude ponctuelle du Sr ont permis d'identifier les processus de minéralisation majoritaires et de mettre en évidence l'implication de différents compartiments dans la minéralisation de ces eaux. Les faciès géochimiques sont donc bien corrélés aux roches au sein desquelles elles circulent. Ces mélanges sont donc mis en évidence pour les faciès intermédiaires ACQ, PORT (Na-Ca-HCO₃), CAM-F (Na-HCO₃), VIGN et FONT (Na-Cl). Le chlorure de ces eaux provient pour les 3 premières sources des embruns apportés par l'infiltration des eaux météoriques tandis que les deux autres sources (FONT et VIGN) ont une minéralisation qui provient d'un mélange avec des eaux salines profondes résultant de la dissolution de résidus d'eau de mer interstitiels.

Les sources de CAM-F, ACQ, VIGN et PORT proviennent donc bien d'une circulation au sein de roches sédimentaires pour la première et au sein de roches métamorphiques pour les trois suivantes. Toutes sont également influencées par le flux régional profond circulant dans le socle hercynien.

Afin de discuter des proportions d'altérations du signal régional profond par le mélange avec des eaux moins profondes, la surveillance géochimique de la source de VIGN qui observe une réaction événementielle, qui montre le mélange entre de l'eau de ruissellement et l'eau de la source au niveau de l'émergence, a été utilisé à titre d'exemple pour quantifier mensuellement ces proportions de mélange entre les compartiments locaux et profonds.

5.3. Conclusion

Au sein d'un contexte géologique complexe et face à une grande diversité d'eaux minérales, combiner le suivi géochimique des sources avec l'utilisation des isotopes du Strontium s'est révélé être utile pour discriminer les processus abiotiques et les chemins d'écoulement impliqués dans la minéralisation des eaux. Pour une seule source minérale, ces outils ont permis de discriminer les proportions de mélange entre le flux profond régional et le flux local. Ces proportions ont pu être monitorées sur l'ensemble du cycle hydrologique et ont permis d'expliquer les réactions hydrodynamiques de la source. Le signal géochimique des sources observé en surface

correspond donc à un signal profond, altéré le long de la ligne d'écoulement par des mélanges lors de la remontée. Ces sources sont donc issues d'une accumulation de processus multifactoriels complexes impliquant parfois des flux spatialement très distincts de la zone d'émergence. Afin de garantir la bonne préservation de ces sources, cette quantification apparaît donc essentielle et doit être appliquée à l'ensemble des sources émergentes en Corse orientale.

5.4. Article en cours de révision

Nb : la numérotation des figures au sein des articles en anglais est indépendante de la numérotation des figures de la thèse.

Strontium isotopes ($\delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) use to discriminate water-rocks interactions and mixing processes in complex thermo-mineral hydrosystems (Corsica island, France)

M. Dupuy ^{a,b*}, *et al.*

a Université de Corse Pascal Paoli, Faculté des Sciences et Techniques,
Département d'Hydrogéologie, Campus Grimaldi, BP 52, F-20250 Corte, France.

b CNRS UMR 6134 SPE, BP 52, F-20250 Corte, France.

* Corresponding author: dupuy_m@univ-corse.fr ; margauxdupuy@yahoo.fr (M. Dupuy)

ABSTRACT

In Corsica Island (France), thermo-mineral springs emerge at the interface of regional geological units. Their geochemical characteristics is due to biotic and abiotic processes. Indeed, theses springs comes from equilibrium between deep influence, geochemical composition and flows mixing. So, this study aims at discriminate regional and local water-rock interactions which controlled the geochemical diversity of thermo-mineral waters.

A geochemical multi-tracer approach combining monitoring of physico-chemical parameters, some major ions and selected trace elements with isotopes of $^{18}\text{O}/^2\text{H}$, ^3H and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ was carried out on 22 groundwater mineral waters during the low water period of September 2018. They were compared to 12 rock samples of the magmatic, metamorphic and sedimentary rocks of the study site which were also analyzed oxide, Rb and Sr ionic species and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. This study highlights a wide range of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio in water (from 0,7095 – 0,7202) which appear largely controlled by water interactions with magmatic, metamorphic or sedimentary (from schist 0.7083 to granitoids rocks 0.7499) rocks but also by mixing processes. The mixing between regional and local flows seams occurs within the shallow groundwater, influenced sometimes by infiltration from phreatic zone increasing the ^3H or NO_3 content in water. Finally, this paper quantify the complex regional mixing processes inter aquifer levels, in order to refine the vulnerability

assessment of these hydrosystems.

Keywords

Hydrogeology, thermo-mineral waters, strontium, isotopes, mixing rates, deep flow

Introduction

Widespread around the world, mineral groundwaters are natural resources with a strong economic potential for local community (Milenkovski *et al.*, 2018).

Mineral groundwater is the result of complex multi-factorial processes and mechanisms which are often unclear and poorly studied. Indeed, mineral waters emerging in non-active zone, result from interactions processes of flow pathways through complex lithological conditions (Dzikowski *et al.*, 2016). which controlled their geochemical, gaseous and isotopic signatures (Barros *et al.*, 2020; Cuoco *et al.*, 2020; Dupuy *et al.*, 2022; Zippa *et al.*, 2019). The combination of these processes are responsible of the diversity of mineral water. Indeed, mineral groundwater results from fragile geochemical equilibration between water and rocks which is altered when the up flow is mixed with shallow groundwater as stated by (Gallino and Gauchon, 2009). For this reason, studying mineralization and identifying mixing processes are fundamental to guarantee the aquifer sustainability in front of their exploitation by human activities.

Characterizing groundwaters hydrogeology using isotopic and geochemicals tools is necessary to understand water origin, assess their vulnerability and to sustain their quality. Indeed, many studies tried to find the best combination of geochemical and isotopic tools in order to better understand processes occurring along their flow paths (Batard *et al.*, 1982; Blavoux *et al.*, 1982; Criaud and Fouillac, 1986; Ćuk Đurović *et al.*, 2020; Dupuy *et al.*, 2021, 2021; Fouillac, 1983; Kis *et al.*, 2020; Lions, 2020; Marques *et al.*, 2020; Sarrot-Reynauld *et al.*, 1981; Štrbački *et al.*, 2020; Todorović *et al.*, 2020; Vinograd and Porowski, 2020). However, the multiplicity of processes accumulate along the flow paths alters the deep signal and makes the processes identification more complex at the surface (Dupuy *et al.*, 2021).

Strontium isotopes are widely used in hydrogeology to characterize mineralization processes conditioned by water-rock interaction. $\delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio in groundwater depends of the rock sources: magmatic rocks (Casanova *et al.*, 2001; Négrel *et al.*, 2001; Santoni *et al.*, 2016) sedimentary rocks (Kharaka and Hanor, 2003; Musgrove, 2021; Vinson *et al.*, 2012). As stated by (Négrel *et al.*, 2001; Santoni *et al.*, 2016), the strontium signature allows also to refind Sr source in case of mixing processes along flow paths (Armstrong *et al.*, 1998; Brenot *et al.*, 2015; Molina-Porras *et al.*, 2020; Négrel *et al.*, 2012, 1997; Saeed *et al.*, 2021). The strontium content in water depends of aquifer lithology,

rocks alteration levels, time and the intensity of water-rock interactions (Santoni *et al.*, 2016). Coupling Sr concentration with Sr-isotopes is often used to investigate, lithological source of strontium, water-rock exchange degree and mixing processes between groundwater bodies (Kharaka and Hanor, 2003; Millot and Négrel, 2007; Petelet-Giraud *et al.*, 2016). Sr isotope signature is a conservative tracer which is not modified by the temperature, the gaseous content or the biotic processes of mineral waters (Marques *et al.*, 2019).

Identifying and discriminating hydromineral processes occurring at regional or local scale, at shallow or deep depth are necessary to understand the global hydrogeological system functioning (Luijendijk *et al.*, 2020). Despite this fact, studies evaluating these hydromineral processes are rare. So, this study aims to discriminate deep influence from water-rock interactions and mixing with potential shallow groundwater. To achieve this objective, mineral springs of oriental Corsica are a good study area because, they are influenced by multi-processes as abiotic or biotic and they spring out from a diversified geological context. This work deals with a combination of geochemical monitoring, water stable isotopes ($^{18}\text{O}/^2\text{H}$, Tritium (^3H) and with both, strontium (Sr) isotope and Sr^{2+} .

Therefore, this study used a longtime monitoring of geochemical (major and traces elements) and water stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}/^2\text{H}$) expanded dataset in order to include strontium isotopes ($\delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) measured in mineral waters of Corsica. This multi-proxy study allows to identify the solute mobilization mechanism, the type of rocks that control the matrix signal and the mixing processes occurring along flow paths. This paper is structured firstly by the monitoring of physico-chemical parameters allows to assess of stability of mineral water, then, the combining use of ^3H and NO_3 content identifying surface water influence. Secondly, $\delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios were used to highlight flow origin and the kinetics of water-rock interaction. A regional contrast in the groundwater recharge altitude allowed the oxygen-18 to be useful combined with the $\delta^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios to differentiate the groundwater origins and compute the mixing rates, revealing the real extension of the watershed and the availability of the resource. Thirdly the water-rock interactions processes governing the groundwater mineralization in local matrix were identified with binary diagram. Finally, the flow conditions are refined through the quantification of inter aquifer levels mixing in order to assess vulnerability of these systems.

Study area

1.1. Localisation and hydroclimatology

The island of Corsica, situated in the west of the Mediterranean Sea (France), hosts a contrasted topography (up to 2706 m. above the sea level – asl.). The investigated

area extends over 1,500 km² on the eastern part of the island. The study area contains a mountainous zone of 1034 km² rising until 2136 m at its western part, while at its opposite site, a lowland plain extends over 466 km² until the coast. However, the study area can be discretized into three regions with contrasted topography. The oriental plain which is in the eastern coastal lowland with a low altitude <300 m asl. Castagniccia is situated in the north part of the study area, at an altitude ranging between 300 and 1706 m asl. Finally, Fium'Orbu situated in the south-west part of the area is characterized by an altitude ranging between 300 and 2622 m asl. Despite the Mediterranean climate, mean temperatures and precipitations vary significantly with the altitude. Under this climate heavy rainfall events are common and often occur in October (Mattei *et al.*, 2021; Reborà *et al.*, 2013). Near the coast, the average annual precipitation is about 600 mm and increases to more than 1600 mm at 1500 m asl. While the mean annual temperature is about 16°C at the coast and decreases until 10°C in altitude (Mattei *et al.*, 2021; Bruno *et al.*, 2001). Alpine climate conditions characterize the inland part of the island, with high snowfall in winter and heavy rain events during the driest months (Mattei *et al.*, 2021; Rome and Giorgetti, 2007).

This area is drained by four main rivers flowing from West to East: Solenzara and Travu in the south part, Tavignanu, and Golu in the northern part (Fig.1).

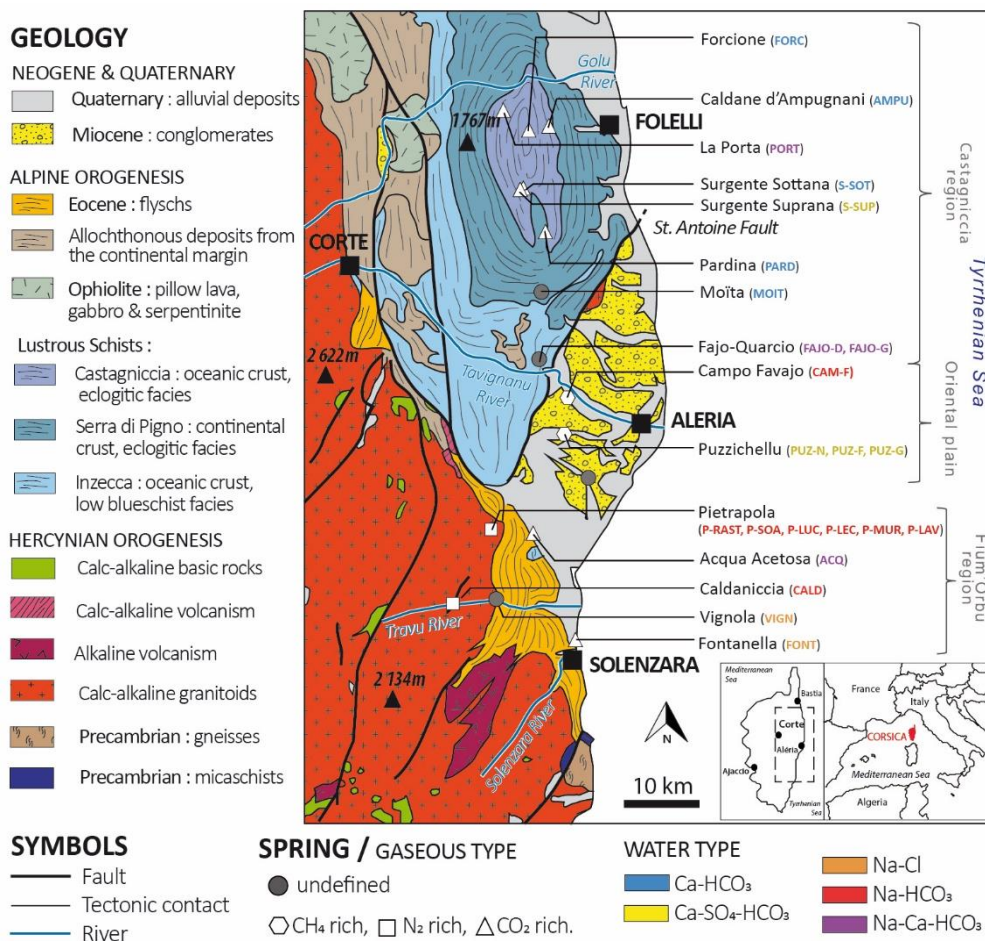


Figure 1. Location of the study area with geology, topography, hydrography and distribution of mineral and

thermal waters from the eastern part of Corsica Island (France). Symbols: white square depicts N₂-rich springs, white triangle depicts CO₂-rich springs and white hexagon depicts CH₄-rich, grey circles are associated to spring where the gaseous component was undefined.

1.2. Geological and hydrogeological overview

The study area is located at the interface of 4 geological units (Fig.1) (Caritg, 2009a, 2009b). The first one mainly made of granitoid rocks, Hercynian basement extends at the South-West of the area, and it is overlapped by two units according to an N. NW-S.E axis: the autochthonous Eocene flysch, a sedimentary detrital unit, and the allochthonous Alpine, a metamorphic unit, called "Castagniccia". The last unit is the plain of Aleria, a neogene sedimentary basin that is separated from the allochthonous units by the Saint Antoine N.NE-S.SW (N020°) (Loÿe-Pilot *et al.*, 2004). The geology and the hydrogeological functioning of each unit are described in the following paragraph.

Hercynian basement is mainly composed by biotite-rich monzogranite, tonalo or monzogranodiorite (Rossi *et al.*, 2015; Caritg, 2009a, 2009b). The Pietrapola's springs (Fig. 1), flow out of monzogranite in which the alkaline feldspar [Na, K] dominate over plagioclase [Na, Ca]. In the Travu valley, the Caldaniccia's spring (Fig. 1), flows out of Tonalogranodiorite and monzogranodiorite, with plagioclase feldspars dominant over alkaline feldspars, biotite [K, Mg, Fe, F] and amphibole [Ca, Mg, Fe] (Poli *et al.*, 1989). This granitic basement is intensively fractured by NE-SW faults (Caritg, 2009a). Only few reports from the French geological survey describe basic information on hydrogeological flows and aquifers stock capacity (Berthier *et al.*, 1980; Dominici, 1992). As in mainly hard rock context, deep fractures associated to the superficial altered fringe are the most favorable zone for groundwater circulation and aquifer stock capacity (Caballero *et al.*, 2006; Caritg, 2009a; Dewandel *et al.*, 2011; Genevier *et al.*, 2011; Lachassagne, 2011).

The Alpine allochthonous metamorphic units are derived from the exhumation of oceanic and continental tectonic units involved in the Alpine orogeny (from the Late Cretaceous to the late Eocene, *e.g.*, (Di Rosa *et al.*, 2017). These tectonic units include metamorphic granitoids, metamorphic sedimentary rocks forming metamorphic rocks derived from oceanic crust (serpentinites, metagabbros and metabasalts). The observed called "Lustrous schists" displays a wide range of metamorphic facies from blueschist facies (mainly Inzecca series), eclogite facies (mainly Serra di Pigno and Castagniccia series) to greenschist facies (Piccoli *et al.*, 2018; Gueydan *et al.*, 2017; Di Rosa *et al.*, 2017; Vitale Brovarone *et al.*, 2013; Caritg, 2009b). These units are intensively pleated, and characterized by schistosity and discontinuity NS orientated, which furnishes favorable eroded zone to water pathways where springs emerge in the region called "Castagniccia" (Fig. 1).

The Eocene autochthonous flysch is composed by a vertical alternation of

conglomerates, sandstones and dark clay, mainly made of arkose and pelites rocks. This deposits rubs along with the Hercynian basement according to the NE-SW contact and is overlapped by the sedimentary deposits on the eastern part (Berthier *et al.*, 1980; Amaudric, 1973). Vignola spring's from the Travu valley, Fontanella and Acqua acetosa are flowing out at the interface of this heterogeneous unit which is known for is low aquifer stock capacity (Caritg, 2009b).

The Neogene sedimentary formation is heterogeneous and composed of breccias and conglomerates to sands and marls. Due to basin subsidence, this Neogene deposits dip to the east with an approximate thickness of 2 km at the coastline and up to 8.5 km in the middle of the Corsican channel. Covered by thin Quaternary alluvial deposits (Fig.1), they are cut by N145-N155 and N20-N30 faults. These Neogene sediments present few shallow local aquifers with very low productivity. However, their thickness and lithologic diversity suggest a noticeable hydrogeological potential as a deep multi-layer aquifer supported by the occurrence of artesian borehole (Serrano *et al.*, 2013; Loÿe-Pilot *et al.*, 2004).

1.3. Hydrogeological and hydrochemical background

Previous studies highlight 24 springs flowing out at the interface of the geological formations described above (Dupuy *et al.*, 2022, 2021). Spreading over 15 sites, these springs are individually influenced by local tectonic and geology (Table 1).

The nitrogen rich springs of Pietrapola and Caldaniccia site, located in Fium'Orbu region, emerge from potassium feldspar rich-monzogranite and from tonalogramiodiorite respectively. Thereby a high-altitude recharge (>800 m asl) supplies these thermal waters surfacing through major faults and shear zone. These preferential pathways provide a thermal- alkaline- water, fully-equilibrated with rock, which is weakly mineralized (<300 $\mu\text{S}/\text{cm}$) and associated with Na-HCO₃ water type, with high SiO₂-content confirming that this water is provided by the long-time hydrolysis of Hercynian granitoids at depth (Dupuy *et al.*, 2021). All other springs are cold and show immature waters resulting from a local recharge at shallower depth, which are also influenced by nitrogen-rich flow at depth. Vignola and both, carbogaseous springs, Acqua Acetosa and Fontanella flow out at the interface of Eocene Flysch and Hercynian basement or Neogene sediments (Table 1). Those mature waters are highly mineralized (up to 12 000 $\mu\text{S}/\text{cm}^2$), with high chlorine, boron and fluorine content and highlight a Na-Cl and Ca-Na-HCO₃ water type. Their salinity was attributed to dissolution of interstitial- residual- brines. This geochemical diversity translates the importance of tectonic in the complexity of the flow patterns involved at the interface of geological units (Martín-Loeches *et al.*, 2020).

The other carbo-gaseous waters (>90%) of the springs emerging from Castagniccia region are mainly composed by calc-schist (metamorphic rocks), are acid, and

Table 1: Denomination and location of springs.

Spring name	CODE	Type	Geographic Coordinates			
			Altitude (m asl)	in " Lambert 93"		Municipality
				X (m)	Y (m)	
Acqua Acetosa	ACQ	Spring	47	1 227 704,289	6 119 785,550	Serra di Fiumorbo
Caldaniccia Travu	CALD	Spring	284	1 220 620,598	6 111 725,565	Chisa
Vignola Travu	VIGN	Spring	190	1 223 000,993	6 112 347,655	Chisa
Fontanella	FONT	Spring	1	1 231 781,421	6 107 000,355	Solaro
Pietrapola	P-MUR3	Spring	190	1 222 833,837	6 119 744,012	Isolaccio-di-Fiumorbo
	P-LAV	Spring				
	P-LEC	Spring				
	P-LUC	Spring				
	P-MUR1	Spring				
	P-ESC	Spring				
	P-RAST	Spring				
P-SOA	Spring					
Campo-Favajo	CAM-F	Spring	25	1 231 884,619	6 137 973,405	Antisanti
Puzzichellu	PUZ-F	Borehole	60	1 230 383,109	6 135 227,581	Aghione
	PUZ-N	Spring				
	PUZ-G	Spring				
Fajo-Quarcio	QUAR-D	Spring	110	1 228 744,504	6 142 058,466	Giuncaggio
	QUAR-G	Spring	110			
Vadina	VAD	Spring	18	1 234 334,584	6 129 574,738	Ghisonaccia
Pardina	PARD	Spring	554	1 228 492,188	6 158 708,617	Tarrano
Moita	MOIT	Spring	442	1 228 931,829	6 152 106,468	Moita
Forcione	FORC	Spring	177	1 227 838,685	6 169 146,731	Scata
La Porta	PORT	Spring	369	1 223 782,856	6 169 454,126	Poggio Marinaccio
Piana	PIAN	Spring	370	1 225 496,502	6 164 172,761	Stazzona
Surgente Sottana	SSOT	Borehole	415	1 225 544,676	6 163 060,865	Rappaggio
Surgente Supprana	SSUP	Spring	477	1 225 594,739	6 163 049,761	Rappaggio
Caldane d'Ampugnani	AMPU	Spring	159	1 229 540,988	6 168 923,534	San Gavino d'Ampugnani

considered as immature waters, showing a typical Ca-HCO₃ water type.

The Puzzichellu and Campo-Favajo springs are methane-sulfide-rich springs, located at the oriental plain, and flowing out along the Saint Antoine fault (Fig. 1). Thanks to the local accident, aligned as N20-N30, waters flow through sandstone and rhyolite conglomerates that are covered by lateral deposits of organic matter-rich marls (Caritg, 2009b, 2009a). This province is characterized by a Na-HCO₃, Ca-Na-HCO₃ and a Ca-SO₄-HCO₃ water types, the latter flows interfere locally with a more carbonated sedimentary matrix. The sulfur isotope, performed on a artesian borehole (PUZ-F), demonstrates the influence of bacterial activities and explains the high sulfate

and sulfite content measured in those springs (Dupuy *et al.*, 2021). These latter literatures are the first investigations demonstrating the wide geochemical and gaseous diversity of water due to a combination of natural sets as hydroclimatology, geology, abiotic and biotic processes.

2. Sampling methods and analytical procedures

2.1. Sampling and rainfall network

In the study area, 22 thermo-mineral waters emerging at low altitude (<554 m asl) were sampled (Fig. 1). They spread over 13 sites, through springs or boreholes which are described by (Dupuy *et al.*, 2021). To identify the isotopic rainfall input of water isotopic composition at the regional scale, data from Corsica 's rainwater monitoring network, combining 5 stations located in Aleria (9 m), Bastia (1 m), Bonifacio (99 m), Corte (486 m), Campana (760 m), and Palneca (785 m) was sampled monthly (Mattei *et al.*, 2021; Juhlke *et al.*, 2020; Huneau *et al.*, 2015).

2.2. Water and rocks sampling procedures

The 22 springs were sampled monthly from January 2018 to March 2019, physicochemical parameters and carbo-gaseous content were simultaneously measured directly on field. Electrical conductivity (EC), temperature (T), oxide-reduction potential (Eh) and pH were measured with a WTW multi 3410 (WTW gmbH, Weilheim, Germany). Bicarbonates concentration (HCO_3^-) was also determined, in the field, using a HACH digital titrator (HACH Company, Loveland, USA). Samples were filled through 0.45 μm nitrocellulose membranes and stored in two 50 mL polyethylene bottles before storage at 4°C for determining major ions, while the bottle for the cation analysis was acidified using ultrapure nitric acid. A Dionex ICS 1100 chromatograph (Thermo FischerScientific, Waltham, USA) was used to determine ionic concentrations at the Hydrogeology Dpt. of University of Corsica, France. The analysis was checked and validated with the ionic balance under 10%.

Samples for stable isotopes of the water molecule ($\delta^{18}\text{O}/\delta^2\text{H}$) determination were collected in a 20 ml amber glass-bottled and filled without head-space to ensure perfect conservation. Stable water isotopes were determined using a Liquid-Water stable isotope analyser DLT-100 (Los Gatos Research) at the Hydrogeology Dpt. of the University of Corsica, France, following the analytical scheme recommended by the IAEA (Penna *et al.*, 2010).

Silica concentration (SiO_2) was sampled from a 150 ml PEB bottle, quantified with the Molybdosilicate method and analysed with a spectrophotometer Genesys 10S UV-VIS at the Hydrogeology Dpt, (CNRS UMR 6134) of the University of Corsica, France. Traces elements, including Sr^{2+} ions, were collected in 50 ml HDPE bottles after

filtration through a 0.20 µm pore size nitrocellulose membrane filter, then acidified with ultrapure nitric and stored at 4°C. Finally, they were analyzed by Q-ICPMS X series II (Thermo Fisher) at the AETE technical platform of the University of Montpellier, France.

Geochemical analysis of rocks samples has been performed using ICP-MS (Thermo Fischer Scientific, Waltham, USA) after sample melting with LiBO₂ and dissolution with HNO₃ for trace elements and using ICP-OES iCap 6500 (Thermo Fischer Scientific, Waltham, USA) for oxides analysis. Both analyses were performed by the SARM of the CRPG-CNRS laboratory in Nancy, France.

For the strontium isotopic composition in rocks, samples were treated following water leaching procedure (Pierson-Wickmann *et al.*, 2009): 10 g of rocks sample were leached with 50 ml of deionized water, shaken for 20h and then centrifuged at 2500 rpm. The supernatant solution was filtered at 0.20 µm then acidified with HNO₃. Strontium was isolated from the residue using a cation exchange column (Bio-Rad Dowex AG-50-WX8) and 2 M HCl as the eluent for the final solutions of rocks leaching and groundwater samples. Strontium isotope ratios were measured using a thermal ionization mass spectrometer (Finnigan MAT 262, Thermo Fischer Scientific, Waltham, USA), fitted with multi-collector array consisting of five faraday cups. Corrections for mass fractionation were performed normalizing ⁸⁶Sr/⁸⁷Sr to the NBS 987 standard which value is 0.710250. These analyses were performed at the OSUR Geosciences Laboratory of the University of Rennes 1 (France).

3. Result and discussion

3.1. Water types

The Piper diagram (Fig. 2) displays different water types found over the study area according to gaseous classification observed by Dupuy *et al.* (2022). The N₂-rich springs display a typical HCO₃-Na water type in agreement with groundwater flow through this basement (Poli *et al.*, 1989). The CH₄-rich springs show some water-type's disparities, from Ca-HCO₃ and Ca-HCO₃-SO₄ to Na- HCO₃ water type. The slightly sulfateous composition of those springs have been attributed to biotic processes (Dupuy *et al.*, 2022). The CO₂-rich springs show the highest disparities from Ca-HCO₃, Na- HCO₃, Na-Ca-HCO₃, Ca-HCO₃-SO₄ and Na-Cl.

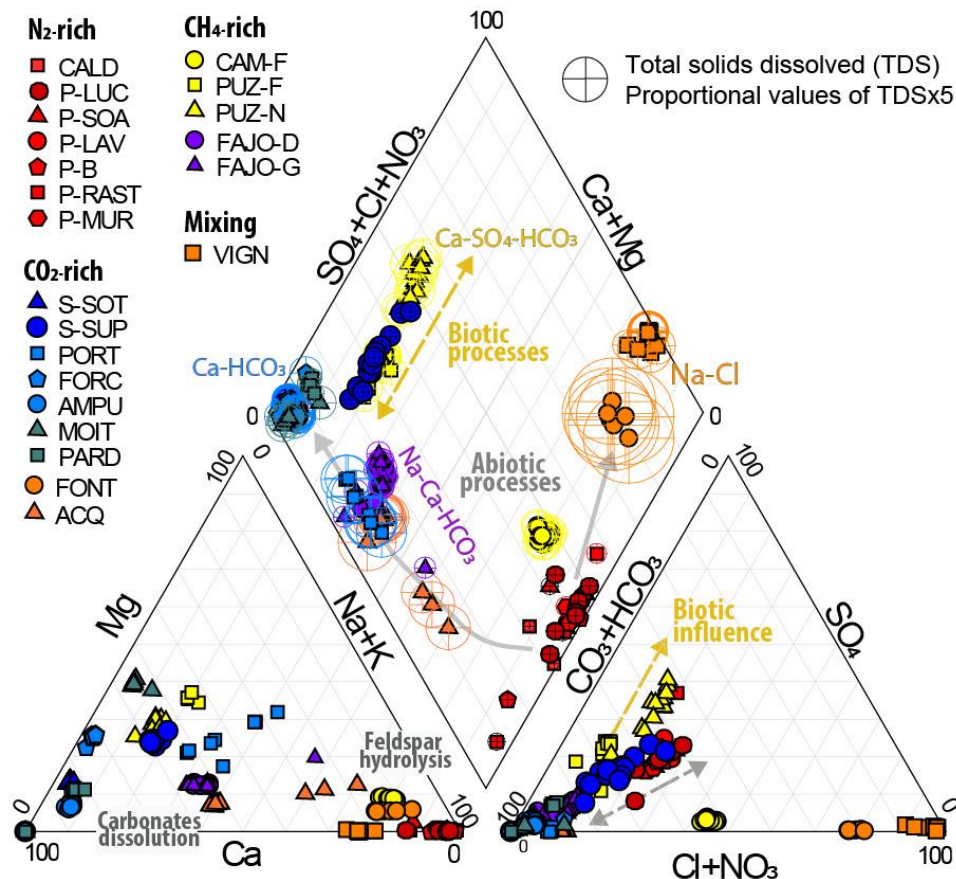


Figure 2: Piper diagram displaying water-type of mineral waters emerging in Eastern Corsica. Springs are displayed according to gaseous major abundance, and coloured circle correspond to proportional amount of total solids dissolved.

The high geochemical disparity observed at springs combined with the gaseous abundance measure in previous studies allows to discriminate the influence of regional flows. Considering that the deep regional flow is marked by a nitrogen gaseous signature, the associated Na-HCO₃ water-type observed in nitrogen-rich springs can be considered as the deep geochemical signature (Fig. 2).

The local geology compared with geochemical and gaseous provinces doesn't allow to clearly define the abiotic processes involved in the mineralization of springs. These latter processes seem responsible of geochemical modifications of water occurring along regional flow paths. Indeed, deep signal may be altered by mixing with surface water or also with the local matrix having its own geochemical signature. Stable isotopes of the water molecule may be altered by this kind of mixing processes.

3.2. Groundwater recharge altitude: stable isotopes of the water molecule

The isotopic composition of groundwater displays low values from -6.5‰ to -9.5‰ for δ¹⁸O and between -36‰ and -57‰ for δ²H (Fig. 3). Weighted annual mean of rainwater sampled at different altitudes was also plotted on the figure 3 and highlights the wide range of recharge altitude of the mineral groundwater.

The mineral water samples plot on the left side to the Global Meteoric Water Line (GMWL) and to the Western Mediterranean Meteoric Water Line (WMMWL) (Celle-

Jeanton *et al.*, 2001). As observed by Karolytè *et al.* (2017), the fractionation of $\delta^{18}\text{O}$ due to the high CO_2 content in mineral waters creates a shift on the left side from the local meteoric water line. Due to this fractionation, altitudinal gradient was defined from $\delta^2\text{H}$ values and determined as altitude (m asl) = $(-49,699 * \delta^2\text{H}(\text{‰})) - 1710$).

Groundwater emerging from hercynian granitoids (N_2 -rich springs, Pietrapola and Travu province) displays the most depleted signal with $\delta^{18}\text{O}$ ranging from -9.44 to -7.98‰ and $\delta^2\text{H}$ ranging from -56.3 to -45.2‰. This allochthonous recharge comes from a high altitude of the watershed, estimated above 800 m, and supplies springs which emerge at maximum 284 m (Table 2). Except for the thermal spring called VIGN, for which the gas fraction has not been determined, shows an enriched values compared to other thermal springs, which suggest that mixing processes occur along it flow paths, altering the isotopic signal (Dupuy *et al.*, 2021).

Groundwater emerging from sedimentary units (CH_4 - H_2S rich springs, Puzichellu province) show the most enrich isotopic signal, ranging from -7.56 to -6.55‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and from -41.51 to -36.98‰ for $\delta^2\text{H}$. It plots close to coastal rainfall station values (Bastia and Aleria), and displays an autochthonous recharge at low altitude <110 m asl. Carbogaseous springs (CO_2 -rich springs) from the Castagniccia region and from the south of the oriental plain (only two springs: ACQ, FONT), show values ranging from -9.21 to 6.66‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and from -55.9 to -38.69‰ for $\delta^2\text{H}$, which is the highest signal amplitude. This wide range of values translates the diversity of flow paths involved, correlated to altitude measurement in watershed and also with heterogeneity encountered by waters flowing through altered zone from schists issue from secondary porosity (Briški *et al.*, 2020). However, carbogaseous springs (ACQ and FONT) emerging in the oriental plain, show an autochthonous recharge value (Table 2). PORT shows an unexpected depleted measure in the CO_2 -rich province and expresses the highest recharge altitude, which is correlated with the local topography of the watershed and translate the complexity of flow paths involved in this geological unit. The influence of deep fluid observed on the oriental plain is not visible on the isotopic signature of water, except for VIGN. Indeed, the stable isotopic composition studied doesn't allow to discriminate mixing processes occurring during the up flow, except for VIGN, but highlights that Corsican mineral water recharge area are constraints by local topography of each involved watershed.

Groundwater emerging from hercynian granitoids (N_2 -rich springs, Pietrapola and Travu province) displays the most depleted signal with $\delta^{18}\text{O}$ ranging from -9.44 to -7.98‰ and $\delta^2\text{H}$ ranging from -56.3 to -45.2‰. This allochthonous recharge comes from a high altitude of the watershed, estimated above 800 m, and supplies springs which emerge at maximum 284 m (Table 3). Except for the thermal spring called VIGN, for which the gas fraction has not been determined, shows an enriched values

compared to other thermal springs, which suggest that mixing processes occur along it flow paths, altering the isotopic signal (Dupuy *et al.*, 2021). The isotopic composition of Font, which emerged on a beach with a high mineralization is clearly different from the sea water composition sampled closed to Solenzara (0.66‰ for δ¹⁸O and 4.4‰ for δ²H).

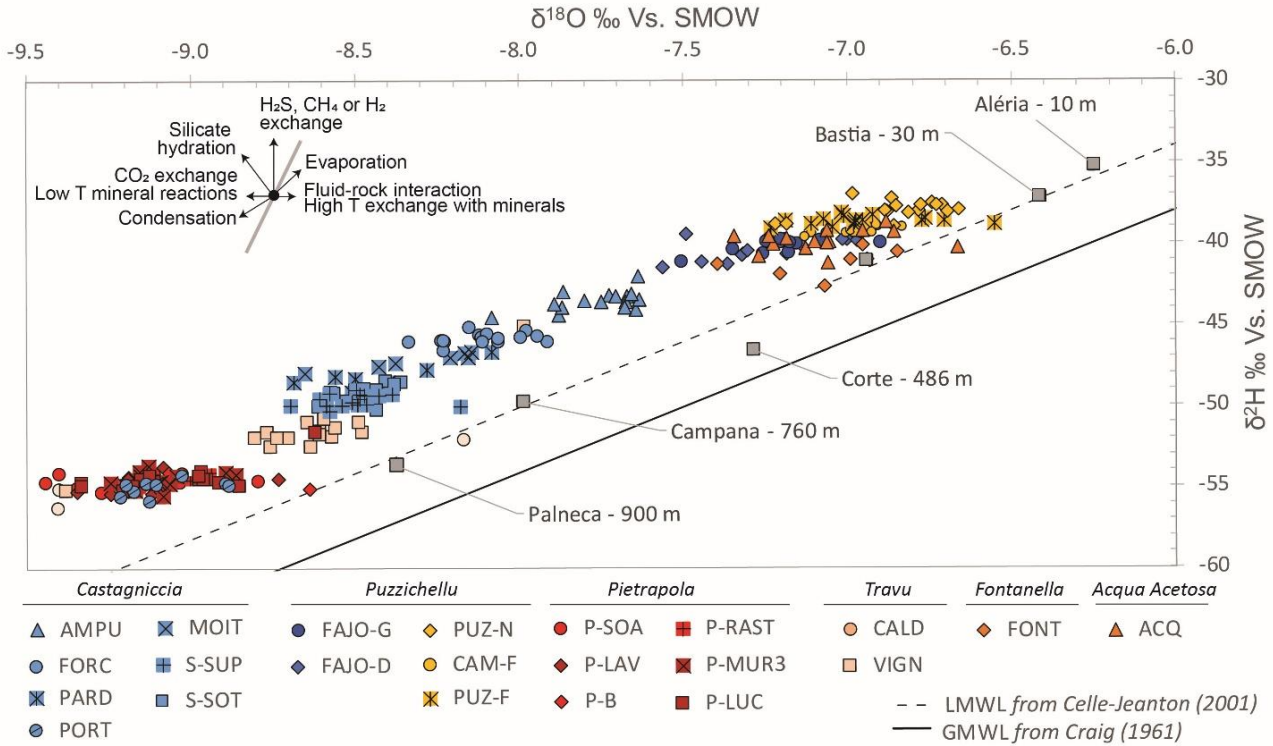


Figure 3: δ²H vs δ¹⁸O plot of mineral groundwater samples. The dotted line and the black line represent the Western Mediterranean Meteoric Water Line (WMMWL) from Celle-Jeanton et al. (2001) and the Global Meteoric Water Line (GMWL) respectively.

Table 2: Result of altitude gradient estimation defined from δ²H isotopic water stable signature of local rain stations monitored. Sorted by increasing calculated average altitude. The equation was determined as altitude (m asl) = (-49,699*δ²H(‰)) - 1710. Borehole are represented by a little star (*).

Code	Altitude gradient calculation (m asl)				Emergence altitude (m asl)	Gaseous content
	Mean	Max.	Min.	N values		
PORT	924	96	889	9	370	CO ₂ -rich
P-SOA	912	939	883	16	190	
P-B	910	929	880	8	190	N ₂ -rich
P-LAV	910	941	865	16	180	
P-RAST	908	931	882	8	*190	
P-MUR3	902	950	863	16	180	
CALD	901	985	787	3	284	
P-LUC	897	933	764	16	200	Unknown
VIGN	759	931	462	16	190	
S-SUP	674	706	645	16	480	CO ₂ -rich
S-SOT	650	701	617	13	410	
PARD	604	650	533	7	530	
MOIT	558	594	533	7	420	

FORC	496	532	464	16	180	
AMPU	387	433	315	16	140	
FONT	277	346	225	7	1	
FAJO-D	239	290	193	13	110	
FAJO-G	226	275	192	13	110	CH ₄ , H ₂ S-rich
ACQ	213	278	158	15	47	CO ₂ -rich
CAM-F	182	205	157	16	25	
PUZ-F	156	178	133	16	*66	CH ₄ , H ₂ S-rich
PUZ-N	124	172	78	16	66	

3.3. Assessment of stability of mineral water quality

The assurance of a meteoric origin of water allows to compare the longtime monitoring of some physico-chemical parameters like temperature (T), electric conductivity (E.C.), pH, bicarbonates (HCO₃) also silica (SiO₂) referring to local rainfall in Aleria and Corte measured for the same period (Fig. 4). The rainfall monitoring highlights 2 heavy rainfall events during the sampling period in February (>150 mm) and in October 2018 (>200 mm).

The figure 4 highlights 3 trends springs which shows events reactions, seasonal variations or a stable content. Indeed, on 22 springs, most of mineral water (12 springs) are stable with constant physico-chemical parameters during the whole monitoring. While 6 springs seems influenced by seasonal variations with a signal that appears damped (PUZ-N, AMPU, ACQ, PORT and FONT). This trend suggests that oscillation of atmospheric condition influences mixing ratio within the local matrix.

While 4 springs seems reacting under heavy rainfall event (AMPU, ACQ, CAM-F & VIGN) and most of them during the October event (Fig. 4). For example, during this event, VIGN shows a decrease of pH, T, E.C. and SiO₂-content, while the HCO₃ content increase. This reaction could translate mixing processes with superficial waters.

The physico-chemical monitoring of mineral waters highlights that there is no homogeneous reaction at the scale of the hydrogeological watershed nor at the scale of gaseous province nor at the geochemical province (Fig. 2).

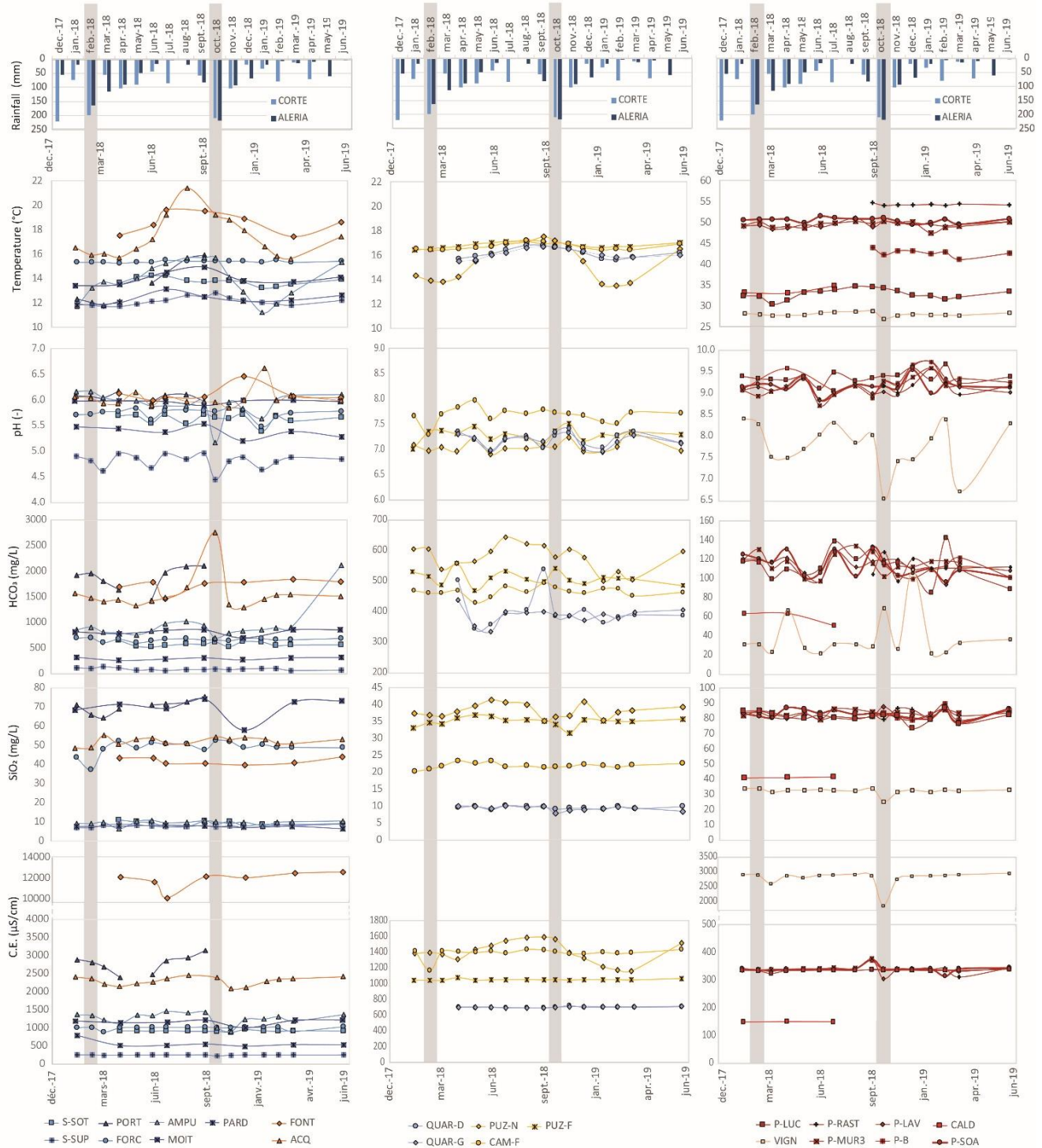


Fig. 4: Temporal monitoring of physico-chemical parameters (T, pH, E.C., SiO₂, HCO₃) of mineral groundwater compared to rainfall monitoring at Aleria (10 m asl) and Corte (486 m asl).

3.4. Lithologic control on strontium signature in groundwater

Lithological signature

The sample network collected includes 12 rock types: from flyschs Eocene rocks (A01-A02) respectively, sandstones and marls, from Hercynian granitoids rocks (A03-A04) with

biotite-rich monzogranite and granodiorite, from Miocene sedimentary rocks (A05-A06), conglomerates and marls. Then from the metamorphic alpine unit, different lustrous schists were sampled: from the the Inzecca's series (A07), from the Castagniccia's, series (A08 to A11) and the Serra di Pigno's series (A12) (Fig. 1). Oxide abundance, Sr with Rb ionic species and Sr isotopes were measured in this rocks samples (Table 4). In all sampled rocks the main abundant oxide is SiO₂ (from 41 to 76%) then Al₂O₃ (from 2 to 20%). Except for calc-schists sample (A7) and serpentinite (A12) whose the secondary main abundant oxides are respectively CaO (≈21%) and MgO (≈37%) (Table 4). It is notable that sedimentary autochthonous detritic rocks, as Flysch, shows equivalent oxide proportion than magmatic rocks (monzogranite and granodiorite). Except for marls which appear enrich in MgO and depleted in Na₂O.

Table 4 : ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio, Sr, Rb and oxides composition of rocks samples.

Rock sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Rb	Sr	⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	
	%										‰	S.D.		
A1	75.29	12.934	2.203	0.0318	0.959	0.886	3.969	2.225	0.427	0.16	84.76	152.42	0.721	0.000011
A2	62.71	16.358	4.724	0.0564	2.376	2.279	1.721	4.868	0.667	0.13	196.94	117.39	0.718	0.000013
A3	73.10	14.125	2.370	0.0562	0.422	1.657	3.425	4.396	0.201	<L.D.	151.03	152.15	0.731	0.000013
A4	67.21	16.005	4.132	0.0844	1.402	3.354	4.033	2.896	0.462	0.12	131.11	194.39	0.749	0.000011
A5	74.45	12.656	2.034	0.0223	0.858	0.803	2.653	3.311	0.253	<L.D.	104.78	108.78	0.711	0.000012
A6	65.22	14.443	4.605	0.0401	1.977	0.829	2.057	3.848	0.640	0.15	144.07	90.12	0.713	0.000014
A7	43.04	9.067	3.660	0.0415	1.568	21.127	0.344	1.892	0.409	<L.D.	78.44	485.63	0.709	0.00001
A8	51.32	17.175	7.666	0.1181	8.101	8.329	4.409	0.059	0.454	<L.D.	1.36	69.95	0.709	0.000013
A9	53.64	16.275	7.098	0.113	7.145	8.352	5.122	0.078	0.352	<L.D.	1.44	108.02	0.708	0.000017
A10	60.73	19.628	8.192	0.1393	2.259	0.115	1.26	2.852	0.860	<L.D.	125.63	55.93	0.709	0.000012
A11	54.54	22.107	8.365	0.0621	2.928	0.043	0.789	5.111	0.963	<L.D.	210.15	29.88	0.712	0.000018
A12	40.57	2.689	7.328	0.1168	36.875	<L.D.	<L.D.	<L.D.	0.096	<L.D.	0.40	0.00	0.7103	0.000013

Concerning trace elements contained in rocks, the alkaline earth element (Sr) is derived from calcic minerals contained in carbonates or plagioclases. It is important to note that Sr-element behaves similarly to calcium as it can substitute it in the crystal lattice of minerals (Millot and Négrel, 2007). Its content in water range from 0 µg/g (A12) to 486 µg/g (A7). While alkaline element (Rb) whose content in rocks range from 0.5 µg/g (A12) to 211 µg/g (A11) is a residual content of feldspath element as biotite or muscovite. As explain by Millot and Négrel (2007), because of the low solubility of Rb, the Rb/Sr ratio in rocks translate their alteration degree. Lustrous schist samples (A10-A11) show a higher Rb/Sr ratio than marls which is consistent with the observations in Molina-Porras *et al.* (2020).

Measurements of Sr isotopes in groundwaters and in rocks, allow to act about type of rocks percolated and their alteration degree. So, the strontium ratio from cited geological series are presented in table 4 and compared to waters values in figure 5

and 6. The wide range of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotopic ratio measure in rocks (0.70830 to 0.74993) is clearly correlated to a wide range of values in water (0.7095 to 0.7202).

This correlation confirm that water values appears to be largely controlled by regional or local lithology and their alteration conditions or may be by mixing processes between them (Marques *et al.*, 2019).

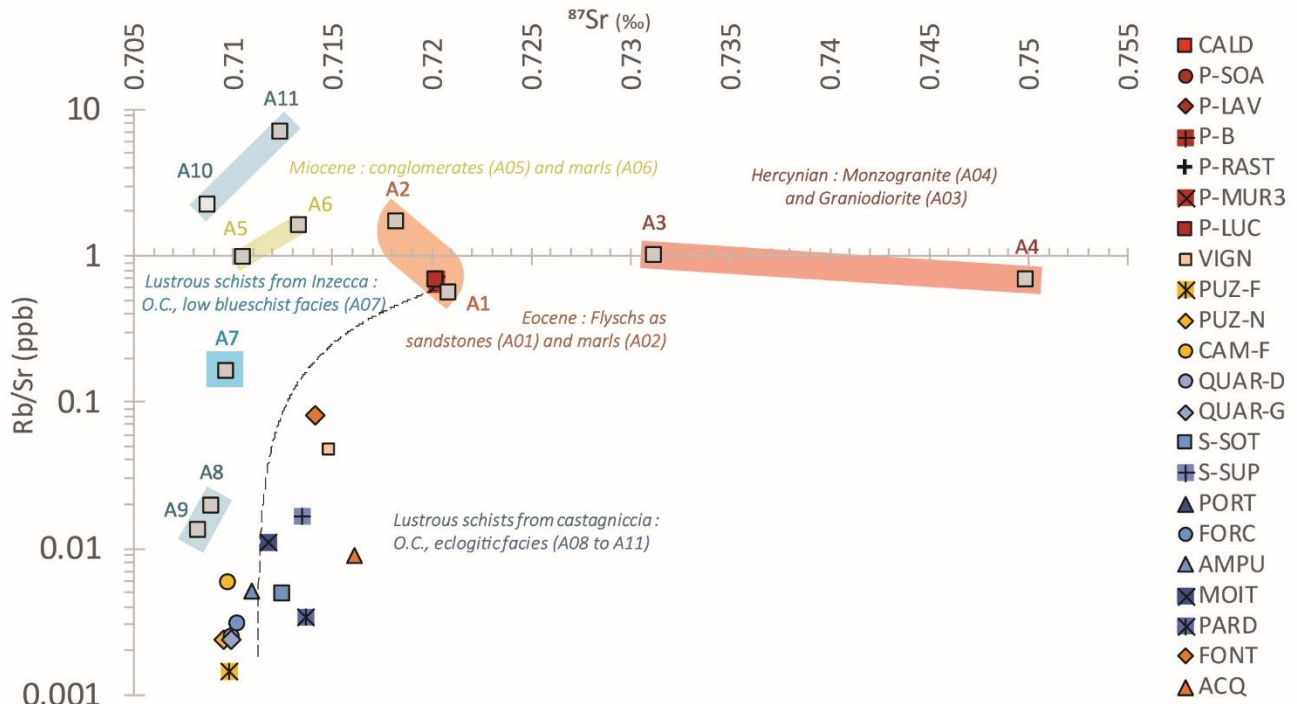


Figure 5: Sr-isotopic ratio vs. Rb/Sr ratio content in rocks and in mineral waters

It is often observed that the Sr-ratio measure in water doesn't reflect the whole rocks, because of the different dissolution or hydrolysis rates of minerals phases, the ratio in non-altered rocks is higher than altered rocks as explained by (Molina-Porrás *et al.*, 2020). Sr-values in water will therefore be lower than the measured value of rocks when this implies secondary porosity of the rock. Indeed, local hercynian basement (variscan orogenesis) show the highest ^{87}Sr value (Table 4) as stated also by Molina-Porrás *et al.* (2020), but the previous observation might explain why measurement in hercynian rocks of Sardinia display a lower value (Poli *et al.*, 1989).

Comparison between rock and water signatures

The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio range for thermal N_2 -rich groundwater (N= 7) from 0.714803 to 0.720266; for CO_2 -rich water (N= 9), from 0.710290 to 0.716113 and for CH_4 groundwater (N= 5), from 0.709504 to 0.7098 (Fig. 5). These ratios are higher than the actual sea water ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0.7092$) and precipitation values (Millot and Négrel, 2007). The relationship between $1/\text{Sr}^{2+}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ content, in rocks and groundwater, are displayed in figure 6. Sr-ionic contents (Sr^{2+}) in N_2 -rich groundwater are ranging from 45 to 4581 $\mu\text{g}/\text{L}$; for CH_4 groundwater, from 717 to 2350 $\mu\text{g}/\text{L}$ and CO_2 -rich, wich displays the widest rand of content vary from 99 to 12 794 $\mu\text{g}/\text{L}$ and. The concentration

in Sr²⁺ is correlated with the interaction time within rocks and also with the gaz which can accelerate the rock weathering and the Sr bearing minerals.

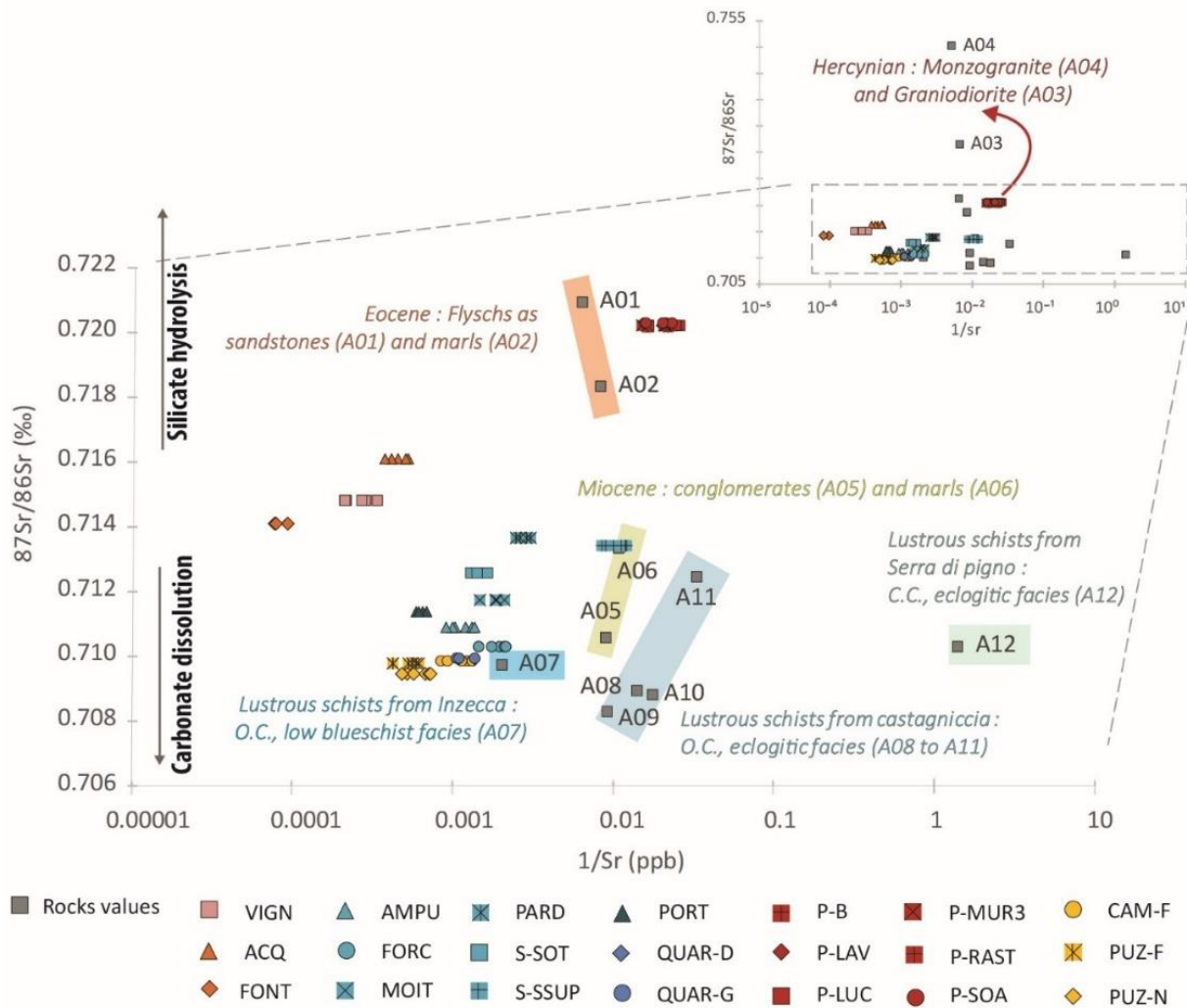


Figure 6: $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $1/\text{Sr}^{2+}$ plot of groundwater and rocks samples displaying contrasted signature.

As stated by Lu *et al.* (2018) waters flowing through carbonates rocks displays a low Sr-isotopic ratio combined with a high Sr, Ca or SO₄ content while silicate hydrolysis involved a high Sr-isotope ratio with a low Sr, Ca, SO₄ content (Fig. 6 and 7). This is confirmed by Santoni *et al.* (2016), which has specified that dissolution of plagioclase increase Ca²⁺ and Sr²⁺ in groundwater. Indeed, carbonate dissolution is prevalent for $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values under 0.712, which are consistent with contributions from a carbonate source of Sr (Barbieri *et al.*, 2005; Bouchaou *et al.*, 2017; Deiana *et al.*, 2018) (Fig. 7).

While interactions with the silicate fraction of the aquifer are reflected by an increase in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature of GW, which is controlled by the Sr sourced from silicate weathering (Barbieri *et al.*, 2005; Bouchaou *et al.*, 2017; Deiana *et al.*, 2018; Marques *et al.*, 2019). All CH₄- and CO₂-rich springs shows coherent Sr-isotope values between local rocks and waters, but highlight a higher content in Sr ionic species, which translate an accumulation with interaction time through rocks (Fig. 8).

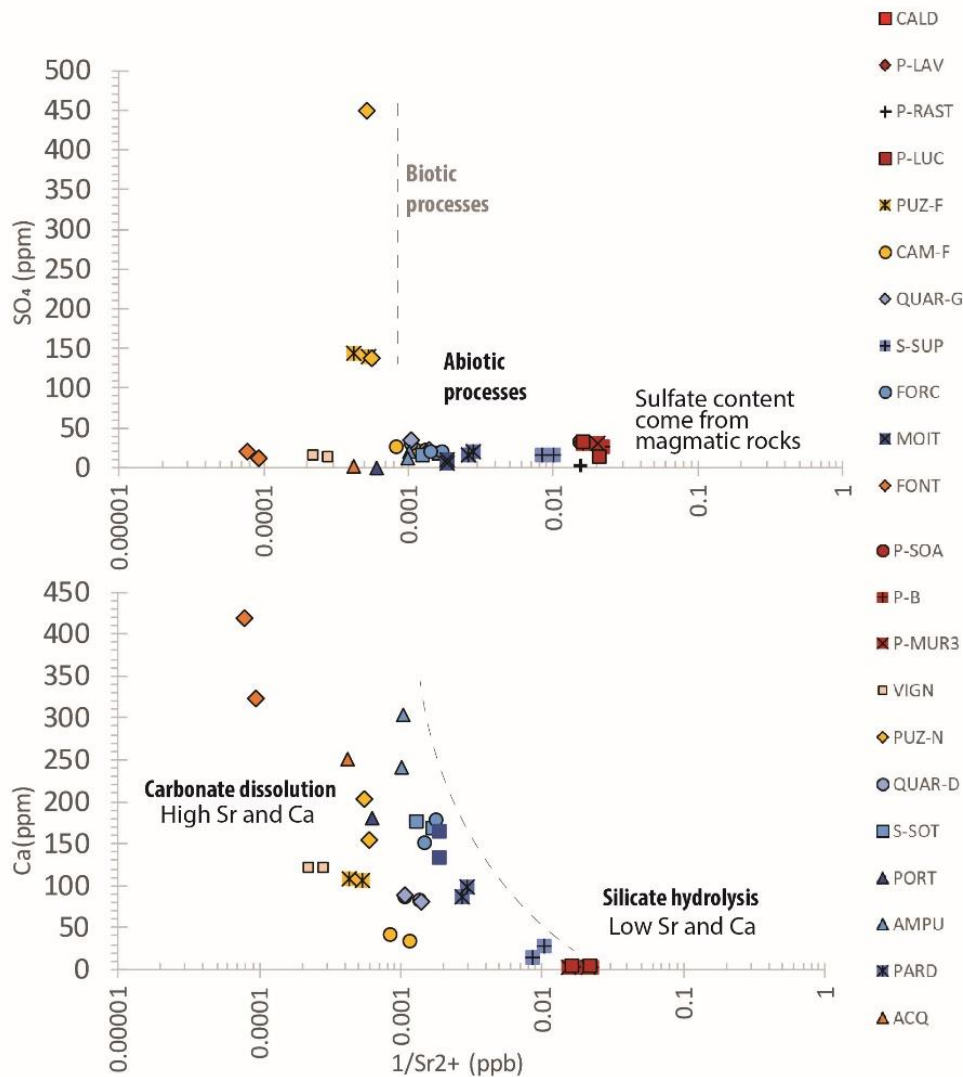


Figure 7: Ca and SO_4 content vs. $1/Sr^{2+}$ in groundwater

Compare to values in metamorphic rocks, the slightly higher ^{87}Sr signature of carbogaseous waters which springs out from Castagniccia could be due to the calcite dissolution or precipitation as stated by (Vengosh *et al.*, 1999). Except for springs emerging at the interface of flysch, ACQ, FONT (both CO_2 -rich) and VIGN (thermal waters). This high Sr^{2+} associated to a high E.C. value ($>2000 \mu S/cm$) supposed a most important interaction time. These three springs shows also an intermediate ^{87}Sr value, include between Sr -ratio measurement in magmatic, sedimentary or metamorphic rocks, signifying that water passed through different rocks percolated or due to mixing processes (Fig. 7). The Sr of rocks signature which is higher than value in water allow to specify that water flow through very altered rocks.

N_2 -rich springs display a Sr^{2+} content correlated between water and rock, it confirms that water mineralization is strongly ascribed to Na-plagioclase hydrolysis Marques *et al.* (2019) and suggest that equilibration state between water and rocks is reached (Négreil *et al.*, 2012) (Fig. 6). The important role of silicate weathering is

confirmed by the enriched signature of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ above 0.7202 as observed for N_2 -rich springs in the literature (Négrel *et al.*, 2012). However, all N_2 -rich groundwater have a lower Sr-isotopic and Rb/Sr ratio than host rocks, which highlights flow pathways through rock alteration (Fig. 5, 6, 7).

Indeed, as already observed by Kharaka and Hanor (2003), there is a tendency for samples with high Sr-isotopic ratio to have the highest Rb/Sr ratio and vice versa (Fig. 5), which is due to the age of percolated rock and the fact that old rocks have a high Rb/Sr content.

In figure 5, the rocks and water $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ signature are well separated but there is no distinctive Rb/Sr level in groundwater, this observation means that springs are influenced by progressive mixing of groundwater bodies (Millot and Négrel, 2007; Millot and Négrel, 2018).

3.5. Groundwater mixing

Chloride is known as a conservative element; it means that concentrations are modified only by groundwater bodies mixing, coming with different mineralogical composition. As stated by Marques *et al.* (2019), a conservative element (as Cl or Br) plotted against a constant ratio of major ionic species indicates that the main chemistry is related to a similar geological environment. By observing figure 8 and by comparing to water type, both saline waters (VIGN, FONT) have a Na- and Cl-content coming from the same origin but are marked by mixing processes with shallow groundwater. As stated by Bragin *et al.* (2016), low concentrations of Mg exclude significant influence of fresh groundwater on the chemical composition of thermal waters, which is the case of VIGN springs and it suggests that dilution processes occur between two groundwater bodies with two ^{18}O signatures (Fig. 9).

For mineral springs strongly controlled by Na- HCO_3 water-type emerging from magmatic rocks, flow path seems responsible for the gap ratio of major elements. Indeed, this slight variation could be attributed to alteration processes of the mineral phase under the hydrolysis of Na-feldspar. However, the spring of CAM-F, emerging in a sedimentary plain, with its Na- HCO_3 water-type seems influenced by mixing processes between different water bodies, in one way due to Na-feldspar hydrolysis then to calcite dissolution because Ca and HCO_3 content have the same origin. The springs of PUZ-F show a low variability, but it seems influenced by dilution processes only under heavy rain, due to the borehole configuration, favoring a mixing with the runoff water. VIGN, also shows the involvement of different geological environments due to its HCO_3 , Ca and Na variation, but the Na and Cl content seems to have the same origin. All carbogaseous springs emerging from Castagniccia have a similar source of Ca and HCO_3 , coming from the same geological environment mainly schists.

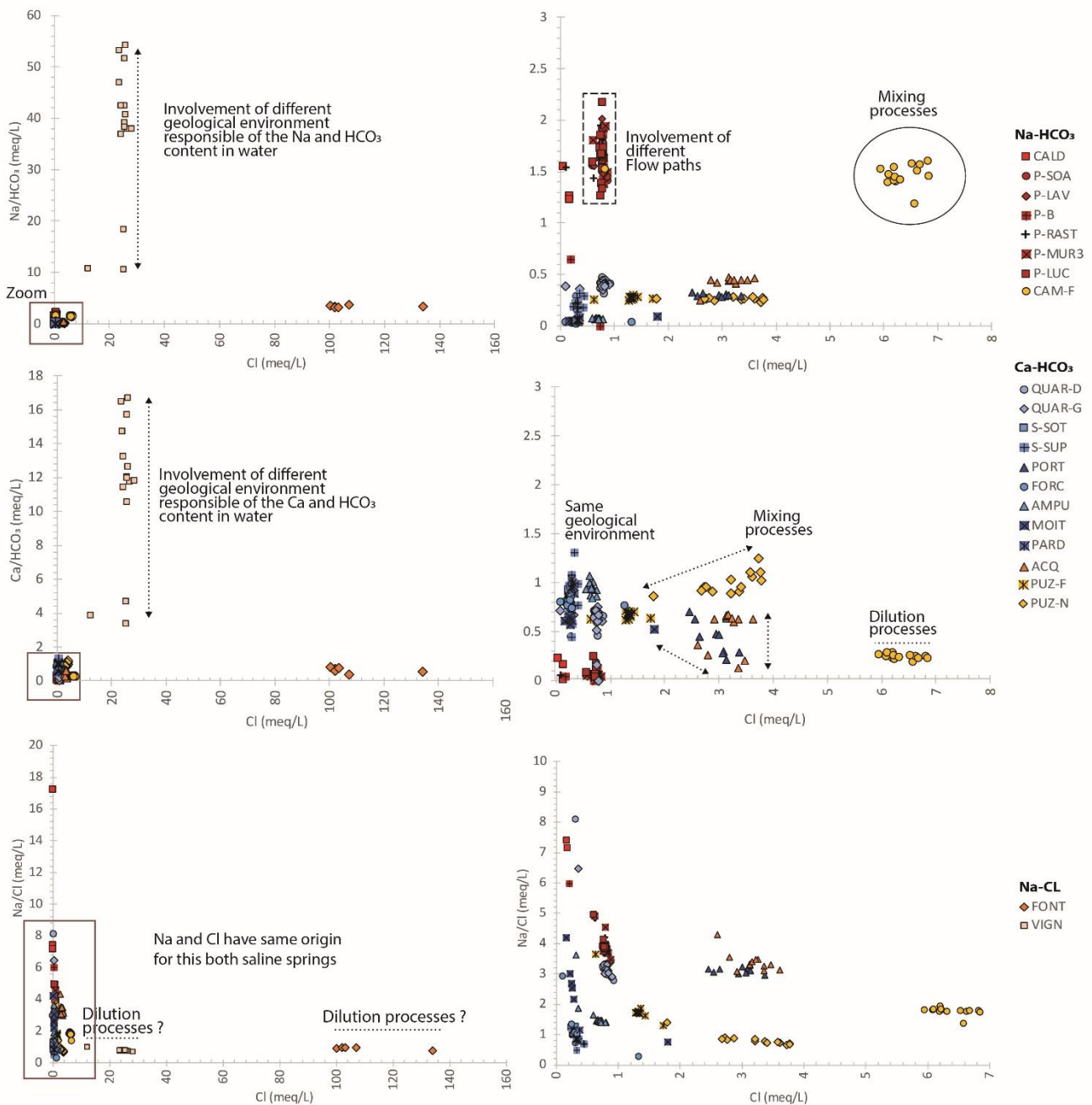


Figure 8: Binary plots of the main conservative element vs. major elements to discriminate if major elements are responsible of the main mineralization.

The figure 8, shows that mixing processes seems occurs for ACQ, PUZ-N and PORT, due to the variability of the Cl-content and Ca/HCO₃ ratio. As stated by Dupuy *et al.* (2021), the latter springs shows CO₂ content ranging from 37% (PUZ-N) to 98% (PORT) and to 99% (ACQ). This carbogaseous content may be responsible of the increase of acid hydrolysis of biotite and amphibole contained in detritic sedimentary rocks mainly of hercynian magmatic rocks, also called flysch, which is may be responsible of the Cl content increase in water supported by high E.C. (Marques *et al.*, 2019). Indeed, the presence of this impermeable detritic sedimentary layer (flysch have effective porosity estimated to 1-2% by Winkler *et al.* (1985), locally overlying the

lustrous schists at the south of the plain, in accordance with Vitale Brovarone *et al.* (2013), seems to play a major role in the mineralization of the saline springs (Na-Cl water type, highly mineralized) of ACQ, VIGN and FONT. These springs emerges at the boundaries of the impermeable layer. This latter shows a permeability contrast with the underlying rocks, which probably increase interaction times of CO₂-rich water contained in underlying rocks, therefore increases the aggressiveness interaction between water and rock as also confirmed in figure 8. This mineralization is confirmed to be origin from geogenic interactions.

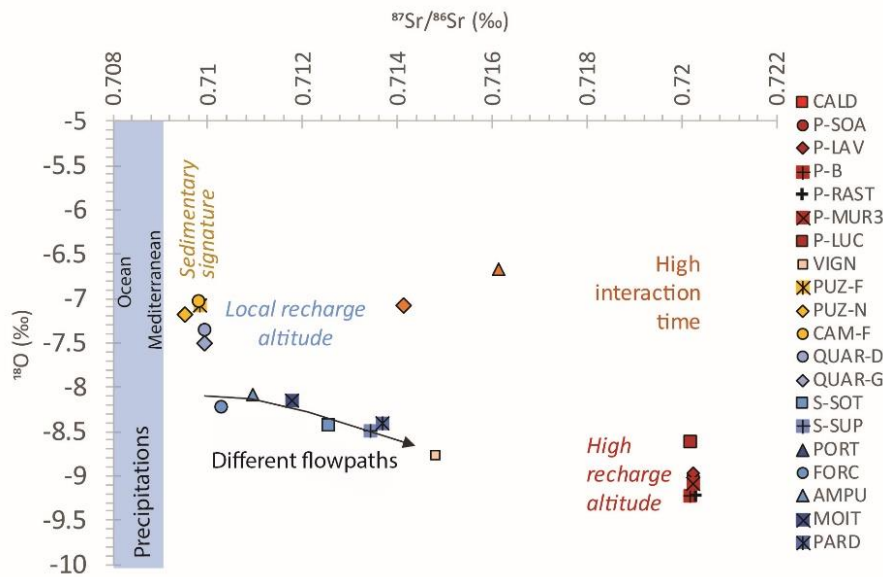


Figure 9: $\delta^{18}\text{O}$ plot vs. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}^+$ measured in groundwater

In case when sea water intrusion is excluded (thanks to $\delta^{18}\text{O}/^2\text{H}$ value), the increase of water mineralization could be due to the increase of interaction time between water and rocks, to a modification of rocks percolates, or to the dissolution of entrapment seawater residue (Kharaka and Hanor, 2003). Plotting bromide (Br) and chloride (Cl) concentrations can potentially be used to identify source of water salinization (Boschetti, 2013; Boschetti *et al.*, 2017; Eggenkamp and Marques, 2013) (Fig. 10). While Cl/Br ratio is useful to identify the groundwater flow system when salinity increases due to rock water interaction (Alcalá and Custodio, 2008; Chi and Savard, 1997; Vengosh *et al.*, 2002). This figure 10 shows that VIGN, FONT and ACQ are not saline waters, but they come from groundwater body mixing between Brines or saline and fresh waters forming at the surface at least brackish waters.

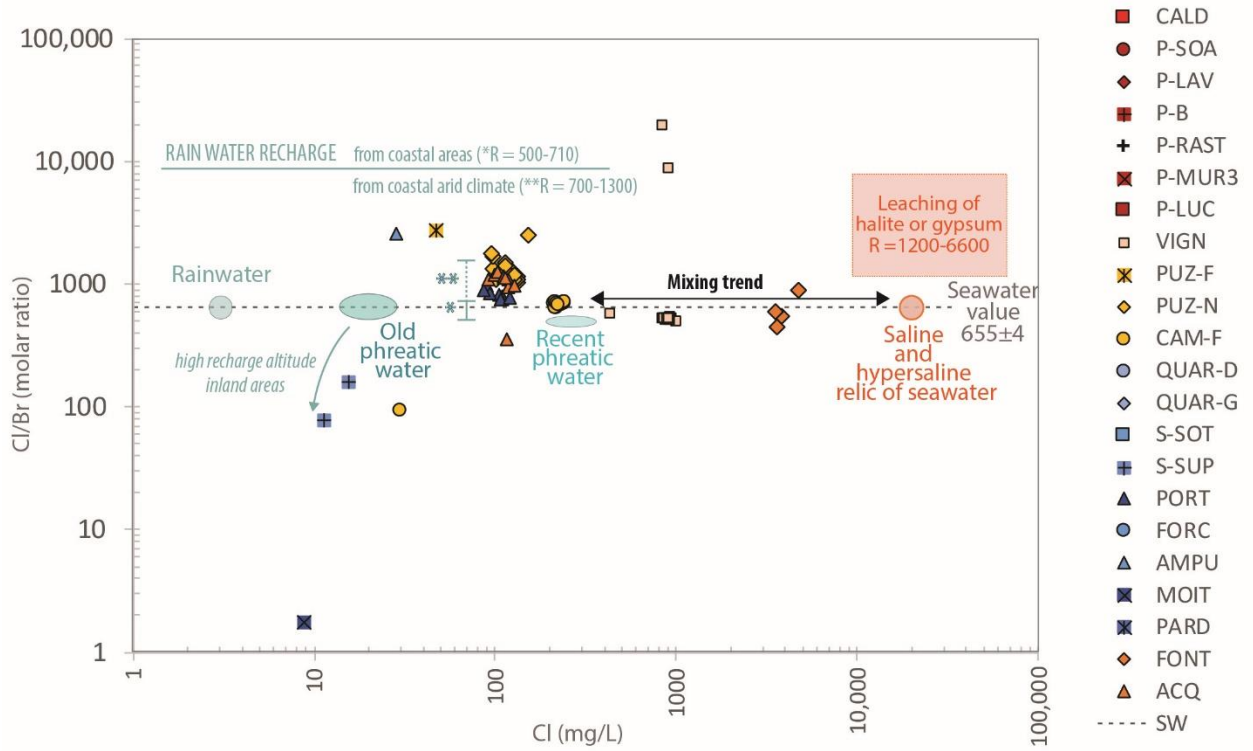


Figure 10: Cl/Br ratio vs. Cl-content in water in order to define the origin of water salinization.

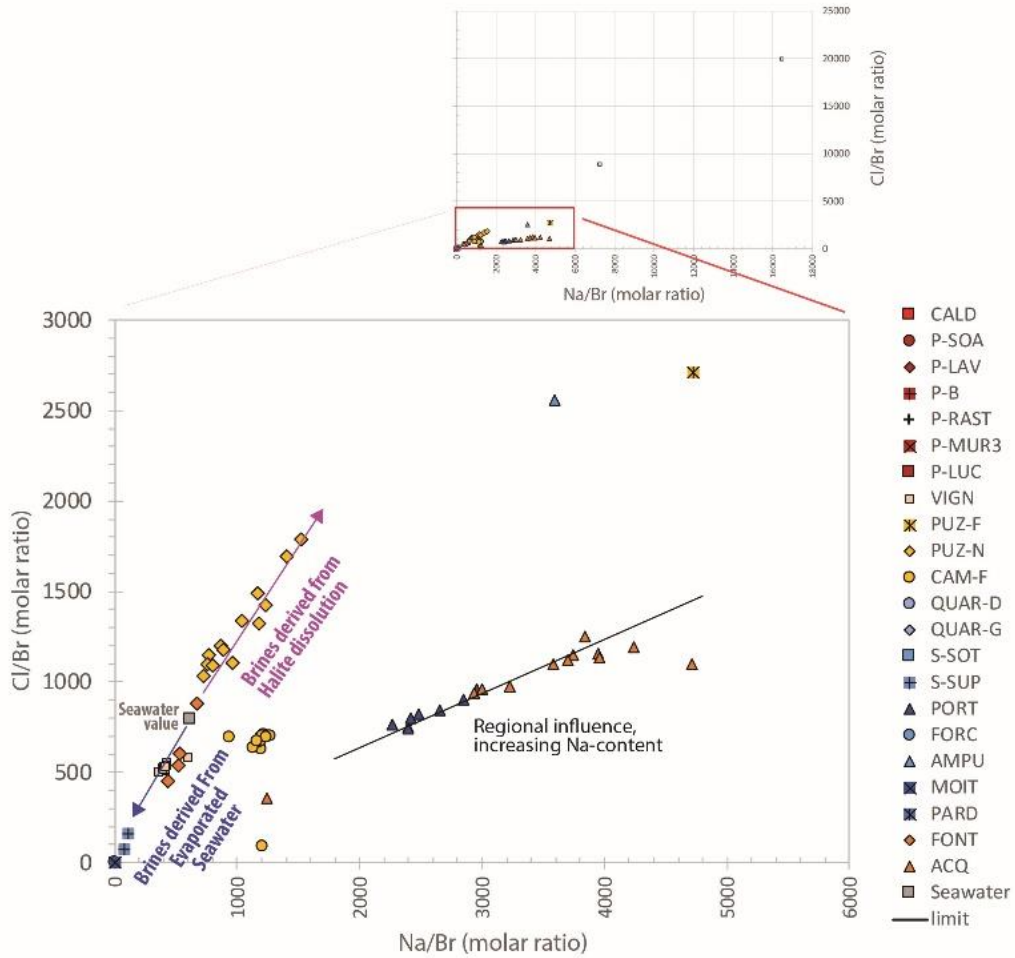


Figure 11: Cl/Br vs. Na/Br to statue about water salinization origin

Indeed, Alcalá and Custodio (2008), shows that backrish waters observed in Mediterranean Sea coastal aquifer have Cl/Br ratio lower than seawater ratio, which is also the case of VIGN and FONT.

In addition, if groundwater dilution occurs at these springs, it will explain the distribution of strontium concentration. It is noticeable that deep saline water mobility is restricted due to their high density (Re and Zuppi, 2011), the local geostructure appears as the only parameters favoring springs emerging. The figure 12 highlights also that mixing processes occurs also for CAM-F.

According to Engle and Rowan (2013), all springs plot below the seawater value, that means that salinization is only due to precipitations combining with water rocks interactions (Fig. 13). Except for 3 springs, PUZ-N, ACQ and PORT, which plot above the seawater values which support the theory of brines dissolution by meteoric waters.

The first one, seems influenced by halite dissolution, this is in accordance to water flowing through sedimentary unit, recognized as rich in bioturbed sediments. While the second and the third one seems influenced by the regional flow which is the only one able to dilute Br content and increase the Na-content. In order to better constrain their origin, mixing processes occurring between groundwater bodies should be quantified.

3.6. flows mixing

Quantification of mixing flows rates

In order to discuss about the proportions of alteration of the deep (regional) geochemical signal undergoes, when it mixes with different shallow flows during its ascent, a binary mixing model was used to define them as following methods ascribe by Santoni *et al.* (2016).

Considering the complexity of mixing processes observed in the springs of eastern Corsica, the VIGN's spring was selected as example. Even if this thermal water seems to be influenced by direct rainfall during the heavy event of October 2018 (hydrodynamic event reaction) this springs seems produced by stable mixing proportion between two compartments (Flyschs and granitic rocks).

Due to the occurrence of metamorphic rocks below flysch and therefore a potential input of CO₂ into the water, $\delta^{18}\text{O}$ could not be used as a tracer due to analysis interferences (Gralher *et al*; 2016). As the strontium isotope was only measured in a punctual way, it could not be used neither as a tracer for the whole records.

So, only two end-members were used for defining the regional signal represented by the thermal water signature (low conductivity, low lithium and low Cl-content) against the reverse relation for the flyschs signature. As referenced in literature, lithium is thermo dependent (Millot and Negrel, 2018) but it's also a tracer of

groundwater flowing through acidic metamorphic rocks (Penniston-Dorland *et al.*, 2010) also in fluid rocks interaction, in variscan rocks weathering (micas, k-feldspars, amphiboles weathering) (El Korh *et al.*, 2019) and as also measure in saline waters (Dinelli *et al.*, 2010). Conductivity is the most contrasted parameter showing nice contrast between deep and shallow groundwaters.

The [table 5](#) shows results of mixing ratio determination for Vignola spring (VIGN) during the whole year monitoring. Despite the high or low water period, this calculation highlights that mineral water is mainly supplied by the groundwater shallow influence (>80%) with respect of the groundwater deep influence (<20%). This ratio is accentuated with a local influence increase until 85%, during the dry period as observed in July 2018, when there was no precipitation on the closest rainfall station (Aleria) ([Fig. 4](#)).

Sampling date code.yy.mm	Mean values of mixing ratio (%)		Stantard deviation of mixing ratio (%)	
	Local	Regional	Local	Regional
VIGN 18.01	82,7	17,3	2,1	2,1
VIGN 18.02	83,1	16,9	0,8	0,8
VIGN 18.03	74,2	25,8	1,3	1,3
VIGN 18.04	81,9	18,1	2,2	2,2
VIGN 18.05	81,0	19,0	1,4	1,4
VIGN 18.06	81,9	18,1	1,3	1,3
VIGN 18.07	85,0	15,0	0,7	0,7
VIGN 18.08	79,2	20,8	2,6	2,6
VIGN 18.09	81,8	18,2	1,1	1,1
VIGN 18.10				
VIGN 18.11	75,8	24,2	1,3	1,3
VIGN 18.12	79,7	20,3	1,4	1,4
VIGN 19.01	77,9	22,1	3,0	3,0
VIGN 19.02	80,4	19,6	3,0	3,0
VIGN 19.03	81,9	18,1	1,8	1,8
VIGN 19.04	nm	nm	nm	nm

End-member values	Regional	[Li]	c25°C	[Cl]
		mg/L	µS/cm	mg/L
	Local	1,80	3374	1150

Table 5: Display mixing ratio between local and regional influence calculate for the whole monitoring at the Vignola spring. (nm): non measured

Conversely during the heavy rainfall event (October 2018) mixing proportions obtained could not be considered due to dilution processes occurring with surface or sub-surface water. Due to selected parameters whose values measure in rainfall and in the deep signature are closer to each other, only the 2H signature allow to punctually discriminate them. Indeed, during this event, $\delta^2\text{H}$ signature is altered and shows most enriched value than the deep signal, this confirm the influence of sub-surface actual runoff. Therefore, it would be more adapting to used a ternary mixing model in order to include rainfall signature.

Estimation of residence times

Thanks to the previous mixing flow rates determination, combine with the ^{14}C measurement at VIGN spring and also on the most representative of the thermal regional flow (P-RAST), residence times of water flowing through metamorphic rocks located under flysch has been estimated.

Indeed, the apparent age (^{14}C) of the VIGN spring is equal to 3640 y while regional end member (P-RAST) displays an apparent age equal to 14 990 y (Table 3). According to proportion calculated in June, estimated to 18.14% for the regional and 81.86% for the local end-member, the apparent age of local water is calculated thanks to the following formula.

$$L_{a.a.} = \frac{S_{a.a.} - (R_{a.a.} * R_{m.r.})}{L_{m.r.}}$$

With L: local flow, R: regional flow, S: spring studied, aa: apparent age in years, mr: mixing rate in %. Thus, the local apparent age of water supplying the springs in Vignola is estimated to 1125 y. This observation confirms that interaction times involved in spring emerging from flysch is high enough to explain their Sr content. This kind of calculation, defining mixing rate, shall be applied to all emerging sources in eastern Corsica. The thermal and mineral springs emerging in Corsica, result from fragile equilibration between the regional and the local matrix occurring in the local phreatic zone close to the emergence zone. This conceptualization must be taken into account to preserve them.

3.2.2. Surface water input

As shown by Dizman and Mukhtarli, (2021) or Chelnokov *et al.* (2018) mineral waters are not exempted of any surface water input, which is often highlighted by tritium (^3H) contamination. Indeed, Lindsey *et al.* (2019) (USGS 2019) explains that tritium is an indicator of mixing between modern and pre-modern (old) groundwater mainly concern in mineral water hydrogeological systems. Low tritium values (<1 TU) indicate long residence times, greater than 60 years ("old" water) while high ^3H levels (>4 TU) suggest more recent infiltration, less than 60 years ("recent" water). Intermediate levels are the result of mixing processes between waters with long (>60 years) and short (<60 years) residence times (Dušan *et al.*, 2010).

In addition, nitrate concentrations measured in groundwater provide information on recent surface water input, as it has already been demonstrated on the northern part of the island in the oriental plain of Bastia, which is locally subject to strong anthropic pressure (Erostate *et al.*, 2018). One might ask whether this is also the case for the eastern plain of Aleria and its mineral water emergences. Indeed, mineral waters are not immune to this kind of anthropic or natural contamination affecting groundwater in a seasonal or event-driven (Apollaro *et al.*, 2019; Biddau *et al.*, 2019;

Bulia and Enzweiler, 2018).

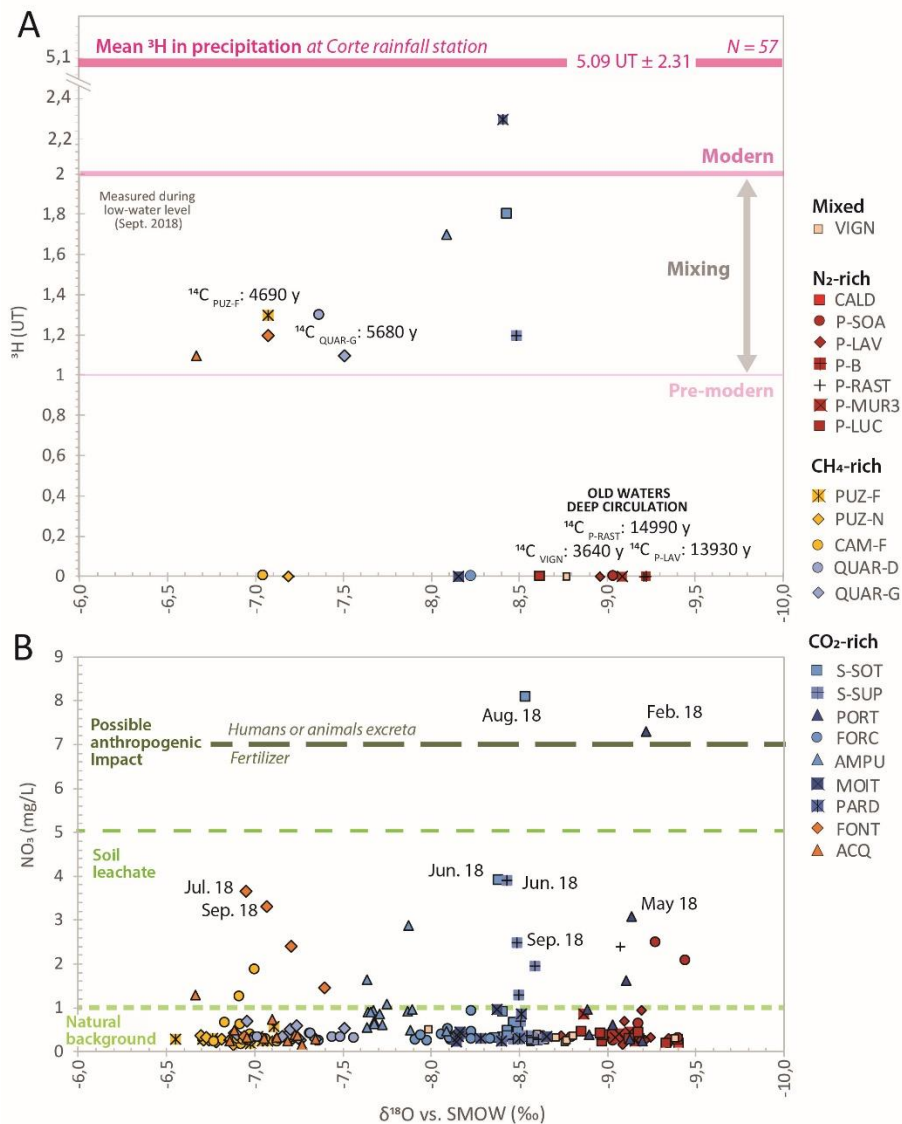


Fig. 12: $\delta^{18}O$ vs. 3H (A) and vs. NO_3 (B) to identify possible freshwater input.

The natural nitrate groundwater concentration, in the absence any nitrogen fertilization, is estimated between 5 and 7 mg/l (Appelo and Postma, 2004). Far away from the maximum authorized concentration by European commission (<50 mg/l), the observed concentration in groundwater ranged between 0 and 8 mg/l (Fig. 12). This range allows to discretize natural background (<1 mg/l), various amount due to soil leachate (until 5 mg/l) and possible anthropogenic impact (>5 mg/l). From intermediary to low values (under 5 mg/l) measure in waters corresponds to natural soil washing out or natural vegetation influence. Highest values measure indicates that concentrations are not significant to be only attached to the natural background, but it's also accentuated by soil leachate and some punctual impact by human activities. Indeed, nitrates concentrations in groundwater which are higher than 5 mg/L may be impacted by human activities, but it is only visible at low water period for S-SOT and during the heavy rainfall event for PORT. According to Biddau *et al.* (2019), value

observed during heavy rainfall event is due to mixing with surface water, which is accentuating by the high solubility of nitrates.

These results are correlated to ^3H measurement in which S-SOT ($\text{NO}_3 = 8 \text{ mg/l}$) at low water period, show also the highest content in ^3H ($\approx 1.8 \text{ TU}$). Indeed, compare to other European mineral waters, this tritium data shows a narrow range for mineral waters which range from 0 to 2.3 TU (Fig. 12) (Chelnokov *et al.*, 2015, 2018; Geleva *et al.*, 2014).

The average tritium content of atmospheric precipitation measured at the rainfall station of Corte during the sampling period (N=57) is equal to $5.09 \pm 2.31 \text{ TU}$. A large number of the groundwater samples, 11 out of 19 have tritium level equal to zero translating the main influence of groundwater age below 60 years old, which is correlated with the ^{14}C measurements (Table 2 and 3). However, 8 carbogaseous springs (S-SOT, S-SUP, AMPU, QUAR-D/G, ACQ, FONT) and the Puzichellu's borehole (PUZ-F) have tritium levels above 1 TU which is probably reflect a part of the groundwater have a shallow circulation with a shorter residence time or a non-sealed condition of the borehole. The large range of ^3H values (0 to 2.3 TU) for the the schists mineral water highlights the importance of the shallow flowpath configurations which controlled the mixing with shallow groundwater and deeper mineral groundwater which can increase the vulnerability of water quality. Moreover, the ^3H values ($>1 \text{ TU}$) reflect the mixture of modern shallow groundwater with a older water. It is in accordance with the contrasted ^{14}C values and $\delta^{18}\text{O}$.

Table 4: Radiocarbon dating and values.

Name	Date	HCO_3^- (mg/l)	T (°C)	pH	E.C. ($\mu\text{S}/\text{cm}^2$)	O_2 (%)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)	pMC	pMC +/-	fMDN	fMDN +/-	^{14}C Age
P-RAST	19/06/2019	112	54,2	9,2	345	24,4	-15,7	-8,8	-54,75	15,5	0,1	0,1548	0,0009	14990
P-LAV	19/06/2019	109	50,2	9,0	343	24,8	-16,9	-8,8	-54,19	17,7	0,1	0,1766	0,001	13930
FAJO-G	18/06/2019	406	16	7,1	712	22	-9,1	-6,7	-39,68	49,3	0,2	0,4931	0,0019	5680
PUZ-F	18/06/2019	486	17	7,3	1068	31,8	-18,4	-6,5	-37,65	55,8	0,2	0,5577	0,0022	4690
VIGN	16/06/2019	37	28,3	8,3	2970	25,6	-19,1	-8,5	-51,4	63,5	0,2	0,6354	0,0024	3640

CONCLUSION

The combined use of geochemistry, water and strontium isotopes has allowed to identify complex mineralization processes involved in mineral water mineralization within sedimentary and metamorphic rocks connected to granitic hercynian basement. Strontium and water stable isotopes have particular described groundwater-rocks interaction and helped to identify mixing processes occurring at deep and shallow groundwater scales. Sr-isotopes, Sr²⁺ major elements were useful to constrain the origin of solute elements in mineral waters. Since the $\delta^{18}\text{O}$ content in rainwater is conditioned by altitude effect, this stable isotope has been successfully used to differentiate the three recharge areas located at the higher altitude within granitic rocks, intermediate then lower altitude for respectively metamorphic and sedimentary geological compartments. The present study highlights thus the relevance of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $\delta^{18}\text{O}$ combine with $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs $1/\text{Sr}$ approach to assess groundwater mixings.

The deep influence provided by the regional magmatic and thermal flows was locally quantified and represents less than 20% of the total flow.

This result makes possible the use of the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios as a relative and qualitative indicator of groundwater residence time. This time duration naturally depends on the host rock lithology and is also related to the initial strontium content in groundwater at the infiltration step or from a flow line to another. This approach was helpful to improve the knowledge of hydrodynamics and geochemistry fragile equilibrations involved in the emergence of mineral groundwater and will be helpful to preserve quantitatively and qualitatively this vulnerable resource.

Acknowledgement

This research action is financially supported by the "Collectività di Corsica" through the Ph.D. grant of Margaux Dupuy and also through the GERHYCO interdisciplinary project dedicated to water management, ecology and hydro-ecosystem services in insular context.

REFERENCES

- Alcalá, F.J., Custodio, E., 2008. Using the Cl/Br ratio as a tracer to identify the origin of salinity in aquifers in Spain and Portugal. *Journal of Hydrology* 359, 189–207. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.06.028>
- Amaudric, D.C.S., 1973. Les relations entre Schistes lustres et Flyschs autochtones dans le Sud de la Corse alpine. *Geologie Alpine* 49, 5–12.
- Apollaro, C., Bucciatti, A., Vespasiano, G., Vardè, M., Fuoco, I., Barca, D., Bloise, A., Miriello, D., Cofone, F., Servidio, A., De Rosa, R., 2019. Comparative geochemical study between the tap waters and the bottled mineral waters in Calabria (Southern Italy) by compositional data analysis (CoDA) developments. *Applied Geochemistry* 107, 19–33. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2019.05.011>
- Appelo, C.A.J., Postma, D., 2004. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. CRC Press.
- Armstrong, S.C., Sturchio, N.C., Hendry, M.J., 1998. Strontium isotopic evidence on the chemical evolution of pore waters in the Milk River Aquifer, Alberta, Canada. *Applied Geochemistry* 13, 463–475. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(97\)00080-2](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(97)00080-2)
- Bakari, S.S., Aagaard, P., Vogt, R.D., Ruden, F., Johansen, I., Vuai, S.A., 2013. Strontium isotopes as tracers for quantifying mixing of groundwater in the alluvial plain of a coastal watershed, south-eastern Tanzania. *Journal of Geochemical Exploration* 130, 1–14.
- Barbieri, M., Boschetti, T., Petitta, M., Tallini, M., 2005. Stable isotope (^2H , ^{18}O and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) and hydrochemistry monitoring for groundwater hydrodynamics analysis in a karst aquifer (Gran Sasso, Central Italy). *Applied Geochemistry* 20, 2063–2081.
- Barros, R., Defourny, A., Collignon, A., Jobe, P., Dassargues, A., Piessens, K., Welkenhuysen, K., 2020. A review of the geology and origin of CO_2 in mineral water springs in east Belgium. *Geol. Belg.* <https://doi.org/10.20341/gb.2020.023>
- Batard, F., Baubron, J.C., Bosch, B., Marcé, A., Risler, J.J., 1982. Isotopic identification of gases of a deep origin in French thermomineral waters. *Journal of Hydrology* 56, 1–21.
- Berthier, F., Demange, J., Desplan, A., 1980. Etude préliminaire des ressources géothermiques de la Corse (Rapport final No. 80SGN784GTH). BRGM.
- Bertoldi, D., Bontempo, L., Larcher, R., Nicolini, G., Voerkelius, S., Lorenz, G.D., Ueckermann, H., Froeschl, H., Baxter, M.J., Hoogewerff, J., Brereton, P., 2011. Survey of the chemical composition of 571 European bottled mineral waters. *Journal of Food Composition and Analysis* 24, 376–385. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2010.07.005>
- Biddau, R., Cidu, R., Da Pelo, S., Carletti, A., Ghiglieri, G., Pittalis, D., 2019. Source and fate of nitrate in contaminated groundwater systems: Assessing spatial and temporal variations by hydrogeochemistry and multiple stable isotope tools. *Science of The Total Environment* 647, 1121–1136. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.08.007>
- Blavoux, B., 1998. La formation des gisements d'eau minérale. structure 3, 000.
- Blavoux, B., Dazy, J., Sarrot-Reynauld, J., 1982. Information about the origin of thermomineral waters and gas by means of environmental isotopes in eastern Azerbaijan, Iran, and southeast France. *Journal of Hydrology, Hydrogeothermal Studies 26th International Geological Congress* 56, 23–38. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(82\)90054-3](https://doi.org/10.1016/0022-1694(82)90054-3)
- Boschetti, T., 2013. Oxygen isotope equilibrium in sulfate–water systems: A revision of geothermometric applications in low-enthalpy systems. *Journal of Geochemical Exploration* 124, 92–100.
- Boschetti, T., Toscani, L., Barbieri, M., Mucchino, C., Marino, T., 2017. Low enthalpy Na-chloride waters from the Lunigiana and Garfagnana grabens, Northern Apennines, Italy: Tracing fluid connections and basement interactions via chemical and isotopic compositions. *Journal of Volcanology and Geothermal Research* 348, 12–25. <https://doi.org/10.1016/j.jvolgeores.2017.10.008>
- Bouchaou, L., Warner, N.R., Tagma, T., Hssaisoune, M., Vengosh, A., 2017. The origin of geothermal waters in Morocco: Multiple isotope tracers for delineating sources of water-rock interactions. *Applied Geochemistry* 84, 244–253. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.07.004>
- Bragin, I.V., Chelnokov, G.A., Chudaev, O.V., Kharitonova, N.A., Vysotskiy, S.V., 2016. Geochemistry of Thermal Waters of Continental Margin of Far East of Russia [WWW Document]. *Acta Geologica Sinica - English Edition*. <https://doi.org/10.1111/1755-6724.12657>
- Brenot, A., Négrel, P., Petelet-Giraud, E., Millot, R., Malcuit, E., 2015. Insights from the salinity origins and interconnections of aquifers in a regional scale sedimentary aquifer system (Adour-Garonne district, SW France): contributions of $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ from dissolved sulfates and the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio. *Applied geochemistry* 53, 27–41.
- Briški, M., Stroj, A., Kosović, I., Borović, S., 2020. Characterization of Aquifers in Metamorphic Rocks by Combined Use of Electrical Resistivity Tomography and Monitoring of Spring Hydrodynamics. *Geosciences* 10, 137. <https://doi.org/10.3390/geosciences10040137>
- Bruno, C., Dupré, G., Giorgetti, G., Giorgetti, J.P., Alesandri, J., 2001. Chi tempu face?: météorologie, climat et

- microclimats de la Corse., CRDP de Corse.
- Bulia, I.L., Enzweiler, J., 2018. The hydrogeochemistry of bottled mineral water in São Paulo state, Brazil. *Journal of Geochemical Exploration* 188, 43–54. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.01.007>
- Caballero, Y., Lachassagne, P., Ladouche, B., 2006. Contribution à l'évaluation de la ressource en eau des aquifères de socle des roches granitiques de Corse (Rapport final No. BRGM/RP-54541-FR).
- Caritg, S., 2009a. Carte géologique harmonisée du département de la Corse du sud : Notice explicative (Rapport final No. brgm/rp-57749-FR). BRGM.
- Caritg, S., 2009b. Carte géologique harmonisée du département de la haute-Corse : Notice explicative (Rapport final No. BRGM/RP-57748-FR). BRGM.
- Casanova, J., Négrel, P., Kloppmann, W., Aranyossy, J.F., 2001. Origin of deep saline groundwaters in the Vienne granitic rocks (France): constraints inferred from boron and strontium isotopes [WWW Document]. *Geofluids*. <https://doi.org/10.1046/j.1468-8123.2001.00009.x>
- Celle-Jeanton, H., Zouari, K., Travi, Y., Daoud, A., 2001. Caractérisation isotopique des pluies en Tunisie. Essai de typologie dans la région de Sfax. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science* 333, 625–631. [https://doi.org/10.1016/S1251-8050\(01\)01671-8](https://doi.org/10.1016/S1251-8050(01)01671-8)
- Chelnokov, G., Kharitonova, N., Bragin, I., Chudaev, O., 2015. Geochemistry of mineral water and gases of the Razdolnoe Spa (Primorye, Far East of Russia). *Applied Geochemistry* 59, 147–154. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.05.001>
- Chelnokov, G.A., Bragin, I.V., Kharitonova, N.A., 2018. Geochemistry of mineral waters and associated gases of the Sakhalin Island (Far East of Russia). *Journal of Hydrology* 559, 942–953. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.02.049>
- Chi, G., Savard, M.M., 1997. Sources of basinal and Mississippi Valley-type mineralizing brines: mixing of evaporated seawater and halite-dissolution brine. *Chemical Geology* 143, 121–125. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(97\)00096-X](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(97)00096-X)
- Criaud, A., Fouillac, C., 1986. Etude des eaux thermominérales carbogazeuses du Massif Central Français. II. Comportement de quelques métaux en trace, de l'arsenic, de l'antimoine et du germanium. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 50, 1573–1582. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90120-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90120-1)
- Ćuk Đurović, M., Jemcov, I., Todorović, M., Mladenović, A., Papić, P., Štrbački, J., 2020. Predictive modeling for U and Th concentrations in mineral and thermal waters, Serbia. *Environ Earth Sci* 79, 456. <https://doi.org/10.1007/s12665-020-09204-y>
- Cuoco, E., Sacchi, E., De Francesco, S., Paolucci, V., Maletic, E.L., Darrah, T.H., Sirna, M., Tedesco, D., 2020. Groundwater mixing in a heterogeneous multilayer aquifer driven by geogenic CO₂ fluxes: Evidence from chemical and isotopic composition of Ferrarelle waters (Riardo Plain, southern Italy). *Applied Geochemistry* 116, 104564. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104564>
- Deiana, M., Cervi, F., Pennisi, M., Mussi, M., Bertrand, C., Tazioli, A., Corsini, A., Ronchetti, F., 2018. Chemical and isotopic investigations ($\delta^{18}\text{O}$, ^2H , ^3H and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) to define groundwater processes occurring in a deep-seated landslide in flysch. *Hydrogeol J* 26, 2669–2691. <https://doi.org/10.1007/s10040-018-1807-1>
- Dewandel, B., Lachassagne, P., Zaidi, F.K., Chandra, S., 2011. A conceptual hydrodynamic model of a geological discontinuity in hard rock aquifers: Example of a quartz reef in granitic terrain in South India. *Journal of Hydrology* 405, 474–487. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.05.050>
- Di Rosa, M., De Giorgi, A., Marroni, M., Vidal, O., 2017. Syn-convergence exhumation of continental crust: evidence from structural and metamorphic analysis of the Monte Cecu area, Alpine Corsica (Northern Corsica, France). *Geological Journal* 52, 919–937.
- Dinelli, E., Lima, A., De Vivo, B., Albanese, S., Cicchella, D., Valera, P., 2010. Hydrogeochemical analysis on Italian bottled mineral waters: Effects of geology. *Journal of Geochemical Exploration, Mineral Waters of Europe* 107, 317–335. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2010.06.004>
- Dizman, S., Mukhtarli, O., 2021. Tritium concentrations and consequent doses in bottled natural and mineral waters sold in Turkey and Azerbaijan. *Chemosphere* 267, 128721. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.128721>
- Dominici, R., 1992. Eaux thermales et eaux minérales de Corse : Synthèse hydrogéologique (No. BRGM/RR-35700-FR). BRGM 2007 07EAUH05.
- Dupuy, M., Chatton, E., Labasque, T., Garel, E., Huneau, F., Santoni, S., 2022. Monitoring of natural gas emissions from corsica island, France: an unexpected tool to understand hydrogeological functioning of mineral springs.
- Dupuy, M., Garel, E., Huneau, F., Santoni, S., Di Rosa, M., Mattei, A., 2021. Geochemical and isotope characterisation of thermo-mineral springs of Corsica Island: from geological complexity to groundwater singularity. *Water* 13, 2413. <https://doi.org/10.3390/w13172413>
- Dušan, B., Jozef, K., Igor, S., Peter, M., Pavel, L., Daniel, P., Jarmila, B., Daniel, M., 2010. Mineral waters in Slovakia – Evaluation of chemical composition stability using both historical records and the most recent data. *Journal of Geochemical Exploration, Mineral Waters of Europe* 107, 382–390. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2010.06.009>

- Dzikowski, M., Josnin, J.Y., Roche, N., 2016. Thermal Influence of an Alpine Deep Hydrothermal Fault on the Surrounding Rocks. *Groundwater* 54, 55–65. <https://doi.org/10.1111/gwat.12313>
- Eggenkamp, H.G.M., Marques, J.M., 2013. A comparison of mineral water classification techniques: Occurrence and distribution of different water types in Portugal (including Madeira and the Azores). *Journal of Geochemical Exploration* 132, 125–139. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2013.06.009>
- El Korh, A., Deloule, E., Luais, B., Boiron, M.-C., Bastian, L., Vigier, N., 2019. Lithium Behaviour and Isotope Fractionation During Fluid–Rock Interactions in Variscan Oceanic Suture Zones: Limousin Ophiolite and Ile de Groix High-pressure Terrane (France). *Journal of Petrology* 60, 1963–1990. <https://doi.org/10.1093/petrology/egz060>
- Engle, M.A., Rowan, E.L., 2013. Interpretation of Na–Cl–Br Systematics in Sedimentary Basin Brines: Comparison of Concentration, Element Ratio, and Isometric Log-ratio Approaches. *Math Geosci* 45, 87–101. <https://doi.org/10.1007/s11004-012-9436-z>
- Erostate, M., Huneau, F., Garel, E., Lehmann, M.F., Kuhn, T., Aquilina, L., Vergnaud-Ayraud, V., Labasque, T., Santoni, S., Robert, S., 2018. Delayed nitrate dispersion within a coastal aquifer provides constraints on land-use evolution and nitrate contamination in the past. *Science of the total environment* 644, 928–940.
- Fouillac, C., 1983. Chemical geothermometry in CO₂-rich thermal waters. Example of the French massif central. *Geothermics* 12, 149–160. [https://doi.org/10.1016/0375-6505\(83\)90025-1](https://doi.org/10.1016/0375-6505(83)90025-1)
- Gallino, S., Gauchon, C., 2009. L'hydrothermalisme en domaine continental : fonctionnement, ressource et patrimoine., EDYTEM. Laboratoire EDYTEM, Le-Bourget-du-Lac.
- Geleva, E., Damianova, A., Iovtchev, M., 2014. Data on tritium activity in mineral waters. *Comptes Rendus de L'Academie Bulgare des Sciences* 67, 35–42.
- Genevier, M., Mardhel, V., Frissant, N., 2011. Actualisation de la synthèse hydrogéologique de la région Corse (Rapport final No. BRGM/RP-59924-FR). BRGM.
- Gueydan, F., Brun, J.-P., Phillippon, M., Noury, M., 2017. Sequential extension as a record of Corsica Rotation during Apennines slab roll-back. *Tectonophysics, Evolution of fore-arc and back-arc sedimentary basins with focus on the Japan subduction system and its analogues* 710–711, 149–161. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2016.12.028>
- Gralher, B., Herbstritt, B., Weiler, M., Wassenaar, L., Stumpp, C., 2016. Correcting Laser-Based Water Stable Isotope Readings Biased by Carrier Gas Changes, *Environmental science & technology*. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01124>
- Huneau, F., Garel, E., Santoni, S., Jaunat, J., Celle-Jeanton, H., 2015. A new network for isotopes in precipitation of Corsica (France). Presented at the International Symposium on Isotope Hydrology, Revisiting Foundations and Exploring Frontiers. IAEA, Vienna, Austria.
- Juhlke, T.R., Sültenfuß, J., Trachte, K., Huneau, F., Garel, E., Santoni, S., Barth, J.A., Geldern, R. van, 2020. Tritium as a hydrological tracer in Mediterranean precipitation events. *Atmospheric Chemistry and Physics* 20, 3555–3568.
- Karolytė, R., Serno, S., Johnson, G., Gilfillan, S.M.V., 2017. The influence of oxygen isotope exchange between CO₂ and H₂O in natural CO₂-rich spring waters: Implications for geothermometry. *Applied Geochemistry* 84, 173–186. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.06.012>
- Kharaka, Y.K., Hanor, J.S., 2003. 5.16 - Deep Fluids in the Continents: I. Sedimentary Basins, in: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*. Pergamon, Oxford, pp. 1–48. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/05085-4>
- Kis, B.-M., Baciu, C., Zsigmond, A.-R., Kékedy-Nagy, L., Kármán, K., Palcsu, L., Máthé, I., Harangi, S., 2020. Constraints on the hydrogeochemistry and origin of the CO₂-rich mineral waters from the Eastern Carpathians – Transylvanian Basin boundary (Romania). *Journal of Hydrology* 591, 125311. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2020.125311>
- Lachassagne, P., 2011. The fracture permeability of Hard Rock Aquifers is due neither to tectonics, nor to unloading, but to weathering processes. *Terra Nova* 145–161. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.2011.00998.x>
- Lindsey, B.D., Jurgens, B.C., Belitz, K., 2019. Tritium as an indicator of modern, mixed, and premodern groundwater age (USGS Numbered Series No. 2019–5090), Scientific Investigations Report. U.S. Geological Survey, Reston VA.
- Lions, J., 2020. Hydrochemistry of Avène thermal waters (Avène-les-Bains, France). *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology* 34, 4–7. <https://doi.org/10.1111/jdv.16336>
- Lourenço, C., Ribeiro, L., Cruz, J., 2010. Classification of natural mineral and spring bottled waters of Portugal using Principal Component Analysis. *Journal of Geochemical Exploration* 107, 362–372.
- Loÿe-Pilot, M.-D., Durand-Delga, M., Feinberg, H., Gourinard, Y., Magné, J., 2004. Les formations burdigaliennes de Corse orientale dans leur cadre géodynamique. *Comptes Rendus Geoscience* 336, 919–930. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2004.02.011>
- Lu, L., Pang, Z., Kong, Y., Guo, Q., Wang, Y., Xu, C., Gu, W., Zhou, L., Yu, D., 2018. Geochemical and isotopic

- evidence on the recharge and circulation of geothermal water in the Tangshan Geothermal System near Nanjing, China: implications for sustainable development. *Hydrogeology Journal*. <https://doi.org/10.1007/s10040-018-1721-6>
- Luijendijk, E., Winter, T., Köhler, S., Ferguson, G., Hagke, C. von, Scibek, J., 2020. Using Thermal Springs to Quantify Deep Groundwater Flow and Its Thermal Footprint in the Alps and a Comparison With North American Orogens. *Geophysical Research Letters* 47, e2020GL090134. <https://doi.org/10.1029/2020GL090134>
- Marques, J., Eggenkamp, H., Carreira, P.M., Antunes da Silva, M., 2019. Chlorine Geochemical and Isotopic ($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$) Signatures of CO_2 -Rich Mineral Waters (N-Portugal): Revisited, in: Chaminé, H.I., Barbieri, M., Kisi, O., Chen, M., Merkel, B.J. (Eds.), *Advances in Sustainable and Environmental Hydrology, Hydrogeology, Hydrochemistry and Water Resources: Proceedings of the 1st Springer Conference of the Arabian Journal of Geosciences (CAJG-1), Tunisia 2018, Advances in Science, Technology & Innovation*. Springer International Publishing, Cham, pp. 211–213. https://doi.org/10.1007/978-3-030-01572-5_51
- Marques, J.M., Eggenkamp, H.G.M., Carreira, P.M., Antunes da Silva, M., 2020. Origin and evolution of Cl in CO_2 -rich thermal and mineral waters from northern Portugal. *Applied Geochemistry* 116, 104569. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104569>
- Martín-Loeches, M., Pavón-García, J., Molina-Navarro, E., Martínez-Santos, P., Almeida, C., Reyes-López, J., Cienfuegos-Hevia, I., Sastre-Merlín, A., 2020. Hydrogeochemistry of granitic mountain zones and the influence of adjacent sedimentary basins at their tectonic borders: the case of the Spanish Central System batholith. *Hydrogeol J*. <https://doi.org/10.1007/s10040-020-02202-1>
- Mattei, A., Huneau, F., Garel, E., Santoni, S., Vystavna, Y., 2021. Evaporation in Mediterranean conditions: estimations based on isotopic approaches at the watershed scale. *Hydrological Processes* n/a. <https://doi.org/10.1002/hyp.14085>
- Milenkovski, A., Gjorgievski, M., Nakovski, D., 2018. Thermal/Mineral Springs Industry: Need for Transformation in Function of Tourism 181–187.
- Millot, R., Négrel, P., 2007. Multi-isotopic tracing ($\delta^7\text{Li}$, $\delta^{11}\text{B}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) and chemical geothermometry: evidence from hydro-geothermal systems in France. *Chemical Geology* 664–678. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.07.015>
- Millot, R., Négrel, P.J., 2018. Fractionation of Lithium isotopes during granite weathering revealed in waters, saprolites, soils and sediments (Massif Central, France). *AGU Fall Meeting Abstracts* 23.
- Molina-Porras, A., Condomines, M., Legeay, P.-L., Bailly-Comte, V., Seidel, J.L., 2020. Radium Isotopes as a Tracer of Water Sources and Mixing in the Vidourle Stream (South of France). *Aquat Geochem*. <https://doi.org/10.1007/s10498-020-09371-1>
- Musgrove, M., 2021. The occurrence and distribution of strontium in U.S. groundwater. *Applied Geochemistry* 126, 104867. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104867>
- Négrel, P., Casanova, J., Aranyosy, 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. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00414-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00414-9)
- Négrel, P., Fouillac, C., Brach, M., 1997. A strontium isotopic study of mineral and surface waters from the Cézallier (Massif Central, France): implications for mixing processes in areas of disseminated emergences of mineral waters. *Chemical geology* 135, 89–101.
- Négrel, P., 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* 296–297, 83–95. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.12.022>
- Penna, D., Stenni, B., Šanda, M., Wrede, S., Bogaard, T.A., Gobbi, A., Borga, M., Fischer, B.M.C., Bonazza, M., Chárová, Z., 2010. On the reproducibility and repeatability of laser absorption spectroscopy measurements for $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotopic analysis. *Hydrology and Earth System Sciences* 14, 1551–1566. <https://doi.org/10.5194/hess-14-1551-2010>
- Penniston-Dorland, S., Bebout, G., Pogge von Strandmann, P., Elliott, T., Sorensen, S., 2010. Lithium as a tracer of fluid and metasomatic processes in subduction zone mélanges: Evidence from the Catalina Schist (Invited). *AGU Fall Meeting Abstracts*.
- Petelet-Giraud, E., Négrel, P., Aunay, B., Ladouche, B., Bailly-Comte, V., Guerrot, C., Flehoc, C., Pezard, P., Lofi, J., Dörfliger, N., 2016. Coastal groundwater salinization: Focus on the vertical variability in a multi-layered aquifer through a multi-isotope fingerprinting (Roussillon Basin, France). *Science of The Total Environment* 566–567, 398–415. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.016>
- Piccoli, F., Vitale Brovarone, A., Ague, J.J., 2018. Field and petrological study of metasomatism and high-pressure carbonation from lawsonite eclogite-facies terrains, Alpine Corsica. *Lithos* 304–307, 16–37. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.01.026>
- Pierson-Wickmann, A.-C., Aquilina, L., Weyer, C., Molénat, J., Lischeid, G., 2009. Acidification processes and soil

- leaching influenced by agricultural practices revealed by strontium isotopic ratios. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 4688–4704. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.05.051>
- Poli, G., Ghezzi, C., Conticelli, S., 1989. Geochemistry of granitic rocks from the Hercynian Sardinia-Corsica batholith: Implication for magma genesis. *Lithos* 23, 247–266. [https://doi.org/10.1016/0024-4937\(89\)90038-8](https://doi.org/10.1016/0024-4937(89)90038-8)
- Re, V., Zuppi, G.M., 2011. Influence of precipitation and deep saline groundwater on the hydrological systems of Mediterranean coastal plains: a general overview. *Hydrological Sciences Journal* 56, 966–980. <https://doi.org/10.1080/02626667.2011.597355>
- Rebora, N., Molini, L., Casella, E., Comellas, A., Fiori, E., Pignone, F., Siccardi, F., Silvestro, F., Tanelli, S., Parodi, A., 2013. Extreme Rainfall in the Mediterranean: What Can We Learn from Observations? *Journal of Hydrometeorology* 14, 906–922. <https://doi.org/10.1175/JHM-D-12-083.1>
- Rome, S., Giorgetti, J.-P., 2007. Corsican mountains and its climatic features [WWW Document]. URL <https://doi.org/10.4267/2042/14846>
- Rossi, P., Cocherie, A., Fanning, C.M., 2015. Evidence in Variscan Corsica of a brief and voluminous Late Carboniferous to Early Permian volcanic-plutonic event contemporaneous with a high-temperature/low-pressure metamorphic peak in the lower crust. *Bulletin de la Société Géologique de France* 186, 171–192.
- Saeed, W., Shouakar-Stash, O., Unger, A., Wood, W.W., Parker, B., 2021. Origin of solutes in a regional multi-layered sedimentary aquifer system (a case study from the Rub' al Khali basin, Saudi Arabia). *Applied Geochemistry* 126, 104871. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.104871>
- Santoni, S., Huneau, F., Garel, E., Aquilina, L., Vergnaud-Ayraud, V., Labasque, T., Celle-Jeanton, H., 2016. Strontium isotopes as tracers of water-rocks interactions, mixing processes and residence time indicator of groundwater within the granite-carbonate coastal aquifer of Bonifacio (Corsica, France). *Science of The Total Environment* 573, 233–246. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.08.087>
- Sarrot-Reynaud, J., Rochat, J., Dazy, J., 1981. Répartition des éléments traces dans les eaux thermominérales. *Journal of Hydrology, Symposium on Geochemistry of Groundwater* 54, 33–50. [https://doi.org/10.1016/0022-1694\(81\)90151-7](https://doi.org/10.1016/0022-1694(81)90151-7)
- Serrano, O., Allanic, C., Magar, M., 2013. Synthèse géologique du bassin tertiaire de la Plaine orientale Corse - Liaison Terre-Mer entre San Nicolao et Solenzara (Rapport final No. BRGM/RP-62303-FR).
- Štrbački, J., Živanović, V., Ćuk Đurović, M., Atanacković, N., Dragišić, V., 2020. Origin, diversity and geothermal potentiality of thermal and mineral waters in Vrnjačka Banja, Serbia. *Environ Earth Sci* 79, 309. <https://doi.org/10.1007/s12665-020-09050-y>
- Todorović, M., Ćuk Đurović, M., Štrbački, J., Papić, P., 2020. Rare earth elements in mineral waters in Serbia. *Environ Earth Sci* 79, 290. <https://doi.org/10.1007/s12665-020-09029-9>
- van der Aa, M., 2003. Classification of mineral water types and comparison with drinking water standards. *Env Geol* 44, 554–563. <https://doi.org/10.1007/s00254-003-0791-4>
- Vengosh, A., Helvacı, C., Karamanderesi, İ.H., 2002. Geochemical constraints for the origin of thermal waters from western Turkey. *Applied Geochemistry* 17, 163–183. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(01\)00062-2](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(01)00062-2)
- Vengosh, A., Spivack, A.J., Artzi, Y., Ayalon, A., 1999. Geochemical and boron, strontium, and oxygen isotopic constraints on the origin of the salinity in groundwater from the Mediterranean Coast of Israel. *Water Resources Research* 35, 1877–1894. <https://doi.org/10.1029/1999WR900024>
- Vinograd, N., Porowski, A., 2020. Application of isotopic and geochemical studies to explain the origin and formation of mineral waters of Staraya Russa Spa, NW Russia. *Environ Earth Sci* 79, 183. <https://doi.org/10.1007/s12665-020-08923-6>
- Vinson, D.S., Lundy, J.R., Dwyer, G.S., Vengosh, A., 2012. Implications of carbonate-like geochemical signatures in a sandstone aquifer: Radium and strontium isotopes in the Cambrian Jordan aquifer (Minnesota, USA). *Chemical Geology* 334, 280–294. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.10.030>
- Vitale Brovarone, A., Beyssac, O., Malavieille, J., Molli, G., Beltrando, M., Compagnoni, R., 2013. Stacking and metamorphism of continuous segments of subducted lithosphere in a high-pressure wedge: The example of Alpine Corsica (France). *Earth-Science Reviews* 116, 35–56. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2012.10.003>
- Vrba, J., 1996. Thermal mineral water springs in Karlovy Vary. *Geo* 27, 120–125. <https://doi.org/10.1007/BF01061684>
- Winkler, W., Wildi, W., Stuijvenberg, J.V., Caron, C., 1985. Wägital-Flysch et autres flyschs penniques en Suisse Centrale : stratigraphie, sédimentologie et comparaisons. *Eclogae Geologicae Helvetiae* 78, 1.
- Zippa, E., Plyusnin, A., Shvartsev, S., 2019. The chemical and isotopic compositions of thermal waters and gases in the Republic of Buryatia, Russia. *E3S Web Conf.* 98, 01055. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20199801055>

Conclusion et perspectives

L'objectif de ces travaux de thèse était de s'appuyer sur des outils géochimiques et isotopiques afin de fournir une première caractérisation hydrogéologique des sources thermales et minérales émergentes en Corse orientale.

Au cours de ce travail de thèse, les investigations ont pu apporter des éléments de précision et de compréhension dans le fonctionnement hydrogéologique individuel des sources en identifiant les processus impliqués dans la diversité régionale observée. En effet, les outils géochimiques et isotopiques combinés à l'utilisation des gaz dissous ont permis de fournir une caractérisation plus approfondie du fonctionnement des sources, en mettant en évidence à la fois une influence régionale commune, mais aussi la multitude de processus (géogéniques, abiotiques et biotiques) responsables de la diversité géochimique observée.

Dans le détail, ces travaux de thèse ont permis de discriminer les processus hydrogéologiques impliqués par bassin sourcier.

Pour le bassin sourcier de Pietrapola (région du Fium'Orbo)

La signature isotopique très appauvrie ($\delta^{18}\text{O} < -8.5\text{‰}$ et $\delta^2\text{H} < -50\text{‰}$) de la molécule d'eau indique que ces eaux thermo- minérales sont issues de **l'infiltration d'eau de pluie en zone montagneuse de haute altitude** supérieure à 800 m. Le massif de *Punta della Cappella* dont le sommet culminant à 2041 m et situé à moins de 5 km à l'est de la zone d'émergence forme le point culminant du bassin versant hydrogéologique de ces sources. Une **recharge allochtone** alimente donc ces sources qui émergent à moins de 300 m d'altitude (Fig. 22).

Les eaux s'infiltrent et circulent au sein d'un **réservoir fracturé** composé de roches magmatiques de type granitoïdes dont la porosité secondaire (arénisation) associée aux **grandes zones d'accidents tectoniques régionaux** permet une circulation des eaux à un minimum de **3 km** de profondeur (*moy. = 4,8 ± 1,1 km, min. = 3 km, max. = 6 km*). Les failles majeures et la fracturation associée créent une **zone de discontinuités et d'altération préférentielle** (Rb/Sr élevé $\approx 0,7$) qui favorise la circulation profonde. Cette fracturation est le siège des circulations et constitue également le réservoir. Le transfert d'eau en profondeur est dû aux différences de pression entre la zone de recharge et d'émergence.

Ces eaux ont alors un temps de séjour particulièrement long, estimé à plus de **10 000 ans** grâce à la datation au carbone-14 (^{14}C) sur les sources de Pietrapola, et confirmé par l'absence de tritium. La vitesse de circulation au sein de ce gisement est de l'ordre du **m/an**, ce qui est en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature pour des vitesses de circulations au sein du socle.

Lors de cette circulation profonde les eaux se chargent en gaz réactifs (N₂ et CO₂) dans des proportions moyennes respectives de 92%vol. [10⁻⁴ mol/l] et 4%vol [10⁻⁶ mol/l], mais aussi en gaz nobles (Ar) jusqu'à 3%vol. [10⁻⁵ mol/L]. D'origine crustale, ces abondances gazeuses traduisent globalement une influence magmatique profonde¹.

À cette profondeur et sous l'effet du gradient géothermique naturel de la Terre, elles vont se réchauffer et atteindre des températures estimées à plus de 200°C (géothermomètres Na/K, K-Mg, Na/Li, δ¹⁸O_{SO4}). Cette augmentation explique les fortes températures mesurées à l'émergence (27 <T(°C)< 54°C).

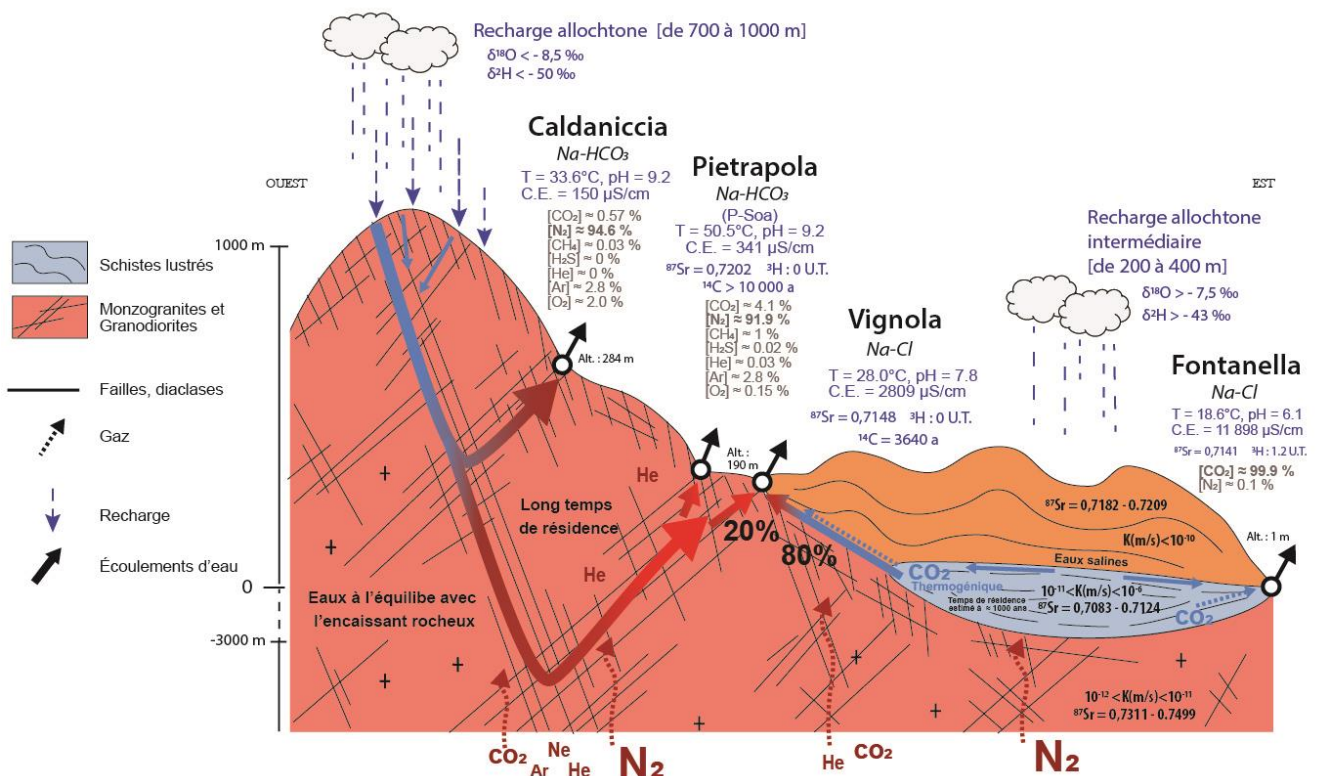


Figure 22 : Schéma conceptuel du fonctionnement hydrogéologique du bassin sourcier de Pietrapola

L'infiltration de l'eau de pluie, acide, va hydrolyser les minéraux silicatés (feldspaths alcalins [Na, K], plagioclases [Na, Ca], biotites [K, Mg, Fe, F], amphiboles [Ca, Mg, Fe]) contenus dans les roches locales (monzogranites, tonalogramodiorites et monzogranodiorites) libérant alors des hydroxydes qui vont augmenter le pH des eaux. À l'émergence ces eaux présenteront alors un pH très basique (8,8 <pH < 9,7).

¹ Cette fraction gazeuse (N₂, Ar et l'excès He) se retrouve aussi au sein des sources de la plaine et indique une continuité régionale, c'est-à-dire que les gaz issus des massifs magmatiques granitoïdes sous-jacent alimentent aussi les compartiments géologiques superficiels.

Ces roches difficilement altérables fournissent donc des eaux **faiblement minéralisées** ($EC < 300 \mu S/cm$) et parfaitement équilibrées avec la roche encaissante. Ces eaux ont une signature en $^{87}Sr \approx 0,7202$ élevée et sont riches en Na, K, SiO_2 , mais aussi en F et As, ces eaux sont caractérisées par un faciès bicarbonaté sodique ($Na-HCO_3$). Leur faible teneur en Sr et Ca sont aussi notables. La remontée jusqu'à la surface par le biais des discontinuités géologiques est suffisamment rapide pour permettre l'émergence d'eaux **thermales** dépourvues de magnésium.

Pour le bassin sourcier des eaux d'**Orezza** (région de **Castagniccia**).

La signature isotopique de la molécule d'eau, très variable comprise entre $-9,3 < \delta^{18}O < -7,0\text{‰}$ et $-57 < \delta^2H < -40\text{‰}$, indique que ces eaux minérales sont issues de **l'infiltration d'eau de pluie en zone montagneuse d'altitude intermédiaire** comprise entre 200 et 950 m. Ces sources sont issues de plusieurs sous-bassins versants hydrogéologiques, la recharge est donc contrainte par l'altitude maximale de chaque bassin versant. Toutefois, il s'agit tout de même d'une recharge allochtone qui alimente ces sources qui émergent entre 140 et 530 m d'altitude (Fig. 23).

Les eaux s'infiltrent et circulent selon les plans de schistosité au sein d'un **réservoir composé de roches métamorphisées** (schistes lustrés ou calcschistes) qui se **débitent en feuillets**. Ces zones **d'altérations** (schistosité) créent des **zones d'écoulements préférentiels** (Rb/Sr élevé $\approx 0,02$) qui favorisent la multiplicité des voies d'écoulements alimentant les sources. Les zones d'alimentation sont donc très diverses et dépendent de la source étudiée. Ces **zones d'altérations préférentielles** sont le siège des circulations complexes et constituent le réservoir.

Ces eaux ont alors un temps de séjour qui est relativement « court ». Toutefois, compte tenu des teneurs en tritium ($0 < ^3H \text{ (UT)} < 2,3$), ces eaux sont issues d'un **mélange entre des eaux prémodernes et modernes** (<60 ans). La schistosité intrinsèque de la roche joue ainsi un rôle primordial dans la vulnérabilité potentielle de la ressource et l'existence de nombreux mélanges potentiels.

Lors de l'infiltration, l'eau de pluie associée au CO_2 atmosphérique (pression partielle considérée comme constante) va dissoudre les carbonates présents naturellement dans la roche, libérant des hydrogénocarbonates (HCO_3) et du calcium (Ca). La précipitation de calcite va libérer du CO_2 qui va alors abaisser le pH, acidifiant ainsi encore plus les eaux. Au fil du temps d'interaction avec la roche, l'eau s'enrichit naturellement en **CO_2 thermogénique**. Ce **processus géogénique** est issu du métamorphisme des roches carbonatées à haute température. Le calcaire en présence d'un fluide siliceux va former du CO_2 et un minéral silicaté nommé wollastonite

(CaSiO₃) observable en Corse. Ce procédé nommé **décarbonation** de la calcite libre du CO₂ qui se retrouve alors piégé par la schistosité de la roche au sein de laquelle l'eau circule. Ce procédé a été confirmé par les valeurs de ¹³C du CO₂ et du CH₄ (-7,1 < ¹³C-CO₂(‰) < -2,4 et -30 < ¹³C-CH₄(‰) < -20) retrouvées dans les eaux. Cette eau alors chargée en gaz carbonique CO₂, va accentuer les processus de dissolution ou de précipitation selon l'état d'équilibre de l'eau vis-à-vis de la roche pour atteindre un équilibre carbonique.

L'acidité de l'eau augmente l'agressivité de cette dernière vis-à-vis de la roche. Les eaux présenteront majoritairement un faciès bicarbonaté-calcique (Ca-HCO₃) marqué par une signature légèrement élevée en ⁸⁷Sr = 0.710 à 0.714. En fonction des chemins d'écoulement, du type de schiste rencontré et de la présence ou non de serpentinite sur la ligne d'écoulement, les eaux auront des taux de minéralisation variables (250 < C.E. (µS/cm) < 2900). Les minéraux présents dans les eaux sont issus de la dissolution des carbonates mais aussi de l'hydrolyse de minéraux tels que la chlorite, le glaucophane ou de la serpentine et présenteront donc en proportion variables selon les sources de fortes concentrations en HCO₃, Ca, Mg, Fe, Mn, Al, B et Zn.

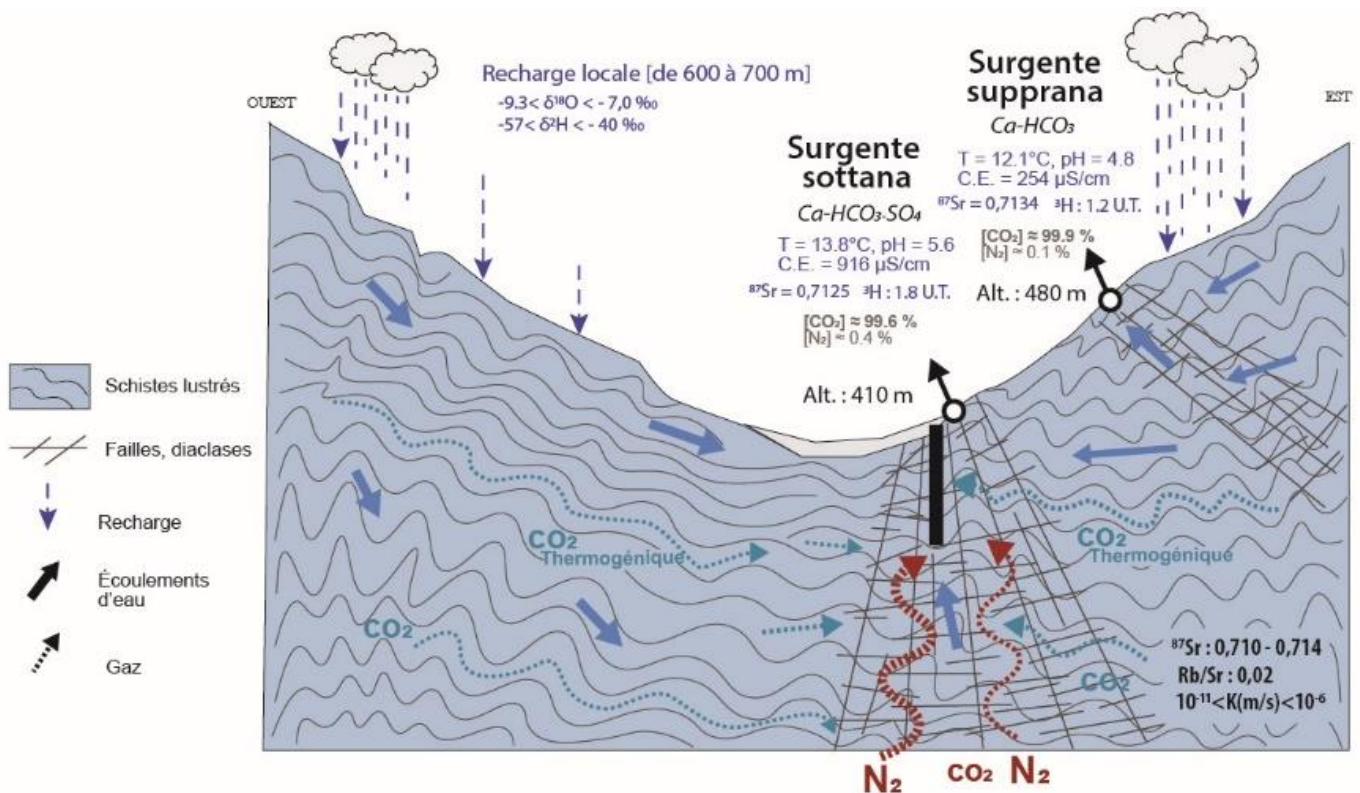


Figure 23 : Schéma conceptuel du fonctionnement hydrogéologique du bassin sourcier d'Orezza

L'ensemble des discontinuités et schistosités contraignent alors l'émergence d'eaux froides (11,2 < T(°C) < 16,8) acides (4,4 < pH < 7,42) et fortement carbo-gazeuse (CO₂ : 98-99%vol. soit [10⁻²mol/l]). Malgré l'importance de la fraction carbo-gazeuse au sein de

ce bassin sourcier, l'influence d'un flux gazeux profond provenant des roches magmatiques granitoïdes sous-jacentes a été observée. En effet, la teneur en N₂ dans ces sources est du même ordre de grandeur que les teneurs mesurées dans le bassin sourcier de Pietrapola [10⁻⁴ à 10⁻⁵ mol/l] mais ne représente ici jusqu'à 2%vol. de ces eaux.

Pour les sources **Carbogazeuses** (région sédimentaire de la **Plaine Orientale**).

La signature isotopique très enrichie ($\delta^{18}\text{O} > -7,5\text{‰}$ et $\delta^2\text{H} > -40\text{‰}$) de la molécule d'eau, indique que ces eaux minérales sont issues de **l'infiltration d'eau de pluie locale** et a donc une altitude inférieure à 300 m, correspondant à l'altitude moyenne des flyschs éocènes.

En effet, ces sources émergent au sud de la Plaine Orientale au contact des **flyschs éocènes** et à une altitude inférieure à 50 m. Elles présentent un faciès carbo-gazeux proche de celui des **eaux d'Orezza** localisé dans la région de **Castagniccia** (99% CO₂, [10⁻² mol/l de CO₂]). Cette signature gazeuse provient des mêmes interactions eau-roche détaillées précédemment. En effet, des roches métamorphiques (schistes lustrés) sont localement recouvertes par les flyschs éocènes imperméables. Les eaux infiltrées s'acidifient tout en remobilisant le CO₂ thermogénique. Toutefois la présence de cette structure peu perméable au niveau de l'émergence complexifie les chemins d'écoulement et allonge les temps de séjour des eaux (estimés à plus de 1000 ans).

Les eaux qui en résultent sont alors particulièrement minéralisées (jusqu'à 12 000 µS/cm) et se caractérisent par un faciès Na-Cl et Na-Ca-HCO₃. La composante carbo-gazeuse augmente l'agressivité de l'eau vis-à-vis de la roche, favorisant ainsi les processus d'hydrolyse ou de dissolution des minéraux contenus dans les roches métamorphiques (schistes) et sédimentaires détritiques (flyschs). Ces eaux présentent des concentrations élevées en Cl, HCO₃, Ca et Na. Ces éléments sont issus de l'hydrolyse des minéraux silicatés, mais aussi carbonatés.

Au vue de la signature très appauvrie en $\delta^{18}\text{O}/^2\text{H}$, la salinité (forte conductivité et faciès Na-Cl) mesurée dans ces eaux n'est pas liée à une intrusion d'eau de mer, mais uniquement aux interactions eau-roche. Cette minéralisation est induite par la dissolution de résidus de saumures contenues dans les roches sédimentaires détritiques. La forte concentration en bore confirme la circulation des eaux au sein de roches métamorphisées. La diversité des roches rencontrées le long de la ligne d'écoulement, ayant toutes une signature en ⁸⁷Sr différente, permet d'observer un signal intermédiaire ($0,714 < ^{87}\text{Sr} (\text{‰}) < 0,716$) qui confirme les mélanges entre les différents compartiments (sédimentaire, métamorphique et magmatique profond). La

présence de N₂ [10⁻⁴ mol/l] ne venant que confirmer l'influence du compartiment granitique profond.

Pour le bassin sourcier de **Puzzichellu** (région de la **Plaine Orientale**).

La signature isotopique très enrichie ($\delta^{18}\text{O} > -7.5\text{‰}$ et $\delta^2\text{H} > -40\text{‰}$) de la molécule d'eau indique que ces eaux minérales sont issues de **l'infiltration d'eau de pluie locale** au niveau, et à proximité immédiate, de la plaine sédimentaire et a donc une altitude inférieure à 200 m (Fig. 24).

Ces eaux s'infiltrent au sein d'un réservoir de plus faible profondeur (*moy.* = 2,3 ± 0,7 km, *min.* = 1,4 km, *max.* = 2.9 km) composé de roches sédimentaires datant du Miocène. Ces sédiments variés, composés de conglomérats à galets de granite, de rhyolites et de roches métamorphiques, intercalés de bancs puissants de marne riches en matières organiques constituent le réservoir aquifère multicouche (Rb/Sr faible > 0.001).

Ce type d'aquifère favorise la multiplicité des chemins d'écoulement, augmentant alors la disparité des temps de résidence jusqu'à 4 700 ans (PUZ-F). Par conséquent la grande diversité géochimique des sources qui en émerge s'exprime par la présence de trois faciès géochimiques distincts : Ca-SO₄-HCO₃, Ca-HCO₃ et Ca-Na-HCO₃. Les eaux froides (14 <T(°C)< 18) se minéralisent (249 <E.C.(μS/cm)< 645) au contact des roches sédimentaires, ayant une signature en ⁸⁷Sr (‰) ≈ 0,710 plus faible, au sein desquelles elles circulent. Ces eaux concentrent, dans des proportions variables, de fortes teneurs en SO₄, Ca et Mg.

Le flux gazeux provenant du compartiment magmatique profond est altéré lors de sa remontée, par les conditions réductrices des aquifères multicouches sédimentaires de la Plaine Orientale, le CO₂ et le N₂ profond sont réduits respectivement en méthane (CH₄) et ammonium (NH₄). Ces **processus abiotiques** sont confirmés par les fortes concentrations en NH₄ (< 3 mg/L) observées à l'émergence, par l'excès d'air, mais aussi par les statuts red-ox et l'abondance des gaz cortèges (gaz minoritaires).

Ainsi, un environnement anoxique riche en matière organique, contenue ici dans les marnes noires, favorise le développement d'une activité microbienne importante, dont les **processus biotiques** vont modifier le signal géochimique et gazeux de l'eau.

En effet, l'activité bactérienne consomme le CH₄ et le CO₂ formés par les processus abiotiques, pour libérer respectivement des sulfates (SO₄) et de l'hydrogène sulfuré

(H₂S) dissous. Cette activité bactérienne est donc responsable de la forte teneur en sulfate (SO₄) de ces eaux, mais aussi de la présence d'hydrogène sulfuré (H₂S) à l'odeur caractéristique d'œuf pourri. Cette intense activité bactérienne est confirmée par le contraste observé entre la signature isotopique du soufre de l'H₂S et des SO₄ ($6 < \delta^{34}\text{S-SO}_4(\text{‰}) < 8.7$ et $-25.8 < \delta^{34}\text{S-H}_2\text{S} < -19.1$). En surface, les sources émergentes contiennent de 9 à 39%vol. de CO₂ [10^{-4} mol/l], de 6 à 80% de CH₄ [10^{-3} mol/l], de 1 à 37%vol de H₂S [10^{-3} mol/l] et présentent un léger fléchissement du flux profond de 8 à 26%vol. de N₂ [10^{-4} mol/l]. De plus, l'excès d'hélium confirme en outre l'influence de ce flux profond jusqu'aux sources localisées en plaine.

Grâce à différentes failles, des grabens et horsts locaux, l'eau minérale jaillit parfois localement, de manière artésienne. Ces eaux ne sont pas équilibrées avec l'encaissant rocheux. On les considère comme immatures, c'est-à-dire qu'elles peuvent être influencées par l'infiltration d'eaux de faible profondeur, non pérennes ou encore sujettes à des variations saisonnières.

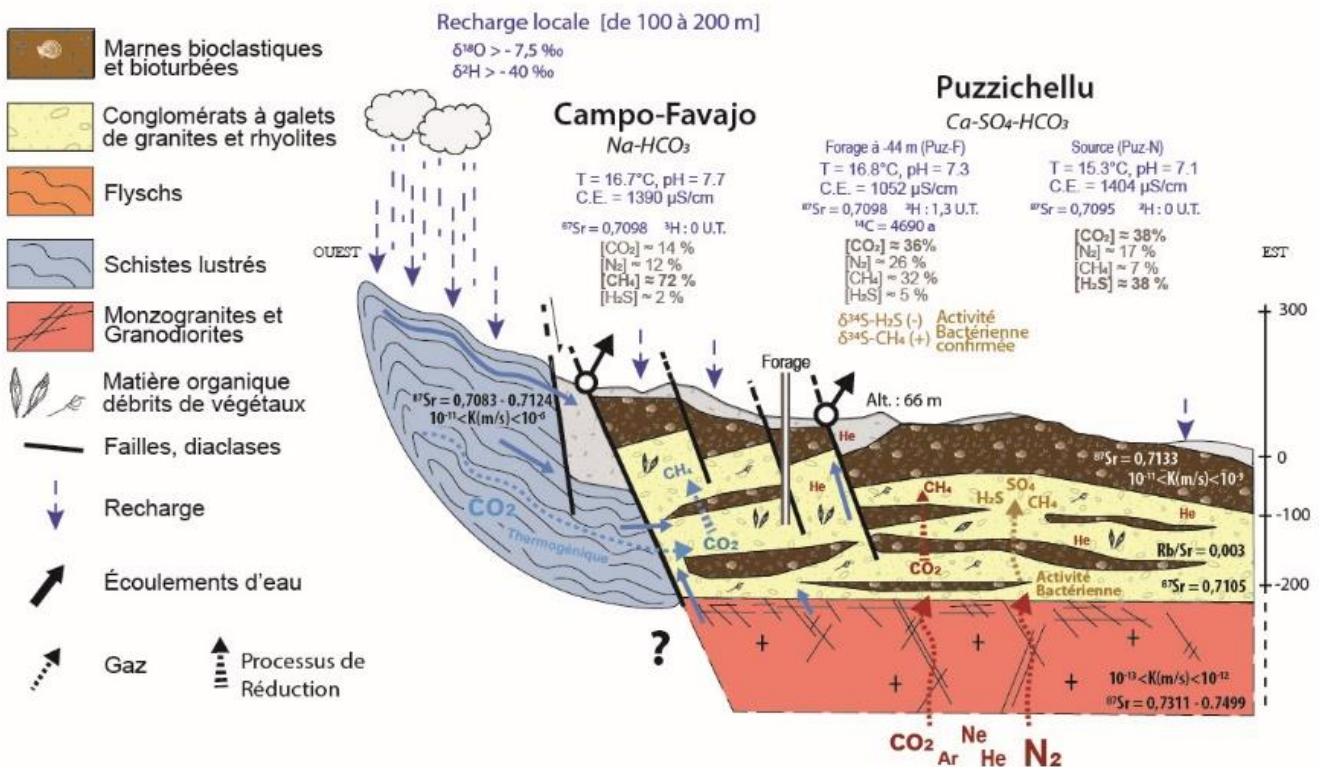


Figure 24 : Schéma conceptuel du fonctionnement hydrogéologique du bassin sourcier de Puzichellu

À l'échelle de la Corse ...

La grande **diversité hydrogéochimique** des eaux thermo-minérales présentes en Corse orientale, comprenant plus de cinq faciès hydrochimiques distincts (Ca-HCO₃, Ca-Na-HCO₃, Na-HCO₃, Ca-SO₄-HCO₃, Na-Cl) n'est pas liée à une activité sismique

locale, mais bien à une circulation des eaux au travers de grands ensembles géologiques divers, comprenant des roches sédimentaires, métamorphiques et magmatiques. L'étude de la fraction gazeuse sur une **zone d'interface entre trois grands compartiments géologiques (granitique, métamorphique et sédimentaire)** a démontré l'influence d'un **signal régional profond commun**, dont la signature gazeuse se retrouve aussi au niveau des sources minérales émergentes en plaine. Ce signal régional possède une signature géochimique, isotopique et gazeuse initiale qui **s'altère le long de la ligne d'écoulement régionale** sous l'effet de **processus complexes**. Chaque compartiment géologique rencontré par le flux régional va alors impacter son signal initial et le modifier par le biais de **processus géogéniques** (interaction eau roche modifiant la fraction minérale ou gazeuse, condition d'oxydoréduction des réservoirs), **biotique** (modification de la composition géochimique, isotopique et gazeuse) et **abiotique** (interaction eau-roche, l'organisation des flux et mélanges). Le signal géochimique observé dans les sources thermales et minérales en surface résulte donc d'une **accumulation de processus** à à l'échelle **régionale** et à l'échelle **locale** moins profonde.

La **complexité** d'investigation des flux à l'origine des eaux thermo-minérales est liée à la multiplicité des voies d'écoulements. En effet, l'implication d'un **flux profond**, la présence d'une **activité biotique** et la diversité des processus abiotiques impliqués (**interactions eau-roche** et **mélanges**) sont autant de **processus complexes** responsables de la modification des propriétés hydrogéochimiques des eaux. Il a aussi été illustré que la complexité de ces équilibres ne résulte pas seulement du nombre de processus biologiques, géogéniques et abiotiques accumulés le long de la ligne d'écoulement, mais aussi de l'organisation des voies d'écoulement majoritaires.

Les sources thermales de Corse orientale sont donc issues d'une **accumulation de processus complexes, multi-échelles** (influence régionale et locale) dont la bonne gestion permettra de garantir la préservation en Corse d'un patrimoine hydrominéral exceptionnel. En effet, **la grande diversité hydro-minéralogique des sources dote la Corse d'un champ d'application thérapeutique** complet qui a été résumé dans le [tableau 10](#).

Compte tenu de l'**équilibre fragile** entre les paramètres abiotiques, biotiques et géogéniques impliqués dans cette diversité, la mise en place d'un **plan régional de préservation ou protection des zones de recharge, de transit et d'émergence** (captage), serait favorable à la préservation de ces ressources minérales atypiques. Un **plan d'action sur un aménagement** raisonné des espaces urbanisés, la modernisation des réseaux de collecte des eaux usées ou encore le soutien d'une agriculture

respectueuse de la qualité de l'eau sur ces zones faciliterait la préservation de ce patrimoine naturel. Ainsi mettre en place une cohésion entre les différents acteurs du territoire (centres d'urbanisme, population, agriculteur, éleveur, etc.) permettra de minimiser la vulnérabilité de ces ressources face à l'activité anthropique.

À ces problématiques de gestion actuelles s'ajoutent, depuis plusieurs décennies maintenant, de nouvelles problématiques environnementales liées aux changements globaux. Dans ce contexte de changement climatique, de nouvelles initiatives doivent être prises en compte pour s'assurer de la pérennité de la ressource.

Avec des taux de renouvellement parfois très long (circulation inertielle) il convient de préserver le renouvellement naturel des eaux minérales. Pour cela, les gestionnaires devront s'assurer de ne prélever qu'un volume d'eau qui ne sera pas supérieur au « volume de la recharge », c'est-à-dire qu'il ne dépasse pas la capacité de production naturelle du gisement. Adapter les pratiques d'exploitations, telles qu'une optimisation des modes opératoires et des installations sur les sites, permettra de s'assurer du bon équilibre de la ressource.

La raréfaction de l'eau, due à une modification de qualité ou de la quantité disponible des eaux de souterraines et superficielles (acidification ou pollution) risque d'accroître la demande en eau minérale.

L'augmentation de la température atmosphérique risque d'augmenter les besoins en eau de la végétation qui vont donc en réponse puiser plus d'eau dans le sol. Leur adaptation à ces changements entraînerait potentiellement des modifications du taux de recharge des aquifères.

Dans les régions très industrialisées, l'acidification des pluies ou des modifications dans les cycles des sulfures pourraient amener à modifier la composition des eaux de recharge et donc modifier la qualité finale des eaux minérales.

Afin de préserver ces ressources inertielles, une surveillance des débits et une adaptation de la gestion permettra de d'anticiper l'impact local du changement climatique afin de préserver au maximum le cycle naturel de l'eau. Développer des outils de modélisation quantitatifs et qualitatifs de ces hydrosystèmes permettrait de mettre en place des stratégies de gestion des eaux face aux différents scénarii d'évolution climatiques et environnementaux régionaux ou locaux.

Tableau 10 : Champs d'application thérapeutique des eaux minérales de Corse

Critères physico-chimiques	Conditions	Valeurs (mg/L)	Applications thérapeutiques								Sources Corse
			Système lymphatique	Système sanguin et cardiaque	Effet dermatologique	Système respiratoire	Effet diurétique	Système articulaire	Système digestif	Gynécologie obstétrique	
Minéralisation	Très faible	TDS < 50					X				
	Faible	50 < TDS < 500					X	X			Oui
	Moyenne	500 < TDS < 1000									Oui
	Forte	1000 < TDS < 1500									Oui
	Très forte	TDS > 1500									Oui
Gaz dissous	Eau sulfurée (selon l'état d'oxydation)	0,3 < [S] < 150			X	X					
	Eau carbo-gazeuse	[HCO ₃] > 1000 [CO ₂] > 250									FONT ; ACQ ; PORT
Éléments majeurs	Eau sulfatée	[SO ₄] > 200							X		PUZ-N
	Eau ferrugineuse	0,5 < [Fe ²⁺] < 20	X	X							PARD ; ACQ ; S-SOT ; S-SUP ; FORC ; AMPU ; MOIT
	Eau bicarbonatée	[HCO ₃] > 600							X		FONT ; AMPU ; PORT ; S-SOT ; PUZ-N ; ACQ
	Eau magnésienne	[Mg] > 50		X							PORT ; PUZ-N ; MOIT ; PUZ-F ; PARD
	Eau fluorée	[F] > 1									FONT ; VIGN ; P-LUC ; P-MUR ; P-B ; P-LAV ; P-SOA
	Eau calcique	[Ca] > 150		X						X	

Pour des applications similaires ...

La diversité des sources étudiées dans le cadre de cette thèse fût d'un intérêt méthodologique particulier. En effet, la combinaison des outils géochimiques, isotopiques et gazeux employés s'est révélée être pertinente pour permettre de s'affranchir de la fraction gazeuse, de l'unité géologique impliquée, de la profondeur de circulation, du type d'eau ou encore de la grande variabilité dans les minéralisés étudiés.

Le plus intéressant dans l'utilisation combinée de ces traceurs naturels est qu'ils ont permis d'obtenir des informations hydrogéologiques fonctionnelles multi-échelles (régionale et locale). Ces outils ont fourni des informations quantitatives, qualitatives, mais aussi hydrodynamiques et structurales nécessaires à la compréhension du fonctionnement des gisements hydrominéraux.

Perspectives

Ces travaux ont également soulevé plusieurs interrogations et pistes de réflexion qui constituent des perspectives de recherche pour les travaux à venir.

Pousser l'interprétation des isotopes stables de la molécule d'eau

L'oxygène 18 et le deutérium sont des outils isotopiques puissants qui peuvent être plus exploités. En effet, grâce à leur thermo-dépendance, ils pourraient, lors d'une étude plus approfondie fournir des informations fonctionnelles sur les écoulements profonds. En effet, un fractionnement appauvrissant le signal en ^{18}O et ^2H observé sur les sources thermales profondes a été identifié et attribué, d'après la littérature, à un phénomène de condensation en profondeur. **Une étude plus approfondie de ce fractionnement pourrait peut-être apporter une information fonctionnelle sur ces sources thermales profondes.**

Dans la même perspective, le fractionnement en ^{18}O et ^2H induit respectivement par la présence de CO_2 ou de H_2S pourrait faire l'objet **d'une quantification et permettrait d'établir un modèle de correction applicable à toutes les sources carbo-gazeuses.**

Préciser l'état quantitatif de chacune des sources

Les calculs des proportions de mélange n'ont pu être effectués que sur une seule source. Ces travaux ont montré que les modalités d'alimentation de ces sources peuvent varier dans le temps et faire intervenir des gisements différents. Afin de mieux **préserver la ressource des aléas extérieurs tels que les activités anthropiques et le contexte de changement climatique actuel, quantifier les flux impliqués dans l'alimentation de chacune des sources apparaît être un élément nécessaire à leur**

gestion pérenne. La connaissance actuelle du fonctionnement hydrodynamique des sources permettrait de trouver les paramètres caractéristiques de pôles de mélanges pertinents pour modéliser les proportions de mélange à l'origine de chaque eau thermalo-minérale.

L'étude de la flore bactérienne des eaux minérales

Comme cela a été démontré, l'activité bactérienne est fortement impliquée dans la genèse des sources de Corse orientale riches en composés soufrés (H_2S et SO_4). Étroitement lié aux propriétés intrinsèques de chaque source étudiée, les **bactéries chimiolithotrophes ou chimio-organotrophes** peuvent servir d'adjuvant pour la confection de boues thérapeutiques. Elles agissent à la fois sur les grands cycles géochimiques (carbone, azote, soufre et fer), sur la corrosion des installations et peuvent parfois mettre en péril la sécurité sanitaire d'une exploitation. **Leur étude pourrait donc permettre la diversification de l'exploitation des eaux minérales et la protection des installations contre la corrosion ou les contaminations.**

La datation sur les sources de Carbo-gazeuses

Au cours de ces travaux, différents outils de datation ont été appliqués sur les diverses eaux thermo-minérales présentes. Le tritium ^3H et les gaz anthropiques CFC/SF₆ pour la fraction dite récente puis le ^{14}C pour la fraction dite ancienne.

Le ^3H s'est révélé adapté pour mettre en évidence les sources influencées par une fraction récente minoritaire.

Les CFC/SF₆ ne se sont pas révélés être des traceurs suffisamment pertinents pour déduire une information quantifiable sur le fonctionnement des sources à cause de leurs fortes teneurs en gaz (N_2 , CH_4 ou CO_2). En effet, leur application sur des sources ayant des fractions gazeuses diverses a mis en évidence leur sensibilité individuelle au dégazage. Leur sensibilité individuelle (CFC-11, CFC-12, CFC-113 et SF₆) est inversement proportionnelle à leur constante de solubilité, on parle de dégazage sélectif des gaz anthropiques. Leur présence ou absence dans les eaux peut tout de même apporter une information qualitative relative. Leur utilisation a révélé la **présence de composés aromatiques halogénés (chlorobenzène), d'hydrocarbures (toluène, cyclobutane) et chloroforme dont l'origine (naturelle ou anthropique) devra faire l'objet d'une étude ultérieure approfondie.**

Le ^{14}C a été utilisé pour dater la fraction ancienne des sources qui ne sont pas carbogazeuses. En effet, le carbone « mort » apporté par le CO_2 au niveau des émergences peut vieillir artificiellement l'âge des eaux. La présence de CO_2 peut en effet, induire un biais analytique. Pour contraindre cela, d'autres traceurs isotopiques existants devraient être utilisés (Fig. 25), comme l' ^4He **qui paraît être le traceur le plus indiqué pour investiguer la diversité des âges observés au sein des sources thermales et minérales de Corse.**

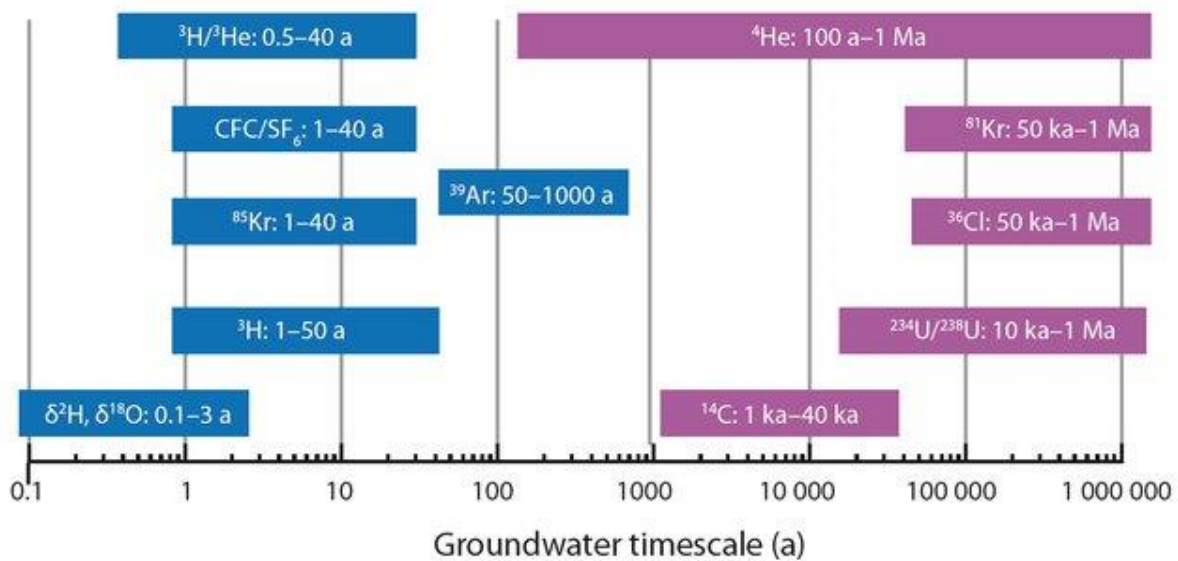


Figure 25: Différents outils isotopiques de datation des eaux d'après Armandine les landes (2014)

Allez encore plus loin avec les gaz

Les sources thermales et minérales de Corse orientale présentent une diversité gazeuse exceptionnelle. Grâce à un suivi trimestriel, ces travaux ont statué pour la première fois, sur la composition gazeuse de chacune des sources. Maintenant que la composition gazeuse de nombreuse source est établie, l'origine de ces gaz pourraient être affirmée par l'utilisation des isotopes du carbone (^{13}C) du dioxyde de carbone (CO_2) et du méthane (CH_4) qui combinés, confirmeraient l'origine de ces deux gaz (biologique, thermogénique ou abiotique). Dans une moindre importance, l'utilisation de l'isotope de l'hélium ($^3\text{He}/^4\text{He}$) et du Néon (^{20}Ne) confirmerait que les circulations s'effectuent au sein de la croûte.

L'utilisation des géothermomètres à gaz a été initiée à la fin des campagnes de prélèvements, toutefois ce travail n'a pas pu être abouti. Néanmoins le vaste recueil de données gazeuses acquises au cours de ce travail, fournit toutefois une base de données solide pour une expertise future.

Étude pétrographique micro-échelle de chaque gisement

Effectuer une étude micro-échelle de l'altération des roches qui composent les grandes unités géologiques permettrait de connaître les cinétiques d'hydrolyse et de dissolution des minéraux qui sont responsables des processus géogéniques (minéralisation des eaux et production de gaz). Comparer ces résultats aux indices de saturation mesurés dans les eaux minérales de Corse permettrait d'appréhender les processus de rééquilibrage qui se produisent dans les circulations hydrothermales. Le vaste recueil de données géochimiques acquit au cours de ce travail, fournit une base donnée solide pour déterminer les indices de saturation minéralogique et de

statuer sur l'état d'équilibre des cinétiques d'interactions.

Des géo-ressources complémentaires

De récentes études australiennes réussissent à récupérer, par le biais d'une membrane métallo-organique (MOF), le lithium (et autres éléments alcalin) contenu naturellement dans les eaux souterraines. La Corse possède au sein de ses eaux minérales naturelles des concentrations exceptionnellement hautes, plus de 4830 µg/L de lithium contre seulement 20 µg/l mesuré en moyenne dans les eaux souterraines nationales. L'accroissement des besoins en métaux « rares » de l'industrie de l'électronique, et l'appauvrissement des ressources mondiales nécessite de diversifier les ressources exploitées. Pour ce faire, **la mise en valeur des ressources minérales naturelle de la Corse pourrait apporter une solution complémentaire** à cette problématique actuelle.

Vers le développement de produits cosmétiques

Les eaux thermo-minérales sont connues pour être riches en minéraux (calcium, magnésium, sulfates, silicate, bicarbonates, etc.) et en oligoéléments (sélénium, zinc, cuivre, etc.). Ces eaux fournissent la matière première de l'industrie cosmétique, leurs composantes permettent de traiter différents troubles dermatologiques (peaux sensibles, atopiques, etc.) et fournissent des vertus hydratantes, apaisantes, cicatrisantes, anti-inflammatoires, anti-UV, non comédogènes, anti-acné ou encore anti-inflammatoire.

Les bicarbonates et le calcium sont des éléments nutritifs essentiels au renouvellement de la peau, la quantité retrouvée au sein des sources de Fontanella, Caldane d'Ampugnani, La Porta, Surgente-Sottana, Puzzichellu (source ancestrale – PUZ-N) et de Acqua Acetosa sont suffisante pour observer ces bienfaits.

Les taux de silice retrouvés au sein des sources de Pietrapola, de La Porta, et de Moïta favorisent la cicatrisation, améliore l'élasticité et la souplesse de la peau.

Le magnésium et les chlorures sont de bon cicatrisant, ils aident à lutter contre les inflammations cutanées (acné rougeurs, pores dilatés) et régénère le teint en défatiguant la peau. Des teneurs adéquates sont observées pour Acqua Acetosa, Vignola et Fontanella.

Le zinc possède des propriétés anti-inflammatoires qui aident à lutter contre l'acné, le psoriasis ou les dermatites il est retrouvé en forte concentration au sein des sources de Surgente Sottana et Moïta.

Le soufre et sulfure sont eux aussi très efficace pour lutter contre les troubles cutanés, on les retrouve en concentration exceptionnelle à Puzzichellu. Des savons faits à partir de l'eau de Puzzichellu sont commercialisés localement, ils sont issus d'un procédé de saponification à froid qui permet de préserver les sulfures qui apportent toutes les vertues de ces eaux.

La grande **diversité hydrominérale observée en Corse dote l'île d'un apport exceptionnel de matière première, favorable au développement du secteur de l'industrie cosmétique.** Les analyses géochimiques issues de se suivi fournissent un socle de donnée suffisant pour démarrer **une étude du potentiel thérapeutique des eaux thermo-minérales de la Corse.** La mise en valeur du patrimoine hydrominéral de Corse pourrait ainsi se faire par le développement de cosmétiques divers.

Références bibliographiques

- Agnew, R.J., Halihan, T., 2018. Why Springs Bubble: A Framework for Gas Discharge in Groundwater. *Groundwater* 56, 859-870. <https://doi.org/10.1111/gwat.12789>
- Albu, M., Banks, D., Nash, H., 2012. Mineral and thermal groundwater resources. Springer Science & Business Media.
- Amaral, H.I.F., Midões, C., Kipfer, R., 2017. Helium evidences for mantle degassing in the groundwater of Madeira Island – Portugal. *Applied Geochemistry* 81, 98–108. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2017.03.019>
- Amaudric, D.C.S., 1973. Les relations entre Schistes lustres et Flyschs autochtones dans le Sud de la Corse alpine. *Geologie Alpine* 49, 5–12.
- Angelone, M., Gasparini, C., Guerra, M., Lombardi, S., Pizzino, L., Quattrocchi, F., Sacchi, E., Zuppi, G.M., 2005. Fluid geochemistry of the Sardinian Rift-Campidano Graben (Sardinia, Italy): fault segmentation, seismic quiescence of geochemically “active” faults, and new constraints for selection of CO₂ storage sites. *Applied Geochemistry* 20, 317–340. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2004.08.008>
- Ardouin, J., 1876. Des maladies dans les pays chauds : de leur caractère et de leur traitement par l’emploi de l’eau d’Orezza (Corse), 18.
- Armandine Les Landes, A., 2014. Impact des variations climatiques sur les ressources hydrogéologiques. Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1.
- Armstrong, S.C., Sturchio, N.C., Hendry, M.J., 1998. Strontium isotopic evidence on the chemical evolution of pore waters in the Milk River Aquifer, Alberta, Canada. *Applied Geochemistry* 13, 463–475. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(97\)00080-2](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(97)00080-2)
- Baietto, A., Perello, P., Cadoppi, P., Martinotti, G., 2009. Alpine tectonic evolution and thermal water circulations of the Argentera Massif (South-Western Alps). *Swiss Journal of Geosciences* 102, 223–245. <https://doi.org/10.1007/s00015-009-1313-5>
- Benavente, O., Tassi, F., Reich, M., Aguilera, F., Capecchiacci, F., Gutiérrez, F., Vaselli, O., Rizzo, A., 2016. Chemical and isotopic features of cold and thermal fluids discharged in the Southern Volcanic Zone between 32.5°S and 36°S: Insights into the physical and chemical processes controlling fluid geochemistry in geothermal systems of Central Chile. *Chemical Geology* 420, 97–113. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2015.11.010>
- Berthier, F., Demange, J., Desplan, A., 1980. Etude préliminaire des ressources géothermiques de la Corse (Rapport final No. 80SGN784GTH). BRGM.
- Bräuer, K., Kämpf, H., Niedermann, S., Wetzell, H.-U., 2017. Regional distribution pattern of carbon and helium isotopes from different volcanic fields in the French Massif Central: Evidence for active mantle degassing and water transport. *Chemical Geology* 469, 4–18.
- Brenot, A., Négrel, P., Petelet-Giraud, E., Millot, R., Malcuit, E., 2015. Insights from the salinity origins and interconnections of aquifers in a regional scale sedimentary aquifer system (Adour-Garonne district, SW France): contributions of $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ from dissolved sulfates and the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio. *Applied Geochemistry* 53, 27–41. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.12.002>
- Brigode, P., Lilas, D., Andréassian, V., Nicolle, P., Le Moine, N., Perrin, C., Gremminger, S., Augeard, B., 2019. Une cartographie de l’écoulement des rivières de Corse. *La Houille Blanche* 105, 68–77. <https://doi.org/10.1051/lhb/2019009>
- Bruno, C., Dupré, G., Giorgetti, G., Giorgetti, J.P., Alesandri, J., 2001. Chi tempu face? Météorologie, climat et microclimats de la Corse., CRDP de Corse.
- Caballero, Y., Lachassagne, P., Ladouche, B., 2006. Contribution à l’évaluation de la ressource en eau des aquifères de socle des roches granitiques de Corse (Rapport final No. BRGM/RP-54541-FR). BRGM.
- Calvet, A., Lamotte, C., Le Goff, E., 2012. Ressource en eau thermale de la station d’Avène-les-Bains.
- Canellas, J., 1995. Au sujet de la définition et de la réglementation des eaux minérales naturelles. *La Houille Blanche* 2-3, 32–36. <https://doi.org/10.1051/lhb/1995009>
- Caritg, S., 2009a. Carte géologique harmonisée du département de la haute-Corse : Notice explicative (Rapport final No. BRGM/RP-57748-FR). BRGM.
- Caritg, S., 2009b. Carte géologique harmonisée du département de la Corse du sud : Notice explicative (Rapport final No. brgm/rp-57749-FR). BRGM.
- Carmody, R.W., Plummer, N., Busenberg, E., Coplen, T.B., 1998. Methods for collection of dissolved sulfate and sulfide and analysis of their sulfur isotopic composition (No. 2331–1258). US Geological Survey.
- Casanova, J., Négrel, P., Kloppmann, W., Aranyossy, J.F., 2001. Origin of deep saline ground waters in the Vienne granitic rocks (France): constraints inferred from boron and strontium isotopes. *Geofluids* 1, 91–101. <https://doi.org/10.1046/j.1468-8123.2001.00009.x>
- Celle-Jeanton, H., Travi, Y., Blavoux, B., 2001. Isotopic typology of the precipitation in the Western Mediterranean Region at three different time scales. *Geophysical Research Letters* 28, 1215–1218. <https://doi.org/10.1029/2000GL012407>
- Craig, H., 1961. Isotopic variations in meteoric waters. *Science* 133, 1702–1703. <https://doi.org/10.1126/science.133.3465.1702>

- Craw, D., Upton, P., Horton, T., Williams, J., 2013. Migration of hydrothermal systems in an evolving collisional orogen, New Zealand. *Miner Deposita* 48, 233–248. <https://doi.org/10.1007/s00126-012-0421-8>
- Dayan, U., Nissen, K., Ulbrich, U., 2015. Atmospheric conditions inducing extreme precipitation over the eastern and western Mediterranean. *Natural Hazards and Earth System Sciences* 15, 2525–2544. <https://doi.org/10.5194/nhess-15-2525-2015>
- Dewandel, B., Lachassagne, P., Zaidi, F.K., Chandra, S., 2011. A conceptual hydrodynamic model of a geological discontinuity in hard rock aquifers: Example of a quartz reef in granitic terrain in South India. *Journal of Hydrology* 405, 474–487. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2011.05.050>
- Di Rosa, M., De Giorgi, A., Marroni, M., Vidal, O., 2017. Syn-convergence exhumation of continental crust: evidence from structural and metamorphic analysis of the Monte Cecu area, Alpine Corsica (Northern Corsica, France). *Geological Journal* 52, 919–937. <https://doi.org/10.1002/gj.2857>
- Di Rosa, M., Meneghini, F., Marroni, M., Hobbs, N., Vidal, O., 2019. The Exhumation of Continental Crust in Collisional Belts: Insights from the Deep Structure of Alpine Corsica in the Cima Pedani Area. *The Journal of Geology* 127, 263–288. <https://doi.org/10.1086/702552>
- Dominici, R., 1983. Etude hydrogéologique de la source de Puzzichellu (No. 83 SGN 758 CSC). BRGM.
- Dominici, R., Iundt, F., Juncy, G., Mickaelly, B., 1986. Prospection des anomalies gazeuses liées à l'hydrothermalisme de Puzzichellu - commune d'Aghione (Haute Corse). 86SGN002CSC. BRGM. Bastia.
- Dominici, R., 1992. Eaux thermales et eaux minérales de Corse : Synthèse hydrogéologique (No. BRGM/RR-35700-FR). BRGM.
- DRAAF de Corse, 2016. Note sur le foncier agricole Corse.
- Dupuy, M., Garel, E., Huneau, F., Santoni, S., Di Rosa, M., Mattei, A., 2021. Geochemical and isotope characterisation of thermo-mineral springs of Corsica Island: from geological complexity to groundwater singularity. *Water* 13, 2413. <https://doi.org/10.3390/w13172413>
- Durand, V., 2006. Recherche multidisciplinaire pour caractériser deux aquifères fracturés : les eaux minérales de Plancoët en contexte métamorphique, et de Quézac en milieu carbonaté. Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
- Erostate, M., Huneau, F., Garel, E., Vystavna, Y., Santoni, S., Pasqualini, V., 2019. Coupling isotope hydrology, geochemical tracers and emerging compounds to evaluate mixing processes and groundwater dependence of a highly anthropized coastal hydrosystem. *Journal of Hydrology* 578, 123979. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2019.123979>
- Ferrandini, M., Ottaviani-Spella, M., Ciancaleoni, L., Ferrandini J., Pereira, E., and Khoumeri, B., 2009. Les chemins de pierre et d'eau. C.R.D.P de Corse. <http://www.cndp.fr/crdp-corse/images/stories/pdf/chemins-pierre-web.pdf>.
- Ferrier, C., 2001. Bottled Water: Understanding a Social Phenomenon. *Ambio* 30, 118–119. <https://doi.org/10.1579/0044-7447-30.2.118>
- Gal, F., 2005. Etude géochimique et isotopique des eaux superficielles du bassin versant du Furan et des eaux minérales du graben du Forez, Est du massif central français. Thèse de Doctorat, Université Jean Monnet-Saint-Etienne.
- Galletti, J.-A., 1863. Histoire illustrée de la Corse : contenant environ 300 dessins représentant divers sujets de géographie et d'histoire naturelle, les costumes anciens et modernes, les usages, les superstitions, les vues des paysages... Impr. Pillet.
- Genevier, M., Frissant, N., Allanic, C., Wyns, R., Coulon, A., 2013. Ressource en eau souterraine dans les formations métamorphiques "alpines" de Corse - Phase 1: Schéma hydrogéologique conceptuel préliminaire (No. BRGM/RP-62985-FR). BRGM.
- Genevier, M., Mardhel, V., Frissant, N., 2011. Actualisation de la synthèse hydrogéologique de la région Corse (Rapport final No. BRGM/RP-59924-FR). BRGM.
- Giacomini, T., 2020. Quel est le potentiel thermal de la Corse et quelles sont les propositions faites pour le développer ? *La Presse thermale et climatique* 157, 143–155.
- Gibbons, W., Horak, J., 1984. Alpine metamorphism of Hercynian hornblende granodiorite beneath the blueschist facies schistes lustrés nappe of NE Corsica. *Journal of Metamorphic Geology* 2, 95–113. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.1984.tb00290.x>
- Giggenbach, W.F., 1991. Chemical techniques in geothermal exploration. *Application of Geochemistry in Geothermal Reservoir Development* 119–144.
- Giorgi, P.-J., Mazonni, J.-F., 1979. Le mémorial des Corses. Edited by Francis Pomponi. Alabiana. Vol. 4 : L'île éprouvée. 4. Cynros et Méditerranée.
- Goldscheider, N., Mádl-Szönyi, J., Eröss, A., Schill, E., 2010. Review: Thermal water resources in carbonate rock aquifers. *Hydrogeology Journal* 18, 1303–1318. <https://doi.org/10.1007/s10040-010-0611-3>
- Gordon, B.M., 2012. Reinventions of a spa town: the unique case of Vichy. *Journal of Tourism History* 4, 35–55. <https://doi.org/10.1080/1755182X.2012.671377>
- Grasby, S.E., Hutcheon, I., Krouse, H.R., 2000. The influence of water–rock interaction on the chemistry of thermal

- springs in western Canada. *Applied Geochemistry* 15, 439–454. [https://doi.org/10.1016/S0883-2927\(99\)00066-9](https://doi.org/10.1016/S0883-2927(99)00066-9)
- Guermontprez, A., 1973. Situation et avenir du thermalisme en Corse.
- Gueydan, F., Brun, J.-P., Phillippon, M., Noury, M., 2017. Sequential extension as a record of Corsica Rotation during Apennines slab roll-back. *Tectonophysics* 710–711, 149–161. <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2016.12.028>
- Huneau, F., Garel, E., Santoni, S., Jaunat, J., Celle-Jeanton, H., 2015. A new network for isotopes in precipitation of Corsica (France). *International Symposium on Isotope Hydrology, Revisiting Foundations and Exploring Frontiers*. IAEA, Vienna, Austria.
- Hureau, J., 1957. Corse. Guide susse.
- Hussain, S., 2020. Physicochemical Nature and Therapeutic Potential of Thermal Springs: An Overview. *Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry* 21, 1–9. <http://dx.doi.org/10.21743/pjaec/2020.06.01>
- Jazé-Charvolin, M.-R., 2014. Les stations thermales : de l'abandon à la renaissance. Une brève histoire du thermalisme en France depuis l'Antiquité. In *Situ. Revue des Patrimoines*, 24. <https://doi.org/10.4000/insitu.11123>
- Journal Officiel de l'Union européenne, 2013. Liste des eaux minérales naturelles reconnues par les États membres, 2013/C95/03.
- Juhlke, T.R., Sültenfuß, J., Trachte, K., Huneau, F., Garel, E., Santoni, S., Barth, J.A.C., van Geldern, R., 2020. Tritium as a hydrological tracer in Mediterranean precipitation events. *Atmospheric Chemistry and Physics* 20, 3555–3568. <https://doi.org/10.5194/acp-20-3555-2020>
- Kharaka, Y.K., Hanor, J.S., 2003. Deep Fluids in the Continents: I. Sedimentary Basins. In: Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *Treatise on Geochemistry*. Pergamon, Oxford, 1–48. <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/05085-4>
- Knerr, I., Trachte, K., Garel, E., Huneau, F., Santoni, S., Bendix, J., 2020. Partitioning of Large-Scale and Local-Scale Precipitation Events by Means of Spatio-Temporal Precipitation Regimes on Corsica. *Atmosphere* 11, 417. <https://doi.org/10.3390/atmos11040417>
- Labasque, T., Ayraud, V., Aquilina, L., Le Corre, P., 2006. Dosage des composés chlorofluorocarbonés et du tétrachlorure de carbone dans les eaux souterraines : application à la datation des eaux. *Géosciences-Rennes*, 1–51. <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00117352>
- Lachassagne, P., 2011. The fracture permeability of Hard Rock Aquifers is due neither to tectonics, nor to unloading, but to weathering processes. *Terra Nova* 23, 145–161. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3121.2011.00998.x>
- Lionello, P., Malanotte-Rizzoli, P., Boscolo, R., Alpert, P., Artale, V., Li, L., Luterbacher, J., May, W., Trigo, R., Tsimplis, M., Ulbrich, U., Xoplaki, E., 2006. The Mediterranean climate: An overview of the main characteristics and issues. In: Lionello, P., Malanotte-Rizzoli, P., Boscolo, R. (Eds.), *Developments in Earth and Environmental Sciences, Mediterranean*. Elsevier, 1–26. [https://doi.org/10.1016/S1571-9197\(06\)80003-0](https://doi.org/10.1016/S1571-9197(06)80003-0)
- Lions, J., 2020. Hydrochemistry of Avène thermal waters (Avène-les-Bains, France). *Journal of the European Academy of Dermatology and Venereology* 34, 4–7. <https://doi.org/10.1111/jdv.16336>
- Loÿe-Pilot, M.D., 1973. La tectonique récente dans la région d'Urbino-Vadina (Corse orientale). *Comptes Rendus de la Société Géologique de France* 4, 121–123.
- Loÿe-Pilot, M.-D., Durand-Delga, M., Feinberg, H., Gourinard, Y., Magné, J., 2004. Les formations burdigaliennes de Corse orientale dans leur cadre géodynamique. *Comptes Rendus Geoscience* 336, 919–930. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2004.02.011>
- Marcaggi, J.-B., 1932. Bandits corses d'hier et d'aujourd'hui, Albiana.
- Marini, L., Martinotti, G., Perello, P., Hunziker, J.C., 2001. The thermal circuits of the Argentera Massif (western Alps, Italy): an example of low-enthalpy geothermal resources controlled by Neogene alpine tectonics. *Eclogae Geologicae Helveticae* 94, 75–94. <https://doi.org/10.5169/SEALS-168878>
- Marques, J.M., Carreira, P.M., Aires-Barros, L.A., Monteiro Santos, F.A., Antunes da Silva, M., Represas, P., 2019. Assessment of Chaves Low-Temperature CO₂-Rich Geothermal System (N-Portugal) Using an Interdisciplinary Geosciences Approach. *Geofluids* 2019, 1379093. <https://doi.org/10.1155/2019/1379093>
- Marques, J.M., Carreira, P.M.M., Aires-Barros, L., Graça, R.C., 2000. Nature and role of CO₂ in some hot and cold HCO₃/Na/CO₂-rich Portuguese mineral waters: a review and reinterpretation. *Environmental Geology* 40, 53–63. <https://doi.org/10.1007/s002540000151>
- Marques, J.M., Eggenkamp, H.G.M., Carreira, P.M., Antunes da Silva, M., 2020. Origin and evolution of Cl in CO₂-rich thermal and mineral waters from northern Portugal. *Applied Geochemistry* 116, 104569. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104569>
- Mattei, A., Huneau, F., Garel, E., Santoni, S., Vystavna, Y., 2021. Evaporation in Mediterranean conditions: estimations based on isotopic approaches at the watershed scale. *Hydrological Processes* 35, e14085. <https://doi.org/10.1002/hyp.14085>
- Maurin, C., 2007. Inventaire des sources thermo-minérales de Corse et valorisation patrimoniale. Rapport final (No. BRGM/RP-55916-FR). BRGM.
- McKee, T.B., Doesken, N.J., Kleist, J., 1993. The relationship of drought frequency and duration to time scales. In: *Proceedings of the 8th Conference on Applied Climatology*, Boston, 179–183.
- Michard, G., 1990. Behaviour of major elements and some trace elements (Li, Rb, Cs, Sr, Fe, Mn, W, F) in deep hot

- waters from granitic areas. *Chemical Geology* 89, 117–134. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(90\)90062-C](https://doi.org/10.1016/0009-2541(90)90062-C)
- Millot, R., Négrel, P., 2007. Multi-isotopic tracing ($\delta^7\text{Li}$, $\delta^{11}\text{B}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) and chemical geothermometry: evidence from hydro-geothermal systems in France. *Chemical Geology* 244, 664–678. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2007.07.015>
- Minissale, A., 2004. Origin, transport and discharge of CO_2 in central Italy. *Earth-Science Reviews* 66, 89–141. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2003.09.001>
- Minissale, A., Donato, A., Procesi, M., Pizzino, L., Giammanco, S., 2019. Systematic review of geochemical data from thermal springs, gas vents and fumaroles of Southern Italy for geothermal favourability mapping. *Earth-Science Reviews* 188, 514–535. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2018.09.008>
- Minissale, A., Magro, G., Tassi, F., Frau, F., Vaselli, O., 1999. The origin of natural gas emissions from Sardinia island, Italy. *Geochemical Journal* 33, 1–12. <https://doi.org/10.2343/geochemj.33.1>
- Molina-Porras, A., Condomines, M., Legeay, P.-L., Bailly-Comte, V., Seidel, J.L., 2020. Radium Isotopes as a Tracer of Water Sources and Mixing in the Vidourle Stream (South of France). *Aquatic Geochemistry* 26, 119–136. <https://doi.org/10.1007/s10498-020-09371-1>
- Mörner, N.-A., Etiopie, G., 2002. Carbon degassing from the lithosphere. *Global and Planetary Change* 33, 185–203. [https://doi.org/10.1016/S0921-8181\(02\)00070-X](https://doi.org/10.1016/S0921-8181(02)00070-X)
- Musgrove, M., 2021. The occurrence and distribution of strontium in U.S. groundwater. *Applied Geochemistry* 126, 104867. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104867>
- Naudin, P., 1852. Analyse des eaux minérales d'Orezza (Corse) et de leurs effets thérapeutiques. Thèse de Médecine, Faculté de Médecine de Montpellier.
- Négrel, P., Casanova, J., Aranyosy, 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. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00414-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00414-9)
- Négrel, P., 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* 296–297, 83–95. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2011.12.022>
- Négrel, P., 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.
- Nguyen Ba, C., 2020. Eau thermale : minéralité et autres composants. *Annales de Dermatologie et de Vénérologie, Eaux thermales, thermes et thermalisme* 147, 1S14-1S19. [https://doi.org/10.1016/S0151-9638\(20\)30031-4](https://doi.org/10.1016/S0151-9638(20)30031-4)
- Notarnicola, B., Tassielli, G., Renzulli, P.A., Castellani, V., Sala, S., 2017. Environmental impacts of food consumption in Europe. *Journal of Cleaner Production* 140, 753–765. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.06.080>
- Nunes, S., Tamura, B.M., 2012. A historical review of mineral water. *Surgical and Cosmetic Dermatology* 4, 252–258. <http://www.surgicalcosmetic.org.br/sumario/15> (accessed 23 October 2021).
- Pelte, T., 2017. Impacts du changement climatique dans le domaine de l'eau - Bassin de Corse. Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse, 1-40.
- Penez, J. 2004. Les réseaux d'investissement dans le thermalisme au XIXe siècle en France. In *Situ. Revue des patrimoines*, no. 4 (March). <https://doi.org/10.4000/insitu.1665>.
- Penna, D., Stenni, B., Šanda, M., Wrede, S., Bogaard, T.A., Gobbi, A., Borga, M., Fischer, B.M.C., Bonazza, M., Chárová, Z., 2010. On the reproducibility and repeatability of laser absorption spectroscopy measurements for $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ isotopic analysis. *Hydrology and Earth System Sciences* 14, 1551–1566. <https://doi.org/10.5194/hess-14-1551-2010>
- Pentecost, A., Jones, B., Renaut, R.W., 2003. What is a hot spring? *Canadian Journal of Earth Sciences* 40, 1443–1446. <https://doi.org/10.1139/e03-083>
- Petelet-Giraud, E., Négrel, P., Aunay, B., Ladouche, B., Bailly-Comte, V., Guerrot, C., Flehoc, C., Pezard, P., Lofi, J., Dörfliger, N., 2016. Coastal groundwater salinization: Focus on the vertical variability in a multi-layered aquifer through a multi-isotope fingerprinting (Roussillon Basin, France). *Science of The Total Environment* 566–567, 398–415. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.05.016>
- Petraccia, L., Liberati, G., Giuseppe Masciullo, S., Grassi, M., Fraioli, A., 2006. Water, mineral waters and health. *Clinical Nutrition* 25, 377–385. <https://doi.org/10.1016/j.clnu.2005.10.002>
- Pétrequin, J.P.E., 1859. *Traité général pratique des eaux minérales de la France et de l'Étranger*. N. Scheuring.
- Piccoli, F., Vitale Brovarone, A., Ague, J.J., 2018. Field and petrological study of metasomatism and high-pressure carbonation from lawsonite eclogite-facies terrains, Alpine Corsica. *Lithos* 304–307, 16–37. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2018.01.026>
- Pierangeli, H., 1907. Le paludisme en Corse et l'assainissement de la côte orientale.
- Pomerol, C., Ricour, J., 1992. *Terroirs et thermalisme*. Editions Bureau de Recherches Géologiques et Minières.
- Popoff, G., 2010. Spécificité, législation et contrôle des eaux minérales naturelles utilisées dans les établissements thermaux français. *PressTherm Climat* 147, 93–106.

- Porowski, A., 2019. Mineral and Thermal Waters. In: Environmental Geology. Encyclopedia of Sustainability Science and Technology Series. LaMoreaux J. (eds) Springer, New York, NY., 149–181. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-8787-0_978
- Poulain, P.A., 1977. Les eaux minérales et thermo-minérales dans le département des Hautes-Alpes- Alpes françaises. Thèse de Doctorat, Université Scientifique et Médicale de Grenoble.
- Renucci, J., 1964. Problèmes d'aménagement de la Plaine orientale en Corse. *Géocarrefour* 39, 273–288. <https://doi.org/10.3406/geoca.1964.1771>
- Rome, S., Giorgetti, J.-P., 2008. La montagne corse et ses caractéristiques climatiques. *La Météorologie* 8, 39–50. <https://doi.org/10.4267/2042/14846>
- Rossi, P., Cocherie, A., Fanning, C.M., 2015. Evidence in Variscan Corsica of a brief and voluminous Late Carboniferous to Early Permian volcanic-plutonic event contemporaneous with a high-temperature/low-pressure metamorphic peak in the lower crust. *Bulletin de la Société Géologique de France* 186, 171–192.
- Ruzié, L., Aubaud, C., Moreira, M., Agrinier, P., Dessert, C., Gréau, C., Crispi, O., 2013. Carbon and helium isotopes in thermal springs of La Soufrière volcano (Guadeloupe, Lesser Antilles): implications for volcanological monitoring. *Chemical Geology* 359, 70–80. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2013.09.008>
- Sabiani, Tony. 2004. *Encyclopaedia Cosicae. DUMANE*. Vol. 4–5. 7 vols. HISTOIRE. Millau: Maury S.A.
- Saeed, W., Shouakar-Stash, O., Unger, A., Wood, W.W., Parker, B., 2021. Origin of solutes in a regional multi-layered sedimentary aquifer system (a case study from the Rub' al Khali basin, Saudi Arabia). *Applied Geochemistry* 126, 104871. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2021.104871>
- Santoni, S., Huneau, F., Garel, E., Vergnaud-Ayraud, V., Labasque, T., Aquilina, L., Jaunat, J., Celle-Jeanton, H., 2016. Residence time, mineralization processes and groundwater origin within a carbonate coastal aquifer with a thick unsaturated zone. *Journal of Hydrology* 540, 50–63. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.06.001>
- Selas, B., 2017. Histoire du thermalisme à Avène-les-Bains et genèse de l'eau thermale d'Avène: History of thermalism at Avène-les-Bains and genesis of the Avène thermal spring water. *Annales de Dermatologie et de Vénérologie, Dermatite Atopique* 144, S21–S26. [https://doi.org/10.1016/S0151-9638\(17\)31039-6](https://doi.org/10.1016/S0151-9638(17)31039-6)
- Serpentini, Antoine Laurent. 2006. *Dictionnaire historique de la Corse*. Albiana. 1 vols. Ajaccio.
- Serrano, O., Allanic, C., Magar, M., 2013. Synthèse géologique du bassin tertiaire de la Plaine orientale Corse - Liaison Terre-Mer entre San Nicolao et Solenzara (Rapport final No. BRGM/RP-62303-FR). BRGM.
- Stéphanian, A., Balouin, Y., Bacon, A., Bodéré, G., Danger, Y., Hennequin, V., 2010. Atlas littoral de la Plaine Orientale de Corse (Rapport final No. BRGM RP-59058-FR). BRGM.
- Štrbački, J., Živanović, V., Ćuk Đurović, M., Atanacković, N., Dragišić, V., 2020. Origin, diversity and geothermal potentiality of thermal and mineral waters in Vrnjačka Banja, Serbia. *Environmental Earth Sciences* 79, 309. <https://doi.org/10.1007/s12665-020-09050-y>
- Tassi, F., Feyzullayev, A.A., Bonini, M., Sani, F., Aliyev, C.S., Darrah, T.H., Vaselli, O., Baghirli, R.J., 2020. Mantle vs. crustal fluid sources in the gas discharges from Lesser Caucasus and Talysh Mountains (Azerbaijan) in relation to the regional geotectonic setting. *Applied Geochemistry* 118, 104643. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2020.104643>
- Thatcher, L.L., Janzer, V.J., Edwards, K.W., 1977. *Methods for Determination of Radioactive Substances in Water and Fluvial Sediments*. U.S. Government Printing Office.
- Thiébaud, E., 2008. Fonctionnement d'un système hydrothermal associé à un contact tectonique alpin (La Léchère, Savoie). Apports de l'hydrogéologie, de la géochimie et de la modélisation hydrodynamique et thermique en vue de la gestion de la ressource. Thèse de Doctorat, Université de Savoie.
- van Tubergen, A., van der Linden, S., 2002. A brief history of spa therapy. *Annals of the Rheumatic Diseases* 61, 273–275. <https://doi.org/10.1136/ard.61.3.273>
- Vergnaud-Ayraud, V., Aquilina, L., Pauwels, H., Labasque, T., 2008. La datation des eaux souterraines par analyse des CFC : un outil de gestion durable de la ressource en eau. *Techniques Sciences Méthodes* 1, 37–44. <https://doi.org/10.1051/tsm/200801037>
- Vinson, D.S., Lundy, J.R., Dwyer, G.S., Vengosh, A., 2012. Implications of carbonate-like geochemical signatures in a sandstone aquifer: Radium and strontium isotopes in the Cambrian Jordan aquifer (Minnesota, USA). *Chemical Geology* 334, 280–294. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2012.10.030>
- Vinson, D.S., Vengosh, A., Hirschfeld, D., Dwyer, G.S., 2009. Relationships between radium and radon occurrence and hydrochemistry in fresh groundwater from fractured crystalline rocks, North Carolina (USA). *Chemical Geology* 260, 159–171. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.10.022>
- Vitale Brovarone, A., Beyssac, O., Malavieille, J., Molli, G., Beltrando, M., Compagnoni, R., 2013. Stacking and metamorphism of continuous segments of subducted lithosphere in a high-pressure wedge: The example of Alpine Corsica (France). *Earth-Science Reviews* 116, 35–56. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2012.10.003>
- Vrba, J., 1996. Thermal mineral water springs in Karlovy Vary. *Geo* 27, 120–125. <https://doi.org/10.1007/BF01061684>
- Weber, H., Weber, F.P., 1899. *Eaux minérales et stations climatiques de l'Europe, traitement des maladies chroniques par les eaux minérales et les climats*. Ed. G. Steinheil, Paris, 1-533.

- White, D.E., 1957. Thermal waters of volcanic origin. *Geological Society of America Bulletin* 68, 1637–1658.
- Wyns, R., Gourry, J.C., Baltassat, J.M., Lebert, F., 1999. Caractérisation multi-paramètres des horizons de subsurface (0–100 m) en contexte de socle altéré, In: 2^{ème} Colloque GEOFCAN, BRGM, IRD, UPMC, 105–110.
- Zuccarelli, P., Gentil, L., 1909. Stations climatériques et eaux minérales de la Corse : Rapport à M. le président du Conseil, ministre de l'Intérieur par M. le Dr Pascal Zuccarelli avec la collaboration de M. Louis Gentil, A. Maloine, Paris.

Liste des figures

Figure 1 : Contexte géologique simplifié des sources thermominérales de Corse (Maurin 2007)	6
Figure 2 : Frises chronologiques de l'évolution de la réglementation et de l'exploitation des eaux minérales de l'antiquité à nos jours à l'échelle nationale.....	10
Figure 3 : Frises chronologiques de l'évolution de la réglementation et de l'exploitation des eaux minérales de l'Antiquité à nos jours en Corse.....	11
Figure 4 : Textes de loi régissant l'exploitation des eaux minérales naturelles (modifié d'après Popoff et Pessereau, 2015).....	14
Figure 5 : Géomorphologie, réseau hydrographique et routier du site d'étude.....	21
Figure 6 : Photographies annotées de différentes vue de la zone d'étude permettant de mettre en avant les contrastes géomorphologiques, extraites de (Atlas des paysages de Corse, DREAL)	22
Figure 7 : Occupation des sols sur la zone d'étude	23
Figure 8 : Diagrammes Ombrothermiques des stations météorologiques Météo France de Solenzara, Corte et Bastia sur la période 1950-2020 (voir figure 11).....	26
Figure 9 : Schéma explicatif de l'effet de foehn en Corse orientale lors de retours d'est (extrait de Rome et Giorgetti, 2007).....	27
Figure 10 : Données climatiques des stations météorologiques de Corse, en fonction de leur altitude, d'après les normales de 1971 à 2000 (extrait de Rome et Giorgetti, 2007) ; A-A' : Nombre de jours de gel et de jours de forte chaleur (Sources Météo-France, Normales 1971-2000) ; B-B' Régime pluviométrique moyen saisonnier.....	28
Figure 11 : Chroniques des précipitations et des températures de stations Météo France de Corte, Solenzara et Bastia.....	29
Figure 12 : Indices normalisés des précipitations de Bastia, Corte et Solenzara	31
Figure 13 : Evolution temporelle de l'évapotranspiration à Solenzara de 1970 à 2013.	32
Figure 14 : Carte géologique simplifiée de la zone d'étude et localisation des sources prélevées (Modifié d'après Ferrandini et al. 2009)	33
Figure 15 : Les unités géologiques rencontrées, sous forme de log synthétique et schématique, modifié d'après Serrano et al., 2013; Vitale-Brovarone et al., 2013 et de Loÿe-Pilot, 2004, 1993)	35
Figure 16 : Coupes géologiques simplifiées (localisation figure 15) modifié d'après Vitale-Brovarone et al. (2013) et Dominici et al. (1983, 1986).....	37
Figure 17 : Carte de localisation des sources explorées au sein de la zone d'étude	40
Figure 18 : Photographies des sources investiguées, du point de vue le plus éloigné (A) au plus rapproché (C). Le code des sources fait référence au tableau 8.	46
Figure 19 : Carte de localisation des échantillonnages de roche	49
Figure 20 : Modèle conceptuel hydrogéologique des eaux minérales de la partie orientale de la Corse à l'exception des sources de Vadina et Fontanella (hors perspective). L'eau issue de l'infiltration des précipitations (flèches bleues) est chauffée en profondeur par le gradient géothermique puis une fois réchauffée remonte sous forme d'eau thermale (flèches rouges) à travers les failles (lignes noires) et leurs zones d'altération.....	60
Figure 21 : Modèle conceptuel du fonctionnement hydrogéologique des eaux thermo-minérales de Corse orientale.....	94
Figure 22 : Schéma conceptuel du fonctionnement hydrogéologique du bassin sourcier de Pietrapola	169
Figure 23 : Schéma conceptuel du fonctionnement hydrogéologique du bassin sourcier d'Orezza.....	171
Figure 24 : Schéma conceptuel du fonctionnement hydrogéologique du bassin sourcier de Puzichellu.....	174
Figure 25: Différents outils isotopiques de datation des eaux d'après Armandine les landes (2014)	180

Liste des tableaux

Tableau 1 : Différences entre eaux de boissons et eaux minérales naturelles.....	7
Tableau 2 : Applications thérapeutiques des eaux thermo-minérales en fonction de leur composition physico-chimique (Petraccia et al., 2006). TDS : Total des Solides Dissous.	8
Tableau 3 : Précipitations et températures moyennes, minimales et maximales mensuelles pour les stations Météo France de Solenzara, Corte et Bastia sur la période 1950-2020.....	26
Tableau 4: Températures et précipitations moyenne, minimale et maximale mesurées uniquement durant la période d'étude (janvier 2018 à juin 2019) nm : non mesuré	28
Tableau 5 : Données du réseau hydrographique de la zone d'étude (extraites de la Banque Hydro et de Mattei et al. 2021). nm : non mesuré.....	24
Tableau 6 : Données de localisation des sources explorées. nm : non mesuré	41
Tableau 7 : Périodicité des outils analytiques utilisés sur les eaux minérales.....	47
Tableau 8 : Périodicité d'échantillonnage de chaque source	48
Tableau 9 : Localisation et détail des roches prélevées.....	50
Tableau 10 : Champs d'application thérapeutique des eaux minérales de Corse.....	177

Liste des annexes

Annexe I : Informations complémentaires sur la localisation des sources

Annexe II : Schéma conceptuels du fonctionnement des sources de Puzzichellu

Annexe III : Schéma conceptuels du fonctionnement des sources de Pietrapola

Annexe IV : Schéma conceptuels du fonctionnement des eaux d'Orezza

Annexe V : Résultats d'analyses géochimiques, isotopiques et gazeuses

ANNEXE I – Informations complémentaires sur la localisation des sources

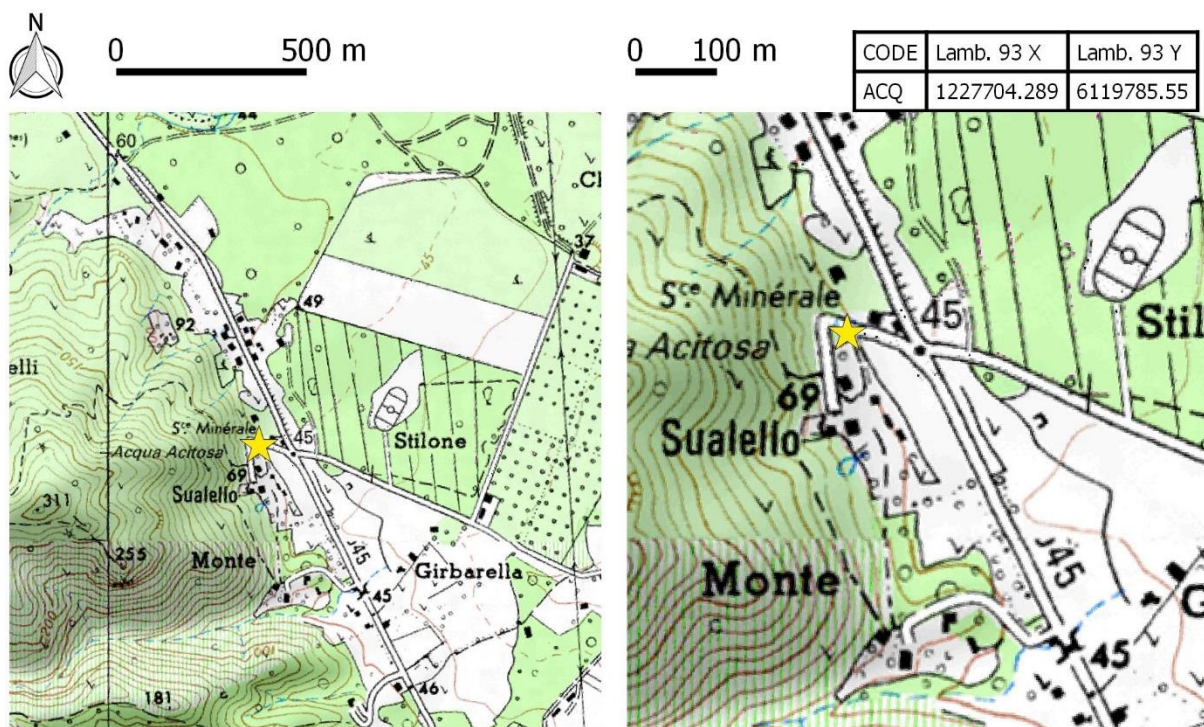
Cette annexe fournit une aide à la localisation des sources en fonction des sites, ce document est à étudier avec la **Figure 18**, Chap. 2 pages 42 à 47, qui fournit des photos détaillées de chaque source.

Région du Fium'Orbo

Acqua Acetosa (ACQ)

Commune : Serra di Fium'orbo

Accès : Prendre la N198 qui relie Porto-Vecchio à Bastia. Puis 3 km après Ghisonaccia, prendre la D244 à gauche en direction de Serra di Fiumorbu. Au lieu-dit Abbazia, prendre la D545 (ancienne voie ferrée) qui mène au lieu-dit Sualello. Localisée en contre bas direct d'une voie sans issue, au milieu des habitations, l'émergence est reliée à une fontaine ayant une pompe à bras verte.



Caldanicia Travu (CALD)

!/ Cette source est **difficile d'accès**

Commune : Chisa

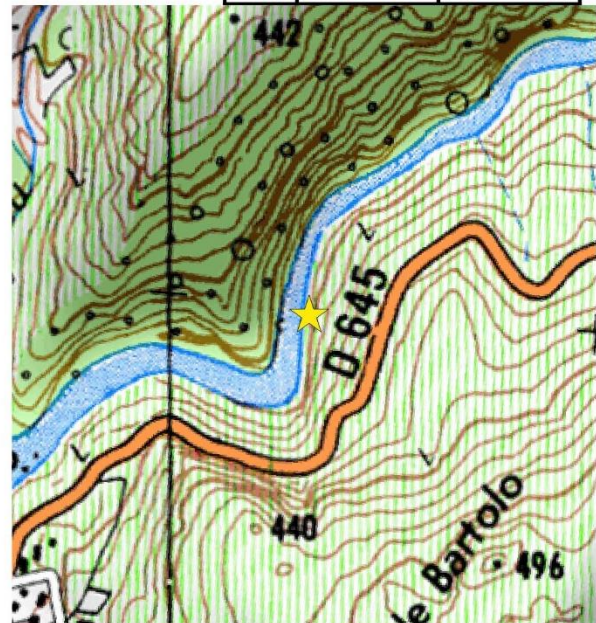
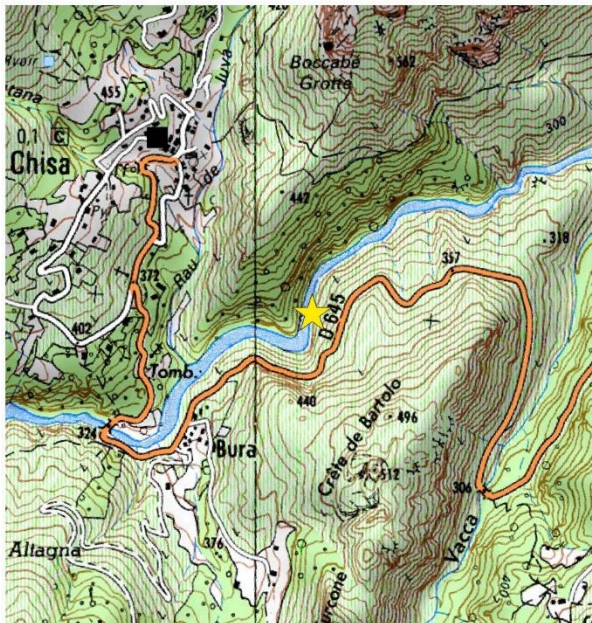
Accès : Prendre la D645 en direction de la commune de Chisa, longer la vallée du Travo, passez le hameau de Basalla, arrêtez-vous 700 m avant le hameau de Bura, lorsque la route et la rivière forment deux angles droits parallèles. Continuez à pied. Profitez du combe pour descendre jusqu'à la rivière (Attention, il n'y a pas de chemin, l'accès y est difficile). Une fois arrivé au bord de la rivière, prenez à droite, vers l'aval de la rivière. Vous devriez voir au loin les émergences chaudes qui suintent d'une faille horizontale, entraînant souvent le développement de film bactérien vert ou blanc. Marchez sur l'escarpement granitique lisse pour les y rejoindre. Attention, la météo et le niveau du Travu peuvent complexifier l'accès à cette source.



0 500 m

0 100 m

CODE	Lamb. 93 X	Lamb. 93 Y
CALD	1220620.598	6111725.565



Vignola Travu (VIGN)

Commune : Chisa

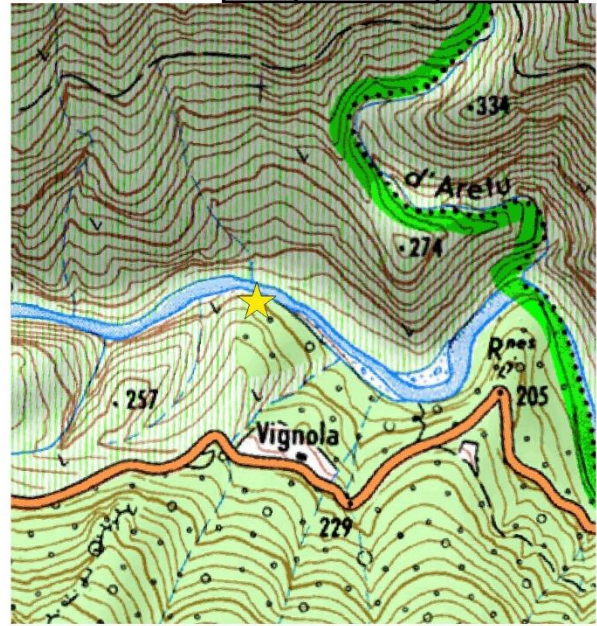
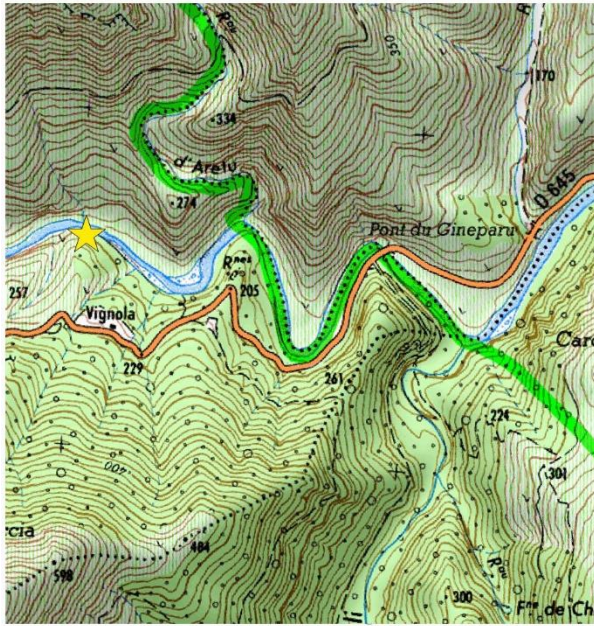
Accès : Prendre la D645 en direction de la commune de Chisa, longer la vallée du Travu, passer sur le pont du Gineparu à la suite de quoi vous vous arrêterez au second virage en épingle. Dans le virage, une maison en ruine peut vous servir de repère visuel. Prenez le sentier au départ de cette ruine descendez jusqu'à la rivière. Remontez au maximum la plage de galets, vous trouverez aussi grâce à l'odeur caractéristique d'œufs pourris, la source qui émerge au-dessus de 3 petits bassins de galets.



0 500 m

0 100 m

CODE	Lamb. 93 X	Lamb. 93 Y
VIGN	1223000.993	6112347.655

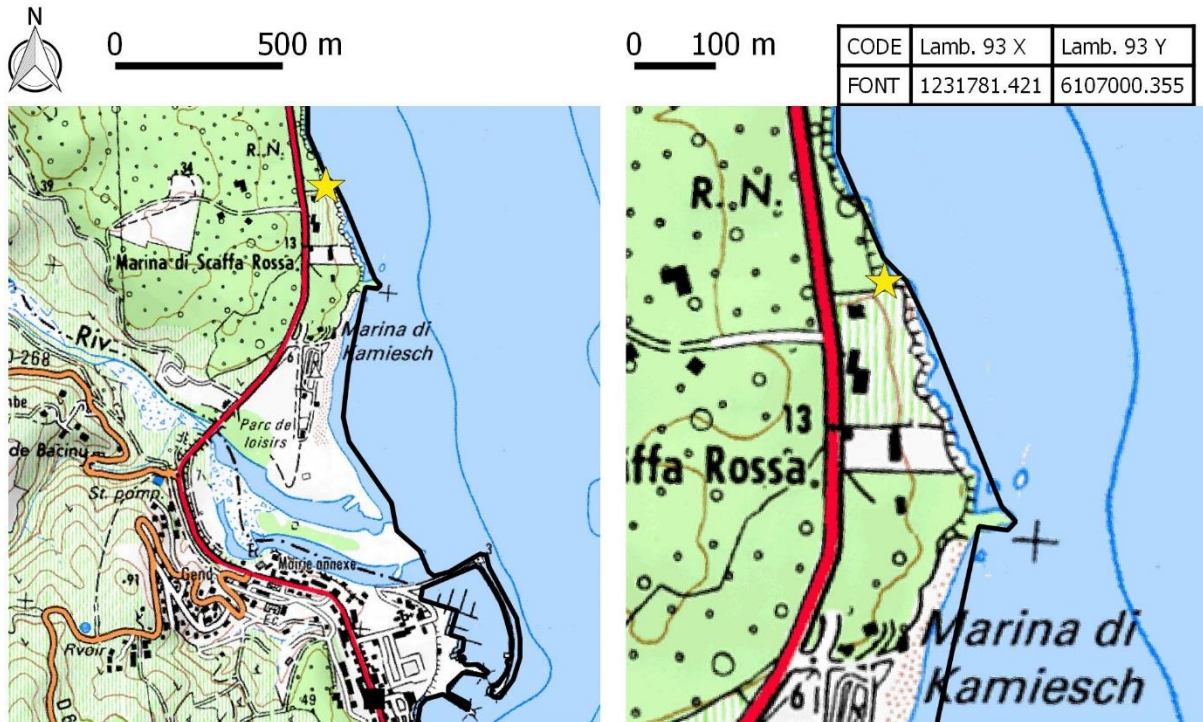


Fontanella (FONT)

!/\ Cette source est localisée sur une propriété privée

Commune : Solaro

Accès : Sur la T10 en direction de Solenzara, juste après la Marina Di Funtanaccia et moins de 500 m à gauche avant l'accès à la plage de la Marina di Scaffa Rossa, au niveau du hameau de Vergone, se trouve la villa de Monsieur Giorgi (portail blanc situé en face d'un chemin perpendiculaire à la T10). Cette maison permet un accès permanent et sécurisé à leur plage privée. Sur la partie sud de la plage, au niveau de la piscine, se trouve une émergence carbogazeuse et ferrugineuse. Un piézomètre avait été installé le temps des mesures, mais en cas d'accès non pérenniser, il sera probablement nécessaire de dégager ou de creuser à proximité de l'affleurement de flyschs pour pouvoir dégager la source.



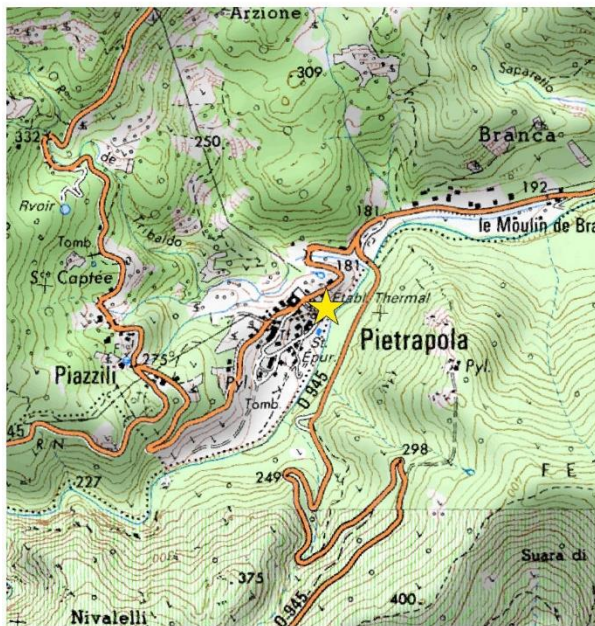
Pietrapola (P-MUR1, P-MUR3, P-LAV, P-LEC, P-LUC, P-ESC, P-RAST, P-SOA)

Commune : Issolaccio-di-Fiumorbo

Accès : Prenez la D 244 en direction de Prunelli-di-fium'orbo. Au rond-point, prenez la direction de Pietrapola. Juste avant d'arriver au niveau du hameau, la source P-Lec émerge en bordure de route. En continuant sur la route principale, une fois arrivé au centre du hameau, on peut voir sur la droite une place en terre qui sert de parking, 30 m après cette place, tourner à gauche et descendre la rue sur 400 m environ, continuer jusqu'à la place de l'église. L'établissement thermal est situé au niveau du parking. Les autres sources sont localisées dans le lit de la rivière, en contrebas de l'établissement thermal.



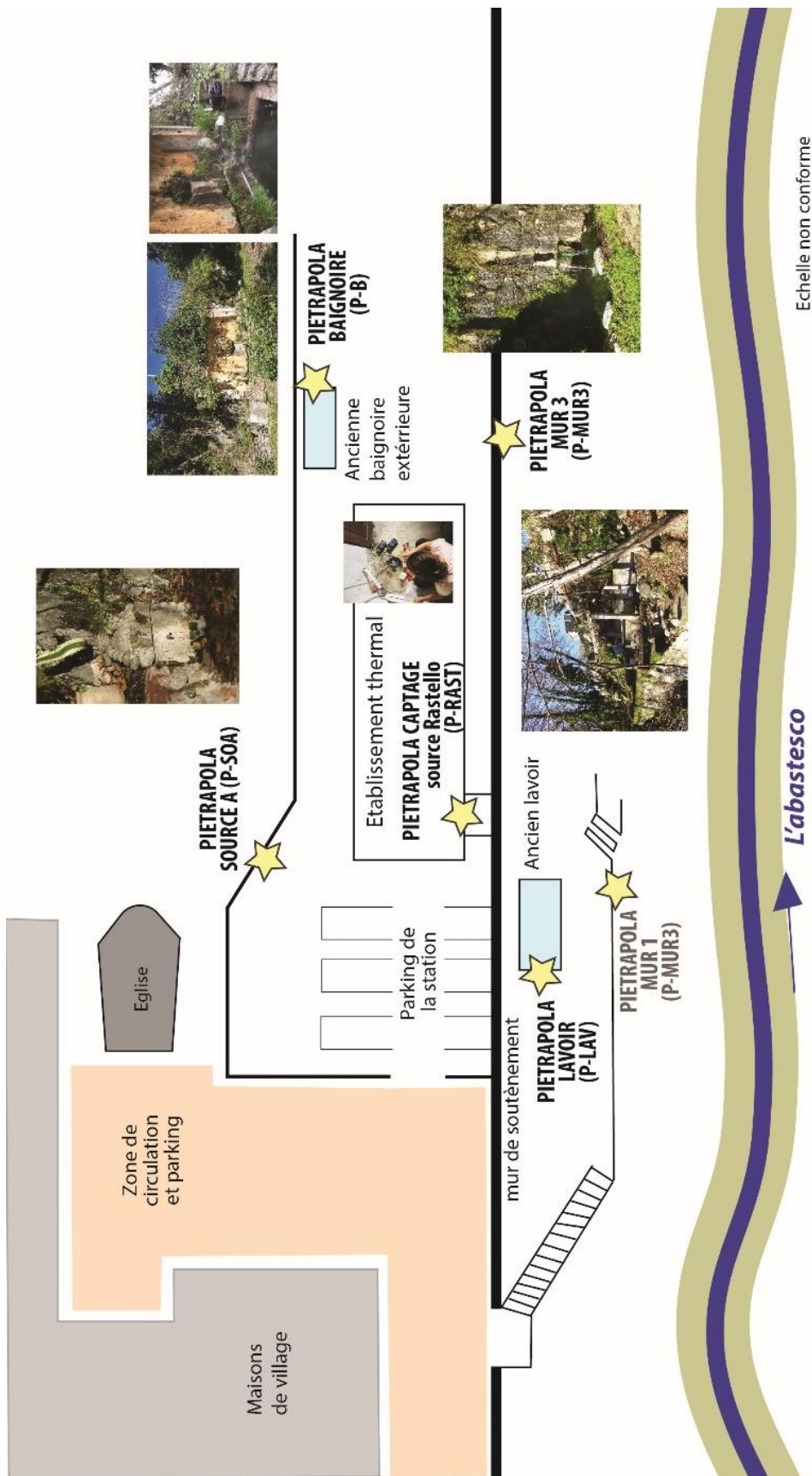
0 500 m



0 100 m

CODE	Lamb. 93 X	Lamb. 93 Y
PSOA	1222833.837	6119744.012





LOCALISATION DES SOURCES MINÉRALES QUI EMMERGENT SUR LE SITE DE PIETRAPOLA (Commune Isolaccio-di-Fium'Orbo)

ANNEXE DE LA THESE DE M. DUPUY (2021)

Plaine orientale

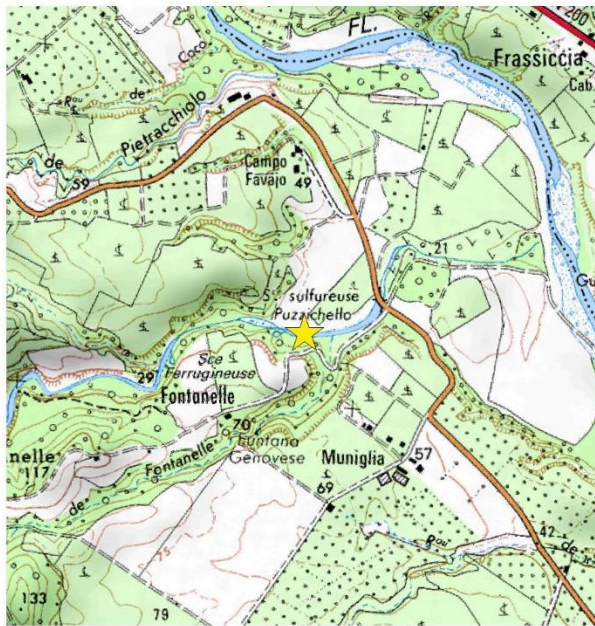
Campo-Favajo (CAM-F)

Commune : Antisanti

Accès : Prenez la D43 en direction de Antisanti. La source se situe au lieu-dit Campo-Favajo, au NO Campo Al Quarcio. Après le hameau de Muniglia, prendre à gauche juste avant le pont, puis la première à gauche, il s'agit d'un chemin d'accès à la rivière. La source se trouve le long du ruisseau de Liscia. Remonter le ruisseau et la source se trouve en rive droite.

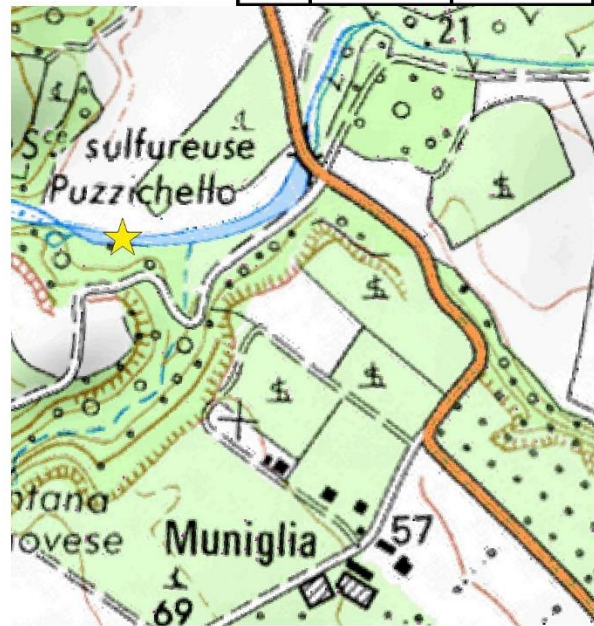


0 500 m



0 100 m

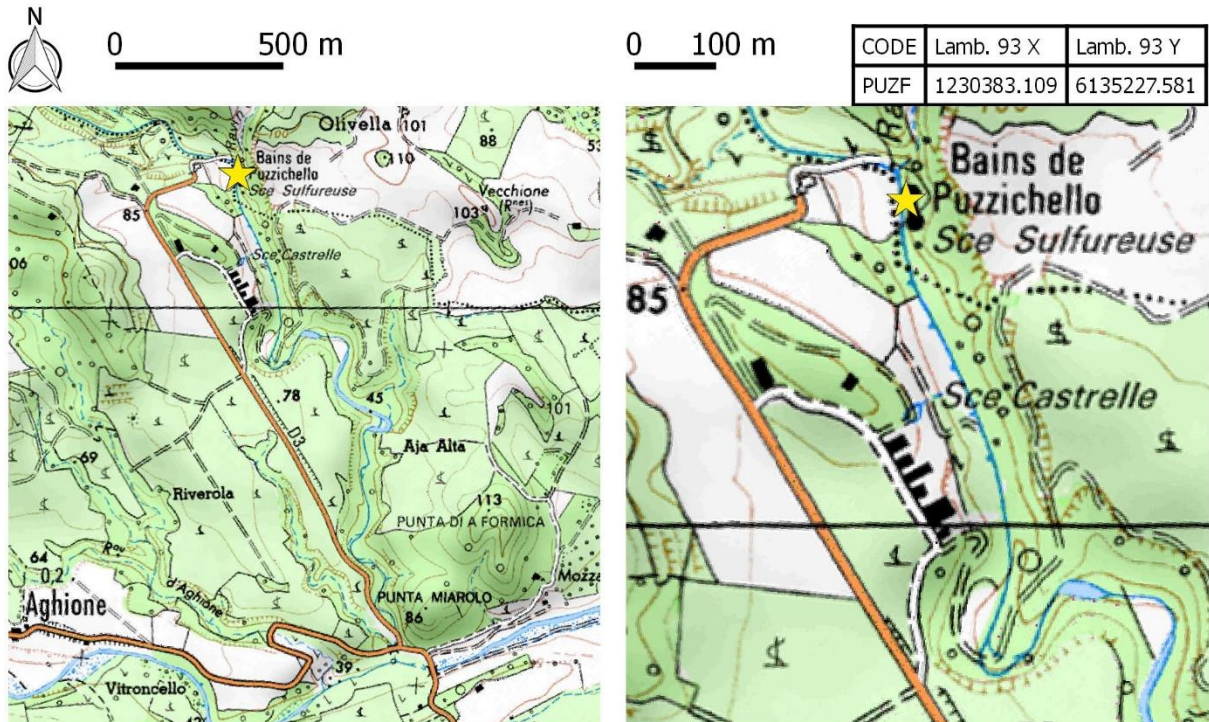
CODE	Lamb. 93 X	Lamb. 93 Y
CAMF	1231884.619	6137973.405



Puzzichellu (PUZ-F, PUZ-N, PUZ-G)

Commune : Aghione

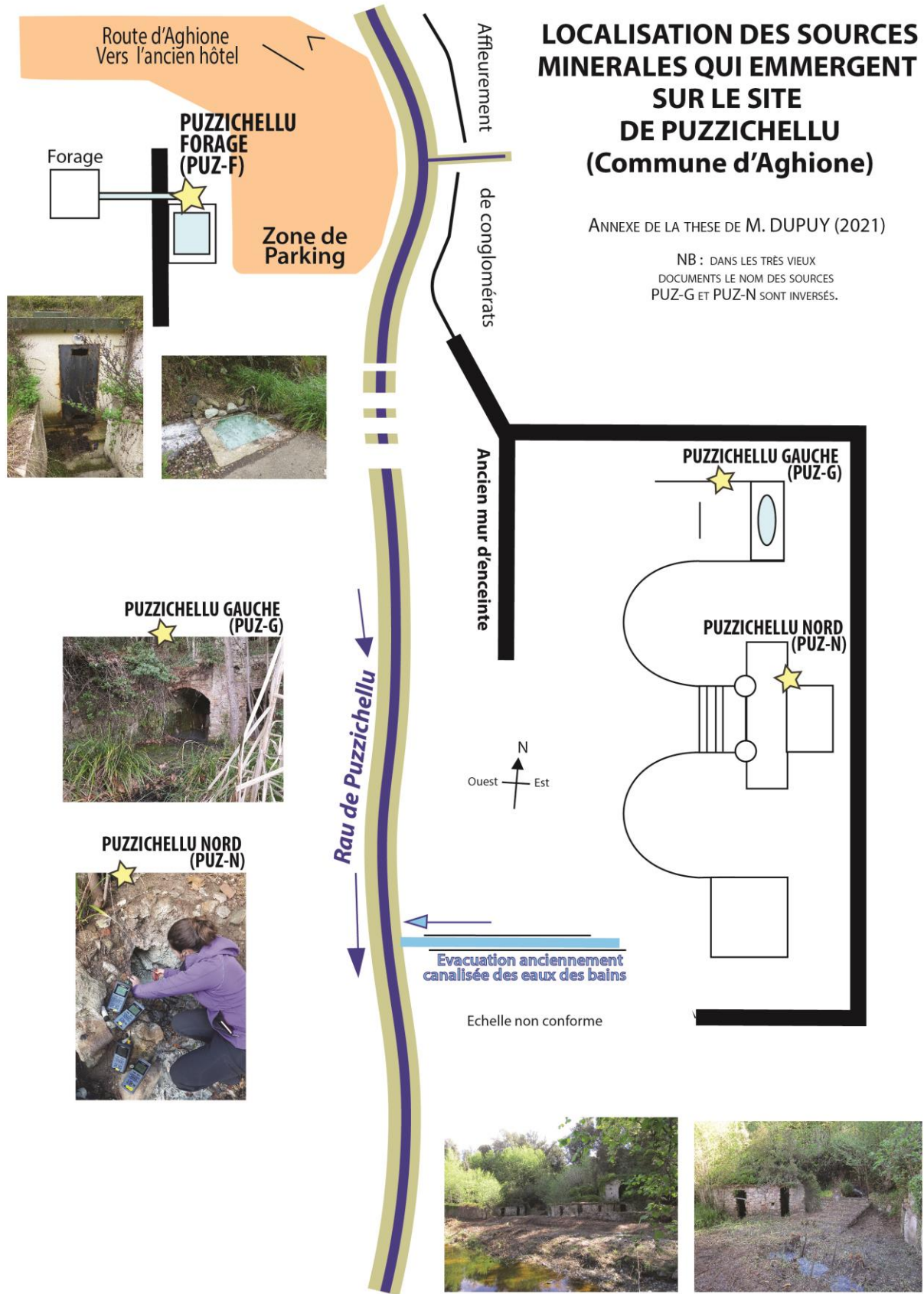
Accès : Prenez la D443 en direction d'Aghione, au croisement au lieu de prendre à gauche, continuer tout droit. Après plus de 1 km, prenez la première route à droite continuer tout droit. Vous allez passer devant l'ancien hôtel désaffecté, continuer jusqu'au parking à proximité du forage. La localisation des sources est détaillée dans la figure de localisation ci-après.



LOCALISATION DES SOURCES MINÉRALES QUI EMERGENT SUR LE SITE DE PUZZICHELLU (Commune d'Aghione)

ANNEXE DE LA THESE DE M. DUPUY (2021)

NB : DANS LES TRÈS VIEUX DOCUMENTS LE NOM DES SOURCES PUZ-G ET PUZ-N SONT INVERSÉS.



Fajo-quarcio (QUAR-D et QUAR-G**)

!/ Cette source est localisée sur une propriété privée

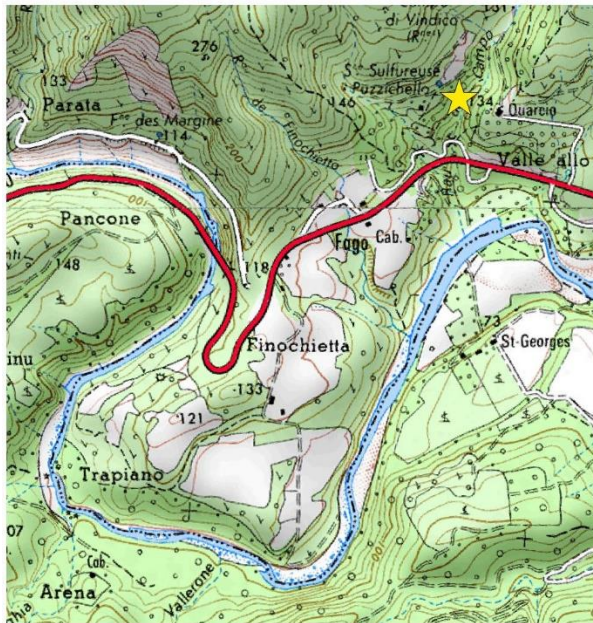
**aussi nommées respectivement FAJO-D et FAJO-G

Commune : Giuncaggio

Accès : Prendre la N200 partant d'Aléria vers Corte. Au lieu-dit Valle allo Pero, se garer au niveau du portail, il s'agit de la propriété de Madame Beate Mazoyer. Une fois autorisé monter sur les restes d'une route goudronnée abandonnée. Une 20ème de mètres après la grande montée prenez le chemin à droite, la source se trouve au bout, dans les sous-bois.

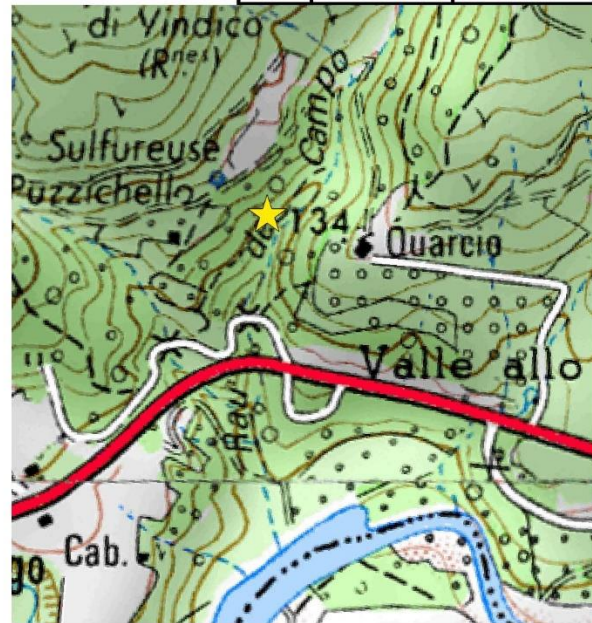


0 500 m



0 100 m

CODE	Lamb. 93 X	Lamb. 93 Y
FAV D	1228744.504	6142058.466

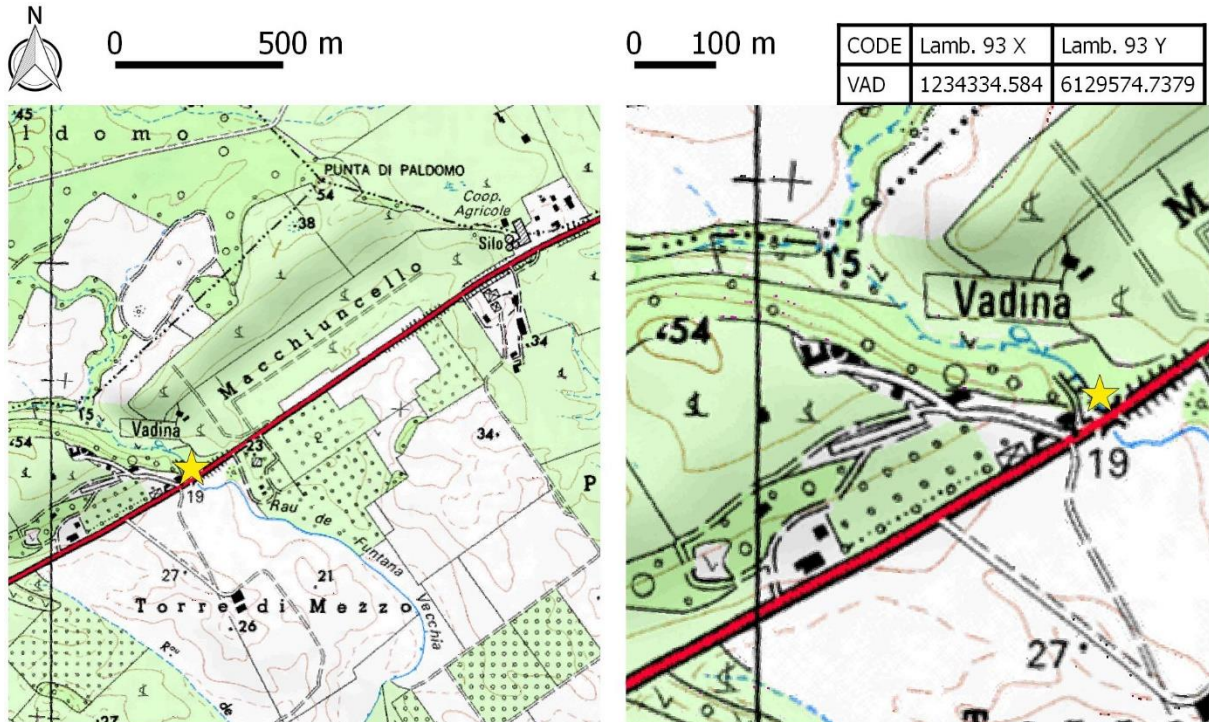


Vadina (VAD)

!/\ Cette source est localisée sur une propriété privée

Commune : Ghisonaccia

Accès : Prenez la N198 en direction de Ghisonaccia, au niveau du hameau de Vadina, la source émerge en amont du pont du Rau de funtana vecchia. Accessible à l'époque, cette source est maintenant enfermée au sein d'une propriété privée et est obstruée par les ronces.



Région de la Castagniccia

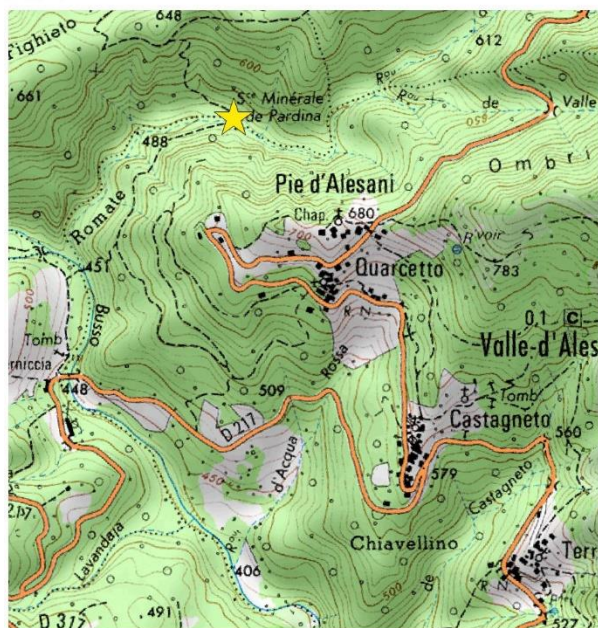
Pardina (PARD)

Commune : Tarrano

Accès : Prendre la route D71 allant de Cervoione à Valle-d'Alesani. Continuer sur la D71 jusqu'au hameau de Quarcetto. A la sortie du hameau, prendre un chemin sur la gauche (accessible qu'en 4X4), la source se trouve au bout du chemin de 2 km, à côté de ruines romaines.



0 500 m



0 100 m

CODE	Lamb. 93 X	Lamb. 93 Y
PARD	1228492.188	6158708.617



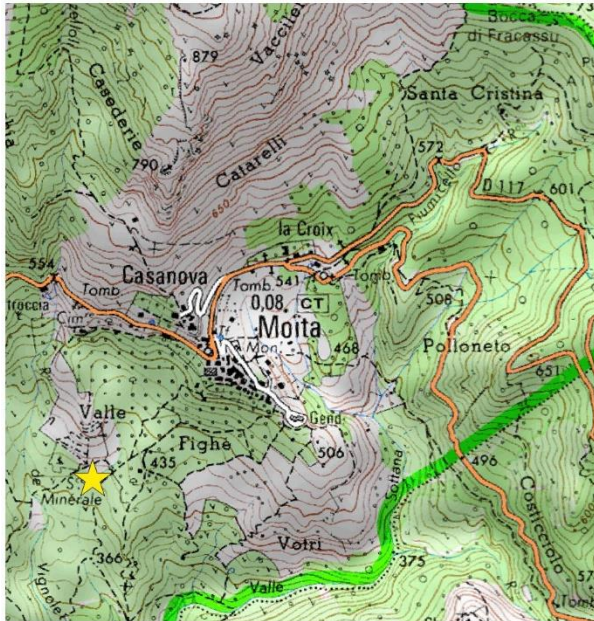
Moïta (MOIT)

Commune : Moïta

Accès : Au village de Moïta, passer devant l'église et la mairie. Garez la voiture sur la place, descendez dans les ruelles. Continuer jusqu'à arriver à une petite placette d'où un chemin de galets descend. Le continuer jusqu'à la source qui se trouve sur la droite. La source est compliquée à localiser, n'hésitez pas à demander au cantonnier du village.



0 500 m



0 100 m

CODE	Lamb. 93 X	Lamb. 93 Y
MOIT	1228931.829	6152106.468



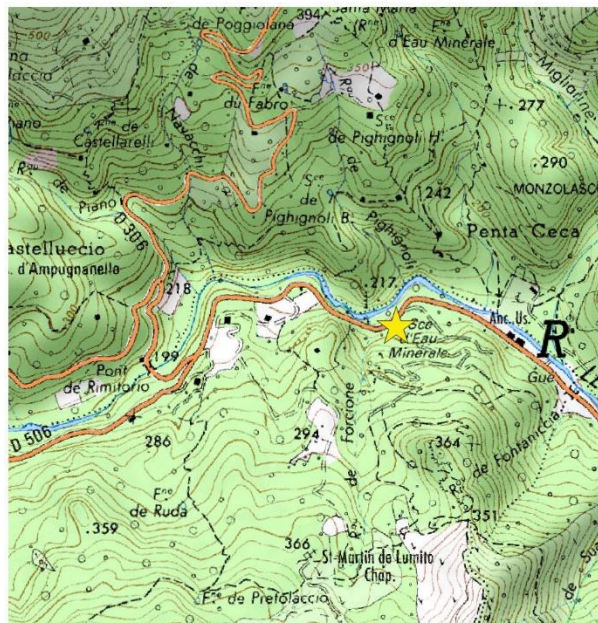
Forcione (FORC)

Commune : Scata

Accès : A Folelli , au rond point prendre la D506 direction Orezza. Moins de 1 km après le croisement avec la D236, vous trouverez la source en bordure de route sur la gauche, aussi appelée Funtana Rossa (le parking est à droite).



0 500 m



0 100 m

CODE	Lamb. 93 X	Lamb. 93 Y
FORC	1227838.685	6169146.731



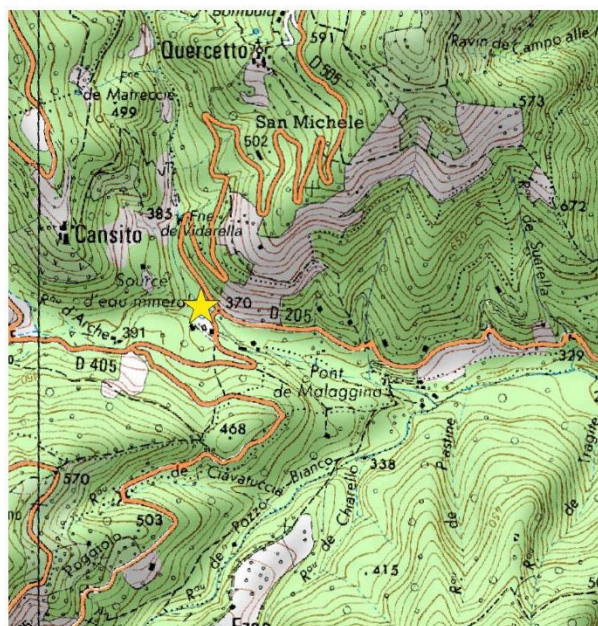
La porta (PORT)

Commune : Poggio Marinaccio

Accès : De la même manière, prendre la D506 pendant environ 8-9 km à partir de Folelli. Prenez en direction du village de La porta, à l'embranchement tourner à droite, traverser le Fium'Altu et continuer la route en direction de La Porta. Au second pont de Malaggina, se garer. La source est en contrebas de la route le long du ruisseau, en amont du pont, rive droite.



0 500 m



0 100 m

CODE	Lamb. 93 X	Lamb. 93 Y
PORT	1223782.856	6169454.126



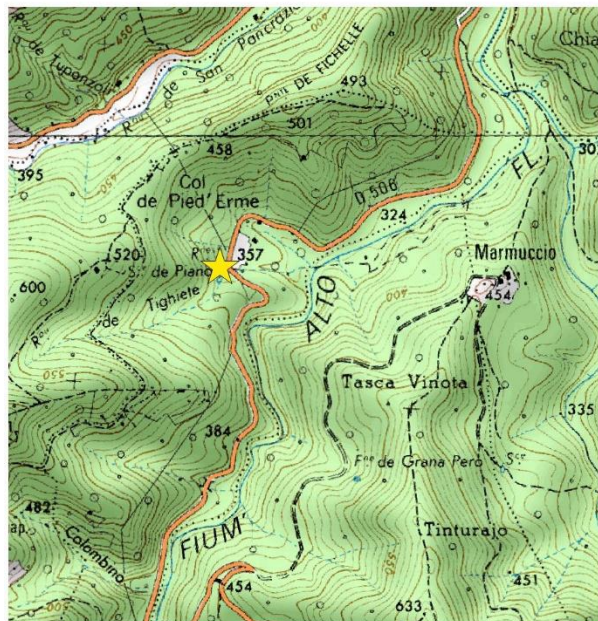
Piana (PIAN)

Commune : Stazzona

Accès : Sur la D506, continuez après le croisement de la Porta, dans un variage, en face d'un élevage porcin, arrêtez-vous près des ruines d'une ancienne usine d'embouteillage. La source de Piana émerge au sein de ces ruines.

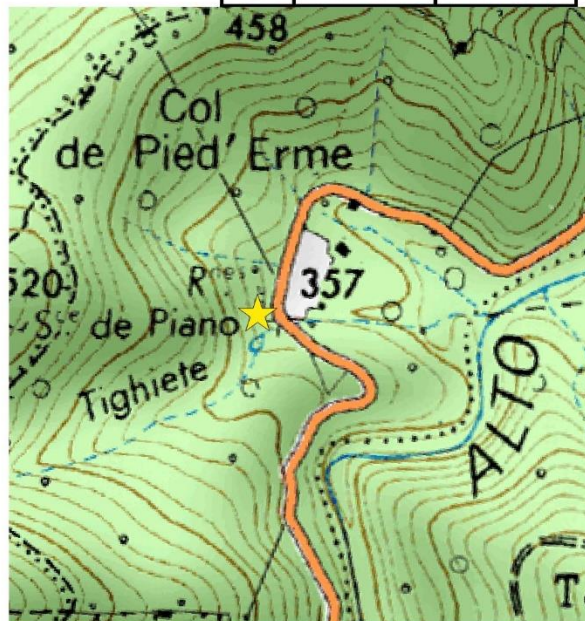


0 500 m



0 100 m

CODE	Lamb. 93 X	Lamb. 93 Y
PIAN	1225496.502	6164172.761

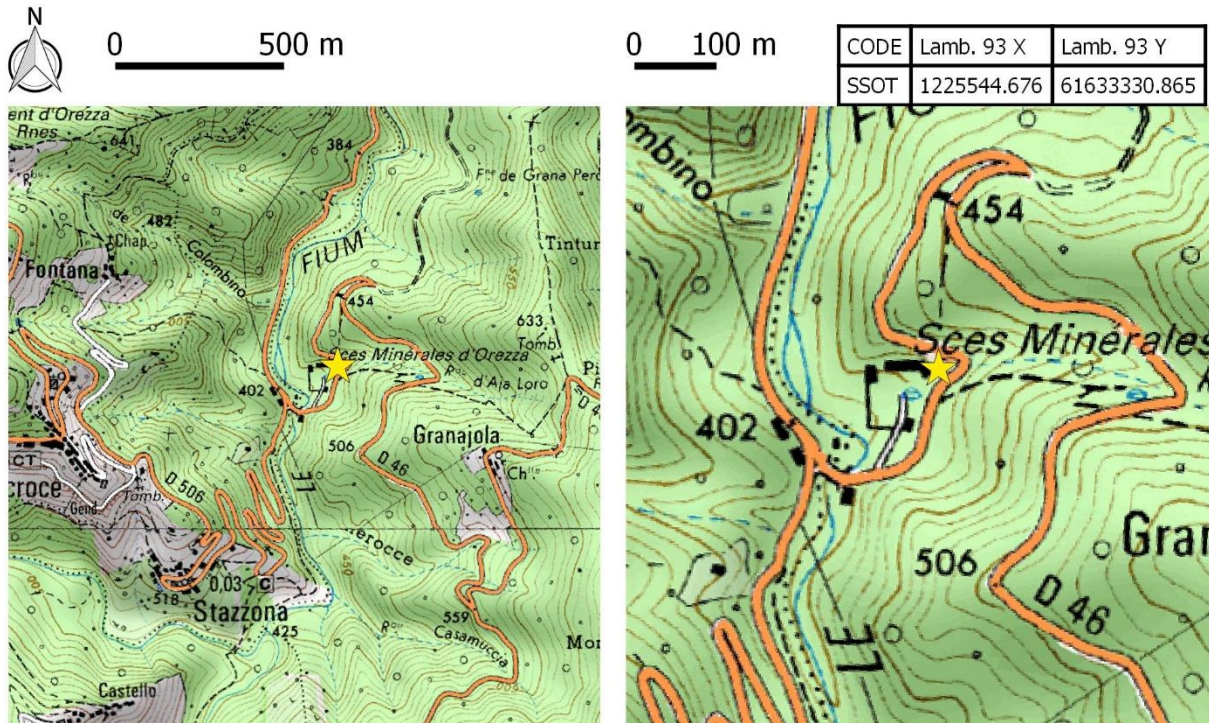


Surgente sottana (S-SOT)

!/\ Cette source a accès règlementé

Commune : Rappaggio

Accès : Prendre la D506 de Folelli à Piedicroce. Quelques km avant Piedicroce, tourner à gauche en direction de Rapaggio. Traverser le Fium'Altu. La source ancestrale d'Orezza se trouve au sein de l'usine, sous la coupole, elle est accessible aux visiteurs. Le forage quant à lui n'est pas accessible sans autorisation, c'est toutefois l'eau utilisée pour les analyses géochimiques.



Surgente suprana (S-SUP)

Commune : Rappagio

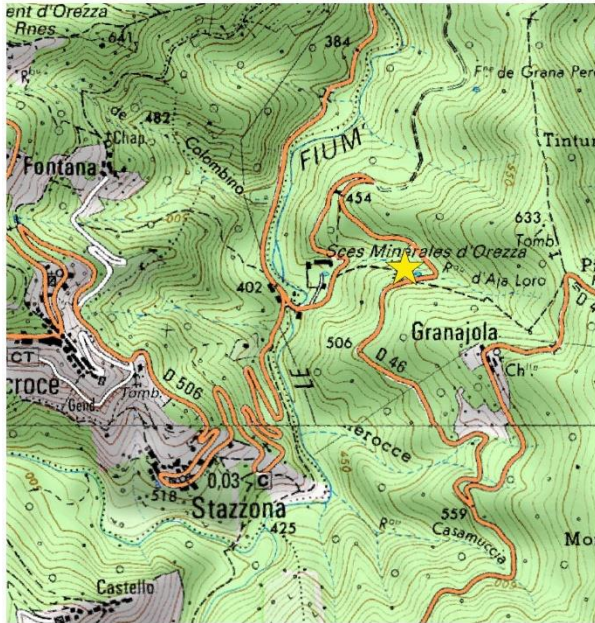
Accès : Sur la route de Rappagio, environ 1 km après la source départementale d'Orezza, se garer sur le bord de la route. Prendre le chemin qui descend en contrebas en direction de l'usine d'Orezza (il débute juste avant la glissière de sécurité). Après être descendu quelques dizaines de mètres plus bas, à l'intersection, tourner à droite et suivre le chemin jusqu'à la source. Suite aux intempéries de 2018, un arbre s'est effondré sur le chemin, n'hésitez pas à passer outre.



0 500 m

0 100 m

CODE	Lamb. 93 X	Lamb. 93 Y
	1225594.739	6163049.761



Caldane d'ampugnani (AMPU)

Commune : San Gavino d'Ampugnani

Accès : La source est située en contrebas de la D506 sous le pont de Caldane (embranchement avec la D236 pour aller vers Poggio ou Pruno.) On y accède par un portail et des escaliers en ruine, à l'aval du pont sur la rive gauche du ruisseau.

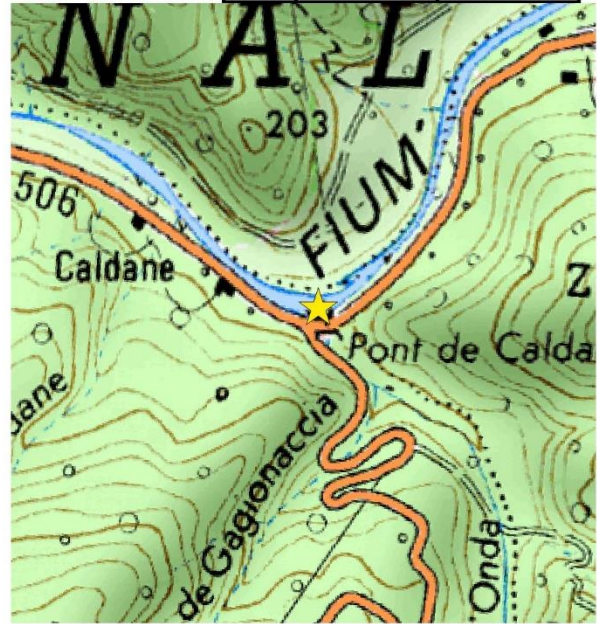


0 500 m



0 100 m

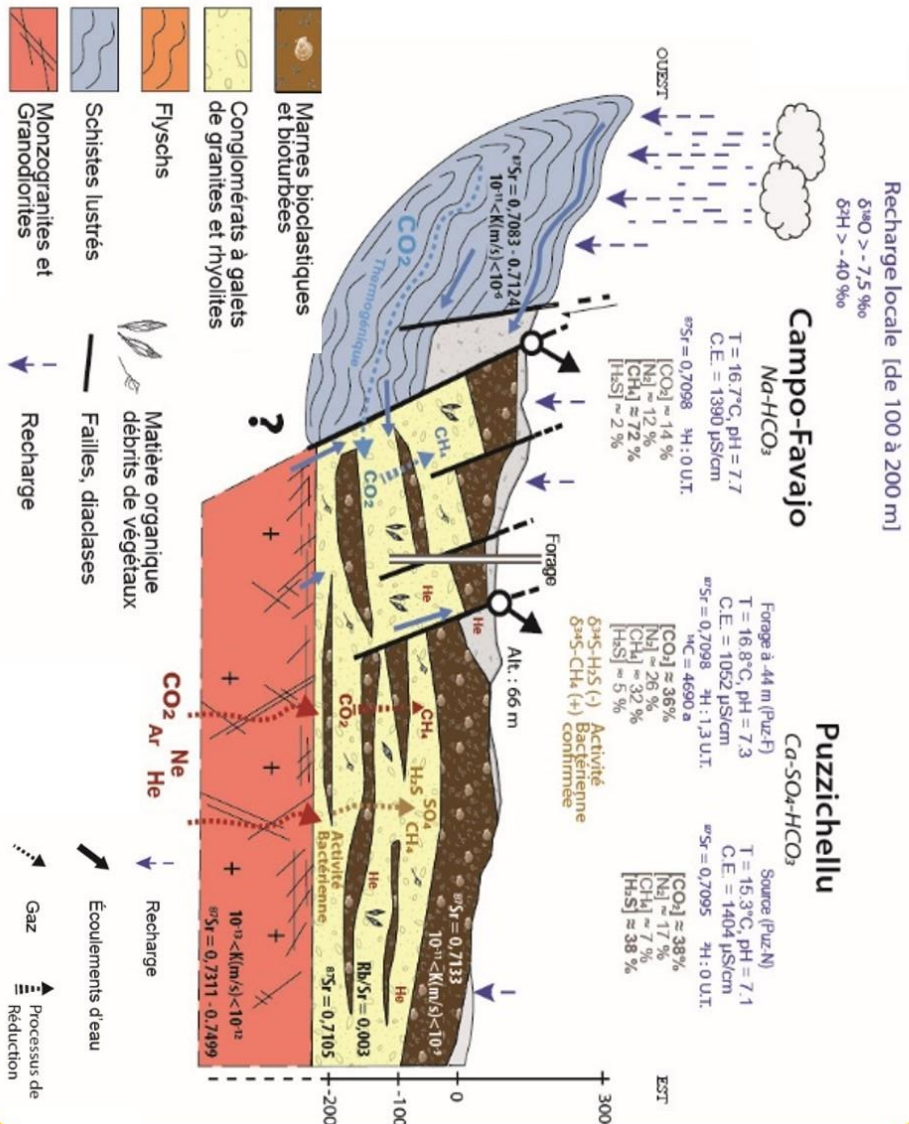
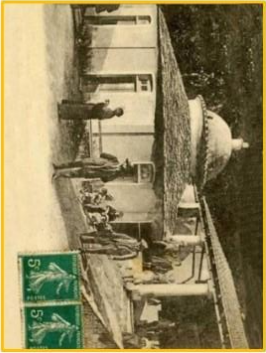
CODE	Lamb. 93 X	Lamb. 93 Y
AMPU	1229540.988	6168923.534



ANNEXE II – Schéma conceptuel du fonctionnement des sources de Puzzichellu

Puzzichellu

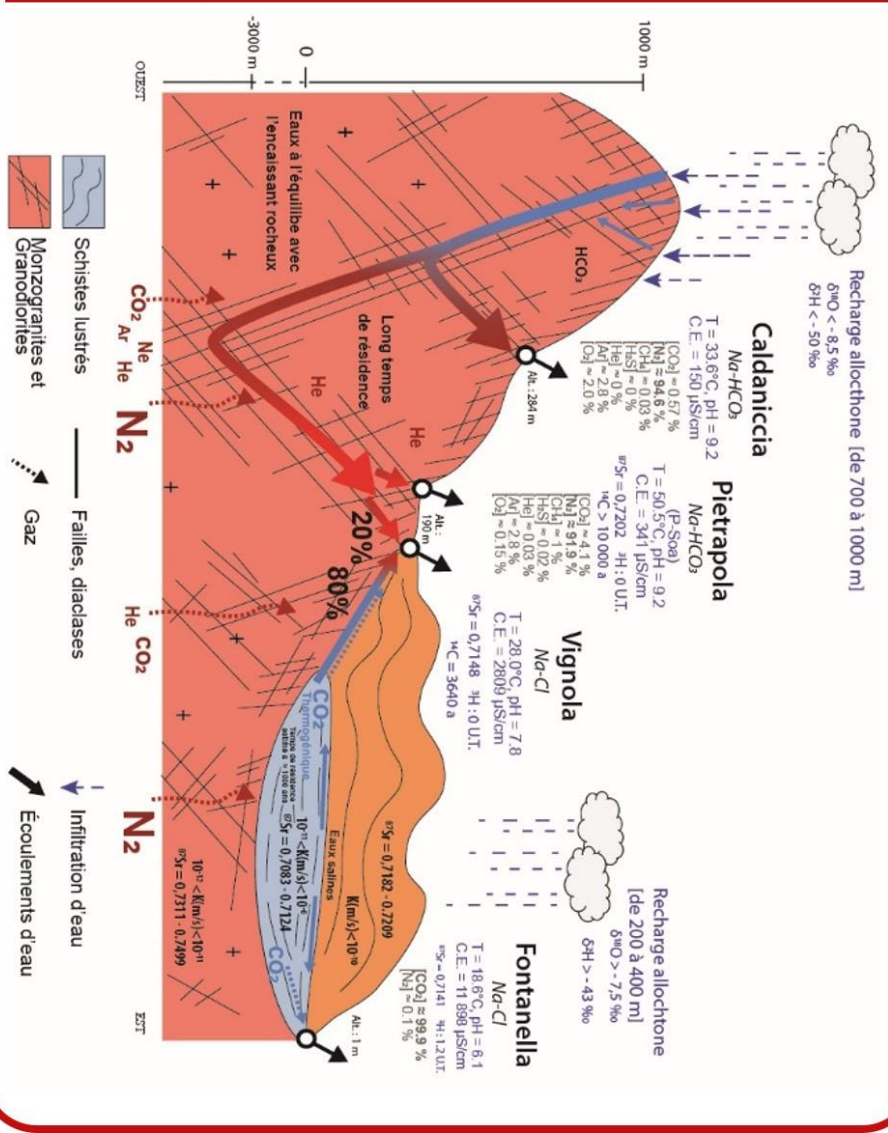
- **Plaine orientale**
- **Eaux froides T = 14,5°C**
- **Q = 20 L/min**
- **Facès singulier**
- **Forte variabilité saisonnière**
- Taux exceptionnel H₂S et de CH₄
- Influence d'un **flux profond**
- Recharge allochtone (**basse altitude**)
- Long temps de séjour (**4 000 ans**)
- **Activité bactérienne élevée**
- **Riches en glairines**



ANNEXE III – Schéma conceptuel du fonctionnement des sources de Pietrapola

Pietrapola

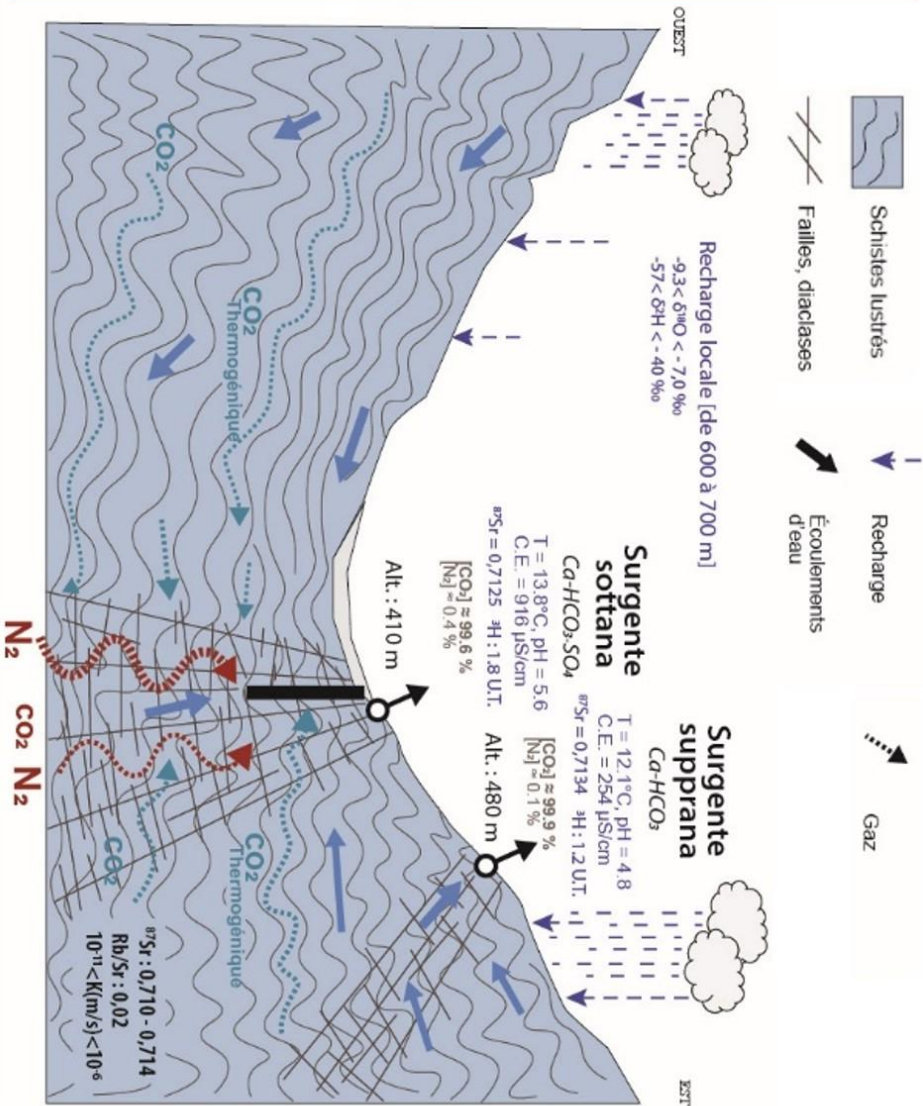
- Région du Fium'Orbo
- Eaux thermales (T = 57°C)
- Q = 125 L/min
- Faciès Na-HCO₃
- **Extrêmement stable**
- Bonne qualité
- Circulation à **forte profondeur**
- Flux gazeux crustal (**riche en N₂**)
- Recharge allochtone (**très haute altitude**)
- Long temps de séjour > **10 000 ans**
- Pas de mélange



ANNEXE IV – Schéma conceptuel du fonctionnement des eaux d'Orezza

Orezza

- Castagniccia
- Eaux froides (T = 12,5°C)
- Q = n.c.
- Faciès Ca-SO₄-HCO₃
- **Stabilité de l'eau et du gaz**
- Double origine du CO₂
- **crustal et thermogénique**
- Influence d'un **flux profond gazeux**
- Recharge allochtone (**moyenne altitude**)
- Subit des **mélanges à la remontée**



ANNEXE V –Résultats d'analyses géochimiques, isotopiques et gazeuses

Abstract

In Corsica, thermo-mineral waters were intensively exploited from 1840 to 1914. Their chemical and gaseous diversity have always been favourable to therapeutic or recreational uses. Even if this activity has declined since the World War I, there is a singular hydrogeological potential and the question of re-exploiting certain sites is currently being considered. This study area is located on the Eastern part of the island, where the highest diversity of springs is observed, including the sites of Orezza, Pietrapola, Puzzichellu and some related springs. This work aims to identify the combination of hydrogeological processes (geogenic, biotic and abiotic) at the origin of the various mineral, thermal or gaseous springs.

A multi-tracer approach combining geochemical, isotopic and gaseous tools has been developed to identify the nature and duration of water-rock interactions in mineralisation. On the 22 selected springs, located at the interface of the main regional geological units (granitic, metamorphic and sedimentary), major ions, stable isotopes of the water molecule (^{18}O , ^2H) were sampled monthly, noble and reactive gases quarterly and a single campaign for sampling trace elements, ^3H , ^{34}S , ^{87}Sr , $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$, CFC/SF6.

This 15-month monitoring attests the chemical, gaseous and isotopic stability of thermo-mineral waters studied. Geochemistry of cold or thermal mineral waters ($>20^\circ\text{C}$) was characterized and have a large range of mineralisation (150 to 12,000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) and 5 water types were identified (Na- HCO_3 , Na-Cl, Ca- HCO_3 , Na-Ca- HCO_3 , Ca- HCO_3 - SO_4).

Recharge altitude was evaluated from the water stable isotopes, with an elevation higher than 800 m for water flowing in the granitic basement and between 200 and 950 m for water flowing in the metamorphic part. On the other hand, springs located in the sedimentary plain indicate an autochthonous recharge at low altitude (<300 m).

The study of dissolved gases was carried out for the first time in this region and reveals:

- a deep crustal origin highlighted by a high content of N_2 , He and Ar, in thermal waters with a Na- HCO_3 water type, specific of the Pietrapola springs;
- a thermogenic origin of CO_2 ($>98\%$ vol.) in carbo-gaseous waters with a Ca- HCO_3 and Na-Cl water type, emerging in Castagniccia and in the southern part of the plain;
- a high level of H_2S (from 1%vol. to 37%vol.) was measured in the springs with Ca- HCO_3 - SO_4 water type. This gaseous abundance is derived from bacterial degradation of organic matter present in black marls, it was corroborated with the contrasted $\delta^{34}\text{S}$ signature ($6 < \delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4$ (‰) < 8.7 and $-25.8 < \delta^{34}\text{S}\text{-H}_2\text{S} < -19.1$). The strong reducing environment is underlined by the high CH_4 content (from 6 to 80%vol.).

The well-contrasted $\delta^{87}\text{Sr}$ signature between the surrounding rocks (from 0.707 to 0.755) and the water signature (0.709 to 0.720) highlight a very complex mixing processes for the Vignola and Fontanella springs, flowing from the granitic part to the flyschs layers.

Geothermometers (Na/K, K-Mg, Na/Li, $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$) confirm the circulation depth (>3 km) involved in the emergence of hyperthermal waters (Pietrapola).

The carbon-14 attests of high residence time, close to 10 000 years for Pietrapola and around 5 000 years for Puzzichellu. The low ^3H contents detected in the carbogaseous and Puzzichellu springs display mixing processes occurring between old and modern waters.

The combination of the selected geochemical, isotopic and gaseous tracers is a powerful tool to elaborate a regional hydrogeological conceptual model of complex mineral waters emergences. This model provides scientific elements crucial for a sustainable management of these exceptional water resources.

Keywords : thermo-mineral waters, hydrogeology, isotopes, dissolved gases, Corsica

E surghenti termali è minerali di Corsica sò state spluttate assai dà u 1840 à u 1914. L'impurtante diversità di a sò chimia è di i gasi ch'elle cuntenu ha sempre pirmsu l'usu terapeuticu o ludicu di ste surghenti. Ancu s'ella s'hè guasi spenta quella attività dapoi a Prima Guerra Mondiale, ci hè un bellu potenziale idrugiologicu, è oghje si pone a quistione di una ripresa di spluttazione per alcuni siti.

Ghjè per esempiu u casu in Corsica orientale, chi hè stata studiata in sta tesa. In stu rughjone ci sò numerosi è diversi ghjacementi termali è minerali, trà di quelli Orezza, Petrapola i Bagni, Puzzichellu, è qualchì altri ghjacementi minori. U scopu di stu studiu hè d'identificà i prucessi idrugiologici rispunsevuli di a diversità di ste surghenti minerali, termali o citose.

Hè statu sviluppatu un prucedimentu cumbinendu studii geochimichi, isotopichi è di i gasi, per capisce l'interazioni trà acqua è u mezu giulogichu in sti ghjacementi. Per caratterizzà u traghjettu sutteraniu di quest'acque, campioni d'acqua sò stati prilevati rigularmente, durante 15 mesi, da e 22 surghenti selezziunate, lucalizate à u cuntattu trà e trè unità giulogiche di u rughjone (Corsica granitica, Corsica alpina metamorfica à piaghja orientale sidimentaria). Stu travagliu ha pirmsu di mustrà a stabilità di e pruprietà chimiche, citose è isotopiche di isse acque minerali frete o termali (> 20°C). Sò state caratterizzate dinù a sò giochimia è mineralizzazione (dà 150 à 12 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$). 5 tipi idruchimichi sò stati pruposti.

Cù l'isotopi stabili di a molecula di l'acqua, hè stata calculata l'altitudine à a quale s'infiltra a piove : 800m per l'acque circulendu in u basamentu graniticu, frà 200 è 950m pè quelle circulendu in e petre metamorfiche di a Castagniccia. Invece, e surghenti di a piaghja sidimentaria mostranu una ricarica autoctona di bassa altitudine (>300m).

U studiu di i gasi prisenti in l'acqua, mustra pè a prima volta in issu rughjone:

- un'urighjine profonda pè e surghenti di Petrapola ;
- un'urighjine termogenica di u CO₂ pè l'acque carbo-acitose di Castagniccia è di u sudu di a piaghja orientale ;
- una cuncentrazione elevata d'idrogenu zulfuratu in l'acque di Puzzichellu, risultendu dà a sgradazione dà e batterie di a materia urganica in e marme nere, in cundizioni assai riduttrici (cuncentrazioni elevate di metanu).

L'isotopi di u strontium anu palisatu un mischju cumplessu trà sfarente acque in una listasse surghjente, per esempiu e surghente di Vignola e Funtanella so u sfrutu di u mischju d'acqua chi passa indè u granitu è d'acqua chi passa indè a piaghja sidimentaria.

L'usu di i geotermometri indicanu una circolazione profonda (> 3km) pè l'acque calde (54°C) di Petrapola.

L'analisi di u carboniu 14 in l'acqua permette di dimustrà chi l'acque di Petrapola so abbastanza anziane (più di 10 000 anni), è quelle di Puzzichellu anu circa 5 000 anni. A prisenza di tritium in l'acque di a piaghja è di a Castagniccia palesa un mischju trà acque ricente è anziane.

L'usu di sti i studii giochimiche, isotopichi è di i gasi s'hè rivelatu occurente per custruisce un modella cuncettuale idrugiologicu di u funziunamentu di e surghenti minerali cumplesse di u rughjone. Stu mudella porta elementi scintifici indispensabile pè a ghjestionu di isse surghente eccezzionali.

Résumé

En Corse, les eaux souterraines thermo-minérales ont été intensément exploitées de 1840 à 1914. Leur grande diversité chimique et gazeuse a toujours été favorable aux usages thérapeutiques ou ludiques. Même si cette activité a périclité depuis la 1^{ère} guerre mondiale, il existe un potentiel hydrogéologique singulier et la question d'une remise en exploitation de certains sites se pose actuellement. C'est notamment le cas de la région Orientale de la Corse, avec une très forte diversité de gisements thermo-minéraux constituant la zone d'étude de cette thèse, incluant les sites d'Orezza, Pietrapola, Puzzichellu et quelques gisements annexes. Ce travail cherche à identifier la combinaison de processus hydrogéologiques (géogénique, biotique et abiotique) à l'origine des diverses sources minérales, thermales ou gazeuses.

Une approche multi-traceurs combinant des outils géochimiques, isotopiques et gazeux a été développée afin d'identifier la nature et la durée des interactions eau-roche de ces gisements. Sur les 22 sources sélectionnées et localisées à l'interface des trois unités géologiques régionales (granitique, métamorphique et sédimentaire), les ions majeurs, les isotopes stables de la molécule d'eau ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) ont été prélevés mensuellement, les gaz nobles et réactifs trimestriellement et un unique prélèvement pour les éléments traces, ^3H , ^{34}S , ^{87}Sr , $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$, CFC/SF₆.

Ce suivi de 15 mois a permis d'attester de la stabilité chimique, gazeuse et isotopique de l'ensemble des eaux thermo-minérales étudiées, de caractériser la géochimie des eaux minérales froides ou thermales (>20°C), d'identifier leur gamme de minéralisation (150 à 12 000 $\mu\text{S}/\text{cm}$) et de reconnaître 5 faciès hydrochimiques (Na-HCO₃, Na-Cl, Ca-HCO₃, Na-Ca-HCO₃, Ca-HCO₃-SO₄).

Les isotopes stables ont permis de calculer une altitude de recharge supérieure à 800 m pour les eaux circulant dans le socle granitique et une large disparité dans les altitudes de recharge (de 200 à 950 m) pour les eaux circulant dans les roches métamorphiques. A contrario, les sources se situant dans la plaine sédimentaire indiquent une recharge autochtone de basse altitude (<300 m).

L'étude des gaz dissous a été réalisée pour la première fois dans cette région et à révéler :

- une origine crustale profonde pour les sources ayant un fort taux de N₂, He et d'Ar, ces eaux présentent un faciès Na-HCO₃ caractéristique des eaux de Pietrapola ;
- une origine thermogénique du CO₂ (>98%vol.) pour les eaux au faciès Ca-HCO₃ et Na-Cl émergeant en Castagniccia et au sud de la plaine ;
- un fort taux d'H₂S (de 1%vol. à 37%vol.) a été mesurée sur les eaux au faciès Ca-HCO₃-SO₄. Cette abondance gazeuse est issue de la dégradation bactérienne de la matière organique présente dans les marnes noires, ce qui a été corroboré avec la signature contrastée en $\delta^{34}\text{S}$ ($6 < \delta^{34}\text{S}\text{-SO}_4 (\text{‰}) < 8.7$ et $-25.8 < \delta^{34}\text{S}\text{-H}_2\text{S} < -19.1$) et en milieu extrêmement réducteur comme l'atteste la forte teneur en CH₄ (de 6 à 80%vol.).

De par la signature en $\delta^{87}\text{Sr}$ bien contrastée entre les roches encaissantes (de 0,707 à 0,755), la signature de l'eau (0,709 à 0,720) met en évidence des mélanges complexes pour les sources de Vignola et Fontanella dont les eaux transitent en plus dans les flyschs.

Les géothermomètres (Na/K, K-Mg, Na/Li, $\delta^{18}\text{O}\text{-SO}_4$) confirment les fortes profondeurs de circulation (>3 km) impliquées dans l'émergence des eaux hyperthermales (Pietrapola).

Le carbone-14 montre des âges relativement anciens d'environ 10 000 ans pour Pietrapola et autour de 5000 ans pour Puzzichellu. Les faibles teneurs en ^3H montrent des processus de mélange entre des eaux anciennes et modernes au sein des sources carbogazeuses et de Puzzichellu.

La combinaison des traceurs géochimiques, isotopiques et gazeux sélectionnés s'est révélée être un puissant outil pour élaborer un modèle conceptuel hydrogéologique régional du fonctionnement des sources minérales complexes. Ce modèle apporte des éléments scientifiques indispensables à la gestion pérenne de ces ressources exceptionnelles et diversifiées.

Mots clés : eaux thermo-minérale, hydrogéologie, isotopes, gaz dissous, Corse.