

**UNIVERSITE MICHEL DE MONTAIGNE – BORDEAUX 3
INSTITUT EGID**

THESE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BORDEAUX 3

Discipline : Science et Technologie

Spécialité : Sciences de l'eau

Présentée par

Laurent ANDRE

**Contribution de la géochimie à la connaissance
des écoulements souterrains profonds
Application à l'aquifère des
Sables Infra-Molassiques du Bassin Aquitain**

Directeurs de thèse : Professeur Pierre POUCHAN
Professeur Olivier ATTEIA

Soutenue le 12 juin 2002
Devant la commission d'examen

JURY

| | | |
|-------------------------------|--|------------|
| M. Ghislain de MARSILY | Professeur, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6 | Président |
| M. Bernard BLAVOUX | Professeur, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse | Rapporteur |
| M. Alain BOURG | Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour | Rapporteur |
| M. Olivier ATTEIA | Professeur, Université Michel de Montaigne-Bordeaux 3 | Examineur |
| M. Michel FRANCESCHI | Maître de Conférences, Université Michel de Montaigne-Bordeaux 3 | Examineur |
| M. Pierre POUCHAN | Professeur, Université Michel de Montaigne-Bordeaux 3 | Examineur |
| M. Christian ALDEBERT | Président Total Fina Elf – Stockage Gaz France | Invité |
| M. Claude TALLEC | Directeur Général Total Fina Elf – Stockage Gaz France | Invité |

“L'eau parle sans cesse et jamais ne se répète”

Octavio Paz

AVANT-PROPOS

Au moment d'entreprendre l'exposé de ce travail, c'est avec une profonde reconnaissance que je me tourne vers tous ceux qui m'ont apporté aide et conseils pour mener à bien ce projet.

Mes remerciements s'adressent tout d'abord à Monsieur le Professeur Pierre Pouchan, pour m'avoir accueilli au sein de l'Institut EGID de l'Université de Bordeaux 3, et pour avoir tenté le pari d'enseigner la géologie à un chimiste. Sa connaissance du terrain ainsi que ses judicieuses remarques au cours de nos nombreuses discussions m'ont été d'une aide précieuse durant ce travail de thèse.

Je remercie Monsieur le Professeur Olivier Atteia, qui, avec patience, a suivi mes travaux, a su me promulguer de nombreux conseils dans le domaine de la modélisation géochimique et m'a fait bénéficier de son "enthousiasme scientifique".

Que tous deux trouvent ici toute ma reconnaissance et toute mon amitié.

A Monsieur le Professeur Ghislain de Marsily, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de la soutenance, et à Messieurs les Professeurs Bernard Blavoux et Alain Bourg, pour avoir accepté de juger ce travail, j'adresse mes plus respectueux remerciements.

Je tiens à souligner ma reconnaissance à Messieurs Michel Franceschi et Alain Dupuy, tous deux Maîtres de Conférences à l'Institut EGID, pour leur collaboration, leur disponibilité de tous les jours et pour l'amitié qui nous lie.

A l'issue de ce travail, mes remerciements vont aussi au groupe Total Fina Elf sans qui cette étude n'aurait pas été possible. Leur soutien financier ainsi que la confiance qu'ils ont bien voulu m'accorder pour ce projet sont irremplaçables. Je veux remercier plus particulièrement Messieurs Claude Tallec et Frédéric Rieu, pour leur tutorat et le suivi régulier de ce travail, ainsi que Monsieur Christian Aldebert pour l'attention particulière qu'il a bien voulu porter à ce travail.

Je tiens aussi à exprimer toute ma gratitude au personnel du centre de stockage de Lussagnet, et notamment à Monsieur Bernard Ferre et à son équipe, pour leur accueil et leur patience lors de chacune des campagnes de prélèvement.

Je remercie l'ensemble des exploitants de forages, des Syndicats d'alimentation en eau potable aux particuliers, qui m'ont permis l'accès à leurs captages et m'ont laissé effectuer les prélèvements dans les meilleures conditions.

Merci à l'ensemble du personnel technique et enseignant de l'Institut EGID pour leur accueil, leur sympathie et leur bonne humeur. J'adresse un merci particulier à Florence pour sa collaboration et son aide précieuse dans mes recherches bibliographiques. Enfin, je n'oublie pas Franck pour son aide sur le plan informatique, ses nombreuses séances de travaux pratiques en montage/démontage d'ordinateurs mais aussi et surtout pour nos longues discussions et réflexions "philosophiques".

Je ne peux terminer ce travail sans avoir une pensée pour Edith et Maïté, ainsi que l'ensemble du groupe POM, de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, pour m'avoir donné le goût de la recherche et pour leurs conseils avisés.

Je tiens à dire un grand merci à tous les étudiants de l'Institut EGID qui ont rendu ces années inoubliables. Je salue en particulier ceux qui m'ont accompagné durant ces trois années à savoir Franck, Virginie, Céline, Johanna, Sabrina, Matthieu, Arnaud, Ronan. Qu'ils trouvent ici mes précieuses amitiés.

Je terminerai par toi, François, mon alter ego depuis deux ans avec qui la complicité fut de tous les instants. Pour tous les moments passés ensemble, parfois dans des conditions épiques comme certaines nuits passées au cœur du Gers (...), je tiens à te dire un grand merci et à t'assurer de tous mes encouragements pour la dernière ligne droite.

Je veux enfin dire, à l'issue de ce travail, tout ce que je dois à mes parents et à mes proches pour leur soutien durant toutes ces années d'étude. Qu'ils en soient ici remerciés !

RESUME

L'objectif de cette étude était de décrire d'une manière générale, puis dans le détail, la composition chimique des eaux des Sables Infra-Molassiques et son évolution, pour en examiner sa cohérence avec les modèles hydrogéologiques et géologiques actuellement proposés.

De manière globale, la composition chimique de l'eau des Sables Infra-Molassiques, permet d'identifier l'existence de deux sous bassins géochimiques :

- Au Nord et à l'Est, des eaux à faciès bicarbonaté sodique voire sulfaté sodique atypiques, présentant de fortes minéralisations liées principalement aux fortes concentrations en sulfates.
- Au Sud, des eaux, à faciès bicarbonaté calcique, faiblement minéralisées.

Relater une origine et une histoire nécessitait l'utilisation d'un marqueur géochimique. Le choix s'est porté sur l'élément soufre et son isotope, le soufre-34. Les rapports isotopiques ont permis de mettre en évidence l'origine du soufre en solution (météorique, dissolution de gypse, oxydation de pyrite) mais aussi les différents processus géochimiques responsables à la fois de la mise en solution des espèces et de l'évolution spatiale de leur concentration.

Les évolutions des teneurs en marqueur ont conduit à proposer une modélisation de la composition chimique des eaux. L'étude de leur évolution, selon quatre processus géochimiques principaux (dissolution, oxydo-réduction, réaction acide-base, échange) a été effectuée et permet de définir l'importance relative de chaque processus lors de l'acquisition de la composition chimique.

Une mise en cohérence des données géochimiques avec les modèles hydrogéologiques et géologiques a ensuite été proposée selon trois tubes de courant principaux, puis un couplage topographie souterraine – géochimie a été présenté. Bon nombre d'hypothèses hydrogéologiques sont validées. Cependant, la géochimie permet de mieux caractériser le rôle joué par les structures souterraines sur les vitesses d'écoulements des eaux mais aussi sur le taux de renouvellement des eaux à leur voisinage.

Dans cette vision géochimique de l'aquifère, les transferts de matière issus des épontes ont été envisagés. Le rôle de la drainance mais aussi de la diffusion ont été mis en évidence notamment pour rendre compte des variations de faciès géochimiques des eaux de l'aquifère.

MOTS CLES : Bassin d'Aquitaine, bassin sédimentaire, géologie, eau souterraine, géochimie des eaux, isotopes, modélisation, transfert, drainance, diffusion

ABSTRACT

The aim of this study is to describe in a first step both global and detailed chemical compositions waters contained in the Infra-Molassic Sands aquifer, a well known aquifer from the Southern Aquitaine Basin. In a second step, the evolution and consistency of water compositions to some hydrogeological and geological models currently used is presented.

The water composition of Infra-Molassic Sands aquifer is interpreted to reflect the presence of two geochemically distinct areas :

- In the North and the East, waters exhibit sodic bicarbonated or sodic sulphate facies, and high mineralizations related to high sulphate concentrations.
- In the South, waters are characterized by calcium bicarbonate facies, and low mineralizations.

In order to describe the origin and history of waters, a geochemical tracer was necessary. The choice was set on the sulphur element and its isotope, ³⁴-sulfur. The isotopic ratios were used to determine the origin of sulphur in solution (meteoric, gypsum dissolution, pyrite oxidation) and also the different geochemical processes involved in the dissolution of minerals and the concentration evolution.

This tracer and the water characteristics have conducted us to construct a geochemical model and to derive the chemical composition of each water. The variation in chemical water composition, according to four main geochemical processes (dissolution, redox, acid-base reaction, exchange) were interpreted to reflect the proportion of each process on the final composition.

Consistency between the chemical data and hydrogeological or geological models was proposed along three main flow paths, and then an attempt was made to relate the subsurface structure to geochemical modeling results. Some hydrogeological hypothesis were validated. Furthermore, geochemistry highlights the role played by subsurface structures on water flow velocities and also on the water removal in their vicinity.

Within the limits of this aquifer geochemical vision, the mass transfer from aquitards were investigated. The leakage and the diffusion roles have been highlighted, which explains best the water composition variations within this aquifer.

KEYWORDS : Aquitaine basin, sedimentary basin, geology, groundwater hydrogeology, water geochemistry, isotopes, modelisation, transfer, leakage, diffusion.

SOMMAIRE

| | |
|---|-----------|
| AVANT-PROPOS | 1 |
| RESUME | 3 |
| ABSTRACT | 4 |
| TABLE DES MATIERES | 5 |
| TABLE DES ILLUSTRATIONS | 9 |
| LISTE DES TABLEAUX | 13 |
| INTRODUCTION | 15 |
| CHAPITRE I : DE LA GEOLOGIE A L'HYDROGEOLOGIE : L'ETAT DES CONNAISSANCES | 19 |
| I.1 Histoire géologique du Bassin Aquitain : les grandes lignes | 20 |
| I.2 Les nappes profondes de l'Aquitaine Occidentale | 27 |
| <i>I.2.1 La nappe miocène</i> | <i>28</i> |
| <i>I.2.2 La nappe oligocène</i> | <i>29</i> |
| <i>I.2.3 La nappe éocène</i> | <i>30</i> |
| <i>I.2.4 La nappe dano-paléocène</i> | <i>31</i> |
| <i>I.2.5 La nappe du Crétacé supérieur</i> | <i>33</i> |
| <i>I.2.6 La nappe jurassique</i> | <i>34</i> |
| I.3 La molasse | 36 |
| <i>I.3.1 Aspects</i> | <i>36</i> |
| <i>I.3.2 Origine de la molasse aquitaine</i> | <i>37</i> |
| I.4 Les faciès détritiques de la base de la molasse : les Sables Infra-Molassiques | 40 |
| <i>I.4.1 Conditions de dépôt</i> | <i>40</i> |
| <i>I.4.2 Conditions de gisement</i> | <i>44</i> |
| I.5 Hydrogéologie et hydrodynamique de la nappe infra-molassique | 48 |
| <i>I.5.1 Les données de l'hydrogéologie</i> | <i>49</i> |
| <i>I.5.2 Morphologies piézométriques - Mises en charges – Emergences - Exutoires</i> | <i>51</i> |
| <i>I.5.3 La construction de modèles</i> | <i>59</i> |
| I.6 Du rôle des épontes | 62 |
| <i>I.6.1 L'éponte du mur de l'aquifère</i> | <i>62</i> |
| <i>I.6.2 L'éponte du toit de l'aquifère</i> | <i>62</i> |

CHAPITRE II : ANALYSES ET DONNEES POUR UNE PROPOSITION GEOCHIMIQUE GLOBALE 64

| | |
|---|------------|
| II.1 Réseau d'observation..... | 65 |
| II.1.1 <i>Les points d'observation.....</i> | 65 |
| II.1.2 <i>L'établissement d'une base de données.....</i> | 68 |
| II.2 Echantillonnage des eaux | 68 |
| II.2.1 <i>Les analyses sur place</i> | 68 |
| II.2.2 <i>Les analyses et leur fiabilité</i> | 69 |
| II.3 Etude des paramètres physico-chimiques..... | 73 |
| II.3.1 <i>La température.....</i> | 73 |
| II.3.2 <i>La conductivité.....</i> | 73 |
| II.3.3 <i>Le pH</i> | 73 |
| II.3.4 <i>Le potentiel redox</i> | 73 |
| II.4 Présentation des analyses chimiques..... | 74 |
| II.4.1 <i>Caractéristiques chimiques des eaux : les diagrammes de Piper</i> | 74 |
| II.4.2 <i>Diagrammes semi-logarithmiques de Schoeller.....</i> | 76 |
| II.4.3 <i>Essai d'une étude statistique</i> | 77 |
| II.4.4 <i>Apports de l'hydrogéologie isotopique.....</i> | 81 |
| II.4.5 <i>Mesures des teneurs de gaz rares.....</i> | 88 |
| II.5 Le comportement de quelques éléments majeurs | 90 |
| II.5.1 <i>Les chlorures</i> | 90 |
| II.5.2 <i>Le soufre</i> | 91 |
| II.5.3 <i>Le sodium.....</i> | 93 |
| II.6 Les éléments traces : origine et intérêt..... | 95 |
| II.6.1 <i>Le brome</i> | 95 |
| II.6.2 <i>Le fluor</i> | 97 |
| II.6.3 <i>Le strontium.....</i> | 99 |
| II.6.4 <i>Le baryum.....</i> | 101 |
| II.6.5 <i>Le lithium.....</i> | 102 |
| II.7 En résumé | 103 |

| | |
|--|------------|
| CHAPITRE III : LES PROCESSUS POUR UNE VISION GEOCHIMIQUE DE LA NAPPE | 105 |
| III.1 Démarche..... | 106 |
| III.2 Sulfates et sulfures : origine et comportement du soufre par l'utilisation des isotopes du soufre et de l'oxygène | 108 |
| III.3 La dissolution congruente | 113 |
| III.4 Les processus d'oxydo-réduction | 117 |
| <i>III.4.1 Le système fer-soufre-carbonates</i> | <i>118</i> |
| <i>III.4.2 Les résultats.....</i> | <i>121</i> |
| <i>III.4.3 La réduction des sulfates</i> | <i>123</i> |
| III.5 L'équilibre calco-carbonique..... | 125 |
| III.6 L'échange d'ions | 128 |
| <i>III.6.1 Généralités.....</i> | <i>128</i> |
| <i>III.6.2 Application aux eaux des Sables Infra-Molassiques</i> | <i>130</i> |
| III.7 La dissolution non congruente..... | 134 |
| III.8 Composition chimique des eaux et espèces minérales | 136 |
| <i>III.8.1 La composition minéralogique des Sables Infra-Molassiques</i> | <i>136</i> |
| <i>III.8.2 Les minéraux solubles.....</i> | <i>137</i> |
| <i>III.8.3 Les minéraux sulfurés : la pyrite</i> | <i>141</i> |
| <i>III.8.4 Les argiles.....</i> | <i>142</i> |
| III.9 Essai de reconstitution de la composition chimique des eaux de l'aquifère des Sables Infra-Molassiques – Modèles | 143 |
| <i>III.9.1 Choix des variables de validation.....</i> | <i>143</i> |
| <i>III.9.2 Hypothèses de base d'une modélisation.....</i> | <i>146</i> |
| <i>III.9.3 Résultats et validation du modèle proposé</i> | <i>147</i> |
| <i>III.9.4 Résultats de la zone Sud-Est (S_E).....</i> | <i>148</i> |
| <i>III.9.5 Les résultats de la zone Sud Ouest (S_w) : Geaune, Eugénie les Bains*, Lussagnet*, Barbotan</i> | <i>154</i> |
| <i>III.9.6 Les résultats de la zone Nord et Est.....</i> | <i>155</i> |
| III.10 En résumé..... | 157 |

| | |
|---|------------|
| CHAPITRE IV : HDROGEOLOGIE ET GEOCHIMIE : UNE VISION COUPLEE | 158 |
| IV.1 Les données et les outils..... | 159 |
| <i>IV.1.1 Les données hydrogéologiques</i> | <i>159</i> |
| <i>IV.1.2 Activités ¹⁴C et “âge des eaux”</i> | <i>160</i> |
| IV.2 Géochimie et flux | 162 |
| <i>IV.2.1 Un écoulement Ouest (TW).....</i> | <i>162</i> |
| <i>IV.2.2 A l’aval de la zone des stockages</i> | <i>167</i> |
| <i>IV.2.3 Un écoulement central (TC)</i> | <i>168</i> |
| <i>IV.2.4 A l’aval de Pléhaut, Dému, Nogaro.....</i> | <i>169</i> |
| <i>IV.2.5 Un écoulement Nord.....</i> | <i>171</i> |
| IV.3 Les mécanismes d’échange avec les épontes..... | 172 |
| <i>IV.3.1 Estimation des flux par convection.....</i> | <i>173</i> |
| <i>IV.3.2 Estimation des flux par diffusion</i> | <i>177</i> |
| <i>IV.3.3 Comparaison de la drainance et de la diffusion.....</i> | <i>178</i> |
| IV.4 Géochimie et topographies souterraines..... | 179 |
| <i>IV.4.1 Activités, renouvellement et structures souterraines</i> | <i>179</i> |
| <i>IV.4.2 Des structures “barrière”</i> | <i>181</i> |
| <i>IV.4.3 Détails des structures thermales.....</i> | <i>182</i> |
| <i>IV.4.4 Des points singuliers liés à des lacunes sédimentaires ou des discordances.....</i> | <i>185</i> |
| IV.5 En résumé | 188 |
| CONCLUSION..... | 191 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES..... | 196 |
| ANNEXES..... | 207 |

TABLE DES ILLUSTRATIONS

| | | |
|----------------------|--|----|
| Figure I-1 : | Schéma des zones de sédimentation du Trias évaporitique | 21 |
| Figure I-2 : | Cartes paléogéographiques du Bassin Aquitain du Danien au Burdigalien... | 24 |
| Figure I-3: | Schéma paléogéographique du Bassin Aquitain à la fin du Bartonien | 25 |
| Figure I-4 : | Carte d'extension de l'aquifère oligocène..... | 30 |
| Figure I-5 : | Carte d'extension des faciès de l'aquifère dano-paléocène | 32 |
| Figure I-6 : | Carte d'extension de l'aquifère crétacé supérieur | 34 |
| Figure I-7 : | Carte d'extension de l'aquifère Jurassique supérieur et moyen..... | 35 |
| Figure I-8 : | Schéma de sédimentation des molasses après l'orogénèse pyrénéenne..... | 38 |
| Figure I-9 : | Essai de reconstitution du prisme de l'épandage molassique à l'origine..... | 39 |
| Figure I-10 : | Evolution sédimentologique du Bassin Aquitain au cours du Crétacé, de l'Eocène et de l'Oligocène | 41 |
| Figure I-11 : | Modèle schématique explicatif du talus progradant yprésien | 43 |
| Figure I-12 : | Schéma géologique de la progradation Est-Ouest de la plate-forme d'Aquitaine Occidentale au Paléocène inférieur | 44 |
| Figure I-13 : | Carte en isopaques des Sables Infra-Molassiques | 46 |
| Figure I-14 : | Coupe géologique schématique de la structure de Barbotan..... | 47 |
| Figure I-15 : | Carte des transmissivités de l'Eocène dans le Bassin Aquitain | 50 |
| Figure I-16 : | Carte de transmissivité de l'aquifère éocène..... | 51 |
| Figure I-17 : | Carte piézométrique de l'aquifère Eocène | 52 |
| Figure I-18 : | Surface piézométrique de la nappe des Sables Infra Molassiques | 53 |
| Figure I-19 : | Surface piézométrique de la nappe des Sables Infra Molassiques (valeurs piézométriques corrigées des effets de pression et de température) | 53 |
| Figure I-20 : | Coupe géologique schématique illustrant le contact nappe libre/nappe captive | 55 |
| Figure I-21 : | Ecorché montrant la relation directe possible entre la base de l'aquifère infra-molassique avec les formations sous-jacentes | 57 |
| Figure I-22 : | Rayon d'influence des stockages sur la piézométrie de la nappe des Sables Infra-Molassiques (d'après Total Fina Elf - Stockage Gaz France)..... | 59 |
| Figure I-23 : | Schéma de la structure multicouche des aquifères profonds en Aquitaine | 60 |
| Figure I-24 : | Écoulements souterrains des eaux à différentes échelles de temps..... | 61 |

| | | |
|-----------------------|--|-----|
| Figure II-1 : | Positionnement des différents points d'observation de l'aquifère des Sables Infra-Molassiques..... | 67 |
| Figure II-2 : | Arborescence de la base de données | 68 |
| Figure II-3 : | Faciès géochimiques des eaux des Sables Infra-Molassiques | 74 |
| Figure II-4 : | Répartition géographique des différents faciès des eaux de l'aquifère des Sables Infra-Molassiques | 75 |
| Figure II-5: | Faciès bicarbonaté calcique (a) ou bicarbonaté sodique peu minéralisé (b) des eaux des Sables Infra-Molassiques | 76 |
| Figure II-6 : | Faciès bicarbonaté sodique moyennement minéralisé (a) et sulfaté sodique (b) des eaux des Sables Infra-Molassiques | 77 |
| Figure II-7 : | Distribution de quelques éléments ou espèces en solution | 78 |
| Figure II-8 : | Espace des variables..... | 79 |
| Figure II-9 : | Espace des individus | 81 |
| Figure II-10 : | Variation de $\delta^2\text{H}$ en fonction de $\delta^{18}\text{O}$ pour les eaux de la nappe des Sables Infra-Molassiques..... | 82 |
| Figure II-11 : | Distribution de l'activité en carbone-14 des eaux des Sables Infra-Molassiques..... | 85 |
| Figure II-12 : | Représentation géographique des résultats isotopiques obtenus..... | 87 |
| Figure II-13 : | Evolution paléoclimatique..... | 89 |
| Figure II-14 : | Distribution des concentrations en chlorures des eaux de l'aquifère des Sables Infra-Molassiques..... | 90 |
| Figure II-15 : | Distribution des concentrations en sulfates des eaux de l'aquifère des Sables Infra-Molassiques..... | 91 |
| Figure II-16 : | Evolution des teneurs en sodium en fonction des teneurs en calcium et magnésium | 94 |
| Figure II-17 : | Cycle d'évaporation et de cristallisation des sels lors de l'évaporation de l'eau de mer..... | 95 |
| Figure II-18 : | Variation des concentrations en chlorures en fonction de la concentration en bromures..... | 97 |
| Figure II-19 : | Concentration en fluor dans les eaux de l'aquifère des Sables Infra-Molassiques..... | 98 |
| Figure II-20 : | Correlation entre Ca et Sr sur la zone Nord | 100 |
| Figure II-21 : | Indépendance Ca-Sr dans la zone Sud | 100 |

| | | |
|------------------------|--|-----|
| Figure II-22 : | Evolution de la concentration en baryum dans les eaux de la nappe des Sables Infra-Molassiques..... | 101 |
| Figure II-23 : | Principales zones géochimiques fixées par la composition chimique des eaux | 104 |
| Figure III-1 : | Représentation des trois pôles à l'origine des sulfates en solution | 110 |
| Figure III-2 : | Comparaison entre $\delta^{18}\text{O}$ mesuré et $\delta^{18}\text{O}$ calculé..... | 112 |
| Figure III-3 : | Variation des concentrations en calcium, en sulfate et pH lors de la dissolution de gypse à 30 °C | 114 |
| Figure III-4 : | Coefficient d'activité ionique simple en fonction de la force ionique pour quelques ions courants | 115 |
| Figure III-5 : | Variation du rapport Ca/SO_4 en fonction de la concentration en sulfates.... | 116 |
| Figure III-6 : | Champs de stabilité entre les oxydes, les carbonates et les sulfures de fer, à 25°C, pour $[\text{H}_2\text{S}] = [\text{HS}^-] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[\text{Carbone}_{\text{total}}] = 3.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{SO}_4^{2-}] = 2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ | 121 |
| Figure III-7: | Variation du pH en fonction de la p_{CO_2} . En trait plein, évolution du pH d'une solution à l'équilibre avec la calcite, en pointillés à l'équilibre avec la dolomite..... | 126 |
| Figure III-8 : | Variation de l'indice d'échange de bases en fonction des concentrations en chlorures | 130 |
| Figure III-9 : | Le rôle de l'échangeur sur une solution à l'équilibre avec la calcite | 131 |
| Figure III-10 : | Evolution des teneurs en sodium en fonction des teneurs en calcium pour les eaux de la zone Sud..... | 132 |
| Figure III-11 : | Simulation de transport par remplacement du sodium sur un échangeur de cations par une solution balayante à l'équilibre avec la calcite | 133 |
| Figure III-12 : | Position des points figuratifs de l'ensemble des eaux dans les champs de stabilité | 134 |
| Figure III-13 : | Comparaison des eaux de l'aquifère éocène et du Jurassique inférieur..... | 138 |
| Figure III-14 : | Extraits de coupes lithologiques des forages de Pléhaut et Beaucaire..... | 139 |
| Figure III-15 : | Extraits de coupes lithologiques des forages de LUG 69 et de Lotus 1..... | 141 |
| Figure III-16 : | Valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ pour différents composés..... | 144 |
| Figure III-17 : | Signature isotopique en $\delta^{13}\text{C}$ en système ouvert et fermé pour deux p_{CO_2} différentes..... | 144 |

| | |
|--|-----|
| Figure III-18 : Proportion de chaque processus sur la composition chimique des eaux de la zone Sud Est | 149 |
| Figure III-19 : Proportion de chaque processus sur la composition chimique des eaux de la zone Sud Ouest..... | 155 |
| Figure III-20 : Proportion de chaque processus sur la composition chimique des eaux de la zone Nord | 156 |
| Figure IV-1 : Des lignes d'écoulement déduites de la surface piézométrique..... | 160 |
| Figure IV-2 : Positions des différentes coupes géologiques | 162 |
| Figure IV-3 : Comparaison des pressions mesurées / modélisées..... | 163 |
| Figure IV-4 : Représentation 2 D du modèle de réservoir utilisé dans la simulation avec le logiciel SAPHIR..... | 163 |
| Figure IV-5 : Un écoulement Ouest | 163 |
| Figure IV-6 : Un écoulement Ouest vers la zone des stockages | 166 |
| Figure IV-7 : Un écoulement central..... | 168 |
| Figure IV-8 : Schéma d'écoulement proposé à proximité de la structure de Castéra Verduzan | 170 |
| Figure IV-9 : Un écoulement Est-Ouest..... | 171 |
| Figure IV-10 : Différentes circulations au sein du système éponte-molasse | 173 |
| Figure IV-11 : Zones de drainance potentielle | 174 |
| Figure IV-12 : Phénomènes de drainance entre aquifère et éponte..... | 175 |
| Figure IV-13 : Evolution du front de dissolution dans le processus de diffusion | 178 |
| Figure IV-14 : Comparaison des concentrations en sulfates des eaux de l'aquifère en fonction de K_V et de F, pour un écoulement de 5 Km..... | 179 |
| Figure IV-15 : Evolution du renouvellement des eaux des Sables Infra-Molassiques en relation avec les grands traits structuraux a : à partir de l'activité en carbone-14 des eaux; b : à partir de l'âge apparent calculé selon le modèle de Pearson <i>et al.</i> (1970) | 180 |
| Figure IV-16 : Coupe géologique synthétique dans le secteur d'Eugénie les Bains | 182 |
| Figure IV-17 : Coupe structurale sous la station thermale de Barbotan | 183 |
| Figure IV-18 : Isobathes de la base du Tertiaire (m) | 184 |
| Figure IV-19 : Schéma de principe d'un prototype géothermal..... | 185 |
| Figure IV-20 : Piézométrie de la nappe paléocène (m)..... | 186 |
| Figure IV-21 : Carte des schémas d'écoulement résultant des contraintes géochimiques... 190 | |

LISTE DES TABLEAUX

| | | |
|------------------------|---|-----|
| Tableau I-1 : | Variation de la perméabilité verticale des molasses au droit des stockages (Données Total Fina Elf – Stockages Gaz France)..... | 63 |
| Tableau II-1: | Variations de concentrations observées par rapport à un étalon-standard (20 mg.L ⁻¹ en ions chlorure et sulfate) lors de l’analyse d’une série de 120 échantillons | 70 |
| Tableau II-2 : | Comparaison des résultats d’analyses d’éléments majeurs (en mg.L ⁻¹) (eaux du forage de LUG 57, échantillonné le 10 octobre 2001)..... | 71 |
| Tableau II-3 : | Comparaison des résultats d’analyses d’éléments traces (eaux du forage de LUG 57, échantillonné le 10 octobre 2001)..... | 71 |
| Tableau II-4 : | Comparaison des résultats d’analyses d’éléments traces par deux techniques différentes (eaux du forage de LUG 57, échantillonné le 10 octobre 2001) | 72 |
| Tableau II-5 : | Précision des mesures isotopiques | 72 |
| Tableau II-6 : | Evolution du rapport SO ₄ /Cl dans les eaux des Sables Infra-Molassiques.. | 92 |
| Tableau II-7 : | Evolution du rapport Cl/Na dans les eaux des Sables Infra-Molassiques ... | 93 |
| Tableau II-8: | Concentrations en bromures (mmol.L ⁻¹) et rapport Br/Cl des eaux des Sables Infra-Molassiques | 96 |
| Tableau III-1: | Proportions de sulfates dissous apportés par l’oxydation de la pyrite et par la dissolution de gypse..... | 110 |
| Tableau III-2 : | Calcul du coefficient de fractionnement entre sulfates et sulfures | 124 |
| Tableau III-3 : | Indices de saturation de quelques eaux vis-à-vis de la calcite et de la dolomite | 127 |
| Tableau III-4 : | Variation de la capacité d’échange cationique avec la nature du minéral argileux (en milliéquivalents pour 100 g)..... | 129 |
| Tableau III-5 : | Coefficients d’échange par rapport à Na ⁺ | 131 |
| Tableau III-6 : | Caractéristiques physico-chimiques et concentrations (en mg.L ⁻¹) des éléments majeurs..... | 137 |
| Tableau III-7 : | Concentrations (en µg.L ⁻¹) des éléments traces | 137 |
| Tableau III-8 : | Calcul du δ ¹³ C _{gaz éq.} à l’équilibre avec les solutions | 146 |
| Tableau III-9: | Acquisition de la chimie des eaux à Lamazère et à Saint Médard..... | 150 |
| Tableau III-10: | Acquisition de la chimie des eaux de la zone Sud..... | 151 |

| | |
|--|-----|
| Tableau III-11 : Acquisition de la chimie des eaux de la zone Sud Ouest (Sw)..... | 152 |
| Tableau III-12 : Acquisition de la chimie des eaux de la zone Nord..... | 153 |
| Tableau IV-1 : Essai de mélange des eaux de Dému et de Pléhaut en égale proportion.... | 169 |
| Tableau IV-3 : Variations des flux de drainance en fonction de la perméabilité Kv de l'éponte | 176 |
| Tableau IV-4 : Variations de la concentration en sulfates de l'eau de l'aquifère par drainance de l'eau de l'éponte après un écoulement horizontal de 5000 m ¹⁷⁷ | |
| Tableau IV-5 : Estimation du flux de matière entre éponte et aquifère en fonction de F et de la concentration en sulfates pour un écoulement de 5 Km | 178 |
| Tableau IV-7 : Analyses réalisées sur les eaux de la source Lavardens | 184 |
| Tableau IV-8 : Eléments majeurs des eaux de Lamazère et de Saint André (en mg.L ⁻¹) .. | 186 |
| Tableau IV-10 : Evolution du niveau piézométrique du forage de Beaucaire | 187 |

INTRODUCTION

Le Bassin Aquitain, qui couvre près du cinquième du territoire français, possède des richesses en eau, principalement localisées dans ses aquifères profonds. D'âge Jurassique à Miocène, ils permettent l'approvisionnement en eau de nombreux secteurs économiques, de l'irrigation à l'alimentation en eau potable, de la géothermie aux besoins industriels.

Cette étude, engagée par la société Total Fina Elf, gestionnaire des stockages de gaz souterrain de Lussagnet et Izaute, porte plus particulièrement sur l'aquifère éocène dont les propriétés hydrogéologiques permettent entre autres le stockage de gaz en profondeur.

Cet aquifère, aussi appelé aquifère des Sables Infra-Molassiques de par sa position au mur d'une couverture argileuse, a été mis en évidence lors de la prospection pétrolière engagée dans le Bassin Aquitain depuis la fin des années 50. Les nombreux forages d'exploitation ont ainsi permis l'élaboration de cartes structurales mais aussi des propriétés réservoir de l'aquifère.

La gestion de cette ressource vis-à-vis de plusieurs domaines d'exploitation a conduit à mener de nouvelles recherches, plus axées sur l'hydrogéologie de la nappe et ses conditions d'écoulement.

Les résultats ont permis d'établir les grands traits de l'écoulement et le comportement de la nappe à proximité de quelques structures connues. Mais, la connaissance du fonctionnement global doit faire intervenir des processus complémentaires tels que les transferts de matière avec des aquifères connexes qui n'ont pas été pris en compte dans une vision exclusivement hydrodynamique.

L'approche de la géochimie des eaux de la nappe est devenue nécessaire pour une information plus complète. Cette démarche, qui passe par l'identification de marqueurs-indicateurs, d'échanges ou de mélanges liés aux spécificités structurales ou sédimentologiques profondes, a permis de localiser et parfois de quantifier d'éventuels transferts de matière.

L'objectif qui est la mise en cohérence des modèles **géologique, hydrogéologique et géochimique** tels qu'ils sont proposés pour décrire le contexte souterrain profond de l'aquifère éocène en est l'expression ultime.

Dans un premier chapitre, nous rappellerons brièvement les grandes lignes de la géologie du Bassin Aquitain et aussi le système d'aquifères qu'il renferme.

Nous décrirons de manière plus détaillée les conditions de dépôt de l'éponte molassique qui recouvre l'ensemble avant d'aborder l'étude plus particulière de l'aquifère des Sables Infra-Molassiques, ses conditions de sédimentation, de gisement ainsi que ses caractéristiques hydrogéologiques.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'établissement de l'ensemble des données chimiques de l'eau de l'aquifère, leur présentation et leur traitement.

L'ensemble des grandeurs recueillies, tant chimiques qu'hydrogéologiques, consignées dans une base de données spécifique, permet d'obtenir une vision globale ou détaillée de la nappe des Sables Infra-Molassiques. Une approche synthétique s'appuie ensuite sur différentes expressions cartographiques montrant à l'évidence les grands domaines ou secteurs géochimiques de l'aquifère.

L'appréciation des grandeurs ou espèces d'influence sur la composition chimique de l'eau se déclinera sous forme de marqueurs spécifiques tant majeurs (tels que Cl ou SO₄) que discrets (éléments traces) ou bien isotopiques (¹⁴C, ¹³C, ¹⁸O, ³⁴S).

Le troisième chapitre décrit l'ensemble des processus géochimiques qui interviennent lors de l'acquisition de la composition chimique des eaux ainsi que de leur intérêt, tel que celui du soufre-34 des sulfates dissous qui apporte quelques visions nouvelles sur le mode d'acquisition d'une partie de cette composition chimique et des phases minérales associées.

La mise en oeuvre des processus nous a dès lors conduit à conjecturer sur les paragenèses minérales. Les analyses minéralogiques nous ont indiqué l'indigence du cortège minéralogique, sans doute liée au taux de renouvellement important et aux dissolutions répétées par l'eau de l'aquifère. Les données de $\delta^{34}\text{S}$ nous ont conduit à considérer l'aquifère des Sables Infra-Molassiques comme une entité transmissive couplée à des épontes capacitatives, susceptibles de fournir des quantités de matière largement suffisantes pour expliquer les variations de composition chimique des eaux de l'aquifère.

Le chapitre se termine par une tentative de restitution de la composition chimique de chacune des eaux de l'aquifère à partir d'une combinaison des quatre processus géochimiques fondamentaux.

Le chapitre IV, dans sa première partie, est un essai d'harmonisation de la construction hydrogéologique exprimée selon 3 grands axes de courant et de la construction géochimique, passée au prisme d'une modélisation, de l'acquisition et de l'évolution de la composition chimique le long de ces axes de flux. On notera que souvent les données ou les calculs de la géochimie contraignent le système en montrant les impossibilités ou les passages obligés.

La dernière partie de ce chapitre nous amène à conjecturer à l'aide d'images superposables sur l'influence possible ou probable des grands traits de la topographie souterraine sur les continuités, discontinuités ou singularités qu'elle engendre dans l'évolution de la composition chimique des eaux souterraines en écoulement.

CHAPITRE I

DE LA GEOLOGIE A L'HYDROGEOLOGIE L'ETAT DES CONNAISSANCES

Largement ouvert sur l'Océan Atlantique, limité au Sud sur plus de 400 kilomètres par la chaîne des Pyrénées, au Nord-Est par le Massif Central et ses dépendances, le Bassin Aquitain communique vers l'Est avec le Bassin Méditerranéen par le seuil de Naurouze, vers le Nord avec le Bassin Parisien par le seuil du Poitou.

C'est en grande partie grâce aux forages profonds et à la prospection géophysique de la recherche pétrolière, complétés par de nombreux forages d'eau, et par des recherches océanologiques, que s'établit la connaissance actuelle de l'histoire de ce Bassin.

Sa reconstitution a pu être réalisée par de nombreux auteurs à travers **des approches stratigraphiques** (JACQUOT, 1870 ; VASSEUR, 1890 ; DOLLFUS, 1917 ; ASTRE, 1943, 1957 ; VATAN, 1948 ; MEYER & GUILLET, 1980, CAVELIER *et al.*, 1997 ; SERRANO, 2001), des **approches sédimentologiques** (REPELIN, 1928 ; VATAN, 1944, 1946 ; KULBICKI, 1954, 1956 ; SCHOELLER, 1941 ; RECHINIAC, 1962 ; MOULINE, 1973 ; PRATVIEL, 1972) ou par une imbrication des deux thèmes précédents (DAGUIN, 1948 ; CROUZEL, 1956 ; SCHOEFFLER, 1973 ; BRGM *et al.*, 1974 ; CAPDEVILLE, 1987 ; DUBREUILH, 1987 ; SZTRAKOS *et al.*, 1997, 1998).

Cette partie retracera les grands évènements qui ont rythmé la géologie du Bassin Aquitain. Il s'agit d'une description non exhaustive dont le seul but est de situer géologiquement le cadre de cette étude.

I.1 Histoire géologique du Bassin Aquitain : les grandes lignes

L'étude des *terrains primaires ante-hercyniens* semble indiquer que la Montagne Noire a toujours joué le rôle d'un haut-fond, émergé à certaines époques, bordé au Nord et au Sud par une aire de subsidence.

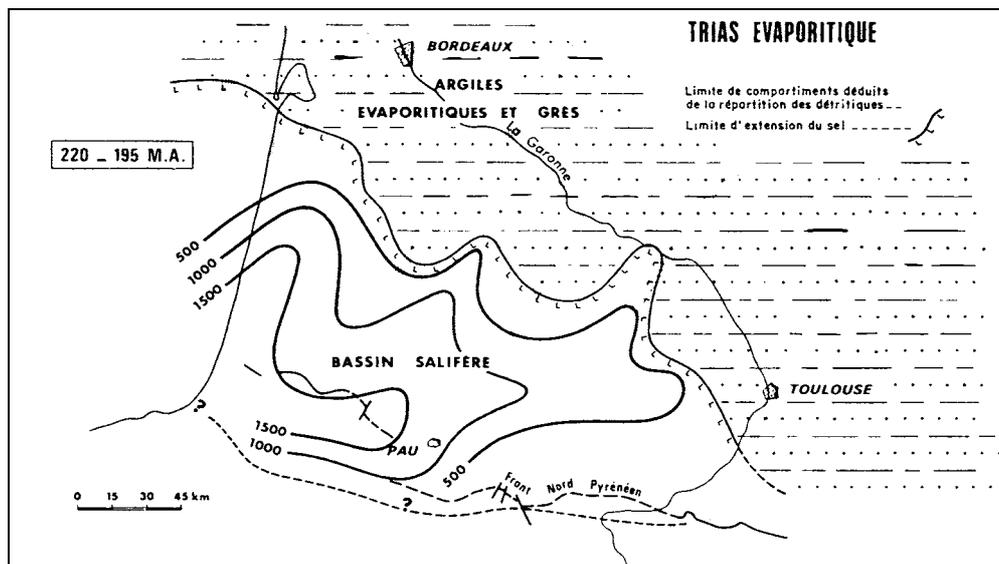
Vers le centre du Bassin Aquitain, on notera un Paléozoïque ante-hercynien presque partout métamorphisé.

L'orogénèse hercynienne s'est presque partout accompagnée de phénomènes volcaniques, et la répartition des aires de subsidence s'en est trouvée modifiée. De grandes surfaces sont restées émergées, telles l'Aquitaine, formant un continent rattaché à l'Europe centrale. La sédimentation y est détritique, d'origine continentale.

C'est d'ailleurs à la faveur de cette orogénèse que se mettent en place la plupart des massifs granitiques des Pyrénées et du Massif Central (granites carbonifères de Guéret, d'Aigurande...).

Au Permien, l'érosion s'exerce avec intensité et les produits détritiques (brèches, poudingues et grès à gros éléments) s'accumulent dans des dépressions.

C'est après le comblement des fossés permien que s'esquissent, *au Trias*, les premiers traits du Bassin Aquitain : au Nord, un domaine de plate forme stable, au Sud, un domaine méridional subsident, salifère (Figure I-1).



**Figure I-1 : Schéma des zones de sédimentation du Trias évaporitique
(DURAND-DELGA, 1980)**

La subsidence devient maximale, avec plus de 5000 mètres de profondeur, à l'approche des Pyrénées.

Les terrains triasiques ne présentent que de faibles propriétés réservoir à l'exception du domaine nord aquitain où ils sont constitués par des grès provenant de l'érosion de la chaîne hercynienne. Les grès triasiques deviennent progressivement argileux et imperméables vers le Sud.

Au Jurassique, le Bassin s'ouvre à l'Ouest. Il est largement subsident avec une sédimentation essentiellement argilo-carbonatée et des faciès détritiques locaux (DELFAUD, 1982).

L'existence de faciès dolomitiques, en particulier ceux du Jurassique supérieur, représentés par des calcaires dolomités ou des dolomies, est à noter car, en contact normal ou discordant avec les réservoirs du Crétacé, voire des Sables Infra-Molassiques (Agen), ils sont responsables de continuités hydrogéologiques importantes, et souvent évoquées pour l'explication d'un certain nombre d'anomalies hydrogéologiques.

Jusqu'*au Barrémien*, les faciès argilo-carbonatés de plate-forme persistent sur l'ensemble de l'Aquitaine. Le Bassin apparaît comme un vaste lagon sous une faible tranche d'eau où se déposent, dans les fossés de Mirande et de l'Adour, d'épais niveaux carbonatés.

A partir de *l'Aptien*, la plate-forme aquitaine, mise en place à l'Infralias, se trouve complètement modifiée et disloquée par le développement de deux zones à très forte subsidence : le domaine de Parentis au Nord et le domaine de sédimentation pyrénéen au Sud.

Les formations aquifères du Crétacé sont constituées :

- *Au Néocomien et au Barrémien*, de faciès carbonatés, souvent en liaison avec ceux du Jurassique, évoluant vers des calcaires bioclastiques au Nord du sous-bassin de l'Adour ;
- *A l'Albo-Aptien*, de réservoirs carbonatés et gréseux (Bassin de Parentis) ;
- *Au Cénomaniens et au Sénonien*, de réservoirs à porosité souvent très ouverte, représentés par des dolomies et des calcaires karstifiés. La karstification devient moindre vers l'Est, cependant qu'apparaissent des formations plus détritiques à porosité matricielle.

Au Cénozoïque, la plate-forme carbonatée issue du Crétacé forme un vaste delta fonctionnant durant tout le Tertiaire. Elle reçoit les produits détritiques, arrachés et remaniés, en provenant à la fois du Massif Central, de la Montagne Noire et des Pyrénées.

Selon Winnock (1974), l'histoire du Tertiaire aquitain peut être scindée en deux grandes époques : *ante et post-tectonique pyrénéenne*.

Au *Danien* et *Thanétien*, la régression est générale et plusieurs ensembles paléogéographiques s'individualisent (Figure I-2) :

- A l'Est (région du Quercy et du Périgord), au sein d'un paysage karstique, on note des comblements sableux, des produits de décalcification, des argiles et des cuirasses ferrallitiques.

- A l'Ouest apparaît une zone plus basse de transition avec sédimentation de type lacustre ou palustre.

A l'*Yprésien*, on note un rajeunissement des massifs hercyniens environnants avec poursuite de la phase de compression amorcée dès le Paléocène.

Vers la fin de l'Eocène inférieur (*Ilerdien et Cuisien*), le paysage aquitain évoque, en particulier dans son arrière pays nord-aquitain, la physionomie d'une plaine marécageuse vers laquelle convergent plusieurs émissaires favorisant l'alluvionnement avec en particulier des dépôts détritiques qui progradent loin vers l'Ouest, au delà de la structure de Villanrain-Landiras. L'environnement est de type palustre à lacustre avec des faciès à tourbière et mangrove (REY, 1995).

C'est au *Cuisien* que l'alluvionnement s'intensifie dû au rejeu positif des massifs anciens (hercyniens). Ces réseaux fluviaux se structurent et des systèmes deltaïques progradants s'individualisent (REY, 1995).

L'interface des milieux eaux douces-eaux marines se marquent par le développement de sables plus ou moins grossiers, souvent organiques, avec pyrite, attestant d'une végétation de mangrove parcourue par des chenaux de marée.

La progradation déritique est bien identifiée, en particulier à Lussagnet, mais on la retrouve à Bergerac, Auch ou Toulouse (CAVELIER *et al.*, 1997).

Au *Lutétien* supérieur se place l'épisode majeur de la formation de la chine pyrénéenne, surrection accompagnée d'une érosion intense (VATAN, 1967)

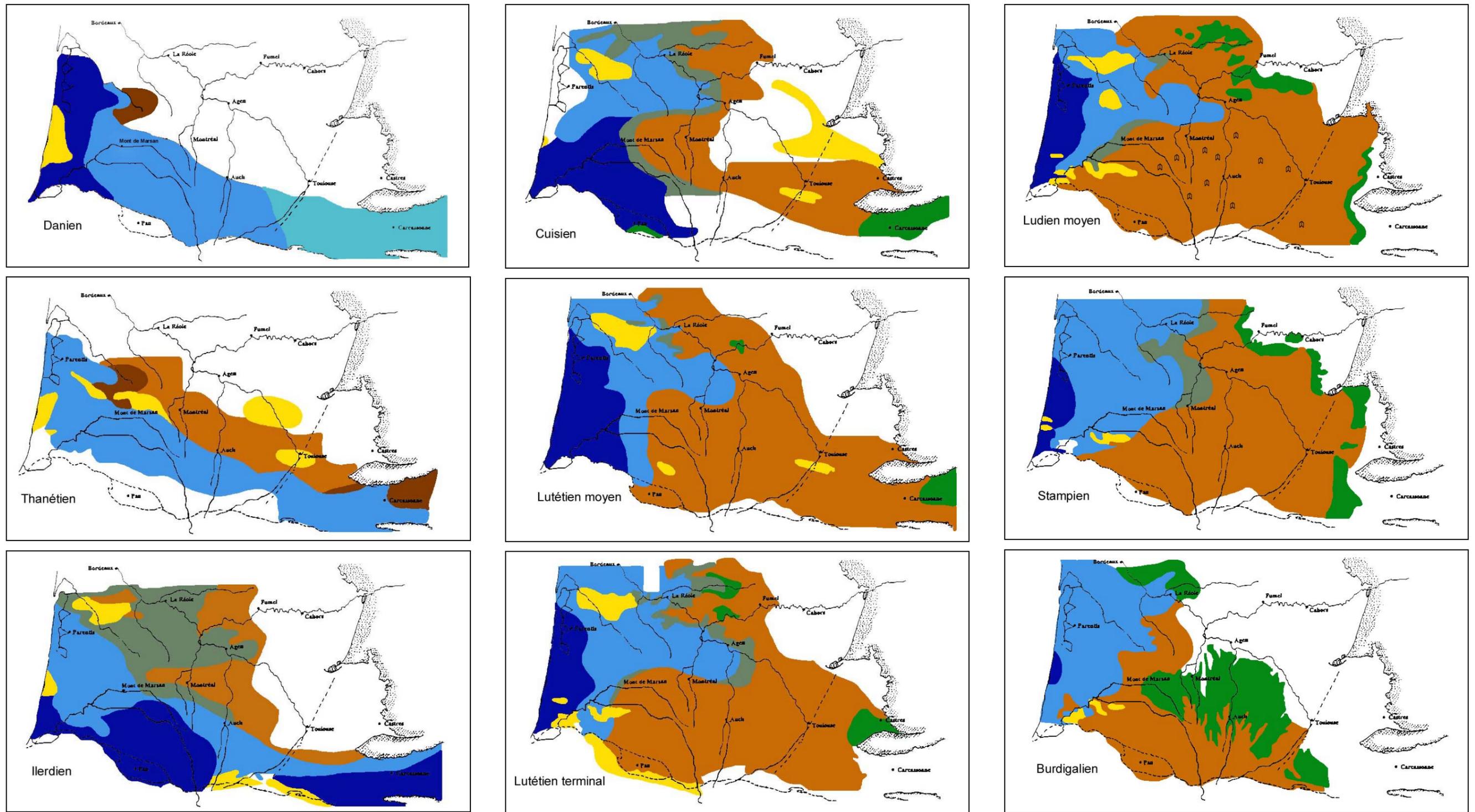
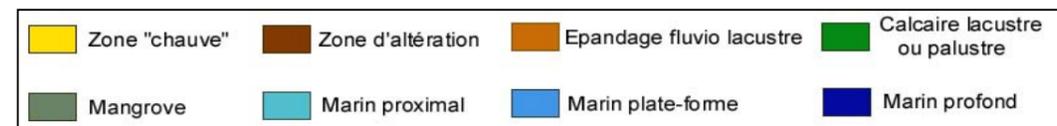
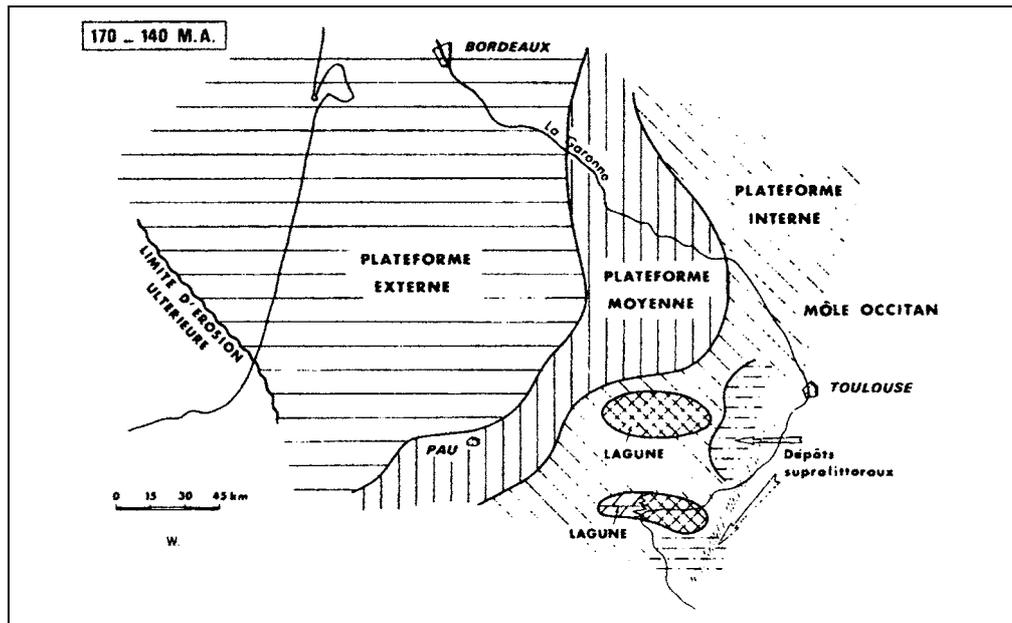


Figure I-2 : Cartes paléogéographiques du Bassin Aquitain du Danien au Burdigalien (d'après CAPDEVILLE, 1987 ; DUBREUILH, 1987)



Au *Bartonien* (fin de l'Eocène moyen), un épisode régressif, avec arrêt de sédimentation, altération pédogénétique et mise en place de bassins fermés, se manifeste par la présence de gypse (CROUZEL, 1956 ; BEA & KIEKEN, 1971) et de dolomie (PEREBASKINE, 1951). Durant cette période s'établissent des conditions de type évaporitique (Figure I-3).



**Figure I-3: Schéma paléogéographique du Bassin Aquitain à la fin du Bartonien
(BEA & KIEKEN, 1971)**

Le bassin profond n'occupe plus que la façade Atlantique (du Bassin de Parentis à Biarritz). Il est limité à l'Est par une barrière carbonatée au-delà de laquelle, se forment d'importants dépôts détritiques d'origine surtout pyrénéenne et voit s'imposer une sédimentation "continentale".

Les séries détritiques traduisent l'existence de décharges de type torrentiel à matériaux souvent grossiers dont la fraction minéralogique lourde présente un cortège renouvelé où les minéraux issus du métamorphisme occupent une large place (disthène, andalousite, staurotide) (VATAN, 1944, 1945, 1946, 1948; RECHINIAC, 1962).

De la *fin de l'Eocène* à la *fin de l'Oligocène*, l'Aquitaine orientale apparaît comme un domaine relativement plat où subsiste une sédimentation de type molassique avec un golfe profond dans la région d'Agen (KIEKEN, 1973).

A l'Est du Méridien de Pau se succèdent des molasses (grès tendres à ciment carbonaté) à niveaux calcaires ou sableux intercalés (ROMAN & VIRET, 1930 ; SCHOEFFLER, 1973 ; SABRIER, 1989).

La fin de la distension pyrénéenne favorise le développement de conditions lacustres.

De *l'Aquitanién au Messinien*, les auteurs distinguent trois ensembles pour le Miocène :

- Inférieur (Aquitanién et Burdigalien)
- Moyen (Langhien et Serravalien)
- Supérieur (Tortonien et Messinien)

La transgression aquitanienne est marquée notamment par la présence de calcaires blancs et gris dits de l'Agenais, témoignant souvent d'un environnement palustre (calcaires gris à Planorbes) (CROUZEL & MEYER, 1975).

Au *Burdigalien*, CROUZEL (1956) identifie pas moins de douze niveaux repères correspondant à des faciès de molasses et de calcaires de l'Armagnac.

C'est à la fin du *Miocène* et jusqu'au *Pliocène* que les Sables Fauves recouvrent une vaste étendue, du Gers à la Chalosse, jusqu'au Bassin d'Arcachon.

Cette formation est notable sur les parties hautes des plateaux, en particulier entre Gave et Adour.

I.2 Les nappes profondes de l'Aquitaine Occidentale

Selon CASTANY & MARGAT (1977), *un aquifère* se définit selon “*un corps (couche ou massif) de roches perméables comportant une zone saturée - ensemble du solide et de l'eau contenue - suffisamment conducteur d'eau souterraine pour permettre l'écoulement significatif d'une nappe d'eau souterraine...*”. Au sens strict, l'aquifère est la roche qui contient la nappe.

Deux types d'aquifères sont à considérer :

- *Les aquifères à surface libre*, c'est-à-dire comportant une zone saturée en liaison avec l'atmosphère par l'intermédiaire d'une zone non-saturée.
- *Les aquifères captifs*, entièrement saturés et délimités par un toit et un mur réputés imperméables.

L'ensemble des grands systèmes aquifères constituent en Aquitaine des nappes profondes inter-régionales. Les corps poreux sont d'âges divers, du Jurassique (210 à 145 millions d'années) au Miocène (23 à 5 Millions d'années). Traditionnellement, leur appellation correspond à un terme majeur de la série stratigraphique à laquelle ils appartiennent. Ils s'agencent selon un système *d'aquifère multicouche*. Un tel système est formé par une alternance de couches aquifères et de semi-perméables interstartifiées, parfois en liaison directe les une avec les autres.

Les échanges (eau et matière) peuvent alors se réaliser selon deux processus :

- *Par liaison hydraulique ou communication entre nappes* : il s'agit d'une liaison hydraulique continue entre deux aquifères connexes, permettant l'écoulement de l'eau sous l'effet d'un gradient hydraulique. Le flux d'eau transitant de l'un à l'autre (par l'intermédiaire d'un contact privilégié tel que des singularités géologiques) autorise un transfert de matière rapide. L'importance de ce transfert contribue à définir les caractéristiques chimiques des eaux de l'aquifère cible, un fort flux ayant tendance à uniformiser les concentrations des éléments dans les deux unités (cas de mélange).
- *Par drainage* : il s'agit d'un flux d'eau, à composante essentiellement verticale, d'un aquifère à un autre, à travers une couche semi-perméable. Les échanges d'eau et de matière sont lents et limités. La composition chimique des eaux de l'aquifère de

départ peut évoluer au cours du transfert, notamment en fonction de la nature minéralogique de la couche semi-perméable. Le transfert d'eau s'accompagne alors d'un échange de matière pouvant modifier la composition chimique des eaux de l'aquifère cible.

Ce paragraphe présentera les principales nappes prises en compte dans l'organisation du grand système aquifère de l'Aquitaine Occidentale. Il s'agit ici d'une description relativement sommaire des aquifères profonds majeurs mais qui permet d'avoir une vision globale du système. Pour cela, nous nous appuyerons sur différentes études réalisées sur ces aquifères (VOUVE *et al.*, 1969 ; HOUSSE & MAGET, 1977 ; BEICIP, 1984).

I.2.1 La nappe miocène

L'extension du réservoir miocène est relativement vaste sous des faciès divers et selon des conditions de gisement également variées. A l'Ouest, on le repère d'Hourtin à Cap Breton, le long de la façade atlantique.

Vers l'Est, il est représenté par les calcaires gris de l'Agenais sous forme de nappe libre (Agen).

En pays landais, il est représenté par des faluns et des dépôts détritiques généralement lacustres surmontés tantôt par des faciès molassiques ou par les Sables Fauves.

Les aquifères les plus sollicités appartiennent tantôt à l'Helvétien tantôt à l'Aquitaniens dont l'extension vers l'Est est plus importante.

Dans la partie occidentale de l'Aquitaine (départements des Landes et du Gers), l'Aquitaniens est accessible entre 20 et 150 mètres de profondeur où il constitue une nappe captive. Des transmissivités comprises entre 10^{-3} et $5.10^{-3} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ entraînent des débits ponctuels supérieurs à $100 \text{ m}^3.\text{h}^{-1}$.

Le recoupement de ces réservoirs par la surface topographique permet l'émergence de sources parfois à forts débits traduisant des porosités très ouvertes comme on peut l'observer à Casteljaloux et à Mont-de-Marsan pour l'Aquitaniens, à Pujo-le-Plan et Cap de Bosc pour l'Helvétien.

Les eaux sont généralement de bonne qualité, excepté dans la région de Captieux où elles contiennent de l'arsenic, d'origine naturelle, à des taux parfois supérieurs à la norme de potabilité de $50 \mu\text{g}.\text{L}^{-1}$.

L'essentiel de l'alimentation de ces nappes se fait par les dépôts plio-quadernaires sus-jacents. Elles sont en relation avec les cours d'eau tels que la Leyre et le Ciron au Nord, l'Adour et ses affluents au Sud. Des relations existent à partir de la nappe de l'Oligocène sous-jacente.

On notera l'importance de cette ressource tant pour l'alimentation en eau potable que pour l'irrigation dans les départements des Landes, de la Gironde et du sud du Lot-et-Garonne.

I.2.2 La nappe oligocène

D'extension régionale supérieure à celle du Miocène, les dépôts oligocènes s'étendent de la Gironde jusqu'aux confins des départements du Lot, du Lot-et-Garonne et de la Dordogne (Figure I-4).

Leur nature, leurs propriétés réservoir ainsi que leurs conditions de gisement sont très variables.

En Gironde, en rive droite de Garonne, le faciès calcaire à Astéries révèle une porosité de chenaux et de fissures mais, en position perchée, il est largement drainé et ses ressources en eau ne sont qu'anecdotiques.

Par contre, en rive gauche, les calcaires du Stampien, s'enfoncent progressivement vers l'Ouest où ils forment un aquifère de fissures et d'interbanes relativement important.

Les couches, localement interconnectées à celles du Miocène (Lège, Marcheprime, Médoc), sont affleurantes à l'Est de la Garonne et plongent vers l'Ouest où la nappe est captive pour atteindre 500 mètres de profondeur.

L'aquifère Oligocène est présent dans le centre et l'ouest du département des Landes mais il y est relativement mal connu excepté dans la région dacquoise (Saint Paul les Dax). Les eaux souterraines de ces faciès poraux bien lessivés sont en général de bonne qualité.

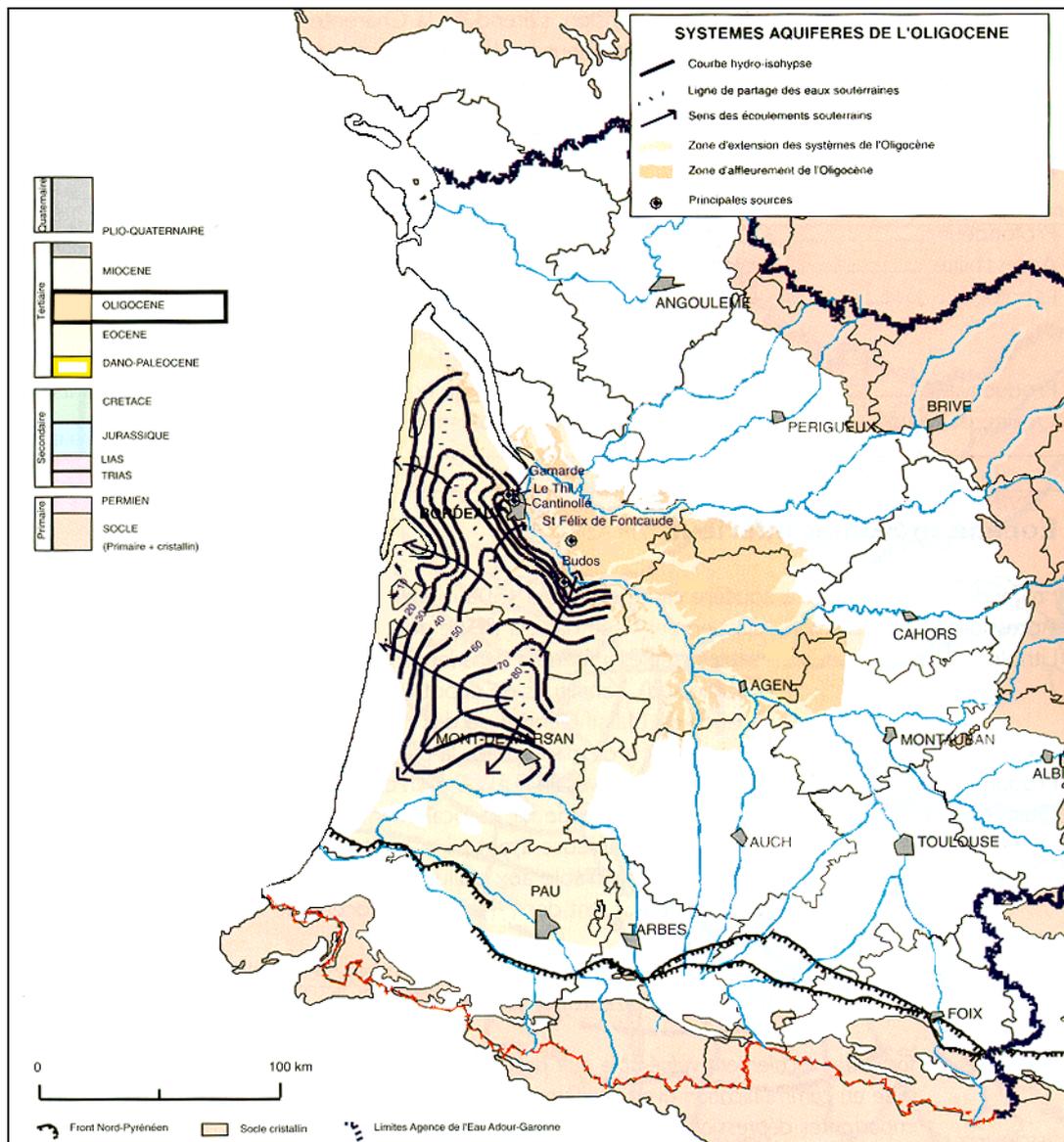


Figure I-4 : Carte d'extension de l'aquifère oligocène (d'après MAUROUX & DANNEVILLE, 1996)

Vers l'Est, la productivité des forages diminue et la qualité des eaux se dégrade du fait d'une minéralisation excessive en chlorures et sulfates.

I.2.3 La nappe éocène

La nappe éocène est présente sur une grande partie du Bassin Aquitain (46 000 Km²), de la région des Charentes aux Pyrénées, jusqu'aux contreforts du Massif Central et du littoral Atlantique au plateau de l'Agout et au seuil de Naurouze.

La topographie souterraine de l'aquifère éocène est marquée par la tectonique de l'avant-pays pyrénéen, et notamment par des accidents structuraux apparents avec des lacunes de sédimentation (structure de Villagrains-Landiras à l'Ouest, horst de Castelsarrasin à l'Est).

Dans la partie centrale du Bassin, des structures, cachées, tendent parfois à modifier les écoulements et à induire des temps de résidence différents pour les eaux souterraines, selon la distribution des zones synforme ou antiforme.

Dans la partie Nord du Bassin, les niveaux aquifères sont rapportés à l'Eocène moyen, la partie basale correspondant à l'horizon dit "des Sables Inférieurs de la Gironde". On notera la prédominance des faciès détritiques sableux vers l'Est du département en direction de la Dordogne et du Lot-et-Garonne.

Dans la partie Sud et Est du Bassin, on note l'existence d'un important système aquifère dit des "Sables Infra-Molassiques" correspondant à l'épandage progradant de produits détritiques parfois remaniés issus de l'érosion principalement du Massif Central pour les plus grossiers et des Pyrénées pour les plus fins.

Cet aquifère sera détaillé plus en détail par la suite.

I.2.4 La nappe dano-paléocène

Cet aquifère est identifié cartographiquement à partir d'affleurements visibles le long du front Nord-Pyrénéen ainsi que de pointements au droit des structures (en particulier dans le département des Landes).

Ce système, dont les propriétés réservoir sont représentées par des grès, des calcaires fissurés et des dolomies, s'étend selon une bande de soixante kilomètres de largeur en moyenne, d'orientation Est-Ouest, de profondeur variable et affecté par de nombreux éléments structuraux (Figure I-5).

Dans la région du Bas-Adour, les affleurements engendrés par le diapirisme sont le siège d'importantes émergences thermales. L'existence de ces sources à fort débit tend à conforter l'hypothèse que la nappe dano-paléocène serait en fait une nappe "relais", exutoire de la nappe infra-molassique avec laquelle elle se trouve en liaison directe comme l'ont montré les études pétrolières (BEICIP, 1984).

Il en va de même de la position relais de la nappe dano-paléocène (dolomitique) avec celle du Crétacé supérieur puisqu'on note, en particulier dans l'environnement des structures, une large dolomitisation poreuse de l'ensemble des deux formations.

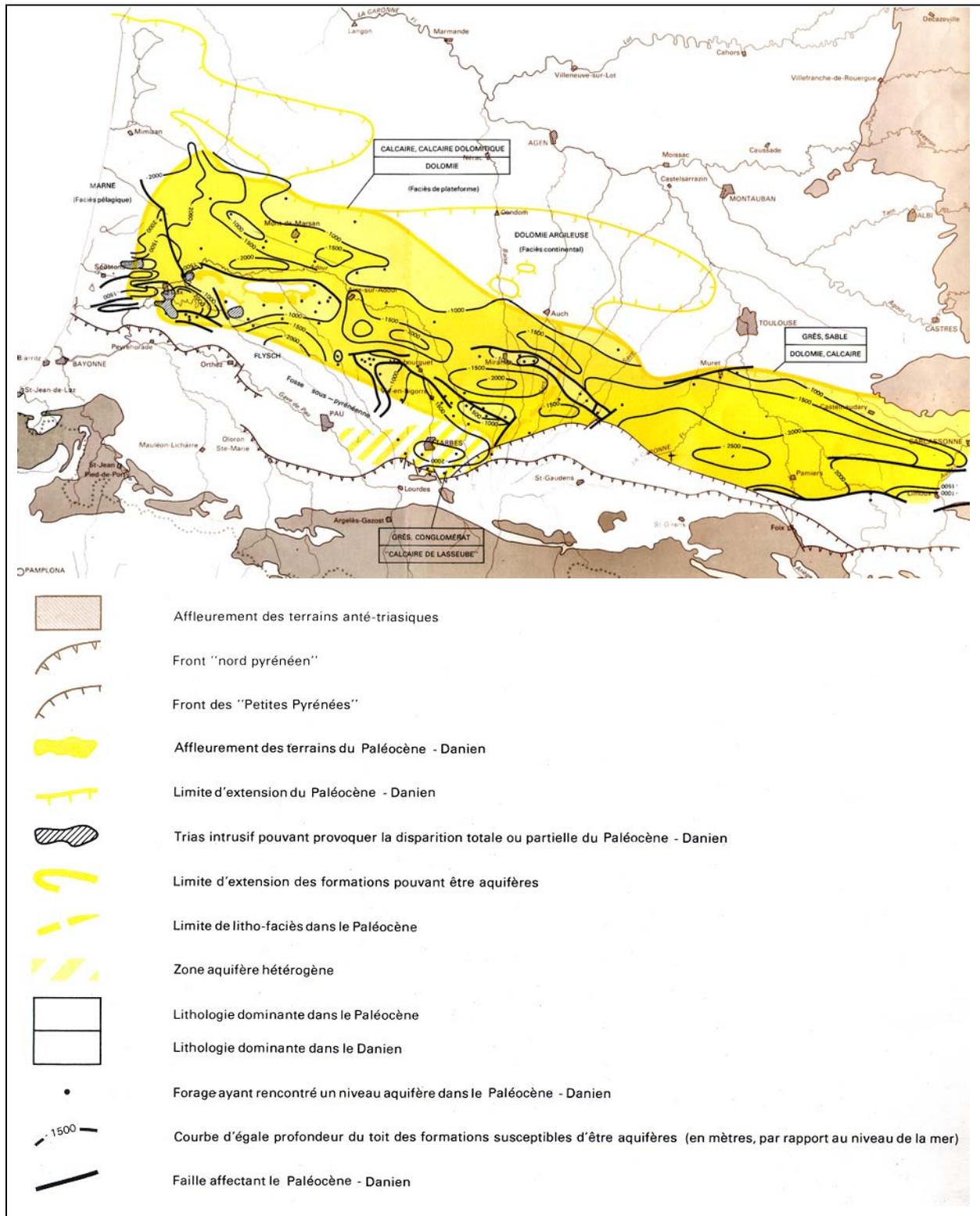


Figure I-5 : Carte d'extension des faciès de l'aquifère dano-paléocène (HOUSSE & MAGET, 1977)

Des émergences telles que Audignon (source de Marseillon) et Peyradère constituent également des exutoires de la nappe.

On soulignera, pour cet aquifère, le rôle majeur joué par les structures, les discontinuités et les discordances sur le fonctionnement hydraulique de la nappe.

I.2.5 La nappe du Crétacé supérieur

Les formations aquifères du Crétacé supérieur sont présentes en position confinée sous le Tertiaire dans la plus grande partie du Bassin Aquitain Occidental. Dans la région bordelaise, plusieurs forages, de plus de 1000 m de profondeur sont exploités à des fins géothermiques (Mériadeck, Pessac, Mérignac, La Benauges). Tous ces forages captent le Cénomaniens détritiques (grés-sableux) et carbonaté (calcaire et dolomie).

Dans le département des Landes, l'aquifère cénomaniens est exclusivement représenté par une dolomie généralement poreuse et très fissurée sur le flanc des structures, en particulier des diapirs où il donne naissance aux sources thermales du Bas-Adour (Dax, Préchac, Saubusse...) (HOUSSE & MAGET, 1977). Le Cénomaniens profond permet aussi une exploitation géothermique de Mont-de-Marsan ainsi qu'à Saint Paul les Dax*.

Dans le département du Gers, le Crétacé supérieur, indifférencié sous forme de calcaire ou de dolomie, est reconnu par des forages pétroliers, en particulier dans la région d'Auch où il a été noté des pertes de fluide, indices de propriétés réservoir.

La carte piézométrique (Figure I-6) a une valeur régionale. Son alimentation est visible aux confins Nord, Nord-Est et Sud-Est du Bassin. Les écoulements souterrains semblent avoir lieu selon deux axes à savoir un axe "Garonne" et un axe "Adour". D'une manière générale, il convient de noter, de manière surprenante, les fortes différences de pression existant entre les pressions élevées de l'aquifère infra-molassique et celles nettement plus faibles du Crétacé supérieur dans les zones centrales et occidentales du Bassin.

* Signalons cependant qu'en de nombreux points, la dolomitisation a affecté pratiquement tout le Crétacé supérieur, jusqu'au Dano-Paléocène, principalement au droit des structures, rendant souvent illusoire la distinction des réservoirs par la stratigraphie.

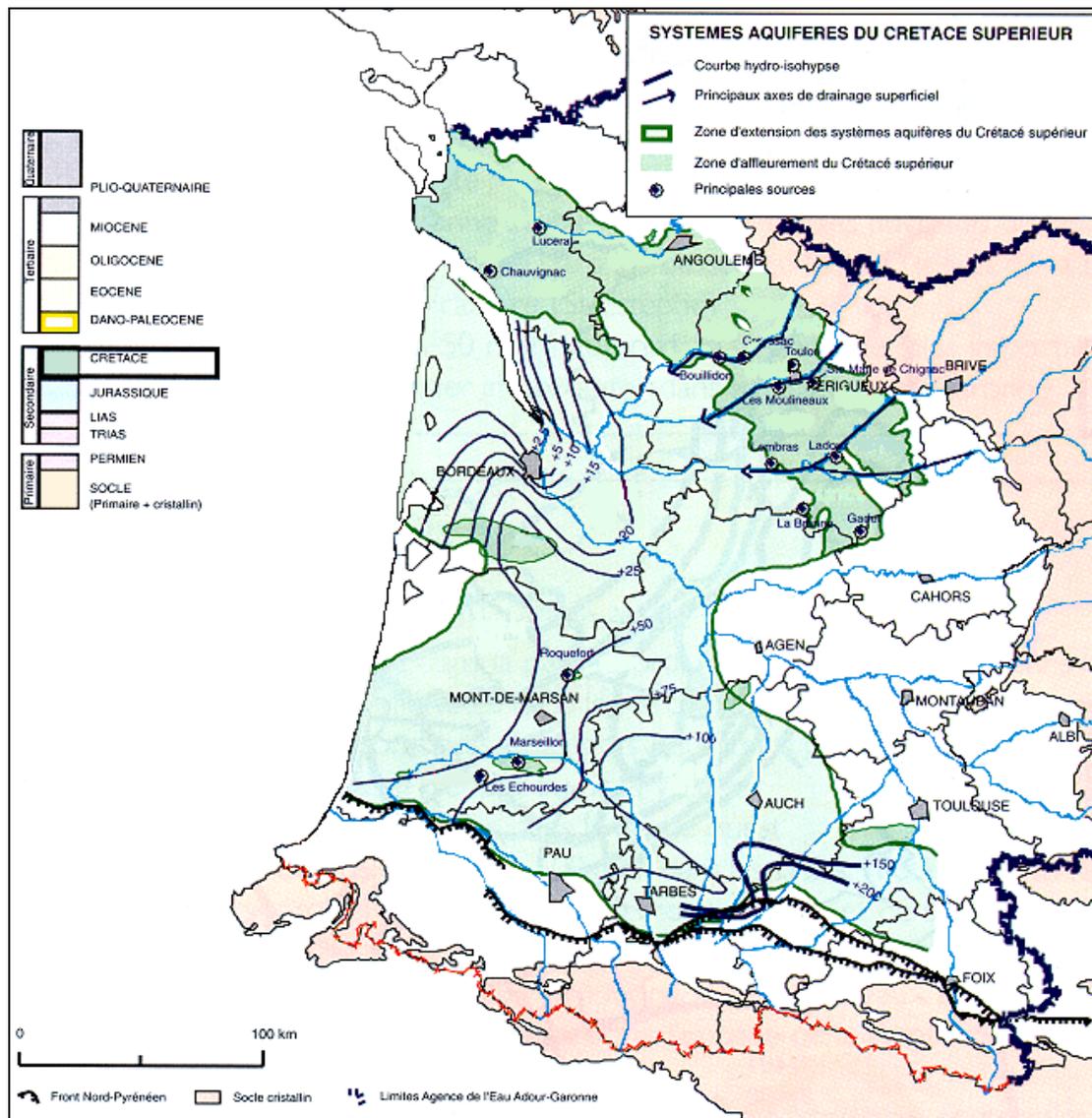


Figure I-6 : Carte d'extension de l'aquifère crétacé supérieur (d'après MAUROUX & DANNEVILLE, 1996)

I.2.6 La nappe jurassique

Les terrains jurassiques s'adossent aux premiers contreforts cristallins du Massif Central à l'Est et aux contreforts du Massif Armoricain au Nord. Le système aquifère est composé de deux ensembles bien individualisés, issus des variations notables des propriétés réservoir :

- Le sommet du Jurassique (Purbéckien, Portlandien, Kimméridgien supérieur), formé de calcaire et de dolomie, peu représenté car souvent érodé ; il est essentiellement localisé dans les Bassins de Parentis et de l'Adour (dolomie de Mano).
- Les calcaires de la série Aalénien-Kimméridgien inférieur. Entre Périgueux et Moissac, le faciès de plate-forme interne est constitué de calcaire et de dolomie plus

ou moins argileux. Vers l'Ouest, depuis Angoulême au Nord, jusqu'à Auch et Mirande au Sud, il est constitué de calcaire et de dolomie à oolithes.

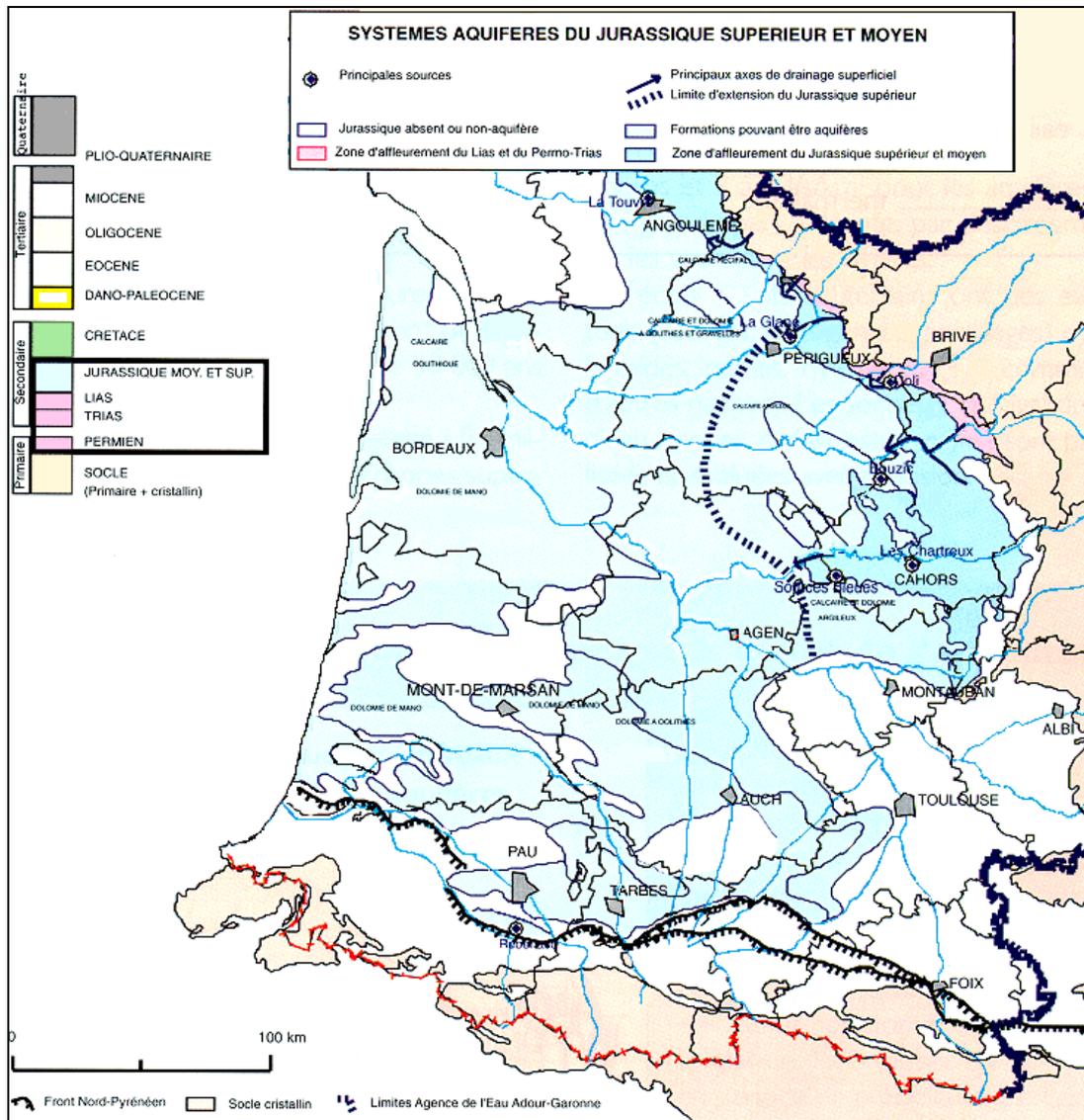


Figure I-7 : Carte d'extension de l'aquifère du Jurassique supérieur et moyen (d'après MAUROUX & DANNEVILLE, 1996)

A partir des zones affleurantes, les horizons jurassiques s'ennoient dans la presque totalité du Bassin Aquitain, pour atteindre des profondeurs de plusieurs milliers de mètres en particulier dans la fosse aturienne de Parentis ou resurgir au droit de structures périgourdines telles que Saint-Cyprien-le-Bugue, Mareuil, Chapdeuil-la-Tour-Blanche.

Le confinement des nappes en profondeur confère à ces eaux une minéralisation souvent prononcée liée à la présence d'évaporites et/ou un défaut de lessivage.

Les conditions de dépôt et de diagenèse des différentes couches géologiques ont marqué les propriétés réservoir des aquifères, cependant que les grands événements tectoniques qui les ont affectés, ont eu une incidence déterminante sur leur fonctionnement hydraulique.

I.3 La molasse

Rares sont les termes qui ont été utilisés avec des sens aussi divers que le terme de "molasse". Historiquement, le mot a été emprunté au vocabulaire des carriers du Léman par H.B. de Saussure et utilisé dès la fin du XVIII^{ème} siècle dans le langage scientifique (CATZIGRAS & COLOMB, 1965). Il désigne des formations détritiques (grès feldspathiques à ciment calcaire), liées à l'orogénie alpine et, de ce fait, d'âge miocène. Son usage a été très vite étendu aux sédiments qui se déposaient dans le bassin méditerranéen. Par extension, les auteurs ont appliqué presque indistinctement le terme de molasse aux diverses assises du Miocène. Il est cependant admis que la molasse peut être définie par :

- Un bassin de sédimentation ;
- Une lithologie.

Pour BERSIER (1958), la molasse "*est l'expression d'un faciès déritique synorogénique et paralique d'avant-fosse de subsidence*". Très riche du point de vue minéralogique, elle provient de la dégradation de reliefs accusés. Sa mise en place s'effectue après un transport rapide et court : "*C'est une arénite immature déposée en vrac*".

Une telle roche figure partout dans le Bassin Aquitain (CASTERAS, 1956). Le mot molasse définit ainsi un faciès et non un litho-faciès.

I.3.1 Aspects

De ce point de vue, il convient plutôt de parler "des molasses". Leur teinte est assez variable. Certaines sont grises, d'autres entièrement roses ou rouges. Elles sont le plus souvent bariolées de gris, jaune et ocre. Mais, quelle que soit leur teinte, elles ont un aspect très mat.

Les molasses paraissent souvent grenues, tant à la cassure fraîche qu'après un long séjour à l'air. Elles sont rugueuses au toucher, friables et peu consistantes.

Toutes les molasses font effervescence en présence d'acide. Le ciment est formé de calcaire marneux, mais dans le détail, son organisation est très variable. On admet que le ciment constitue au moins le quart de la roche. Il peut devenir parfois plus abondant et la molasse devient alors un calcaire marneux.

Elles contiennent parfois des coquilles en moulage ou en fragments. Par contre, on peut discerner en certains points des débris osseux.

Habituellement, les éléments les plus fréquents rencontrés dans les terrains molassiques sont :

- *Le quartz* qui forme entre la moitié et le tiers de la masse totale ;
- *Le mica* dont la muscovite est en général assez bien conservée, alors que la biotite, est souvent très altéré ;
- *Les feldspaths* qui sont généralement altérés et souvent quartzifiés.

D'autres éléments, en quantités beaucoup plus variables, composent également ces molasses. Nous citerons , entre autres :

- *Des grains de grès siliceux à ciment calcaire*
- *Des éclats de silex noir ;*
- *Des cristaux d'épidote ;*
- *De l'hématite brune ;*
- *Des cristaux d'andalousite ;*
- *Des grenats orangés ;*
- *De la zoïsite ;*
- *Des débris de dolomie.*

En Aquitaine, les molasses sont riches en minéraux et englobent souvent des roches salines, en particulier du gypse. Il est présent de manière diffuse en de nombreux sites du Bassin. Le gypse affleure rarement bien que CROUZEL (1956) en signale de minces couches dans le Miocène aquitain ; les plus nombreuses se situent dans le Burdigalien moyen. Le plus souvent, le gypse se présente en rognons ou en lamelles dans les argiles continentales miocènes. Des bancs gypseux plus importants ont été signalés au Mas-Sainte-Puelle, dans le Lauragais (BEA & KIEKEN, 1971).

I.3.2 Origine de la molasse aquitaine

I.3.2.1 Conditions de dépôt dans le Bassin Aquitain

Le Bassin Aquitain n'est pas une cuvette à fond plat, de forme régulière. Des pointements de roches crétaées apparaissent en de nombreux endroits (Roquefort, Créon,

Cézan, Lavardens). De plus, tout un réseau de structures, dont l'activité tectonique s'est prolongée jusque dans le Miocène, accidenté le fond de la cuvette.

Cependant, à partir du Lutétien supérieur, au dessus du fond tourmenté du bassin, se sont déposés des terrains molassiques de couverture, provenant presque entièrement des Pyrénées (Figure I-8).

Ces molasses s'étagent du Lutétien supérieur au Miocène supérieur. Le remplissage s'est fait progressivement, c'est-à-dire que les formations les plus récentes sont en général situées le plus loin des Pyrénées (progradation).

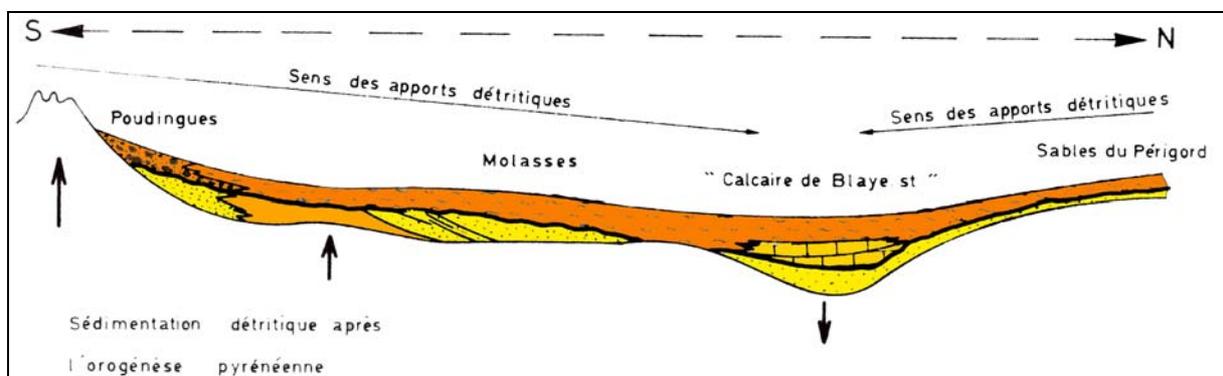


Figure I-8 : Schéma de sédimentation des molasses après l'orogénèse pyrénéenne (d'après PELISSIER-HERMITTE, 1970)

1.3.2.2 Essai de reconstitution de la morphologie à l'origine

Une reconstitution du prisme virtuel d'épandage à l'origine, par une cartographie de l'enveloppe des points sommitaux du paysage molassique actuel, permet d'avoir une idée de l'origine de celui-ci (zones des fluages).

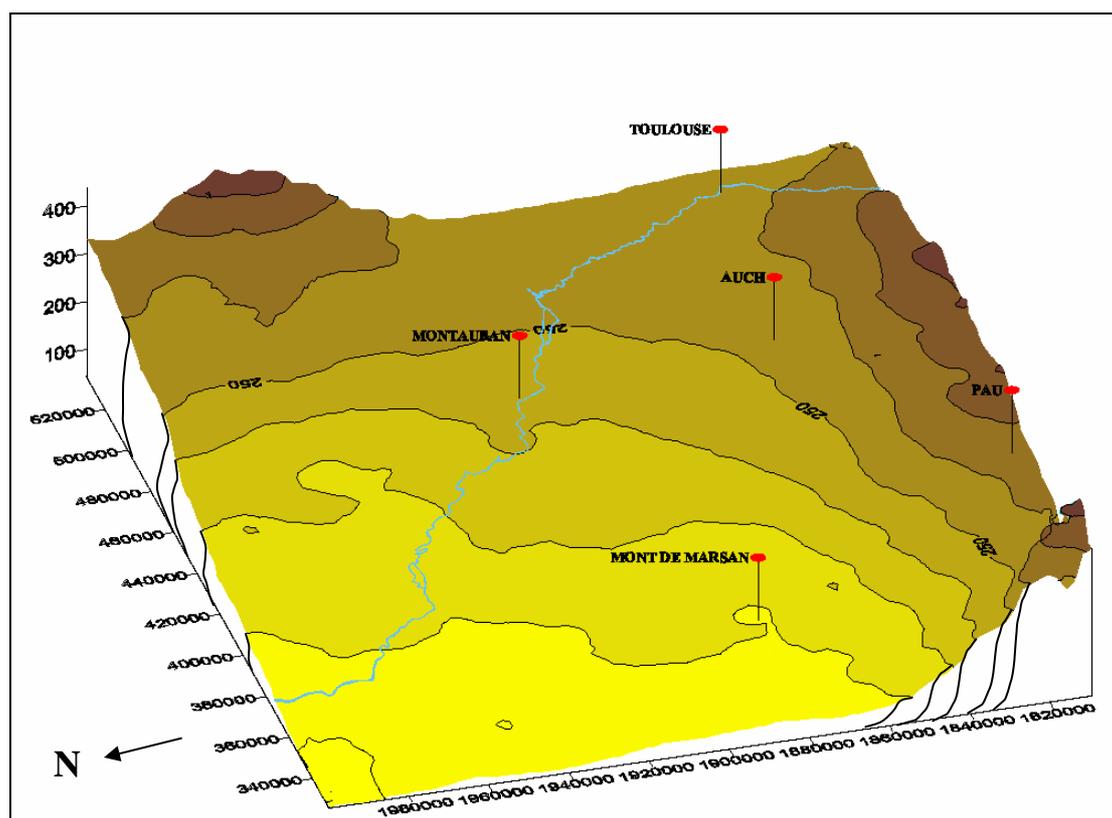


Figure I-9 : Essai de reconstitution du prisme de l'épandage molassique à l'origine

Ce prisme (Figure I-9) permet de bien noter une prédominance de la provenance progradante du sud c'est-à-dire de la région pyrénéenne, l'emplacement de Montauban étant situé dans une zone intermédiaire. On notera que cet épandage masque la totalité des structures aujourd'hui visibles comme par exemple le pointement de Créon – Barbotan – Castéra-Verduzan.

I.4 Les faciès détritiques de la base de la molasse : les Sables Infra-Molassiques

La formation infra-molassique, située à la base de la molasse, est constituée d'éléments détritiques plus ou moins chargés en argile, distincts de ceux de la molasse par leur origine, leur âge et leur composition minéralogique. Elle peut être d'origine continentale (Sidérolithique, argiles à graviers...), littorale ou deltaïque (Sables de Lussagnet, Graviers d'Issel) ou mixte.

La formation infra-molassique comprend plusieurs types de dépôts auxquels il est souvent difficile d'attribuer un nom, d'une part du fait des variations lithologiques observées, d'autre part du fait du manque de données qui ne permet pas de caractériser un dépôt unique sédimentologiquement.

Nous utiliserons ainsi le terme d'"Infra-Molassique" plutôt que celui de "Sous-Molassique" en l'appliquant à la formation située juste sous la molasse, tandis que le second désignerait tout ce qui se trouve au-dessous de la molasse, sans distinction d'âge ou d'éloignement stratigraphique.

I.4.1 Conditions de dépôt

I.4.1.1 La sédimentologie à partir des minéraux lourds

L'étude des sédiments détritiques tertiaires du Bassin Aquitain, et en particulier ceux de l'Eocène, pose le problème de l'origine du matériel et des conditions de dépôt.

Selon VATAN (1948), le flysch du Crétacé supérieur du sillon pré-pyrénéen (flysch, grès d'Alet et de Labarre), était caractérisé par une abondance de grenat et de zircon avec absence de disthène et de staurotide vermiculée. Le cortège grenat-zircon traduit une origine pyrénéenne des sédiments, "Pyrénées" qui ne formaient alors qu'une légère cordillère en surrection durant le Crétacé supérieur (Figure I-10a). L'origine Massif Central serait plutôt marquée par l'abondance du disthène au sein des produits détritiques présents dans la partie Nord de l'Aquitaine.

Pendant le Crétacé supérieur, les matériaux "pyrénéens" et ceux issus du Massif Central étaient séparés par une plate-forme centrale. A l'Eocène, les deux provinces pétrographiques vont s'affronter et l'abondance des matériaux issus du Massif Central leur permet d'atteindre le piémont pyrénéen (Figure I-10b). Ces dépôts se retrouvent notamment dans les sables montiens et sparnaciens de l'Ouest des "Petites Pyrénées". Plus à l'Est, les sables passent

latéralement à des faciès marno-sableux provenant du remaniement des sédiments crétacés exondés.

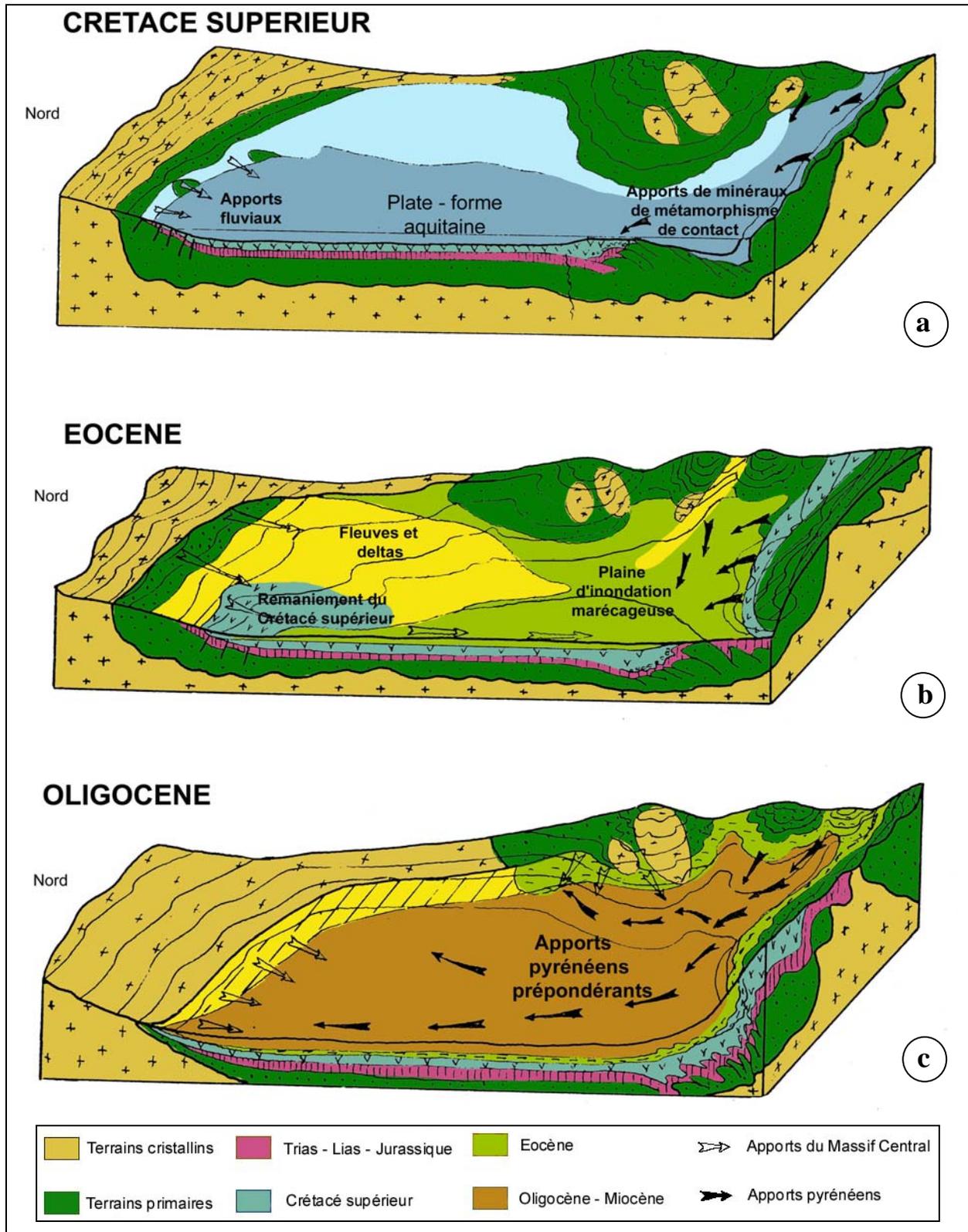


Figure I-10 : Evolution sédimentologique du Bassin Aquitain au cours du Crétacé, de l'Eocène et de l'Oligocène (D'après VATAN, 1948)

Au Nord du Bassin Aquitain, les formations sableuses “sidérolithiques” ou “sables du Périgord” sont typiques, minéralogiquement de la province sédimentaire “Massif Central”. Ils proviennent à la fois, du remaniement du Crétacé supérieur transgressif et de sédiments fluviaux, parfois grossiers, avec graviers de quartz, parfois plus fins. Ces matériaux ont été retrouvés, au centre du Bassin, autour de protubérances anticlinales (Cézan–Lavardens, Barbotan) mais aussi dans des forages pétroliers (RECHINIAC, 1962). Ces sédiments ont la même composition et le même type de granulométrie que les “Sables du Périgord”. Tout indique l’extension importante des sédiments issus du Massif Central sous la molasse oligocène.

Selon Vatan, à partir de la fin de l’Eocène, la fosse marine est totalement comblée. Le remplissage du Bassin Aquitain se poursuit alors jusqu’au Miocène, sous forme de molasses et de calcaires lacustres, de manière progressive, c’est-à-dire que les formations les plus récentes sont situées en général le plus loin des Pyrénées (Figure I-10c). Tout ce matériel a, dans l’ensemble, une composition uniforme : la quasi totalité des sédiments est d’origine pyrénéenne. Le cortège minéralogique est essentiellement celui de la province pyrénéenne à savoir grenat et andalousite.

Il semble bien toutefois que les dépôts éocènes et oligocènes se soient déposés de manière différente.

D’après SCHOELLER (1941), les matériaux éocènes présentent tous les caractères de dépôts de ruissellement, avec des irrégularités de sédimentation. Ce sont des dépôts constamment émergés, dans une région présentant une certaine déclivité, comparable à une plaine alluviale de piémont du Massif Central, de niveau piézométrique très inférieur à la surface du sol. Les eaux pluviales pouvaient s’infiltrer, traversant des matériaux formés de silice et de silicates. Ces eaux acides ont dès lors détruit les feldspaths et les ferromagnésiens, donnant naissance à des kaolins et des oxydes de fer qui ont pu migrer en profondeur.

Par la suite, la molasse d’Aquitaine se serait déposée dans de grandes plaines, quasi sans écoulement, à basse altitude, parsemées de lacs et se raccordant insensiblement à la mer, c’est-à-dire dans une plaine de niveau de base du golfe éocène et oligocène de l’Aquitaine ; le niveau piézométrique se trouvait au voisinage du sol. Les matériaux détritiques ont trouvé un milieu saturé de carbonate de chaux, appauvri en CO₂. Les micas et feldspaths n’ont subi de ce fait aucune attaque et de la calcite les a cimentés, en les fossilisant et donnant naissance à la molasse.

I.4.1.2 Le système progradant

Avec l'essor de l'exploration pétrolière, de nouvelles investigations ont pu être menées, notamment à partir des nombreux forages et de l'application de nouvelles techniques de géophysique plus performantes. Ces observations ont visé, en particulier, les séries tertiaires exploitées pour le stockage de gaz souterrain.

Durant les années 80, CURNELLE *et al.* (1980) font apparaître, pour la première fois, dans une vision régionale des séries tertiaires, la notion de séquence de type deltaïque, progradant à partir de la plate-forme nord, séquence dite des "Grès à Nummulites".

En 1985, une nouvelle étude (MOUILLAC *et al.*, 1985), reprenant les données sismiques disponibles, permet de définir précisément les ensembles sédimentaires et leurs relations, dans les Bassins de Tarbes et d'Arzacq. La stratigraphie sismique montre l'existence d'un système progradant, débutant à l'Yprésien supérieur, d'abord à l'Est puis se déplaçant vers l'Ouest et terminant le remplissage du bassin tertiaire avant l'épisode pyrénéen Lutétien (Figure I-11).

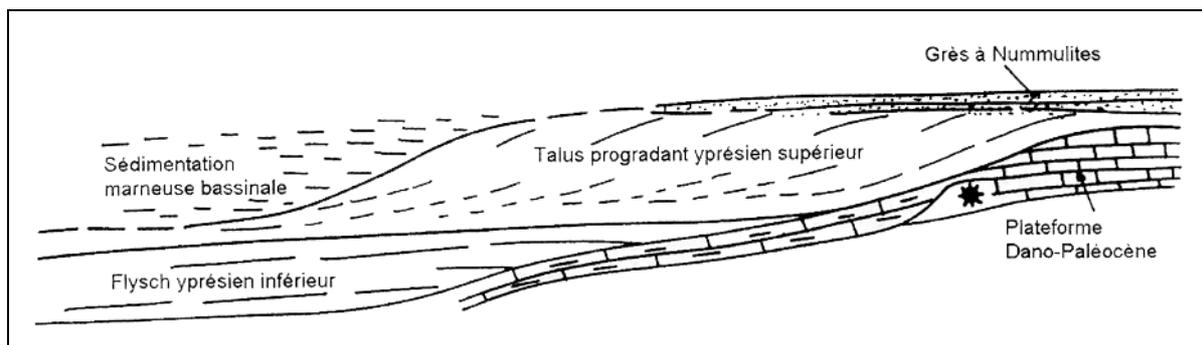


Figure I-11 : Modèle schématisé explicatif du talus progradant yprésien (MOUILLAC *et al.*, 1985)

Cependant, cette étude ne tient pas compte du diachronisme des Sables Infra-Molassiques, terme ultime du comblement du Bassin avant le remplissage molassique continental, et ne l'intègre pas au système progradant sous-jacent.

En 1997, CAVELIER *et al.* proposent un schéma géologique inédit du Tertiaire Sud-Aquitain. A partir des données de forage et des interprétations sismiques, les auteurs replacent les différents faciès lithostratigraphiques et biostratigraphiques dans un schéma géologique illustrant le dispositif progradant des formations tertiaires dans le domaine de plate-forme jusqu'aux zones profondes de sédimentation (Figure I-12).

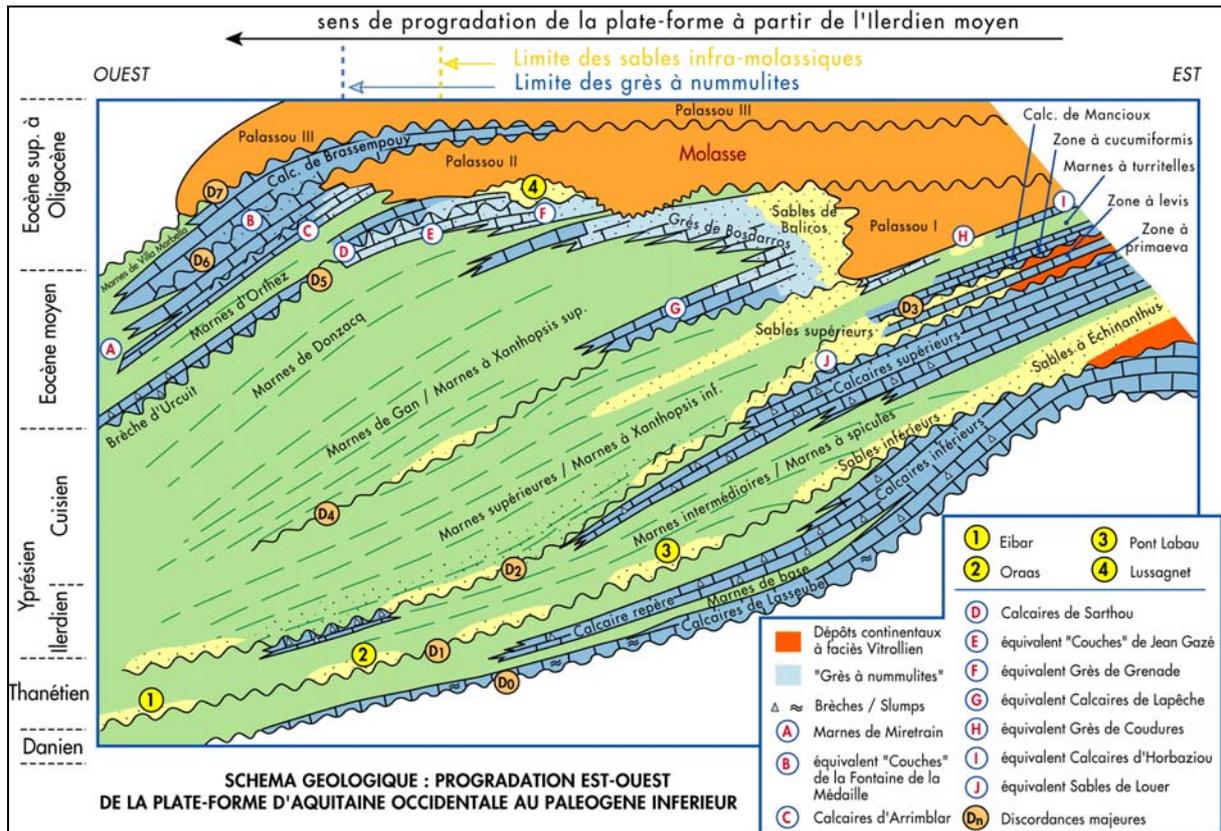


Figure I-12 : Schéma géologique de la progradation Est–Ouest de la plate-forme d’Aquitaine Occidentale au Paléocène inférieur (CAVELIER *et al.*, 1997)

Ce schéma géologique tient compte du diachronisme des Sables Infra-Molassiques et des Grès à Nummulites à la base de la molasse ainsi que de leurs discontinuités géométriques jusqu’alors ignorées. Il présente notamment la mise en place des séries éocènes par une dynamique progradante Est–Ouest des apports détritiques dans le Bassin, dès la fin du Paléocène et jusqu’au Bartonien.

I.4.2 Conditions de gisement

Le faciès sableux du réservoir occupe toute la partie centrale du Bassin, d’une ligne Pau-Langon, à l’Ouest jusqu’aux contreforts de la Montagne Noire à l’Est.

A l’Ouest de cette ligne, le réservoir est carbonaté, formé de calcaires intercalés de niveaux marneux qui prédominent au voisinage du domaine marin profond.

A l’Est, le réservoir est sableux avec deux principaux faciès : faciès continental et faciès littoral.

Les sables continentaux sont représentés aux affleurements par les formations suivantes :

- Le “Sidérolithique du Périgord” qui se poursuit jusqu’à l’Oligocène par les “Sables du Périgord” ;
- Les “argiles à graviers” de l’Eocène inférieur à moyen ;
- Les “grès et graviers d’Issel”, de l’Eocène inférieur à moyen.

Les sables littoraux ont une extension correspondant au domaine d’avancée de la limite continent-littoral, au cours de l’Eocène inférieur. Deux faciès différents se superposent :

- Les “Grès à Nummulites”, à la base, de faciès marin ;
- Les “Sables de Lussagnet”, à faciès deltaïque.

Malgré la présence de niveaux argileux, les sables littoraux apparaissent plus homogènes que ceux du domaine continental et présentent une porosité utile intéressante.

Les cartes isobathes et isopaques traduisent un réservoir *hétérogène* dont l’épaisseur varie de 50 m à plus de 200 m (Figure I-13).

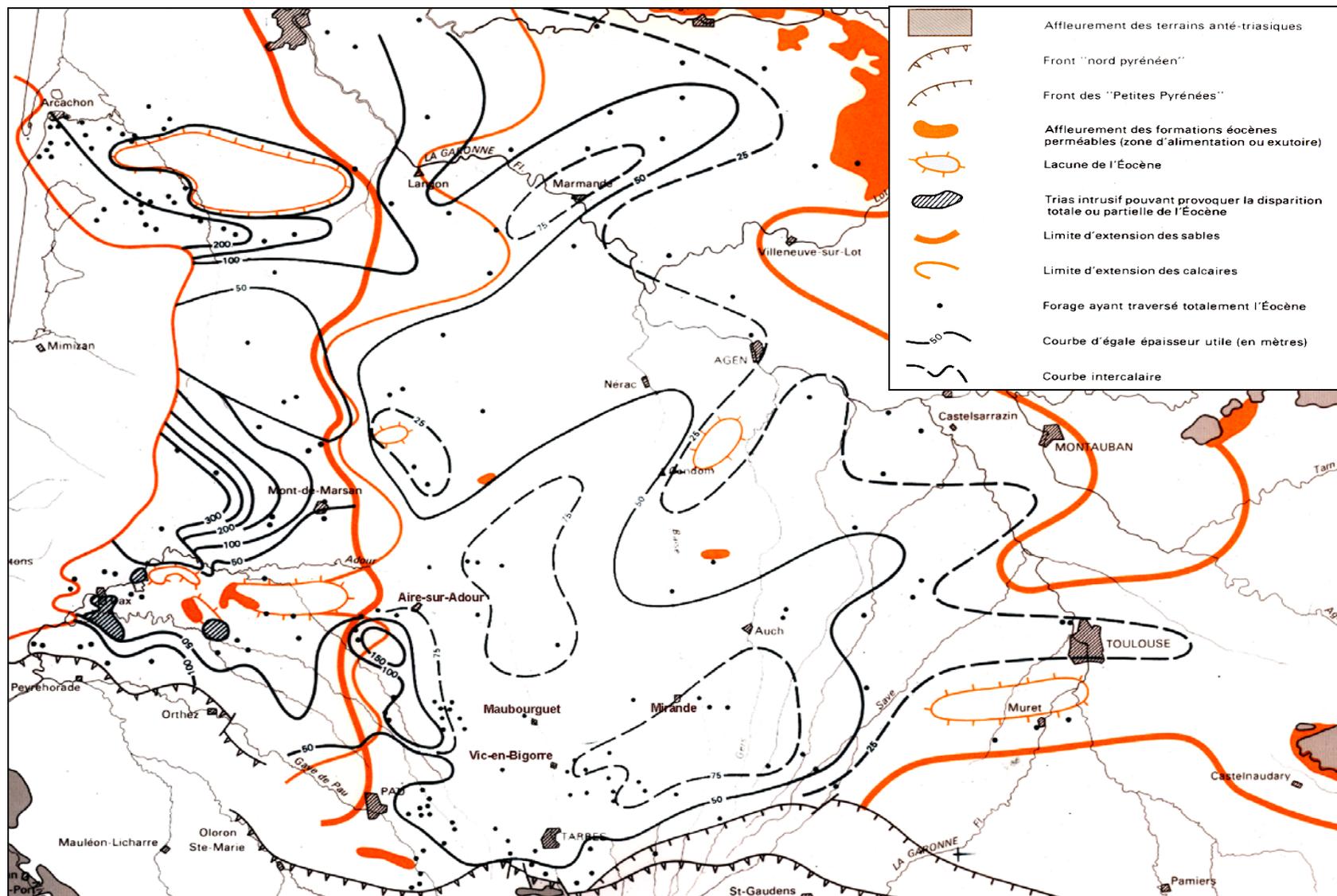
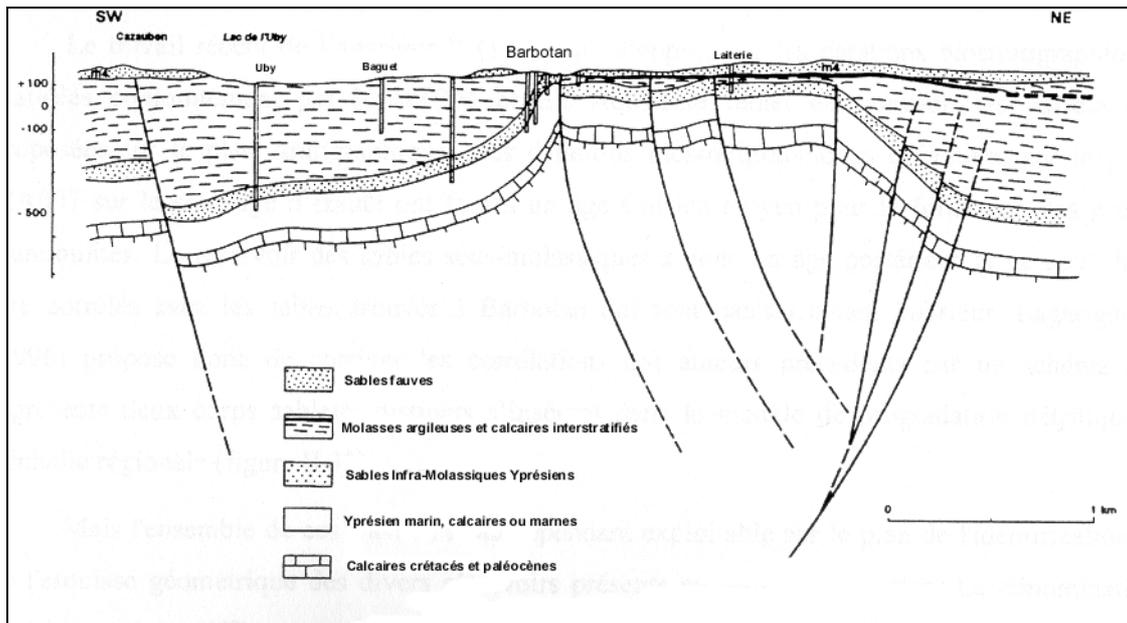


Figure I-13 : Carte en isopaches des Sables Infra-Molassiques (HOUSSE & MAGET, 1977)

La profondeur varie également dans d'importantes proportions en raison des différents accidents structuraux (rides et fosses). On note ainsi un toit de formation à plus de 1500 mètres de profondeur dans la fosse de Tarbes alors qu'il n'est que de 100 m à ELB2 (Eugénie Les Bains), cependant que l'aquifère est sub-affleurant à Barbotan (Figure I-14).



**Figure I-14 : Coupe géologique schématique de la structure de Barbotan
(d'après PLATEL, 1990)**

I.5 Hydrogéologie et hydrodynamique de la nappe infra-molassique

Il existe une nappe captive très importante au sein de la formation des Sables Infra-Molassiques.

A notre connaissance, c'est en 1831 que fut exécuté le premier sondage profond pour la recherche de l'eau. Implanté dans la cour de l'Ecole vétérinaire de Toulouse, il fut arrêté à 230 m de profondeur, faute de moyens techniques suffisants et ne rencontra aucun horizon aquifère.

Ayant mis l'accent sur la "stérilité" de la partie supérieure des formations molassiques, A. Leymerie écrit, dès 1868, après avoir laissé espérer la présence d'une nappe artésienne jaillissante dans leur partie inférieure : *"...enfin, il y aurait lieu de supposer la présence de l'eau à la base du bassin lacustre à une profondeur de 600 à 700 m (sous Toulouse). Toutefois, ce ne serait qu'à la condition qu'elle reposât sur un fond imperméable, circonstance qui reste tout à fait inconnue à cause de l'ignorance où nous sommes sur la nature réelle des roches qui forment immédiatement l'assiette du Bassin"*.

En 1870, Jacquot signale deux nouveaux insuccès, dans des travaux poussés moins profondément qu'à Toulouse ; même résultat pour un sondage pratiqué près d'Agen, à 43 m d'altitude et poussé à 118 m, toujours dans les marnes et molasses lacustres.

A la station thermale de Barbotan (commune de Cazaubon, dans le Gers), l'existence de sources tièdes thermales sulfureuses était signalée depuis l'Antiquité. Deux sondages effectués en 1890-1891 avaient rencontré entre 8 et 50 mètres de profondeur, des eaux artésiennes s'élevant à quelques mètres au-dessus du fond du vallon et très abondantes (MAGET, 1969 ; KUHN, 1969). Les trous de sonde ont fait état de sables renfermant des Nummulites vers 45 mètres de profondeur.

Cependant, la mise en évidence de l'aquifère correspondant n'aurait jamais pu se faire sans le développement des recherches pétrolières. Amorcée par des études gravimétriques et telluriques dès 1945, la campagne de recherche s'est poursuivie au moyen de la sismique réflexion pour l'étude détaillée. Puis vinrent les sondages pétroliers lesquels, bien qu'ayant traversé rapidement le Tertiaire dont l'intérêt était faible, ont cependant apporté de nombreuses informations sur l'existence et les conditions de gisement de cet aquifère.

En 1965, le BRGM obtient l'autorisation de transformer le sondage de Muret 104 en piézomètre. Les essais effectués sur ce sondage permettent d'obtenir pour la première fois des caractéristiques hydrogéologiques chiffrées de la formation détritique infra-molassique dans la région de Toulouse.

Un an plus tard est réalisé, à la demande du Conseil Général du Gers, le forage AEP de Nogaro. Il rencontre la formation détritique infra-molassique ("Sables de Lussagnet") à 817 m de profondeur et confirme la présence de la nappe captive à la base des formations molassiques.

Depuis 1967, un nombre important d'ouvrages ou de piézomètres a été réalisé. Les données recueillies ont abouti à des interprétations et à des visions de l'hydrodynamisme de la nappe permettant la construction de modèles globaux parfois quantifiant (BESBES *et al.*, 1978 ; Modèle hydrogéologique Sud Aquitain, BRGM ; Modèle ECLIPSE, TFE), parfois conceptuels et explicatifs (BLAVOUX *et al.*, 1993).

I.5.1 Les données de l'hydrogéologie

Les caractéristiques hydrodynamiques de la nappe sont hétérogènes : il est à noter une diminution à la fois de la porosité et de la perméabilité d'Ouest en Est, étant donné l'enrichissement des sables en argile vers l'Est. La porosité est comprise entre 20 et 35 % (HOUSSE & MAGET, 1977).

L'estimation des valeurs de transmissivité a fait l'objet de nombreuses études. Les valeurs les plus souvent avancées sont de l'ordre de $3 \cdot 10^{-2}$ à $1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ce qui confirme les bonnes caractéristiques hydrogéologiques de cet aquifère (BEICIP, 1984).

Ces données suggèrent toutefois l'existence d'une zone à transmissivité élevée dans les Sables Infra-Molassiques, prenant la forme d'un "chenal" orienté grossièrement sud-nord, débutant au Sud entre Pau et Tarbes, passant par Lussagnet - Izaute et se terminant à Barbotan (Figure I-16). Les valeurs de transmissivité observées dans ce "chenal" sont comprises entre 10^{-3} et $10^{-2} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (soit entre 100 et 1000 D.m) (BEICIP, 1984).

Des études plus récentes (LABAT, 1998) ont permis d'estimer de nouvelles valeurs de transmissivité mais aussi des coefficients de perméabilité à partir notamment d'une méthode dite tidale. Cette méthode consiste à utiliser l'onde créée par les cycles de stockage/déstockage de gaz pour déterminer la transmissivité équivalente (mais aussi le coefficient de perméabilité équivalent), entre deux points parfois très éloignés. Suivant les puits, les valeurs de perméabilité s'échelonnent de $10^{-4} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (Uby) à $8 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (Geysier 1), les valeurs les plus fréquentes étant de l'ordre de 2 à $5 \cdot 10^{-5} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette méthode permet de déterminer une valeur moyenne régionale contrairement aux mesures ponctuelles réalisées dans le cadre de tests de pompage.

Plusieurs cartes de transmissivité ont pu être proposées (Figures I-15 et I-16).

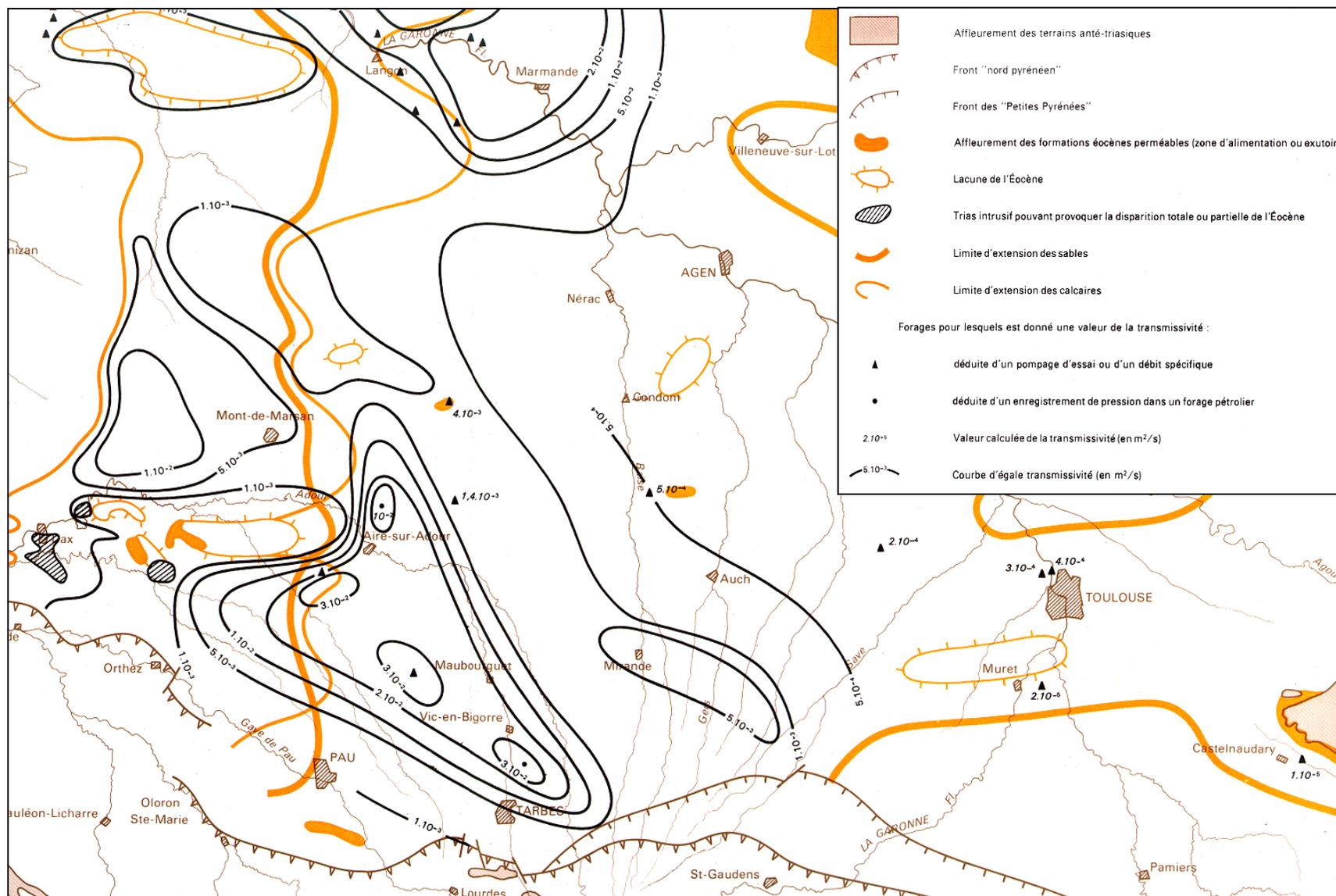


Figure I-15 : Carte des transmissivités de l'Eocène dans le Bassin Aquitain (d'après HOUSSE & MAGET, 1977)

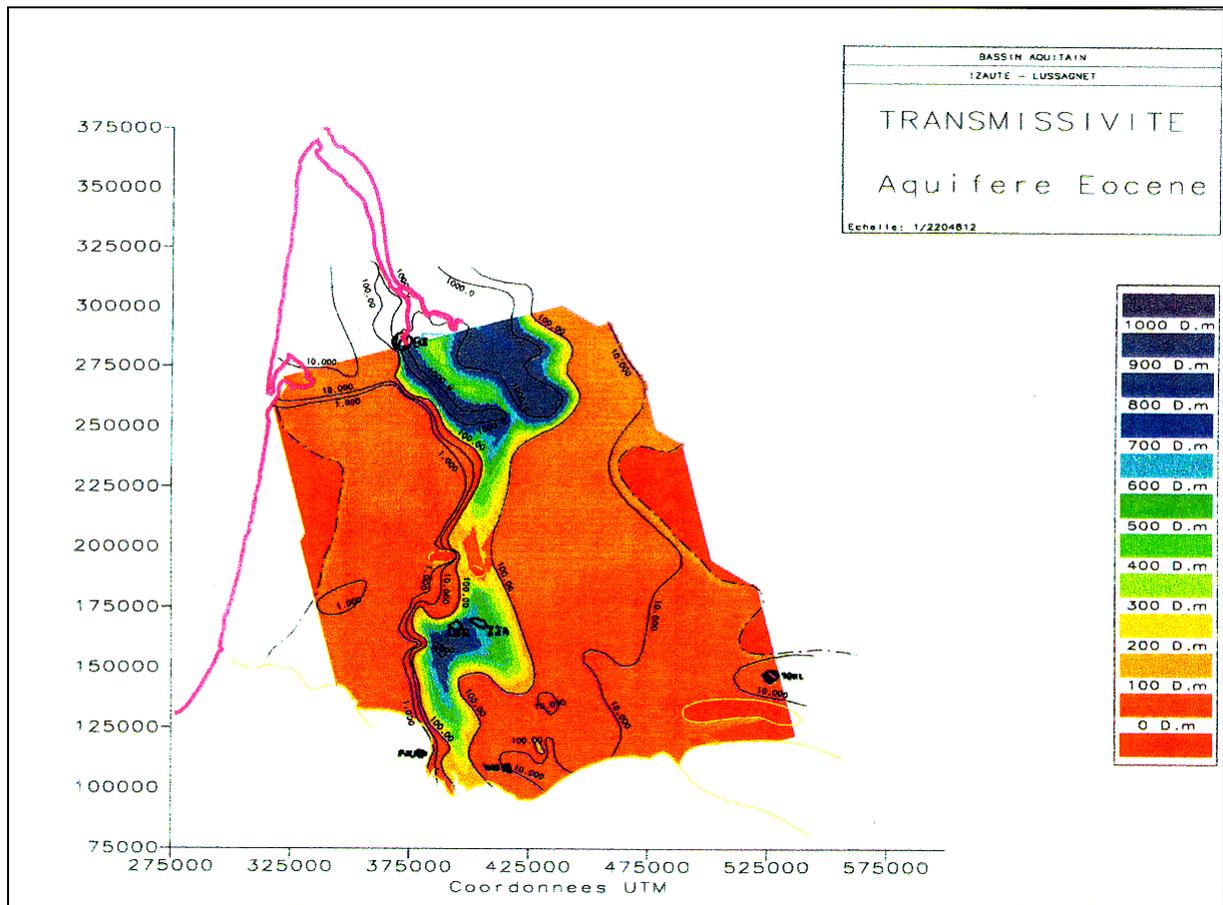


Figure I-16 : Carte de transmissivité de l'aquifère éocène (d'après BEICIP, 1984)

En ce qui concerne les coefficients d'emmagasinement spécifique, les données disponibles ont été obtenues lors de tests de pompage ou par calcul avec la méthode tidale (LABAT, 1998). Les deux méthodes donnent des valeurs assez proches puisque la première indique des valeurs de l'ordre de $0,6 \cdot 10^{-6}$ (Lecture) à $1,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^{-1}$ (Dému) alors que pour la seconde, les valeurs s'échelonnent entre 1,2 et $3,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^{-1}$.

I.5.2 Morphologies piézométriques - Mises en charges – Emergences - Exutoires

I.5.2.1 La piézométrie

Il existe à ce jour plusieurs expressions cartographiques de la surface piézométrique de la nappe des Sables Infra-Molassiques (Figures I-17 à I-19).

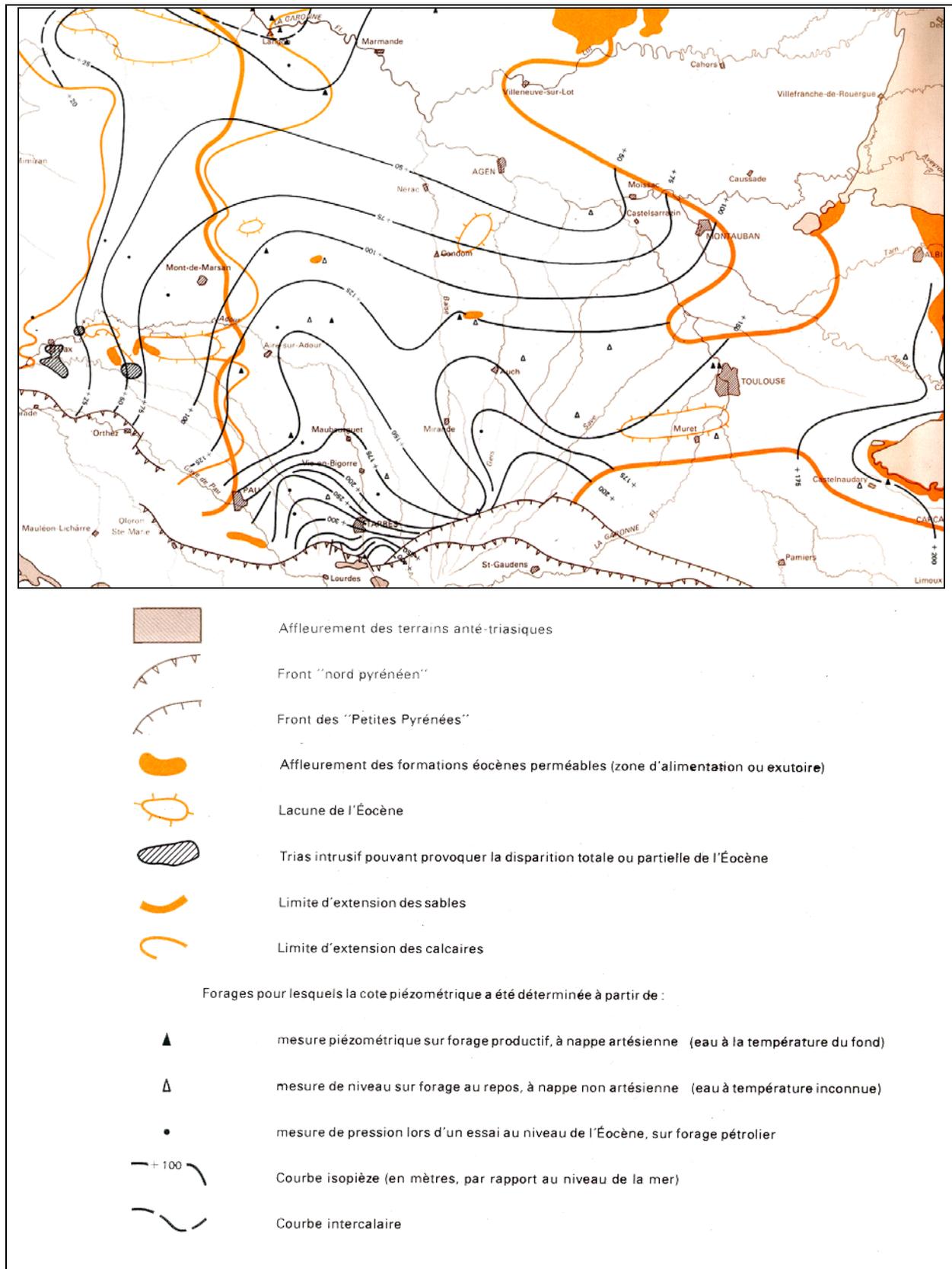


Figure I-17 : Carte piézométrique de l'aquifère éocène (HOUSSE & MAGET, 1977)

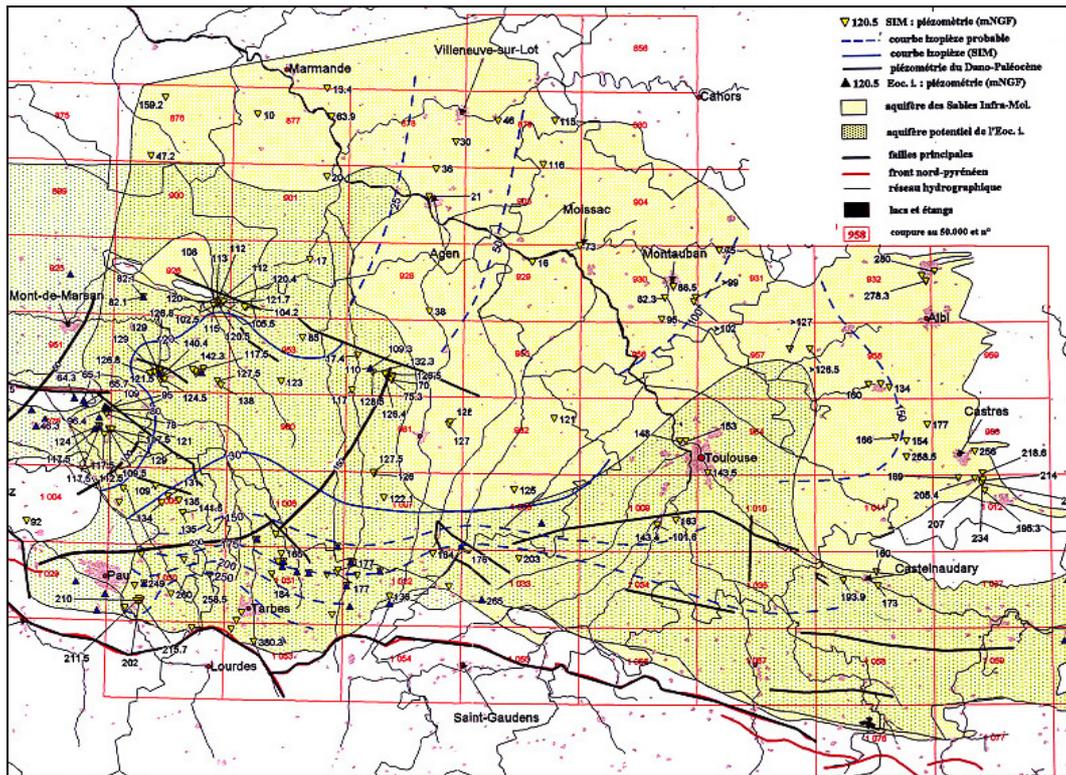


Figure I-18 : Surface piézométrique de la nappe des Sables Infra Molassiques (BENHAMMOUDA *et al.*, 1999)

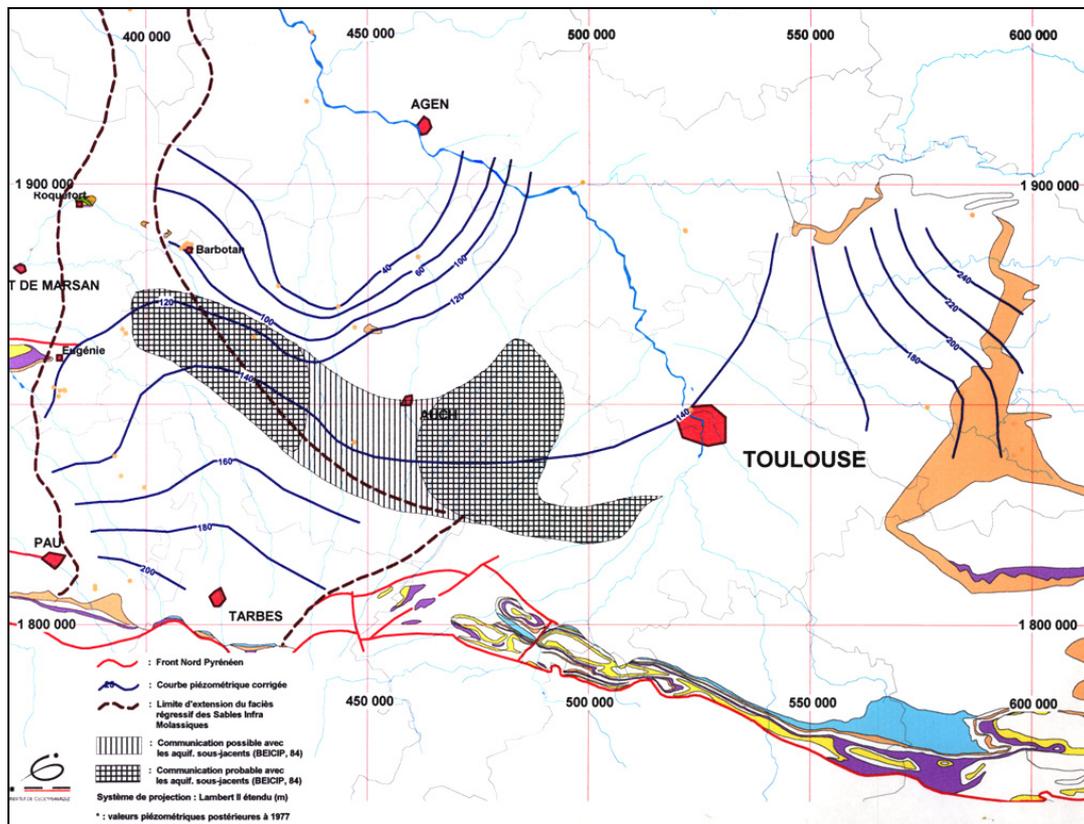


Figure I-19 : Surface piézométrique de la nappe des Sables Infra Molassiques (valeurs piézométriques corrigées des effets de pression et de température) (INSTITUT EGID, 1999)

En ce qui concerne la Figure I-19, on notera que les isopièzes ont été tracées à partir de hauteurs piézométriques vraies c'est-à-dire corrigées d'un terme h_p tel que :

$$Z = H + h_p$$

où h_p représente la hauteur de la colonne de fluide (d'eau) qui équilibre la pression P au toit de l'aquifère.

En régime permanent, la pression P est constante et la hauteur h_p ne varie qu'en fonction des variations du poids volumique γ de la colonne d'eau qui équilibre P et qui est fonction de :

- la température T ;
- la pression P ;
- la salinité S .

L'examen de ces différentes cartes suggère quelques commentaires :

- Au sud, l'existence d'un domaine de piémont pyrénéen, où les hauteurs piézométriques s'échelonnent de + 220 m NG dans la région de Pau à une hauteur de l'ordre de + 105 m NG dans la région de Barbotan. Le gradient moyen (pente) sur cette zone est de 2,5 ‰.
- A l'Est, l'existence d'un domaine, situé en bordure du Massif Central et de la Montagne Noire, qui s'étale de la région toulousaine à l'agenais, où les hauteurs piézométriques s'échelonnent (*pro parte*) de + 160 m à + 16 m NG. Le gradient moyen correspondant est de l'ordre de 1 à 1.7 ‰.

Si l'on examine la morphologie de la surface piézométrique dans son aspect plus détaillé, on observera deux phénomènes majeurs :

- L'existence de forts gradients (supérieurs à 5 ‰) dans la région Barbotan – Castéra-Verduzan, qui semble se poursuivre, plus à l'Est dans la région d'Auvillar.
- L'existence en amont de ces zones d'une sorte de "marais piézométrique" dans un secteur à caractère divergent où les gradients piézométriques restent de l'ordre de 1 ‰.

Nous retiendrons donc la vision d'une surface piézométrique présentant un domaine à forte pression et faible gradient hydraulique dans son secteur central suivi d'un domaine d'effondrement des pressions plus au nord.

Enfin, il est à signaler que cette nappe est jaillissante dans de nombreux secteurs. C'est le cas en particulier dans les vallées qui sillonnent le département du Gers (Baïse, Gers, La Save) mais aussi dans le département de la Haute-Garonne où la nappe est artésienne dans toute la vallée de la Garonne (A Blagnac, la pression en tête du puits était de $2,6 \cdot 10^5$ Pa au moment du forage, en 1967).

1.5.2.2 Les zones de mises en charge ou d'alimentation potentielle

Les conditions aux limites sont fixées par les zones de recharge de la nappe. **Les zones d'alimentation potentielles** sont réparties sur les bordures Sud et Est du Bassin Aquitain :

- *Le long des Petites Pyrénées*, GUESSAB (1970) estime un débit d'infiltration de l'ordre de 12 millions de $m^3 \cdot an^{-1}$.
- *En Béarn et en Bigorre*, une zone d'alimentation importante présente une infiltration directe dans l'aquifère de l'ordre de 15 millions de $m^3 \cdot an^{-1}$ (PELISSIER-HERMITTE, 1970). Il semble qu'une alimentation supplémentaire pourrait provenir d'une alimentation indirecte à partir des nappes relais sus-jacentes et de la nappe alluviale (Figure I-20). Cet apport serait dépendant principalement de la pression au sein de la nappe des Sables Infra-Molassiques (PELISSIER-HERMITTE *et al.*, 2000).

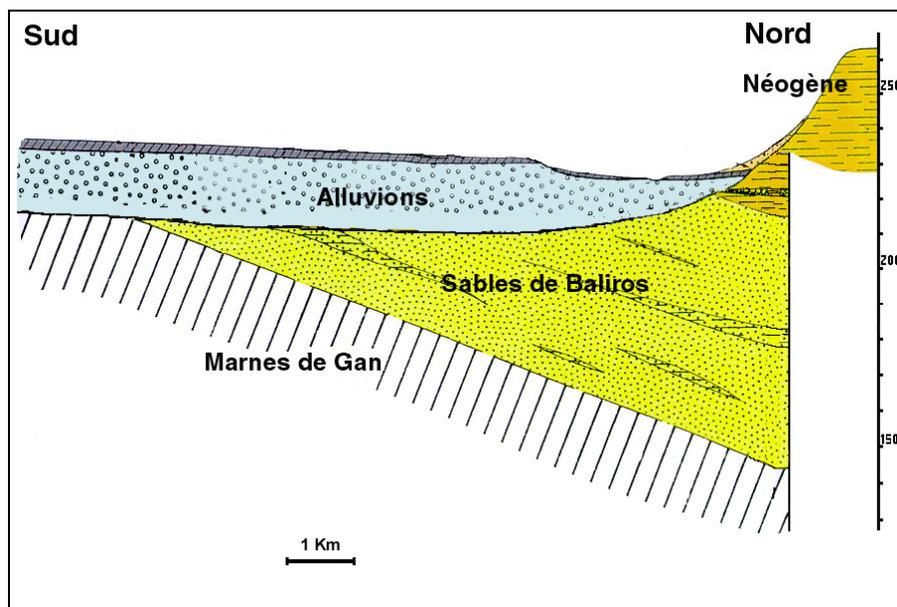


Figure I-20 : Coupe géologique schématisant le contact nappe libre/nappe captive (PELISSIER-HERMITTE *et al.*, 2000)

- *Le long de la bordure orientale* (Castrais et Albigeois), FAUGERES (1970) estime à 18 millions de $\text{m}^3 \cdot \text{an}^{-1}$ le volume correspondant à la capacité d'infiltration.
- LE GALLIC (1966) estime par ailleurs à 25 millions de $\text{m}^3 \cdot \text{an}^{-1}$ la valeur de la recharge au Nord, par le biais des Sables du Sidérolithique.

1.5.2.3 Les zones d'émergence

Il s'agit de l'ensemble des sites correspondant à des sources visibles soit directes, soit par aquifères relais.

Pour les sources directes, quelques unes sont formellement reconnues. Il s'agit notamment des sources de Barbotan. D'autres sources, présentant des débits moins importants, sont aussi à signaler. On citera entre autres les émergences du Masca et de Lavardens dans le secteur de Castéra-Verduzan (JACQUOT, 1870 ; CROUZEL, 1956 ; NARTET, 1988).

Enfin, on notera l'existence probable de sources issues d'aquifères relais en particulier le long des structures comme par exemple au voisinage de la ride d'Audignon (sources de Marseillon, Peyradère, Les Eschourdes).

La majeure partie de ces émergences est située dans le secteur Ouest de la nappe avec cependant des sorties possibles dans la région centrale (Castéra-Verduzan).

1.5.2.4 Les exutoires

Nous évoquerons sous ce vocable les zones de communication avec d'autres aquifères qui peuvent drainer une partie de l'écoulement sous-molassique. Cette hypothèse est d'autant plus envisageable que les pressions de l'aquifère des Sables Infra-Molassiques sont supérieures à celles des aquifères sous-jacents, dans la majeure partie de la zone d'étude.

Ces zones de communications (BEICIP, 1984) mettent en relation principalement les Sables Infra-Molassiques avec les horizons carbonatés fissurés et dolomités du Paléocène, du Crétacé Supérieur et à un degré moindre du Jurassique (Figure I-21).

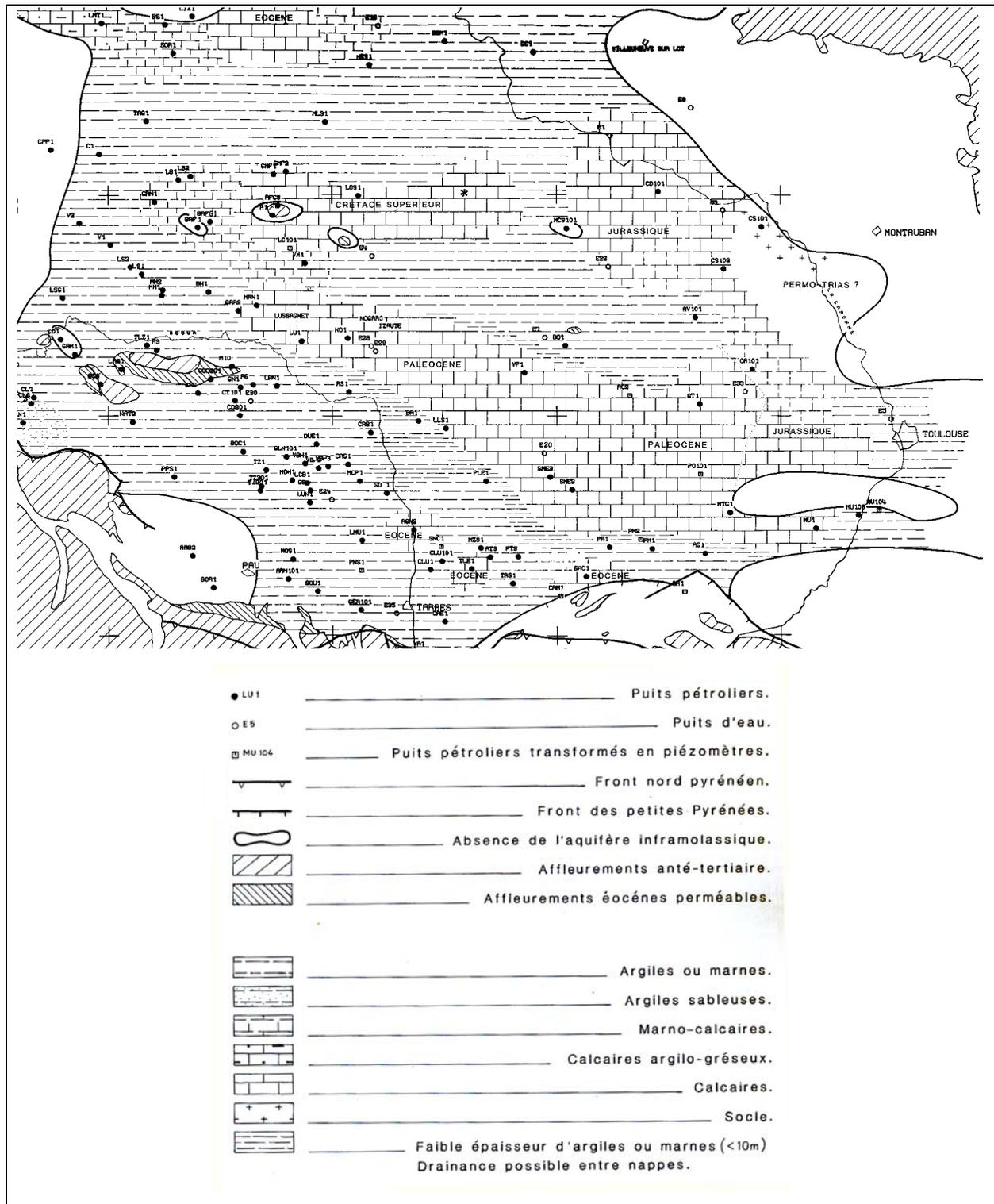


Figure I-21 : Ecorché montrant la relation directe possible entre la base de l'aquifère infra-molassique avec les formations sous-jacentes (BEICIP, 1984)

L'analyse globale des réservoirs met en évidence le contact des séries calcaires avec l'aquifère éocène. Des communications semblent ainsi envisageables avec :

- le Jurassique de la bordure Est du Bassin : l'aquifère infra-molassique repose directement sur l'auréole jurassique du "mole de Montauban" (BEICIP, 1984);
- le Crétacé supérieur dans le secteur de Roquefort : l'aquifère infra-molassique serait directement en contact avec les séries carbonatées.
- le Paléocène : l'aquifère est en contact plus ou moins régulier avec des séries perméables. Localement, des intercalations marneuses de 20 à 50 m d'épaisseur ont pu être observées.

Le drainage, potentiellement intense, réalisé par ces formations est le résultat de la conjonction de plusieurs phénomènes :

- L'existence d'une discordance des formations sur lesquelles sont venus s'épandre les matériaux détritiques issus de l'érosion des massifs environnants (VATAN, 1948) ;
- L'abondance des phénomènes de dissolution des formations carbonatées sous-jacentes à partir des eaux acides percolant à travers les Sables Sidérolithiques (SCHOELLER, 1941)
- La mise en place de phénomènes de dissolution-karstification favorisés par des dislocations provoquées par l'établissement de la flexure Celtaquitaine (P. POUCHAN, communication personnelle).

1.5.2.5 Le stockage de gaz naturel

Outre les forages d'eau, la nappe fait l'objet d'une utilisation particulière à savoir le stockage de gaz naturel au sein des structures anticlinales de Lussagnet et d'Izaute. L'activité annuelle de stockage et de déstockage se traduit par une onde périodique de pression/dépression qui affecte de manière plus ou moins sensible les ouvrages (ou captages d'eau) dans un rayon de 30 km autour des sites (Figure I-22). Il s'en suit un régime instationnaire des hauteurs piézométriques qui ne permet pas de garantir les valeurs prises en compte aux différents points de la zone d'influence.

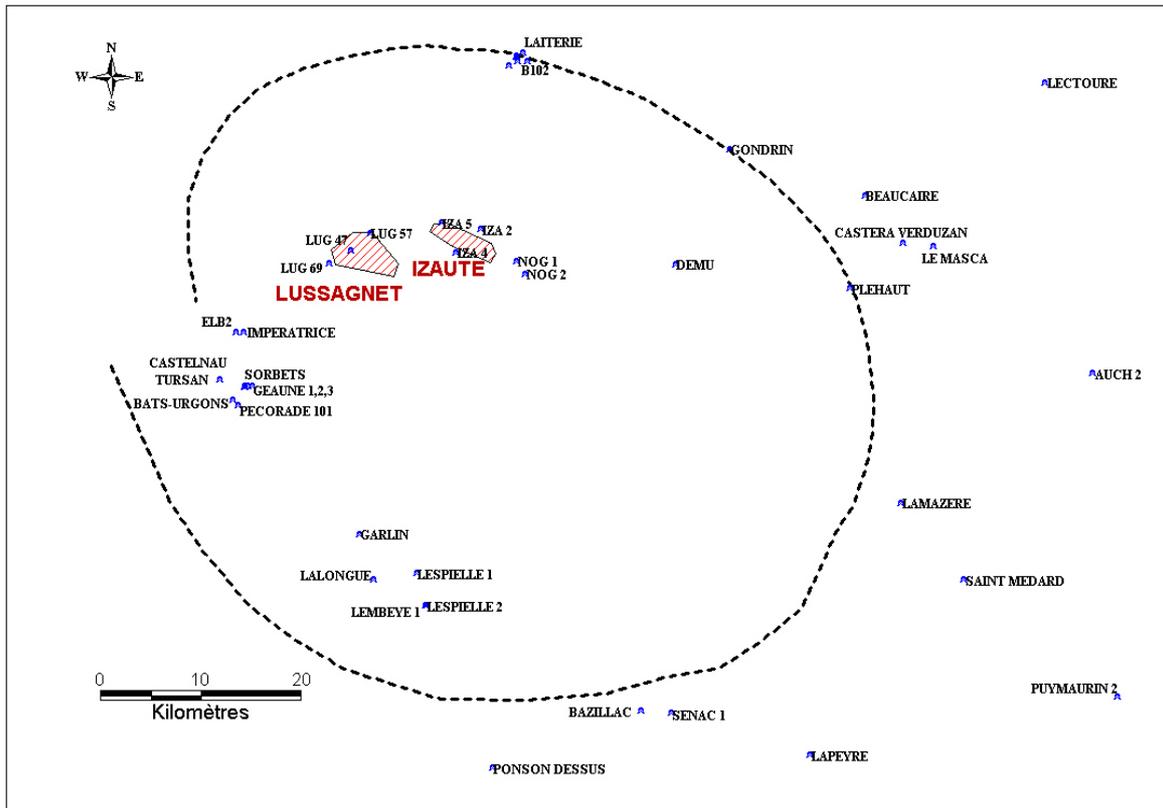


Figure I-22 : Rayon d'influence des stockages sur la piézométrie de la nappe des Sables Infra-Molassiques (d'après Total Fina Elf - Stockage Gaz France)

L'amplitude de ces variations est de l'ordre de 80 m à proximité des sites de stockage (environ 100 m à IZA 2, 50 m à LUG 9), avec un maximum en octobre et un minimum en avril.

I.5.3 La construction de modèles

I.5.3.1 Modèles multicouches

Dans les années 1970, afin de permettre une meilleure gestion des ressources en eau, la construction d'un modèle de simulation, impulsée par l'agence de l'eau Adour Garonne, a été envisagée et réalisée par l'Ecole des Mines de Paris (BESBES *et al.*, 1978).

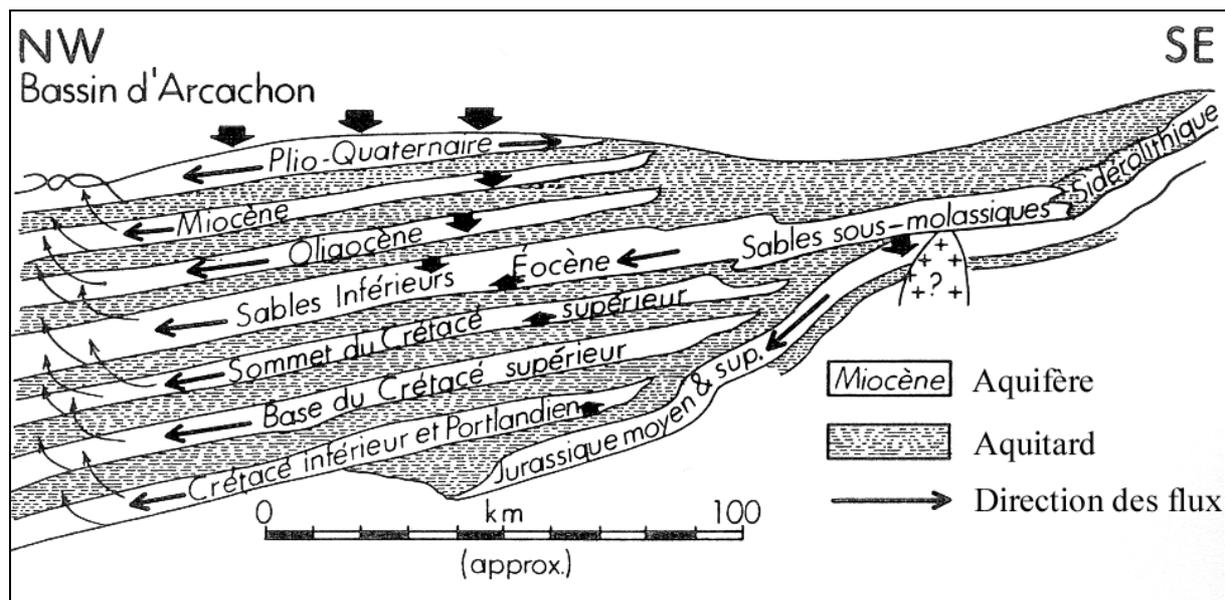


Figure I-23 : Schéma de la structure multicouche des aquifères profonds en Aquitaine (BESBES *et al.*, 1978)

Ce modèle sur le Bassin Aquitain permet d'établir le bilan des flux de chacun des aquifères, en prenant en compte les échanges de flux avec l'extérieur du bassin et les échanges entre les différentes couches par drainance (Figure I-23).

Les résultats ont montré notamment l'existence de flux importants entre les aquifères Oligocène et Miocène (2270 L.s^{-1}) mais aussi entre Eocène et Crétacé Supérieur (1540 L.s^{-1}).

Cette approche correspond à une vision exclusivement hydrodynamique des processus avec des paramètres de passage imposés par le calage.

1.5.3.2 Modèles conceptuels

Il existe toutefois une autre approche tridimensionnelle proposée par TOTH (1995, 1999) qui propose une réponse aux données de l'hydrogéologie isotopique et en particulier de l'activité en carbone-14 (âge des eaux) mesurée en différents points de la nappe.

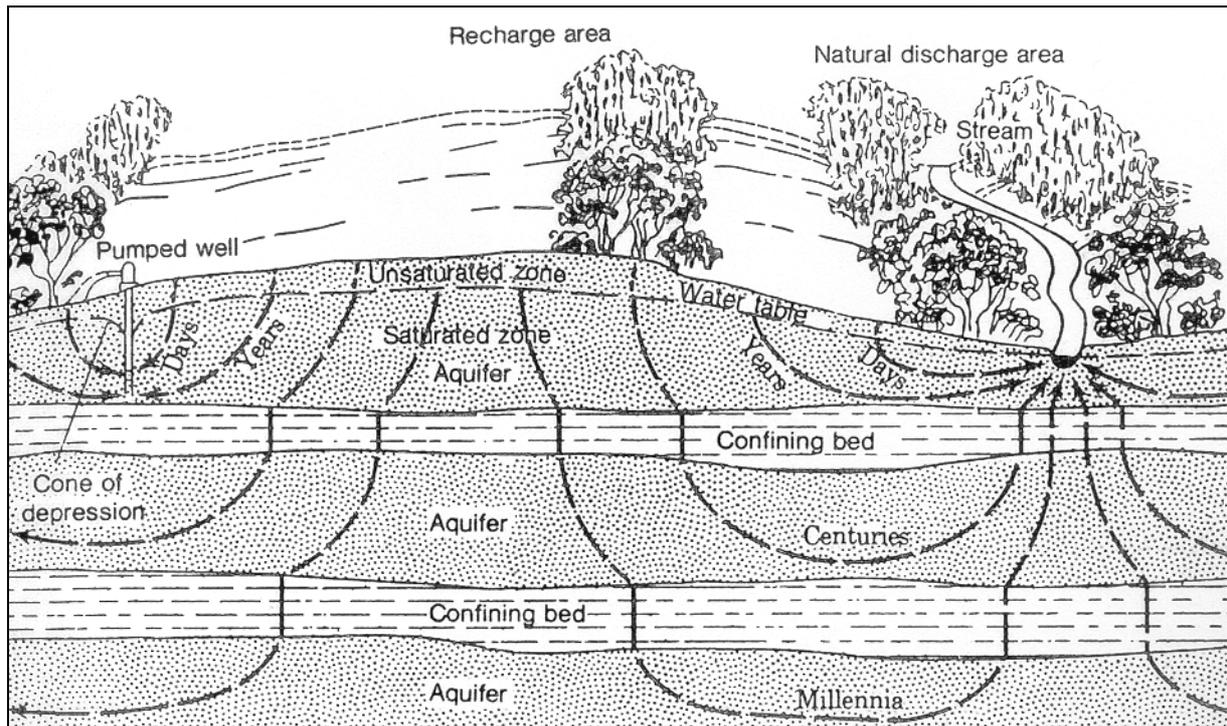


Figure I-24 : Ecoulements souterrains des eaux à différentes échelles de temps (TOTH, 1995)

Ce type de modèle (Figure I-24) est principalement utilisé dans l'interprétation géochimique car il permet d'expliquer non seulement l'origine de l'eau en différents points mais aussi le rôle des épontes dans les transports de matière et d'une manière générale, les influences sur les variations de composition chimique de l'eau de l'aquifère (BLAVOUX *et al.*, 1993).

L'étude de l'aquifère des Sables Infra-Molassiques sera abordé selon cette seconde vision. Nous verrons les limites d'un écoulement mono-dimensionnel ; les variations de composition chimique observées pour certains éléments seront alors liées aux échanges verticaux.

I.6 Du rôle des épontes

Le rôle des épontes est loin d'être négligeable dans le cas du fonctionnement hydraulique de la nappe mais aussi et surtout dans le cadre de l'acquisition de la composition chimique de l'eau

I.6.1 L'éponte du mur de l'aquifère

Nous avons pu observer que des communications directes d'horizons aquifères sous-jacents étaient possibles en particulier dans le secteur oriental de la nappe. Ceci est dû en grande partie aux discordances singulières du dépôt infra-molassique avec successivement des horizons paléocènes, crétacés et jurassiques déjà tectonisés lors des dépôts détritiques. Plus que d'un phénomène de drainance au sens strict du terme, il convient d'évoquer ici le terme de communication. Le déséquilibre éventuel de pression que peut induire l'exploitation de l'aquifère infra-molassique est susceptible d'engendrer des transferts de matière au droit des zones de contact évoquées ci-dessus.

I.6.2 L'éponte du toit de l'aquifère

Il s'agit ici de la molasse. Les faciès observés et décrits, ainsi que les valeurs de perméabilité, ne contribuent pas à assigner à cette éponte un rôle hydraulique important.

Les valeurs locales fournies par la Société Total Fina Elf correspondent à des mesures effectuées sur carottes dans la zone des stockages (Tableau I-1).

D'un autre point de vue, le BRGM (LACHASSAGNE *et al.*, 1998) propose des valeurs de perméabilité de 10^{-12} m.s⁻¹, issues du calage du modèle, pour l'éponte au toit de l'aquifère éocène. Bien que différentes de un à deux ordres de grandeur par rapport à celles mesurées par T.F.E., on notera que ces données restent cohérentes entre elles.

| IZA 12 | | LUG | |
|--------------------|---|--------------------|---|
| Profondeur (m/sol) | Perméabilité (10^{-14} m.s ⁻¹) | Profondeur (m/sol) | Perméabilité (10^{-14} m.s ⁻¹) |
| 468,3 | 6,0 | 579,5 | 0,94 |
| 472,9 | 4,2 | 585,65 | 0,82 |
| 476,1 | 5,1 | 594 | 37,5 |
| 478 | 4,5 | 596,2 | 33,3 |
| 484 | 1,6 | | |
| 496,3 | 11,1 | | |
| 498,7 | 3,5 | | |
| 501,8 | 9,8 | | |
| 512,8 | 3,3 | | |
| 513,8 | 7,8 | | |
| 540,8 | 10,3 | | |

**Tableau I-1 : Variation de la perméabilité verticale des molasses au droit des stockages
(Données Total Fina Elf – Stockages Gaz France)**

On regrettera l'absence de données dans le secteur Nord (Blagnac, Lectoure) où l'importance relative des processus convection-diffusion permettrait d'expliquer *les transferts de matière* aux échelles de temps géologiques selon les concepts liés à l'interprétation des données isotopiques et les concentrations élevées de certaines espèces.

Ces aspects sur les transferts de matière seront abordés par la suite. Nous montrerons notamment les limites de **la drainance**, liées en particulier aux valeurs de perméabilité et d'épaisseur des épontes et nous verrons dans quelles circonstances **la convection** peut, dans certains cas, être négligée devant les transferts de matière liés à la diffusion ionique.

CHAPITRE II

ANALYSES ET DONNEES POUR UNE PROPOSITION GEOCHIMIQUE GLOBALE

La présence de marqueurs spécifiques en solution doit permettre de témoigner d'un héritage géochimique acquis par les eaux au cours de leur écoulement souterrain. Ce chapitre est une présentation globale des données chimiques et isotopiques disponibles pour les eaux des Sables Infra-Molassiques avec pour objectif l'identification d'un ou plusieurs composés marqueurs.

Nous détaillerons les caractéristiques des eaux à partir de leur faciès géochimiques. Les variations spatiales de quelques éléments (majeurs, traces et isotopes) seront proposées à partir de différentes représentations cartographiques. Des zonalités liées aux particularités géochimiques des eaux seront mises en évidence, indépendamment des processus qui seront traités dans le chapitre III.

II.1 Réseau d'observation

Durant les 50 dernières années, de nombreux forages, notamment pétroliers, ont permis de mieux connaître la nappe. Ils recoupent la formation sableuse ou bien la captent. Dans un premier temps, un inventaire et une sélection des points d'observation ont été effectuées pour différencier :

- Les forages captant l'aquifère et accessibles au prélèvement ;
- Les forages captant l'aquifère mais inaccessibles. Ces points d'observation ont été retenus et les données recensées ont été utilisées et interprétées ;
- Les forages captant plusieurs aquifères ou ne présentant pas de garanties sur l'exactitude des valeurs.

II.1.1 Les points d'observation

L'eau de la nappe des Sables Infra-Molassiques, par sa qualité et par les réserves qu'elle représente, est utilisée par de nombreux secteurs d'activité. Principalement captée par des forages, cette ressource en eau souterraine a fourni, en 1998, près de 10,8 M de m³ (3,5.10⁶ m³ en Midi-Pyrénées et environ 7,5.10⁶ m³ en Aquitaine) (BENHAMMOUDA *et al.*, 1999). Ces eaux sont destinées à :

- L'eau potable (76 %) ;
- L'irrigation (3 %) ;
- Le thermalisme (8 %) ;
- La géothermie (7 %) ;
- L'industrie (6 %).

Les forages exploités sont situés, pour la plupart d'entre eux, sur la bordure ouest de l'aquifère (département du Gers, des Landes et des Pyrénées Atlantiques) mais aussi en Haute-Garonne (Blagnac) et dans le Tarn (Lalbarède) (Figure II-1). En raison de leur accessibilité et de leur exploitation régulière ou épisodique, ces forages ont pu être échantillonnés (Annexe 1).

L'évolution de la piézométrie dans les régions Aquitaine et Midi-Pyrénées est suivie grâce à deux réseaux de contrôle permanent (BRGM et Total Fina Elf-Stockage Gaz France). Cette surveillance, qui concerne les aquifères des Sables Infra-Molassiques et l'ensemble Yprésien inférieur, Dano-Paléocène et Crétacé, s'effectue selon des mesures périodiques sur deux types d'ouvrages :

- Les forages exploités (cités précédemment) ;
- Les piézomètres ou équivalents. Il s'agit le plus souvent de forages de reconnaissance pétrolière, transformés en piézomètres.

Pour ces derniers, non équipés, nous n'avons que peu d'informations sur la composition chimique des eaux. Le plus souvent, les analyses recensées datent du moment de la foration.

Enfin, certains captages présentent des incohérences ou ne sont pas représentatifs de l'aquifère des Sables Infra-Molassiques. Entre autres, nous excluons de notre étude des forages tels que :

- *Lacquy 101* : point d'observation ouvert sur les aquifères des Sables Infra-Molassiques et du Dano-Paléocène ;
- *Montauban (Usine Tempé-Lait)* : forage ayant atteint le toit des formations infra-molassiques ;
- *Graulhet (PPB)* : puits d'exploitation à usage industriel crépiné sur la toute hauteur du forage (non représentatif de l'aquifère) ;
- *Mascarens, Valdurenque* : forages situés à proximité immédiate des affleurements de la Montagne Noire et captant une nappe contiguë (Calcaires de Castres).

Ces forages n'ont pas été retenus pour la phase d'interprétation.

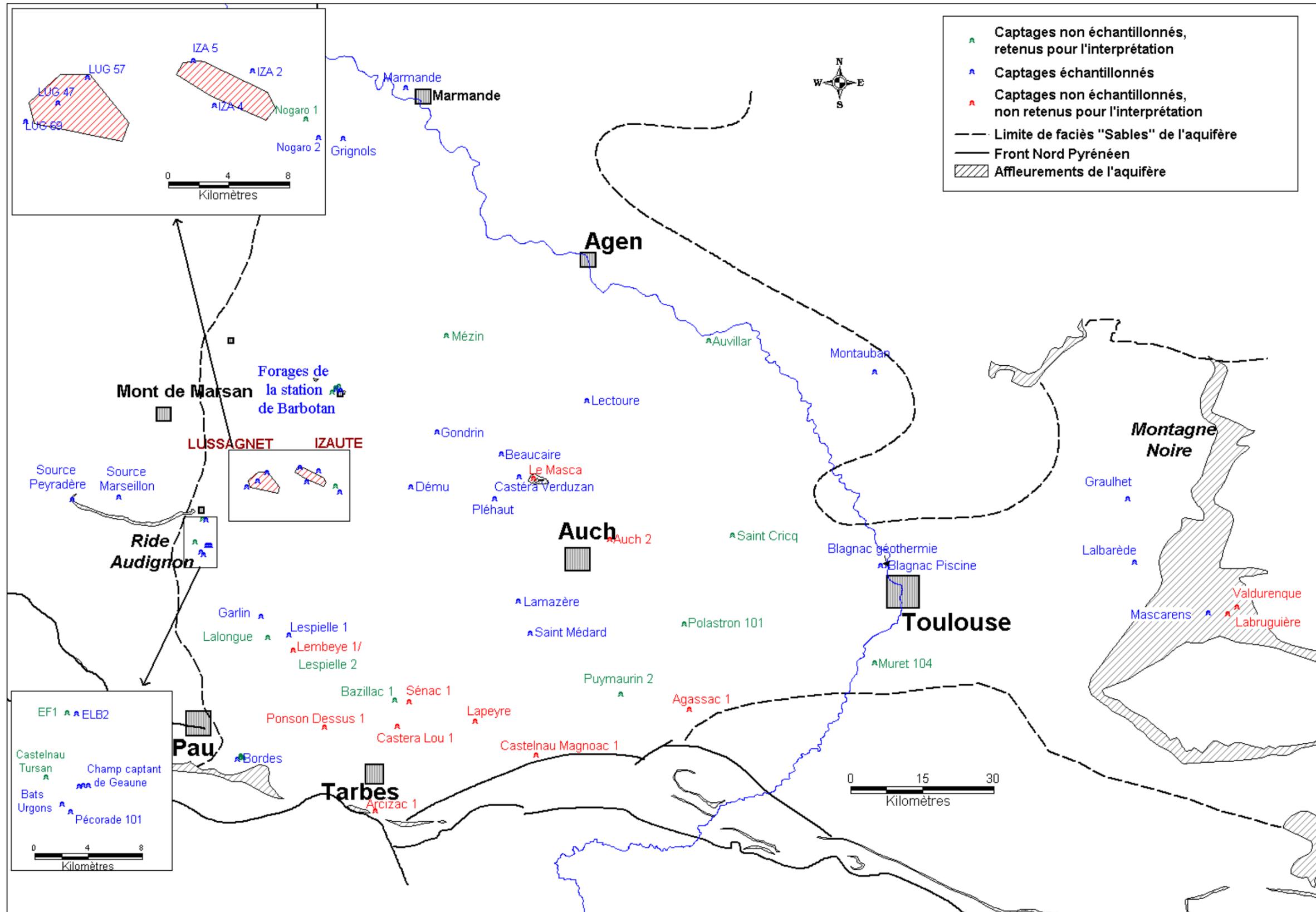


Figure II-1 : Positionnement des différents points d'observation de l'aquifère des Sables Infra-Molassiques

II.1.2 L'établissement d'une base de données

Afin de rendre les données accessibles, de manière aisée, une base de données structurée a été constituée. Elle s'efforce de regrouper l'ensemble des informations (géologie, hydrogéologie, chimie des eaux) à l'intérieur de tables, liées entre elles, et référencées à une table source, contenant la clé primaire qui n'est autre que le numéro de la Banque de Données du Sous-Sol (n° BSS), numéro choisi pour son unicité dans l'identification d'un captage.

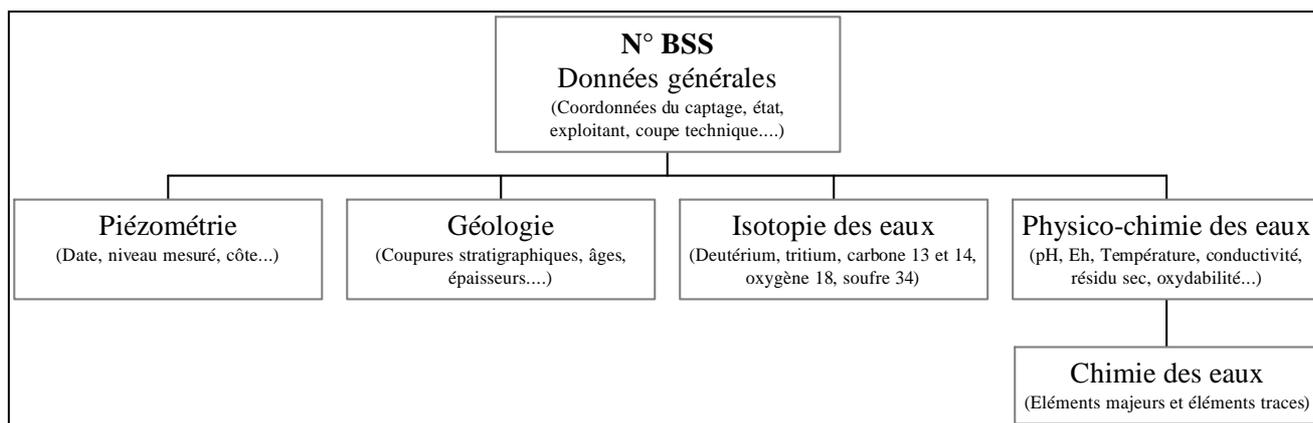


Figure II-2 : Arborescence de la base de données

L'accès aux données peut se faire par l'intermédiaire d'un Système d'Information Géographique (SIG).

II.2 Echantillonnage des eaux

Les eaux échantillonnées pendant deux années proviennent de différentes campagnes de prélèvements. Cet étalement dans le temps est dû à l'utilisation non régulière des différents captages (irrigation, géothermie...). Cependant, en raison du taux de renouvellement de la nappe, les écarts de temps ne semblent pas jouer pas un rôle prépondérant sur la composition chimique des eaux.

II.2.1 Les analyses sur place

Les eaux prélevées, en dehors de leur milieu initial, peuvent subir, au contact de l'atmosphère, des transformations irréversibles. Les paramètres physico-chimiques non conservés doivent impérativement être mesurés *in situ*, au moment même de l'échantillonnage (BACK, 1963 ; BARNES, 1963).

Les paramètres physico-chimiques ont ainsi été mesurés sur le site de prélèvement, à la température de l'émergence. Les mesures de pH et du potentiel d'oxydoréduction ont été effectuées à l'abri de l'air, dans une cellule à circulation d'eau permanente.

Les différentes électrodes utilisées ont été étalonnées au laboratoire et sur le terrain. Pour le dosage de l'alcalinité totale et des sulfures totaux, la cellule de mesure a été thermostatée à la température de l'eau à l'émergence.

L'alcalinité est titrée à l'acide chlorhydrique 0,1 mol.L⁻¹.

Pour le dosage des espèces du soufre, la méthode développée par Boulègue et Popoff a été utilisée (BOULEGUE & POPOFF, 1979 ; OHAYON-COURTES, 1992). Les espèces soufrées sont dosées en milieu fortement basique par une solution de HgCl₂. Le suivi potentiométrique, entre une électrode spécifique Ag/Ag₂S et une électrode de référence au chlorure d'argent, double jonction, permet la détermination d'un point d'équivalence correspondant à la somme H₂S + HS⁻.

Ce dosage permet d'obtenir des concentrations avec une précision de 5 à 6 %.

L'acidification, jusqu'à pH < 2, des prélèvements destinés à la détermination des concentrations en cations majeurs a été effectuée à l'acide nitrique. L'objectif est ainsi de prévenir toute précipitation ultérieure et de minimiser l'adsorption des cations sur les parois des flacons. Les volumes d'acide injectés correspondent à 0.5 % du volume de l'échantillon.

Les échantillons utilisés pour les analyses des éléments traces ont été filtrés à 0.45µm puis acidifiés selon la méthode précédemment citée.

Les prélèvements pour les analyses isotopiques ont été réalisés en fonction de la nature des éléments à doser :

- ²H, ¹⁸O : flacons en verre ;
- ³H, ¹³C, ¹⁴C : flacons en polyéthylène, double fermeture.
- ³⁴S(SO₄²⁻), ¹⁸O(SO₄²⁻), ³⁴S(H₂S) : récipients en polyéthylène

Les formes réduites du soufre ont été précipitées sous forme de sulfure de zinc par ajout d'acétate de zinc. Cette technique opératoire permet d'une part de bloquer toute ré-oxydation ultérieure des sulfures en sulfates et de faire au laboratoire, sur un même prélèvement, les analyses en soufre-34 des sulfures et des sulfates.

II.2.2 Les analyses et leur fiabilité

Afin d'estimer la fiabilité de nos mesures, différentes étapes de la procédure analytique ont été différenciées :

- *Contamination durant l'échantillonnage* : cette erreur est négligeable et ne sera pas prise en compte (Flacons échantillons neufs pour chaque prélèvement).

- *Erreurs de traitement* notamment lors des dilutions : les solutions présentant de fortes minéralisations ont été diluées à l'eau Ultra-Pure. Pour les analyses par chromatographie ionique, les dilutions ont été réalisées manuellement alors que pour les analyses par absorption atomique, les dilutions ont été faites automatiquement.
- *Erreurs de mesure* liées aux analyses chimiques : elles constituent la source majeure d'erreur.

L'ensemble des analyses d'éléments majeurs et d'éléments traces a été réalisé à l'Institut EGID (Annexes 2 et 3).

Les concentrations anioniques (Cl^- , SO_4^{2-} , F^- , Br^-) et **cationiques** (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) ont été mesurées par chromatographie ionique sur Dionex DX-120.

La reproductibilité analytique a été testée à partir d'un étalon-standard, analysé plusieurs fois en série. Les résultats obtenus ont montré une variance inférieure à 1 %.

La reproductibilité sur une série d'échantillons a aussi été testée à partir d'étalons-standards, analysés en routine tous les quinze échantillons (Tableau II-1).

| | Réplication | | | | | | | |
|--|--------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| [Cl⁻] (mg.L⁻¹) | 19.77 | 19.53 | 19.71 | 19.94 | 19.96 | 19.78 | 20.02 | 20.11 |
| [SO₄²⁻] (mg.L⁻¹) | 19.91 | 19.68 | 19.89 | 20.04 | 20.17 | 19.91 | 19.96 | 20.17 |

Tableau II-1: Variations de concentrations observées par rapport à un étalon-standard (20 mg.L⁻¹ en ions chlorure et sulfate) lors de l'analyse d'une série de 120 échantillons

On notera une bonne reproductibilité des analyses, pour un échantillon mais aussi pour une série.

En ce qui concerne la cohérence des valeurs obtenues, nous les avons comparées avec celles issues de deux laboratoires différents, à savoir :

- Le laboratoire de Contrôle et Environnement de TOTAL FINA ELF (TFE) à Lacq ;
- Les laboratoires départementaux des Pyrénées Atlantiques (EPLD LAGOR).

Une indication est donnée dans le Tableau II-2. On notera que les eaux ont été prélevées à la même date et dans les mêmes conditions.

| | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ | HCO ₃ ⁻ |
|-------------------|------------------|------------------|-----------------|----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| EPLD LAGOR | 45.5 | 7.6 | 10.0 | 6.4 | 5.9 | 20.2 | 178 |
| TFE | 47.2 | 8.6 | 10.9 | 6.0 | 6.1 | 20.2 | 177 |
| EGID | 43.7 | 7.2 | 9.0 | 6.0 | 6.4 | 18.5 | 168 |

**Tableau II-2 : Comparaison des résultats d'analyses d'éléments majeurs (en mg.L⁻¹)
(eaux du forage de LUG 57, échantillonné le 10 octobre 2001)**

On notera la bonne correspondance entre ces différentes analyses. Les écarts les plus importants concernent les ions hydrogénocarbonates. Il faut cependant signaler que dans notre cas, le dosage est réalisé *in-situ*.

Enfin il est à signaler que pour l'ensemble des eaux échantillonnées, les erreurs sur les balances ioniques sont toutes inférieures à 5 %.

Les éléments traces (Al, Mn, Fe, Ba, Sr, Rb, Se) ont été dosés au four à absorption atomique. Les analyses ont toujours été réalisées en mode mono-élément, l'analyse multi-élémentaire ne nous ayant pas paru compatible avec une bonne précision des résultats (notamment pour les alcalins et les alcalino-terreux).

Les analyses concernant un élément ont été réalisées au cours d'une même série, avec des paramètres de réglage constants, afin de diminuer l'erreur de mesure.

Par souci de reproductibilité, chaque eau a été analysée trois fois, et toute analyse présentant plus de 5 % d'erreur sur les trois essais a été systématiquement refaite. La reproductibilité a aussi été testée à partir d'un étalon-standard, analysé tous les 10 échantillons.

En ce qui concerne la cohérence des résultats, les concentrations de certains éléments ont été comparées à celles obtenues aux laboratoires TFE et EPLD Lagor (Tableau II-3).

| | Silice (mg.L ⁻¹ de SiO ₂) | Aluminium (µg.L ⁻¹) | Baryum (µg.L ⁻¹) | Fer total (µg.L ⁻¹) | Manganèse (µg.L ⁻¹) | Arsenic (µg.L ⁻¹) | Sélénium (µg.L ⁻¹) |
|-------------------|---|------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| EPLD LAGOR | 18.8 | < LQ | 174 | 881 | 16 | < LQ | < LQ |
| TFE | - | < LQ | 175 | 882 | 20 | < LQ | < LQ |
| EGID | 18.6 | 5 | 180 | 884 | 12 | < LQ | < LQ |

**Tableau II-3 : Comparaison des résultats d'analyses d'éléments traces (eaux du forage
de LUG 57, échantillonné le 10 octobre 2001)**

Enfin, les analyses de quelques éléments ont pu être comparées à des analyses réalisées par spectrométrie de masse (ICP-MS), au Laboratoire d'Hydrologie-Environnement de l'Université de Bordeaux 2 (Tableau II-4).

| | Aluminium ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | Baryum ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | Brome ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | Lithium ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | Manganèse ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | Rubidium ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) |
|----------------------------|---|--|---|---|---|--|
| Absorption atomique | 5 | 180 | 18.8 | 2 | 12 | 18.1 |
| ICP-MS | 1 | 240 | 17 | 3 | 12 | 19 |

Tableau II-4 : Comparaison des résultats d'analyses d'éléments traces par deux techniques différentes (eaux du forage de LUG 57, échantillonné le 10 octobre 2001)

On note donc la bonne corrélation des différentes valeurs entre elles.

Les analyses isotopiques ont été réalisées au cours de deux campagnes de prélèvement :

- En 1989-1992, dans le cadre d'une première étude isotopique des eaux du Bassin Aquitain (BLAVOUX *et al.*, 1993). Les analyses ont été réalisées au Centre de Recherche Géodynamique – Université Pierre et Marie Curie- de Thonon-les-Bains.
- En 2000-2001, dans le cadre de ce travail. Les analyses ont été effectuées par le laboratoire des Isotopes de l'Environnement de Waterloo, au Canada.

La précision des mesures pour les deux laboratoires est donnée dans le Tableau II-5.

| Espèce analysée | Précision |
|----------------------------------|------------------|
| Deutérium | 3 ‰ |
| Oxygène-18 (eau) | 0.2 ‰ |
| Tritium | 0.8 U.T. |
| Carbone-13 | 0.2 ‰ |
| Carbone-14 | 0.3 pcm |
| Soufre-34 (sulfates et sulfures) | 0.2 ‰ |
| Oxygène-18 (sulfates) | 0.5 ‰ |

Tableau II-5 : Précision des mesures isotopiques

II.3 Etude des paramètres physico-chimiques

II.3.1 La température

La mesure de la température des eaux de la nappe des Sables Infra-Molassiques en sortie de pompe varie de 13,4 °C près des affleurements, à Bordes, jusqu'à 57,1 °C, à Blagnac, avec une moyenne proche de 30,4 °C. Cette valeur correspond à l'enfouissement de l'aquifère, ce dernier étant surmonté par plusieurs centaines de mètres de terrains de couverture. Les valeurs les plus fortes ont été enregistrées pour des eaux provenant de fosses (Blagnac : 1400 m et T = 57,1 °C ; Lamazère : 1700 m et T = 56°C) .

Le gradient géothermique moyen, calculé pour l'ensemble du Bassin, est de 3,2 °C/hm. Néanmoins, une différence de gradient apparaît entre le Nord et le Sud du Bassin. Ainsi, au Nord, les gradients sont de l'ordre de 2,5 à 3 °C/hm alors qu'ils sont majoritairement compris entre 3 et 5,5 °C/hm dans le Sud.

II.3.2 La conductivité

La conductivité des eaux est donnée à 25°C. Liée à la minéralisation des eaux, elle présente d'importantes variations, évoluant de 261 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à Lespelle pour atteindre 3010 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à Lectoure. La diversité des valeurs permet de considérer deux zones :

- Au Nord, les valeurs s'étalent sur une large plage, allant de 857 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à Lalbarède, près de la Montagne Noire, à plus de 1500 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ dans la partie Est (Grignols). Ces valeurs sont à relier aux fortes concentrations en sulfates dissous.
- Au Sud, les valeurs mesurées sont plus homogènes et sont comprises entre 261 et 494 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

II.3.3 Le pH

Le pH varie de 7,07 à 8,42, la moyenne étant de $7,5 \pm 0,3$. On note une évolution des valeurs, du Sud vers le Nord et de l'Est vers l'Ouest. Les eaux présentant des faciès de type bicarbonaté calcique ont des pH légèrement inférieurs à la valeur de la moyenne, les valeurs de pH supérieures à la moyenne correspondant à des eaux de type sulfaté sodique ou bicarbonaté sodique.

II.3.4 Le potentiel redox

Le potentiel d'oxydo-réduction des eaux (Eh) diminue des affleurements sud pyrénéens vers le Nord de la zone d'étude. La zone la plus réduite, située dans la partie Ouest de

l'aquifère, présente les valeurs comprises entre 0 et - 80 mV. Des espèces réduites sont responsables de ces valeurs ; c'est notamment dans cette zone que les concentrations en hydrogène sulfuré sont les plus fortes.

Cependant, la mesure du Eh dans une eau naturelle reste délicat car :

- certains partenaires de l'oxydoréduction sont particulièrement inertes quant aux échanges d'électrons avec l'électrode. C'est le cas notamment du couple sulfate/sulfure. En revanche, la mesure sera bien meilleure pour les couples du fer, plus réactifs avec l'électrode.
- les électrodes peuvent être contaminées par adsorption de composés à la surface (H₂S ou autre).

II.4 Présentation des analyses chimiques

II.4.1 Caractéristiques chimiques des eaux : les diagrammes de Piper

Les eaux issues de la nappe des Sables Sous-Molassiques présentent majoritairement un faciès bicarbonaté calcique, faciès banal pour des eaux issues d'aquifères profonds. Les eaux bicarbonatées sodiques restent exceptionnelles.

On notera cependant avec intérêt l'existence de faciès bicarbonatés sodiques voire sulfatés sodiques pour un nombre non négligeable d'eaux (Figures II.3 et II.4).

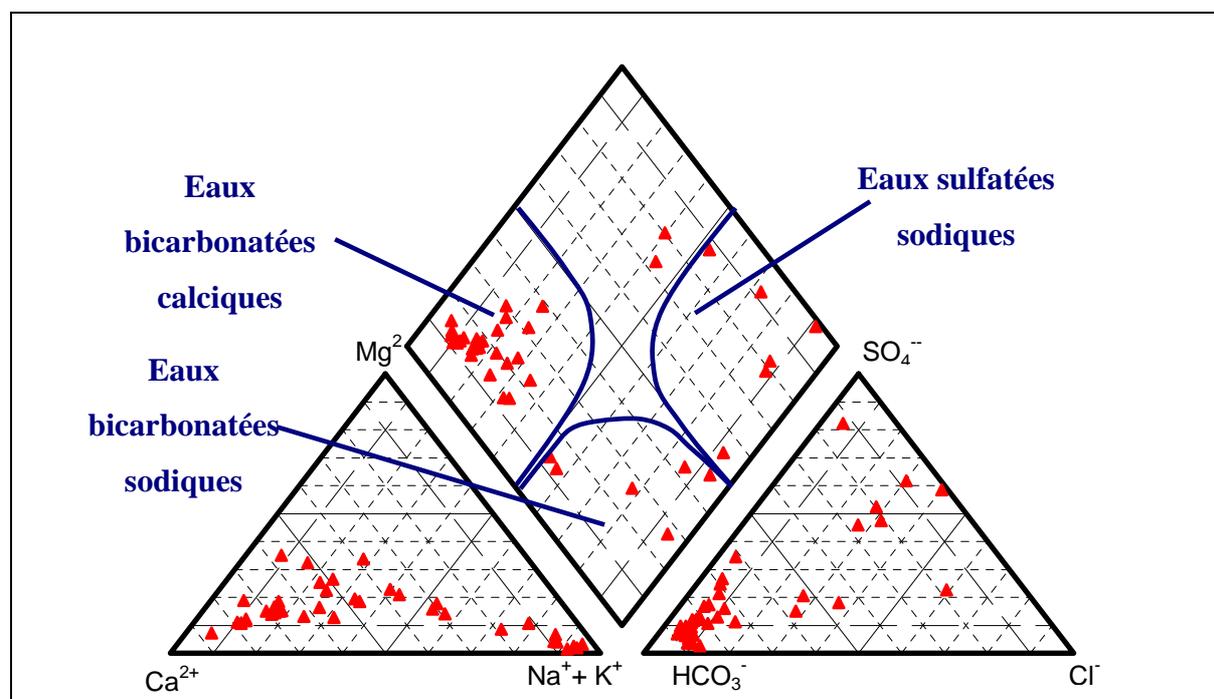


Figure II-3 : Faciès géochimiques des eaux des Sables Infra-Molassiques

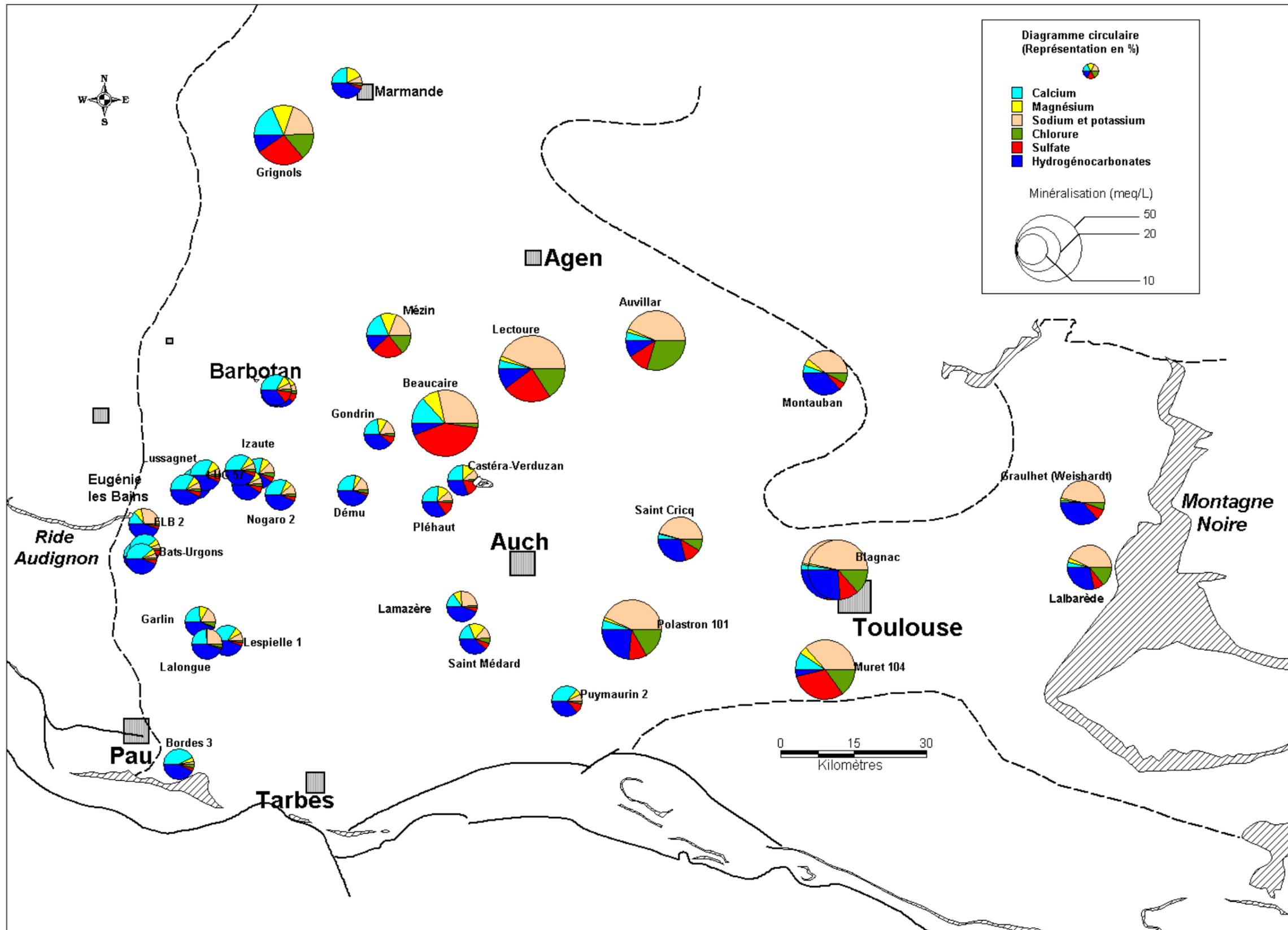


Figure II-4 : Répartition géographique des différents faciès des eaux de l'aquifère des Sables Infra-Molassiques

II.4.2 Diagrammes semi-logarithmiques de Schoeller

Dans une première approche, nous avons tenté de faire un classement de l'ensemble des eaux profondes selon l'approche proposée par SCHOELLER (1956).

On observera qu'une majorité d'eaux possède une minéralisation totale (résidu sec) inférieure à 1 g.L^{-1} . Il s'agit d'eaux douces ce qui est surprenant compte tenu des profondeurs de gisement et des temps de résidence.

La représentation sous forme de graphique semi-logarithmique confirme de manière nette **3 faciès géochimiques principaux**, à savoir :

- *Un faciès bicarbonaté calcique* (Figure II-5.a) : la séquence observée ici est $\text{Ca} > \text{Na} + \text{K} > \text{Mg}$; $\text{HCO}_3 > \text{SO}_4 > \text{Cl}$; c'est le faciès le plus fréquent pour les eaux issues des Sables Infra-Molassiques.

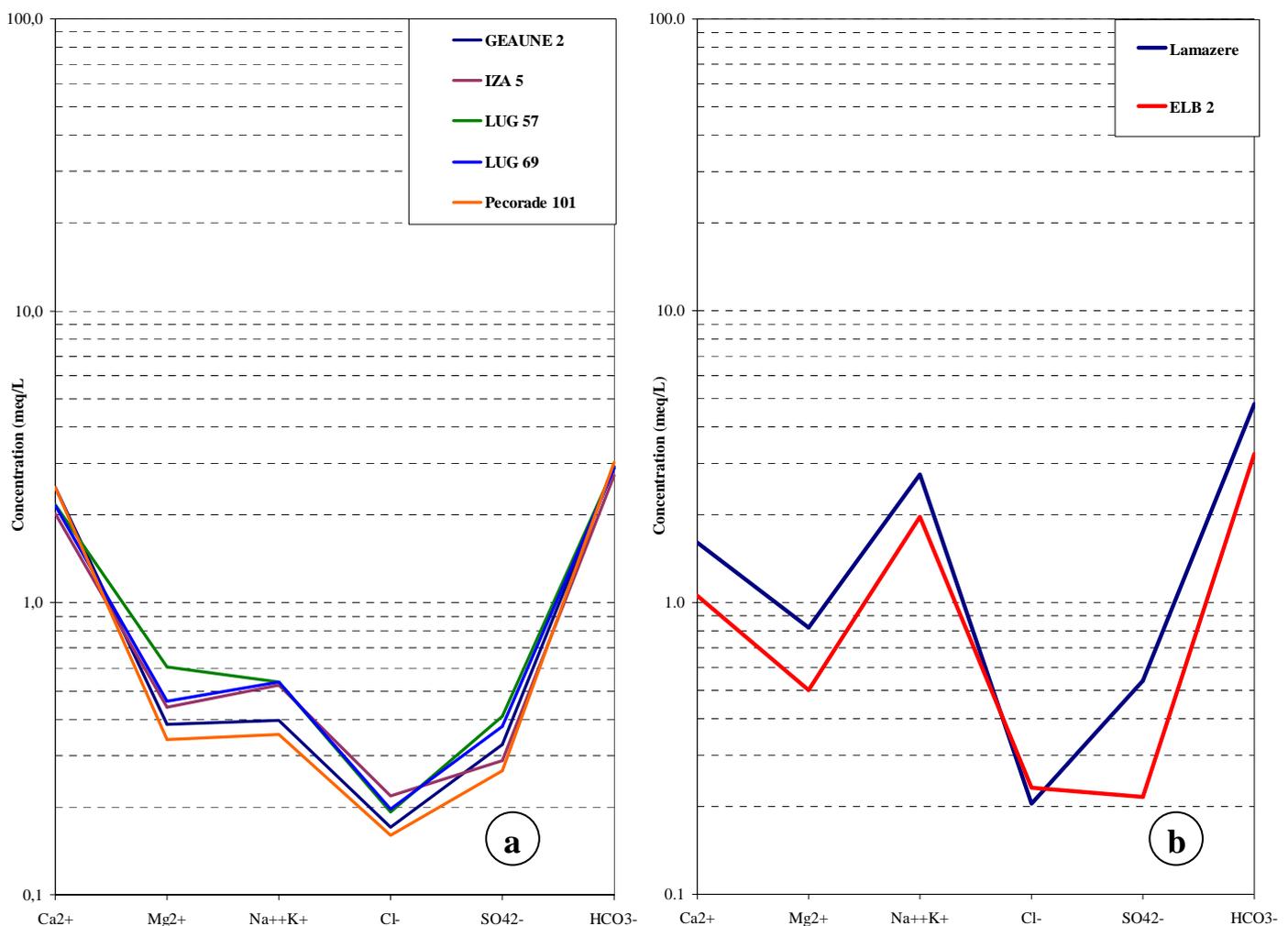


Figure II-5: Faciès bicarbonaté calcique (a) ou bicarbonaté sodique peu minéralisé (b) des eaux des Sables Infra-Molassiques

- *Un faciès bicarbonaté sodique* peu minéralisé (type ELB2 : Figure II-5.b) et moyennement minéralisé (type Blagnac : Figure II-6.a). La séquence est **Na+K>Ca>Mg** ; **HCO₃>SO₄>Cl** ou **HCO₃>Cl>SO₄**.
- *Un faciès sulfaté sodique* (type Lectoure : Figure II-6.b) de séquence **Na+K>Ca>Mg** ; **SO₄>Cl>HCO₃**.

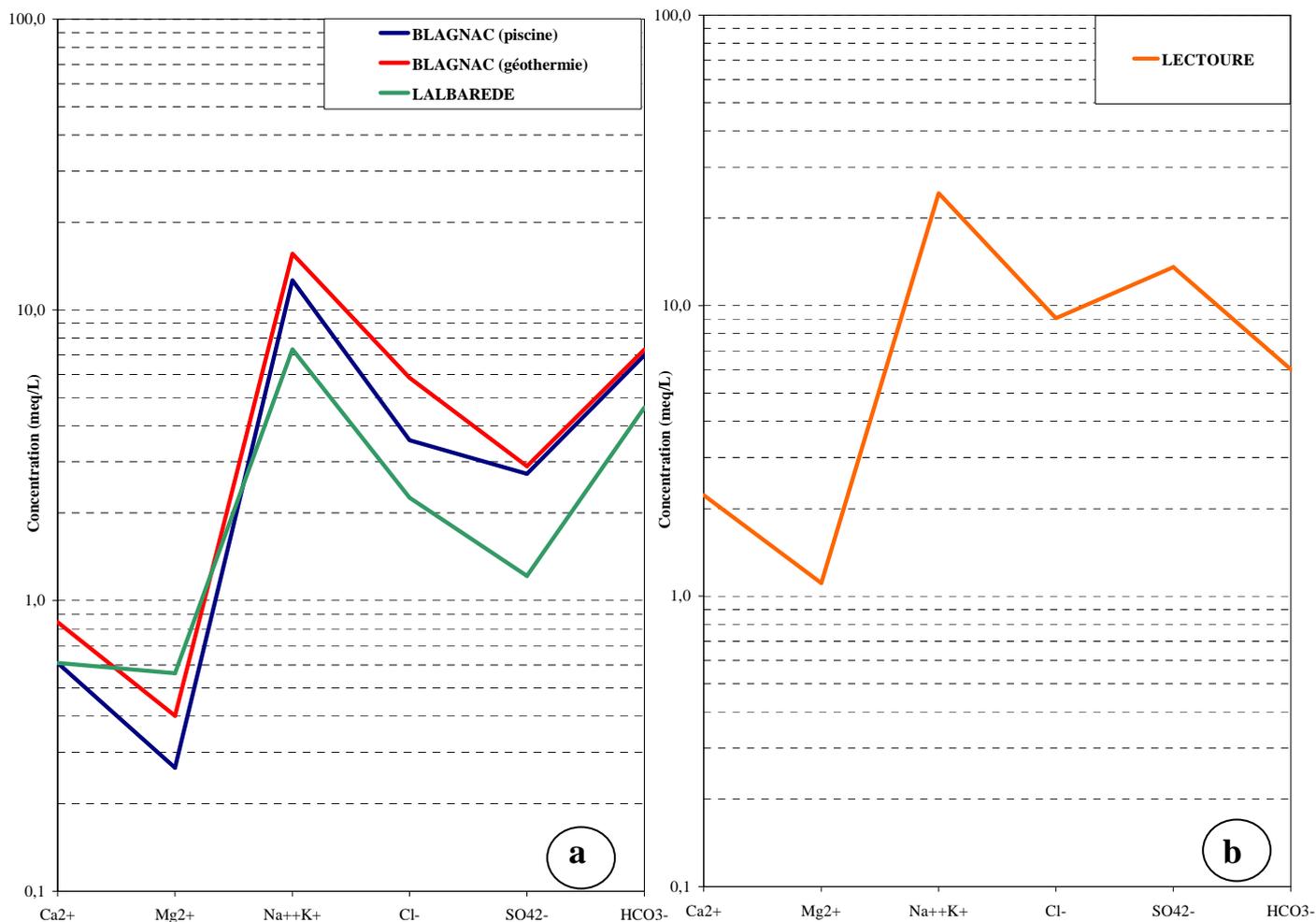


Figure II-6 : Faciès bicarbonaté sodique moyennement minéralisé (a) et sulfaté sodique (b) des eaux des Sables Infra-Molassiques

II.4.3 Essai d'une étude statistique

II.4.3.1 Histogrammes

L'ensemble des eaux échantillonnées provenant de l'aquifère des Sables Infra-Molassiques (au nombre de 31) ont donné lieu à une étude statistique (Figure II-7).

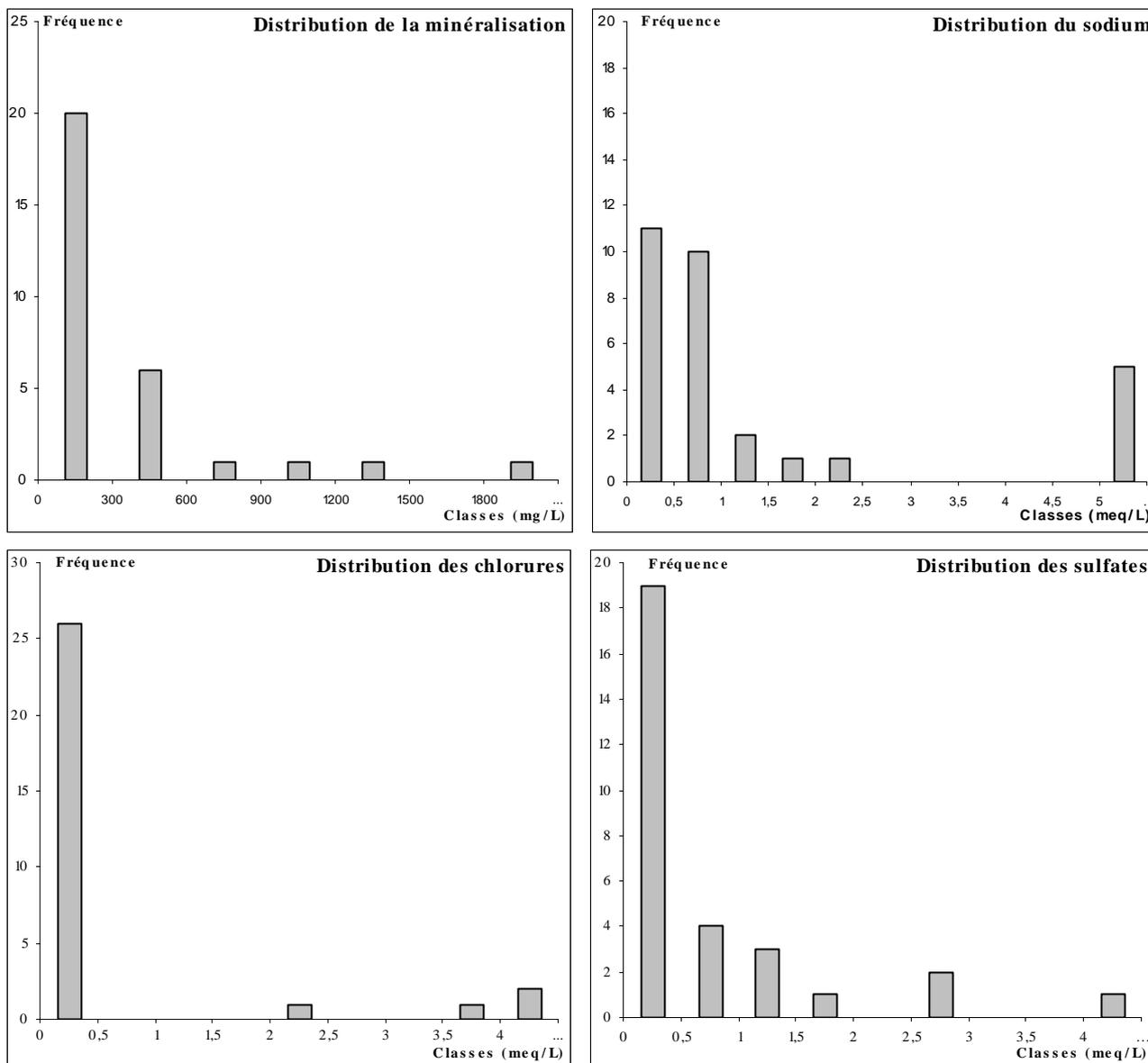


Figure II-7 : Distribution de quelques éléments ou espèces en solution

Près de 70 % des eaux échantillonnées ont une minéralisation inférieure à 1 g.L^{-1} . Elles montrent également pour la plupart des concentrations en sulfates et chlorures inférieures à $0,5 \text{ meq.L}^{-1}$.

Pour les eaux les plus minéralisées, ce sont des éléments comme les sulfates, les chlorures ou le sodium qui en sont responsables. Ces eaux proviennent du secteur Nord de la zone d'étude (Blagnac, Lectoure, Grignols).

Cette différenciation de ces deux classes d'eaux est importante car l'analyse en composante principale qui suit portera seulement sur une *population normale*, constituée des seules eaux faiblement minéralisées.

II.4.3.2 Analyse en composantes principales

Afin de définir les relations qui lient les différents paramètres entre eux d'une part, et d'identifier des groupes d'eaux présentant les mêmes caractéristiques, nous avons réalisé une Analyse en Composante Principale (ACP) pour **l'ensemble des eaux faiblement minéralisées**. Nous avons utilisé comme variables les mesures physiques (température, conductivité, pH, Eh), les éléments chimiques majeurs (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) et les éléments traces (Si^{2+} , Br^- , F^- , Sr^{2+} , Rb^{2+} , Ba^{2+}).

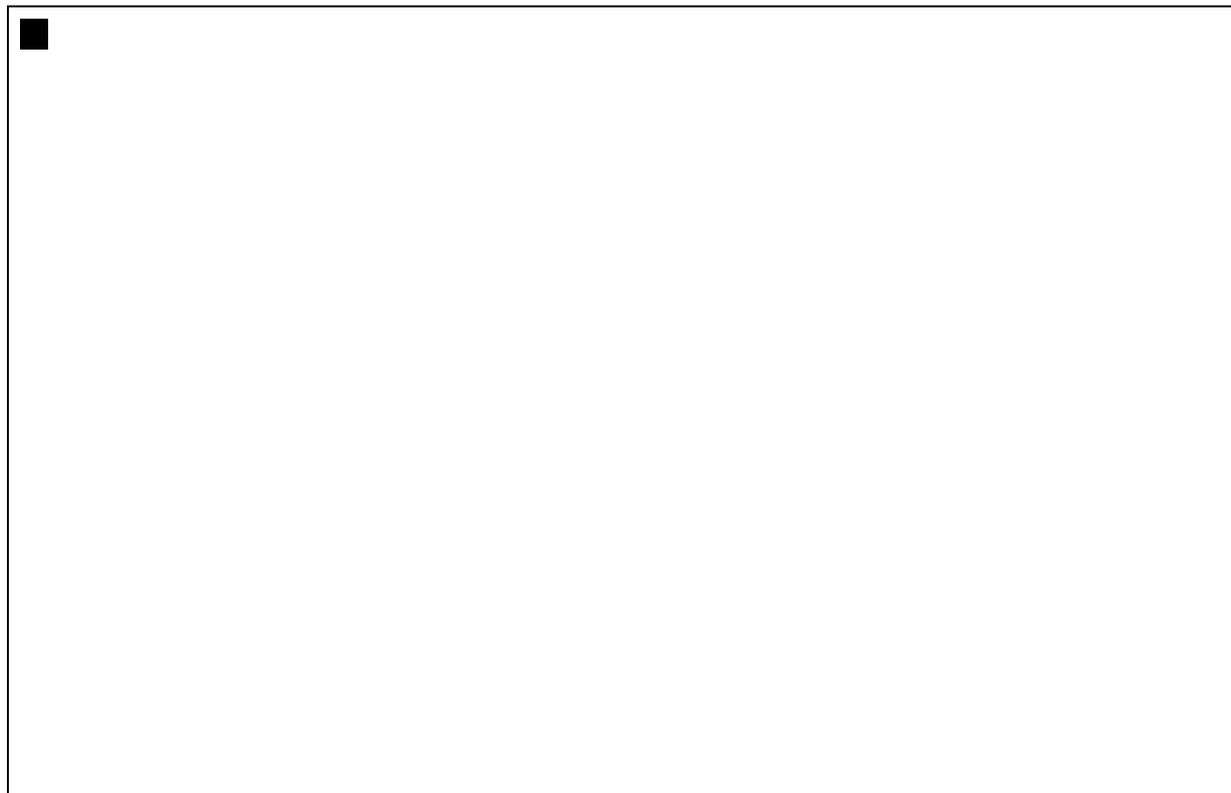


Figure II-8 : Espace des variables

Les deux premiers axes présentent 56,66 % de la variance, mais restent significatifs, étant donné le nombre élevé de variables utilisées (17 variables).

L'axe d'inertie, F1, dans l'espace des variables, qui représente 35,35 % de la variance, exprime la minéralisation des eaux. Il est défini négativement par le pH et positivement par la conductivité, les teneurs en alcalins (Na, K, Li), en halogénures (Cl, Br) et en sulfates (Figure II-8).

L'axe d'inertie F2, qui représente 21,31 % de la variance, est défini négativement par les éléments alcalino-terreux (Ca, Mg, Sr) et le potentiel redox et positivement par la

température et la silice. La relation silice-température est normale étant donnée la profondeur de l'aquifère et la correspondance entre solubilité de la silice et température.

Les éléments chimiques définissant l'axe F1 ont permis la répartition des échantillons dans l'espace des individus en 2 groupes principaux (Figure II-9) :

- Des eaux dont les compositions chimiques sont très proches les unes des autres (Geaune, Lussagnet, Izaute ou Barbotan). Quelques points s'écartent légèrement du groupe mais ces variations sont dues à des températures plus élevées, en relation avec la profondeur de l'aquifère (Dému, Nogaro 2).
- Des eaux plus singulières, à faible minéralisation et présentant des faciès bicarbonaté calcique (Lespielle) à bicarbonaté sodique (ELB2). Il s'agit de points situés à proximité de structures géologiques :
 - *Bordes* : zone d'affleurements de la nappe des Sables Infra-Molassiques
 - *ELB2* : structure d'Audignon
 - *Castéra-Verduzan* : ride de Créon-Barbotan
 - *Garlin – Lespielle* : structure diapirique de Garlin
 - *Saint Médard-Lamazère* : structure de Saint Médard.

A l'exception de Bordes, on peut se poser la question de savoir s'il existe une relation entre la composition chimique des eaux et leur proximité aux structures.

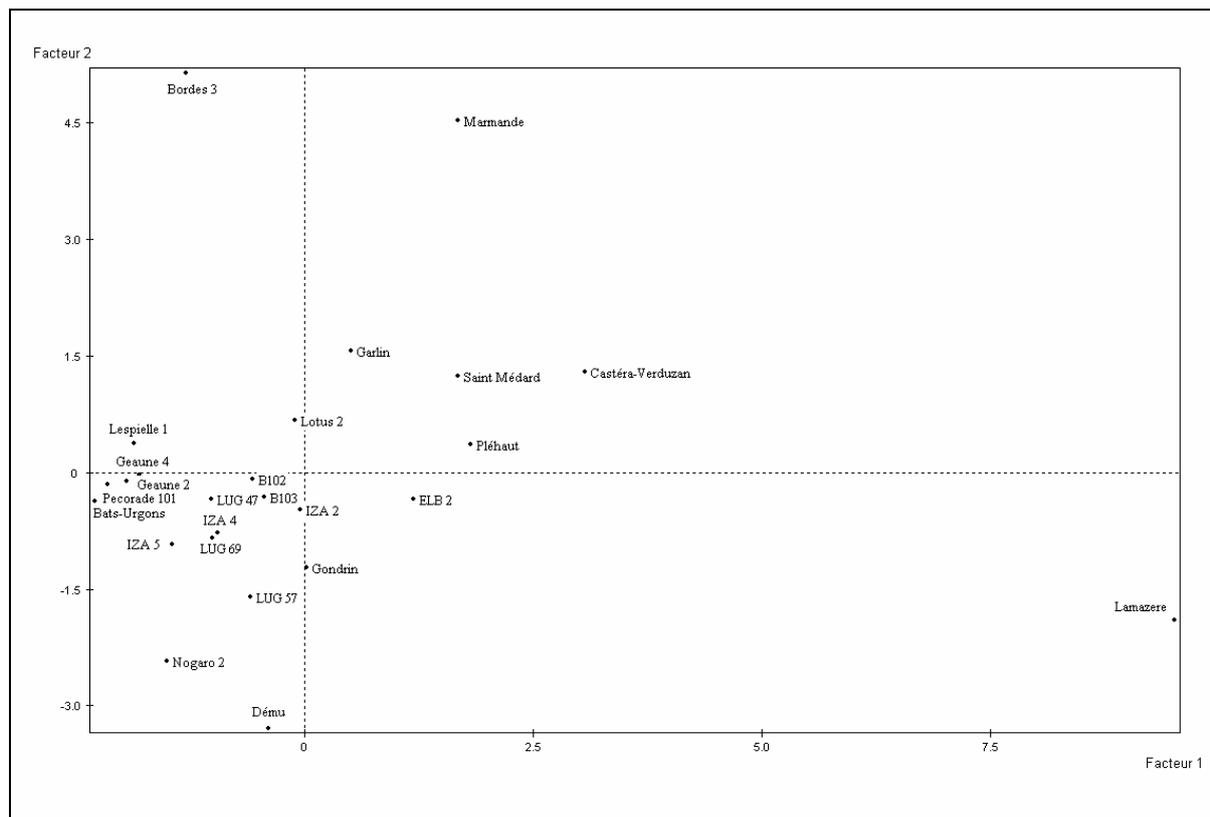


Figure II-9 : Espace des individus

Cette première approche confirme les phénomènes mis en évidence lors de l'étude préliminaire des eaux, à savoir l'existence de deux zones principales liées à leur minéralisation, en accord avec la figure II.4. On notera aussi l'influence des structures géologiques sur les faciès et les compositions chimiques des eaux.

II.4.4 Apports de l'hydrogéologie isotopique

II.4.4.1 Deutérium et oxygène 18

L'oxygène-18 représente l'isotope stable, lourd et rare de l'oxygène (BABICK & OLIVE, 1997 ; BLAVOUX & LETOLLE, 1995). La molécule d'eau ($H_2^{16}O$) est plus "légère" que la molécule d'eau rare ($H_2^{18}O$) ce qui la rend plus mobile lors de processus tels que l'évaporation ou la diffusion. Ces processus sont thermodépendants : une conséquence en est le marquage en isotopes stables des précipitations en fonction de l'altitude. Si, régionalement, les gradients isotopiques, c'est à dire la baisse des teneurs $\delta^{18}O$ des pluies en fonction de l'altitude, sont connus, on peut estimer une altitude moyenne de l'aire d'alimentation d'un aquifère d'après la composition en oxygène-18 ou en deutérium des eaux qui y percolent.

Les gradients de $\delta^{18}\text{O}$ par 100 m d'élévation sont généralement proches de 0,22 ‰. Mais leur variabilité, de 0,15 à 0,30 ‰, nécessite d'établir au cas par cas la droite de variation locale pour espérer obtenir une bonne estimation de l'altitude moyenne de la zone d'alimentation.

La localisation de la zone d'alimentation doit cependant être abordée avec prudence dans le cas des eaux anciennes. Il est possible que les eaux infiltrées lors d'un pluvial plus froid que l'actuel enregistrent un appauvrissement de leurs teneurs en isotopes lourds dû à la baisse générale des températures (effet paléoclimatique qui se surajoute au seul effet de l'altitude).

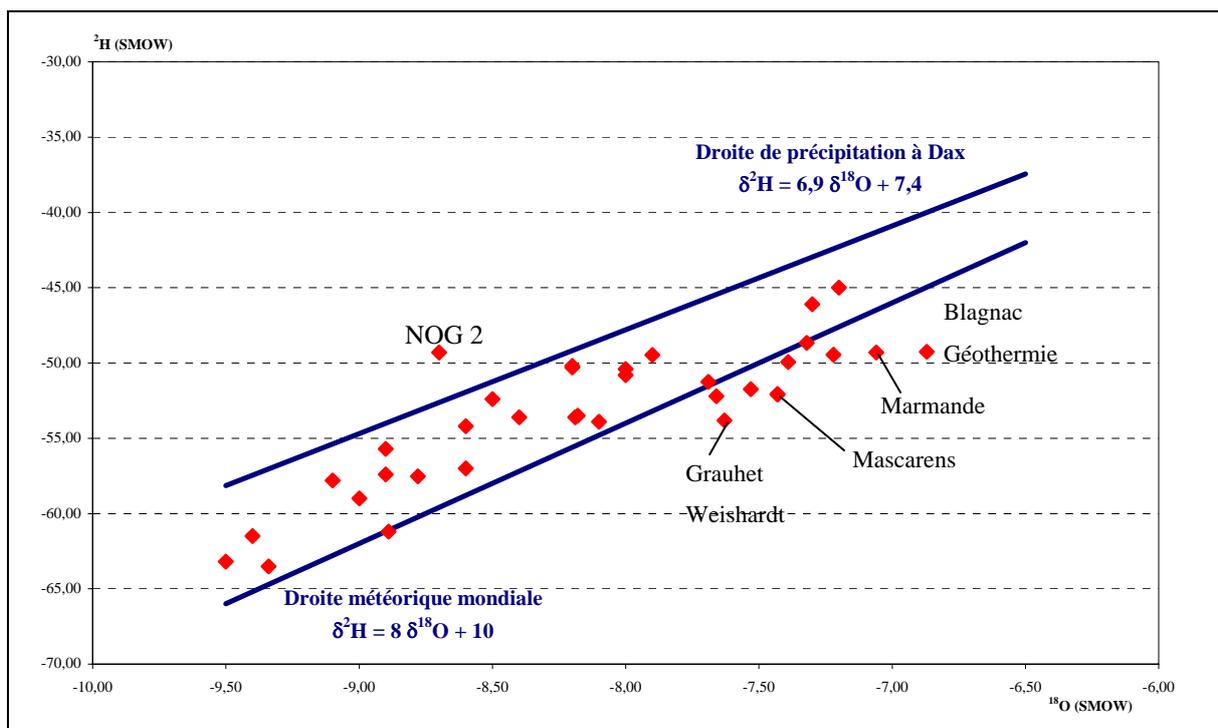


Figure II-10 : Variation de $\delta^2\text{H}$ en fonction de $\delta^{18}\text{O}$ pour les eaux de la nappe des Sables Infra-Molassiques

Les résultats, exprimés à la Figure II-10, sont comparés à la droite météorique mondiale (représentative des précipitations du globe) et à la droite des précipitations à Dax. Cette droite résulte d'une série de 10 mesures effectuées sur les précipitations de la ville de Dax (CHERY *et al.*, 1999).

On constate que les points représentatifs **des eaux de la nappe des Sables Sous-Molassiques sont situés entre les deux droites ce qui montrerait qu'il s'agit d'eaux**

météoriques dont la composition isotopique n'a pas été modifiée, par des processus d'échange, lors de la circulation en profondeur.

Certaines eaux présentent cependant des valeurs enrichies en ^{18}O . C'est le cas des eaux de Blagnac, Saint Médard, Grignols. Cet enrichissement est peut être dû à une phase d'évaporation des eaux lors de leur infiltration ou bien à des mélanges avec des eaux plus profondes présentant des $\delta^{18}\text{O}$ enrichis.

II.4.4.2 Tritium

Le tritium est un isotope permettant de différencier les eaux souterraines qui résultent de précipitations, sans tritium thermonucléaire, d'avant 1952 et dont la teneur est inférieure à 0,5 UT, de celles résultant de précipitations formées dans une atmosphère contenant du tritium nucléaire et présentant des teneurs supérieures à 0,5 UT.

Les valeurs de tritium mesurées dans les eaux des Sables Infra-Molassiques sont toutes inférieures aux limites de détection ce qui confirme bien l'origine ancienne des eaux et l'absence de toute pollution actuelle.

On retrouve toutefois des valeurs significatives de tritium à proximité immédiate des zones d'affleurements de l'aquifère (Bordes) ce qui indique un renouvellement important et confirme bien le rôle de recharge de cette zone.

Des traces ont aussi été décelées dans les eaux provenant de captages situés à proximité ou sur des structures (Dôme de Garlin, Synclinal de Saint Médard, Structure de Roquefort Créon). Ces valeurs pourraient indiquer des infiltrations d'eaux de surface par des biais naturels. Cependant, la défaillance d'étanchéité des puits est une hypothèse qui ne doit pas être écartée.

II.4.4.3 Carbone-14

Dans une hypothèse de non-mélange, une eau ayant une teneur inférieure à 1 Unité Tritium aurait un "âge d'infiltration" supérieur à 45 ans. Ici s'arrête la datation à partir du tritium.

Le carbone-14 (ou carbone moderne ou radiocarbone) est alors utilisé pour dater les eaux anciennes. Sa demi-vie, d'une valeur de 5730 ans, permet de dater les eaux jusqu'à 35 000 ans.

Le carbone-14, produit dans la haute atmosphère, se mélange au $^{12}\text{CO}_2$ atmosphérique et se transmet à toutes formes vivantes par des processus comme la photosynthèse ainsi qu'aux eaux météoriques et océaniques, par l'intermédiaire des échanges de dioxyde de carbone. En

conséquence, tout dérivé carbonaté, dérivé du CO₂ atmosphérique depuis le Pleistocène supérieur, est potentiellement utilisable pour la datation au ¹⁴C.

Le ¹⁴C est par conséquent un outil permettant d'estimer l'âge des eaux anciennes et fossiles. Cette datation s'appuie sur la mesure de la désintégration du radionucléide dans un échantillon donné. Deux règles doivent être toutefois observées :

- La concentration initiale doit être connue et constante dans le temps ;
- Le système doit être fermé à d'éventuels gains ou pertes, excepté la désintégration radioactive.

Si ces deux conditions sont remplies, le temps peut être mesuré précisément à partir de la perte exponentielle de la source suivant sa période de demi-vie :

$$A^{14}\text{C} = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (\text{Eq. II.1})$$

avec $\lambda = \ln 2 / t_{1/2}$ et $t_{1/2} = 5730$ ans

soit
$$t = -8267 \ln \left(\frac{A_t^{14}\text{C}}{A_0^{14}\text{C}} \right) \text{ en années} \quad (\text{Eq. II.2})$$

Cependant, des dilutions et des pertes de radiocarbone, au cours de réactions géochimiques, dans le sol ou au cours du trajet souterrain, peuvent affecter la teneur en ¹⁴C.

Les réactions les plus typiques incluent :

- La dissolution de la calcite ;
- La dissolution de la dolomie ;
- La dissolution de gypse entraînant la précipitation de calcite ;
- Les échanges d'ions avec la matrice aquifère ;
- L'oxydation de la matière organique contenue dans l'aquifère ;
- La diffusion du radiocarbone dans la matrice aquifère.

La dilution du ¹⁴C à travers ces réactions peut être prise en compte dans l'équation de désintégration par l'intermédiaire du facteur de dilution q. Les équations II.1 et II.2 deviennent alors :

$$a^{14}\text{C} = q \cdot a_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (\text{Eq II.3})$$

$$t = -8267 \ln \left(\frac{A_t^{14}\text{C}}{q \cdot A_0^{14}\text{C}} \right) \text{ en années} \quad (\text{Eq. II.4})$$

Différents modèles ont été établis pour tenter d'estimer le facteur q, des "modèles statistiques" aux "modèles de process" (Modèle Mook, Fontes et Garnier, AIEA, Evans...) (CLARCK & FRITZ, 1997).

La Figure II-11 représente la distribution des activités en carbone-14 des eaux de l'aquifère des Sables Infra-Molassiques.

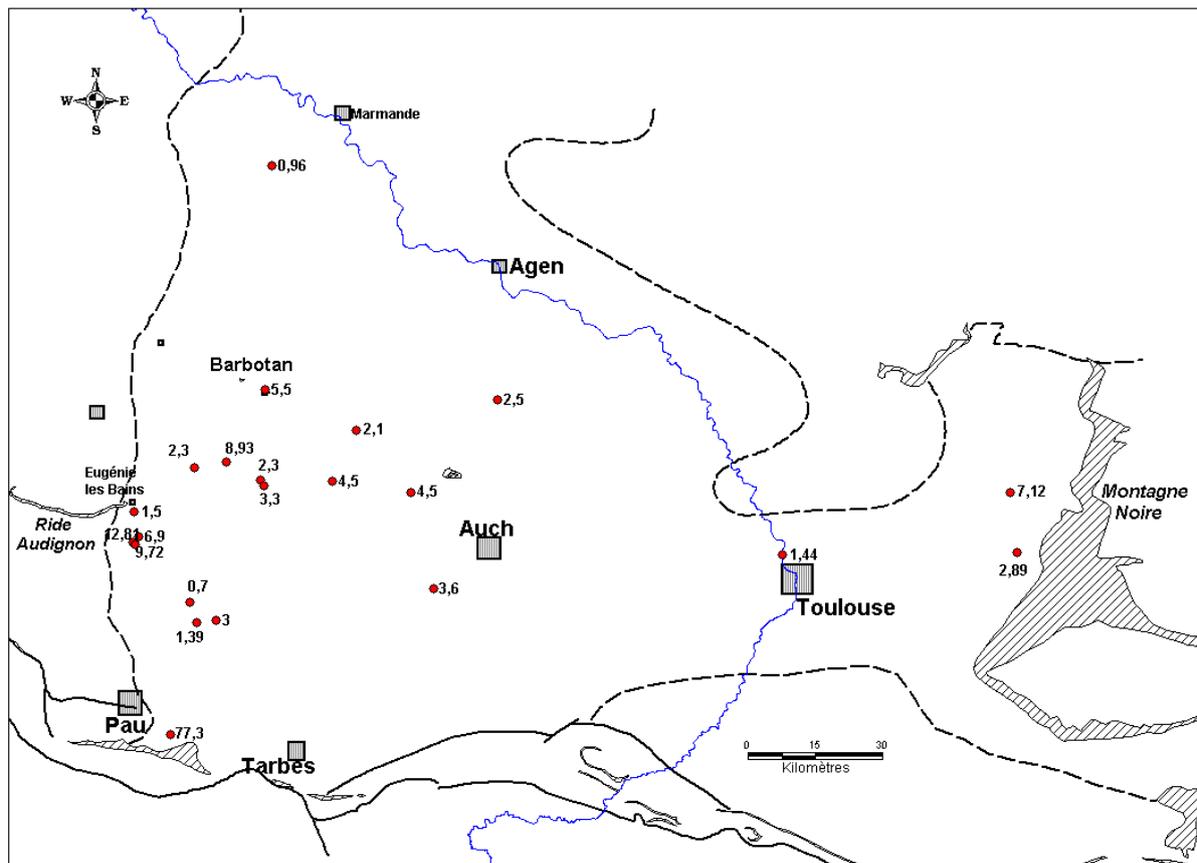


Figure II-11 : Distribution de l'activité en carbone-14 des eaux des Sables Infra-Molassiques

Plusieurs points importants sont à noter :

- Les valeurs pour la zone des affleurements (Bordes) sont sans équivoque et cohérentes avec les conditions de gisement ;
- Les valeurs de la zone nord sont faibles et comprises entre 2,9 pcm à l'Est et 0,96 pcm à l'Ouest (Grignols), ce qui semble indiquer un vieillissement des eaux d'Est en

Ouest, apparemment cohérent avec le sens et la direction d'un écoulement monocouche.

- Les valeurs de la zone sud présentent des activités ^{14}C assez faibles et hétérogènes entre elles. Ces valeurs sont comprises entre 0,7 et 12,8 pcm. On notera toutefois l'existence de zones où l'activité est en limite de détection (0,7 pcm dans le secteur de Garlin) ce qui pourrait correspondre à un déficit de renouvellement des eaux.

II.4.4.4 Le soufre-34

Le soufre est un élément présent dans tous les milieux naturels. Son cycle géochimique est complexe, notamment en raison des différents degrés d'oxydation qu'il peut présenter entre - 2 qui est sa forme la plus réduite et + 6 qui est sa forme la plus oxydée.

L'eau joue un rôle essentiel dans ce cycle géochimique, soit en tant que réservoir pour certaines formes de l'élément, soit en tant que milieu favorable pour le développement des processus géochimiques et biochimiques affectant les différents composés du soufre.

L'étude du soufre-34, qui est l'isotope le plus abondant du soufre, effectuée ici sur les sulfates et les sulfures aqueux, rend possible l'identification de ces processus. Elle permet également de fournir des informations sur les sources des espèces dissoutes.

Des échantillons de gypse, provenant du toit de l'aquifère ont été analysés. La valeur moyenne de $\delta^{34}\text{S}$ mesurée sur ce gypse est de $12,72 \pm 1,20$ ‰ CDT. Cette valeur correspond bien à celles citées dans la littérature pour les évaporites de sulfates (CLAYPOOL *et al.*, 1980). La valeur moyenne de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ est de 14,9 ‰ SMOW.

Les analyses isotopiques ont aussi été réalisées sur le soufre-34 des sulfates dissous et des sulfures en solution. Les résultats sont présentés à la Figure II-12.

CDT). Ces valeurs sont à noter dans une partie plus méridionale du Bassin et pourraient s'expliquer par un effet de bioréduction (cf chapitre III).

- *Une zone C*, de forme allongée et de direction SO – NE où l'on observe *des valeurs négatives à très négatives* (de - 0,4 à - 20,1 ‰ CDT), avec un appauvrissement du Sud vers le Nord. Les valeurs $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ suivent la même variation avec un appauvrissement le long du même axe. Ces valeurs traduisent une origine différente des sulfates dissous par rapport à la zone B. L'explication pourrait être une oxydation de composés sulfurés (DAZY *et al.*, 1980, 1981).
- *Deux points particuliers à l'Ouest (Eugénie les Bains)*, le long d'une "terminaison" de l'aquifère, montrent des enrichissements importants en soufre-34 ($\delta^{34}\text{S} > 33$ ‰ CDT) . L'explication proposée serait celle d'une importante bioréduction. Ce phénomène affecterait dès lors les eaux de la partie occidentale du Bassin.

II.4.5 Mesures des teneurs de gaz rares

II.4.5.1 Caractéristiques chimiques spécifiques des gaz rares

Les gaz rares dissous (He, Ne, Ar, Kr, Xe) fournissent des informations complémentaires à l'interprétation des teneurs en isotopes stables de l'eau (CASTRO *et al.*, 1998a et b; CLARCK *et al.*, 1998). Ils permettent de donner des indications sur les températures de l'air du climat régnant au moment de l'infiltration de la particule d'eau qui les contient.

Cette technique est basée sur l'équilibre entre la pression partielle des gaz rares en solution et la pression atmosphérique.

Cet équilibre se réalise dans la zone non saturée à la température moyenne du sol. Ce marquage de température, déduite de la solubilité des gaz, va être préservé tout au long du trajet souterrain de l'eau car ces gaz, par excellence inactifs, restent en solution.

II.4.5.2 Résultats

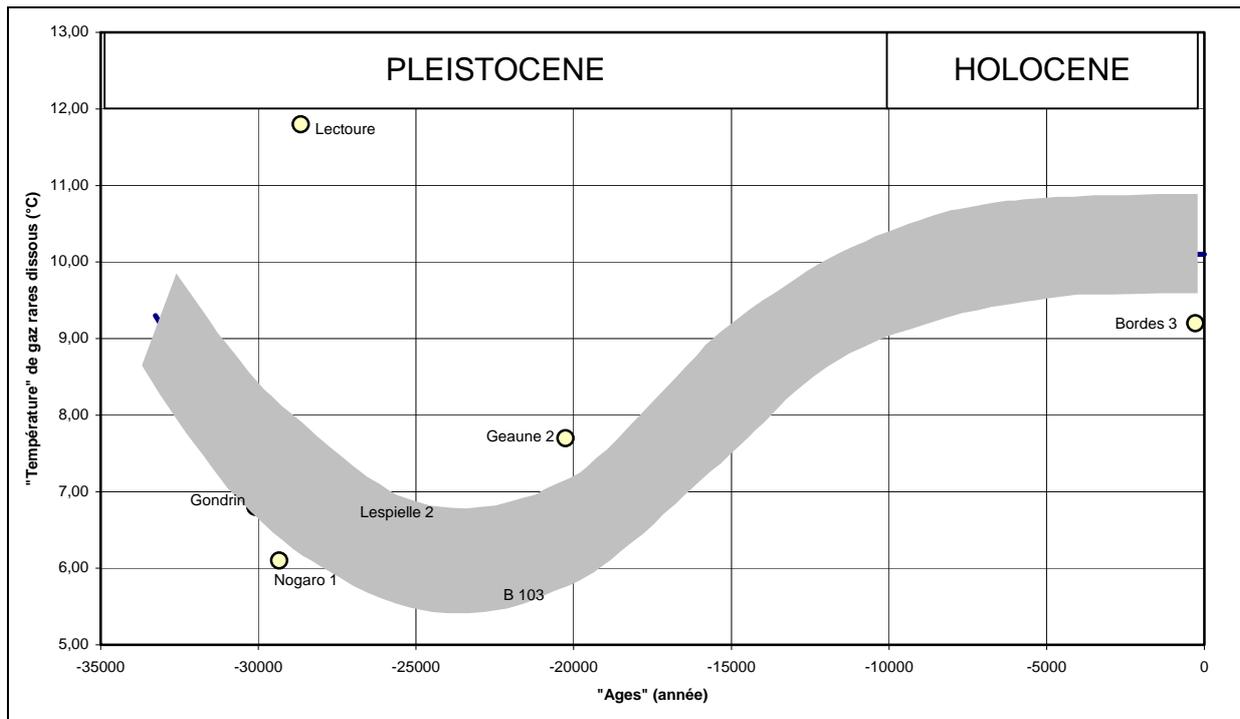


Figure II-13 : Evolution paléoclimatique (BLAVOUX *et al.*, 1993)

Sur le diagramme (Figure II-13), la courbe bleue, qui représente selon BABICK & OLIVE (1997) l'évolution du climat de -35 000 ans à nos jours, est confrontée aux températures d'infiltration des eaux des Sables Infra-Molassiques déduites des mesures de gaz rares.

On constate une cohérence tout à fait acceptable de la distribution des mesures le long de la courbe proposée.

Un seul point paraît aberrant à Lectoure.

II.5 Le comportement de quelques éléments majeurs

II.5.1 Les chlorures

Les concentrations en ion chlorure varient de manière générale sur l'ensemble de la zone d'étude de 0,2 à plus de 14 meq.L⁻¹. Deux secteurs de nappe peuvent être distingués :

- Un premier se situe au Sud du Bassin, avec des teneurs de l'ordre de 0,15 à 0,30 meq.L⁻¹ avec quelques points singuliers atteignant 1,5 meq.L⁻¹ (Garlin, Saint Médard, Lamazère).
- Un deuxième secteur, comprenant tout le Nord de la zone d'étude, où les valeurs plus élevées se distribuent de 1,4 et 16 meq.L⁻¹.

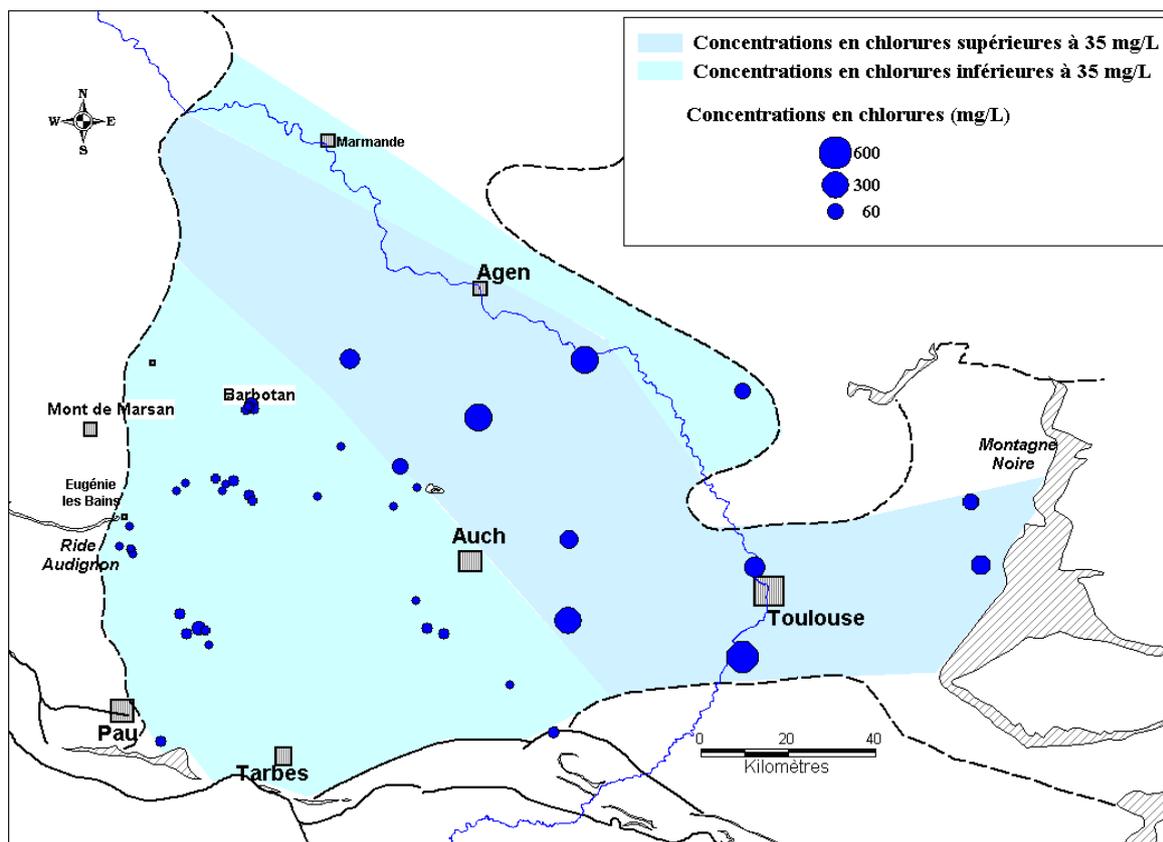


Figure II-14 : Distribution des concentrations en chlorures des eaux de l'aquifère des Sables Infra-Molassiques

Dans la zone Sud, les concentrations évoluent peu et restent de l'ordre de grandeur des concentrations observées pour les eaux de la zone de recharge. SCHOELLER (1956) cite, comme teneur moyenne en chlore des eaux de pluie, une valeur voisine de 0,08 meq.L⁻¹. Avec

un facteur de concentration proche de 2,5, correspondant au rapport (Pluie/Pluie efficace) dans la région étudiée on obtiendrait une concentration moyenne de 0,20 meq.L⁻¹.

Dans la zone Nord, où les concentrations sont nettement plus élevées, force est de faire intervenir des processus différents tels que la dissolution de sels ou des mélanges avec des eaux issues d'autres aquifères.

II.5.2 Le soufre

L'élément soufre est présent ici sous différentes formes :

- les sulfates ;
- les sulfures : les concentrations mesurées vis-à-vis de cette espèce sont toujours relativement faibles (inférieure au milligramme par litre), et ne représentent au mieux que 10 % de la quantité de soufre total. Ils sont issus, le plus souvent, de phénomènes locaux de bioréduction.

La distribution des concentrations en ion sulfate offre une même zonation régionale que celle observée pour les chlorures (Figure II-15).

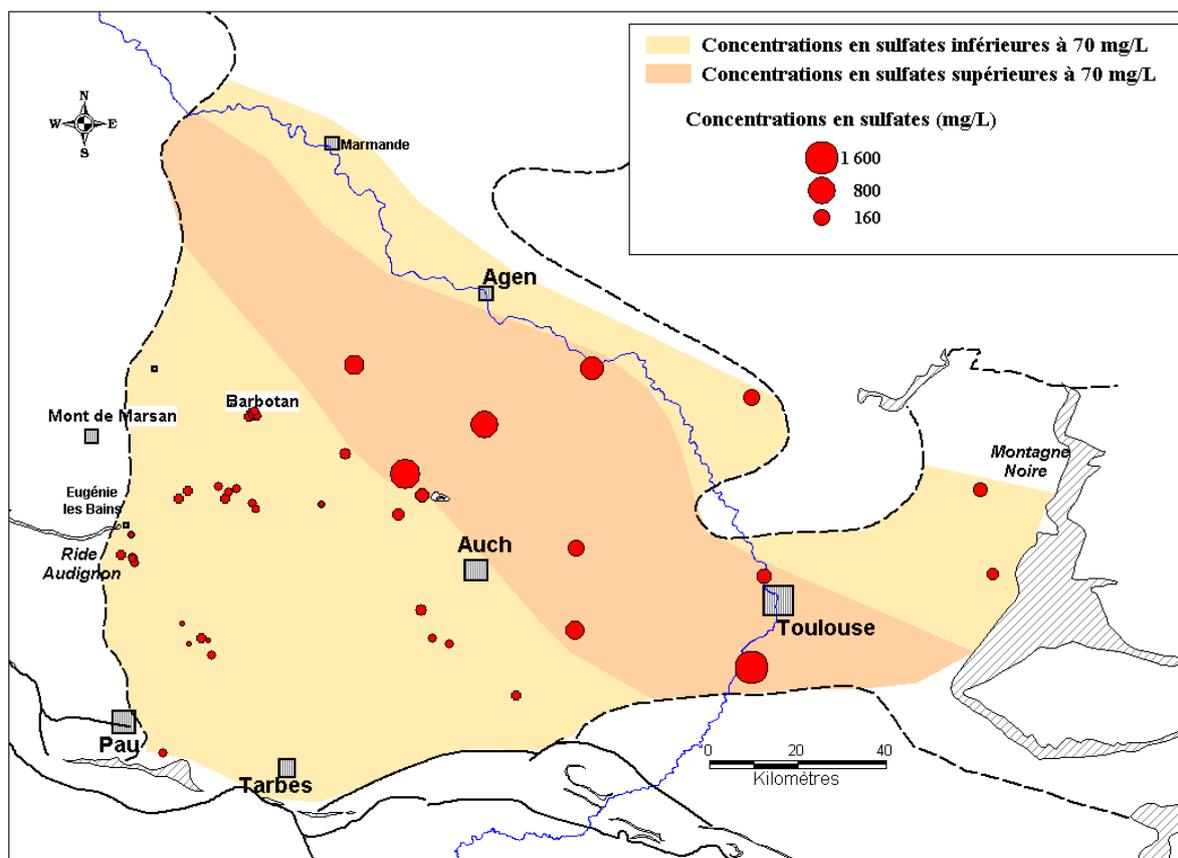


Figure II-15 : Distribution des concentrations en sulfates des eaux de l'aquifère des Sables Infra-Molassiques

Au Sud, les eaux faiblement minéralisées présentent des concentrations inférieures à 0,5 meq.L⁻¹. Cependant, contrairement aux ions chlorures, la concentration n'est pas constante sur l'ensemble de cette zone (Tableau II-6). Une augmentation du Sud vers le Nord est observée, la concentration passant de 0,2 à 1,5 meq.L⁻¹ à Castéra-Verduzan.

Au Nord, les concentrations sont comprises entre 2 et 23 meq.L⁻¹.

| | Forages | SO ₄ ²⁻ (mmol.L ⁻¹) | Cl ⁻ (mmol.L ⁻¹) | SO ₄ /Cl |
|----------------------|----------------------|---|---|---------------------|
| Eaux de la zone Nord | Auvillar | 2,30 | 12,00 | 0,19 |
| | Beaucaire | 11,14 | 1,41 | 7,90 |
| | Blagnac (géothermie) | 1,45 | 5,84 | 0,25 |
| | Blagnac (piscine) | 1,36 | 3,56 | 0,38 |
| | Graulhet (Weishardt) | 0,69 | 0,94 | 0,73 |
| | Grignols | 4,41 | 4,72 | 0,93 |
| | Lalbarède | 0,61 | 2,26 | 0,27 |
| | Lectoure | 6,79 | 9,06 | 0,75 |
| | Mézin | 2,79 | 3,28 | 0,85 |
| | Muret 104 | 16,50 | 16,20 | 1,02 |
| | Saint-Cricq | 1,64 | 2,24 | 0,73 |
| | Marmande | 0,14 | 0,36 | 0,40 |
| | Eaux de la zone Sud | B102 | 0,42 | 0,27 |
| B103 | | 0,33 | 0,25 | 1,34 |
| Bats-Urgons | | 0,12 | 0,15 | 0,79 |
| Castéra-Verduzan | | 0,82 | 0,20 | 4,12 |
| Dému | | 0,08 | 0,24 | 0,34 |
| ELB 2 | | 0,12 | 0,24 | 0,48 |
| Garlin | | 0,05 | 0,42 | 0,11 |
| Geaune 2 | | 0,17 | 0,17 | 0,98 |
| Geaune 4 | | 0,15 | 0,17 | 0,89 |
| Gondrin | | 0,29 | 0,20 | 1,44 |
| IZA 2 | | 0,19 | 0,35 | 0,55 |
| IZA 4 | | 0,20 | 0,21 | 0,96 |
| IZA 5 | | 0,15 | 0,21 | 0,74 |
| Lamazère | | 0,27 | 0,20 | 1,32 |
| Lespielle 1 | | 0,11 | 0,21 | 0,54 |
| LOTUS 2 | | 0,53 | 0,24 | 2,26 |
| LUG 47 | | 0,20 | 0,20 | 1,01 |
| LUG 57 | | 0,21 | 0,19 | 1,12 |
| LUG 69 | | 0,19 | 0,20 | 0,96 |
| Nogaro 2 | | 0,11 | 0,21 | 0,52 |
| Pécorade 101 | | 0,13 | 0,16 | 0,83 |
| Pléhaut | | 0,54 | 0,21 | 2,62 |
| Saint Médard | | 0,20 | 0,33 | 0,60 |
| Bordes 3 | | 0,15 | 0,34 | 0,44 |
| Source Marseillon | | 0,09 | 0,53 | 0,17 |
| Source Peyradère | 0,10 | 0,45 | 0,22 | |

Tableau II-6 : Evolution du rapport SO₄/Cl dans les eaux des Sables Infra-Molassiques

Le soufre présente, en fonction de la distribution de ses valeurs et de ses origines possibles, un intérêt de “marqueur”.

II.5.3 Le sodium

Les eaux des précipitations possèdent un rapport Cl/Na proche de celui de l’eau de mer (1,17 en meq.L⁻¹) (MICHARD, 1989). Excepté pour les eaux de Bordes, ce rapport est compris entre 0,1 et 0,7 ce qui correspond à un enrichissement en sodium (Tableau II-7).

| | Forages | Cl ⁻ (mmol.L ⁻¹) | Na ⁺ (mmol.L ⁻¹) | Cl/Na |
|----------------------|----------------------|---|---|-------|
| Eaux de la zone nord | Beucaire | 1,41 | 13,74 | 0,10 |
| | Graulhet (Weishardt) | 0,94 | 8,23 | 0,11 |
| | Blagnac (piscine) | 3,56 | 12,37 | 0,29 |
| | Lalbarède | 2,26 | 7,18 | 0,31 |
| | Lectoure | 9,06 | 23,83 | 0,38 |
| | Blagnac (géothermie) | 5,84 | 15,13 | 0,39 |
| | Marmande | 0,36 | 0,56 | 0,65 |
| | Grignols | 4,72 | 6,17 | 0,77 |
| Eaux de la zone sud | Lamazère | 0,20 | 2,48 | 0,08 |
| | ELB 2 | 0,24 | 1,86 | 0,13 |
| | Gondrin | 0,20 | 1,01 | 0,20 |
| | Castéra-Verduzan | 0,20 | 0,93 | 0,22 |
| | Pléhaut | 0,21 | 0,75 | 0,28 |
| | Dému | 0,24 | 0,76 | 0,32 |
| | Nogaro 2 | 0,21 | 0,59 | 0,35 |
| | Garlin | 0,42 | 1,11 | 0,38 |
| | IZA 2 | 0,35 | 0,75 | 0,47 |
| | LUG 57 | 0,19 | 0,40 | 0,47 |
| | B103 | 0,25 | 0,51 | 0,48 |
| | LOTUS 2 | 0,24 | 0,49 | 0,48 |
| | LUG 69 | 0,20 | 0,40 | 0,48 |
| | Lespielle 1 | 0,21 | 0,43 | 0,49 |
| | Saint Médard | 0,33 | 0,68 | 0,49 |
| | B102 | 0,27 | 0,53 | 0,51 |
| | IZA 5 | 0,21 | 0,39 | 0,53 |
| | IZA 4 | 0,21 | 0,39 | 0,54 |
| | LUG 47 | 0,20 | 0,38 | 0,54 |
| | Geaune 2 | 0,17 | 0,30 | 0,57 |
| | Pécorade 101 | 0,16 | 0,26 | 0,60 |
| | Geaune 4 | 0,17 | 0,27 | 0,63 |
| | Bats-Urgons | 0,15 | 0,23 | 0,65 |
| | Source Peyradère | 0,45 | 0,42 | 1,07 |
| | Bordes 3 | 0,34 | 0,28 | 1,25 |
| | Source Marseillon | 0,53 | 0,42 | 1,28 |

Tableau II-7 : Evolution du rapport Cl/Na dans les eaux des Sables Infra-Molassiques

L'évolution des teneurs en sodium ne semble pas indépendante de celle des ions alcalino-terreux. Sur la Figure II-16 sont regroupées l'ensemble des valeurs issues des eaux de la zone Sud, entre Bordes et Barbotan.

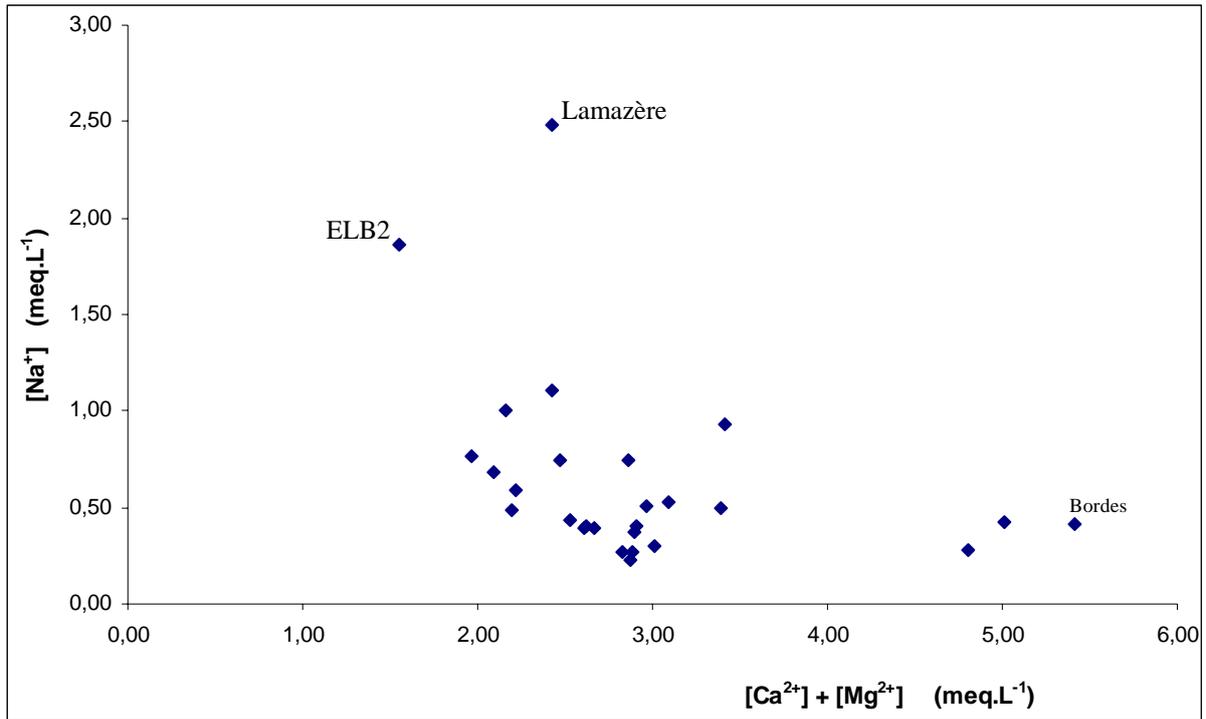


Figure II-16 : Evolution des teneurs en sodium en fonction des teneurs en calcium et magnésium

On note une *anti-corrélation* en sodium et calcium et magnésium, les eaux les plus riches en sodium correspondant aux eaux bicarbonatées sodiques (ELB2, Lamazère).

II.6 Les éléments traces : origine et intérêt

II.6.1 Le brome

Les bromures, comme les chlorures, sont des espèces peu réactives lors de l'interaction eau-roche. Le brome, souvent associé au chlore, est étudié à partir du rapport Br/Cl.

Ce rapport est constant dans l'eau de mer (1,53 en meq.L⁻¹) (MICHARD, 1989) du fait des longs temps de séjour de ces deux éléments dans les masses d'eau océaniques.

La seule situation de fractionnement entre le brome et le chlore intervient lors de la cristallisation de minéraux évaporitiques : le rapport Br⁻/Cl⁻ reste fixe jusqu'à ce que la halite précipite. Quand NaCl précipite, le brome reste préférentiellement en solution et le rapport Br⁻/Cl⁻ de la solution augmente (Figure II-17).

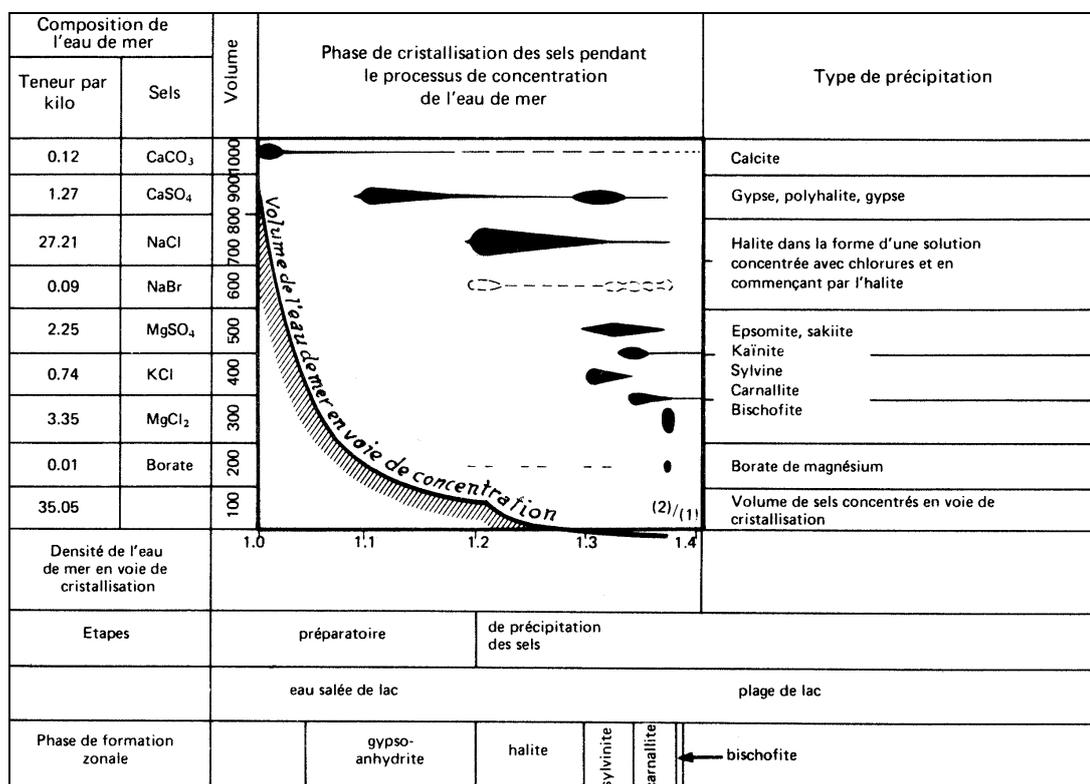


Figure II-17 : Cycle d'évaporation et de cristallisation des sels lors de l'évaporation de l'eau de mer (d'après VALYASHKO, 1968)

Ainsi, une solution saline formée par simple concentration de l'eau de mer avant la saturation en NaCl aura un rapport Br⁻/Cl⁻ équivalent à celui de l'eau de mer et une solution plus concentrée formée par évaporation continue au-delà de la précipitation de la halite aura un rapport Br⁻/Cl⁻ plus élevé.

Le lithium, le chlore et le bore subissent la même évolution, mais Br⁻ est probablement le seul à ne pas former de minéraux séparés et distincts dans une phase évaporitique.

Les rapports Br⁻/Cl⁻, présentés au tableau II.8, montrent des valeurs proches de celui l'eau de mer et de l'eau de pluie pour de nombreuses eaux.

| | Br⁻ (mmoles.L⁻¹) | Cl⁻ (mmoles.L⁻¹) | Br/Cl (x1000) |
|---------------------------|---|---|----------------------|
| B 102 | 4,20.10 ⁻⁴ | 2,67.10 ⁻¹ | 1,57 |
| B 103 | 3,73.10 ⁻⁴ | 2,45.10 ⁻¹ | 1,52 |
| Bats Urgons | 2,22.10 ⁻⁴ | 1,48.10 ⁻¹ | 1,50 |
| Beaucaire | 3,00.10 ⁻³ | 1,41 | 2,14 |
| Blagnac géothermie | 8,01.10 ⁻³ | 5,83 | 1,37 |
| Blagnac piscine | 5,51.10 ⁻³ | 3,56 | 1,55 |
| Bordes | 3,79.10 ⁻⁴ | 3,36.10 ⁻¹ | 1,13 |
| Castéra Verduzan | 3,13.10 ⁻⁴ | 2,00.10 ⁻¹ | 1,57 |
| Dému | 4,33.10 ⁻⁴ | 2,40.10 ⁻¹ | 1,80 |
| ELB 2 | 4,66.10 ⁻⁴ | 2,42.10 ⁻¹ | 1,93 |
| Garlin | 9,49.10 ⁻⁴ | 4,31.10 ⁻¹ | 2,20 |
| Geaune 2 | 2,47.10 ⁻⁴ | 1,70.10 ⁻¹ | 1,45 |
| Geaune 4 | 2,42.10 ⁻⁴ | 1,69.10 ⁻¹ | 1,43 |
| Gondrin | 3,45.10 ⁻⁴ | 2,00.10 ⁻¹ | 1,73 |
| Graulhet Weishardt | 9,33.10 ⁻⁴ | 4,40.10 ⁻¹ | 2,12 |
| Grignols | 6,51.10 ⁻³ | 4,72 | 1,38 |
| IZA 2 | 3,69.10 ⁻⁴ | 3,52.10 ⁻¹ | 1,05 |
| IZA 4 | 3,19.10 ⁻⁴ | 2,13.10 ⁻¹ | 1,50 |
| IZA 5 | 3,02.10 ⁻⁴ | 2,07.10 ⁻¹ | 1,46 |
| Lalbarède | 6,38.10 ⁻³ | 2,26 | 2,83 |
| Lamazère | 5,77.10 ⁻⁴ | 2,05.10 ⁻¹ | 2,82 |
| Lectoure | 1,21.10 ⁻² | 9,05 | 1,34 |
| Lespielle 1 | 3,53.10 ⁻⁴ | 2,10.10 ⁻¹ | 1,68 |
| Lotus 2 | 3,66.10 ⁻⁴ | 2,48.10 ⁻¹ | 1,48 |
| LUG 47 | 2,37.10 ⁻⁴ | 2,02.10 ⁻¹ | 1,17 |
| LUG 57 | 2,36.10 ⁻⁴ | 1,89.10 ⁻¹ | 1,25 |
| LUG 69 | 2,32.10 ⁻⁴ | 1,96.10 ⁻¹ | 1,18 |
| Marmande | 6,61.10 ⁻⁴ | 3,61.10 ⁻¹ | 1,83 |
| Source Marseillon | 8,94.10 ⁻⁴ | 5,33.10 ⁻¹ | 1,68 |
| NOG 2 | 3,99.10 ⁻⁴ | 2,30.10 ⁻¹ | 1,74 |
| Pécorade 101 | 2,19.10 ⁻⁴ | 1,59.10 ⁻¹ | 1,38 |
| Source Peyradère | 7,89.10 ⁻⁴ | 4,54.10 ⁻¹ | 1,74 |
| Pléhaut | 2,77.10 ⁻⁴ | 2,06.10 ⁻¹ | 1,34 |
| Saint Médard | 9,40.10 ⁻⁴ | 3,30.10 ⁻¹ | 2,85 |
| Eau de mer | 8,39.10 ⁻¹ | 5,49.10 ² | 1,53 |

Tableau II-8: Concentrations en bromures (mmol.L⁻¹) et rapport Br/Cl des eaux des Sables Infra-Molassiques

Ainsi, la plupart des eaux de l'aquifère semblent avoir une filiation commune et n'ont pas subi de processus géochimiques tels que des dilutions ou des concentrations.

Cependant, certaines eaux présentent des rapports supérieurs, liés à des concentrations en bromures plus fortes. Compte tenu de leur éloignement et de leur faible nombre, il est difficile de donner une explication satisfaisante : on peut toutefois imaginer des processus de dissolution ou d'enrichissement par d'autres eaux.

La Figure II-18 indique une régression positive entre Br et Cl qui s'accorde avec la droite d'évaporation de l'eau de mer. Il semble donc que l'on puisse envisager un processus uniforme à partir d'une même source, en d'autres termes, un processus d'évaporation-dilution des espèces cycliques en solution.

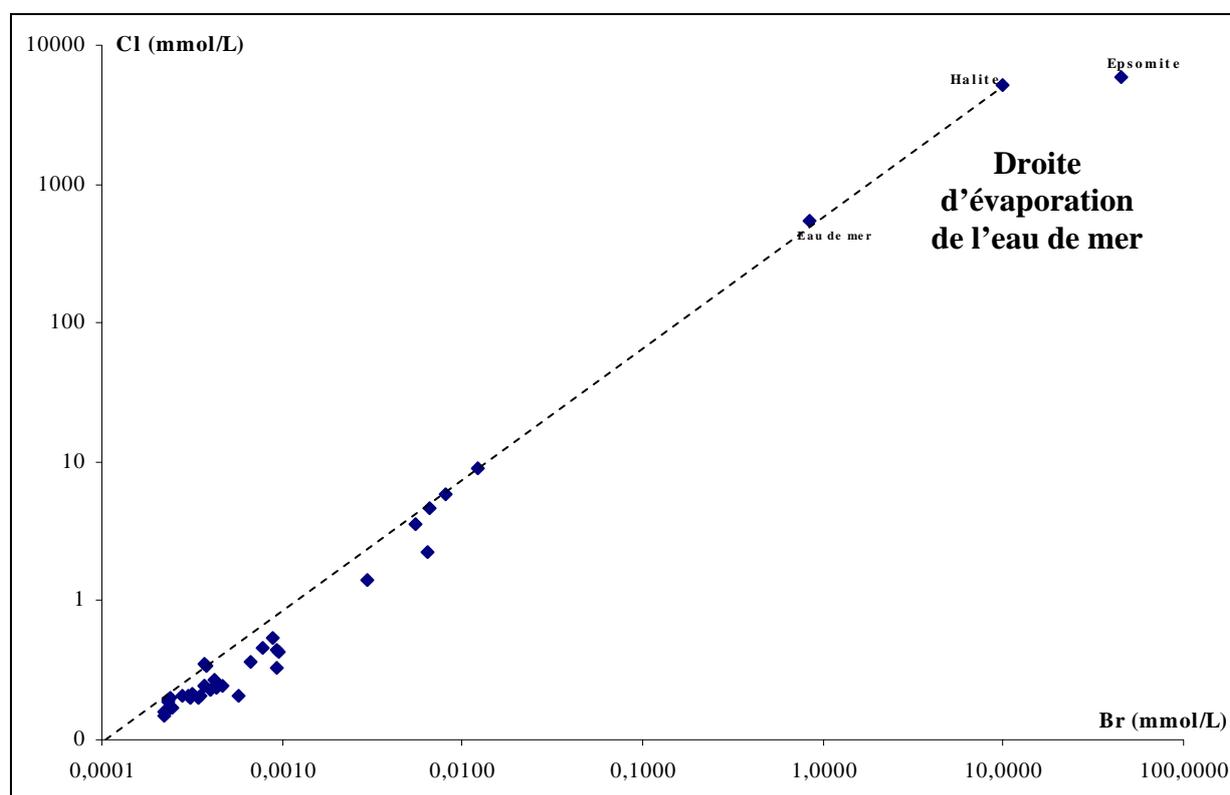


Figure II-18 : Variation des concentrations en chlorures en fonction de la concentration en bromures

II.6.2 Le fluor

La plupart des fluorures ont une solubilité faible ce qui limite leur concentration dans les eaux naturelles. Dans les terrains sédimentaires, la principale source de fluor est le

fluorure de calcium CaF_2 (LAPADU-HARGUES, 1968 ; HEM, 1985). LACHAISE (1969) signale d'ailleurs son association avec le gypse, dans les évaporites.

Il faut aussi citer, comme source de fluor, les roches volcaniques qui, lors de leur altération, libèrent également cet élément, rendant ainsi délicate son utilisation en tant que marqueur géochimique.

On notera (Figure II-19) que le compartiment Nord présente des concentrations relativement élevées en fluorures (supérieures à 2 mg.L^{-1}) cependant que les eaux du compartiment sud montrent des concentrations sensiblement plus faibles (inférieures à $0,2 \text{ mg.L}^{-1}$), à l'exception de Saint Médard et de Lamazère, dont la concentration de ce dernier dépasse $1,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

Il semble bien que l'abondance de fluor puisse être reliée à la présence de faciès évaporitiques sans que l'on puisse exclure pour son origine des apports issus du volcanisme du Massif Central par exemple.

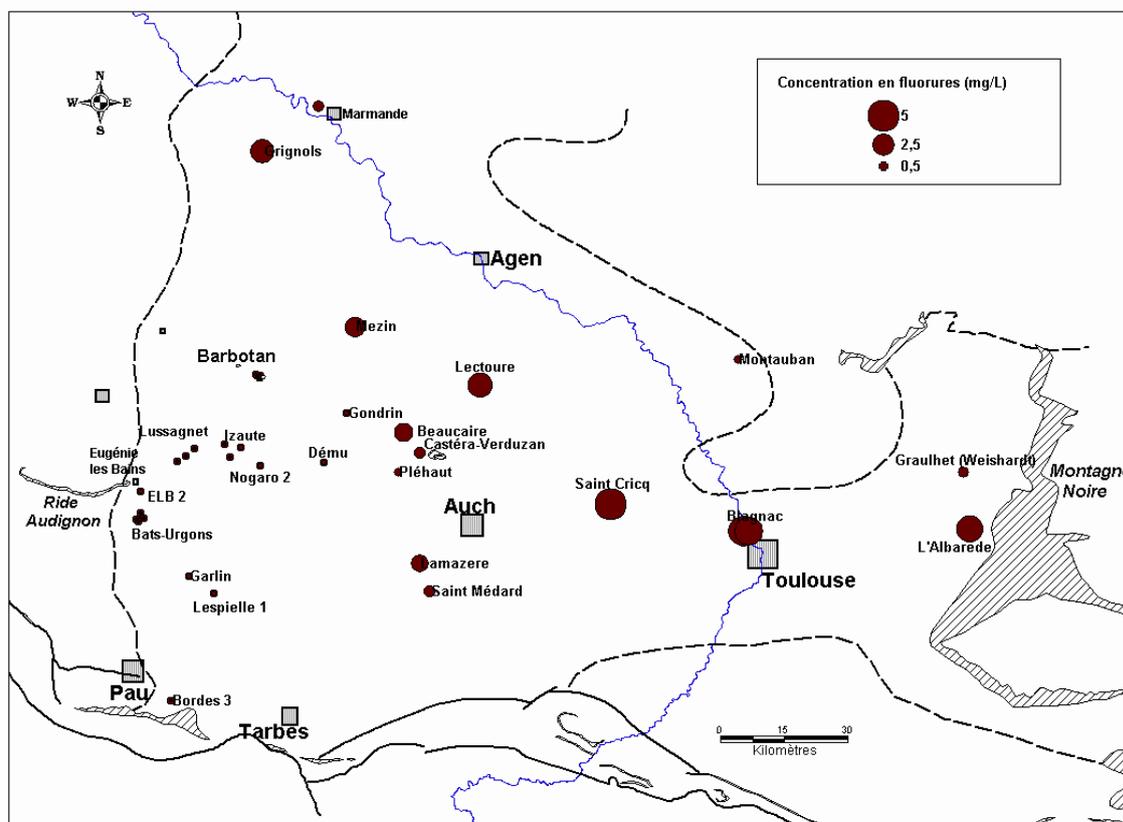


Figure II-19 : Concentration en fluor dans les eaux de l'aquifère des Sables Infra-Molassiques

II.6.3 Le strontium

Le strontium est un alcalino-terreux dont le comportement chimique est proche de celui du calcium. Il est un composant mineur des roches ignées mais ses teneurs sont beaucoup plus élevées dans les sédiments carbonatés. Il s'agit d'un élément facilement lixivié lors des processus d'altération. Son accumulation dans l'eau de mer entraîne ainsi de fortes concentrations de célestine (SrSO_4) dans les milieux évaporitiques marins. Ce minéral est même considéré comme caractéristique des évaporites marines (HEM, 1985).

Les concentrations sont relativement homogènes sur la zone Sud avec des valeurs comprises entre 500 et 800 $\mu\text{g.L}^{-1}$. C'est aussi la valeur mesurée dans les eaux du Dano-Paléocène (forage d'IZA 101). On note toutefois des valeurs supérieures (comprises entre 1000 et 2000 $\mu\text{g.L}^{-1}$) à Garlin, Lamazère, Pléhaut, Castéra-Verduzan.

Dans la zone Nord, les concentrations s'étalent de 1000 à 3000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ce qui milite en faveur de processus de dissolution d'évaporites.

On observe aussi de fortes concentrations (3800 $\mu\text{g.L}^{-1}$) dans les eaux du Jurassique (Station thermale de Casteljaloux).

Il est à noter qu'une corrélation positive existe entre Ca et Sr sur toute la zone Nord (Figure II-20). Ceci est confirmé par un test de lixiviation de molasse (Annexe 6), prélevée au toit de l'aquifère, au forage de Muret 104. La saturation vis-à-vis du gypse a été atteinte après 250 heures et la concentration en strontium mesurée dans les eaux montre une valeur qui appartient à une droite d'évaporation (Figure II-20).

Comme pour beaucoup d'autres éléments, il semble bien que la molasse puisse constituer vis-à-vis de l'aquifère, le milieu capacitif susceptible de libérer lentement les éléments dont elle aurait été enrichie lors de phénomènes d'évaporation tantôt lacustres, tantôt lagunaires, voire palustres.

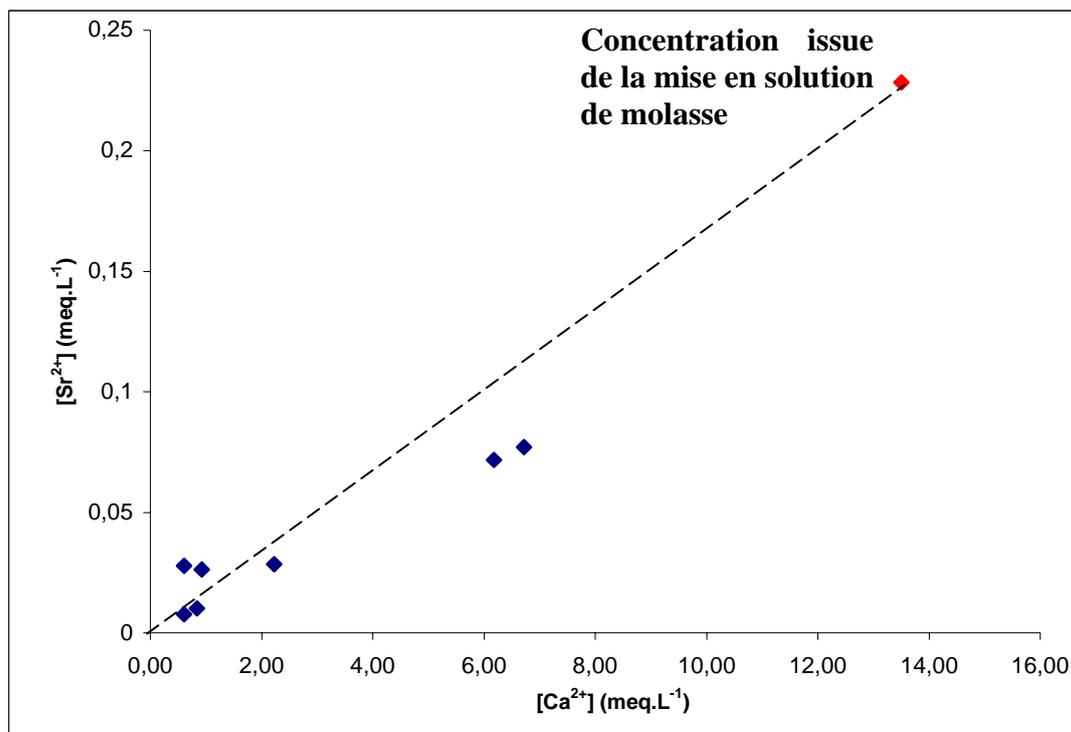


Figure II-20 : Correlation entre Ca et Sr sur la zone Nord

Dans la zone Sud, les phénomènes sont différents : on observe une régression inverse entre Sr et Ca (Figure II-21).

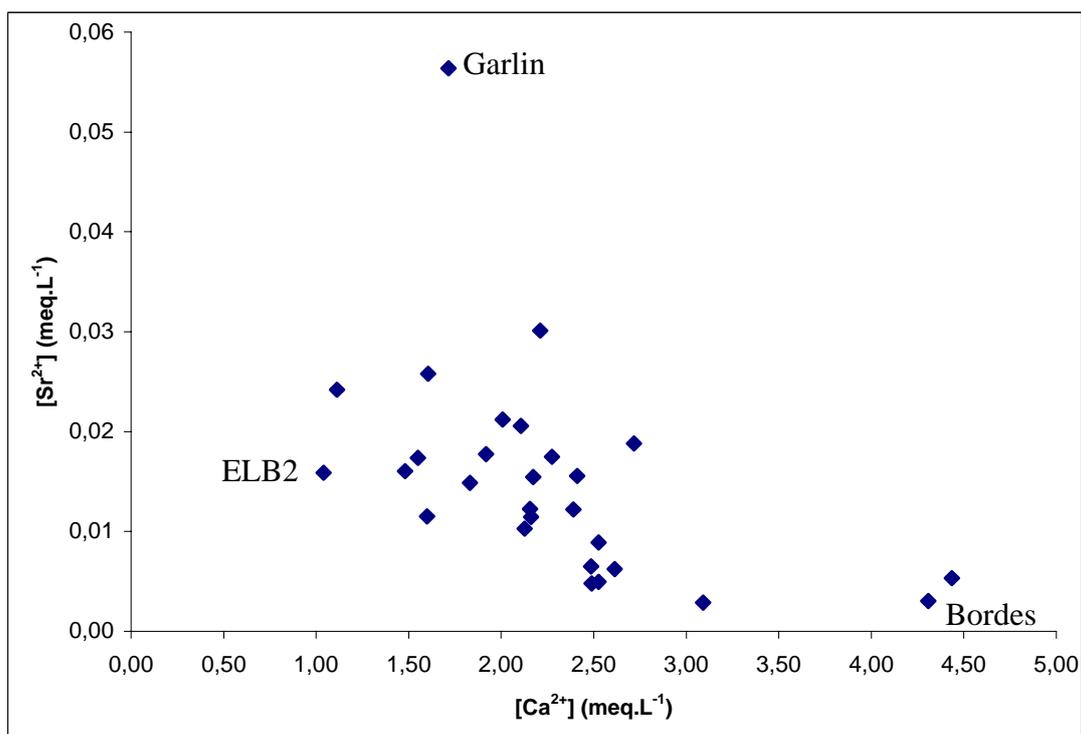


Figure II-21 : Indépendance Ca-Sr dans la zone Sud

II.6.4 Le baryum

La faible solubilité ($K_s = 10^{-9.7}$) de la barytine ($BaSO_4$) explique les faibles concentrations de baryum en solution. Les sels de baryum sont beaucoup moins solubles que les sels de calcium et de strontium (HEM, 1985).

Les eaux de la zone Nord présentent les concentrations les plus faibles (inférieures à $50 \mu g.L^{-1}$) alors qu'en zone sud elles peuvent atteindre $200 \mu g.L^{-1}$.

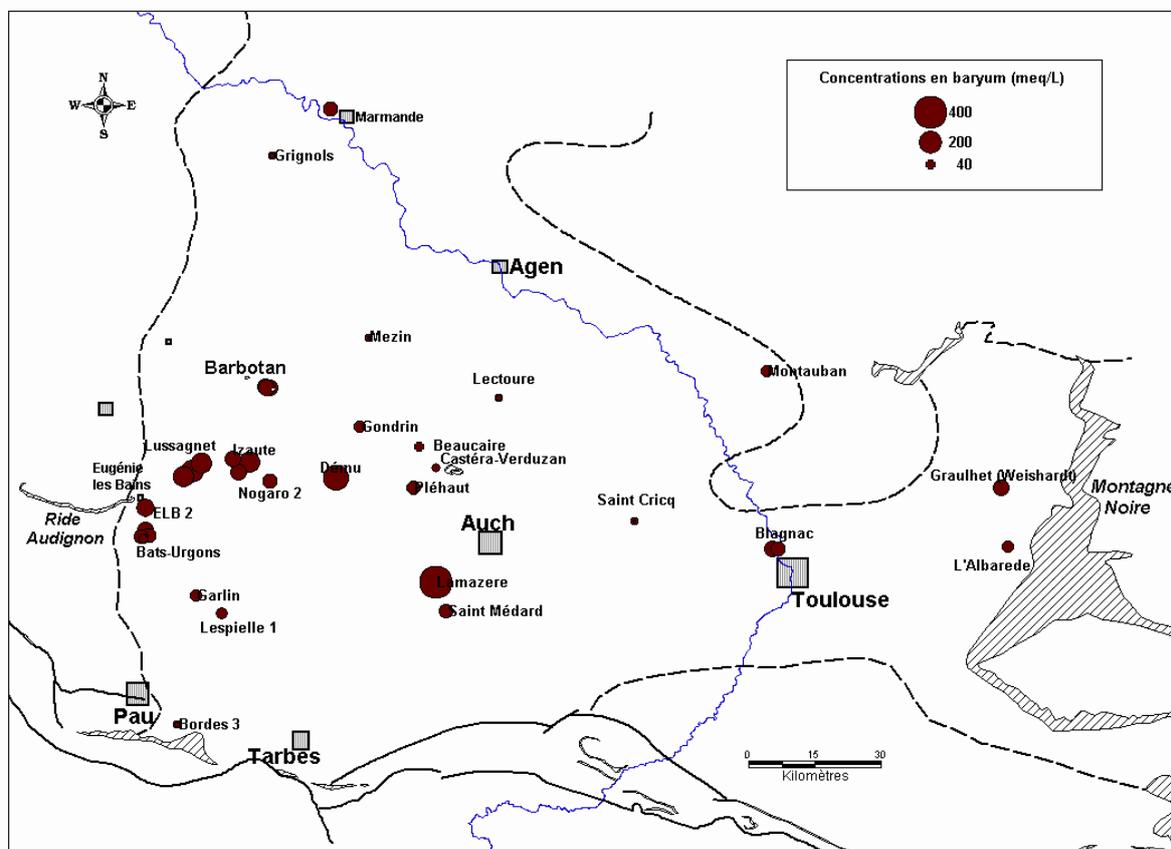


Figure II-22 : Evolution de la concentration en baryum dans les eaux de la nappe des Sables Infra-Molassiques

L'étude des équilibres chimiques montre que les eaux de la zone Sud sont sous-saturées vis-à-vis de la barytine alors qu'elles sont à l'équilibre au Nord où les ions sulfate limitent la concentration en baryum.

Des analyses de baryum ont été réalisées sur les eaux des aquifères adjacents des Sables Infra-Molassiques. On notera que, dans la zone Sud, les données collectées dans le Crétacé supérieur (Forage de Betbezer) et dans le Dano-Paléocène (IZA 101) montrent des eaux

enrichies en baryum par rapport aux eaux des Sables Infra-Molassiques (concentrations supérieures à $300 \mu\text{g.L}^{-1}$).

En raison de sa faible solubilité, le baryum ne constitue pas un marqueur des eaux de la nappe des Sables Infra-Molassiques.

II.6.5 Le lithium

Il se rencontre en quantité plus importante dans les roches sédimentaires que magmatiques. Sa présence a été observée dans différents granites mais aussi dans des dépôts sédimentaires évaporitiques (HEM, 1985). Dans le cycle sédimentaire, le lithium est souvent lessivé mais les trajets sont relativement courts car il est repris par les phyllosilicates élémentaires : illite, glauconie...

Les concentrations en lithium sont faibles sur l'ensemble de la zone étudiée (inférieures à $5 \mu\text{g.L}^{-1}$). Néanmoins, quelques eaux présentent des concentrations plus élevées :

- Saint Médard : $13 \mu\text{g.L}^{-1}$
- Pléhaut, Castéra-Verduzan : $19 \mu\text{g.L}^{-1}$
- Lamazère : $51 \mu\text{g.L}^{-1}$
- Grignols : $106 \mu\text{g.L}^{-1}$
- Lectoure : $125 \mu\text{g.L}^{-1}$

L'étude de cet élément sur des aquifères adjacents a montré des concentrations relativement élevées ($95 \mu\text{g.L}^{-1}$) dans les eaux thermales de la station de Castéra-Verduzan (aquifère "intra-molassique").

Il en est de même à Casteljaloux (aquifère jurassique) où l'on note des valeurs de l'ordre de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$.

II.7 En résumé

On retiendra :

- ***L'existence de deux sous-bassins géochimiques bien différenciés*** (Figure II-23) :
 - Au Sud, une zone à eaux faiblement minéralisées, ce qui est peu fréquent pour des eaux anciennes et profondes. Les faciès sont bicarbonatés calciques avec des compositions chimiques homogènes à l'exception de certains points singuliers contraints par des structures géologiques qui génèrent localement des faciès atypiques bicarbonatés sodiques.
 - A l'Est de cette zone (zone S_E), on notera des processus d'accroissement de la composition chimique par l'apport d'espèces ou de solutions de sels d'évaporites.
 - A l'Ouest de cette zone (zone S_W), les eaux présentent une stabilité de la minéralisation qui reste faible. Les concentrations en chlorures couplées à la non variation du rapport Br/Cl tendent à le confirmer. Les échanges ioniques y sont rares.
 - Au Nord et à l'Est (zone N), une zone présentant des eaux au faciès bicarbonaté sodique voire sulfaté sodique. De larges apports de soufre selon plusieurs mécanismes sont envisageables.
- ***Le soufre***, avec différents rapports isotopiques nous a paru être ***un marqueur géochimique non universel mais performant***. Généralement présent sous forme de sulfate en solution, l'étude de son isotope stable ³⁴S, parfois couplée à celle de l'oxygène 18 des sulfates, témoignera de processus complexes chimiques ou biogéochimiques. *Il pourra aussi être un témoin des différents processus géochimiques qui peuvent affecter les eaux à savoir la dissolution, l'oxydo-réduction.*

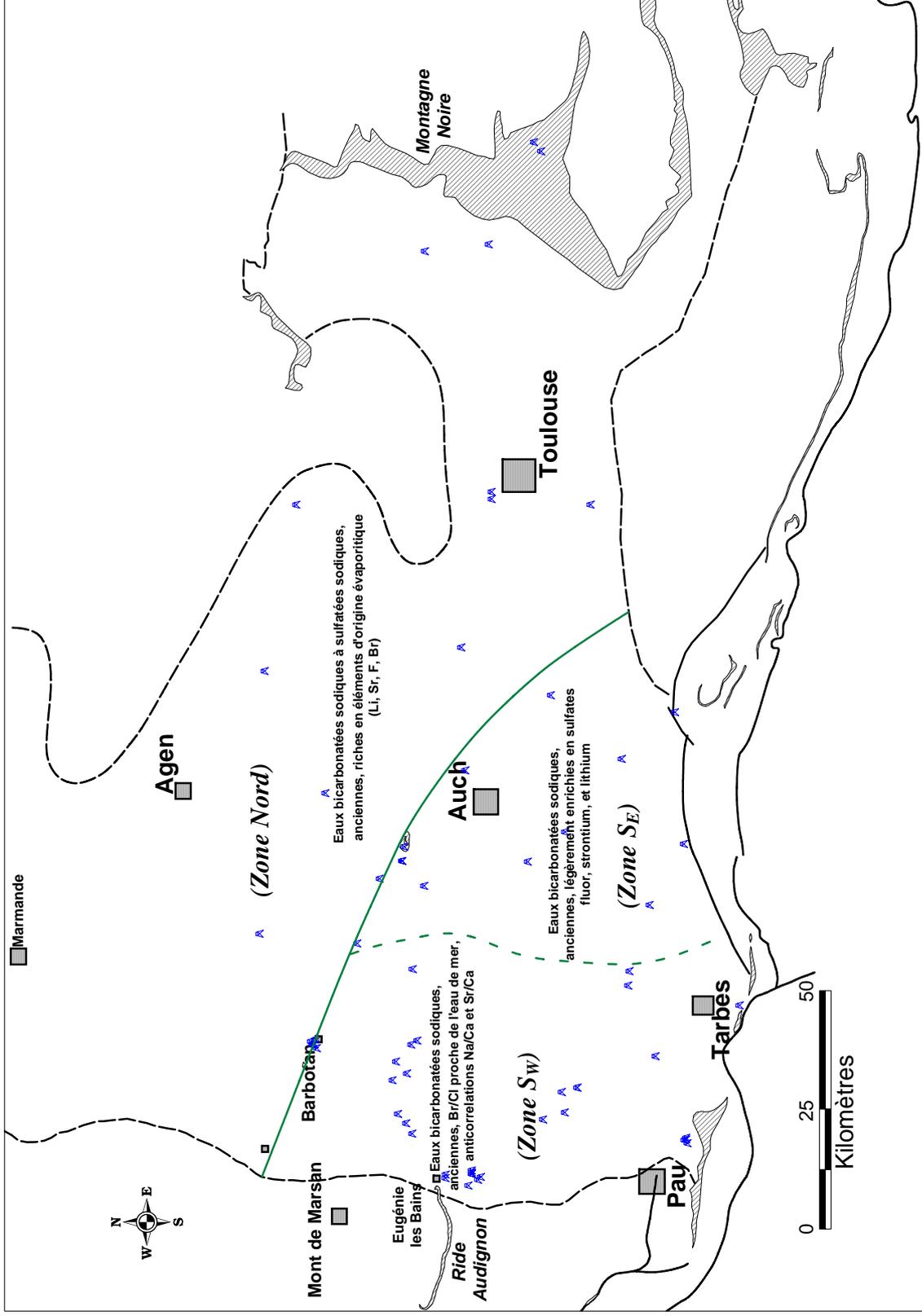


Figure II-23 : Principales zones géochimiques fixées par la composition chimique des eaux

CHAPITRE III

LES PROCESSUS POUR UNE VISION GEOCHIMIQUE DE LA NAPPE

L'étude générale de la composition chimique des eaux de l'aquifère infra-molassique telle qu'elle a été précédemment évoquée rend compte de la distribution des différentes espèces en solution et des différents facteurs géochimiques correspondants. Cette première approche (cf chapitre II) a permis de noter des variations parfois importantes de la concentration de certains éléments majeurs (soufre, chlorures, hydrogénocarbonates) mais aussi d'éléments traces (strontium, fluorures, bromures) ou d'isotopes.

Ce chapitre sera consacré à une recherche de l'origine des espèces et de l'évolution de leurs concentrations au sein du milieu poreux. L'application des principes de la thermodynamique des équilibres permettra de réaliser des diagnostics d'état, c'est à dire de détecter les phases solides stables susceptibles de se former au dépend des solutions et des minéraux en présence, et de phases solides instables susceptibles de s'y dissoudre.

III.1 Démarche

L'application de ces principes passe par la prise en compte de quatre processus géochimiques principaux. Systèmes linéaires lorsqu'ils sont pris individuellement, ils influent l'un sur l'autre lors de leur combinaison et les concentrations des éléments dépendent de ces interactions.

Ces types d'études sont réalisables et facilités par l'utilisation de programmes informatiques de calcul. Ces programmes sont apparus en géochimie au début des années 1970 (HELGESON *et al.*, 1970) à partir de travaux de thermodynamique appliqués à des systèmes eau-minéraux (GARRELS & CHRIST, 1965 ; GARRELS & MACKENZIE, 1967).

Les résultats de ce travail ont été obtenus à l'aide du logiciel PHREEQC version 2, développé par PARKHURST et APPELO (PARKHURST & APPELO, 1999). Ce programme permet de simuler les réactions chimiques et les processus de transport dans les eaux. Il est basé sur des solutions aqueuses en équilibre chimique avec les minéraux, les gaz, les solutions solides, les échangeurs. Il inclut aussi le mélange d'eaux, les effets du changement de température, la diffusion et la dispersion dans le transport 1-D et les modèles inverses, appliqués notamment aux isotopes.

La modélisation d'un système géochimique, chaque fois qu'elle est possible, doit permettre de confronter des hypothèses de mécanismes indépendants en accord avec les données géologiques et hydrogéologiques. Ces tests de reconstitution devraient indiquer quels sont les processus probables et ceux qui le sont moins, que ce soit pour des raisons de bilan ou pour des raisons de stabilité.

Dans ce chapitre, nous présenterons les différentes étapes suivies. Chacun des processus sera décrit individuellement :

- La dissolution, mise en évidence notamment par l'étude des isotopes du soufre ;
- L'oxydo-réduction, soulignée par des $\delta^{34}\text{S}$ négatifs dans les sulfates dissous et traduisant la mise en solution probable de composés sulfurés, type pyrite ;
- Les réactions acide-base, représentées principalement par l'équilibre calco-carbonique, qui fixe à la fois la concentration en HCO_3^- et la pression partielle en CO_2 ;
- L'échange de cations, mis en évidence par les faciès géochimiques bicarbonatés sodiques de quelques eaux.

Enfin, nous terminerons ce chapitre par une modélisation consistant à reconstituer la composition chimique des eaux des Sables Infra-Molassiques par combinaison des processus géochimiques précédemment cités. Le calcul des concentrations des éléments majeurs sera validé par des variables comme le pH ou le $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates dissous.

III.2 Sulfates et sulfures : origine et comportement du soufre par l'utilisation des isotopes du soufre et de l'oxygène

Au cours du chapitre précédent, nous avons argumenté en faveur du soufre en tant que marqueur.

Le soufre-34 et l'oxygène-18 des sulfates dissous constituent des marqueurs environnementaux très utilisés notamment pour déterminer l'origine des sulfates dans les bassins sédimentaires (FOUILLAC *et al.*, 1989 ; BARBECOT *et al.*, 2000 ; DOGRAMACI *et al.*, 2001) mais aussi dans les eaux thermales (KRIMISSA, 1995).

Les objectifs principaux de leur utilisation sont dans notre cas :

- L'identification des sources majeures de sulfates dans les eaux souterraines sous-molassiques ;
- le transport des espèces soufrées au sein de l'aquifère ;
- La détermination des processus géochimiques susceptibles d'affecter la composition isotopique des sulfates.

Nous avons pu noter :

- Au Sud-Ouest, des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ négatives ; ces valeurs semblent indiquer que le sulfate en solution pourrait provenir de l'oxydation de composés soufrés réduits (tels que la pyrite) (KROUSE, 1980) ;
- Au Sud-Est et au Nord, des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ positives et proches de celles mesurées pour le gypse échantillonné au toit de l'aquifère, et dont la valeur moyenne mesurée est de 12.7 ‰ CDT. Les sulfates dissous dans ce secteur doivent provenir de la dissolution de gypse.

La reconstitution d'un processus d'évolution du soufre-34 doit ici tenir compte de 3 origines possibles :

- Minéralisation originelle issue des eaux de recharge, météoriques ;
- Minéralisation issue du drainage de la molasse ;
- Minéralisation due aux mises en solution intra-aquifère.

Il est à noter que cette tentative de reconstitution ne prend en compte que les sources du soufre mais ne considère pas les processus modificateurs de $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates dissous comme

la bioréduction.

L'équation de bilan s'écrit (Eq. III.1) :

$$[\text{SO}_4]_{\text{mesuré}} = [\text{SO}_4]_{\text{recharge}} + [\text{SO}_4]_{\text{dissol. gypse}} + [\text{SO}_4]_{\text{oxy. pyrite}} \quad (\text{Eq. III.1})$$

Avec $[\text{SO}_4]_{\text{mesuré}}$: concentration en sulfates dans l'eau à l'instant t ;

$[\text{SO}_4]_{\text{recharge}}$: concentration en sulfates dans les eaux de recharge. En raison de l'âge des eaux, la valeur moyenne de 2 mg.L^{-1} a été retenue comme concentration moyenne possible des eaux de pluie avant l'ère industrielle (SCHOELLER, 1956) ;

$[\text{SO}_4]_{\text{dissol. gypse}}$: concentration en sulfates issus de la dissolution de minéraux de gypse ;

$[\text{SO}_4]_{\text{oxy. pyrite}}$: concentration en sulfates issus de l'oxydation de minéraux sulfurés de type pyrite.

La signature isotopique $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates dissous doit en principe refléter ces trois origines et se traduire par :

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{mesuré}} = X.\delta^{34}\text{S}_{\text{recharge}} + Y.\delta^{34}\text{S}_{\text{dissol. gypse}} + (1-X-Y).\delta^{34}\text{S}_{\text{oxy. pyrite}} \quad (\text{Eq. III.2})$$

(en considérant nuls les fractionnements isotopiques lors de la mise en solution (KROUSE, 1980))

Où X est la proportion de sulfate issu des eaux de recharge ($X = [\text{SO}_4]_{\text{recharge}} / [\text{SO}_4]_{\text{mesuré}}$) ;

Y est la proportion de sulfate issu de la dissolution de gypse ($Y = [\text{SO}_4]_{\text{dissol. gypse}} / [\text{SO}_4]_{\text{mesuré}}$) ;

(1-X-Y) est la proportion de sulfate issu de l'oxydation de la pyrite ($(1-X-Y) = [\text{SO}_4]_{\text{pyrite}} / [\text{SO}_4]_{\text{mesuré}}$) ;

$\delta^{34}\text{S}_{\text{recharge}}$ est la valeur moyenne isotopique des sulfates dissous dans les précipitations.

La valeur de + 5 ‰ a été retenue car elle correspond à la valeur mesurée au point n°1 (près des affleurements) et est en accord avec les données de Pearson (1980) ;

$\delta^{34}\text{S}_{\text{gypse}}$ est la valeur mesurée sur les échantillons de gypse analysés (+ 12.72 ‰) ;

$\delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}}$ n'a pas pu être analysé et une valeur moyenne issue de la littérature a été retenue (-20 ‰) (HOLSER & KAPLAN, 1966 ; KROUSE, 1980).

A partir des équations III.1 et III.2, les proportions relatives selon les trois origines possibles du soufre en solution ont pu être établies point par point (Tableau I-1).

| Forage | Proportion de sulfate issu des précipitations (%) | Proportion de sulfate issu de la pyrite (%) | Proportion de sulfate issu du gypse (%) |
|------------------|---|---|---|
| Bordes 3 | 100 | 0 | 0 |
| EF1 | 45 | 0 | 55 |
| Garlin | 43 | 0 | 57 |
| Dému | 26 | 0 | 74 |
| ELB2 | 18 | 0 | 82 |
| Saint Médard | 10 | 0 | 90 |
| Lamazère | 8 | 0 | 92 |
| Gondrin | 7 | 0 | 93 |
| Lalbarède | 3 | 0 | 97 |
| Blagnac Piscine | 2 | 0 | 98 |
| Blagnac Géo | 1 | 0 | 99 |
| Beaucaire | 0 | 0 | 100 |
| Grignols | 0 | 0 | 100 |
| Lectoure | 0 | 0 | 100 |
| Castéra-Verduzan | 3 | 6 | 92 |
| Nogaro 2 | 20 | 7 | 73 |
| Pléhaut | 4 | 7 | 89 |
| Lespielle 1 | 18 | 16 | 65 |
| IZA 5 | 14 | 40 | 46 |
| Bats Urgons | 18 | 43 | 39 |
| Geaune 2 | 14 | 45 | 41 |
| LUG 69 | 11 | 46 | 43 |
| LUG 57 | 11 | 46 | 44 |
| Pécorade 101 | 16 | 47 | 37 |
| Lotus 2 | 4 | 86 | 10 |
| B 102 | 5 | 87 | 8 |

Tableau III-1: Proportions de sulfates dissous apportés par l'oxydation de la pyrite et par la dissolution de gypse

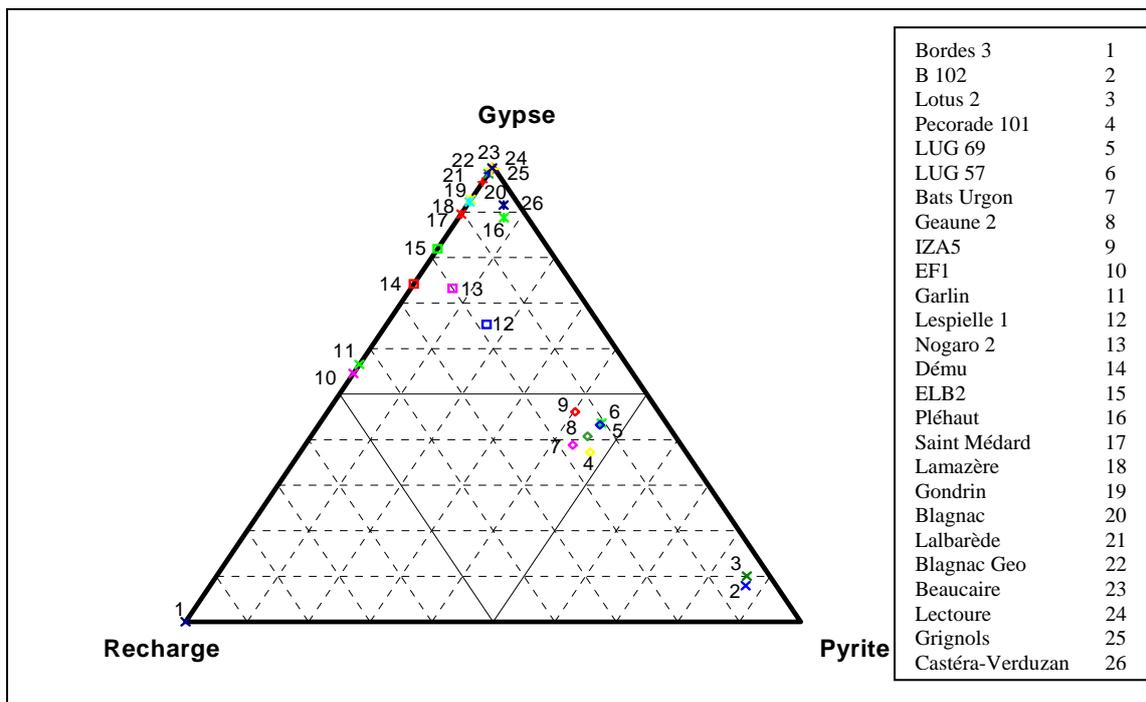


Figure III-1 : Représentation des trois pôles à l'origine des sulfates en solution

On notera avec intérêt la diversité des origines que décrivent les proportions affichées au Tableau III-1 et à la Figure III-1.

Les proportions relatives de chaque processus doivent pouvoir être recalculées de la même manière à partir des valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ (Eq. III.3) :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{mesuré}} = X.\delta^{18}\text{O}_{\text{SO4recharge}} + Y.\delta^{18}\text{O}_{\text{dissol. gypse}} + (1 - X - Y).\delta^{34}\text{O}_{\text{oxy. pyrite}} \quad (\text{Eq. III.3})$$

Où X et Y représentent les mêmes quantités que précédemment ;

$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO4precipitation}}$ est la valeur en oxygène 18 des sulfates dissous dans les précipitations (+ 12.7 ‰) (KRIMISSA, 1995) ;

$\delta^{18}\text{O}_{\text{gypse}}$ est la valeur mesurée sur les échantillons de gypse analysés (+ 14.9 ‰).

Les sulfates issus de l'oxydation de la pyrite proviennent de deux types de réaction : oxydation par l'eau, en présence d'un catalyseur Fe^{3+} , et/ou par de l'oxygène dissous (VAN EVERDINGEN, 1985). La valeur de $\delta^{18}\text{O}$ est alors déterminée à partir de l'équation suivante (Eq. III.4) :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{oxy. pyrite}} = \beta (\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}} + \varepsilon_{\text{eau}}) + (1-\beta) (\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2} + \varepsilon_{\text{O}_2}) \quad (\text{Eq. III.4})$$

Où $\delta^{18}\text{O}_{\text{oxy. pyrite}}$ est la composition en oxygène-18 du sulfate produit par oxydation de la pyrite ;

β est la fraction de sulfate provenant de l'oxydation de la pyrite par l'eau ;

ε_{eau} et ε_{O_2} sont les coefficients d'enrichissement cinétique au cours de l'incorporation de l'oxygène dans le sulfate, respectivement pour ^{18}O de l'eau et ^{18}O de l'oxygène dissous ($\varepsilon_{\text{eau}} = + 4.1 \text{ ‰}$ et $\varepsilon_{\text{O}_2} = -11.2 \text{ ‰}$) (TAYLOR *et al.*, 1984) ;

$\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2}$ est la composition atmosphérique en oxygène 18 (+ 23.5 ‰) (KROOPNICK & CRAIG, 1972).

Les valeurs respectives de $\delta^{18}\text{O}_{\text{mesuré}}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{calculé}}$ sont présentées sur la Figure III-2. En milieu réducteur, on peut considérer la concentration en oxygène moléculaire comme négligeable. Dans ces conditions, β est pris égal à 1.

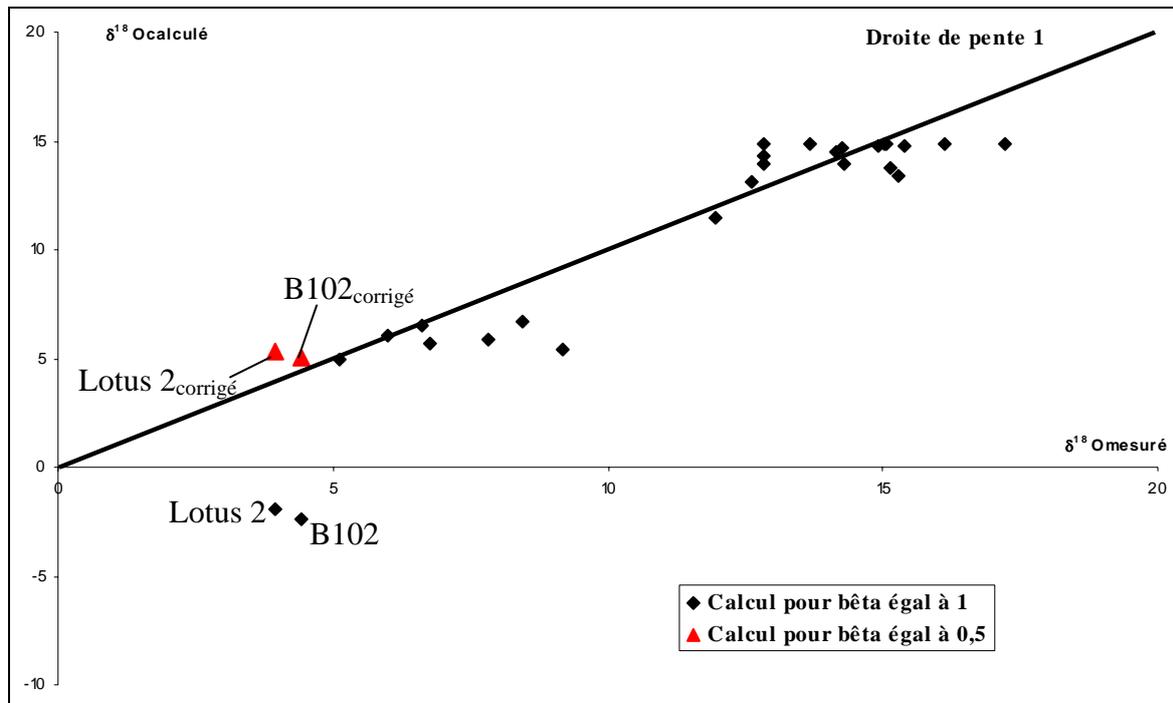


Figure III-2 : Comparaison entre $\delta^{18}\text{O}$ mesuré et $\delta^{18}\text{O}$ calculé

On note une bonne corrélation entre les valeurs mesurées et les valeurs calculées ($r^2 = 0,88$). Suivant les secteurs considérés, il s'agit bien d'une mise en solution de gypse (Sud et Est de la zone d'étude) alors qu'à l'ouest, le soufre semble issu de deux mécanismes distincts : oxydation de pyrite et dissolution de gypse (ANDRE *et al.*, 2002).

Deux points s'écartent de la droite de régression : B102 et Lotus 2. Ces points présentent une valeur de $\delta^{34}\text{S}$ relativement faible (-16 ‰). Il semble que le soufre soit issu, ici également, de la mise en solution de pyrite (pour 88 %). Cependant, pour $\beta = 1$, $\delta^{18}\text{O}$ mesuré et $\delta^{18}\text{O}$ calculé sont très différents (Figure III-2).

On remarquera que les eaux de Lotus 2 ont des teneurs en tritium significatives (1,3 U.T.) ce qui pourrait indiquer une contamination des eaux de l'aquifère par des eaux plus récentes, contenant de l'oxygène. Pour ces eaux, les sulfates peuvent donc être issus d'une oxydation de la pyrite selon un double processus (oxydation par l'oxygène moléculaire et par l'oxygène de l'eau). En considérant une proportion identique de chaque procédé ($\beta = 0,5$ dans l'équation III.4), on obtiendrait :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{mesuré}} = 3,95 \text{ ‰} \quad \text{et} \quad \delta^{18}\text{O}_{\text{calculé}} = 5,34 \text{ ‰}$$

Les eaux de Barbotan 102 n'appartiennent pas au même réservoir que celles de Lotus 2 (CAZAL *et al.*, 1967). Cependant, les réservoirs, au droit de la station, sont séparés,

localement, par des sables argileux, qui ne semblent pas jouer le rôle de barrière très imperméable. Les différences de potentiels dans chaque réservoir peuvent entraîner des phénomènes de drainance diffuse entre les nappes, favorisant ainsi la contamination du réservoir de B 102 par les eaux de Lotus 2. Dans ces conditions, le même processus pour l'oxydation de la pyrite peut être envisagé. Pour $\beta = 0,5$, on trouve :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{mesuré}} = 4,41 \text{ ‰} \quad \text{et} \quad \delta^{18}\text{O}_{\text{calculé}} = 5,08 \text{ ‰}$$

Les corrections ainsi faites reportent les valeurs dans le domaine de corrélation (Figure III-2).

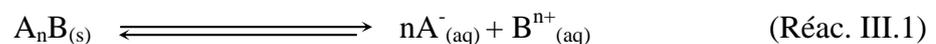
Deux processus majeurs entrent en jeu et permettent de confirmer la qualité de marqueur du soufre sous ses différentes espèces en faisant intervenir la part des phénomènes de dissolution et d'oxydo-réduction.

Des processus complémentaires doivent cependant intervenir pour une explication plus complète des caractéristiques chimiques des eaux.

III.3 La dissolution congruente

La dissolution congruente d'un minéral est une mise en solution stœchiométrique et non sélective c'est-à-dire que la mise en solution s'effectue de la même manière pour l'ensemble des éléments du minéral (TOURAY, 1979). Gypse et calcite répondent au mode congruent. Elle diffère de la dissolution non congruente qui est non stœchiométrique et non sélective comme c'est le cas pour les feldspaths par exemple.

La dissolution congruente s'effectue jusqu'à obtenir un équilibre de solubilité entre la phase solide et la solution :



Et
$$K_s = \frac{(A_{aq}^-)^n (B_{aq}^{n+})}{(A_n B_{(s)})} \quad (\text{Eq. III.5})$$

Le produit des activités Q déterminées expérimentalement est comparé au produit de solubilité K_s :

$$Q = (A_{aq}^-)_{\text{exp}}^n \cdot (B_{aq}^{n+})_{\text{exp}} \quad (\text{Eq. III.6})$$

- Si $Q = K_s$, il y a équilibre ;
- Si $Q < K_s$, la phase liquide est sous-saturée ;

- Si $Q > K_s$, la phase liquide est sur-saturée.

Les variations de concentrations en ions sulfate sont observables sur l'ensemble de la zone d'étude. Différents sels ou minéraux pourront passer en solution tant que la phase liquide reste sous-saturée par rapport à ces minéraux.

Nous avons pour cela modélisé la dissolution de gypse dans une solution à 30 °C (Figure III-3).

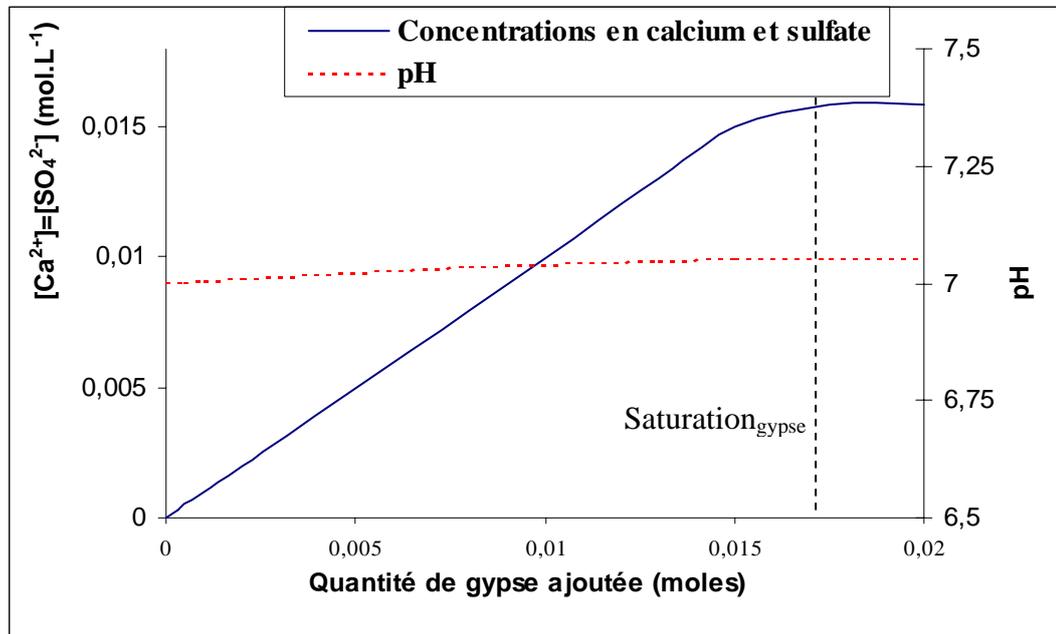


Figure III-3 : Variation des concentrations en calcium, en sulfate et pH lors de la dissolution de gypse à 30 °C

On remarque que :

- Avec $K_s = 2.3.10^{-4}$ à 30°C, la dissolution de gypse permet d'obtenir des concentrations relativement importantes : la gamme de concentration correspond à celle mesurée dans les eaux des Sables Infra-Molassiques.
- La dissolution de gypse influence peu le pH et le potentiel redox des eaux.

Il est toutefois à noter que la solubilité du gypse dépend fortement de la température. Elle augmente, jusqu'à une température voisine de 30°C, avant de diminuer (SCHOELLER, 1956).

Il est à signaler, toutefois, l'influence de la force ionique pour les solutions concentrées (GARRELS & CHRIST, 1965). Pour une solution diluée, activité et concentration des espèces

peuvent être confondues. Pour une solution non diluée, l'activité (A_i) est reliée à la molalité $[A_i]$ par un coefficient d'activité γ_i .

La Figure III-4 montre les variations des coefficients d'activité en fonction de la force ionique des solutions.

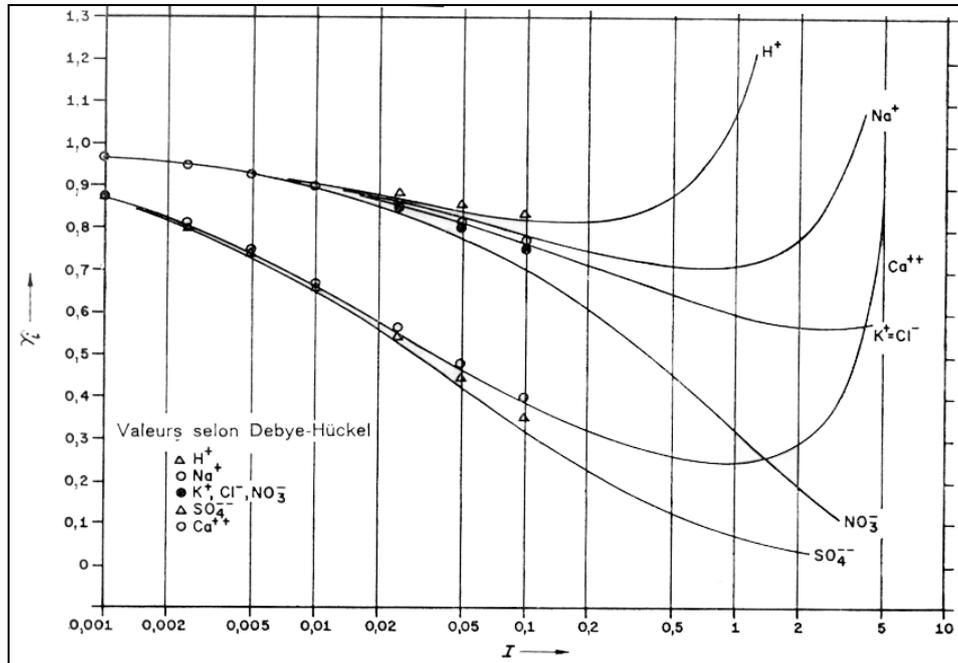


Figure III-4 : Coefficient d'activité ionique simple en fonction de la force ionique pour quelques ions courants (GARRELS & CHRIST, 1965)

Pour les eaux des Sables Infra-Molassiques, deux cas sont à préciser :

- Dans la zone Sud, $0,004 < I < 0,008$; la force ionique des solutions pourra être négligée en raison de la faible minéralisation des solutions.
- Dans la zone Nord, $0,015 < I < 0,034$; la force ionique et les coefficients d'activités seront pris en compte pour le calcul des activités.

Il semble qu'une partie des sulfates en solution provienne de la dissolution de gypse présent dans des sédiments évaporitiques. Dans ces milieux, selon le type d'évaporation qui leur a donné naissance, d'autres espèces solubles peuvent aussi co-exister. On peut ainsi imaginer que ces espèces restent présentes dans les eaux interstitielles des milieux imperméables avec de faibles possibilités de migration.

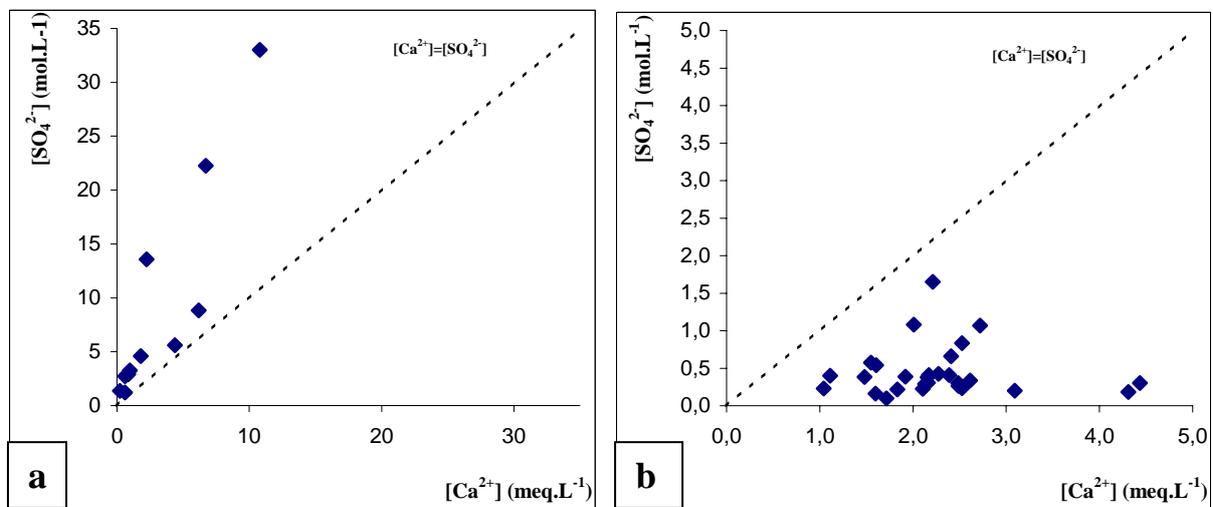
La présence dans les eaux d'espèces telles que Cl^- , Br^- ou Sr^{2+} , représentatives de minéraux à caractère évaporitique, semblent confirmer le processus de dissolution congruente.

L'ion chlorure présente des variations (figure II.14) qui ne peuvent s'expliquer que par des apports nouveaux issus de domaines adjacents ou connexes à l'aquifère principal.

Un fil conducteur peut être obtenu en considérant le rapport Br/Cl (Tableau II.8) qui montre une certaine constance par rapport à celui de l'eau de mer. On pourra en déduire le rôle prépondérant des apports interstitiels, en proportion variable, pour expliquer l'évolution de la concentration en ions chlorure à partir de solutions issues très probablement de l'éponte molassique.

Enfin, les tests de mise en solution d'échantillons de molasse ont montré que du strontium était susceptible de passer en solution (§ II.6.3), par dissolution.

La composition chimique des eaux semble donc dépendre pour beaucoup des processus de dissolution congruente. Cependant, la dissolution d'une phase unique de gypse (Figure III-3) entraîne un rapport Ca/SO₄ dans les eaux égal à 1. Or, dans les eaux de l'aquifère éocène, ce rapport n'est pas respecté (Figure III-5).



**Figure III-5 : Variation du rapport Ca/SO₄ en fonction de la concentration en sulfates
a : zone Nord ; b : zone Sud**

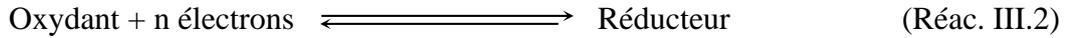
Ca/SO₄ est inférieur à 1 dans la zone nord alors qu'il est supérieur (parfois de manière très importante) dans la zone sud. Ce détail semble indiquer que la concentration en calcium est affectée par d'autres processus géochimiques.

On peut citer notamment les processus d'échange mais aussi l'équilibre avec les phases carbonatées : en effet, en raison des différences de solubilité des deux minéraux ($K_{S_{\text{calcite}}} = 10^{-8.48}$; $K_{S_{\text{gypse}}} = 10^{-4.58}$ à 25 °C (PARKHURST & APPELO, 1999)), la mise en solution de gypse dans une solution à l'équilibre avec la calcite entraîne une précipitation de calcite.

III.4 Les processus d'oxydo-réduction

Les principaux donneurs ou accepteurs d'électrons dans les eaux naturelles sont les éléments biogènes tels que C, O, N, H, S, Mn, Fe.

L'équation de Nernst (Eq. III.7) traduit l'équilibre redox tel que :



$$E_h = E_0 + \frac{RT}{nF} \text{Log}\left(\frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}\right) \quad (\text{Eq. III.7})$$

Où E_0 = potentiel d'oxydoréduction pour la réaction considérée dans les conditions normales (toutes les activités sont unitaires)

R = constante des gaz parfaits = $8.314 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

F = constante de Faraday = 96395 J.V^{-1}

Le potentiel d'oxydoréduction est fixé par les couples majeurs en solution à savoir :

- Le carbone : C(-IV), C(IV)
- L'oxygène: O(0), O(-II)
- Le fer : Fe(II), Fe(III)
- Le soufre : S(-II) à S(VI)
- L'azote : N(-III), N(0), N(III), N(V)

Il est à signaler que les couples faisant intervenir l'azote concernent principalement les eaux de surface ou de sub-surface et plus rarement les eaux profondes, réputées exemptes d'azote. Le couple O(0)/O(-II) est cité ici pour mémoire mais les eaux des Sables Infra-Molassiques ne contenant pas ou peu d'oxygène, ce couple ne sera pas pris en considération.

Le potentiel, fixé par les éléments majeurs, va entraîner l'état redox des éléments présents en traces en solution, dont notamment :

- L'arsenic : As(III), As(V)
- Le chrome : Cr(III), Cr(VI)
- Le cuivre : Cu(I), Cu(II)
- Le manganèse : Mn(II), Mn(III), Mn(IV)
- L'uranium : U(IV), U(VI)

Dans notre étude, on retiendra que les espèces qui peuvent jouer un rôle sont le fer et le soufre qui sont présentes dans les eaux analysées aux concentrations suivantes :

- $10 \mu\text{g.L}^{-1} < [\text{Fe}_{\text{total}}] < 3000 \mu\text{g.L}^{-1}$

- $5 \text{ mg.L}^{-1} < [\text{Sulfates}] < 1000 \text{ mg.L}^{-1}$
- $0 < [\text{H}_2\text{S}] < 1 \text{ mg.L}^{-1}$

III.4.1 Le système fer-soufre-carbonates

Les diagrammes d'équilibre sont construits à partir des équations de Nernst appliquées aux différents couples considérés (HEM, 1961).

- *Le domaine de l'eau*

Le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau délimite le domaine potentiel-pH où peuvent se produire les réactions en solution :



L'équation de Nernst s'écrit, pour chaque réaction :

$$\text{Eh} = \text{E}_0 + \frac{0.059}{4} \text{Log}(p_{\text{O}_2} \cdot [\text{H}^+]^4) = 1.23 - 0.059 \text{pH} \quad (\text{Eq. III.8})$$

$$\text{Eh} = \text{E}_0 + \frac{0.059}{2} \text{Log}\left(\frac{[\text{H}^+]^2}{p_{\text{H}_2}}\right) = -0.059 \text{pH} \quad (\text{Eq. III.9})$$

Le domaine est limité par l'oxydation de l'eau avec dégagement d'oxygène (Réac. III.3) et par sa réduction, avec dégagement d'hydrogène, ce qui correspond à la réaction III.4

- *Le domaine fer-carbonates*

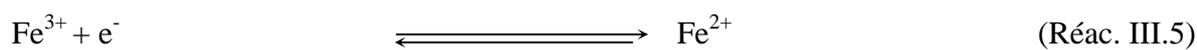
Dans les eaux souterraines, le fer peut être à l'état d'ion ferrique Fe(III) ou ferreux Fe(II). Compte tenu des données géologiques, nous considérerons les espèces dissoutes suivantes : Fe^{2+} , Fe^{3+} , FeCO_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$.

Les valeurs numériques des potentiels redox normaux (E_0) ont été obtenus à partir des énergies libres de formation des espèces (MICHARD, 1989).

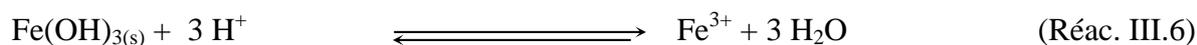
Les calculs qui suivent ont été effectués avec les concentrations suivantes, teneurs moyennes dans les eaux échantillonnées :

- $[\text{Fe}_{\text{total}}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$
- $[\text{HCO}_3^-] = 3.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$
- $[\text{SO}_4^{2-}] = 2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$
- $[\text{H}_2\text{S}] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$

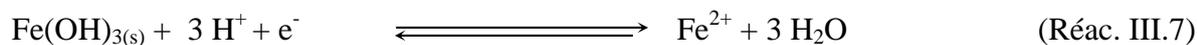
Dans ce système, les équations Eh-pH sont respectivement :



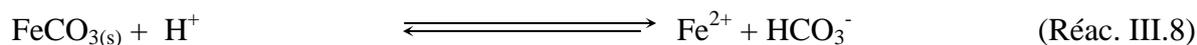
$$\text{Eh} = + 0.77 \text{ V}$$



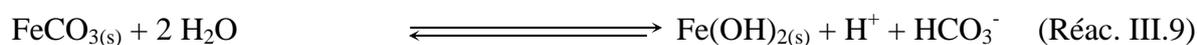
$$K_s = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3} = 10^{4.891} \quad \text{soit pH} = 3.30 \quad (\text{Eq. III.10})$$



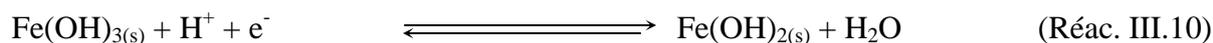
$$\text{Eh} = \text{E}^0 + 0.059 \text{Log} \left(\frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) = 1.275 - 0.177 \text{pH} \quad (\text{Eq. III.11})$$



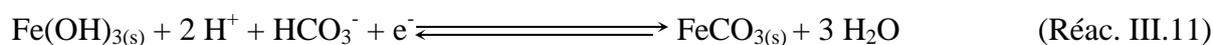
$$K_s = \frac{[\text{Fe}^{2+}][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} = 10^{-0.33} \quad \text{soit pH} = 7.19 \quad (\text{Eq. III.12})$$



$$K = [\text{HCO}_3^-][\text{H}^+] = 10^{-11.9} \quad \text{soit pH} = 9.38 \quad (\text{Eq. III.13})$$

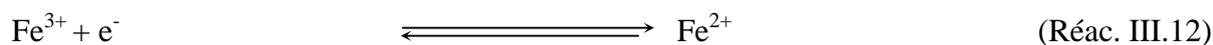


$$\text{Eh} = \text{E}^0 + 0.059 \text{Log}([\text{H}^+]) = 0.25 - 0.059 \text{pH} \quad (\text{Eq. III.14})$$

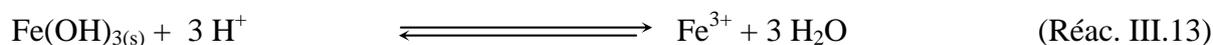


$$\text{Eh} = \text{E}^0 + 0.059 \text{Log}([\text{H}^+]^2[\text{HCO}_3^-]) = 0.819 - 0.118 \text{pH} \quad (\text{Eq. III.15})$$

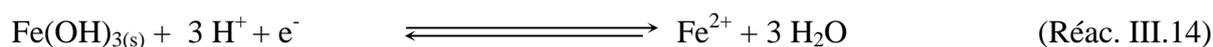
• *Le domaine fer-soufre (BOURGEOIS et al., 1979)*



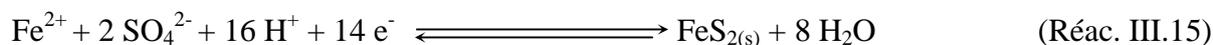
$$\text{Eh} = + 0.77 \text{ V}$$



$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{H}^+]^3} = 10^{4.891} \quad \text{soit pH} = 3.30 \quad (\text{Eq. III.16})$$



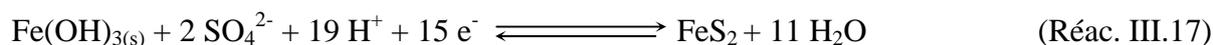
$$\text{Eh} = \text{E}^0 + 0.059 \text{Log} \left(\frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{Fe}^{2+}]} \right) = 1.275 - 0.177 \text{pH} \quad (\text{Eq. III.17})$$



$$\text{Eh} = \text{E}^0 - 0.068 \cdot \text{pH} + 0.0042 \cdot \text{Log}([\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]^2) = 0.326 - 0.068 \cdot \text{pH} \quad (\text{Eq. III.18})$$



$$\text{Eh} = \text{E}^0 - 0.118 \cdot \text{pH} - 0.0296 \cdot \text{Log}([\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{H}_2\text{S}]) = 0.370 - 0.118 \cdot \text{pH} \quad (\text{Eq. III.19})$$



$$\text{Eh} = \text{E}^0 - 0.075 \cdot \text{pH} + 0.0039 \cdot \text{Log}([\text{SO}_4^{2-}]^2) = 0.374 - 0.07 \cdot \text{pH} \quad (\text{Eq. III.20})$$



$$\text{Eh} = \text{E}^0 - 0.0296 \cdot \text{pH} - 0.0296 \cdot \text{Log}([\text{HS}^-]) = -0.256 - 0.0296 \cdot \text{pH} \quad (\text{Eq. III.21})$$

La superposition des systèmes fer-carbonates et fer-soufre permet de délimiter les domaines de stabilité des différents minéraux (Figure III-6). Les points sont représentatifs des eaux des Sables Infra-Molassiques.

Il est toutefois à noter que le diagramme a été tracé à 25°C alors que les mesures in-situ des potentiels redox et des pH ont été effectués à la température de l'émergence. Selon la température, les droites d'équilibre entre minéraux évoluent.

Dans ces conditions, nous pouvons admettre que les eaux se situent en première approximation entre les domaines de stabilité de la pyrite, de la sidérite, des hydroxydes de fer et de Fe^{2+} .

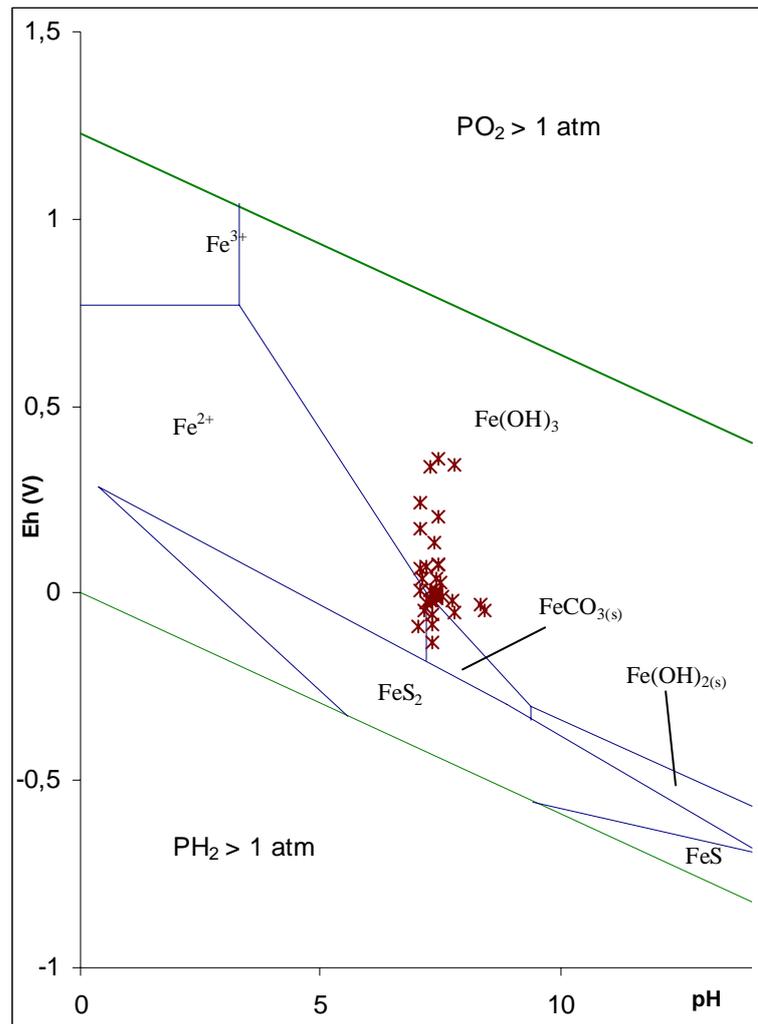


Figure III-6 : Champs de stabilité entre les oxydes, les carbonates et les sulfures de fer, à 25°C, pour $[H_2S] = [HS^-] = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[Carbone_{total}] = 3.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[SO_4^{2-}] = 2.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$

III.4.2 Les résultats

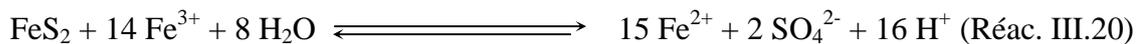
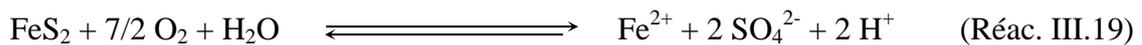
Ce diagramme, montrant la stabilité de plusieurs phases solides, en fonction du pH a été utilisé pour la compréhension des réactions redox susceptibles de se produire. Une zone allant de Geaune à Barbotan paraît concernée par ces mécanismes avec des potentiels redox mesurés correspondants à des milieux plutôt réduits.

Les déblais de forage issus de puits forés autour de Lussagnet et Izaute ont signalé une large présence de pyrite dans les sédiments de l'aquifère. Des cortèges minéralogiques relativement semblables ont aussi été notés sur les captages de la station thermale de Barbotan (CAZAL *et al.*, 1967).

Les travaux de RECHINIAC (1962) font état de "quantités abondantes" de pyrite dans

l'aquifère mais aussi au toit et au mur de l'unité. Des expériences de lixiviation (Annexe 6) sur des échantillons de Sables Infra-Molassiques, effectuées au laboratoire, ont indiqué des proportions de pyrite, non identifiable à l'œil nu, de l'ordre de 1,5 %.

Plusieurs auteurs ont évoqué l'oxydation de la pyrite pour rendre compte dans certains cas de la présence de sulfates dans l'eau : eaux des mines acides (VAN EVERDINGEN, 1985) mais aussi eaux sulfurées dans les Pyrénées (BOULEGUE, 1975, 1979, 1982 ; SCHOELLER & SCHOELLER, 1982). Les mécanismes le plus souvent avancés font état d'une oxydation de la pyrite soit par de l'oxygène moléculaire dissous (Réac. III.19) soit par l'oxygène de l'eau, en présence de fer (III) (Réac. III.20)



Les eaux des Sables Infra-Molassiques ont révélé des quantités très faibles (0,15 mg.L⁻¹) à nulles d'oxygène dissous et des potentiels redox compris entre -50 et 0 mV, synonymes de milieux légèrement réduits. L'oxydation de pyrite ne semble pas procéder selon la réaction III.19.

L'oxydant est à rechercher dans une phase solide présente au contact de l'eau. L'observation de traces de limonite (= série d'hydroxydes et d'oxydes de fer) dans certains sédiments (RECHINIAC, 1962) permet de considérer comme phase solide un hydroxyde de fer, Fe(OH)₃ amorphe.

Au contact de l'eau, ce minéral va se dissoudre selon la réaction III.21 :



Le fer(III) libéré peut être utilisé comme catalyseur lors de l'oxydation de la pyrite selon la réaction III.20.

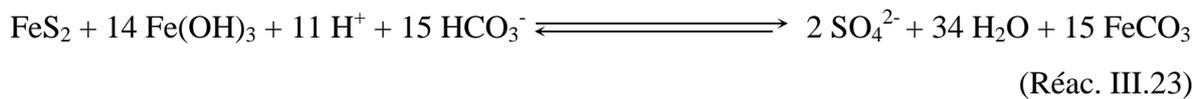
A l'aide du logiciel PHREEQC, on peut, par ce jeu de réactions, montrer qu'il y a formation de sulfates à partir de sulfures de fer. Des concentrations en sulfates de l'ordre de 15 à 20 mg.L⁻¹ sont obtenues, en présence d'une dissolution de 10 mg de pyrite, ce qui correspond bien aux concentrations mesurées à certains points de la zone ouest (Geaune, Lussagnet, Izaute).

Cette oxydation, selon la réaction III.20, entraîne cependant des concentrations importantes de fer (II), en solution. Les analyses ont montré que les concentrations en fer total n'excèdent pas 1,5 mg.L⁻¹ (Annexe 3). Un autre processus doit intervenir.

La sidérite (FeCO_3) est une phase minérale stable dans le domaine de pH (entre 7 et 8) et de Eh (entre - 50 et 0 mV) des eaux des Sables Infra-Molassiques, la précipitation de FeCO_3 est envisageable et régule à la fois la concentration en fer mais aussi la pression partielle en CO_2 des eaux selon la réaction suivante (Réac. III.22) (SCHURING *et al.*, 2000) :



L'équation de bilan s'écrit alors :



Ce mécanisme complexe permet d'expliquer la production de sulfates dissous à partir de la pyrite, les facteurs limitants étant la teneur en hydroxyde de fer et/ou la cinétique de dissolution de celui-ci (HOLMES & CRUNDWELL, 2000).

III.4.3 La réduction des sulfates

La succession de réactions précédemment citées ne permet pas de justifier la présence d'hydrogène sulfuré dans les eaux. L'oxydation étant totale, le soufre en solution se trouve en totalité à l'état d'oxydation +VI. Les valeurs de soufre-34 mesurées sur l'hydrogène sulfuré sont faibles : cet appauvrissement est probablement dû à une réduction biologique des sulfates, provoquée par des bactéries (*Desulfovibrio desulfuricans*) (RAFTER & MIZUTANI, 1967, MIZUTANI & RAFTER, 1969). La bioréduction est un processus qui sera d'autant plus intense que le milieu possèdera les nutriments nécessaires. Ces bactéries utilisent comme source d'énergie des alcools (éthanol, propanol, butanol), des acides (formique, acétique, pyruvique, lactique, malique), et des acides gras (PFENNIG *et al.*, 1981).

Les eaux de la bordure Est (région d'Eugénie les Bains) présentent les concentrations les plus fortes en hydrogène sulfuré (environ 1 mg.L^{-1}) avec des potentiels redox de l'ordre de -50 mV.

De même, des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ laissant supposer de la bioréduction ont aussi été observées aux forages de Lamazère et Dému. Des phénomènes locaux de bioréduction peuvent en être à l'origine.

Ces phénomènes sont toutefois *relativement faibles*, la quantité de soufre réduit ne représentant qu'au maximum 10 % de celle du soufre total. Selon GASSER (1991), la faible concentration en hydrogène sulfuré est liée à un facteur limitant, probablement un des

nutriments cité plus haut.

Le coefficient de fractionnement α entre les sulfates et les sulfures pour l'ensemble des eaux contenant des sulfures est significatif du processus de bioréduction. En système fermé, l'équation bilan s'écrit :

$$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_{t0} = f \cdot \delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_t + (1 - f) \delta^{34}\text{S}(\text{HS}^-)_t \quad (\text{Eq. III.22})$$

où $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_{t0}$ est la composition initiale des sulfates (avant la bioréduction), $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_t$ et $\delta^{34}\text{S}(\text{HS}^-)_t$ représentent les valeurs isotopiques moyennes des sulfates et des sulfures, f étant la fraction restante de sulfate à l'instant t .

L'équation de Rayleigh s'écrit :

$$\ln\left(\frac{\delta_{\text{SO}_4t} + 1000}{\delta_{\text{SO}_4t0} + 1000}\right) = (\alpha - 1) \cdot \ln(f) \quad (\text{Eq. III.23})$$

La combinaison de ces équations conduit à la détermination de f et du coefficient de fractionnement α .

| NOM | [H ₂ S] (mg.L ⁻¹) | $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_t$ (‰ CDT) | $\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})_t$ (‰ CDT) | $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_{t0}$ (‰ CDT) | f | α |
|------------------|--|---|--|--|-------|----------|
| B 102 | 0,08 | -20,12 | 4,28 | -16,13 | 0,836 | 0,979 |
| Blagnac | 0,10 | 13,23 | 7,86 | 12,56 | 0,875 | 1,005 |
| Demu | 0,32 | 18,93 | -16,33 | 10,71 | 0,767 | 1,031 |
| ELB2 | 0,90 | 33,18 | -10,55 | -3,08 | 0,171 | 1,020 |
| Garlin | 0,13 | 13,01 | -28,05 | 9,40 | 0,912 | 1,039 |
| IZA 5 | 0,49 | -1,63 | -24,05 | -1,45 | 1,008 | 1,023 |
| Lalbarède | 0,02 | 13,06 | 10,78 | 12,48 | 0,746 | 1,002 |
| Lotus 2 | 0,03 | -15,8 | -32,25 | -15,73 | 1,004 | 1,017 |
| LUG 57 | 0,08 | -3,21 | -15,48 | -3,05 | 1,013 | 1,012 |
| Nogaro 2 | 0,45 | 8,76 | -20,17 | 8,89 | 1,004 | 1,030 |

Tableau III-2 : Calcul du coefficient de fractionnement entre sulfates et sulfures

Les valeurs de $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_{t0}$ ont été déterminées pour chaque puits à partir des données du modèle.

On remarquera que quelques facteurs de fractionnement f sont très légèrement supérieurs à 1. Il s'agit le plus souvent de facteurs de fractionnement sulfates/sulfures très faibles (faible concentration en sulfures par rapport à la concentration en soufre total) dont le calcul est probablement affecté d'erreurs liées aux incertitudes sur les valeurs mesurées ($\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_t$ et $\delta^{34}\text{S}(\text{H}_2\text{S})_t$) et les valeurs calculées ($\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)_{t0}$).

Les valeurs de α (Tableau III-2) comprises entre 1,020 et 1,039 sont proches des valeurs communément admises dans le cas d'une réduction par les bactéries *Desulfovibrio Desulfuricans* (KROUSE, 1980).

Les eaux de la zone Nord (Lalbarède, Blagnac) présentent des coefficients beaucoup plus faibles et ceci semble indiquer des processus différents.

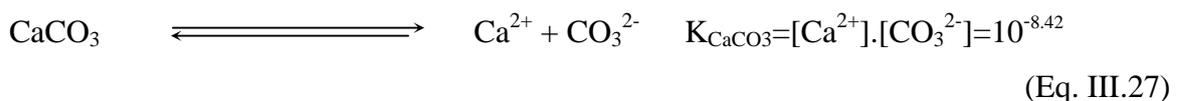
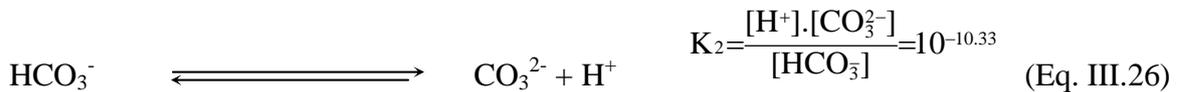
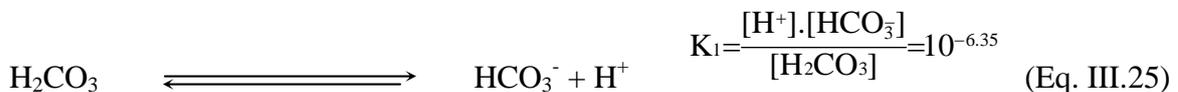
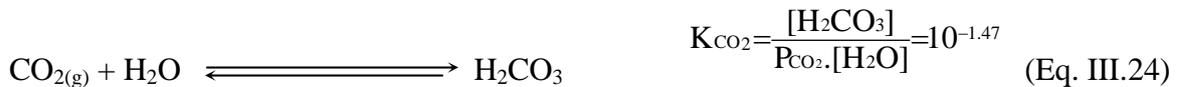
Les réactions d'oxydo-réduction ont permis de développer deux points importants pour les eaux des Sables Infra-Molassiques:

- *L'origine d'une partie des sulfates en solution, par l'intermédiaire de l'oxydation de pyrite, en milieu réducteur.*
- *L'origine biologique de l'hydrogène sulfuré .*

III.5 L'équilibre calco-carbonique

Dans les systèmes naturels ($\text{pH} > 5$), le système acido-basique le plus important est le système carbonaté : $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ (MICHARD, 1989).

L'eau de pluie en équilibre avec le CO_2 atmosphérique pénètre dans le sol où elle acquiert sa minéralisation carbonatée par la dissolution d'une part du CO_2 du sol résultant de la minéralisation par les micro-organismes de la matière organique, d'autre part des carbonates du sol en contact avec l'eau. Les réactions gouvernant ces processus sont les suivantes, les constantes d'équilibres étant données à 25 °C (SIGG *et al.*, 1992) :



Nous avons reporté, sur la Figure I-6, l'ensemble des eaux des Sables Infra-Molassiques, en regard de leur pH, mesuré *in-situ*, en fonction de la pression partielle équilibrante en CO_2 , calculée (PHREEQC).

La droite de saturation de la calcite à 30 °C a été ajoutée à la Figure III-7. Cette droite représente l'évolution du pH d'une eau, à l'équilibre avec le minéral, pour une $p\text{CO}_2$ comprise

entre $10^{-3.5}$ et 10^{-1} atm.

Les eaux se répartissent en deux classes bien distinctes.

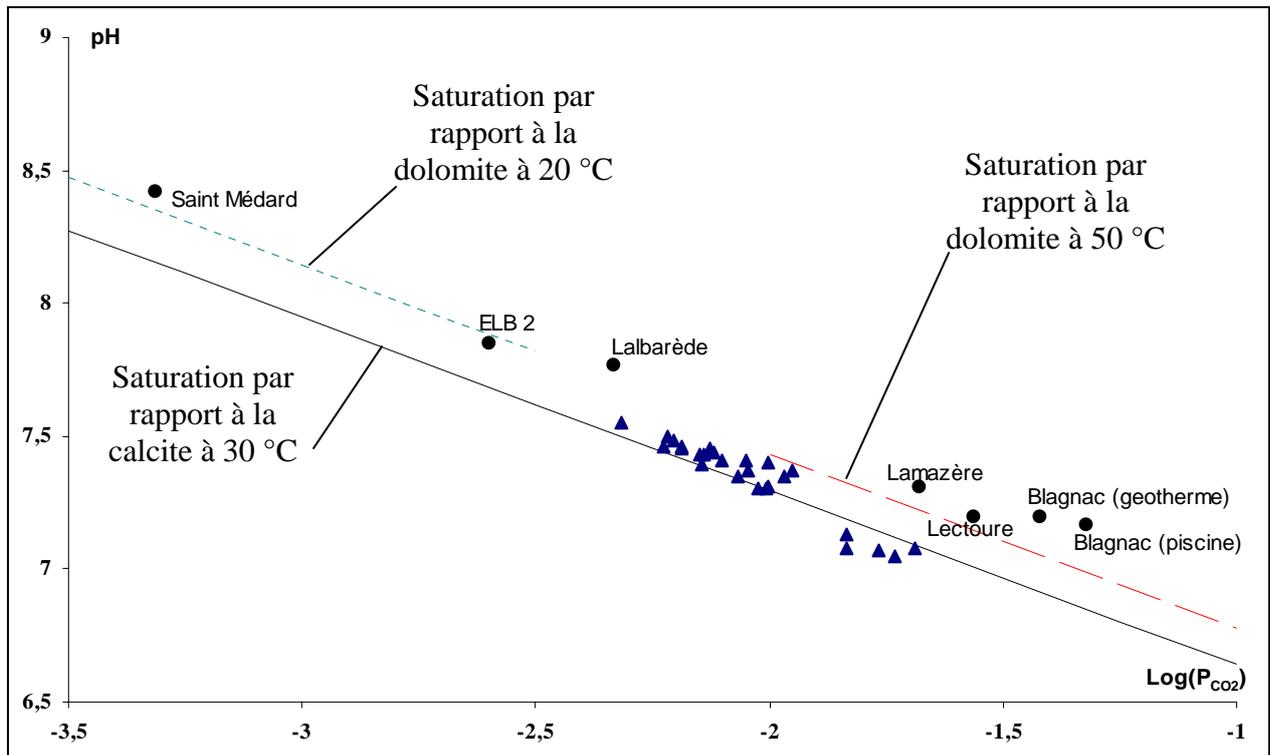


Figure III-7: Variation du pH en fonction de la p_{CO_2} . En trait plein, évolution du pH d'une solution à l'équilibre avec la calcite, en pointillés à l'équilibre avec la dolomite.

Dans la première classe (triangle), les eaux présentent des pH et des pressions partielles en CO_2 en accord avec la droite théorique de saturation de la calcite à 30 °C . La concordance entre les points expérimentaux et la droite théorique confirme que ces eaux sont à l'équilibre avec ce minéral. Un calcul simple de spéciation des espèces du carbone et des indices de saturation par rapport à la calcite confirme que les eaux sont à l'équilibre avec cette phase minérale (Annexe 5). Pour l'ensemble de ces eaux, l'équilibre avec la calcite constituera une hypothèse de base lors de la modélisation.

Dans la deuxième classe, on citera les points suivants :

- Saint Médard, Lalbarède, ELB 2 : il s'agit d'eaux froides ($T < 25\text{ °C}$), présentant des pH élevés (supérieurs à 7,7) et des alcalinités relativement faibles (comprises entre 140 et 180 mg.L^{-1}).

- Blagnac, Lectoure, Lamazère : il s'agit d'eaux chaudes ($T > 50\text{ °C}$), présentant des pH compris entre 7,2 et 7,3 et des concentrations en ions hydrogénocarbonates élevées (entre 280 et 450 mg.L^{-1}), deux à trois fois supérieures à celles couramment mesurées pour les eaux de la zone Sud.

Les points représentatifs de ces eaux s'écartent de la droite de saturation vis-à-vis de la calcite et présentent un enrichissement en CO_2 (Figure III-7). Les indices de saturation sont données au Tableau III-3

| Echantillon | Calcite | Dolomite |
|----------------------|----------------|-----------------|
| Blagnac (piscine) | -0.15 | -0.34 |
| Blagnac (géothermie) | -0.34 | -0.77 |
| Lalbarède | -0.18 | -0.27 |
| Lectoure | -0.10 | -0.29 |
| ELB 2 | -0.05 | -0.37 |
| Lamazère | 0.14 | 0.29 |
| Saint Médard | 0.42 | 0.86 |

Tableau III-3 : Indices de saturation de quelques eaux vis-à-vis de la calcite et de la dolomite

Si à Lamazère et à Saint-Médard, l'écart à la droite de saturation s'explique par une légère sursaturation vis-à-vis de la calcite et de la dolomite, les autres eaux, issues principalement de la zone Nord, restent sous-saturées ou à saturation par rapport à ces deux minéraux.

Il est toutefois intéressant de constater que ces points présentent une corrélation vis-à-vis des droites de saturation de la dolomite à 20 °C et à 50 °C (sans apport de calcite). De plus, les concentrations en magnésium dans ces eaux sont supérieures à celles mesurées dans l'ensemble des autres eaux de Bassin. Il semble donc que la présence d'une phase minérale "porteuse" de magnésium, type dolomite joue ici un rôle important.

En ce qui concerne l'enrichissement en hydrogénocarbonates, il peut avoir pour origine la production de $\text{CO}_{2(g)}$ par combustion de la matière organique en présence d'oxygène issu de la bioréduction des sulfates, puis attaque de la calcite par les eaux devenues agressives.

Dans ce processus, on devrait obtenir une production d'éléments réduits, tels que H_2S ou autres, en quantité appréciable ce qui n'est pas le cas, excepté peut être à ELB2 où la quantité d' H_2S mesurée atteint 10 % de la quantité de soufre total. Une autre explication doit être

trouvée.

L'apport de dioxyde de carbone gazeux, a été envisagé. Des apports de dioxyde de carbone d'origine plus profonde (nappes sous-jacentes ?) pourraient expliquer alors cet enrichissement en hydrogénocarbonates des solutions. Des études récentes (CHIODINI *et al.*, 1999) ont notamment montré le rôle joué par des apports extérieurs de CO₂ sur la géochimie des eaux et notamment sur les signatures isotopiques en carbone-13.

Pour tenter d'expliquer ce phénomène d'enrichissement en HCO₃⁻ des eaux, des modélisations (PHREEQC) visant à rajouter des quantités connues de CO₂ à des solutions initiales, présentant une pression partielle en CO₂ de 10^{-2.5} atm, ont été réalisées. Il s'est avéré que des quantités de l'ordre de la millimole étaient nécessaires pour atteindre des concentrations en HCO₃⁻ conformes à celles observées dans certaines eaux (Blagnac, Lectoure...).

Dans ces conditions, la modélisation géochimique envisagée pour ces eaux, fera intervenir des ajouts de CO₂ gazeux, tout en conservant l'équilibre avec des phases carbonatées (calcite ou dolomite) dont la dissolution évitera des chutes trop importantes de pH.

III.6 L'échange d'ions

III.6.1 Généralités

Au cours de leur trajet souterrain, les eaux entrent en contact avec différents minéraux qui ont la propriété d'échanger leurs ions contre ceux contenus dans l'eau (SCHOELLER, 1956).

La capacité d'échange d'ions varie d'une espèce à l'autre. On peut distinguer deux types extrêmes d'adsorption entre lesquels on trouvera tous les intermédiaires : **adsorption physique** (ou adsorption de Van der Waals) à faibles liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbé, et **adsorption chimique** à liaisons énergiques de valence. Ces deux adsorptions peuvent agir simultanément.

Il peut y avoir ainsi non seulement fixation de cations à la surface ou même à l'intérieur de ces substances, mais aussi échange de ces cations fixés contre des cations de l'eau. Il se passe alors **un échange de cations**. Il est à remarquer que les mêmes phénomènes peuvent se produire pour les anions, si les conditions physiques de l'adsorbant le permettent.

Les substances naturelles, susceptibles d'adsorber et d'échanger sont :

- Les minéraux argileux (s. l.) ;
- Les minéraux zéolithiques ;
- L'hydroxyde ferrique ;
- Les substances organiques.

Les minéraux argileux sont les échangeurs d'ions les plus fréquents dans les sédiments (kaolinite, halloysite, montmorillonite, illite, chlorite, vermiculite, attalpagite...). Cependant, ils ne se comportent pas tous de la même manière (AMPHLETT, 1958).

Dans les minéraux argileux à fixation de cations, due à des ruptures de liaison, les cations échangeables se situent sur les bords des paillettes ou des éléments allongés. C'est en particulier le cas de la kaolinite et de l'halloysite, mais aussi celui des illites et des chlorites.

Pour d'autres minéraux, il se produit des substitutions dans les mailles cristallines avec comme conséquence un déficit de valence. Les cations fixés et échangeables sont pour la plus grande partie situés entre les feuillets et se rajoutent à ceux fixés sur les bords comme pour les minéraux précédents. Tel est le cas de la montmorillonite ou de la vermiculite.

Ainsi la capacité d'échange de cations varie avec la nature du minéral argileux. Quelques valeurs de capacités d'échange sont données dans le Tableau III-4.

| Produit | Capacité |
|-----------------|-----------------|
| Kaolinite | 3-15 |
| Illite | 10-40 |
| Chlorite | 10-40 |
| Montmorillonite | 80-150 |
| Vermiculite | 100-150 |

Tableau III-4 : Variation de la capacité d'échange cationique avec la nature du minéral argileux (en milliéquivalents pour 100 g) (GRIM, 1953)

La montmorillonite et la vermiculite, à fixation et échange surtout entre les feuillets, ont ainsi une capacité d'échange de cations beaucoup plus grande que la kaolinite, les illites et les chlorites.

Le degré de fixation dépend aussi du cation. Celui-ci sera d'autant plus énergiquement fixé que l'ion est moins hydraté. Ainsi, les ions bivalents se fixent plus énergiquement que les ions monovalents, à degré d'hydratation égal.

L'échange d'ions est donc susceptible de modifier de manière importante les rapports de

cations dans les eaux, en particulier les plus importants : K/Na, Na/Ca, Na/Mg, Mg/Ca qui sont caractéristiques de ce phénomène.

Le rapport de déséquilibre chlore-alkalin assimilé à l'indice d'échange de base permet d'apprécier ce processus (SCHOELLER, 1956) :

$$\text{i.e.b.} = \frac{[\text{Cl}^-] - ([\text{Na}^+] + [\text{K}^+])}{[\text{Cl}^-]} \quad (\text{Eq. III.28})$$

La libération d'ions alcalins conduit à un indice d'échange de bases négatif.

III.6.2 Application aux eaux des Sables Infra-Molassiques

L'étude des faciès géochimiques des eaux des Sables Infra-Molassiques a montré que certaines eaux présentaient des faciès sodiques (bicarbonaté ou sulfaté).

Le calcul de l'indice d'échange de bases, présenté Figure III-8, indique des valeurs négatives pour la majorité des eaux ce qui semble signifier qu'elles subissent au cours de leur trajet des phénomènes d'échange de cations, de manière plus ou moins intense.

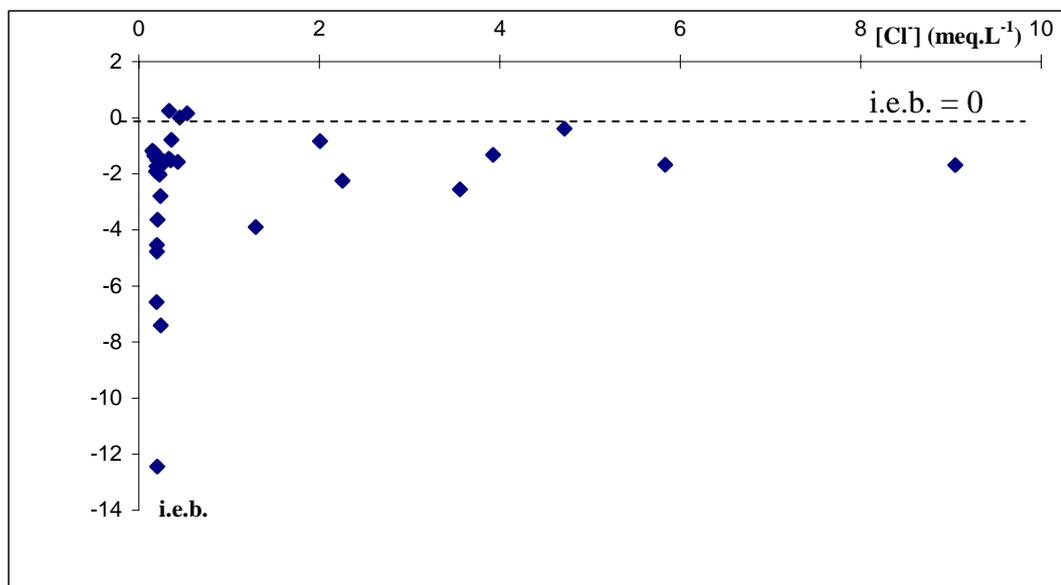


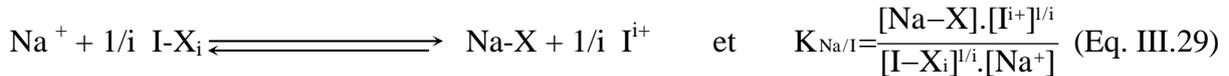
Figure III-8 : Variation de l'indice d'échange de bases en fonction des concentrations en chlorures

Il semble que les eaux les moins chlorurées, issue de la zone Sud, soient celles qui sont susceptibles de présenter un déficit chlore-alkalin maximal. Pour les eaux de la zone Nord, les fortes concentrations en sodium dans cette zone semblent être dues à des apports de chlorures (§ II.2) et à des phénomènes d'échange. Les faibles teneurs en calcium pour ces points semblent le confirmer.

Le processus d'échange a été testé à partir du logiciel PHREEQC. A une solution à l'équilibre avec la calcite, contenant 2 meq.L⁻¹ de calcium et 0.4 meq.L⁻¹ de magnésium, des quantités d'échangeur NaX ont été rajoutées.

Les réactions d'échange d'ions sont prises en compte dans le modèle : cet équilibre entre la solution aqueuse et l'échangeur nécessite que la loi d'action de masse pour l'échangeur soit satisfaite.

La réaction d'association pour une espèce échangée peut alors s'écrire :



Quelques valeurs des coefficients d'échange par rapport à Na⁺ sont donnés au Tableau III-5.

| Ion I ⁺ | K _{Na/I} moyen | Ion I ²⁺ | K _{Na/I} moyen | Ion I ³⁺ | K _{Na/I} moyen |
|------------------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|-------------------------|
| Li ⁺ | 1.2 | Mg ²⁺ | 0.5 | Al ³⁺ | 0.6 |
| K ⁺ | 0.2 | Ca ²⁺ | 0.4 | | |
| NH ₄ ⁺ | 0.25 | Sr ²⁺ | 0.35 | | |
| Rb ⁺ | 0.20 | Ba ²⁺ | 0.35 | | |
| | | Mn ²⁺ | 0.55 | | |

Tableau III-5 : Coefficients d'échange par rapport à Na⁺ (APPELO & POSTMA, 1999)

Le résultat de cette simulation est représenté sur la Figure III-9.

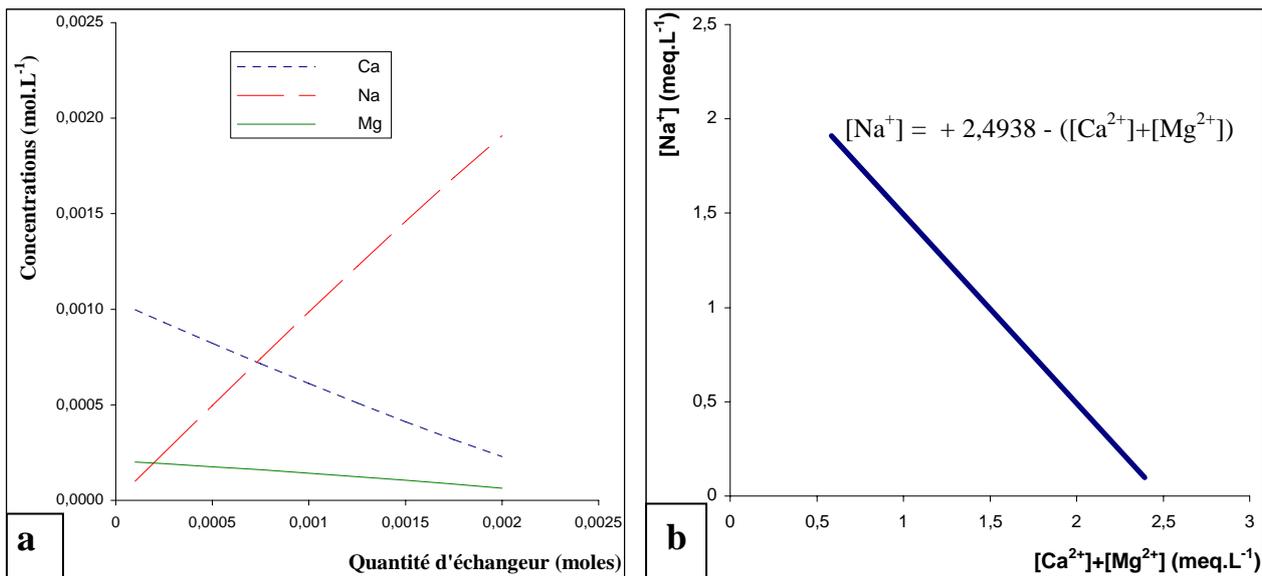


Figure III-9 : Le rôle de l'échangeur sur une solution à l'équilibre avec la calcite

a : évolution des concentrations en fonction de la quantité d'échangeur

b : évolution de la concentration en Na en fonction de la concentration en Ca et Mg

Comme on peut le constater sur Figure III-9a, le processus d'échange entraîne une

augmentation de la teneur en sodium alors que celle des alcalino-terreux diminue. La relation d'échange entre Na et Ca + Mg est linéaire (Figure III-9b).

La Figure III-10 représente la variation des concentrations en sodium et potassium en fonction de celles en calcium et magnésium pour les eaux de la zone Sud.

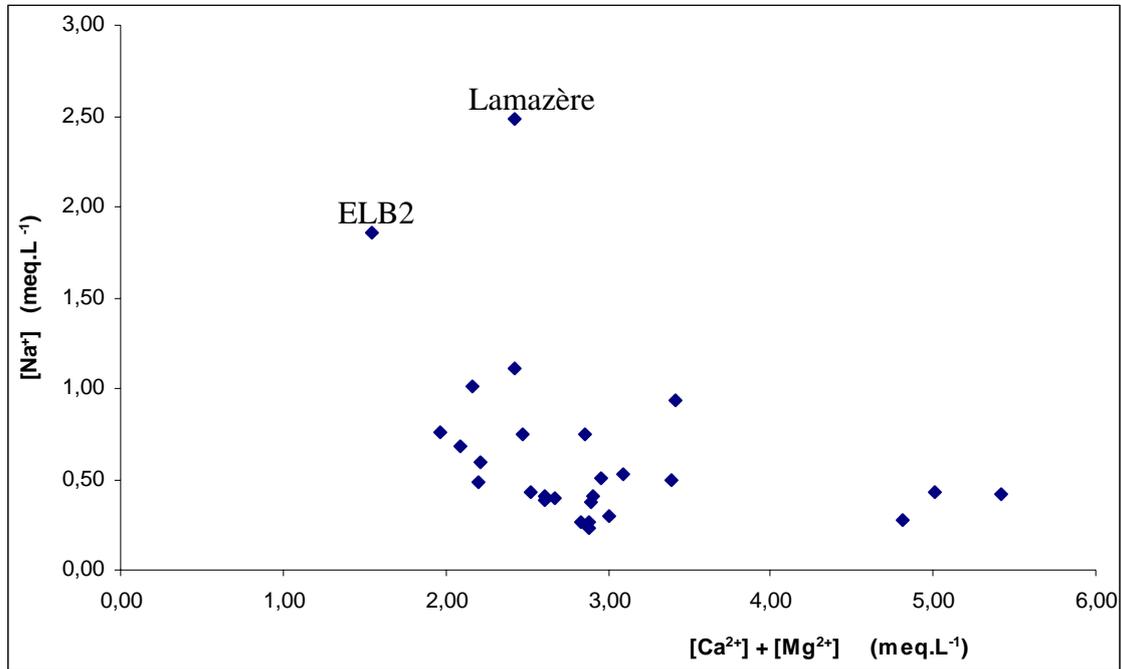


Figure III-10 : Evolution des teneurs en sodium en fonction des teneurs en calcium pour les eaux de la zone Sud.

On note (Figure III-10) l'indépendance relative de la concentration en Na vis-à-vis de ($[Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$), pour l'ensemble des points de la zone Sud. Les phénomènes d'échange, s'ils existent, sont peu marqués.

Deux exceptions sont toutefois remarquables : il s'agit des points figuratifs de Lamazère et d'ELB2. Pour ces derniers, on peut effectivement argumenter en faveur d'un échange de bases probablement lié au faible taux de renouvellement des solutions qui n'a pas épuisé la capacité d'échange des minéraux argileux de la matrice.

Remarque :

Il faut cependant garder à l'idée que l'échangeur est une espèce argileuse. Au contact de l'eau, il échange sodium et potassium contre des éléments principalement alcalino-terreux mais n'est pas rechargé. Ses propriétés d'échangeur ne sont plus actives vis-à-vis de Ca et Mg.

Pour comprendre l'implication de ce phénomène, considérons le transport par convection à travers une colonne contenant un échangeur de cations. Dans chaque cellule, une quantité en excès de 10 moles d'échangeur X est présent, échangeur à l'origine à l'équilibre avec l'eau de mer (une partie des Sables Infra-Molassiques s'étant déposée en milieu marin (zone ouest), cette hypothèse est envisageable). La colonne est alors balayée par une solution à l'équilibre avec la calcite et présentant une pression partielle en CO_2 de $10^{-2.5}$ atm. 100 balayages de la colonne conduisent aux résultats présentés sur la Figure III-11.

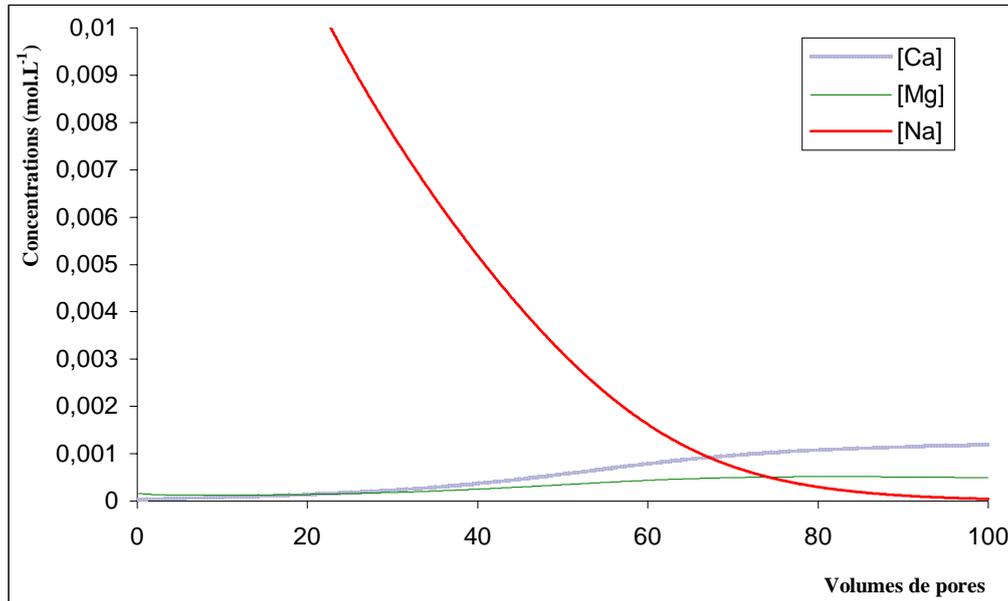


Figure III-11 : Simulation de transport par remplacement du sodium sur un échangeur de cations par une solution balayante à l'équilibre avec la calcite

Après 80 renouvellements d'eau dans une cellule contenant un échangeur, l'eau qui rentre est la même que l'eau qui sort. La capacité d'échange est saturée en calcium et magnésium, l'échangeur ne remplit plus son rôle et l'eau qui pénètre dans le milieu ne subit aucune modification.

Dans le cas des eaux de l'aquifère infra-molassique, ce phénomène se poursuit encore à l'heure actuelle en quelques points où la capacité d'échange n'est pas saturée en cations bivalents. Deux possibilités peuvent être envisagées :

- *Les quantités d'échangeur sont très importantes, au sein même de l'aquifère, et la capacité d'échange n'a pas été épuisée compte tenu du taux de renouvellement de la nappe.*
- *L'échange se produit grâce à des solutions alcalines issues de l'éponte argileuse et susceptibles de régénérer l'échangeur.*

III.7 La dissolution non congruente

Ce type de dissolution concerne principalement les minéraux silicatés qui forment une part de la matrice de l'aquifère des Sables Infra-Molassiques.

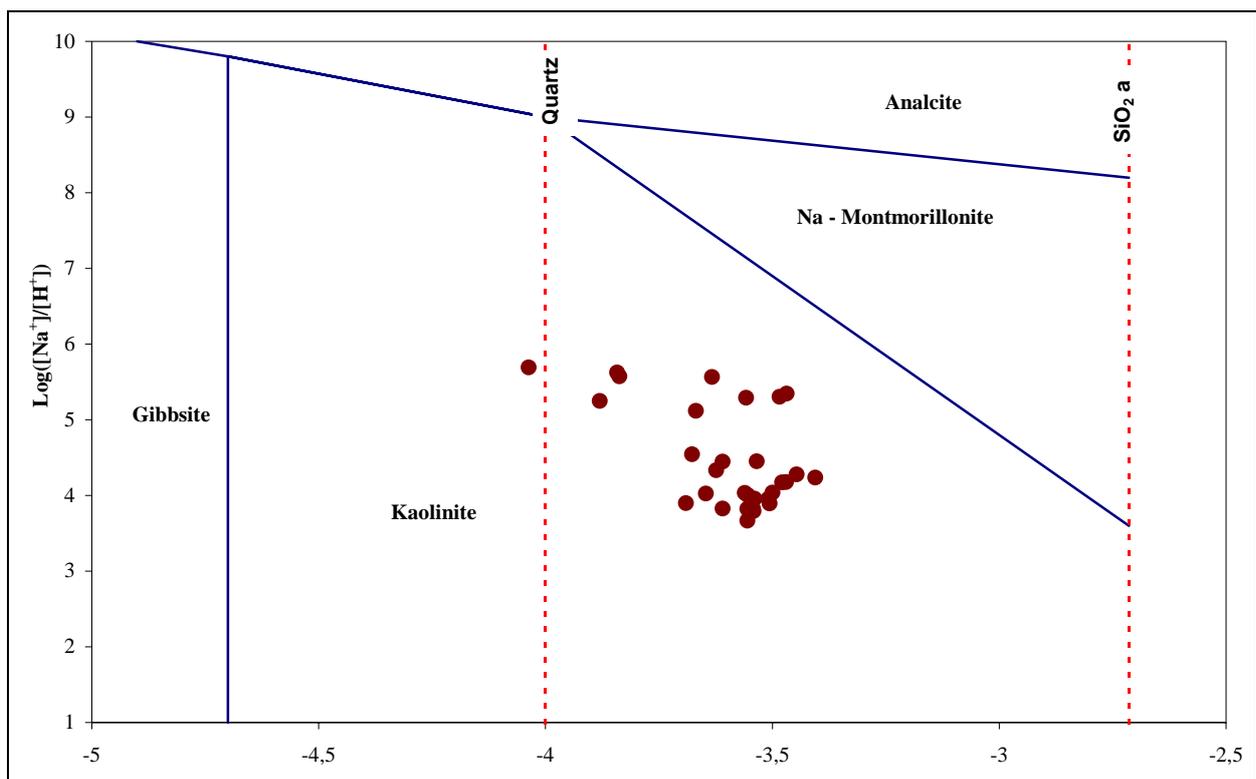
Comme c'est le cas pour de nombreuses eaux profondes, les eaux sont à sursaturation par rapport au quartz, à la température de la source (HUTCHEON & ABERCROMBIE, 1990 ; FRITZ, 1981).

La Figure III-12 montre les diagrammes obtenus en portant $\text{Log}([\text{K}^+]/[\text{H}^+])$, $\text{Log}([\text{Na}^+]/[\text{H}^+])$, $\text{Log}([\text{Ca}^{2+}]/[\text{H}^+]^2)$ en fonction de $\text{Log}([\text{H}_4\text{SiO}_4])$ à 25°C et 1 atm.

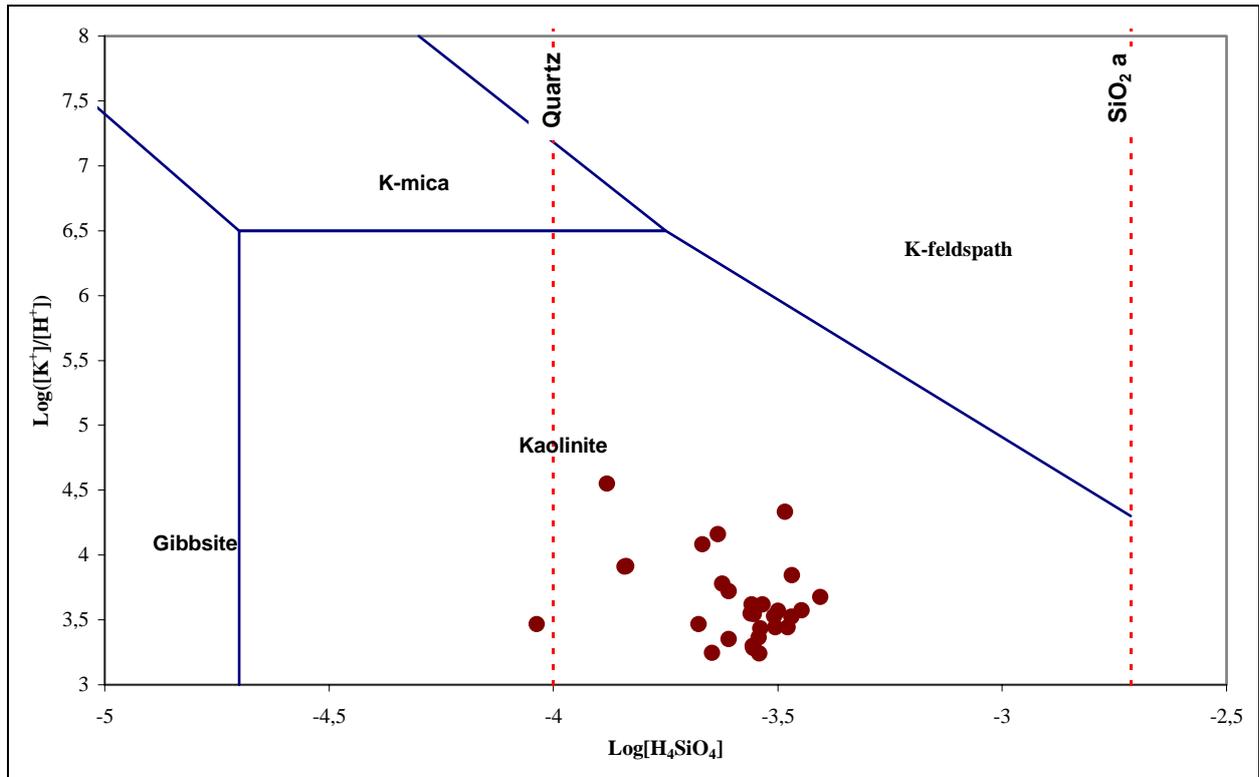
Le point figuratif de l'eau des différents captages appartient systématiquement au champs de stabilité de la kaolinite avec laquelle elle est en équilibre.

De par la position de ces points représentatifs sur les graphiques, on peut noter que les minéraux originels (anorthite, albite, muscovite ...) sont actuellement absents de la matrice aquifère (RECHINIAC, 1962). Les solutions portent donc le témoignage de réactions antérieures, réelles ou potentielles.

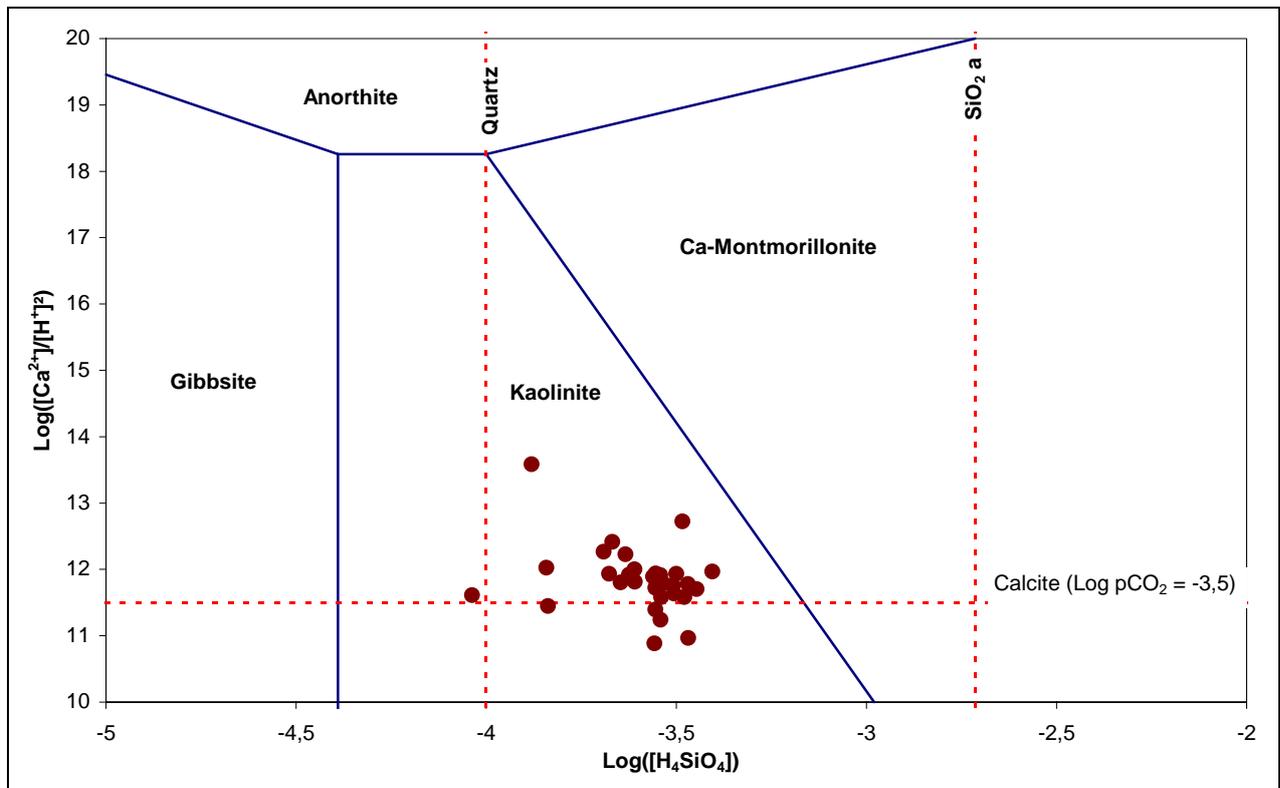
Figure III-12 : Position des points figuratifs de l'ensemble des eaux dans les champs de stabilité



a : Le système $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ à 25°C et 1 atmosphère



b : Le système $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ à $25^\circ C$ et 1 atmosphère



c : Le système $CaO-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ à $25^\circ C$ et 1 atmosphère

Peu de travaux ont été réalisés sur la caractérisation des minéraux argileux contenus dans

les Sables Infra-Molassiques. On citera seulement les travaux de KULBICKI (1956) sur les Sables du Sidérolithique dont les sédiments renferment des minéraux argileux de la famille de la kaolinite.

III.8 Composition chimique des eaux et espèces minérales

La reconstitution de la composition chimique des eaux c'est à dire sa modélisation géochimique par un système Na, K, Ca, Mg, Cl, S, HCO₃ nous amène à considérer la mise en solution des minéraux correspondants. Certains éléments traces pourront être intégrés en cours d'avancement.

III.8.1 La composition minéralogique des Sables Infra-Molassiques

A partir d'analyses de rayons X réalisées sur des échantillons issus de quelques forages captant l'aquifère des Sables Infra-Molassiques, une liste de minéraux (relativement restreinte) a pu être établie. Le quartz et la calcite sont les principaux. Ainsi, les grains de quartz présentent des caractéristiques bien définies (brillants, anguleux et subanguleux, subarrondis), représentatives d'une sédimentation à caractère deltaïque, tout au moins dans l'ensemble du pays de Lussagnet (RECHINIAC, 1962).

Les autres minéraux (minéraux annexes) n'apparaissent qu'épisodiquement dans différents forages.

Cependant, on remarquera :

- La présence de pyrite dans de nombreux forages notamment à l'ouest de la zone d'étude.
- La présence de sels (type anhydrite) au forage de Muret 104. La présence de ces minéraux correspond bien avec les analyses d'eau qui font état d'une eau riche en sulfates.
- La présence de traces de kaolinite et de micas dans de nombreux forages du Sud Ouest du Bassin (LUG 47, LUG 57, Pécorade 101, Ponson-Dessus, Sénac, Castelnau-Magnoac...).

Les minéraux susceptibles de libérer aujourd'hui des éléments en solution sont peu nombreux. Si le forage de Muret 104 semble présenter des conditions minéralogiques favorables pour expliquer la minéralisation des eaux en ce point, la composition des échantillons en d'autres sites ne paraît pas de nature à influencer de manière sensible la composition chimique et les variations observées.

La “pauvreté” de ce cortège minéralogique correspond au taux de renouvellement exprimé par le ^{14}C , qui conduit à des âges ponctuels de l’ordre de 20 000 ans.

III.8.2 Les minéraux solubles

Les concentrations en sulfates et en chlorures mesurées montrent que ces éléments seraient à relier à la dissolution de sels principaux : *le gypse* ($\text{CaSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$), *l’anhydrite* (CaSO_4) et *la halite* (NaCl). Il en est de même de quelques éléments traces (Br^- , F^- , Sr^{2+}).

Il est bien évident, au vu des indices de saturation vis-à-vis des espèces très solubles (Annexe 5), qu’elles n’existent plus au sein de l’aquifère, ce qui est bien confirmé par l’analyse RX (Excepté Muret 104). Une origine connexe est donc à rechercher.

III.8.2.1 Examen des horizons sous jacents à l’aquifère

Dans la zone Sud (secteur de Lussagnet), le mur de l’aquifère est formé par un banc argilo-marneux de 40 à 50 m qui le sépare de l’aquifère Dano-Paléocène (DP). Cet horizon n’est pas constant ce qui implique des zones d’échange potentielles. Les informations hydrochimiques de cet aquifère sont malheureusement peu nombreuses dans le secteur considéré. Nous disposons des analyses d’eau des deux captages qui exploitent cette nappe à IZA 101 et Lannecaube (Tableaux III.6 et III.7).

| | T (°C) | Cond.($\mu\text{S}/\text{cm}$) | pH | Eh (mV) | Ca^{2+} | Mg^{2+} | Na^+ | K^+ | Cl^- | SO_4^{2-} | HCO_3^- |
|-------------------|--------|----------------------------------|------|---------|------------------|------------------|---------------|--------------|---------------|--------------------|------------------|
| IZA 101 | 34,7 | 304 | 7,55 | -11 | 29,63 | 8,64 | 11,28 | 5,24 | 7,47 | 18,37 | 149,22 |
| LANNECAUBE | 42,2 | 409 | 7,6 | | 28,1 | 10,1 | 51,1 | 6,17 | 39,5 | 12,5 | 190,32 |

Tableau III-6 : Caractéristiques physico-chimiques et concentrations (en mg.L^{-1}) des éléments majeurs

| | Si (mg/L SiO_2) | Ba^{2+} | Li^+ | Sr | Rb | As | Se | Br | F | Mn | Al | Fe_{total} |
|-------------------|---------------------------|------------------|---------------|-----|------|------|------|-------|-----|------|------|----------------------------|
| IZA 101 | 23,6 | 318 | 4,5 | 702 | 18,8 | < LD | < LD | 27,95 | 520 | 10,6 | 5,80 | 696 |
| LANNECAUBE | 24,7 | 116 | | | | | < LD | | 800 | < LD | < LD | 40 |

Tableau III-7 : Concentrations (en $\mu\text{g.L}^{-1}$) des éléments traces

Les eaux de l’aquifère Dano-Paléocène diffèrent peu de celles des Sables Infra-Molassiques. Seules les concentrations en ions Mg^{2+} , Cl^- , F^- , Ba^{2+} sont plus élevées. On n’observe pas d’enrichissement notable de l’eau des Sables Infra-Molassiques pour ces éléments. Les apports des eaux du Dano-Paléocène vers les Sables seraient ici limités ou discrets.

La composition chimique des eaux du Crétacé supérieur qui peut localement affleurer en discordance avec les Sables Infra-Molassiques est peu connue dans cette région. Il semble qu'elles puissent présenter près du piémont pyrénéen des minéralisations supérieures à 1 g.L^{-1} (Sondages pétroliers de Panassac et Agassac) et des minéralisations beaucoup plus faibles au centre du Bassin (370 mg.L^{-1} à Betbezer)

Dans la zone Nord et Est (le long de la Garonne), les Sables Infra-Molassiques reposent, selon les endroits, sur des marnes et argiles (Blagnac, Muret), sur des calcaires du Crétacé supérieur (Mézin, Grignols) ou du Jurassique supérieur (Lectoure).

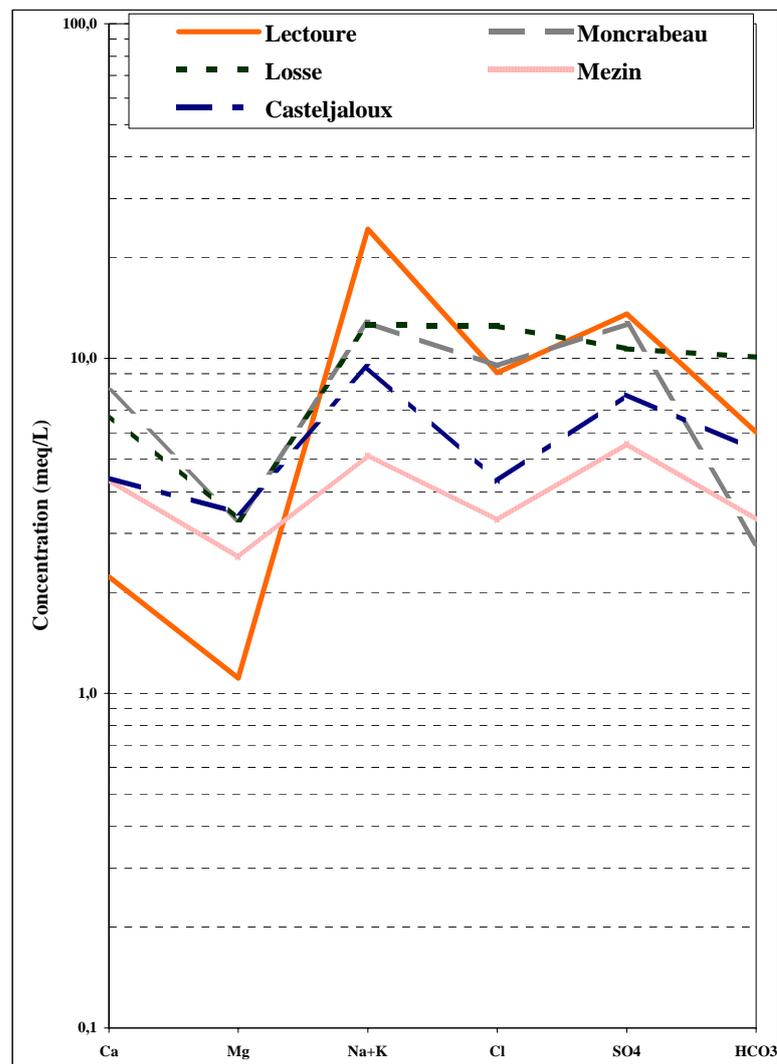


Figure III-13 : Comparaison des eaux de l'aquifère éocène et du Jurassique inférieur

On notera, à la Figure III-13, les caractères des eaux assez identiques entre Lectoure, Mézin et les eaux du Jurassique inférieur (Moncrabeau, Losse, Casteljaloux) pouvant évoquer des filiations.

Des communications entre ces aquifères peuvent être envisagées. Le sens de transfert

naturel reste difficile à connaître et il est possible qu'en l'absence de sollicitation, un équilibre puisse se réaliser. La géochimie seule des éléments majeurs ne permet pas d'en savoir davantage. Seuls les éléments traces et/ou les données isotopiques jouant le rôle de marqueur pourraient peut être apporter des informations.

III.8.2.2 Examen des horizons sus-jacents à l'aquifère

Il s'agit des terrains de couverture* molassique, qui présentent des caractéristiques fortement capacitives, puisqu'ils contiennent des quantités importantes de minéraux exprimés à caractères évaporitique.

Sur une grande partie du Bassin Aquitain, de nombreux auteurs (BEA & KIEKEN, 1971 ; BRGM, 1974) ont montré que, durant le Bartonien, un épisode très évaporitique avait conduit à des concentrations aboutissant au dépôt de gypse. Les coupes lithologiques présentées Figure III-14 le confirment bien.

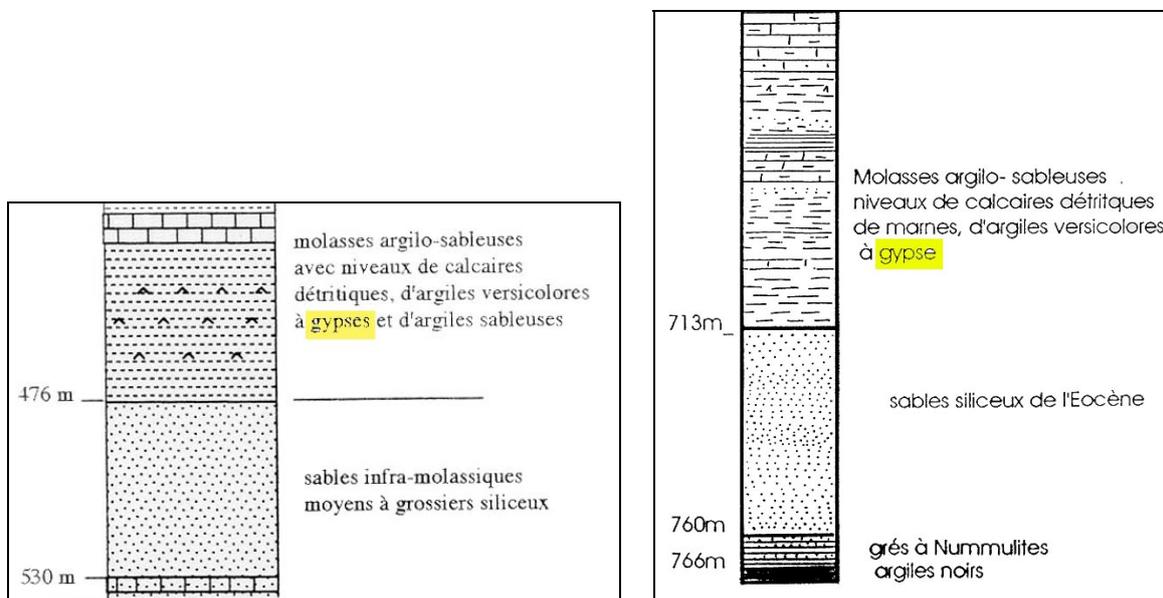


Figure III-14 : Extraits de coupes lithologiques des forages de Pléhaut et Beaucaire

Au sein de la couverture, on a pu aussi noter des aquifères restreints dénommés "Intra-Molassiques". Ainsi, le forage de Vic Fezensac (0953-8X-0001) capte des niveaux détritiques de formations intra-molassiques ; les eaux sont séléniteuses et impropres à la consommation ($[\text{SO}_4^{2-}] > 1500 \text{ mg.L}^{-1}$).

* La "couverture molassique" est ici pris comme un terme générique de régression où sont représentés des faciès métachrones de sédiments parfois très variables à épisodes évaporitiques

Dans la zone nord, d'importantes quantités de gypse ont aussi été décrites au toit de l'éponte supérieure de l'aquifère sableux ; un transfert de matière relativement simple entre les deux unités permet d'expliquer ici les teneurs élevées en ions sulfate, hypothèse en accord avec les mesures de soufre-34 effectuées sur les sulfates dissous.

Des tests de dissolution (Annexe 6), à partir de déblais prélevés au toit des Sables du forage de Muret 104, ont été réalisés. L'expérience consistait à mettre en solution 5 grammes de sédiments dans 500 mL d'eau distillée, à une température de 35°C et sous agitation. Les résultats ont montré :

- l'approche de la saturation par rapport au gypse obtenue après 100 heures ($[\text{SO}_4^{2-}]$ proche de 1500 mg.L⁻¹).
- de fortes concentrations en strontium ($[\text{Sr}^{2+}] = 10000\mu\text{g.L}^{-1}$) ;
- des concentrations en ions chlorure et en magnésium de l'ordre de 4 mg.L⁻¹.

Ces résultats ont été obtenus pour un rapport solide/liquide massique de 0.01. Dans la molasse, en considérant une porosité de 20 % (mesures effectuées à l'Institut EGID sur des molasses prélevées en différents points du département du Gers), le rapport solide/liquide serait proche de 4. Les concentrations susceptibles d'être obtenues, pour les minéraux qui ne sont pas à saturation, seraient ainsi beaucoup plus importantes. Elles pourraient sans doute expliquer l'enrichissement dans les eaux des Sables de certains éléments tels que Mg, SO₄, Cl.....

Si pour la zone Sud, l'origine des sels semble déterminée (probablement la molasse), trois hypothèses peuvent être proposées pour la zone Nord :

- *Enrichissement par contact avec des formations jurassiques à anhydrite, masquées sous le Tertiaire.*
- *Enrichissement par contact avec la molasse sablo-argileuse tertiaire au toit de l'aquifère, riche en minéraux évaporitiques.*
- *Combinaison des deux schémas proposés ci-dessus.*

III.8.3 Les minéraux sulfurés : la pyrite

Selon BOULEGUE (1982) et SCHOELLER & SCHOELLER (1982), la pyrite est un élément à l'origine de la sulfuration de nombreuses eaux minérales et thermales pyrénéennes. Les granites pyrénéens renferment des quantités importantes de ce minéral.

A partir du soufre-34, on peut envisager ce minéral comme une source possible du soufre en solution dans certaines eaux des Sables Infra-Molassiques.

Plusieurs coupes lithologiques indiquent la présence de ce minéral en particulier dans les faciès réduits des Grès à Nummulites (Figure III-15).

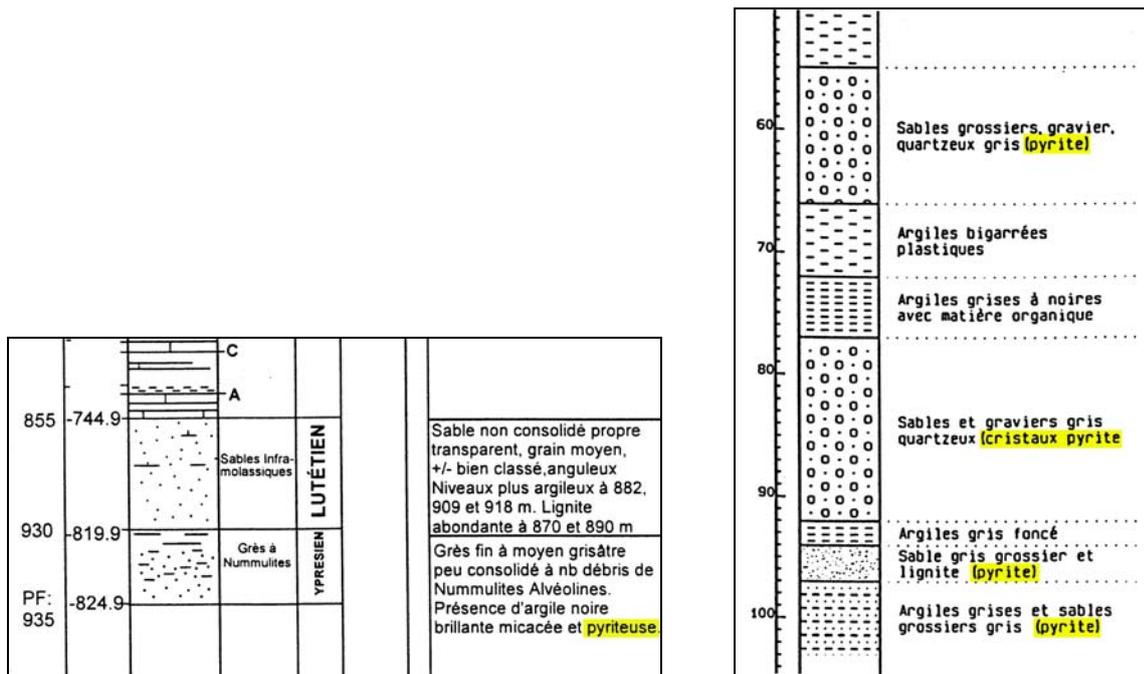


Figure III-15 : Extraits de coupes lithologiques des forages de LUG 69 et de Lotus 1

A l'Yprésien inférieur, la région aquitaine est le siège d'une sédimentation à dynamique faible dans une vaste plaine marécageuse proche du niveau de base, où voisinent marécages et tourbières. C'est une période tectoniquement calme. La faible structuration du réseau fluvial aboutit à un "engorgement" de la plaine d'épandage. L'environnement est alors de type palustre à lacustre avec des faciès à tourbières et mangroves, sous climat chaud et humide à saisons peu contrastées (DUBREUILH, 1987 ; REY, 1995).

Après la transgression marine qui envahit tout le Bassin, au Cuisien inférieur, le jeu du massif hercynien et la subsidence de la partie occidentale de l'Aquitaine amène une surcharge de sédiments. Au Cuisien moyen, la mer se retire et les systèmes deltaïques

progradants entament une avancée sur le domaine marin.

Ce système deltaïque permet des dépôts sableux importants et différenciés au débouché des émissaires majeurs. A la frange eau douce-eau salée se développent des sables plus ou moins grossiers, micacés, organiques, pyriteux attestant à végétation de mangrove parcourue par des chenaux de marées. C'est dans ce contexte que s'effectue le dépôt des "Sables Infra-Molassiques", le caractère réducteur entraînant l'existence de dépôts de pyrite, en particulier dans les faciès Grès à Nummulites.

La pyrite est ainsi présente aux forages des secteurs de Lussagnet, Geaune, Nogaro, Barbotan. Elle est souvent accompagnée de glauconie $((K, Na)(Fe^{3+}, Fe^{2+}, Al, Mg)_4[Si_6(Si, Al)_2O_{20}](OH)_4$, minéral qui se forme habituellement dans les mêmes conditions.

Les analyses de minéraux lourds (RECHINIAC, 1962) ont montré la présence de limonite à Lussagnet 1 et Geaune 1. Ce terme recouvre une série d'hydroxydes et d'oxydes de fer amorphes, dont nous avons vu le rôle dans l'oxydation de la pyrite (cf § II.4.2).

III.8.4 Les argiles

Les Sables Infra-Molassiques sont, dans certains captages, propres, à grains translucides, avec des traces de lignite, pyrite (type Lussagnet) (RECHINIAC, 1962). Cependant, la série sableuse est entrecoupée d'intercalations argileuses, grésos-argileuses pouvant générer des échanges d'ions (permutolites). Selon les sites, ces intercalations sont plus ou moins nombreuses. Le rapport hauteur utile/hauteur totale est compris entre 0,2 et 0,8.

Ces intercalations deviennent importantes vers le Nord de la zone d'étude (Lectoure : hauteur utile = 57 m sur 125 m d'aquifère) mais aussi à ELB2 (la formation captée datant du Cuisien est une alternance d'argiles sableuses à Nummulites, de sables fins à grossiers et de calcaires à Nummulites).

En l'absence de travaux particuliers sur la nature des différentes argiles, nous retiendrons les principaux travaux sur le Sidérolithique et sur les molasses lacustres du Nord de l'Aquitaine (Dordogne) relatifs à l'origine des kaolins (KULBICKI, 1956 ; KLINGEBIEL *et al.*, 1964 ; SABRIER, 1989).

III.9 Essai de reconstitution de la composition chimique des eaux de l'aquifère des Sables Infra-Molassiques – Modèles

A partir de calculs de saturation et de l'ensemble des résultats de la phase de caractérisation, nous avons essayé de reconstituer la composition chimique des eaux.

III.9.1 Choix des variables de validation

On tentera de valider les processus géochimiques à l'aide d'une variable dépendante.

III.9.1.1 Le potentiel redox

Le potentiel redox des eaux a été mesuré *in-situ*. Cette valeur peut être entachée de différentes erreurs, notamment la possible contamination de l'électrode par adsorption de composés à la surface (H₂S ou autre).

Le potentiel redox ne nous a pas paru suffisamment fiable pour être utilisé comme variable de validation.

III.9.1.2 Le pH

Les processus géochimiques déterminent le pH des eaux. Dans notre cas, les mesures effectuées permettent d'utiliser les valeurs de pH en tant que variable fiable.

III.9.1.3 Le carbone 13

Le carbone 13 est un paramètre intéressant car il constitue un bon traceur pour suivre l'évolution du carbone minéral en solution, de part la signature isotopique des différents pôles de mélange (Figure III-16).

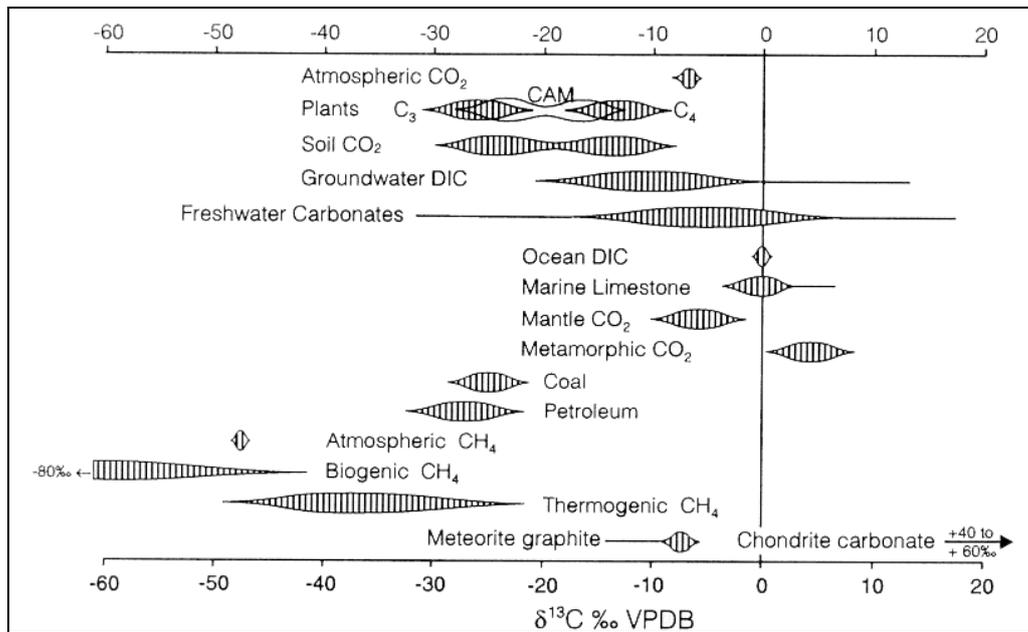


Figure III-16 : Valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ pour différents composés (CLARCK & FRITZ, 1997)

Ainsi le $\delta^{13}\text{C}$ du carbone minéral dissous d'une eau souterraine dépend, lors de l'infiltration en milieu ouvert, des proportions de CO_2 dissous et des hydrogénocarbonates donc de la température, de la P_{CO_2} et du pH. Il évolue dans l'aquifère en milieu fermé en fonction de l'état de saturation de l'eau vis-à-vis des carbonates du réservoir. Les $\delta^{13}\text{C}$ du carbone minéral sont dans des conditions normales compris entre - 21 ‰ et - 25 ‰ dans le sol et - 12 ‰ à saturation avec la calcite (Figure III-17). La précipitation éventuelle de calcite appauvrit légèrement par effet de bilan le carbone minéral dissous car elle est enrichie d'environ 2 ‰.

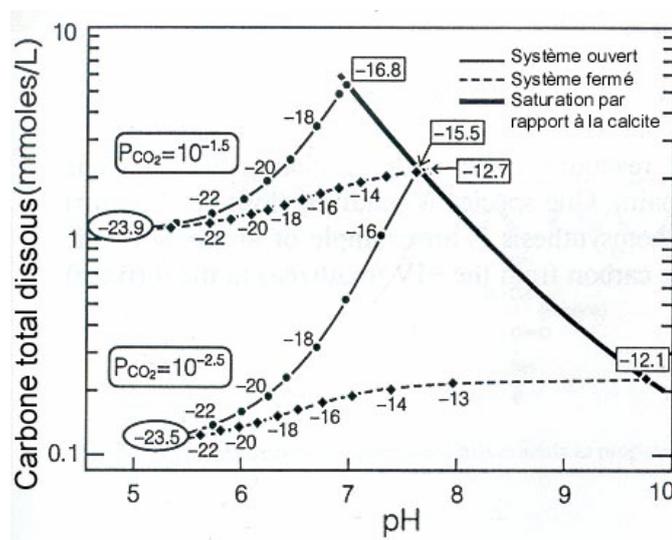


Figure III-17 : Signature isotopique en $\delta^{13}\text{C}$ en système ouvert et fermé pour deux p_{CO_2} différentes (D'après CLARK & FRITZ, 1997)

Des conditions plus exceptionnelles, qui peuvent être celles des écoulements très profonds, peuvent provoquer des variations parfois importantes des $\delta^{13}\text{C}$. L'arrivée le long de grands accidents de "CO₂ magmatique", avec un $\delta^{13}\text{C}$ voisin de - 5 ‰, provoque un enrichissement en ¹³C du carbone minéral dissous (ALLARD, 1986). Le CO₂ métamorphique présenterait quant à lui des teneurs de $\delta^{13}\text{C}$ plus positives de l'ordre de 3 à 8 ‰ (CLARK & FRITZ, 1997).

Dans notre cas, pour connaître l'évolution du système vis-à-vis du carbone, un calcul de $\delta^{13}\text{C}_{\text{gaz éq.}}$, c'est à dire du ¹³C de la phase gazeuse à l'équilibre avec l'eau, a été réalisé à partir de la relation suivante :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{gaz éq.}} = \delta_{\text{T}} - (a.\varepsilon_{\text{a-g}} + b.\varepsilon_{\text{b-g}} + c.\varepsilon_{\text{c-g}})/\text{CT}$$

où δ_{T} est la valeur de ¹³C du carbone total dissous ;

a, b, c les molalités en H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻ ;

$\varepsilon_{\text{a-g}}$, $\varepsilon_{\text{b-g}}$, $\varepsilon_{\text{c-g}}$ les fractionnements isotopiques entre le gaz et les espèces carbonées en solutions (CLARCK & FRITZ, 1997) ;

CT la concentration en carbone total.

$\delta^{13}\text{C}_{\text{gaz éq.}}$ calculé varie de -21,76 ‰ à -13,08 ‰, la majorité des valeurs étant toutefois comprises entre -21,76 et -18,50 ‰ (Tableau III-8). Ces dernières ont un $\delta^{13}\text{C}_{\text{gaz éq.}}$ proche de celui du CO₂ du sol ce qui semble indiquer une évolution en système ouvert par rapport au CO₂ du sol.

Par contre, pour certaines eaux (Blagnac, Lamazère, Lectoure, Beaucaire...), les valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{gaz éq.}}$ enrichies par rapport au CO₂ du sol semblent indiquer une évolution en système fermé ou progressivement fermé par rapport au CO₂ du sol.

| Forage | $^{13}\text{C}_{\text{actuel}}$ (‰ PDB) | $\delta^{13}\text{C}_{\text{gaz \acute{e}q.}}$ (‰ PDB) |
|----------------------|---|--|
| B102 | -12 | -18,57 |
| B103 | -12 | -18,52 |
| Bats Urgons | -11,5 | -18,51 |
| Beaucaire | -6,8 | -13,94 |
| Blagnac piscine | -8,41 | -15,36 |
| Bordes 3 | -11,9 | -18,96 |
| Castéra-Verduzan | -10,05 | -17,29 |
| Dému | -14,4 | -21,59 |
| ELB 2 | -12,58 | -20,13 |
| Garlin | -14,5 | -21,76 |
| Geaune 2 | -11,4 | -18,47 |
| Gondrin | -12,9 | -20,15 |
| Graulhet (Weishardt) | -12,68 | -20,22 |
| Grignols | -4,15 | -10,57 |
| IZA 5 | -10,96 | -18,17 |
| Lalbarède | -11,98 | -19,51 |
| Lamazère | -6 | -13,08 |
| Lectoure | -9,98 | -16,91 |
| Lespielle | -14,3 | -21,41 |
| Lotus | -11,9 | -18,57 |
| Lug 57 | -11,2 | -18,30 |
| Marmande | -5,9 | -12,92 |
| Nog 2 | -13,5 | -20,69 |
| Pecorade 101 | -11,29 | -18,44 |
| Pléhaut | -13,8 | -21,01 |
| Saint Médard | -8,48 | -16,14 |

Tableau III-8 : Calcul du $\delta^{13}\text{C}_{\text{gaz \acute{e}q.}}$ à l'équilibre avec les solutions

III.9.2 Hypothèses de base d'une modélisation

Les caractéristiques physico-chimiques et la composition chimique d'une eau initiale susceptible d'évoluer au contact des minéraux des roches ont été définies comme suit :

- Une température des eaux d'infiltration de 10° C en accord avec les données de gaz rares (cf § II.4.5) ;
- Une pression partielle en dioxyde de carbone de $10^{-2.5}$ atm. Les eaux, d'origine météoriques, pénètrent dans le sol et se chargent en dioxyde de carbone biogénique ce qui augmente la pression partielle de ce gaz. Nous avons vu (§ III.9.1) que l'équilibre était réalisé en milieu ouvert. A partir de la valeur de $\delta^{13}\text{C}_{\text{gaz \acute{e}q.}}$ la plus faible ($\delta^{13}\text{C}_{\text{Garlin}} = -21,76$ ‰), nous avons pu établir la pression partielle en CO_2 initiale (CLARK & FRITZ, 1997) ;
- La saturation vis-à-vis de CaCO_3 ;

- Des concentrations moyennes pour les eaux d'infiltration, déduites des concentrations dans les précipitations :
 - $[\text{Na}^+] = [\text{Cl}^-] = 0,2 \text{ meq.L}^{-1}$ (SCHOELLER, 1956)
 - $[\text{SO}_4^{2-}] = 0,04 \text{ meq.L}^{-1}$ (COLLINS & WILLIAMS, 1933)
 - $[\text{Mg}^{2+}] = 0,4 \text{ meq.L}^{-1}$ (SCHOELLER, 1956)

Les calculs de simulation prennent en compte les phénomènes suivants :

- Une augmentation de la température, ramenée à la température mesurée sur l'échantillon lors du prélèvement, et considérée comme suffisamment représentative de la température de la nappe.
- Les concentrations en Ca^{2+} , Mg^{2+} et HCO_3^- sont fixées par l'équilibre vis-à-vis des phases carbonatées (calcite et dolomite).
- Les concentrations en SO_4^{2-} sont issues de la dissolution congruente de gypse et/ou de l'oxydation de pyrite en présence d'hydroxyde de fer.
- Les concentrations en Na^+ et K^+ évoluent par des réactions d'échange cationique avec l'illite. Les proportions utilisées correspondent à un échangeur X initialement à l'équilibre avec l'eau de mer et tel que $\text{NaX/KX} = 10$. Les constantes d'équilibre des échangeurs seront celles données par PARKHURST & APPELO (1999).
- L'aluminium et la silice dissoute sont contrôlés par la kaolinite et le quartz (à la température et au pH des eaux).

III.9.3 Résultats et validation du modèle proposé

D'une manière générale, ce type de modélisation conduit à :

- un bon accord entre les pH calculés et mesurés *in-situ*. Les écarts maximaux atteignent 0,3 unité pH. Ce résultat est très probant car les processus impliqués sont nombreux et le pH est une variable très sensible. De plus, le domaine de variation (entre 7 et 8,3) est important.
- Des écarts sensibles pour le potassium, les concentrations modélisées étant inférieures aux concentrations réelles. Cet écart est probablement dû à la nature et à la composition de l'échangeur utilisé. Les concentrations observées en K observées (de l'ordre de 0,2 meq.L⁻¹) pourraient alors s'expliquer à partir d'échangeur plus riches en potassium ou par la dissolution de sels de potassium, présents dans la couverture molassique.

- Des valeurs légèrement sous-estimées pour la silice. Ces résultats sont tributaires de la phase solide prise en compte (le quartz dans notre cas).

Ces défauts seront considérés comme mineurs et de peu d'influence sur le potentiel chimique des solutions.

III.9.4 Résultats de la zone Sud-Est (S_E)

A la zone Sud-Est appartiennent les eaux issues des captages de Nogaro 2, Dému, Gondrin, Pléhaut, Castéra-Verduzan, Lespielle 1, Garlin, Lamazère et Saint Médard.

Pour chaque puits, on trouvera au Tableau III-12 les valeurs calculées par le modèle, confrontées aux valeurs observées.

Le graphe III.18 représente l'importance relative des différents apports (réactifs) utilisés en chaque point pour la modélisation.

On note une bonne adéquation entre les données calculées et les données analytiques. Les pH sont obtenus avec des écarts inférieurs à 0.2 unité pH ce qui confirme la bonne adéquation du modèle avec les données mesurées.

Sur cette zone, la géochimie des eaux semble ne dépendre que de trois processus : la dissolution de sels (principalement du gypse), l'échange et l'équilibre calco-carbonique (Figure I-19).

On notera toutefois que, pour certaines eaux, des traces de pyrite sont mises en solution. Cette dissolution est en accord avec les proportions de sulfates provenant du gypse et de la pyrite, établies au paragraphe III.3.

On notera que les $\delta^{13}\text{C}$ sont très légèrement appauvris par rapport à la valeur calculée. Cet écart peut être dû à la mise en solution de gypse qui entraîne une précipitation de calcite et donc un faible appauvrissement de la solution en ^{13}C .

Ainsi, le modèle confirme bien l'homogénéité globale de la zone considérée, tant en ce qui concerne les concentrations observées que les processus chimiques proposés.

D'un autre point de vue, les bonnes concordances observées correspondent à une validation du modèle.

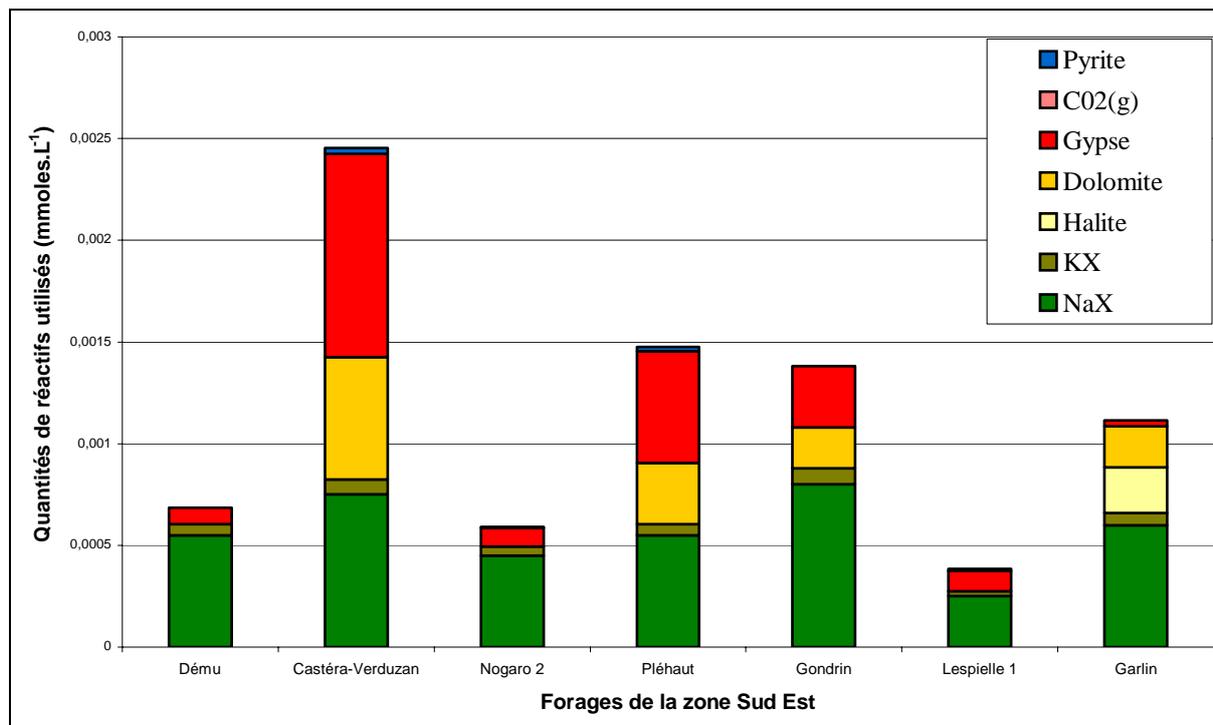


Figure III-18 : Proportion de chaque processus sur la composition chimique des eaux de la zone Sud Est

Remarques sur les cas de Lamazère et de Saint Médard :

Les forages de Lamazère et de Saint Médard appartiennent géographiquement à la zone Sud Est, telle que nous l'avons décrite. Leurs eaux diffèrent très nettement des caractéristiques générales que nous avons évoqué dans le cadre de l'homogénéité de celle-ci.

A Lamazère, les eaux sont enrichies en CO₂ provenant soit d'origines profondes soit d'une hypothèse de mélange avec des eaux particulièrement enrichies en HCO₃⁻. Quoiqu'il en soit, nous considérerons, dans le cadre de la modélisation, un apport de CO₂ gazeux, les eaux étant maintenues à l'équilibre vis-à-vis de la dolomite (cf § III.5).

Ces apports de carbone semblent être confirmés par les concentrations en ¹³C. Nous avons cherché à recalculer la valeur δ¹³C. A l'équilibre calco-carbonique, δ¹³C = - 12 ‰, l'ajout de 1.2 moles de CO_{2(g)} entraîne la dissolution de 5.10⁻⁴ moles de dolomite, CaMg(CO₃)₂, soit 10⁻³ moles de carbone présentant un δ¹³C de 0 ‰ (CLARCK & FRITZ, 1997).

$$\text{Soit } \delta^{13}\text{C}_{\text{théorique}} = \frac{(3,1 \cdot 10^{-3}) \times (-12\text{‰}) + 10^{-3} \times (0\text{‰}) + (1,4 \cdot 10^{-3}) \times (-5\text{‰})}{5,6 \cdot 10^{-3}} = -8\text{‰ PDB}$$

$$\text{et } \delta^{13}\text{C}_{\text{mesuré}} = -6\text{‰ PDB}$$

Ce calcul, réalisé avec des valeurs moyennes de $\delta^{13}\text{C}$ de la dolomite et du $\text{CO}_2(\text{g})$, semble confirmer le mécanisme proposé (Tableau III-9).

A Saint Médard, la forte concentration en magnésium nous a amené à considérer un équilibre calco-carbonique uniquement fixé par l'équilibre de la solution avec la dolomite. La calcite est totalement absente. Une des conséquences en est une forte augmentation de pH. Cette mise en solution de dolomite se traduit par une re-précipitation de calcite (Tableau III-9).

| | Lamazère | | Saint Médard | |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| $\text{P}_{\text{CO}_2\text{initiale}}$ (atm) | $10^{-2.5}$ | | $10^{-2.5}$ | |
| $\text{NaX}^{(*)}$ | 2,3 | | 0,4 | |
| $\text{KX}^{(*)}$ | $2,3 \cdot 10^{-1}$ | | 0,04 | |
| Halite^(*) | 0,0 | | $1,3 \cdot 10^{-1}$ | |
| Dolomite^(*) | $5 \cdot 10^{-1}$ | | $5,6 \cdot 10^{-1}$ | |
| Gypse^(*) | $3,1 \cdot 10^{-1}$ | | $2 \cdot 10^{-2}$ | |
| Pyrite^(*) | | | | |
| $\text{Fe}(\text{OH})_3^{(*)}$ | | | | |
| $\text{CO}_2(\text{g})^{(*)}$ | 1,4 | | | |
| $\text{O}_2(\text{g})$ | | | | |
| | Valeurs mesurées | Valeurs calculées | Valeurs mesurées | Valeurs calculées |
| pH | 7,31 | 7,10 | 8,42 | 7,95 |
| $\text{HCO}_3^{-(*)}$ | 4,79 | 4,68 | 2,34 | 2,20 |
| $\text{Ca}^{2+(*)}$ | 0,81 | 0,99 | 0,56 | 0,60 |
| $\text{Cl}^{(*)}$ | 0,21 | 0,20 | 0,33 | 0,33 |
| $\text{K}^{(*)}$ | 0,26 | 0,20 | 0,13 | 0,04 |
| $\text{Mg}^{2+(*)}$ | 0,41 | 0,38 | 0,49 | 0,47 |
| $\text{Na}^{(*)}$ | 2,47 | 2,42 | 0,68 | 0,72 |
| $\text{SO}_4^{2-(*)}$ | 0,27 | 0,27 | 0,20 | 0,20 |
| $\text{Al}_{\text{total}}^{(*)}$ | $2,3 \cdot 10^{-3}$ | $1,6 \cdot 10^{-4}$ | $4,6 \cdot 10^{-4}$ | $6,5 \cdot 10^{-5}$ |
| $\text{Si}_{\text{total}}^{(*)}$ | 0,33 | 0,23 | 0,13 | 0,09 |
| Log(PCO₂) | -1,68 | -1,47 | -3,31 | -2,85 |
| ^{13}C (‰ PDB) | -6 | -8 | -8,48 | -8,68 |

Tableau III-9: Acquisition de la chimie des eaux à Lamazère et à Saint Médard

Les processus pour une vision géochimique de la nappe

| | Dému | | Castéra-Verduzan | | Nogaro 2 | | Pléhaut | | Gondrin | | Lespielle 1 | | Garlin | |
|---|----------------------|---------------------|----------------------|-------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|
| P_{CO2}initiale (atm) | 10 ^{-2.5} | | 10 ^{-2.5} | | 10 ^{-2.5} | | 10 ^{-2.5} | | 10 ^{-2.5} | | 10 ^{-2.5} | | 10 ^{-2.5} | |
| NaX^(*) | 5,5.10 ⁻¹ | | 7,5.10 ⁻¹ | | 4,50.10 ⁻¹ | | 5,50.10 ⁻¹ | | 8.10 ⁻¹ | | 2,5.10 ⁻¹ | | 6.10 ⁻¹ | |
| KX^(*) | 5,5.10 ⁻² | | 7,5.10 ⁻² | | 4,50.10 ⁻² | | 5,50.10 ⁻² | | 8.10 ⁻² | | 2,5.10 ⁻² | | 6.10 ⁻² | |
| Halite^(*) | 0,00 | | 0,00 | | 0,00 | | 0,00 | | 0,00 | | 0,00 | | 2,25.10 ⁻¹ | |
| Dolomite^(*) | 0,00 | | 6.10 ⁻¹ | | 0,00 | | 3.10 ⁻¹ | | 2.10 ⁻¹ | | 0,00 | | 2.10 ⁻¹ | |
| Gypse^(*) | 8.10 ⁻² | | 1 | | 9.10 ⁻² | | 5,5.10 ⁻¹ | | 3.10 ⁻¹ | | 10 ⁻¹ | | 3.10 ⁻² | |
| Pyrite^(*) | | | 2,8.10 ⁻² | | 7.10 ⁻³ | | 2,14.10 ⁻² | | | | 1.10 ⁻² | | | |
| Fe(OH)₃^(*) | | | 4.10 ⁻¹ | | 10 ⁻¹ | | 3.10 ⁻¹ | | | | 1,4.10 ⁻¹ | | | |
| CO₂(g)^(*) | | | | | | | | | | | | | | |
| O₂(g) | | | | | | | | | | | | | | |
| | Valeurs mesurées | Valeurs calculées | Valeurs mesurées | Valeurs calculées | Valeurs mesurées | Valeurs calculées | Valeurs mesurées | Valeurs calculées | Valeurs mesurées | Valeurs calculées | Valeurs mesurées | Valeurs calculées | Valeurs mesurées | Valeurs calculées |
| pH | 7,33 | 7,23 | 7,48 | 7,61 | 7,40 | 7,28 | 7,45 | 7,59 | 7,50 | 7,48 | 7,39 | 7,51 | 7,50 | 7,58 |
| HCO₃⁻(*) | 2,62 | 2,67 | 2,93 | 2,28 | 2,56 | 2,56 | 2,78 | 2,43 | 2,67 | 2,86 | 2,80 | 2,64 | 2,99 | 2,92 |
| Ca²⁺(*) | 0,80 | 0,95 | 1,11 | 0,94 | 0,88 | 0,96 | 1,00 | 1,03 | 0,78 | 0,96 | 1,05 | 1,11 | 0,75 | 0,85 |
| Cl^(*) | 0,22 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,13 | 0,20 | 0,21 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,21 | 0,20 | 0,43 | 0,43 |
| K^(*) | 0,15 | 0,05 | 0,18 | 0,07 | 0,14 | 0,04 | 0,21 | 0,05 | 0,15 | 0,08 | 0,07 | 0,02 | 0,09 | 0,06 |
| Mg²⁺(*) | 0,19 | 0,16 | 0,60 | 0,60 | 0,18 | 0,17 | 0,43 | 0,40 | 0,31 | 0,30 | 0,21 | 0,18 | 0,32 | 0,32 |
| Na^(*) | 0,74 | 0,74 | 0,92 | 0,94 | 0,58 | 0,64 | 0,75 | 0,74 | 1,00 | 0,99 | 0,43 | 0,45 | 1,02 | 1,01 |
| SO₄²⁻(*) | 0,08 | 0,08 | 0,83 | 0,82 | 0,10 | 0,11 | 0,54 | 0,52 | 0,29 | 0,28 | 0,11 | 0,12 | 0,04 | 0,04 |
| Al_{total}^(*) | 9,6.10 ⁻⁵ | 28.10 ⁻⁵ | 1,1.10 ⁻³ | 9.0 ⁻⁵ | < LD | 2,410 ⁻⁴ | 1,30.10 ⁻⁴ | 0,57.10 ⁻⁴ | 7,4.10 ⁻⁵ | 7,3.10 ⁻⁵ | 1,2.10 ⁻⁵ | 4,7.10 ⁻⁵ | 7,4.10 ⁻⁵ | 5,5.10 ⁻⁵ |
| Si_{total}^(*) | 0,36 | 0,25 | 0,25 | 0,13 | 0,34 | 0,23 | 0,24 | 0,11 | 0,29 | 0,13 | 0,23 | 0,11 | 0,21 | 0,11 |
| Log(PCO₂) | -2,00 | -1,81 | -2,21 | -2,43 | -2,05 | -1,90 | -2,22 | -2,41 | -2,13 | -2,19 | -2,15 | -2,28 | -2,22 | -2,31 |
| ¹³C (‰ PDB) | -14.4 | -12 | -12.58 | -12 | -13.5 | -12 | -13.8 | -12 | -12.9 | -12 | -14.3 | -12 | -14.5 | -12 |

(*) Concentrations exprimées en mmoles.L⁻¹

Tableau III-10: Acquisition de la chimie des eaux de la zone Sud Est (S_E)

| | Geaune | | | Lussagnet | | | ELB2 | | | Barbotan | | |
|---|-----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|--------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| NaX^(*) | 5.10 ⁻² | | | 5.10 ⁻² | | | 1,7 | | | 4.10 ⁻¹ | | |
| KX^(*) | 5.10 ⁻³ | | | 5.10 ⁻³ | | | 1,7.10 ⁻¹ | | | 4.10 ⁻² | | |
| Halite^(*) | 0,0 | | | 0,0 | | | 0,0 | | | 0,0 | | |
| Dolomite^(*) | 0,0 | | | 0,0 | | | 0,0 | | | 0,0 | | |
| Gypse^(*) | 6.10 ⁻² | | | 1.10 ⁻¹ | | | 6.10 ⁻² | | | 0,0 | | |
| Pyrite^(*) | 2,86.10 ⁻² | | | 4,29.10 ⁻² | | | 2,86.10 ⁻² | | | 1,43.10 ⁻¹ | | |
| Fe(OH)₃^(*) | 4.10 ⁻¹ | | | 6.10 ⁻¹ | | | 4.10 ⁻¹ | | | 1 | | |
| CO₂(g)^(*) | | | | | | | | | | | | |
| O₂(g) | | | | | | | | | | 2,5.10 ⁻¹ | | |
| | Valeurs mesurées | Valeurs calculées* | Valeurs calculées** | Valeurs mesurées | Valeurs calculées* | Valeurs calculées** | Valeurs mesurées | Valeurs calculées* | Valeurs calculées** | Valeurs mesurées | Valeurs calculées* | Valeurs calculées** |
| pH | 7,35 | 7,54 | 7,38 | 7,37 | 7,63 | 7,44 | 7,86 | 8,12 | 7,83 | 7,10 | 7,85 | 7,57 |
| HCO₃^{-(*)} | 2,99 | 2,25 | 2,74 | 2,84 | 1,96 | 2,47 | 3,21 | 2,43 | 3,00 | 2,77 | 1,47 | 2,03 |
| Ca^{2+(*)} | 1,24 | 1,01 | 1,25 | 1,09 | 0,93 | 1,18 | 0,52 | 0,38 | 0,62 | 0,87 | 0,63 | 0,89 |
| Cl^(*) | 0,16 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,20 | 0,24 | 0,20 | 0,20 | 0,25 | 0,20 | 0,20 |
| K^(*) | 0,10 | 0,00 | 0,00 | 0,14 | 0,00 | 0,00 | 0,17 | 0,14 | 0,15 | 0,16 | 0,04 | 0,04 |
| Mg^{2+(*)} | 0,18 | 0,19 | 0,19 | 0,26 | 0,19 | 0,19 | 0,26 | 0,09 | 0,11 | 0,28 | 0,16 | 0,17 |
| Na^{+(*)} | 0,24 | 0,25 | 0,25 | 0,26 | 0,25 | 0,25 | 1,85 | 1,83 | 1,85 | 0,57 | 0,60 | 0,60 |
| SO₄^{2-(*)} | 0,14 | 0,12 | 0,12 | 0,19 | 0,18 | 0,18 | 0,12 | 0,13 | 0,13 | 0,31 | 0,27 | 0,27 |
| Al_{total}^(*) | < LD | 8,3.10 ⁻⁵ | 5,7.10 ⁻⁵ | 2,8.10 ⁻⁴ | 1.10 ⁻⁴ | 6,7.10 ⁻⁵ | < LD | 7,1.10 ⁻⁵ | 3,7.10 ⁻⁵ | < LD | 2,7.10 ⁻⁴ | 1,47.10 ⁻⁴ |
| Si_{total}^(*) | 0,25 | 0,13 | 0,13 | 0,30 | 0,13 | 0,13 | 0,22 | 0,08 | 0,08 | 0,29 | 0,15 | 0,16 |
| Log(PCO₂) | -2,03 | -2,35 | -2,10 | -2,08 | -2,50 | -2,21 | -2,60 | -2,99 | -2,61 | -1,80 | -2,81 | -2,40 |
| ¹³C (‰ PDB) | -11,4 | -12,1 | -12,1 | -11,2 | -12,1 | -12,1 | -10,05 | -12,1 | -12,1 | -12,0 | -12,1 | -12,1 |

* Valeurs calculées pour une P_{CO₂} initiale de 10^{-2.5} atm

** Valeurs calculées pour une P_{CO₂} initiale de 10^{-2.3} atm

Tableau III-11 : Acquisition de la chimie des eaux de la zone Sud Ouest (Sw)

Les processus pour une vision géochimique de la nappe

| | Blagnac (Piscine) | | Lectoure | | Grignols | | Lalbarède | | Beaucaire | |
|--|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|------------------|-------------------|
| P_{CO_2} initiale (atm) | $10^{-2.5}$ | | $10^{-2.5}$ | | $10^{-2.5}$ | | $10^{-2.5}$ | | $10^{-2.5}$ | |
| NaX ^(*) | 11 | | 20 | | 15 | | 5 | | 14 | |
| KX ^(*) | 1,1 | | 2 | | 1,5 | | 0,5 | | 1,4 | |
| Halite ^(*) | 3,4 | | 8,9 | | 4,4 | | 2 | | 1,2 | |
| Dolomite ^(*) | 9.10^{-1} | | 3 | | 2,5 | | $5,6.10^{-1}$ | | 5,7 | |
| Gypse ^(*) | 1,5 | | 7 | | 6 | | $6,5.10^{-1}$ | | 15 | |
| Pyrite ^(*) | | | | | | | | | | |
| Fe(OH) ₃ ^(*) | | | | | | | | | | |
| CO ₂ (g) ^(*) | 2,2 | | 2 | | 5.10^{-1} | | | | 5.10^{-1} | |
| O ₂ (g) | | | | | | | | | | |
| | Valeurs mesurées | Valeurs calculées | Valeurs mesurées | Valeurs calculées | Valeurs mesurées | Valeurs calculées | Valeurs mesurées | Valeurs calculées | Valeurs mesurées | Valeurs calculées |
| pH | 7,20 | 7,47 | 7,20 | 7,25 | 7,08 | 7,17 | 7,77 | 8,50 | 7,44 | 7,06 |
| HCO ₃ ⁻ ^(*) | 6,98 | 6,83 | 6,03 | 6,03 | 3,32 | 3,26 | 4,61 | 3,22 | 3,37 | 3,08 |
| Ca ²⁺ ^(*) | 0,31 | 0,30 | 1,12 | 0,94 | 3,1 | 3,45 | 0,31 | 0,11 | 3,36 | 3,72 |
| Cl ⁻ ^(*) | 3,56 | 3,60 | 9,05 | 9,10 | 4,72 | 4,60 | 2,26 | 2,20 | 1,40 | 1,40 |
| K ⁺ ^(*) | 0,26 | 0,53 | 0,52 | 0,96 | 0,38 | 0,14 | 0,14 | 0,28 | 0,46 | 0,96 |
| Mg ²⁺ ^(*) | 0,13 | 0,12 | 0,56 | 0,51 | 1,89 | 1,90 | 0,28 | 0,08 | 2,10 | 2,19 |
| Na ⁺ ^(*) | 12,32 | 11,94 | 23,73 | 23,67 | 6,14 | 5,96 | 7,15 | 6,21 | 13,68 | 13,86 |
| SO ₄ ²⁻ ^(*) | 1,37 | 1,39 | 6,79 | 6,00 | 4,41 | 4,43 | 0,61 | 0,64 | 11,13 | 10,94 |
| Al _{total} ^(*) | $2,2.10^{-4}$ | 4.10^{-4} | $5,6.10^{-4}$ | $1,0.10^{-4}$ | $2,6.10^{-4}$ | $1,310^{-5}$ | 4,30E-04 | 4.10^{-4} | < LD | $3,8.10^{-5}$ |
| Si _{total} ^(*) | 0,3 | 0,23 | 0,14 | 0,17 | 0,20 | 0,09 | 0,14 | 0,11 | 0,29 | 0,14 |
| Log(PCO ₂) | -1,32 | -1,7 | -1,56 | -1,62 | -1,84 | -1,93 | -2,33 | -3,20 | -2,12 | -1,7 |
| ¹³ C (‰ PDB) | -8.41 | -6.60 | -9.98 | -7.73 | -4.15 | -8.34 | -11,8 | -12 | -6.81 | -8.65 |

(*) Concentrations exprimées en mmoles.L⁻¹

Tableau III-12 : Acquisition de la chimie des eaux de la zone Nord

III.9.5 Les résultats de la zone Sud Ouest (Sw) : Geaune*, Eugénie les Bains*, Lussagnet*, Barbotan

Il s'agit d'un secteur qui appartient bien à la zone sud mais qui présente des différences très nettes du point de vue des valeurs isotopiques, en particulier pour le $\delta^{34}\text{S}$ qui apparaît ici négatif ($-20\text{‰} < \delta^{34}\text{S} < -3.2\text{‰}$).

Les valeurs négatives de $\delta^{34}\text{S}$ trouvent ici leur explication si l'on invoque dans ce secteur particulier de nappe un processus d'oxydation de la pyrite.

On note pour ces eaux que les données de pH calculées sont environ 0.2 unité pH plus fortes que les données analytiques. Il semble qu'un biais régulier agisse sur ces valeurs, écart qui devient beaucoup plus faible lorsque la pression partielle de $\text{CO}_{2(g)}$ de la solution initiale est de $10^{-2.3}$ atm (Tableau III-11).

Ces écarts n'ayant pas été signalés dans le cas des modélisations de la zone Sud-Est, on peut penser qu'ils sont dus au processus de mise en solution de la pyrite. Il est à signaler que la détermination des différentes proportions de sulfates ont été déterminées à partir de $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}} = -20\text{‰}$. Il s'avère que, suivant la valeur prise, les proportions sont modifiées parfois de manière importante. Dans ces conditions, des écarts sur les pH de 0,2 à 0,3 unités peuvent sembler acceptables.

La composition chimique de ces eaux découle d'une combinaison de l'ensemble des processus (dissolution/oxydo-réduction/équilibre/échange).

On notera toutefois que l'échange occupe une place beaucoup plus importante à ELB2 ce qui est en accord avec le faciès bicarbonaté sodique de ces eaux (Figure III-19). En ce qui concerne les eaux de Barbotan (B102/103), on remarquera la place importante prise par l'oxydation de la pyrite, oxydation qui se fait selon les deux processus, pour moitié par l'oxygène moléculaire et pour moitié par l'oxygène de l'eau.

On remarquera enfin que les données de carbone-13 (comprises entre -10.9 et -11.4 ‰ PDB) sont sensiblement enrichies par rapport aux valeurs observées pour les eaux de la zone Sud-Est (S_E)

* Cette dénomination de ce site est générique car en fait elle regroupe plusieurs captages de grande proximité. Les compositions chimiques présentées correspondent par le fait que pour chaque point du site elle est identique.

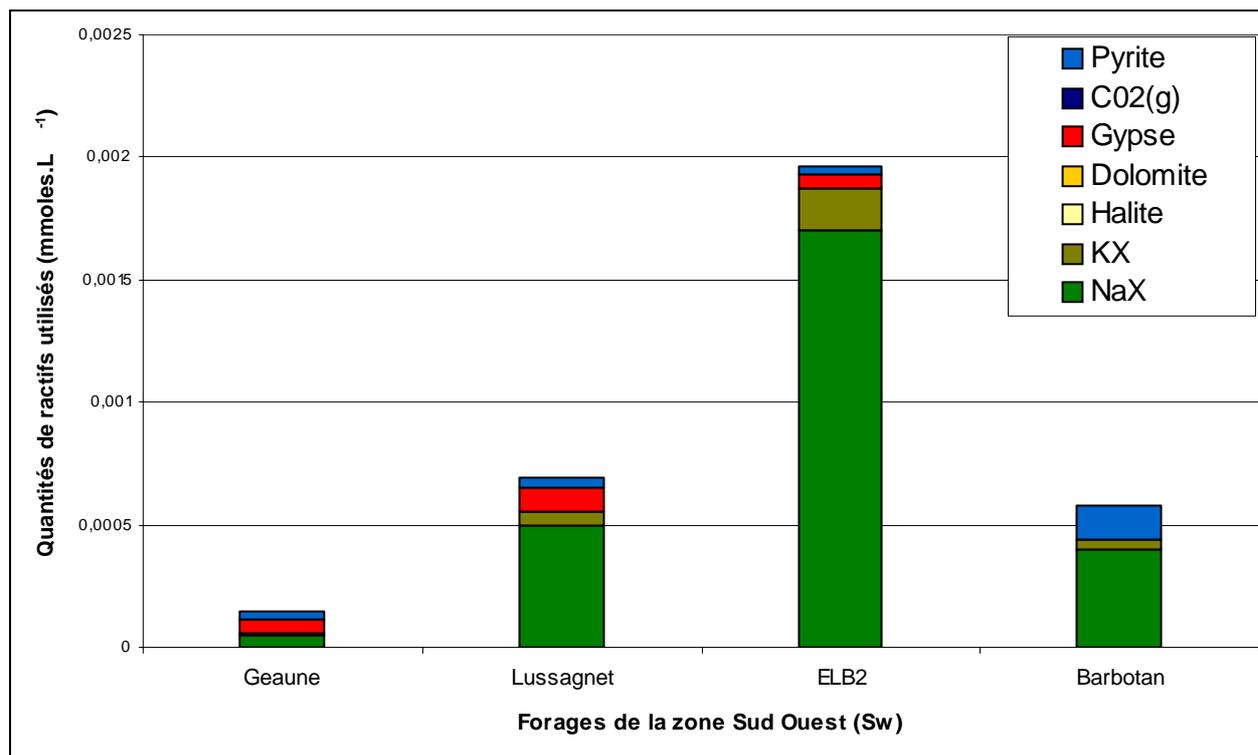


Figure III-19 : Proportion de chaque processus sur la composition chimique des eaux de la zone Sud Ouest

III.9.6 Les résultats de la zone Nord et Est

A la zone Nord appartiennent les eaux de Lalbarède, Blagnac, Lectoure, Beaucaire et Grignols.

Pour chaque puits, on trouvera au Tableau III-12 les valeurs calculées pour le modèle, confrontées aux valeurs observées.

Le graphe III.19 représente l'importance relative des différents apports (réactifs) utilisés en chaque point pour la modélisation.

L'examen du Tableau III-12 indique de bonnes correspondances des valeurs mesurées et calculées pour certaines eaux (Blagnac, Grignols, Lectoure) mais des écarts légèrement plus forts pour d'autres (Beaucaire). Ces écarts n'excèdent toutefois pas 0.4 unités pour le pH et 0,3 mmoles pour les espèces chimiques. Etant donnée la minéralisation de ces eaux, l'écart reste acceptable.

On notera ici le rôle important joué par l'échange et par l'équilibre calco-carbonique sur la composition chimique des eaux (Figure III-20).

Il est à noter qu'un apport de CO_2 ou de HCO_3^- est nécessaire pour l'ajustement des concentrations en hydrogénocarbonates avec une diminution concomitante du pH et un accroissement du ^{13}C .

Le calcul de $\delta^{13}\text{C}$ prend en compte, pour les entrées, l'ajout du $\text{CO}_{2(\text{g})}$, la dissolution éventuelle des composés carbonatés (dolomite ou calcite) et la re-précipitation éventuelle de ces composés (principalement de calcite).

Un point particulier : *Lalbarède*. Situé à proximité des affleurements, il présente un équilibre vis-à-vis de la calcite et de la dolomite, mais de fortes concentrations en sodium. Si l'on peut invoquer la dissolution de halite pour expliquer une partie du sodium en solution, une modélisation de l'échange sodique indiquerait une consommation totale du calcium et du magnésium en solution (Tableau III-12). Dans ce cas, le sodium en solution pourrait provenir d'autres processus tels que l'hydrolyse de feldspaths. La proximité de la Montagne Noire militerait assez en faveur de solution au contact avec ces minéraux.

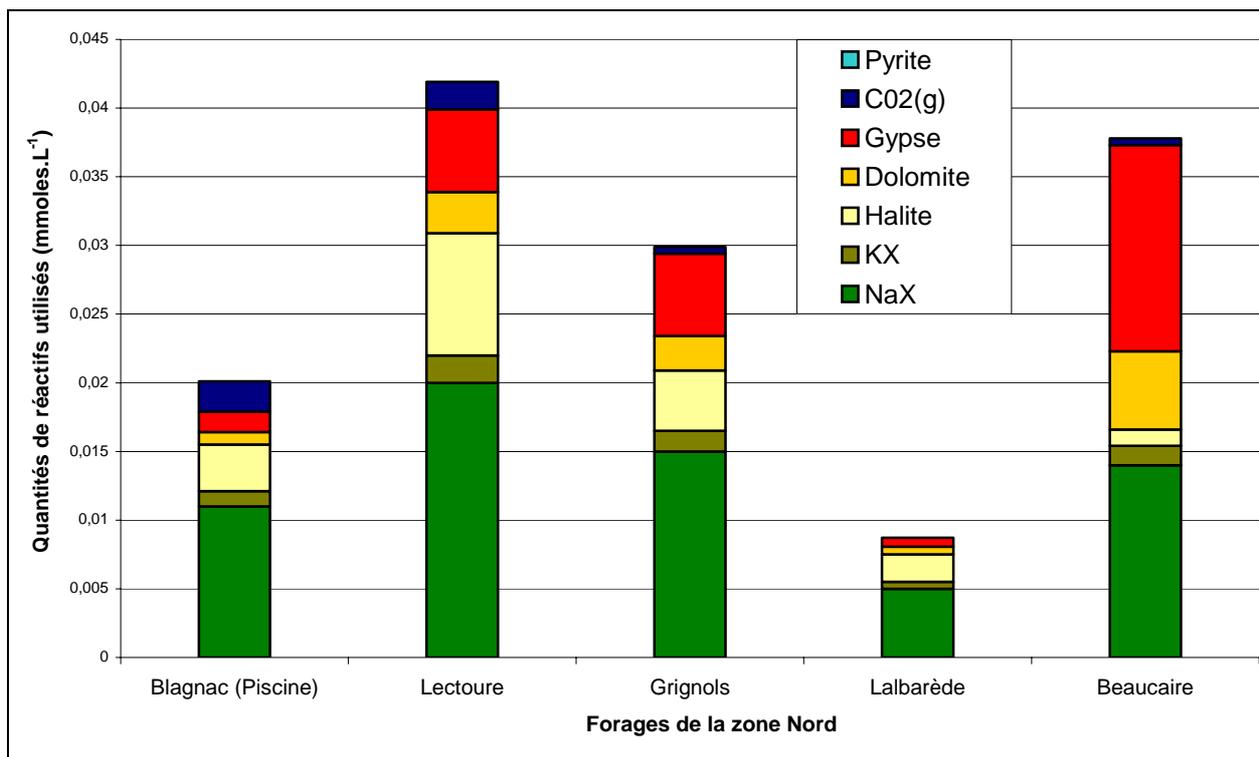


Figure III-20 : Proportion de chaque processus sur la composition chimique des eaux de la zone Nord

III.10 En résumé

On retiendra le *rôle joué par les différents processus géochimiques élémentaires sur la composition chimique* des eaux, à partir d'un nombre limité de phases minérales. Selon les différents secteurs de la nappe, on remarquera:

- **Le secteur Nord et Est :**
 - Les minéralisations, plutôt élevées, s'expliquent par des mises en solution de gypse, de halite et de dolomite, et par des phénomènes d'échange cationiques importants, favorisés par des interstrates d'argile qui diminuent de façon sensible la hauteur utile de l'aquifère (plus de 50 % à Lectoure) ;
 - La reconstitution de certaines eaux implique l'ajout de dioxyde de carbone d'origine hypothétique ;
 - l'importance de l'équilibre calco-carbonique dans la composition finale des eaux ;
 - Le bon accord des valeurs modélisées avec les grandeurs analytiques, confirmées par le pH, le carbone-13.
- **Le secteur Sud Est (S_E) :**
 - Les processus géochimiques sont identiques mais à une échelle plus faible
 - La similitude de composition chimique de l'ensemble de ces eaux.
 - Des singularités à Lamazère (apports de CO_2 probablement d'origine profonde) et à Saint Médard (composition chimique des eaux fixée par l'équilibre avec la dolomite).
- **La zone Sud Ouest (S_w) :**
 - L'obtention de la composition chimique de ces eaux fait ici intervenir la totalité des processus géochimiques (dissolution/échange/oxydo-réduction/équilibre calco-carbonique) ;
 - Les réactions redox sont importantes alors que les dissolutions sont relativement restreintes ;
 - L'échange est notable à ELB2 (eau bicarbonatée sodique) ;
 - L'ensemble des processus indique l'existence d'un "sous-bassin" géochimiquement indépendant.

CHAPITRE IV

HYDROGEOLOGIE ET GEOCHIMIE UNE VISION COUPLEE

Le schéma hydrogéologique de base que constitue la surface piézométrique de la nappe impose la prise en compte de gradients de pression c'est-à-dire de flux que l'on traduira en lignes ou tubes de courant.

Cette approche interprétative correspond à priori à une perception monocouche avec "effet piston".

S'il en est ainsi, pour un tube de courant convenablement choisi, la continuité imposera la conservation d'un flux avec transfert de matière. Les apports constatés au cours de l'écoulement seront alors attribués à de nouvelles dissolutions. Les variations ou les discontinuités de concentration des espèces dissoutes seront dues à des phénomènes modificateurs tels que l'échange d'ions et/ou les réactions d'oxydo-réduction.

La superposition du schéma évolutif de la composition chimique de l'eau le long d'un tube de courant sera confrontée à l'hypothèse de continuité hydrogéologique. Le schéma géochimique pourra devenir garant de l'hypothèse hydrogéologique, en particulier de celle de drainances locales.

IV.1 Les données et les outils

IV.1.1 Les données hydrogéologiques

La carte de la surface piézométrique, présentée à la Figure IV-1, propose à l'interprétation certaines lignes ou tubes de courant dirigés selon les axes d'écoulement suivants :

- Un axe ouest (TW), issu des infiltrations de la région de Pau-Bordes (Sables de Baliros) ;
- Un axe central (TC) issu de la région de piémont, dirigé vers l'Agenais ;
- Un axe oriental (TE) issu du piémont de la Montagne Noire, dirigé vers l'Agenais et sub-parallèle au cours de la Garonne.

On observera cependant, dans le détail, l'apparition de zones singulières notamment à proximité des structures.

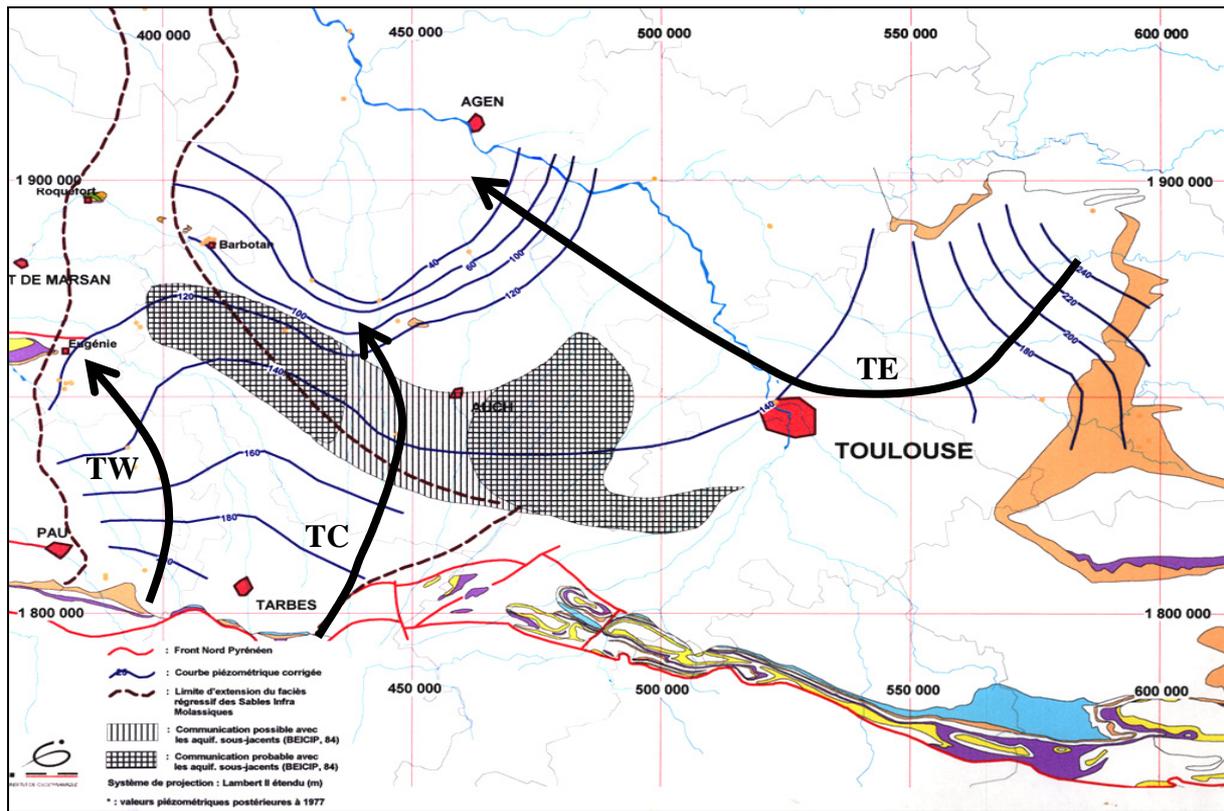


Figure IV-1 : Des lignes d'écoulement déduites de la surface piézométrique (INSTITUT EGID, 1999)

IV.1.2 Les activités ^{14}C et "l'âge des eaux"

"L'âge des eaux" est déduit de l'activité en ^{14}C , exprimée par $A_t(^{14}\text{C})$, à partir de la relation :

$$t = -8267 \ln \left(\frac{A_t(^{14}\text{C})}{q \cdot A_0(^{14}\text{C})} \right) \text{ en années} \quad (\text{Eq. IV.1})$$

Plusieurs modèles permettent d'estimer le facteur q , facteur de dilution. Les principaux sont (CLARCK & FRITZ, 1997) :

- *le modèle statistique*. Etabli de manière empirique, il s'appuie sur une série de données, collectées dans les eaux d'Europe de l'Ouest. Une valeur moyenne est affectée à q , selon les terrains traversés par les eaux (VOGEL, 1970) :
 - Systèmes karstiques : $0.65 \leq q \leq 0.75$

- Sédiments faiblement carbonatés $0.75 \leq q \leq 0.90$
 - Roches cristallines $0.90 \leq q \leq 1.00$
- L'équation de *Tamers (1975)* qui s'appuie sur la composition des eaux et en particulier l'alcalinité. Pour des eaux en système fermé et dans lesquelles de la calcite est dissoute, le facteur q s'exprime :

$$q = \frac{a_{\text{CO}_2(\text{aq})} + 1/2 a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{CO}_2(\text{aq})} + a_{\text{HCO}_3^-}}$$

- **Le modèle Pearson & Hanshaw (1970).** Le ^{13}C constitue un bon traceur, dans des systèmes ouverts ou fermés, de l'évolution du carbone inorganique dissous (CID) dans les eaux souterraines. Tout processus qui ajoute, enlève ou échange du carbone et qui altère la concentration en ^{14}C va aussi affecter la concentration en ^{13}C . Dans ces conditions, le facteur q s'écrit:

$$q = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{Carbonates}}}{\delta^{13}\text{C}_{\text{sol}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{Carbonates}}}$$

Avec $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ = concentration en carbone-13 mesurée dans les eaux

$\delta^{13}\text{C}_{\text{sol}}$ = $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 dans le sol (proche de -23 ‰)

$\delta^{13}\text{C}_{\text{carbonates}}$ = $\delta^{13}\text{C}$ de la calcite dissoute (proche de 0 ‰)

- **Le modèle Fontes & Garnier (1979)** ; ils ont développé un modèle correctif qui s'appuie sur la dissolution des minéraux et les réactions d'échange isotopique à l'intérieur de la matrice :

$$q = \frac{a_{\text{CID mesuré}} - a_{\text{CID carbonates}} + a_{\text{CID CO}_2\text{-echan}}}{a_{\text{CID mesuré}}}$$

où la valeur de $a_{\text{CID CO}_2\text{-echan}}$ correspond aux moles de CID provenant de la matrice et échangées avec le CO_2 du sol.

L'équilibre général des solutions, issues des Sables Infra-Molassiques, vis-à-vis de CaCO_3 nous a conduit à utiliser le modèle de Pearson pour l'estimation des âges.

IV.2 Géochimie et flux

Nous proposons de mettre en parallèle les données géologiques (coupe), hydrogéologiques (gradient piézométrique), radiométriques (âges des eaux) et chimiques (pH et espèces majeures) le long de tubes de courant.

IV.2.1 Un écoulement Ouest (TW)

IV.2.1.1 Des affleurements du piémont pyrénéen à Eugénie les Bains

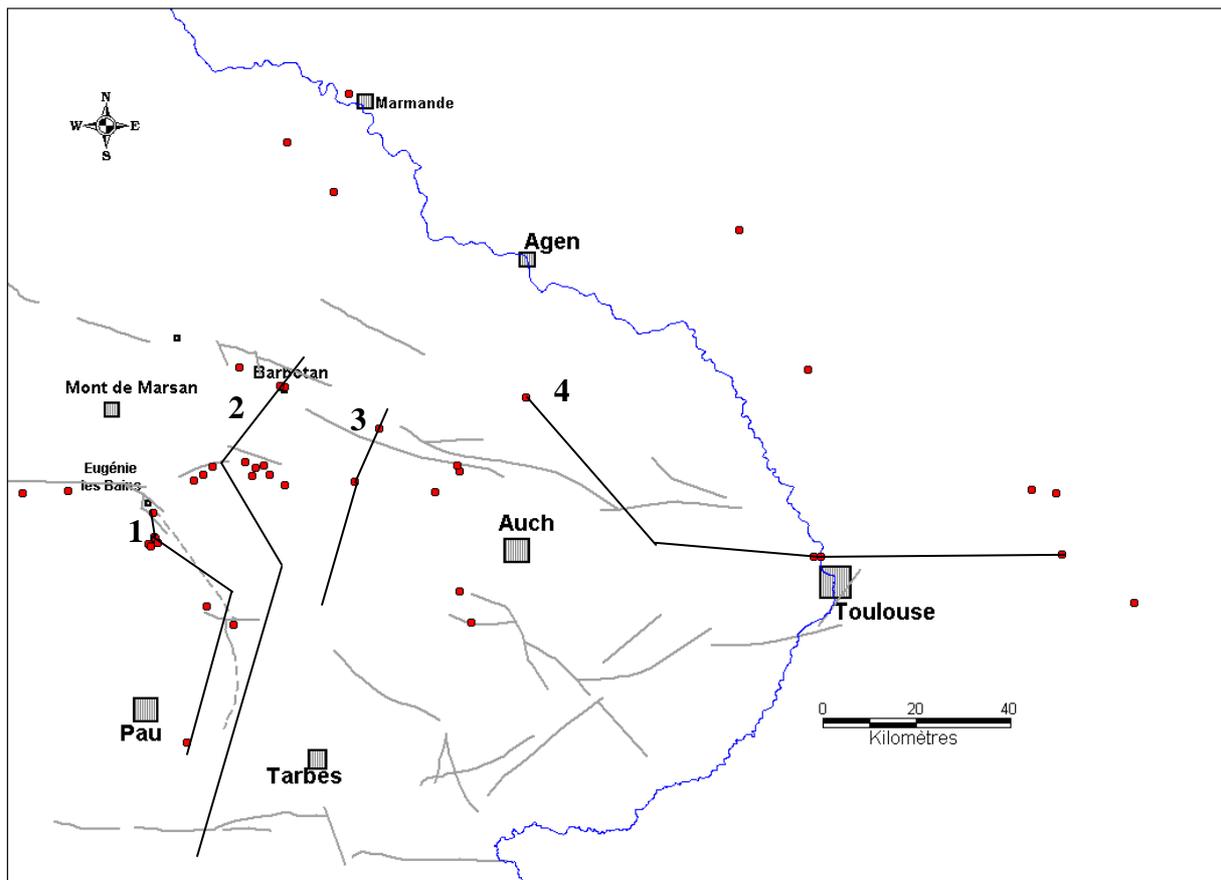


Figure IV-2 : Positions des différentes coupes géologiques

On notera :

- **Sur la coupe géologique Bordes Eugénie** (Figure IV-5a) : un accident majeur constitué par le dôme de Garlin. Cette structure est affectée sur ses flancs de deux failles sub-parallèles susceptibles d'interrompre la continuité de la couche aquifère et d'introduire un obstacle important à l'écoulement.

Nous avons recherché s'il existait une "signature hydrogéologique" de cet accident par l'interprétation de données piézométriques au pompage de longue durée au forage de Garlin. Le code de calcul SAPHIR 3.0 de Kappa Engineering* a été utilisé.

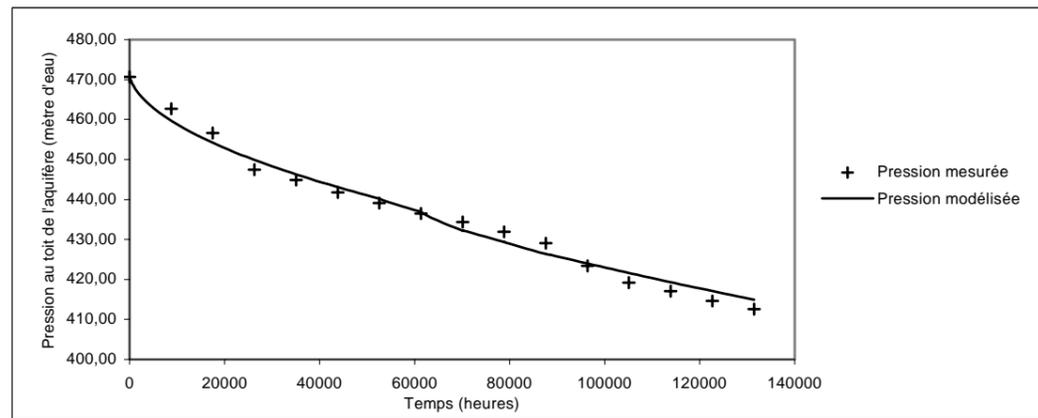


Figure IV-3 : Comparaison des pressions mesurées / modélisées

La solution la meilleure proposée par le logiciel conduit à l'existence d'un réservoir homogène, de porosité égale à 0.25 et de perméabilité K de l'ordre de 10^{-5} m.s^{-1} (LABAT, 1998). Ces valeurs sont en accord avec les données régionales connues par ailleurs. De plus, le modèle indique pour limites deux failles étanches, opposées, situées respectivement à 600 et 1600 mètres du forage (Figure IV-4).

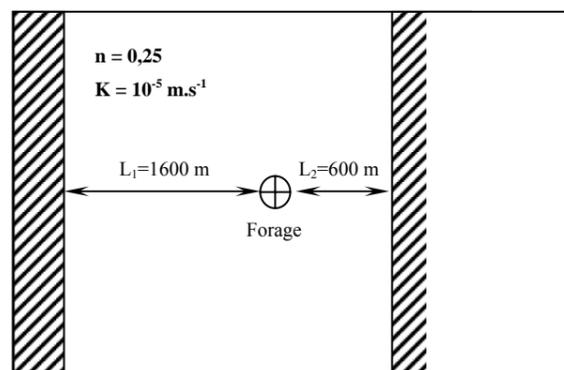


Figure IV-4 : Représentation 2-D du modèle de réservoir utilisé dans la simulation avec le logiciel SAPHIR

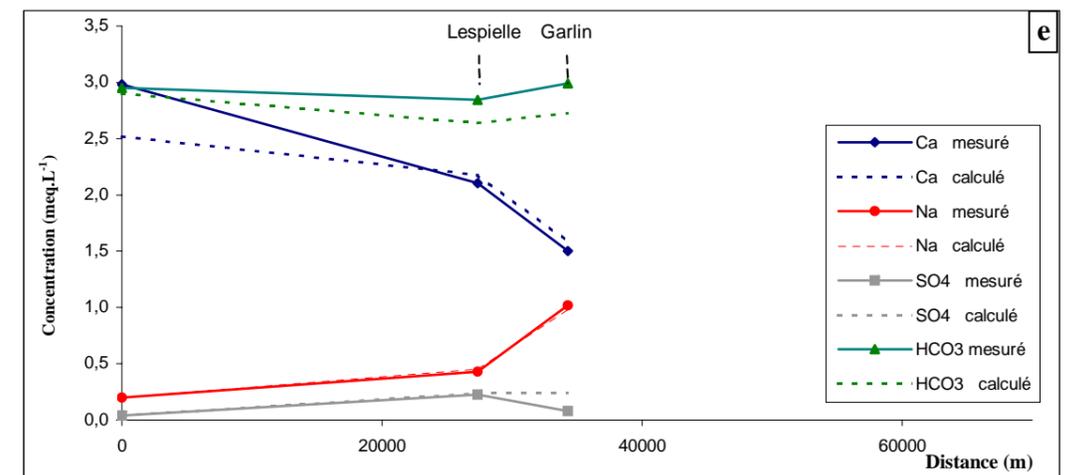
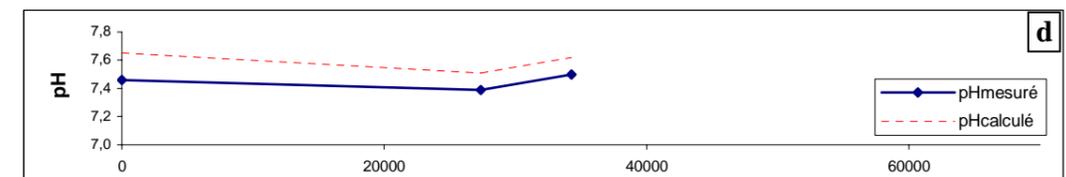
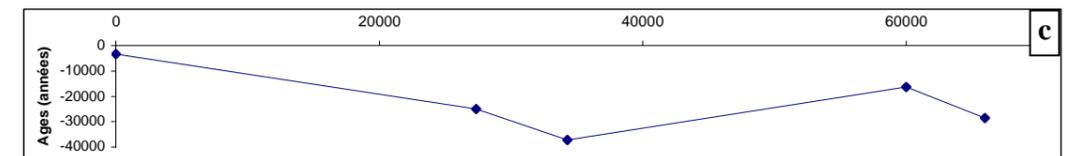
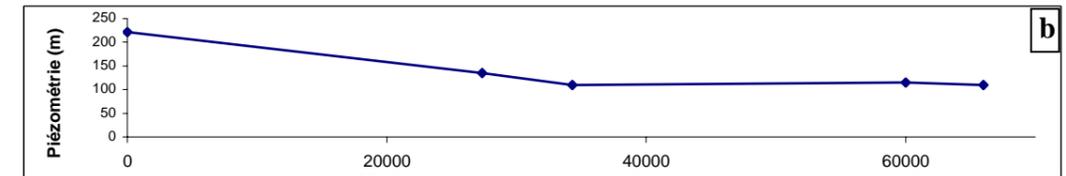
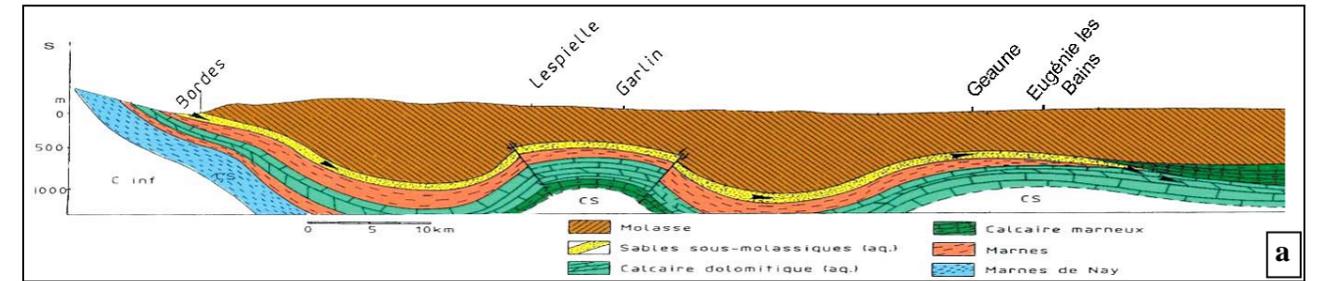


Figure IV-5 : Un écoulement Ouest

a : coupe géologique (1) ; b : évolution piézométrique
 c : évolution de l'âge apparent ; d : évolution du pH
 e : évolution géochimique de quelques éléments majeurs

* SAPHIR 3.0 Kappa Engineering est un système Expert pour l'interprétation de tests de puits. Il s'agit d'un modèle d'optimisation de solutions analytiques prenant en compte le système puits/réservoir.

Cette approche, qui présente la vision d'un réservoir localement discontinu, est en partie confirmée par les données géologiques et structurales.

- **Sur la coupe piézométrique** (Figure IV-5b) : on note entre Bordes et Garlin un gradient piézométrique de l'ordre de 3,2 ‰. L'absence d'une signature de discontinuité des pressions peut être liée à un manque de finesse mais surtout au fait que les pressions se transmettent malgré les discontinuités.

- **Sur la coupe radiométrique** (Figure IV-5c) : le faible taux de renouvellement de l'eau au droit du dôme, marqué par une faible activité ^{14}C , indique bien l'isolement relatif de ce secteur d'aquifère, engendré par la déformation structurale.

- **La reconstitution des processus géochimiques** (pH et espèces en solution) (Figure IV-5d et e). La modélisation est effectuée selon les contraintes suivantes, à savoir :

- Une augmentation de la température (27° C) ;
- Un maintien de l'équilibre calco-carbonique ;
- Une dissolution de gypse : l'aquifère étant dépourvu de ce sel, l'apport de sulfates en solution se fait probablement à partir des épontes.
- Un échange de cations, assuré par les espèces argileuses présentes au sein ou au toit de l'aquifère.

On notera que la reconstitution s'arrête au forage de Garlin en raison du rôle prépondérant joué par la structure.

Les eaux de Lespielle ont été obtenues selon le modèle défini au paragraphe III.9.4. Entre Lespielle et Garlin, on note un enrichissement des eaux en sodium. Un accroissement isotherme du processus d'échange est ici envisagé. L'échange de cations apparaît d'autant plus efficace que le temps de renouvellement des eaux est élevé. Le processus d'échange conduit à un faciès bicarbonaté sodique, atypique, pour les eaux de Garlin.

Le modèle géochimique visant à faire évoluer la composition chimique des eaux a été utilisé pour tenter de reconstituer la composition chimique des eaux du champ captant de Geaune, en aval de Garlin. Il s'avère qu'un apport de CO_2 (0,4 mmol.L⁻¹) est nécessaire. Cependant, les processus biologique ou chimique pour expliquer une telle production restent hypothétiques.

Ces deux remarques nous amènent à la conclusion que *les eaux de Garlin restent bien une anomalie localisée sans grande influence sur le faciès des eaux des Sables Infra-Molassiques situées plus au nord*. La structure semble jouer un rôle d’“atoll” et les écoulements majeurs contourneraient la structure (effet d’isolement).

Nous admettrons ici que les eaux du champ captant de Geaune contournent la structure de Garlin, par l’Est ou par l’Ouest. Leur composition chimique est restituée, selon le processus établi au paragraphe III.9.5., selon des processus de dissolution et d’oxydo-réduction. Il est envisageable que si des sulfates proviennent de la dissolution de sels présents dans l’éponte supérieure, il est aussi probable que des réactions d’oxydo-réduction interviennent pour expliquer les mécanismes d’oxydation de la pyrite, processus qui se produit lorsque les eaux entrent en contact avec des horizons plus réduits, tels que les Grès à Nummulites.

On notera que l’âge estimé des eaux de Geaune est de l’ordre de – 16000 ans ce qui semble indiquer un contournement “relativement rapide” autour du dôme de Garlin. Ces écoulements pourraient être en relation avec l’hypothèse d’un “chenal de transmissivité” évoqué par certains auteurs (BEICIP, 1984).

Enfin, il est possible de modéliser l’évolution des eaux de Geaune en direction d’Eugénie les Bains (forages d’ELB2 et Impératrice) par un processus d’échange plus marqué. Le faciès des eaux devient bicarbonaté sodique. On remarquera que ce faciès, comme pour Garlin, apparaît lorsque des blocages conduisent à une augmentation du temps de résidence (- 28 000 ans à Eugénie Impératrice et –19000 ans à ELB 2).

IV.2.1.2 Des Pyrénées à Barbotan

Dans les mêmes conditions que précédemment, nous avons tenté de restituer la composition chimique des eaux du secteur des stockages (Lussagnet et Izaute) qui de fait présente peu de différence avec celles de Geaune. On notera un léger enrichissement en sulfates, expliqué par la mise en solution de pyrite, observée dans les Grès à Nummulites, à la base de l'aquifère. Cette origine est confirmée par les valeurs négatives de $\delta^{34}\text{S}$. Les concentrations en éléments traces varient peu, ce qui peut être interprété comme une absence d'apport de matière extérieure. Compte tenu de la quasi imperméabilité de l'éponte supérieure molassique (K de l'ordre de $10^{-14} \text{ m.s}^{-1}$ (Communication T.F.E.)), il n'est pas possible d'invoquer des apports par drainance dans ce secteur.

Si les analyses isotopiques confirment bien la similitude de ces eaux, l'activité en carbone-14 décroît toutefois du sud vers le nord, et les âges radiométriques passent de -16000 ans à Geaune à -25000 ans à LUG 57.

Il est à noter toutefois que les modèles géochimiques indiquent une filiation possible entre les eaux de Geaune et celle de Lussagnet. Cependant, aucune certitude ne peut être émise sur l'écoulement réel des eaux entre ces deux zones.

De Lussagnet à Barbotan (B 102 et 103), le modèle géochimique indique une filiation possible, la mise en solution de composés sulfurés expliquant l'augmentation du taux de sulfates. Toutefois, dans ce cas, la mise en solution de soufre est réalisée, à plus de 50 %, à partir d'oxygène moléculaire comme le montre le modèle de l'isotopie du soufre (cf § III.2). Cette hypothèse est envisageable en raison du réseau de failles qui permettrait la venue de l'eau vers la surface (sources thermales) (LABAT, 1998).

Les concentrations en éléments traces et la similitude des valeurs de $\delta^{13}\text{C}$ entre Lussagnet et Barbotan confirment la filiation de composition des eaux entre ces deux points.

Le rajeunissement des eaux de Barbotan B 102 (-19000 ans) par rapport à Lussagnet va dans le sens de l'hypothèse d'apport par des eaux plus jeunes et plus superficielles telles qu'on les observe au puits de Lotus (Tritium mesurable) (LABAT, 1998).

Remarque :

Les concentrations en hydrogénocarbonates légèrement sous estimées dans le modèle entraînent une variation du pH de l'ordre de 0,2 à 0,4 unités. Cet écart est probablement à attribuer au mécanisme de mise en solution de la pyrite dont l'intensité peut être variable selon la valeur locale du $\delta^{34}\text{S}$ de la pyrite.

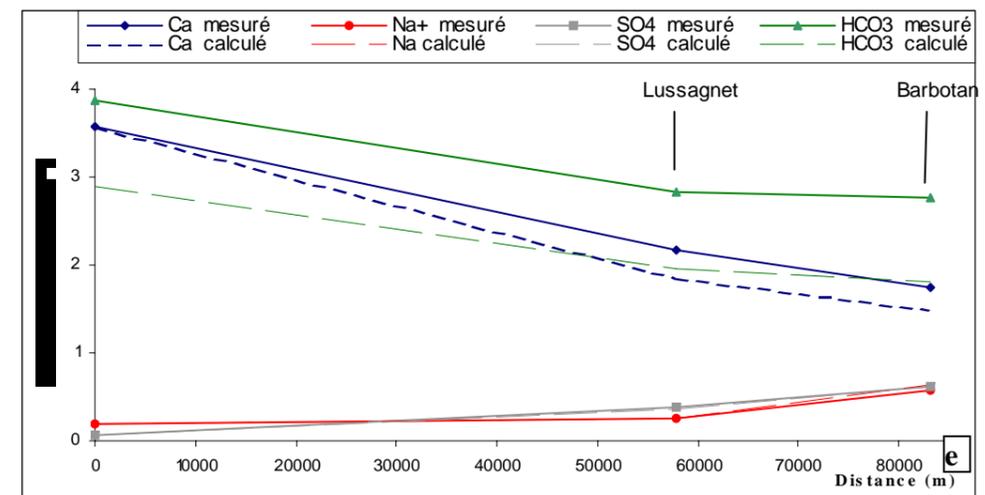
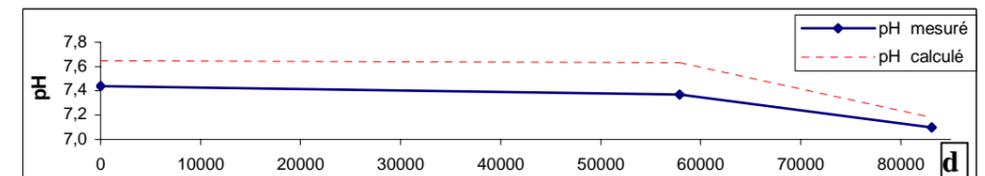
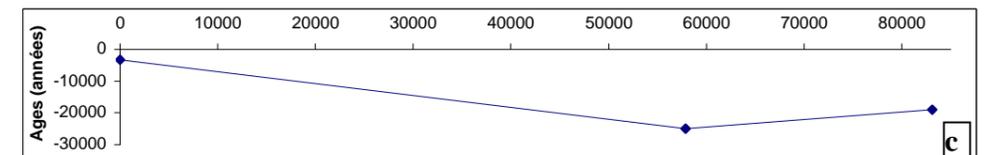
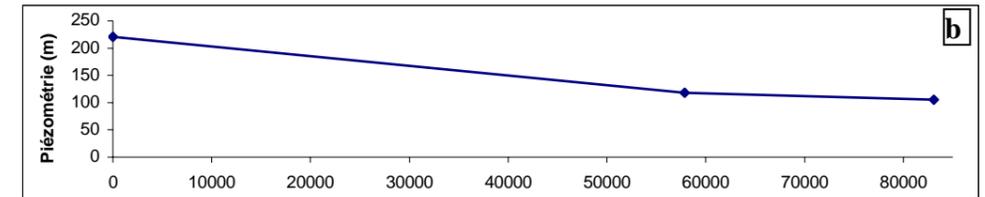
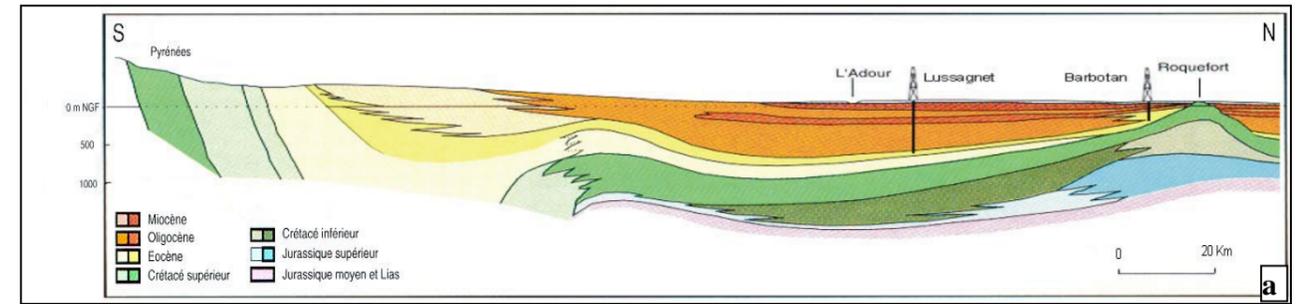


Figure IV-6 : Un écoulement Ouest vers la zone des stockages
a : coupe géologique (2) ; b : évolution piézométrique
c : évolution de l'âge apparent ; d : évolution du pH
e : évolution géochimique de quelques éléments majeurs

IV.2.2 A l'aval de la zone des stockages

Vers l'Ouest, en direction d'Eugénie les Bains, les eaux qui circulent le long du flanc Est de la structure d'Audignon, peuvent avoir une histoire variée lors de leur montée progressive en direction de la surface. Cet écoulement ascendant est réglé par le jeu de plusieurs failles (LABAT, 1998) pouvant donner naissance à des sources (Peyradère, Marseillon).

Les eaux de ces émergences présentent de nombreuses analogies avec celles de l'aquifère éocène (eaux à faciès bicarbonaté calcique, faiblement minéralisées).

De plus, les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ mesurées sur les sulfates de ces eaux font état de valeurs relativement faibles, et même négatives à Peyradère, ce qui pourrait indiquer une signature infra-molassique.

Cependant, ces émergences se mélangent avec des eaux plus superficielles puisqu'on y observe systématiquement la présence de tritium ce qui rend leur interprétation délicate.

Plus au Nord, les sources de Barbotan sont le fruit d'un accident structural de type "horst" qui amène l'aquifère à l'émergence.

Il n'existe malheureusement pas de données plus au Nord qui permettraient d'établir le devenir des eaux au delà de Barbotan. Il semble néanmoins que les communications entre le compartiment Sud et Nord soient très limitées (LABAT, 1998).

Il est également difficile de se prononcer sur l'évolution des écoulements à l'Ouest de Lussagnet en raison de l'absence de points d'observation dans ce secteur considéré. On évoquera seulement de possibles communications avec des aquifères relais tels que celui du Dano-Paléocène.

A l'Ouest de Barbotan, nous citerons seulement le forage de Betbezer qui capte le Maastrichtien (Crétacé supérieur). Les eaux y sont peu minéralisées (0.3 g.L^{-1}), et différentes de celles de la station thermale. La présence de tritium dans ces eaux suggère ici encore des mélanges avec des eaux de surface ce qui rend difficile l'interprétation.

IV.2.3 Un écoulement central (TC)

Les eaux de Nogaro et de Dému n'ont pas été englobées dans la schéma précédent. Ces deux eaux ont des compositions chimiques similaires entre elles mais sont légèrement différentes des précédentes.

Les concentrations en bromures et en fluor sont deux à trois fois supérieures aux eaux de Lussagnet. Le carbone-13 est légèrement appauvri de l'ordre de 1 à 2 ‰, les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ sont nettement positives. Pour l'ensemble de ces raisons, nous avons décidé de les considérer à part.

Comme l'indique la coupe géologique (Figure IV-7a), aucun obstacle structural ne semble de nature à entraver la progression de l'eau, du piémont pyrénéen vers le Nord. Nous ne disposons cependant pas de points intermédiaires pour confirmer cette hypothèse.

La piézométrie (Figure IV-7b) indique un gradient régulier entre les affleurements et ce secteur. Un tel gradient permet d'estimer une vitesse moyenne réelle d'écoulement à partir de la formule :

$$u = K \cdot \frac{\Delta h}{\Delta l} \cdot \frac{1}{w} \quad (\text{Eq. IV.2})$$

Où u : vitesse réelle ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)

K : perméabilité de l'aquifère ($K = 10^{-5} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)

$\Delta h/\Delta l$: gradient de charge (m)

w : porosité cinématique de l'aquifère ($w = 0.15$)

Une valeur estimée de la vitesse de Darcy serait de l'ordre de $3 \text{ m}\cdot\text{an}^{-1}$ et correspondrait à la vitesse radiométrique (calculée entre les affleurements et Dému) ce qui confirmerait la continuité géologique envisagée. La similitude de ces deux valeurs tend à prouver qu'aucun élément structural ne perturbe les écoulements.

La composition chimique relativement proche des eaux de Dému et de Nogaro, qui implique principalement des processus de dissolution de gypse, d'échange et de maintien de l'équilibre calco-carbonique, semble confirmer cette origine commune.

Au forage de Pléhaut, légèrement plus à l'Est, les eaux ont le même âge apparent que précédemment (-21700 ans). Etant donnée la proximité de ce point avec Dému et Nogaro, une origine identique peut être avancée. Toutefois, une minéralisation plus importante, notamment en éléments de type évaporitique (SO_4^{2-} , F^- , Sr^{2+}), semble indiquer des processus de dissolution plus intenses à partir des épontes. Cette différence de minéralisation entre Dému et Pléhaut semble limiter les possibilités de transfert d'eau entre ces deux sites.

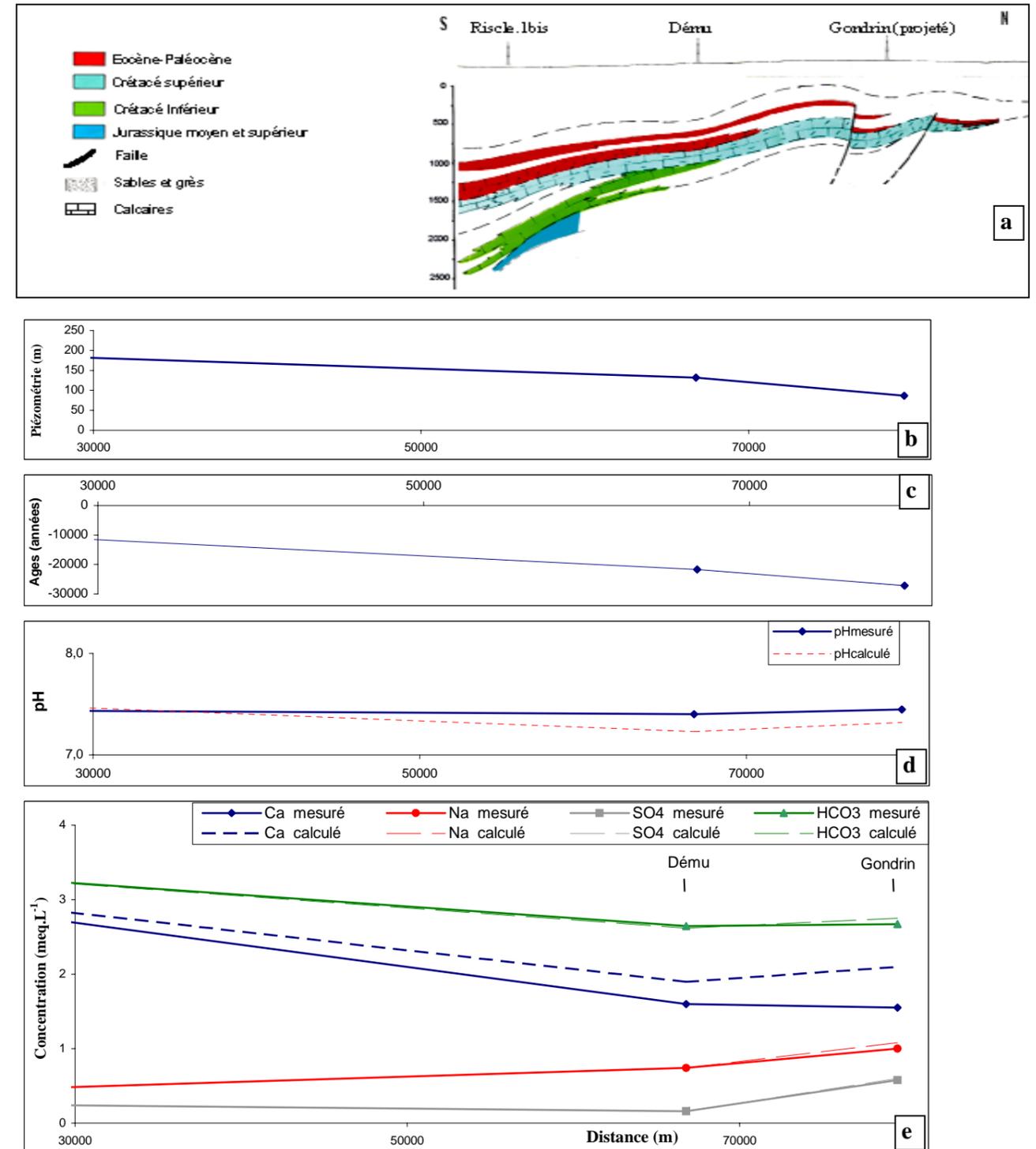


Figure IV-7 : Un écoulement central
a : coupe géologique (3) ; b : évolution piézométrique
c : évolution de l'âge apparent ; d : évolution du pH
e : évolution géochimique de quelques éléments majeurs

IV.2.4 A l'aval de Pléhaut, Dému, Nogaro

A Gondrin, situé au Nord de ces trois forages, on note une hauteur piézométrique nettement plus faible (environ 50 m de moins qu'à Dému) et des eaux présentant un âge apparent de l'ordre de – 27000 ans (Figures IV.7b et c). La modèle géochimique conduirait à envisager un mélange d'eaux de Dému et de Pléhaut (Tableau IV-1).

| | Dému | Pléhaut | Gondrin (valeur mesurées) | Gondrin (valeur calculées) |
|---|-------|---------|------------------------------|-------------------------------|
| pH | 7,33 | 7,45 | 7,5 | 7,38 |
| HCO ₃ ⁻ (mmol.L ⁻¹) | 2,62 | 2,78 | 2,67 | 2,66 |
| Ca ²⁺ (mmol.L ⁻¹) | 0,4 | 0,5 | 0,39 | 0,43 |
| Cl ⁻ (mmol.L ⁻¹) | 0,22 | 0,21 | 0,2 | 0,22 |
| K ⁺ (mmol.L ⁻¹) | 0,15 | 0,21 | 0,15 | 0,18 |
| Mg ²⁺ (mmol.L ⁻¹) | 0,09 | 0,21 | 0,15 | 0,15 |
| Na ⁺ (mmol.L ⁻¹) | 0,74 | 0,75 | 1 | 0,74 |
| SO ₄ ²⁻ (mmol.L ⁻¹) | 0,04 | 0,27 | 0,14 | 0,14 |
| F (mg.L ⁻¹) | 0,22 | 0,43 | 0,24 | 0,31 |
| Br (µg.L ⁻¹) | 34,61 | 22,15 | 27,57 | 28,4 |
| Sr (µg.L ⁻¹) | 505 | 928 | 760 | 653 |
| δ ¹³ C (‰ PDB) | -14,4 | -13,8 | -12,9 | -13,8 |
| δ ³⁴ S (‰ CDT) | 18,93 | 9,76 | 11,56 | 12,11 |

Tableau IV-1 : Essai de mélange des eaux de Dému et de Pléhaut en égale proportion

Le faisceau de failles, tel qu'il est présenté dans ce secteur, propose une ouverture permettant le passage et l'écoulement des eaux au droit de Gondrin, vers le Nord (Figure IV-8).

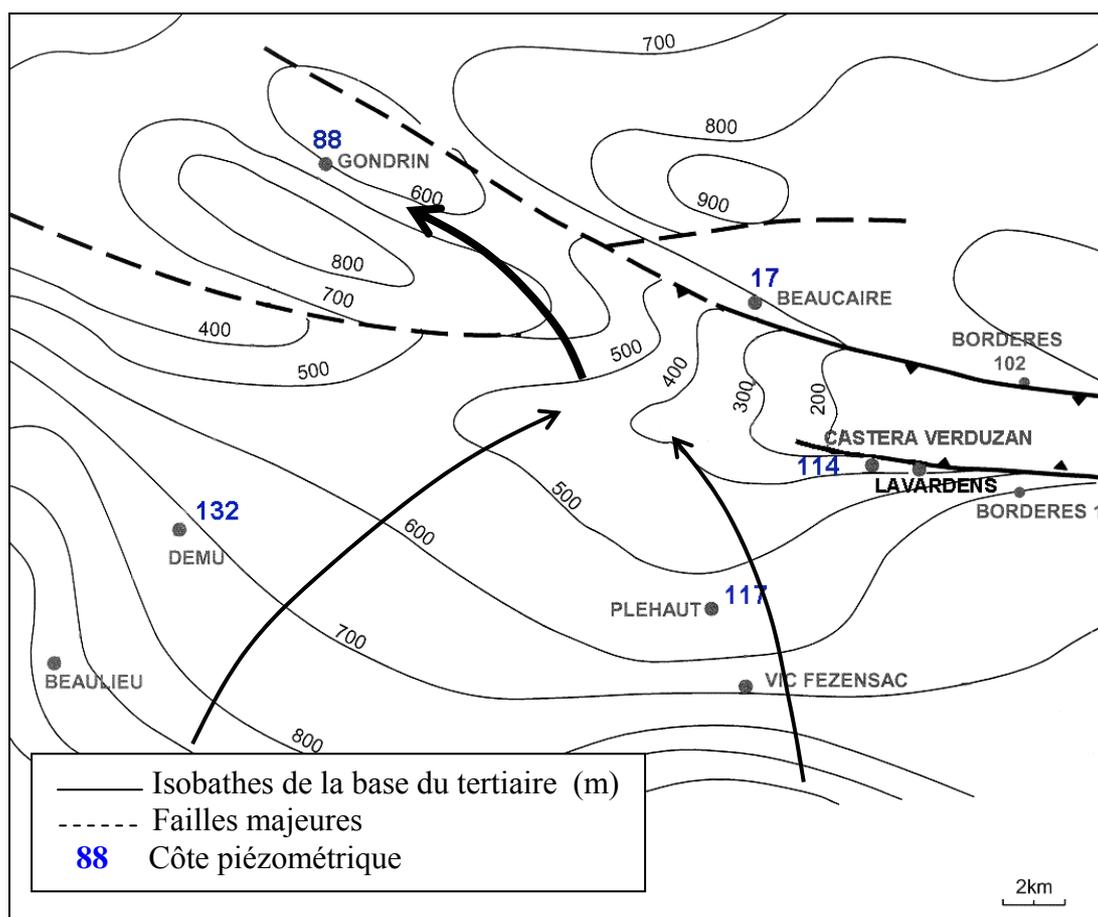


Figure IV-8 : Schéma d'écoulement proposé à proximité de la structure de Castéra-Verduzan

IV.2.5 Un écoulement Nord

Cet axe d'écoulement est appuyé par 4 forages à savoir Lalbarède, Blagnac, Saint-Cricq, et Lectoure (Figure IV-2).

Sur la coupe géologique (Figure IV-9a), on note l'enfouissement progressif de l'aquifère sableux d'Est en Ouest, de Lalbarède à Blagnac. Plus à l'Ouest, l'aquifère se maintient à une profondeur voisine de 1000 m. Il repose tantôt sur des calcaires jurassiques (Blagnac, Lectoure) tantôt sur des calcaires paléocènes (Saint-Cricq). Le toit est toujours constitué de molasses, principalement gypseuses.

La piézométrie (Figure IV-9b) présente ici un gradient faible (1 ‰) qui correspondrait à un écoulement lent des eaux.

Leur âge reste sensiblement constant sur une distance de plus de 120 km ce qui reste assez surprenant.

La modélisation géochimique permet de figurer l'évolution des eaux entre les différents captages. Elle fait principalement intervenir les processus de dissolution (halite et gypse). L'équilibre calco-carbonique est fixé par la dolomite et la calcite. On notera toutefois que l'ajout de CO₂ est nécessaire entre Lalbarède et Blagnac. Cet apport, en accord avec les valeurs δ¹³C des eaux de Blagnac pourrait être issu sans doute de solutions en provenance d'horizons plus profonds comme le permettrait la coupe géologique (Figure IV-9a).

L'échange d'ions (lié à la présence de bancs d'argiles inter-stratifiés) est également un processus marqué à Lectoure.

On notera toutefois que l'enrichissement en éléments dissous au cours de l'écoulement pourrait être réalisé à partir de la dissolution de sels présents dans l'éponte. Il est ainsi possible d'imaginer une drainance descendante à travers l'éponte supérieure, l'eau enrichie permettant un accroissement de la minéralisation des eaux de l'aquifère ainsi qu'un rajeunissement. La connaissance des perméabilités verticales de ces terrains molassiques permettrait de confirmer cette hypothèse.

Au delà de Lectoure, la continuité géochimique est difficile à établir. Trop peu de points captant l'aquifère sont disponibles pour tenter une interprétation.

Seul le captage de Mézin, situé en aval de Lectoure, apporte quelques renseignements. Ce forage a recoupé à la fois la nappe des Sables Infra-Molassiques entre 556 et 570 m et les calcaires jurassiques entre 654 et 672 m. Ces deux formations aquifères contiennent des eaux aux compositions géochimiques très proches. Cette identité semble indiquer que les deux aquifères sont en communication. Cependant, aucune détermination géochimique à partir des eaux de Lectoure n'a permis d'obtenir de manière acceptable le faciès des eaux de Mézin.

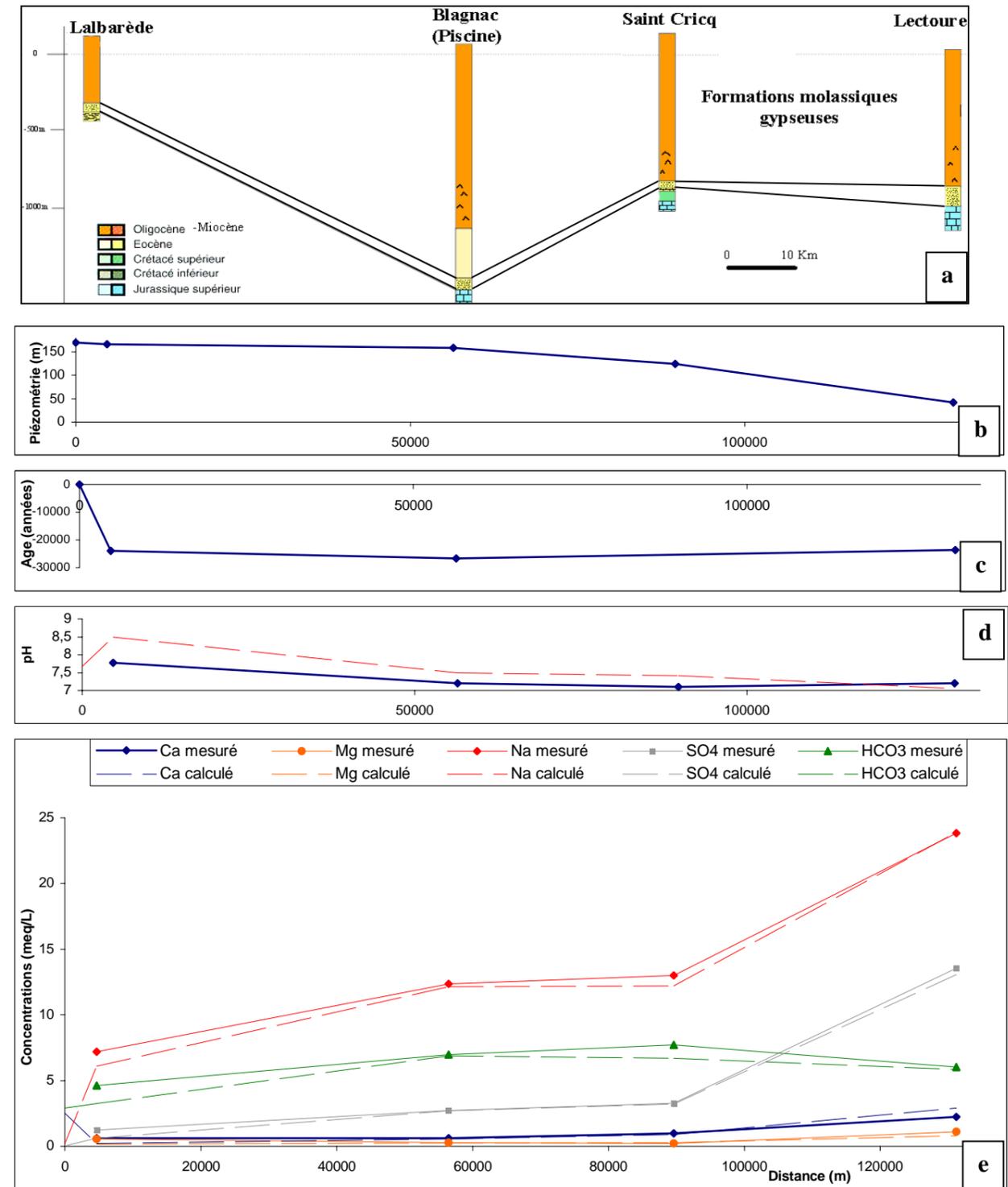


Figure IV-9 : Un écoulement Est-Ouest
a : coupe géologique (4) ; b : évolution piézométrique
c : évolution de l'âge apparent ; d : évolution du pH
e : évolution géochimique de quelques éléments majeurs

Le forage de Grignols est situé plus au Nord. Ici aussi, il est difficile d'établir une relation de continuité avec Lectoure. La distance entre ces deux captages (70 Km) est d'ailleurs importante.

On notera seulement que la composition des eaux de Grignols a beaucoup de similitudes (éléments traces, isotopes) avec celles des eaux de la station thermale de Casteljaloux qui capte les calcaires du Lias. On peut imaginer différents processus tels que des mélanges ou des dilutions avec des eaux profondes septentrionales, notamment celles de la région de Marmande.

IV.3 Les mécanismes d'échange avec les éponges

Les analyses minéralogiques ont montré, dans la matrice aquifère des Sables Infra-Molassiques, la prédominance de quartz, de calcite, ou de pyrite, les autres minéraux étant présents à l'état de traces ou absents.

Dans un écoulement uni-dimensionnel, ce cortège minéralogique ne paraît pas suffisant pour expliquer les variations de composition chimique en éléments majeurs et traces dans les eaux. Des échanges avec les éponges doivent être pris en compte.

Le transport d'une espèce i dans un poreux est définie par l'équation des flux respectifs résultant de l'application des gradients de potentiel (chimique, hydraulique), le sens de déplacement de l'espèce étudiée, d'un point à un autre, s'effectuant du plus fort au plus faible potentiel.

En milieu isotherme, le flux global $J_i(t)$ résultant de l'espèce i est donné par :

$$J_i(t) = J_i(\text{chimique}) + J_i(\text{hydraulique}) \quad (\text{Eq IV.3})$$

Soit

$$J_i(t) = -D_i \left(\frac{dC_i}{dx} + C_i \frac{d \text{Log} \gamma_i}{dx} \right) - K C_i \frac{dH}{dx} \quad \text{selon } x. \quad (\text{Eq IV.4})$$

Avec : D_i : coefficient de diffusion pour l'espèce i [$\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

C_i : concentration de l'espèce i au temps t [$\text{Kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

γ_i : coefficient d'activité de l'espèce i

K : coefficient de perméabilité [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$]

H : potentiel hydraulique [m]

Pour une solution idéale, $\gamma_i = 1$, il vient :

$$J_i(t) = -D_i \frac{dC_i}{dx} - KC_i \frac{dH}{dx} \quad (\text{Eq IV.5})$$

Le transport par osmose n'a pas été retenu. Des observations et mesures (BACK & HANSHAW, 1965 ; GRAF, 1982) en milieu naturel ont montré que les argiles compactes pouvaient se comporter comme des membranes semi-perméables qui restreignent ou empêchent le passage des espèces chargées tandis qu'elles autorisent le flux d'espèces neutres. Cependant, compte tenu des très faibles différences de concentration mises en jeu dans notre système hydrogéologique, on peut penser que les effets osmotiques sont réduits.

IV.3.1 Estimation des flux par convection

L'influence hydrogéologique et géochimique des épontes n'est plus à démontrer (TOTH, 1999 ; GERBER & HOWARD, 2000). Selon les coefficients de perméabilité de l'éponte, les flux de drainance peuvent prendre de l'importance.

La drainance peut se produire entre deux aquifères à travers une éponte ou à partir de la surface par infiltration. Les paramètres de flux seront la différence de charge et la perméabilité verticale.

Une représentation conceptuelle est donnée à la Figure IV-10.

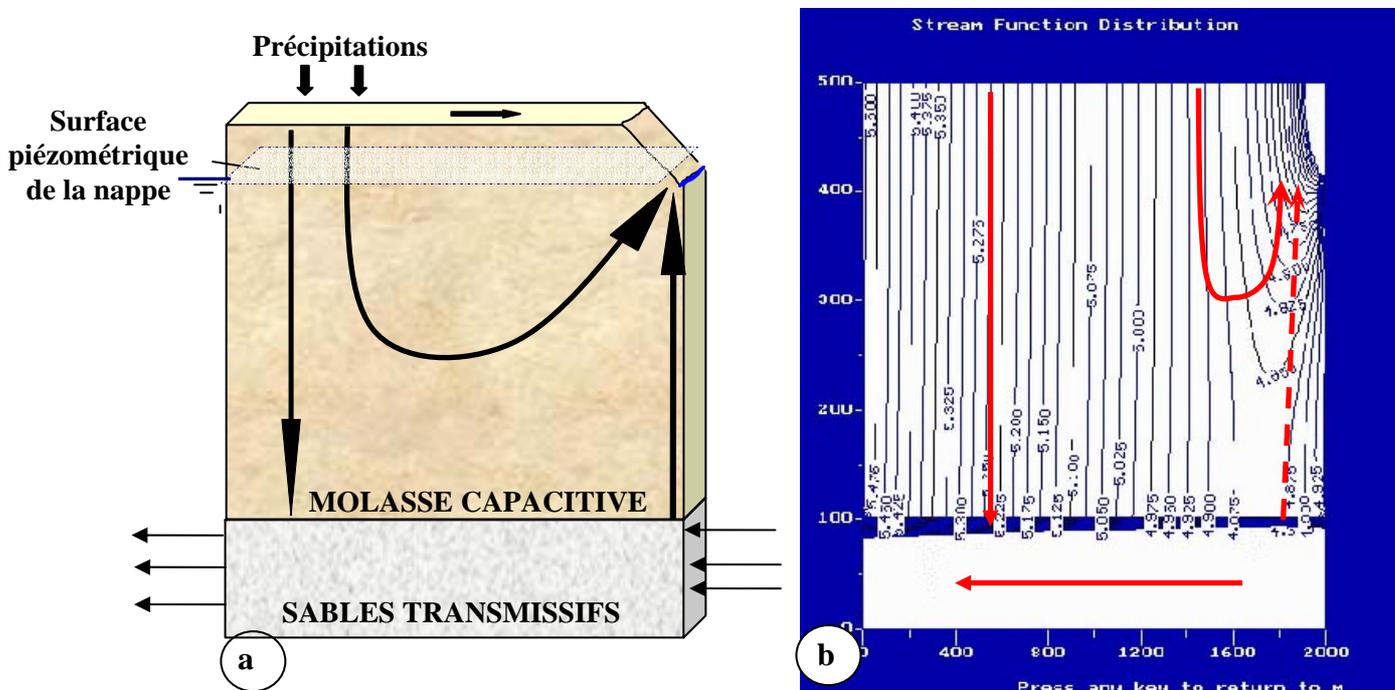


Figure IV-10 : Différentes circulations au sein du système éponte-molasse

a : Prisme élémentaire conceptuel ; b : Modélisation de l'inversion des sens de drainances

Dans le cas de la Figure IV-10a, le sens de drainance ascendant et descendant est fonction de la position respective de la hauteur piézométrique de la nappe par rapport à la hauteur topographique dans une zone considérée.

L'utilisation du logiciel MODFLOW a permis de représenter par un modèle les différents processus (Figure IV-10b). Une éponte de 400 m d'épaisseur et de perméabilité 10^{-9} m.s^{-1} surmonte un aquifère sableux de 100 m d'épaisseur et de perméabilité 10^{-5} m.s^{-1} . Selon que la hauteur piézométrique intercepte les plans topographiques, on obtient des flux soit descendants, soit ascendants. Dans ce cas précis, le flux unitaire descendant atteignant l'aquifère sera voisin de 4 mm.an^{-1} .

La Figure IV-11 propose une carte des zones de drainance potentielle à l'échelle régionale. Les différences de hauteur entre la topographie (z) et la surface piézométrique (h) de l'aquifère éocène y sont représentées.

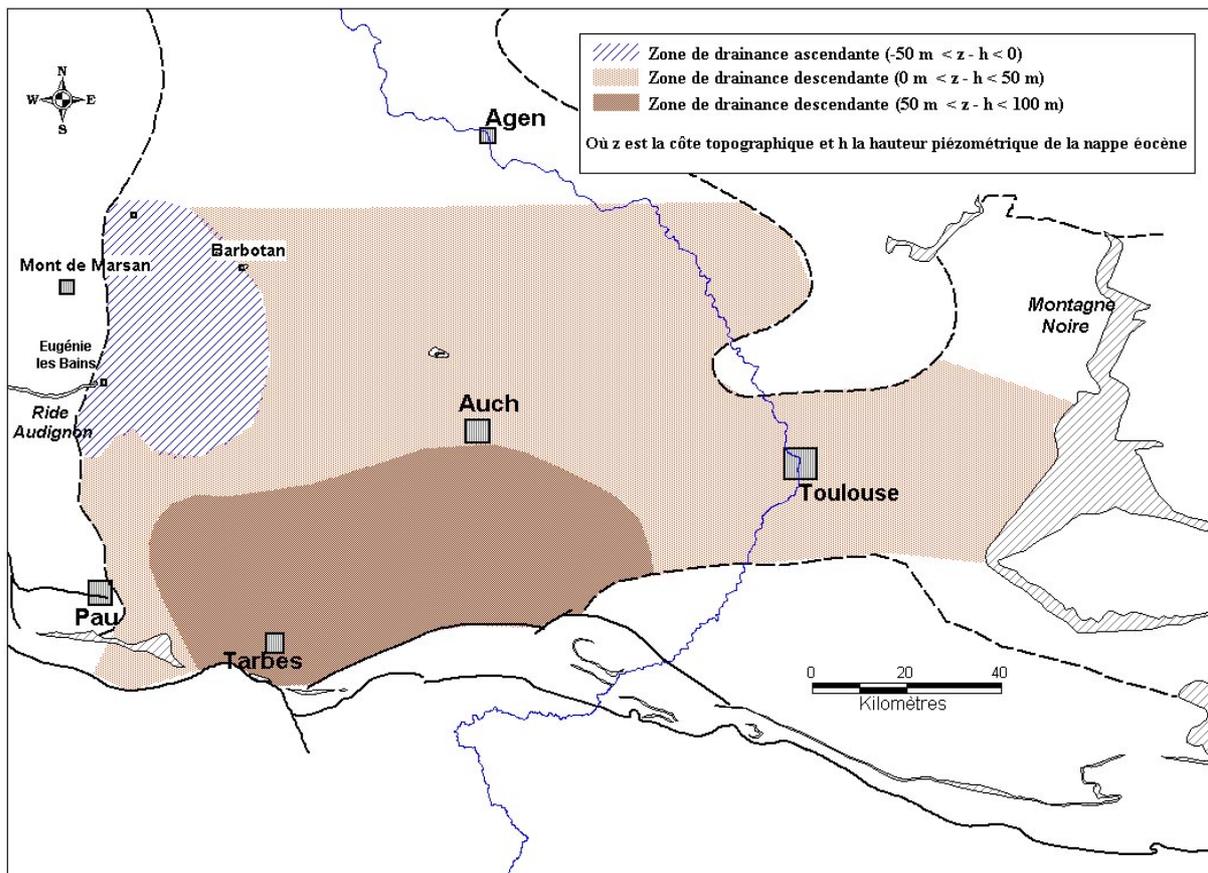


Figure IV-11 : Zones de drainance potentielle

On notera que le gradient hydraulique varie largement avec la topographie : de la drainance descendante se produit sur une large zone alors que de la drainance ascendante ne peut avoir lieu que dans les vallées et dans la partie ouest de l'aquifère. Selon l'importance relative des aires spécifiques de chaque zone, des débits potentiels ascendants ou descendants peuvent être imaginés. Ils seront toutefois liés aux valeurs de perméabilité de l'éponte (K_v) dont on sait qu'elle peut varier de plusieurs ordres de grandeur.

Un modèle simplifié d'une aire de drainage potentielle peut être figuré par un aquifère soumis à des entrées et sorties fixées par les conditions aux limites tandis qu'une charge est imposée au sommet de l'éponte supérieure (Figure IV-12).

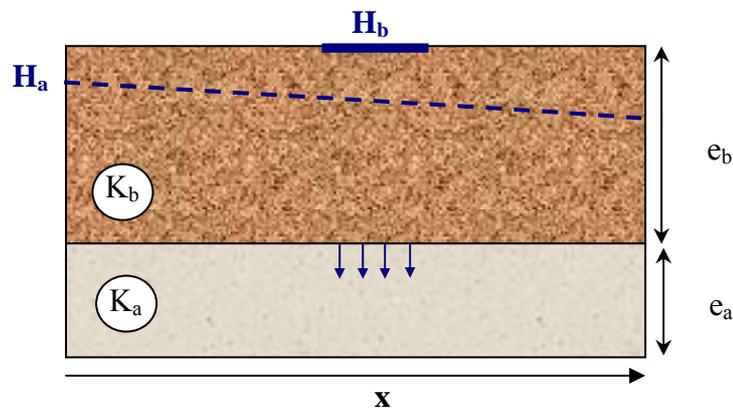


Figure IV-12 : Phénomènes de drainance entre aquifère et éponte

Ce calcul de flux donnerait :

- Dans l'aquifère :

$$Q_a = e_a \cdot K_a \cdot \frac{\Delta H}{x} \quad (\text{Eq. IV.6})$$

où e_a est l'épaisseur de l'aquifère, K_a la perméabilité horizontale de l'aquifère, $\frac{\Delta H}{x}$ est

le gradient piézométrique

- Entre l'éponte et l'aquifère :

$$q_b = K_v \cdot \frac{(H_b - H_a(x))}{e_b} \quad (\text{Eq. IV.7})$$

où K_v est la perméabilité verticale de l'éponte et e_b l'épaisseur de l'éponte.

Pour le Bassin Aquitain, les ordres de grandeur suivants, pour les différents paramètres seront utilisés :

- Une épaisseur de molasse telle que $e_b = 1000$ m ;
- Une épaisseur de l'aquifère $e_a = 50$ m ;
- Des valeurs de perméabilité comprises entre 10^{-9} et 10^{-14} $m.s^{-1}$ (communication TFE ; MOUSSIE, 1972) ;
- Une perméabilité moyenne de l'aquifère $K_x = 10^{-5}$ $m.s^{-1}$ (Labat, 1998) ;
- Une différence de hauteur entre la topographie et la surface piézométrique de la nappe éocène $H_b - H_a = 50$ m ;
- Un gradient hydraulique moyen $\frac{dH}{x} = 2\%$

L'ensemble de ces paramètres permet d'établir la contribution du flux de drainance sur le flux horizontal de l'aquifère est donné par le rapport q_z/Q_a .

| K_v ($m.s^{-1}$) | Flux unitaire (m^3/s) | Flux unitaire (m^3/an) | % du flux total pour $x = 5Km$ |
|----------------------|---------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| 10^{-9} | 5.10^{-11} | $1,58.10^{-3}$ | 20 |
| 10^{-12} | 5.10^{-14} | $1,58.10^{-6}$ | 0,02 |
| 10^{-14} | 5.10^{-16} | $1,58.10^{-8}$ | 0,0002 |

Tableau IV-2 : Variations des flux de drainance en fonction de la perméabilité K_v de l'éponte

Le flux vertical, pénétrant dans l'aquifère, serait de l'ordre de 2 mm.an^{-1} pour $K_v = 10^{-9}$ $m.s^{-1}$ et il devient négligeable pour $K_v < 10^{-12}$ $m.s^{-1}$. Ces flux peuvent paraître faibles mais ramenés à un déplacement horizontal de 5 Km, la contribution verticale serait comprise entre 0,0002 et 20 % du flux de l'aquifère (Tableau IV-2)

En terme de transfert de matière, l'eau de l'éponte est à saturation vis-à-vis de certains minéraux. Dans le cadre du soufre, l'eau est à saturation vis-à-vis du gypse soit $[SO_4]_{\text{éponte}} \cong 1500 \text{ mg.L}^{-1}$ à 25°C alors que l'eau de l'aquifère présente des concentrations beaucoup plus faible ($[SO_4]_{\text{aquifère}} \cong 10 \text{ mg.L}^{-1}$). Dans ces conditions, il est possible de déterminer la concentration en sulfates à la sortie d'un tube de courant de 5 Km, pour différentes valeurs de perméabilité (Tableau IV-3).

| K_V ($m.s^{-1}$) | $[SO_4]_{finale}$ ($mg.L^{-1}$) |
|----------------------|-----------------------------------|
| 10^{-9} | 309,988 |
| 10^{-10} | 40,000 |
| 10^{-11} | 13,000 |
| 10^{-12} | 10,300 |
| 10^{-13} | 10,030 |
| 10^{-14} | 10,003 |

Tableau IV-3 : Variations de la concentration en sulfates de l'eau de l'aquifère par drainance de l'eau de l'éponte après un écoulement horizontal de 5000 m

On notera que de tels processus peuvent permettre d'importants enrichissements de l'eau de l'aquifère, pouvant notamment entraîner des variations de faciès chimique des eaux entre deux points comme c'est le cas dans la partie Nord de la zone d'étude (Lecture).

Il semble, au vu de ces résultats, que la drainance peut être considérée comme un processus actif pour des valeurs de perméabilité supérieures à $10^{-12} m.s^{-1}$.

Dans la partie Sud, les concentrations en sulfates demeurent faibles et n'excèdent pas 70 $mg.L^{-1}$; les faibles coefficients de perméabilité semblent être le facteur limitant à une éventuelle drainance.

IV.3.2 Estimation des flux par diffusion

En considérant les eaux interstitielles à saturation vis-à-vis de certains minéraux comme le gypse, des gradients de concentrations, pour certains éléments, apparaissent entre les eaux de l'éponte et celles de l'aquifère. Une diffusion ionique de l'éponte vers l'aquifère est alors possible. Le flux de diffusion est donné par la loi de Fick :

$$J = \omega_b D \frac{(C_{eq} - C_s)}{F} \quad (\text{Eq. IV.6})$$

Avec : J : Le flux massique [$Kg.m^{-2}.s^{-1}$]

ω_b : La porosité de l'éponte (de l'ordre de 0.2 pour la molasse)

D : Le coefficient de diffusion ionique [$m^2.s^{-1}$]

C_{eq} : La concentration d'une espèce i à saturation dans l'eau interstitielle de l'éponte [$Kg.m^{-3}$]

C_s : La concentration d'une espèce i dans l'eau de l'aquifère [$Kg.m^{-3}$]

F : Front de diffusion [m]

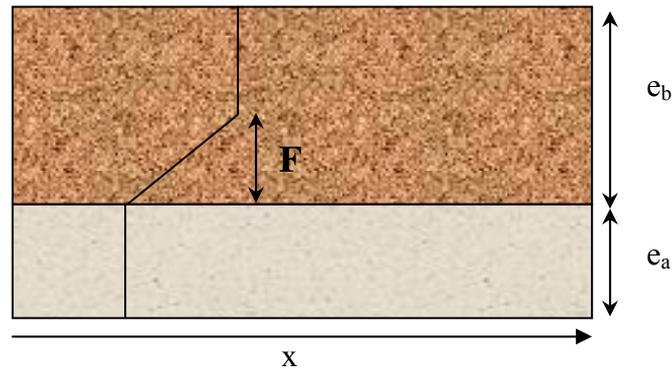


Figure IV-13 : Evolution du front de dissolution dans le processus de diffusion

L'estimation de F est délicate et on pourra argumenter à partir de différentes valeurs. Le même exemple que précédemment, pour la drainance, peut être considéré. Le coefficient de diffusion des sulfates sera pris égal à environ $2.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$, compte tenu de sa valeur dans l'eau ($10,7.10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$ (LI *et al.*, 1974)) et de la tortuosité et de la porosité du milieu. Un tube de courant de 5 Km de longueur a été considéré et l'eau de l'aquifère est telle que $[\text{SO}_4]_{\text{aquifère}} \cong 10 \text{ mg.L}^{-1}$. Les résultats sont consignés au Tableau IV-4.

| F (m) | Flux matière (g.s^{-1}) | $[\text{SO}_4]_{\text{finale}} (\text{mg.L}^{-1})$ |
|--------------|--|--|
| 5 | $5,96.10^{-5}$ | 57,68 |
| 10 | $2,98.10^{-5}$ | 33,84 |
| 25 | $1,19.10^{-5}$ | 19,54 |
| 50 | $5,96.10^{-6}$ | 14,77 |
| 100 | $2,98.10^{-6}$ | 12,38 |

Tableau IV-4 : Estimation du flux de matière entre éponte et aquifère en fonction de F et de la concentration en sulfates pour un écoulement de 5 Km

On note que cet enrichissement de l'eau de l'aquifère varie fortement en fonction de la position du front de dissolution au sein de l'éponte.

IV.3.3 Comparaison de la drainance et de la diffusion

Ces calculs, effectués pour les deux processus, peuvent paraître simplistes. Ils permettent cependant de montrer le rôle primordial joué par les épontes sur les transferts de matière (ATTEIA *et al.*, 2002).

Il apparaît, au vu de ces résultats, que deux facteurs sont prépondérants pour l'estimation des deux flux : K_V , la perméabilité de l'éponte pour la drainance et F , la position du front de dissolution pour la diffusion.

En fonction de leurs valeurs respectives, les apports de chaque processus peuvent néanmoins être comparés. Il apparaît (Figure IV-14) qu'à partir de $K_V = 10^{-11} \text{ m.s}^{-1}$, la diffusion devient prépondérante devant la convection.

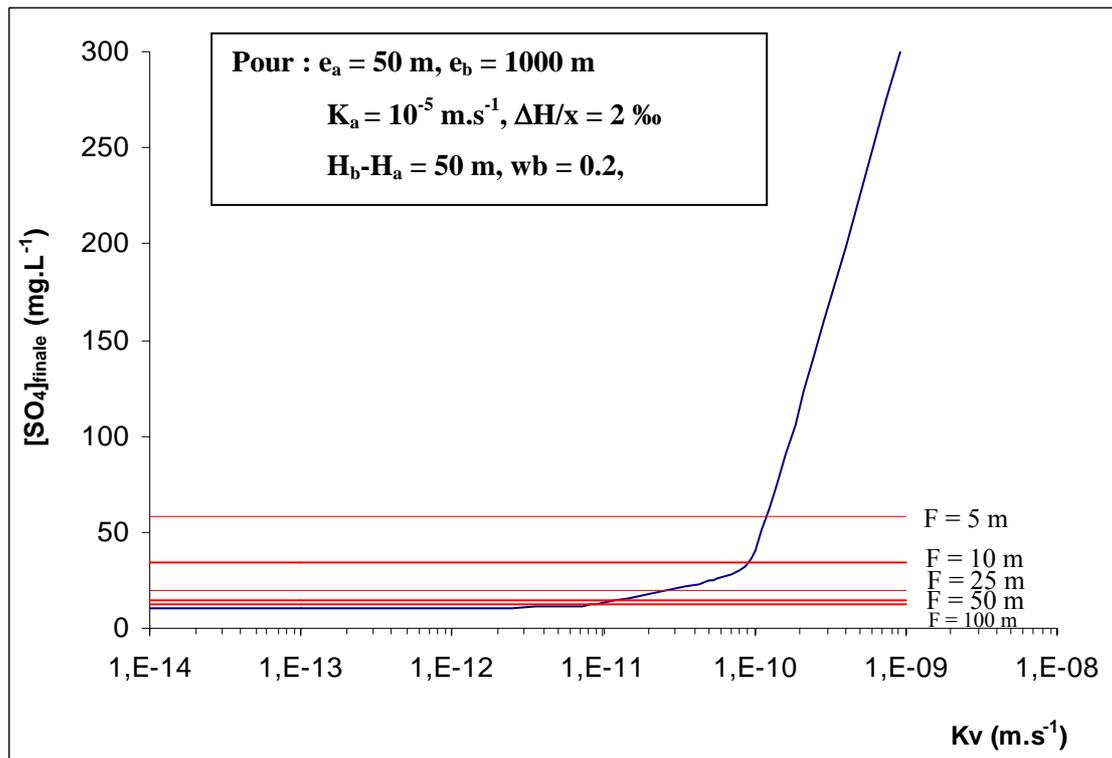


Figure IV-14 : Comparaison des concentrations en sulfates des eaux de l'aquifère en fonction de K_V et de F , pour un écoulement de 5 Km

IV.4 Géochimie et topographies souterraines

IV.4.1 Activités, renouvellement et structures souterraines

Les cartes (Figure IV-15a et b) essaient de rendre compte de l'incidence de quelques structures majeures, failles, "horst", anticlinaux sur le renouvellement des eaux souterraines.

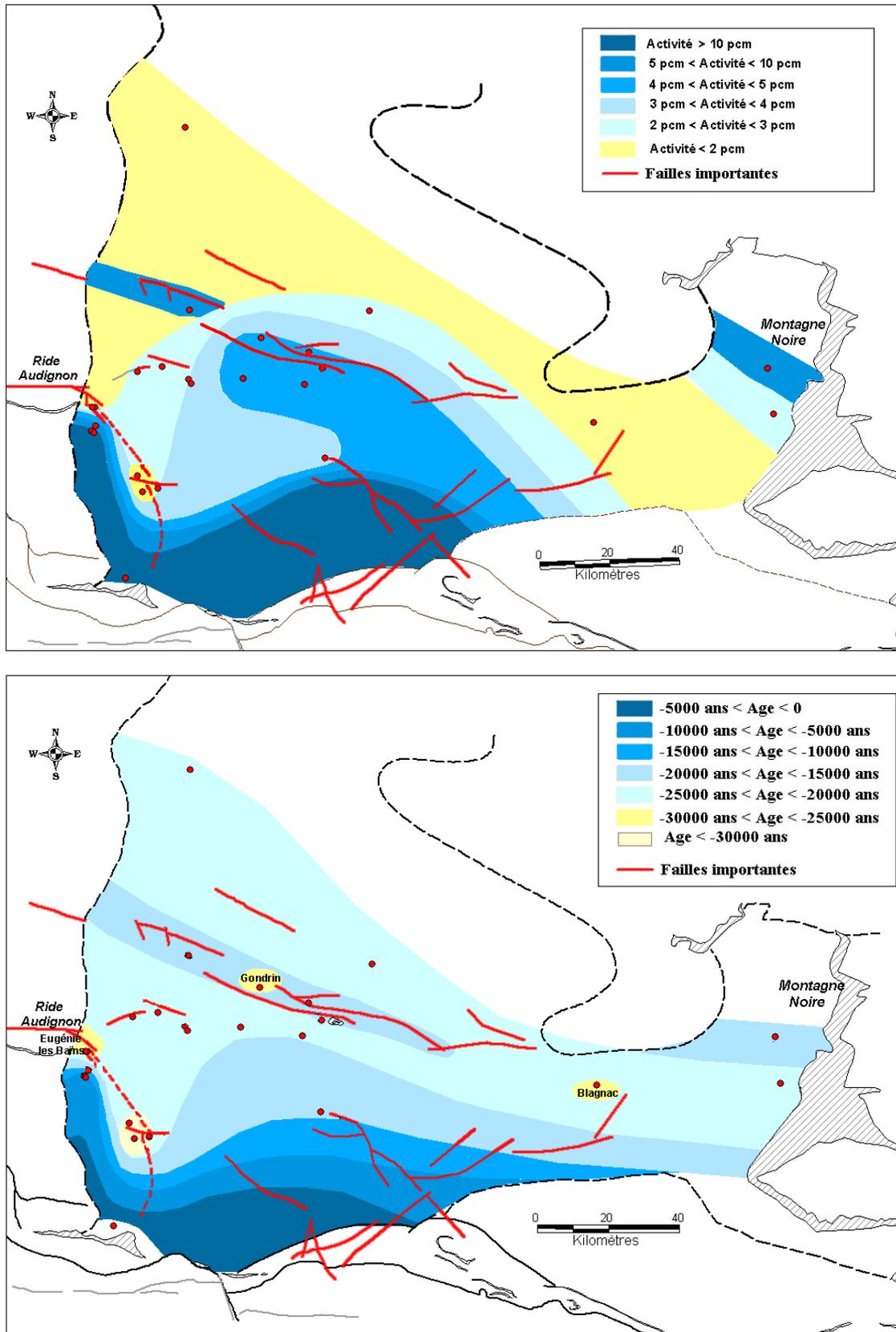


Figure IV-15 : Evolution du renouvellement des eaux des Sables Infra-Molassiques en relation avec les grands traits structuraux a : à partir de l'activité en carbone-14 des eaux; b : à partir de l'âge apparent calculé selon le modèle de PEARSON & HANSHAW (1970)

On notera, malgré un nombre de points parfois insuffisant :

- Des renouvellements importants liés à la proximité pyrénéenne ;
- Des courbes d'iso-valeurs bien allongées selon une direction globale NW-SE qui semblent bien correspondre aux grandes orientations structurales marquées par le faisceau de failles.
- Un rajeunissement vertical induit par la structure thermique Barbotan – Castéra-Verduzan qui joue également le rôle de barrière interrompue à Gondrin (cf. § IV.2.4)
- Le rôle très particulier de confinement ou d'isolement aux structures de Garlin et d'Audignon qui marquent de faibles renouvellement.

IV.4.2 Des structures “barrières”

Le rôle de ces structures sur les écoulements n'a jamais été établi de manière précise, jusqu'à présent.

Il s'avèrerait, étant donnés les âges apparents des eaux, que ces topographies souterraines ralentissent les écoulements dans leur environnement.

C'est notamment *le cas à Eugénie les Bains* où l'on peut observer comment le jeu structural a permis le biseautage des Sables sur le flanc Est de la structure et établit des schémas de discordance angulaire qui président tantôt à des fermetures partielles de l'aquifère (Eugénie les Bains) tantôt à des émergences par le biais d'aquifères relais tels que les dolomies du Dano-Paléocène ou du Crétacé Supérieur (LABAT, 1998).

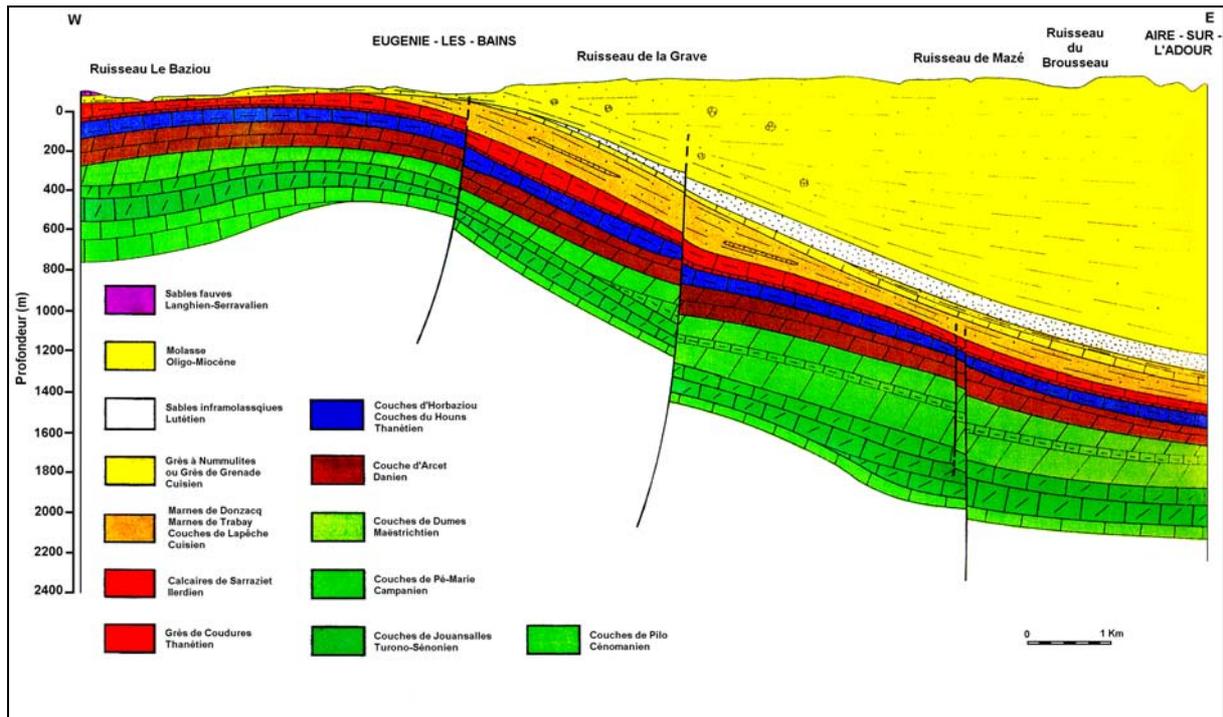


Figure IV-16 : Coupe géologique synthétique dans le secteur d'Eugénie les Bains (LABAT, 1998)

En ce qui concerne *la structure de Garlin*, comme nous l’avons vu au paragraphe IV.2.1., la structure se compose d’un jeu de failles sub-parallèles qui ralentirait notablement les flux. Cette vision est tout à fait envisageable et concorde avec les déphasages de transfert de pression, liés au stockage/déstockage de gaz.

IV.4.3 Détails des structures thermales

Il s’agit principalement de la ride Créon – Roquefort – Castéra-Verduzan. Cette protubérance créacée a la propriété de posséder sur ses flancs ou dans son voisinage immédiat de nombreuses sources minérales. Elles ont d’ailleurs été exploitées par des établissements thermaux, abandonnés (La Masca, Lavardens) ou encore en service (Barbotan) (Figure IV-17).

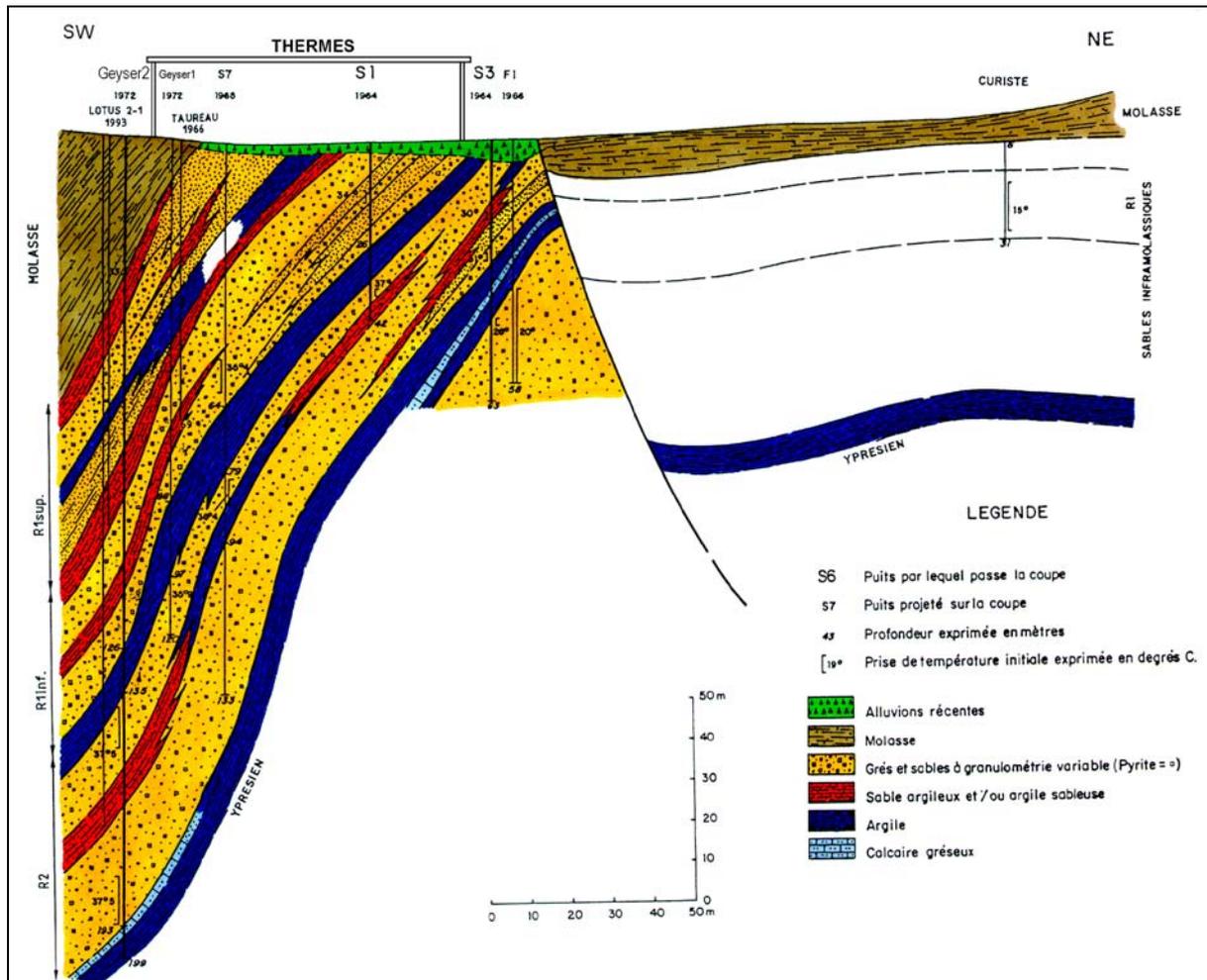


Figure IV-17 : Coupe structurale sous la station thermale de Barbotan (d’après BEICIP, 1984 ; BEL & GUILLEMINOT, 1993)

Nous ne reviendrons pas sur le cas de Barbotan (§ IV.2.2). Nous évoquerons celui de Castéra-Verduzan et des sources thermales de Lavardens.

Le fond structural présenté à la Figure IV-18 fait état d’un faisceau de failles de direction générale NW – SE susceptible de créer des singularités voire des obstacles pour l’écoulement général de la nappe.

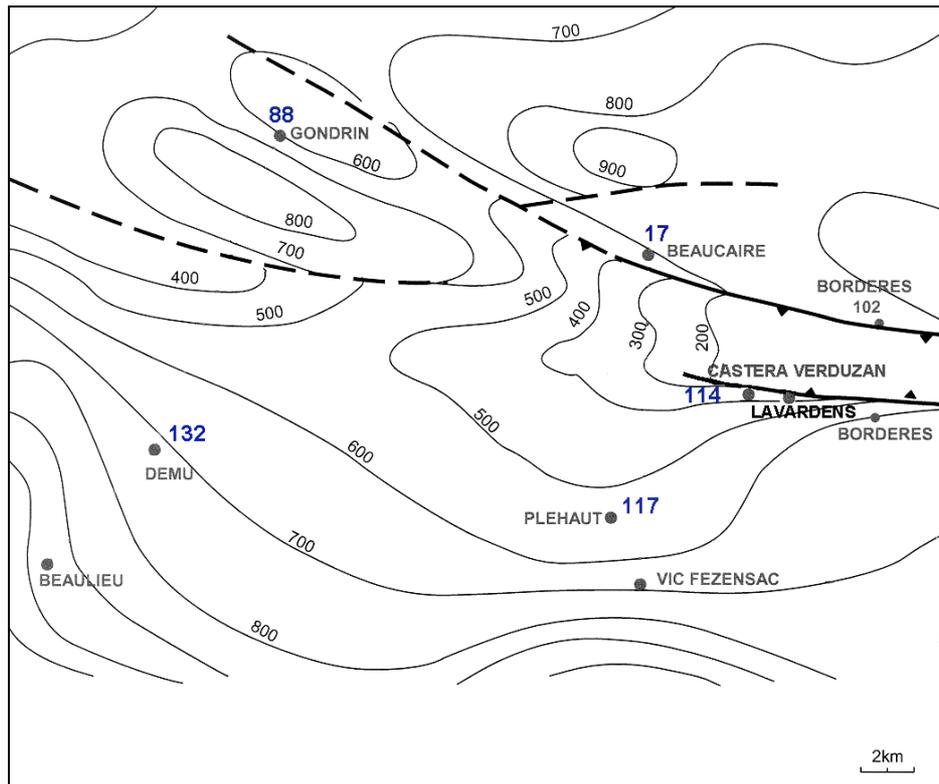


Figure IV-18 : Isobathes de la base du Tertiaire (m) (d'après BEICIP, 1984 et Documents T.F.E.)

Nous avons cherché si la composition chimique des eaux de ces sources pouvait être comparée à des eaux connues de l'aquifère.

| | Ca | Mg | Na | K | Cl | SO ₄ | HCO ₃ |
|-------------------------------|-------|------|------|-----|------|-----------------|------------------|
| Source Fontaine Chaude | 137 | 24 | 21 | 2.3 | 23.6 | 88 | 366 |
| Forage 2 | 109.6 | 24.8 | 18.5 | 3.0 | 17 | 63 | 368.4 |
| Forage 3 | 110.4 | 26.7 | 18 | 3.1 | 15.6 | 66 | 370.9 |

Tableau IV-5 : analyses réalisées sur les eaux de la source Lavardens (effectuées par l'Institut de l'eau de l'Université Paul Sabatier en 1975)

Les eaux sont riches en sulfates (Tableau IV-5) comme celles exploitées actuellement par le forage AEP de Castéra-Verduzan (79.2 mg.L⁻¹) dont le modèle géochimique permet la restitution de la composition chimique à partir de celle de Pléhaut par un simple enrichissement en sulfates.

Il est intéressant de noter, comme cela a été signalé sur la figure IV.15 que les eaux subissent au voisinage de la structure un rajeunissement. C'est notamment le cas entre Pléhaut (-21700 ans) et Castéra-Verduzan (-18700 ans). On retrouvera ici le rôle très particulier que

jouent les failles thermales dans la mise en place d'une boucle convective locale telle que la branche "chaude" ascendante engendre en compensation une branche "froide" descendante dont le débit est souvent faible mais suffisant pour marquer la composition isotopique. Ce phénomène semble se produire de la même manière à Barbotan puisqu'on observe un rajeunissement des eaux de B102 et B 103 au droit de la station thermale.

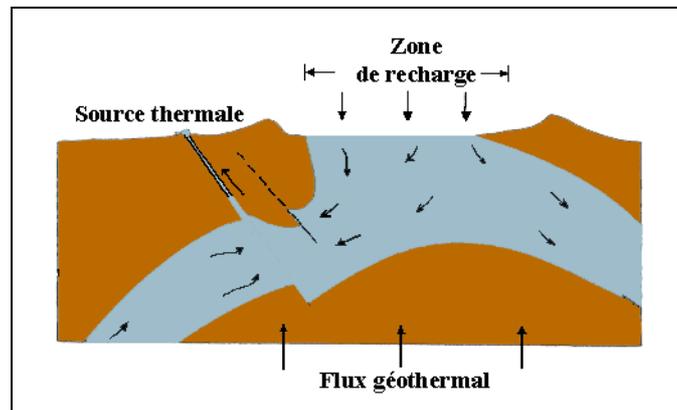


Figure IV-19 : Schéma de principe d'un prototype géothermal (d'après POUCHAN, 1995)

IV.4.4 Des points singuliers liés à des lacunes sédimentaires ou des discordances

IV.4.4.1 Des communications avec l'aquifère Dano-Paléocène sous-jacent

Les eaux de Lamazère et de Saint Médard, dont la composition chimique diffère de celles des autres eaux de l'aquifère (cf § III.9.4), nous ont conduit à un regard détaillé de l'environnement géologique et hydrogéologique de ces points.

La surface piézométrique de l'aquifère éocène montre, dans ce secteur, un écoulement général Sud Nord (Figure IV-1) avec des hauteurs piézométriques plus élevées à Lamazère qu'à Saint-Médard, ce qui pose question.

L'examen de la surface piézométrique de l'aquifère Dano-Paléocène sous-jacent indique des pressions supérieures au droit de ces forages (Figure IV-20) et l'écorché du mur de l'aquifère éocène (cf. figure I.21) montre, selon l'étude BEICIP (1984), un contact direct

entre les deux horizons. Des échanges ou transferts entre ces deux unités sont hautement probables.

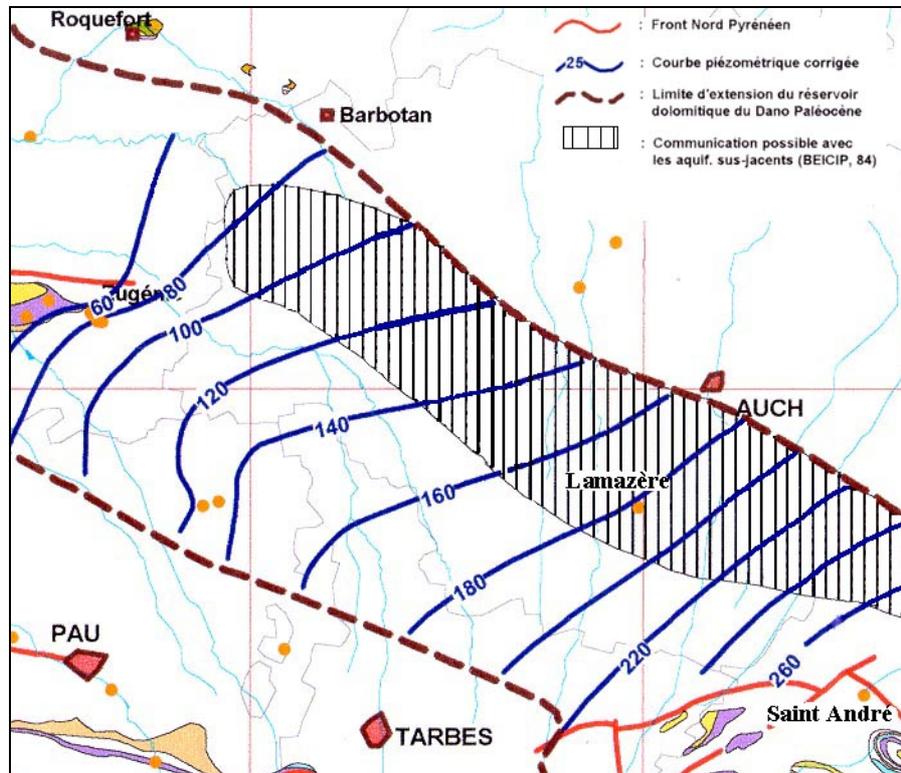


Figure IV-20 : Piézométrie de la nappe paléocène (m) (EGID, 1999)

Nous avons vu lors de la modélisation géochimique des eaux que la restitution de la composition chimique des eaux de Lamazère implique des apports importants de CO₂. Son origine a été recherchée dans le Dano-Paléocène. On utilisera pour cela les eaux du forage de Saint André comme témoin de la composition chimique des eaux du Dano-Paléocène en raison de sa position en amont de Lamazère.

Les eaux de Lamazère présentent de fortes concentrations en HCO₃⁻ comparables à celles du forage de Saint André 1 (Tableau IV-6). Les concentrations en éléments majeurs diffèrent relativement peu excepté pour le sodium et les chlorures.

| | Date | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | HCO ₃ ⁻ | Cl ⁻ | SO ₄ ²⁻ |
|-------------|------------|------------------|------------------|-----------------|----------------|-------------------------------|-----------------|-------------------------------|
| Lamazère | 19/11/1999 | 35,22 | 10,42 | 57,73 | 11,39 | 263,90 | 7,43 | 25,71 |
| Saint André | 19/12/1975 | 55 | 17 | 25 | 4,3 | 281 | 14 | 17,5 |

Tableau IV-6 : Eléments majeurs des eaux de Lamazère et de Saint-André (en mg.L⁻¹)

Ces deux solutions sont relativement proches l'une de l'autre, à des processus d'échange de cations près. On peut donc imaginer qu'une filiation géochimique est possible entre les eaux des Sables Infra-Molassiques à Lamazère et les eaux de Dano-Paléocène sous-jacentes.

Ces échanges de solution entre Dano-Paléocène et les Sables Infra-Molassiques semblent ici confortés par la géochimie.

IV.4.4.2 Le problème du puits de Beaucaire

Le forage de Beaucaire, réalisé en 1997, est situé 5 Km au Nord de Castéra Verduzan (Figure IV-18). Il a atteint l'aquifère des Sables Infra-Molassiques entre – 713 et – 760 m de profondeur. D'une puissance utile de 47 m, l'aquifère a révélé des sables moyens à grossiers propres recoupés par des intercalations de sables argileux à matrice carbonatée.

Le niveau piézométrique de la nappe, en janvier 1997, était de – 79,60 m/sol, soit + 17 m NG, ce qui compte tenu des ouvrages voisins est surprenant (+ 120 m NG à Castéra-Verduzan). De plus, ce forage, intégré depuis un an au réseau de suivi de la nappe des Sables Infra-Molassiques, montre une baisse continue de sa hauteur (Tableau IV-7).

| Date | Profondeur/repère (m) | Altitude (m NG) |
|-------------|------------------------------|------------------------|
| 01/01/1997 | -80,32 | 17,38 |
| 28/02/2001 | -82,92 | 14,78 |
| 28/03/2001 | -83,40 | 14,30 |
| 02/05/2001 | -83,12 | 14,58 |
| 06/06/2001 | -83,28 | 14,42 |
| 18/07/2001 | -83,33 | 14,37 |
| 30/08/2001 | -83,46 | 14,24 |
| 18/12/2001 | -83,80 | 13,90 |

Tableau IV-7 : Evolution du niveau piézométrique du forage de Beaucaire

Compte tenu de la faible exploitation de la nappe dans ce secteur, il est difficile d'expliquer cette baisse. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées telles qu'un court-circuit créé le long du forage et qui favoriserait un débit de fuite en direction d'un aquifère sus-jacent..

La minéralisation totale (près de 2 g.L⁻¹) et le faciès sulfaté sodique des eaux en font une eau unique dans le bassin. Les données $\delta^{18}\text{O}$ et ^2H indiquent une origine météorique.

L'âge ^{14}C , qui révèle une eau de –15000 ans environ, est aussi très surprenant puisque c'est la plus jeune au sein d'un ensemble d'eaux plus anciennes.

L'ensemble de ces caractéristiques particulières des eaux pourrait être dû à la localisation du forage au sein d'un réseau de failles (Figure IV-18)

C'est la raison pour laquelle ces eaux n'ont pas été prises en compte dans l'interprétation géochimique et hydrodynamique régionale.

IV.5 En résumé

On retiendra (Figure IV-21) :

- ***A l'Ouest***

- **Des écoulements, orientés Sud-Nord**, des affleurements Nord Pyrénéen en direction de la structure d'Audignon et vers Barbotan, par contournement du dôme de Garlin, ce schéma étant en accord avec l'idée de "chenal" de transmissivité, proposé par différentes études précédentes.
- **Un ralentissement probable des eaux au voisinage des structures** (Garlin et Audignon), entraînant des augmentations de l'âge des eaux et l'accentuation des processus d'échange de cations avec modification des faciès géochimiques des eaux.

- ***Au centre,***

- **Un écoulement, orienté Sud-Nord**, expliquerait la composition chimique des eaux de Dému, Pléhaut et Nogaro.
 - **Au contact de la structure de Castéra-Verduzan**, les eaux (notamment de Dému et de Pléhaut) se mélangent et "franchissent" la structure au droit de Gondrin, et/ou les eaux (principalement celles de Pléhaut) remontent en surface et donnent naissance à des sources (Castéra-Verduzan)
 - **Un comportement particulier de l'aquifère au droit de Lamazère** ; des apports d'eau et de matière en provenance du Dano-Paléocène semblent se produire. Par la suite, les eaux de Lamazère ne semblent pas jouer un rôle dans la composition des eaux de l'aquifère des Sables Infra-Molassiques, et pourraient ré-alimenter le Dano-Paléocène à la faveur notamment de différences de pression entre les deux aquifères.
-

- *Au Nord et à l'Est,*
 - Un écoulement Est-Ouest, des affleurements de la Montagne Noire à Lectoure. Le manque de forages plus à l'aval n'a pas permis de poursuivre l'interprétation.
 - Des échanges possibles avec l'aquifère jurassique, souvent en contact avec l'aquifère éocène.

 - *Des transferts de matière* entre l'éponte supérieure et l'aquifère. Pour la zone Nord, les fortes minéralisations observées semblent indiquer des apports par drainance alors que dans la zone Sud, des apports par diffusion semblent plus envisageables, en raison notamment des perméabilités très faibles mesurées.

 - *Le rôle important joué par les structures* qui peuvent :
 - ralentir les écoulements (provoquant alors l'existence de zones de moindre écoulement),
 - ramener les eaux vers la surface et donner naissance à des sources (Barbotan)
 - mettre en contact des aquifères par la bisautage le long des flancs.
-

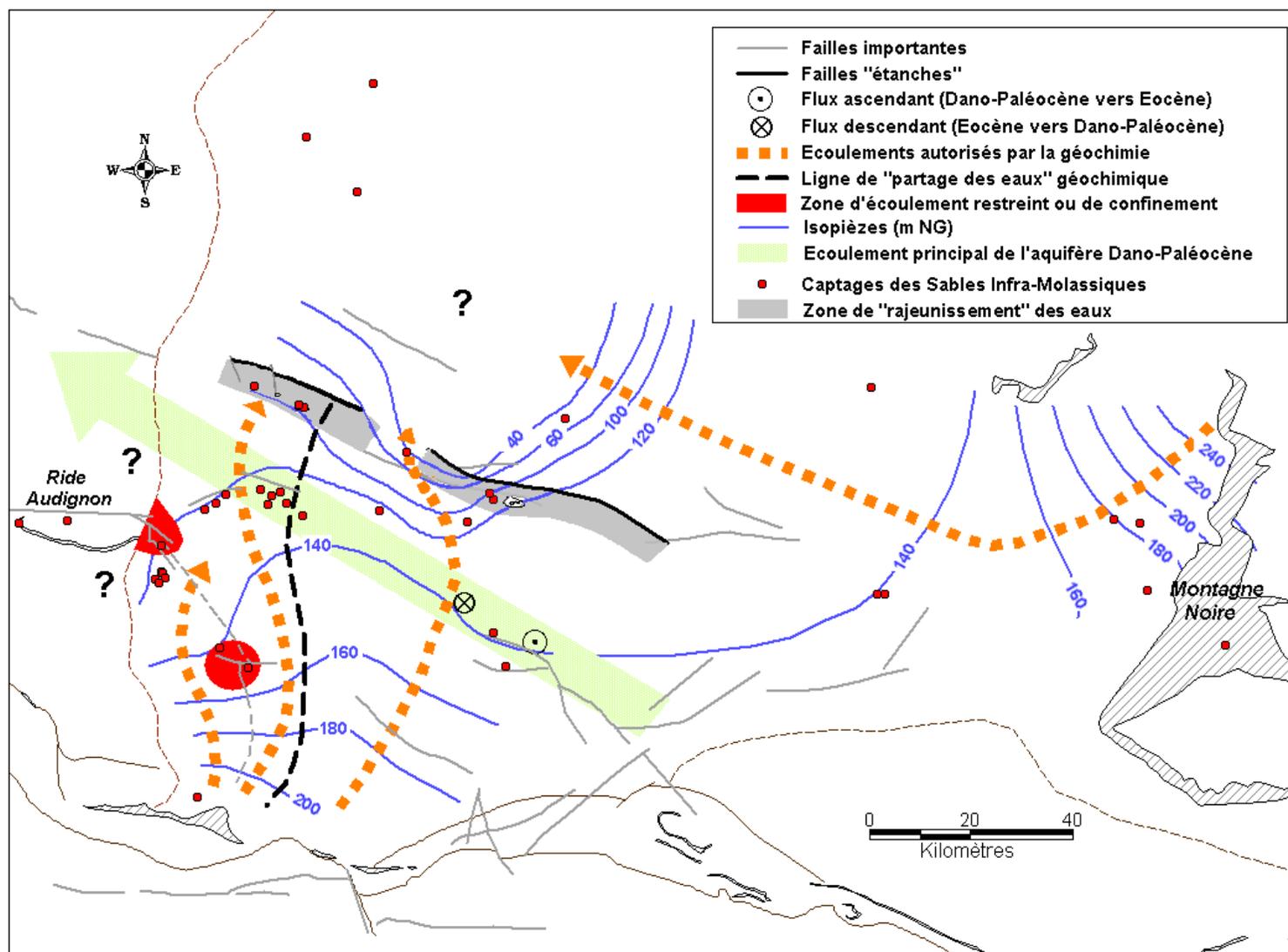


Figure IV-21 : Carte des schémas d'écoulement résultant des contraintes géochimiques

En conclusion...

EN CONCLUSION...

L'étude géochimique des eaux de l'aquifère des Sables Infra-Molassiques avait pour objectif de déterminer le comportement hydrogéochimique de la nappe, et de mettre en cohérence le modèle géochimique obtenu avec les modèles hydrogéologiques et géologiques déjà établis.

Dans un premier temps, un état des connaissances a été dressé. Il a nécessité la réalisation d'une base de données couplée à un Système d'Informations Géographiques. Cette base de données relationnelle donne un accès direct aux valeurs, tant techniques que géologiques, piézométriques ou chimiques, tout en conservant le référentiel BSS du BRGM, et permet un croisement immédiat de toutes les données nécessaires à notre tâche.

Les données de minéralisation des eaux et celles du cortège analytique ont été validées puis implémentées à l'aide de nouvelles analyses chimiques réalisées au laboratoire et sur le terrain.

Le nouveau set de données, ainsi obtenu, a été traité de manière globale par l'utilisation de diagrammes représentatifs de Piper et de Schoeller qui ont conduit à la mise en oeuvre des faciès caractéristiques des eaux. Une étude particulière de quelques espèces telles que les sulfates ou les chlorures pour les éléments majeurs et les bromures, les fluorures, le baryum ou le strontium a été effectuée. Leur expression cartographique, couplée à celle des principaux faciès caractéristiques, nous a conduit à considérer des domaines bien déterminés (zone Nord et zone Sud).

De nombreuses mesures isotopiques ont contribué à l'étude du comportement géochimique de la nappe, que ce soit par le biais des isotopes radioactifs ou bien des isotopes stables de l'environnement tels que ^2H , ^{34}S et ^{18}O .

La mise en perspective de l'ensemble des données a conduit à choisir l'élément soufre comme marqueur :

- de l'origine des minéralisations ;
 - des processus de mise en solution ;
 - des processus modificateurs de l'espèce soufre.
-

Ce marqueur et la composition chimique générale de chaque eau analysée ont mis en évidence que l'acquisition du faciès géochimique de l'eau souterraine pouvait s'obtenir spécifiquement à partir de quatre processus géochimiques principaux :

- **la dissolution congruente** : le gypse mais aussi d'autres sels semblent être responsables des concentrations de certains éléments traces dans les eaux.
- **l'oxydo-réduction** : un mécanisme d'oxydation de pyrite, à partir d'oxydes de fer présents au sein de l'aquifère, est présenté dans cette étude.
- **les réactions acide/base** : les concentrations en éléments alcalino-terreux et en hydrogénocarbonates des eaux liées à l'équilibre calco-carbonique.
- **l'échange d'ions** : la détermination des faciès géochimiques révèle l'existence d'eaux au faciès bicarbonaté sodique, peu fréquent pour des eaux souterraines profondes, issues de terrains sédimentaires. L'échange d'ion avec l'encaissant est le processus le mieux à même d'expliquer ces compositions.

Ces quatre processus géochimiques ont permis, à partir de quatre minéraux (gypse, pyrite, calcite, dolomite) et d'une eau de composition donnée, de modéliser la composition chimique des eaux des Sables Infra-Molassiques. Cette démarche de géochimie quantitative, à l'échelle d'un bassin régional, est en elle même une "innovation".

Des tentatives de couplage hydrogéologie-géochimie des eaux ont été réalisées selon trois tubes de courant principaux de la nappe, ainsi qu'une tentative de couplage topographie souterraine - géochimie des eaux.

C'était en quelque sorte le but ultime de notre travail. Ces interprétations nous ont conduit à valider un certain nombre d'hypothèses prises en compte lors des constructions hydrogéologiques comme notamment, un écoulement ouest, en accord avec l'idée de "chenal de transmissivité" proposée par d'autres auteurs, le rôle et l'intérêt d'un écoulement "central" issu des Pyrénées et orienté Sud-Nord, enfin l'identification d'un écoulement global Est-Ouest, particulièrement minéralisé et presque indépendant dans la zone Nord.

La modélisation géochimique attire l'attention sur quelques singularités telles que l'existence de zones :

- ***à faible potentiel de renouvellement***

La structure de Garlin engendre un milieu relativement fermé et peu renouvelé. De même, le flanc Est de la structure d'Audignon constitue une zone de fermeture et de confinement par bisautage. Ces propositions sont largement confortées par les phénomènes d'échange cationiques (eaux bicarbonatées sodiques) et par des âges d'eaux élevés (> 25 000 ans).

- ***à potentiel de renouvellement local activé***

Des communications descendantes, le long d'accidents, mettent en relation surface et profondeur, Elles sont responsables d'émergences thermales, provoquant des rajeunissements locaux des eaux (Barbotan, Castéra – Verduzan), par le biais de boucles de convection descendantes.

L'approche géochimique du comportement de l'aquifère nécessite la prise en compte des épontes et des éventuels échanges (ou transferts de matière) qui peuvent se produire entre les deux unités.

Les analyses minéralogiques (RX) des sédiments de l'aquifère ont révélé la pauvreté du sédiment sableux vis-à-vis des minéraux solubles (à de rares exceptions près comme Muret 104) ; le cortège minéralogique est principalement composé de quartz et de calcite, probablement néoformée, la pyrite n'apparaissant qu'en certains endroits, notamment dans les Grès à Nummulites. La couverture molassique, formée de sédiments argilo-gréseux, issus des Pyrénées et déposés le long de deltas alimentés de manière plus ou moins continue, doit être considérée pour son aspect capacitif vis-à-vis du milieu hautement transmissif que représentent les Sables sous-jacents.

Les transferts éponte-aquifère ont été abordés selon deux processus : drainance et diffusion.

Ainsi, l'éponte molassique semble largement responsable de la minéralisation de larges zones bien déterminées, par des processus d'apports descendants (Zone Nord), les flux étant toutefois limités par la perméabilité des terrains traversés. Pour les très faibles valeurs, la diffusion sera considérée comme le processus responsable des apports issus de la molasse.

Si les flux *d'eau*, au sein de l'aquifère sont conservatifs, les échanges avec les épontes provoquent des flux de *matière* d'autant plus grands qu'ils s'exercent par le biais de solutions saturées. Cette approche, purement géochimique, est primordiale et les processus ne peuvent être pris en compte qu'à des échelles de temps compatibles avec les taux de renouvellement de la nappe. Ces processus permettent enfin de valider les modèles conceptuels invoqués par les "isotopistes".

A propos de l'influence des topographies souterraines sur la composition chimique des eaux, on notera en particulier l'influence des structures sur la composition chimique des eaux à Gondrin, situé sur une zone de passage obligé, interstructural, responsable par ailleurs d'un drainage intense des eaux issue de la région de Dému et Pléhaut.

On notera aussi que les mélanges naturels d'eau sont peu probables en profondeur. A Lamazère, le contact "direct" entre l'aquifère sous-jacent (Dano-Paléocène) et les Sables, évoqué par la cartographie, semble responsable de la similitude des solutions, les différences s'expliquant par un processus d'échange de cations.

Pour terminer, nous avons donné une expression cartographique des écoulements que l'on pourrait être amené à proposer en superposant aux constructions géologiques et hydrogéologiques, l'apport de la géochimie des eaux. C'était le but de ce travail.

L'ensemble des données étudiées, anciennes ou acquises lors de cette thèse, montre une forte cohérence au sein de ce schéma d'écoulement revisité. Le manque de points aux confins de l'aquifère rend néanmoins difficile une identification plus précise des sorties. Les communications entre aquifères évoquées demanderaient à être quantifiées.

Deux voies pourraient permettre de clarifier ces points : la modélisation couplée et un approfondissement du mode de fonctionnement géologique des structures et des zones d'échange. En effet, la géochimie a précisé des directions d'écoulement mais celles-ci nécessitent une cohérence des flux à l'échelle du bassin, qui ne peut être obtenue que par un modèle 3D multicouche, entièrement couplé géochimie-transport.

Par ailleurs, les données géochimiques tendent à montrer les rôles variés pour chaque structure et des communications entre aquifère, parfois complexes comme dans le compartiment Nord. Ces ébauches de fonctionnement géologique demandent à être validées par une analyse géologique fine de l'évolution du bassin au Tertiaire.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ALLARD P., 1986, Géochimie isotopique et origine de l'eau, du carbone et du soufre dans les gaz volcaniques : zone de rift, marges continentales et arcs insulaires. Thèse 3^{ème} cycle : Paris VII, 1986, 387 p.

AMPHLETT C.B., 1958, Les échanges ioniques dans les argiles, Endeavour, 1958, XVII (67), pp. 149-155

ANDRE L., FRANCESCHI M., POUCHAN P., ATTEIA O., 2002, Origine et évolution du soufre au sein de l'aquifère des Sables Infra-Molassiques du Bassin Aquitain, C. R. Acad. Sc. Paris, acceptée

APPELO C.A.J., POSTMA D., 1999, Geochemistry, groundwater and pollution, A.A. Balkema/Rotterdam/Brookfield/1999, 536 p.

ASTRE G., 1943, L'érosion par débâcles des seuils rocheux en mollasses stampiennes, C. R. Som. Bull. Soc. Géol. Fr., Paris, 1943, 5^{ème} série, XIII, pp. 139-140

ASTRE G., 1957, Dislocation sous-molassique du rabastinois, C. R. Somm. S. G. F., 1957, 6^{ème} série, 7, pp. 131-133

ATTEIA O., ANDRE L., FRANCESCHI M., DUPUY A., 2002, Chemical trends and vertical mass transfert in regional aquifer systems – Application to the Aquitain Basin, SW France (soumis)

BABIK M., OLIVE P., 1997, Oxygène 18, tritium et carbone 14 dans les eaux souterraines, Géologues, 1997, 113, pp. 45-49

BACK W., 1963, Preliminary results of a study of calcium carbonate saturation of groundwater in Central Florida, Int. Asso. Scientific Hydrology, 1963, 3, pp. 43-51

BACK W., HANSHAW B.B., 1965, Advances in Hydroscience, 1965, V. 2, pp. 49-109

BARBECOT F., MARLIN C., GILBERT E., DEVER L., 2000, Hydrochemical and isotopic characterisation of the Barthonian and Bajocian coastal aquifer of the Caen area (Northern France), Applied Geochemistry, 2000, 15, pp. 791-805

BARNES I., 1963, Field measurement of alkalinity and pH, Geological Survey, 1963

BEA F., KIEKEN M., 1971, Les évaporites dans les formations tertiaires de l'Aquitaine méridionale, Bull. Centre Rech. Pau - SNPA, 1971, 5(2), pp. 399-404

BEICIP, 1984, Modèle géologique de la nappe inframolassique Bassin Aquitain, Rueil Malmaison : BEICIP, novembre 1984, 2 volumes : 46p. + 125 p., 15 pl.

BEL F., GUILLEMINOT P., 1993, Thermes de Barbotan : Forages Lotus 1 et Lotus 2, rapport de fin de travaux. BRGM : SGR Mid-Pyrénées, août 1993, 11p., 3 annexes (N 0210 4S MPY 93)

BENHAMMOUDA S., RICARD J., SCHOEN R., SEGUIN J.J., SOURISSEAU B., 1999, Surveillance des systèmes aquifères des Sables Infra-Molassiques et Dano-Paléocène en régions Aquitaine et Midi-Pyrénées, BRGM 1999 (Rapport R 40790), 48 p., 4 pl.

BERSIER A., 1958, Séquences détritiques et divagations fluviales, Ecl. Geol. Helv., 1958, t.51, n 3, pp. 854-892

BESBES M., DE MARSILY G., PLAUD M., 1978, Bilan des eaux souterraines dans la Bassin Aquitain *In* Hydrogéologie des grands bassins sédimentaires, Mém. Conférence de Budapest : mai-juin 1976. 829 p., 1978, volume XI, pp. 294-303

BLAVOUX B., DRAY M., FEHRI A., OLIVE P., GRONING M et al., 1993, Paleoclimatic and hydrodynamic approach to the Aquitaine Basin deep aquifer (France) by means of environmental isotopes and noble gases, 1993, Intern. Symp. on App. of Isotope Techn., pp. 293-305

BLAVOUX B., LETOLLE R., 1995, Apport des techniques isotopiques à la connaissance des eaux souterraines, Géochronique, 1995, 54, pp.12-15

BOULEGUE J., 1975, Formation et stabilité des espèces métastables du soufre dans les eaux naturelles, Journal Français d'hydrologie, 1975, 6, pp. 35-44

BOULEGUE J., 1979, Formation des eaux thermales sulfurées des Pyrénées Orientales. Origine du soufre. Géochimie du fer et du cuivre, J. Fr. Hydro., 1979, 10(2), n° 29, pp. 91-102

BOULEGUE J., 1982, Chimie et origine du soufre dans les eaux thermominérales des Pyrénées-Orientales, Presse Thermale et Climatique, 1982, 119, n 2, pp. 87-92

BOULEGUE J., POPOFF G., 1979, Nouvelles méthodes de détermination des principales espèces ioniques du soufre dans les eaux naturelles, J. Fr. Hydro., 1979, 10(2), n 29, pp. 83-90

BOURGEOIS J.P., AUPAIX N., BLOISE R., MILLET J.L., 1979, Proposition d'explication de la formation d'hydrogène sulfuré dans les stockages souterrains de gaz naturel par réduction des sulfures minéraux de la roche magasin, Revue de l'Institut Français du Pétrole, 1979, 34, n° 3, pp. 371-386

BRGM, ELF-RE, ESSO-REP, SNPA, 1974, Atlas de l'Aquitaine, 1974, 27 pl.

CAPDEVILLE J.P., 1987, Synthèse paléogéographique et structurale des dépôts fluvio-lacustres tertiaires du nord du Bassin Aquitain entre Lot et Dordogne, Thèse de doctorat d'Etat : Bordeaux III, 1987, Document BRGM n° 175, 9, 295 p.

CASTANY G., MARGAT J., 1977, Dictionnaire français d'hydrogéologie, Editions du BRGM, 1977, 248 p.

CASTERAS M., 1956, Sur les formations continentales et lacustres tertiaires de la partie sud-orientale du Bassin d'Aquitaine, Actes du II^{ème} Cong. Int. Etudes Pyrénéennes, Luchon Pau - 21-25 septembre 1954, T 2, sect. 1, pp. 23-37

CASTRO M.C., JAMBON A., DE MARSILY G., SCHLOSSER P., 1998a, Noble gas as natural tracers of water circulation in the Paris Basin. 1-Measurements and discussion of their origin and mechanisms of vertical transport in the basin, *Water Resour. Res.*, 1998, 34(10), pp. 2443-2466

CASTRO M.C., GOBLET P., LEDOUX M., VIOLETTE S., DE MARSILY G., 1998b, Noble gas as natural tracers of water circulation in the Paris Basin. 2-Calibration of a groundwater flow model using noble gas isotope data, *Water Resour. Res.*, 1998, 34 (10), pp. 2467-2483

CATZIGRAS F., COLOMB E., 1965, Précisions sur l'emploi du terme de "molasse" et de quelques autres dénominations courantes dans le Miocène du Sud-Est de la France, *C. R. Somm. S. G. F.*, 1965, 7^{ème} série (7), pp. 312-313

CAVELIER C., FRIES G., LAGARIGUE J.-L., CAPDEVILLE J.-P., 1997, Sédimentation progradante au Cénozoïque inférieur en Aquitaine méridionale : un modèle, *Géologie de la France*, 1997, 4, pp. 69-79

CAZAL A., MOUSSIE B., FENEYROU G., 1967, Etude de la circulation d'une eau minérale à travers un aquifère complexe, *Chronique d'hydrogéologie*, BRGM, 1967, 12, pp. 91-112

CHERY L., GADALIA A., MAZURIER C., SOURISSEAU B., 1999, Ressources thermominérales du Bas-Adour. Grille d'observation de la qualité des eaux. Rapport de synthèse, BRGM : rapport R 40 675, 1999, 83 p.

CHIODINI G., FRONDINI F., KERRICK D.M., ROGIE J., PARELLO F., 1999, Quantification of deep CO₂ fluxes from Central Italy. Examples of carbon balance for regional aquifers and of soil diffuse degassing, *Chemical Geology*, 1999, 159, pp. 205-222

CLARK I., FRITZ P., 1997, *Environmental Isotopes in hydrogeology*, New York : Lewis Publishers, 1997, 328 p.

CLARK J.F., DAVISSON M.L., HADSON G.B., MACFARLANE P.A., 1998, Noble gases, stable isotopes and radiocarbon as tracers of flow in the Dakota aquifer, Colorado and Kansas, *Journal of hydrology*, 1998, 211, pp. 151-167

CLAYPOOL G.E., HOLSER W.T., KAPLAN I.R., SAKAI, ZAK I., 1980, The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation, *Chemical Geology*, 1980, 28, pp. 199-260

COLLINS W., WILLIAMS K., 1933, Chloride and sulphate in rain water, *Ibid.*, 1933, 25, pp. 944-945

CROUZEL F., 1956, Le miocène continental du Bassin d'Aquitaine, *Bull. Serv. Carte Geol. Fr.*, 1956, LIV(248), 264 p.

CROUZEL F., MEYER R., 1975, Encroutements calcaires dans l'Oligo-Miocène du Bassin d'Aquitaine, *C. R. Somm. S. G. F.*, 1975, pp. 112-114

CURNELLE R., DUBOIS P., SEGUIN J.C., 1980, Le Bassin d'Aquitaine : substratum ante-tertiaire et bordures mésozoïques *In* Itinéraires géologiques Aquitaine – Languedoc – Pyrénées. Bulletin Centre Rech. Expl.-Prod. Elf Aquitaine, Mémoire 3, pp. 47-58

DAGUIN F., 1948, L'Aquitaine occidentale, Paris : Hermann, 1948

DAZY J., ROCHAT J., OLIVE Ph., 1980, Nouvelles données géochimiques et isotopiques sur les eaux thermales d'Uriage-les-Bains (Isère), 105^{ème} Congrès National des Sociétés Savantes, Caen, 1980, Sciences, Fasc. II, pp. 111-122

DAZY J., BOSCH B., ROCHAT J., 1981, Nouvelles données géochimiques et isotopiques sur les eaux minérales de Challes-les-Eaux, 106^{ème} Congrès National des Sociétés Savantes, Perpignan, 1981, Sciences, Fasc. III, pp. 147-161

DELFAUD J., 1982, Evolution dynamique des Pyrénées et de l'Aquitaine du Jurassique au Crétacé Inférieur, Pirineos, 1982, 116, pp. 21-35

DOGRAMACI S.S., HERCZEG A.L., SCHIFF S.L., BONE Y., 2001, Controls on $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of dissolved sulfate in aquifers of the Murray Basin, Australia and their use as indicators of flow processes, Applied Geochemistry, 2001, 16, pp. 475-488

DOLLFUS G.F., 1917, Limites de l'Oligocène dans le Sud-Ouest, B.S.G.F., 1917, Série 4, XVII, pp. 199-202

DUBREUILH J., 1987, Synthèse paléogéographique et structurale des dépôts fluviaux tertiaires du nord du Bassin Aquitain. Passage aux formations palustres, lacustres et marines, Thèse de Doctorat d'état : Bordeaux III : 1987

DURAND-DELGA M., 1980, La chaîne des Pyrénées et son avant-pays aquitain-languedocien *In* Itinéraire Géologiques Aquitaine - Languedoc - Pyrénées, Elf Aquitaine, 1980, Mém. 3

FAUGERE Y., 1970, Les conditions d'alimentation de la nappe des Sables Sous-Molassiques en Castrais et en Albigeois, Thèse : Bordeaux : 1970, 91 p.

FONTES J.-Ch., GARNIER J.-M., 1979, Determination of the initial ^{14}C activity of total dissolved carbon : a review of existing models and a new approach, Water Resources Research, 1979, 15, pp. 399-413

FOUILLAC C., FOUILLAC A.-M., CRIAUD A., 1989, Etude isotopique du soufre des sulfures et des sulfates dans l'aquifère géothermal du Dogger, Bassin Parisien, Hydrogéologie, 1989, 3, pp. 219-227

FRITZ B., 1981, Etudes thermodynamiques et modélisation des réactions hydrothermales et diagénétiques, Sciences géologiques, 1981, 65, 197 p.

GARRELS R.M., CHRIST C.L., 1965, Solutions, minerals, and Equilibria, Harper and Row, New-York, 1965, Appendix 2, 450 p.

GARRELS R.M., MACKENZIE F.T., 1967, Origin of the chemical compositions of Some Springs and Lakes in Equilibrium Concepts in Natural Water systems, American Chemical Society, Advances in Chemical Series, 1967, 67, pp. 222-242

GASSER F., 1991, Rapport sur les risques microbiologiques liés au stockage du gaz souterrain d'Izaute, 1991, 21 p.

GERBER R.E., HOWARD K., 2000, Recharge through a regional till aquitard : three-dimensional flow model water balance approach, Groundwater, 2000, 38(3), pp. 410-422

GRAF D.L., 1982, Chemical osmosis, reverse chemical osmosis, and the origin of the subsurface brines, Geochimica and Cosmochimica Acta, 1982, 46, pp. 1431-1448

GRIM R.E., 1953, Clay Mineralogy, Mc Graw Hill, New York, 1953

GUESSAB D., 1970, Etude de l'alimentation des aquifères Eocène et Crétacé Supérieur par les affleurements des Petites Pyrénées, Thèse 3^{ème} cycle : Bordeaux : 1970, 132 p. 5 pl.

HELGESON H.C., BROWN T.H., NIGRINI A., JONES T.A., 1970, Calculation of mass transfert in geochemical processes involving aqueous solutions, Geochimica and Cosmochimica Acta, 1970, 33, pp. 455-481

HEM H.D., 1985, Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water, U.S.Geological Survey water-supply paper, 1985, 2254, 263 p.

HEM J.D., 1961, Stability field diagrams as aids in iron chemistry studies, Jour. AWWA, 1961, pp. 211-228

HOLMES P.R., CRUNDWELL F.K., 2000, The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: an electrochemical study, Geochimica and Cosmochimica Acta, 2000, 64 (2), pp. 263-274

HOLSER W.T., KAPLAN I.R., 1966, Isotope geochemistry of sedimentary sulfates, Chemical Geology, 1966, 1, pp. 93-135

HOUSSE B., MAGET Ph., 1977, Potentiel géothermique du Bassin Aquitain, Levallois-Perret : BRGM, Elf Aquitaine (Production), 1977, 167 p., 38 pl.

HUTCHEON I., ABERCROMBIE H., 1990, Carbon dioxide in clastic rocks and silicate hydrolysis, Geology, 1990, 18, pp. 541-544

INSTITUT EGID, 1999, Actualisation des cartes piézométriques régionales du bassin hydrogéologique de l'Adour, 1998, 12 p., 5 pl.

JACQUOT M.E., 1870, Description géologique, minéralogique et agronomique du département du Gers, 1870, 158 p.

KIEKEN M., 1973, Evolution de l'Aquitaine au cours du Tertiaire, B.S.G.F., 1973, XV (7), pp. 40-50

KLINGEBIEL A., RECHINIAC A., VIGNEAUX M., 1964, L'intérêt des minéraux lourds dans l'interprétation géologique des formations continentales de l'Eocène Nord-Aquitain, C. R. Somm. des Séances S. G. F., 1964, Fasc. 1, pp. 15-17

KRIMISSA M., 1995, Application des méthodes isotopiques à l'étude des eaux thermominérales en milieu granitique (Pyrénées, France), Thèse : Paris XI : 1995, 273 p.

KROOPNICK P.M., CRAIG H., 1972, Atmospheric oxygen : isotopic composition and solubility fractionation, Science, 1972, 175, pp. 54-55

KROUSE H.R., 1980, Sulphur Isotopes in our environment *In* Handbook of Environmental Isotopes. Geochemistry. P. Fritz and J. Ch. Fontes, Elsevier, 1980, Chapitre 11, pp. 435-471

KUHN H., 1969, La formation infra-molassique dans la région Midi-Pyrénées : Partie Nord (étude structurale et hydrogéologique), Thèse 3^{ème} cycle : Paris : 1969, 183 p., 26 pl.

KULBICKI G., 1954, Sur la genèse des argiles tertiaires molassiques et lacustres en Aquitaine, C.R. et Bull. S. G. F., 1954, 6^{ème} série (4), pp. 361-363

KULBICKI G., 1956, Constitution et genèse des sédiments argileux sidérolithiques et lacustres du nord et nord-est de l'Aquitaine, Sciences de la Terre, 1956, IV(1-2), pp. 5-102

LABAT N., 1998, Rôle de particularités sédimentaires et structurales sur le comportement des sables sous-molassiques soumis aux fluctuations induites par les stockages souterrains de gaz. Application à l'étude de leur influence sur l'hydrodynamisme des émergences locales, Thèse : Bordeaux 3 : 1998, 228 p.

LACHAISE J.L., 1969, Contribution à l'étude géochimique du fluor dans les eaux de la région parisienne, Journée H. Schoeller, Bordeaux, 1^{er} avril 1969, pp. 461-462

LACHASSAGNE P., SOURISSEAU B., AMRAOUI N., IZAC J.L., 1998, Outil de gestion des systèmes aquifères du Sud du Bassin Adour Garonne - Synthèse des données et concept hydrogéologique, BRGM : 1998 (Rapport R 39941), 123 p., 26 pl.

LAPADU-HARGUES P., 1968, Conférence de géochimie, Clermont Ferrand : Plein Air Service, 1968, 184 p.

LE GALLIC H.C., 1966, Une étude hydrogéologique de la zone d'alimentation des Sables Inférieurs dans la bordure septentrionale du Bassin d'Aquitaine, Thèse 3^{ème} cycle : Bordeaux : 1970.

LI Y.H., GREGORY S., 1974, Diffusion of ions in sea water and in deep-sea sediments, Geochimica and Cosmochimica Acta; 1974, 38(5), pp. 703-714

MAGET Ph., 1969, La formation infra-molassique dans la région Midi-Pyrénées : Partie Sud (étude structurale et hydrogéologique), Thèse 3^{ème} cycle : Paris : 1969, 273 p., 19 pl.

MAUROUX B., DANNEVILLE L., 1996, Outil de gestion des systèmes aquifères du Sud du Bassin Adour Garonne- Phase préliminaire: inventaire des prélèvements, Pessac : BRGM, mars 1996 (R 38871), 287 p.

MEYER R., GUILLET B., 1980, Faciès différenciés d'origine pédologique dans la molasse Oligo-Miocène d'Aquitaine Centrale, *Sci. Géol., Bull.*, 1980, 33 (2), pp. 67-80

MICHARD G., 1989, Equilibres chimiques dans les eaux naturelles, Paris : Publisud, 1989, 357 p.

MIZUTANI Y., RAFTER T.A., 1969, Oxygen isotopic composition of sulphates-Part 4 Bacterial fractionation of oxygen isotopes in the reduction of sulphate and in oxydation of sulphur, *N. Z. Jl. Sci.*, 1969, 12, pp. 60-68

MOUILLAC J., BIONDI P., TEMP M.-M., CAMEZ J.C., MARCO R., 1985, Le Tertiaire des Bassins de Tarbes et d'Arzacq. Boussens : Société Nationale Elf Aquitaine (Production), Département Exploration Mission France, Décembre 1985 (EP/S/MFB/EXP- N 86-031R), 1985, 35 p.

MOULINE M.P., 1973, La sédimentation calcaire dans les complexes fluvio-lacustres entre le dôme de la Grésigne et la Montagne Noire, *Bull. Centre Rech. Pau- SNPA*, 1973, 7, pp. 207-238

MOUSSIE C., 1972, Effet de filtration par les argiles au sein des nappes d'eau tertiaires du Bassin Aquitain, *Sciences de la Terre*, 1972, XVI(2), pp. 159-192

NARTET M., 1988, Département du Gers: stations thermales et sources thermo-minérales, Rapport BRGM: 88 SGN 780 MPY, 1988, 10 p. + 5 dossiers

OHAYON-COURTES C., 1992, L'évolution des espèces réduites du soufre dans les eaux minérales, Thèse : Bordeaux II : 1992, 319 p.

PARKHURST D.L., APPELO C.A.J., 1999, A computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport and inverse geochemical calculations, *U.S. Geol. Surv. Water Resour. Invest. Rep.*, 1999, 99-4259, 312 p.

PEARSON F.J., HANSHAW B.B., 1970, Sources of dissolved carbonate species in groundwater and their effects on carbon-14 dating *In* *Isotope Hydrology 1970*, IAEA Symposium 129, Mars 1970, Vienne, pp. 271-286

PEARSON F.J., RIGHTMIRE C.T., 1980, Sulphur and oxygen isotopes in aqueous sulphur compounds *In* *Handbook of Environmental Isotopes. Geochemistry*. P. Fritz and J. Ch. Fontes, Elsevier, 1980, Chapitre 6, pp. 227-258

PELISSIER-HERMITTE G., 1970, Etude de l'alimentation des aquifères éocènes et adjacents Région Béarn-Bigorre, Thèse : Bordeaux : 1970, 97 p.

PELISSIER-HERMITTE G., FRANCESCHI M., CHERON J., DUPUY A., 2000, Contamination azotée d'une nappe captive par drainance d'une nappe libre-Mécanismes et évolution, Colloque international ESRA 2000 - 13-15 septembre, 2000, pp. S2-11 - S2-14

PEREBASKINE V., 1951, Une dolomie au milieu de la molasse lacustre de l'Aquitaine, *C. R. Somm. S. G. F.*, 1951, pp. 198-199

PFENNIG N., WIDDEL F., TRUPER H.G., 1981, The dissimilatory Sulfate-Reducing Bacteria *In* The Prokaryotes - A Handbook on habitats, isolation and identification of bacteria, Ed. Springer Verlag, 1981, pp. 926-940

PLATEL J.P., 1990, Notice explicative, carte géol. France (1/50000), feuille Cazaubon (926). Orléans : BRGM, 66 p. Carte géologique par PLATEL J.P. (1990)

POUCHAN P., 1995, L'émergence thermominérale, La Houille Blanche, 1995, n° 2/3, pp. 46-50

PRATVIEL L., 1972, Essai de cartographie structurale et faciologique du bassin sédimentaire ouest aquitain pendant l'Oligocène, Thèse : Bordeaux I : 1972, 632 p., 35 pl.

RAFTER T.A., MIZUTANI Y., 1967, Oxygen isotopic composition of sulphates - Part 2 Preliminary results on oxygen isotopic variation in sulphates and the relationship to their environment and to their $\delta^{34}\text{S}$ values, N. Z. J. Sci., 1967, 10, pp. 816-840

RECHINIAC A., 1962, Etude sédimentologique des principales formations détritiques du Paléogène aquitain, Thèse : Bordeaux : 1962, 69 p.

REPELIN J., 1928, Le Bassin d'Aquitaine à l'époque helvétique : les formations continentales, C. R. Acad. Sci., Paris, 1928, 186, pp.881-883

REY J., 1995, Le Bassin d'Aquitaine : composition, évolution et structure *In* Du Lias Nord aquitain aux molasses miocènes – Généralités Livret Guide d'excursion, STRATA, Actes du laboratoire de Géologie Sédimentaire et Paléontologie de l'Université Paul Sabatier – Toulouse, 1995, Série 2, Mémoire, pp.7-140

ROMAN F., VIRET J., 1930, Le Miocène continental de l'Armagnac et le gisement burdigalien de La Romieu (Gers), Centenaire de la Soc. Géol. Fr. Livre Jubilaire, 1930, Tome II, pp. 577-588

SABRIER R., 1989, Evolution géochimique des molasses du piémont Nord-Pyrénéen de l'Eocène au Quaternaire ancien. Significations climatique, paléo-topographique et pédologique, C. R. Acad. Sc. Paris, 1989, t. 308, série II, pp. 1375-1378

SCHOEFFLER J., 1973, Etude structurale des formations molassiques du piémont nord des Pyrénées, Revue Institut Français Pétrole, 1973, XXVIII(4), pp. 515-549

SCHOELLER H., 1941, Les conditions de formation des molasses et du Sidérolithique de la bordure NE du Bassin d'Aquitaine, C. R. Somm. S. G. F., 1941, 5^{ème} série, X, pp.32-34

SCHOELLER H., 1956, Géochimie des eaux souterraines, Paris : Masson, 1956, 581 p.

SCHOELLER H., SCHOELLER M., 1982, Les eaux thermominérales des Pyrénées, Presse thermale et climatique, 1982, 119(2), pp. 81-86

SCHURING J., SCHULTZ H.D., FISCHER W.R., BOTTCHER J., 2000, Redox: Fundamentals, processes and applications, Springer-Verlag Berlin, 2000, 251 p.

SERRANO O., 2001, Le Crétacé Supérieur/Paléogène du bassin d'avant-pays Nord-Pyrénéen (Bassin d'Aquitaine) : sédimentologie, stratigraphie et évolution géodynamique, Thèse : Rennes : 2001

SIGG L., STUMM W., BEHRA Ph., 1992, Chimie des milieux aquatiques : Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement, Masson : Paris, 1992, 391 p.

SZTRAKOS K., GELY J.P., BLONDEAU A., MULLER C., 1997, Le paléocène et l'Illyrien du Bassin Sud Aquitain : lithostratigraphie, biostratigraphie et analyse séquentielle, Géologie de la France, 1997, 4, pp. 27-54

SZTRAKOS K., GELY J.P., BLONDEAU A., MULLER C., 1998, L'éocène du bassin Sud-Aquitain : lithostratigraphie, biostratigraphie et analyse séquentielle, Géologie de la France, 1998, 4, pp. 57-105

TAMERS M.A., 1975, The validity of radiocarbon dates on groundwater. Geophysical Survey, 2, pp. 217-239

TAYLOR B.E., WHEELER M.C., NORDSTROM D.K., 1984, Isotope composition of sulphate in acid mine drainage as measure of bacterial oxidation, Nature, 1984, 308 (5), pp. 538-541

TOTH J., 1995, Hydraulic continuity in large sedimentary basins, Hydrogeology Journal, 1995, 3(4), pp. 4-16

TOTH J., 1999, Groundwater as a geologic agent : An overview of the causes, processes and manifestations, Hydrogeology Journal, 1999, 7, pp. 1-14

TOURAY J.-C., 1979, La dissolution des minéraux - aspects cinétiques, Ed. MASSON, Paris, 1979, 109 p.

TREMBACZOWSKI A., HALAS S., 1984, Oxygen and sulfur isotope ratios in sulphate from atmospheric precipitations *In Proc. Int. Symp. Isotope Hydrology in Water Resources Development*, I.A.E.A., Vienna, 1984, pp. 819-820

VALYASHKO M.G., 1968, Playa lakes - a necessary stage in the development of a salt-bearing basin *In Géologie des dépôts marins*, UNESCO, Paris, 1972

VAN EVERDINGEN R.O., 1985, Isotope composition of sulphate by bacterial and abiological oxidation, Nature, 1985, 315(30), pp. 395-396

VASSEUR G., 1890, Contribution à l'étude des Terrains tertiaires du Sud-Ouest de la France, Bull. Serv. Carte Géol. Fr., Paris, 1890, II (19), pp. 351-366

VATAN A., 1944, Premiers résultats d'une étude de l'origine du matériel sédimentaire du Bassin d'Aquitaine, C. R. Som. Soc. Géol. Fr., 1944, 9, pp. 83-85

VATAN A., 1945, Etude minéralogique des provinces distributives du matériel sédimentaire d'Aquitaine, Bull. Soc. Géol. Fr., 1945, (5), XV, pp. 657-670

VATAN A., 1946, Un exemple d'application des méthodes d'études pétrographiques en paléogéographie: les faciès sableux de l'éocène des Petites Pyrénées, Rev. Inst. Français Pétrole et Ann. Comb. Liq. N 2, 1946, pp. 89-96

VATAN A., 1948, La sédimentation détritique en Aquitaine aux temps tertiaires, C. R. Som. Soc. Géol. Fr., 1948, pp. 48-50

VATAN A., 1967, Manuel de sédimentologie, Paris : Technip, 1967, 397 p.

VOGEL J.C., 1970, Carbon-14 dating of groundwater In Isotope Hydrology 1970, IAEA Symposium 129, mars 1970, Vienne, pp. 225-239

VOUVE J., CAZAL A., PLAUD M., POUCHAN P., 1969, Introduction à l'étude hydrogéologique du Bassin d'Aquitaine, 1969, pp. 30-54

WINNOCK E., 1974, Le Bassin d'Aquitaine *In* Géologie de la France - vieux massifs et grands bassins sédimentaires, Doin, 1974, pp. 259-404

RESUME

L'objectif de cette étude était de décrire d'une manière générale, puis dans le détail, la composition chimique des eaux des Sables Infra-Molassiques et son évolution, pour en examiner sa cohérence avec les modèles hydrogéologiques et géologiques actuellement proposés.

De manière globale, la composition chimique de l'eau des Sables Infra-Molassiques, permet d'identifier l'existence de deux sous bassins géochimiques :

- Au Nord et à l'Est, des eaux à faciès bicarbonaté sodique voire sulfaté sodique atypiques, présentant de fortes minéralisations liées principalement aux fortes concentrations en sulfates.
- Au Sud, des eaux, à faciès bicarbonaté calcique, faiblement minéralisées.

Relater une origine et une histoire nécessitait l'utilisation d'un marqueur géochimique. Le choix s'est porté sur l'élément soufre et son isotope, le soufre-34. Les rapports isotopiques ont permis de mettre en évidence l'origine du soufre en solution (météorique, dissolution de gypse, oxydation de pyrite) mais aussi les différents processus géochimiques responsables à la fois de la mise en solution des espèces et de l'évolution spatiale de leur concentration.

Les évolutions des teneurs en marqueur ont conduit à proposer une modélisation de la composition chimique des eaux. L'étude de leur évolution, selon quatre processus géochimiques principaux (dissolution, oxydo-réduction, réaction acide-base, échange) a été effectuée et permet de définir l'importance relative de chaque processus lors de l'acquisition de la composition chimique.

Une mise en cohérence des données géochimiques avec les modèles hydrogéologiques et géologiques a ensuite été proposée selon trois tubes de courant principaux, puis un couplage topographie souterraine – géochimie a été présenté. Bon nombre d'hypothèses hydrogéologiques sont validées. Cependant, la géochimie permet de mieux caractériser le rôle joué par les structures souterraines sur les vitesses d'écoulements des eaux mais aussi sur le taux de renouvellement des eaux à leur voisinage.

Dans cette vision géochimique de l'aquifère, les transferts de matière issus des épontes ont été envisagés. Le rôle de la drainance mais aussi de la diffusion ont été mis en évidence notamment pour rendre compte des variations de faciès géochimiques des eaux de l'aquifère.

MOTS CLES : bassin sédimentaire, géologie, eau souterraine, géochimie des eaux, isotopes, modélisation, transfert, drainance, diffusion

ABSTRACT

The aim of this study is to describe in a first step both global and detailed chemical compositions waters contained in the Infra-Molassic Sands aquifer, a well known aquifer from the Southern Aquitaine Basin. In a second step, the evolution and consistency of water compositions to some hydrogeological and geological models currently used is presented.

The water composition of Infra-Molassic Sands aquifer is interpreted to reflect the presence of two geochemically distinct areas :

- In the North and the East, waters exhibit sodic bicarbonated or sodic sulphate facies, and high mineralizations related to high sulphate concentrations.
- In the South, waters are characterized by calcium bicarbonate facies, and low mineralizations.

In order to describe the origin and history of waters, a geochemical tracer was necessary. The choice was set on the sulphur element and its isotope, 34-sulfur. The isotopic ratios were used to determine the origin of sulphur in solution (meteoric, gypsum dissolution, pyrite oxidation) and also the different geochemical processes involved in the dissolution of minerals and the concentration evolution.

This tracer and the water characteristics have conducted us to construct a geochemical model and to derive the chemical composition of each water. The variation in chemical water composition, according to four main geochemical processes (dissolution, redox, acid-base reaction, exchange) were interpreted to reflect the proportion of each process on the final composition.

Consistency between the chemical data and hydrogeological or geological models was proposed along three main flow paths, and then an attempt was made to relate the subsurface structure to geochemical modeling results. Some hydrogeological hypothesis were validated. Furthermore, geochemistry highlights the role played by subsurface structures on water flow velocities and also on the water removal in their vicinity.

Within the limits of this aquifer geochemical vision, the mass transfer from aquitards were investigated. The leakage and the diffusion roles have been highlighted, which explains best the water composition variations within this aquifer.

KEYWORDS : sedimentary basin, geology, groundwater hydrogeology, water geochemistry, isotopes, modelisation, transfer, leakage, diffusion.
