

APPORT DES RADIOISOTOPES INFORMATIONS GEOCHIMIQUES ET TEMPORELLES

Introduction

Les différents traceurs naturels précédemment utilisés ont mis en évidence l'origine marine de la salinité et souligné l'importance des interactions de l'eau de l'aquifère avec la matrice. La question de la vitesse de progression de l'intrusion marine est un point important à prendre en considération pour estimer une possible aggravation de la situation. En effet, la vitesse de l'intrusion d'eau de mer joue un rôle important dans l'évaluation des conséquences d'une montée du niveau marin due aux changements climatiques globaux (Yechieli *et al.*, 2001). Il est donc important de bien distinguer une intrusion d'eau de mer active/actuelle d'une salinité marine ancienne correspondant à de l'eau de mer fossile piégée dans des parties non lessivées de l'aquifère.

Deux types d'approches sont principalement utilisés pour la datation des aquifères. Une évaluation indirecte du temps de séjour moyen de l'eau souterraine salée peut être réalisée par l'analyse hydrochimique (Edmunds et Smedley, 2000), l'utilisation de certains isotopes stables tel que l' ^{18}O et le ^2H (Siegel et Mandle, 1984; Jones *et al.*, 1999; Edmunds et Milne, 2001) ou le ^{34}S (e.g. Yamanaka et Kumagai, 2006) mais le plus souvent une datation directe est réalisée grâce à l'utilisation de la décroissance des radio-isotopes tel que le ^{14}C ou le ^3H (e.g. Le Gal La Salle *et al.*, 1996; Barbecot, 1999; Barbecot *et al.*, 2000; Yechieli *et al.*, 2001; Sivan *et al.*, 2005). Enfin, l'utilisation conjointe des isotopes stables de l'eau ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) et de la datation par le ^{14}C permet une bonne détermination des eaux infiltrées depuis le Pléistocène, avec des températures de recharge plus froides, jusqu'au début de l'Holocène ou « palaeowaters » (Darling *et al.*, 1997; Loosli *et al.*, 2001).

Dans le cas de l'aquifère profond de Camargue, une datation directe de l'eau a été envisagée pour compléter les informations apportées par l'hydrochimie et les isotopes stables.

II.1. La datation relative par le tritium

II.1.1 Principe

Le tritium (^3H) est un isotope radioactif naturel de l'hydrogène. C'est un traceur intrinsèque de la molécule d'eau qui ne subit pas d'interaction avec la matrice. En raison de son faible temps de demi-vie de $T=12,32 \pm 0,02$ ans (Lucas et Unterweger, 2000), le tritium est couramment utilisé pour identifier une recharge moderne des eaux souterraines. Les concentrations en ^3H sont exprimées en Unité Tritium (UT)³.

Le tritium est naturellement produit en faible quantité dans l'atmosphère -la teneur dans les précipitations avant 1951 était estimée à 3 UT pour la vallée du Rhône (Clark et Fritz, 1997)- mais la production la plus importante provient des activités nucléaires :

- de 1951 à 1963, les essais thermonucléaires aériens ont généré une importante quantité de tritium atmosphérique provoquant en 1963 un pic près de 1000 fois supérieur aux concentrations naturelles dans les précipitations de l'hémisphère nord (pic de 1963 ; Fig. 78) (Mook et Vries, 2000). Pour la vallée du Rhône, Griolet (1976) indique des teneurs moyennes en tritium dans les précipitations à Pierrelatte (100 km au Nord d'Arles) de l'ordre de 1450 UT en 1964 et 450 UT en 1970 (Fig. 78).

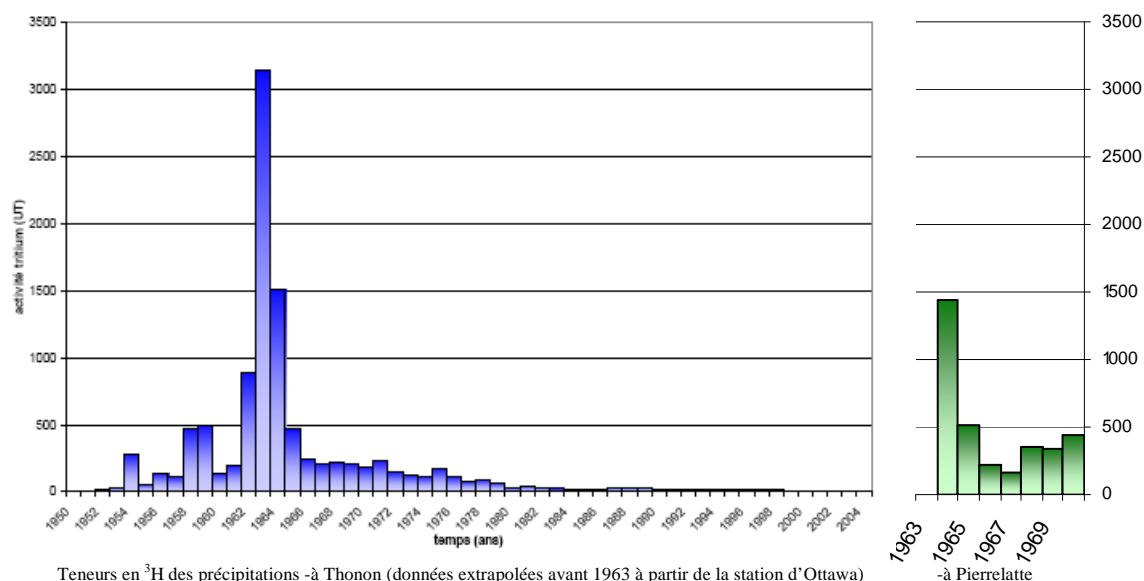


Fig. 78. Teneurs moyennes annuelles en tritium (UT) des précipitations à Thonon (d'après de la Vaissière, 2006) et à Pierrelatte entre 1964 et 1970 (d'après Griolet (1976))

Pour le Rhône, les teneurs en tritium mesurées dans les années 1970 étaient encore comprises entre 200 et 300 UT suivant les auteurs (Marinos, 1969; Griolet, 1976). Depuis les années 90, la majeure

³ Une unité tritium correspond à un rapport de $^3\text{H}/^1\text{H} = 10^{-18}$ et à une radioactivité de 0.118 Bq/L d'eau.

partie du tritium injecté artificiellement par les essais thermonucléaires a disparu de l'atmosphère et les teneurs en tritium dans les précipitations sont revenues à des valeurs proches des teneurs naturelles.

- de nos jours, des quantités moins importantes mais non négligeables de tritium sont rejetées par les centrales nucléaires⁴ et dans une moindre mesure par les usines utilisant des agents de scintillation (horlogerie par exemple). A la différence du tritium atmosphérique qui correspond à une production diffuse, le tritium issu des centrales nucléaires constitue un apport local dans les eaux de surface -ici le Rhône-, utilisable comme traceur pour la recharge des eaux souterraines. Sachant que 4 centrales nucléaires, équivalentes à 16 réacteurs, sont implantées le long de la vallée du Rhône en amont de la Camargue, une origine anthropique du tritium des eaux du Rhône doit être envisagée.

Il est important de mentionner ici que du fait de sa faible radioactivité, la présence de tritium dans l'eau ne constitue pas de menace radiologique pour la santé et ce même pour le pic de 1963. Une valeur seuil de 100 Bq (soit 847 UT) pour les eaux de consommation est néanmoins indiquée dans l'«Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine » en tant qu'indice de la présence éventuelle dans l'eau d'autres radionucléides artificiels plus dangereux.

Dans la mesure où la teneur en ³H des précipitations est presque revenue à son niveau naturel, son application en tant que traceur de l'infiltration directe n'est utilisée que dans une approche qualitative. Le tritium reste cependant un traceur adapté pour caractériser les infiltrations rapides d'eau dans les aquifères.

II.1.2 Le tritium en Camargue

Les résultats obtenus sont représentés Fig. 79 et reportés dans le Tableau 15.

Nom	Tritium (UT)		UT		UT
<u>Camargue</u>		<u>Crau</u>		<u>Eau de surface</u>	
S ₁	< 1.2	Les Poulagères	6.1	Rhône	43
S ₂	< 1.2	Mas du Coucou	5.7	Mer aux Saintes	1.5
S ₅	< 1.3	Petit Gondard	6.0	<u>Nappe Superficielle</u>	
S ₇	< 1.0			PZ 3	47
S ₈	< 1.1			N° 29	37
F ₁₁	3.4			58 b	35.4
NDA	< 1.4			TV 100 c	3.6
S _G	< 0.8			TV 101	7

Tableau 15. Teneurs en tritium (en UT) des échantillons prélevés lors de la campagne de 2006

⁴ Production moyenne de tritium pour un réacteur de 900 MW : ~ 10 TBq/an ($\equiv 85.10^{12}$ UT/an) d'après la société française de radioprotection (SRFP, 2002).

Production annuelle atmosphérique : ~ 70000 TBq/an d'après le Comité Scientifique des Nations Unies sur les Effets des Radiations Atomiques (UNSCEAR, 1993).

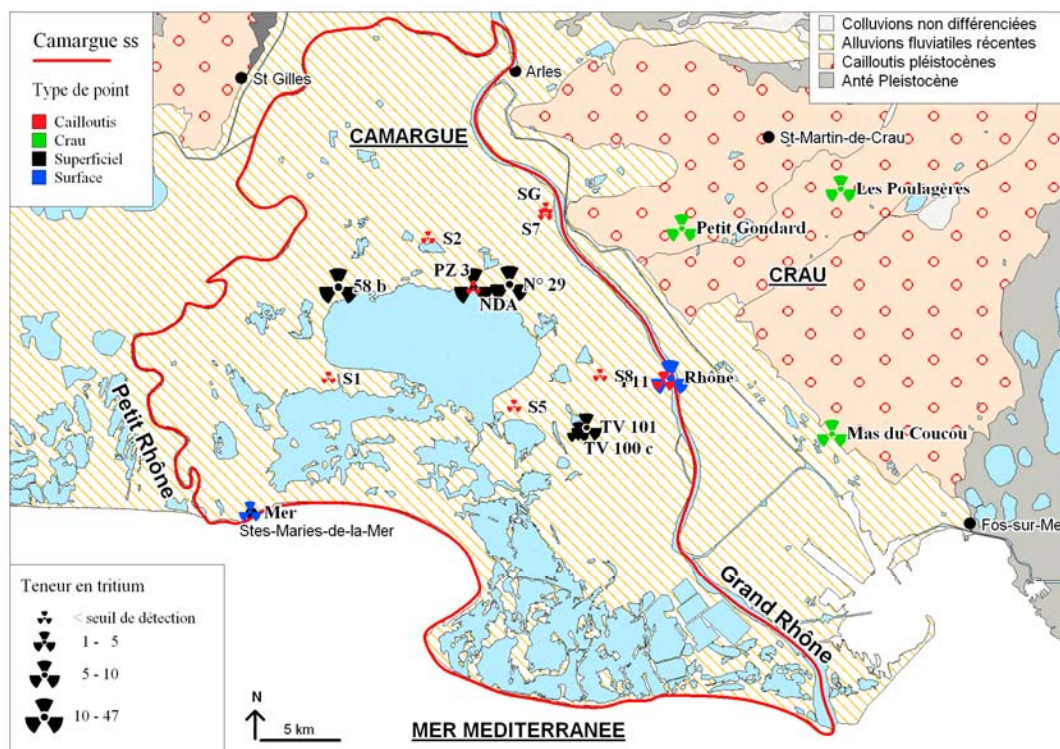


Fig. 79. Carte de répartition des teneurs en tritium (en UT) dans le delta du Rhône (campagne de novembre 2006)

➤ Résultats des analyses tritium dans les différents réservoirs pouvant influencer l'aquifère captif des cailloutis

Du tritium a été détecté dans tous les échantillons prélevés dans les eaux de surface et des aquifères libres (aquifère de Crau, aquifère superficiel de Camargue).

- Les eaux de surface :

Les eaux du Rhône ont une teneur importante en tritium (43 UT) témoignant de l'influence des centrales nucléaires situées le long du fleuve en amont hydraulique.

La mer présente une teneur en tritium faible (1.5 UT). Cette valeur, bien que légèrement inférieure, est du même ordre de grandeur que les valeurs mentionnées dans la littérature pour d'autre partie de la Méditerranée (~2.3 UT en Espagne (Araguas Araguas, 2003) ; 2.2 UT pour les côtes Israéliennes en 2000 (Sivan *et al.*, 2005)).

La pluie n'étant pas un signal d'entrée directe pour la nappe des cailloutis, aucune mesure n'a été faite sur cette dernière en Camargue. Par contre les mesures réalisées sur la pluie à Avignon montrent que ces teneurs sont très variables en fonction de l'origine des pluies, de 6 UT à plus de 20 UT, et traduisent une influence non négligeable des centrales nucléaires situées dans la vallée du Rhône.

- Les aquifères libres de Camargue et de Crau :

Les trois points échantillonnés dans l'aquifère de la Crau ont des teneurs en tritium homogènes, de l'ordre de 6 UT. Ces valeurs témoignent d'une eau actuelle en relation avec l'atmosphère. Ces résultats sont donc en accord avec le type d'alimentation de la Crau (1/3 par les précipitations et 2/3 par la Durance via l'irrigation ; cf. p 54).

Pour la nappe superficielle de Camargue, les teneurs en tritium se répartissent en 2 catégories. Les piézomètres PZ 3, 29 et 58b présentent des teneurs en tritium supérieures à 35 UT, indiquant une forte influence du Rhône, alors que les piézomètres TV100c et TV101 ont des teneurs en tritium inférieures ou égales à 7 UT. Ces faibles valeurs, comparées à celles précédemment décrites, révèlent une recharge par les précipitations et non par le Rhône. Cette différence s'explique par l'environnement dans lequel sont implantés les piézomètres. Les faibles teneurs en tritium sont obtenues pour les deux points situés dans des zones de sansouïres, à une distance importante de tout canal, où la pluie est la seule recharge possible. A l'opposé, les points riches en tritium sont tous situés à proximité de canaux alimentés en eau par des pompages dans le Rhône. Ainsi, les teneurs en tritium sont un bon indicateur du type de recharge de la nappe superficielle de Camargue. Pour les points situés à proximité d'un canal, la recharge préférentielle par les eaux du Rhône via les canaux d'irrigation est confirmée. Pour les autres points, la recharge est assurée par les précipitations.

Les points TV100c et TV101 présentent cependant une légère différence de teneurs en tritium (3.5 et 7 UT respectivement) alors qu'ils sont situés dans des environnements comparables. La profondeur de la crépine semble ici expliquer la différence observée. Le piézomètre TV101 est un piézomètre peu profond (1m) situé dans une petite dépression où se forme régulièrement une mare temporaire d'eau douce. La faible profondeur de la crépine ainsi que la surcharge créée occasionnellement par la mare peuvent expliquer une infiltration « rapide » (< 1 demi-vie tritium) des eaux de surface vers la crépine du piézomètre, et ce, malgré la faible perméabilité du terrain. La crépine du piézomètre TV100c est, elle, positionnée à une profondeur légèrement supérieure (3m) à celle du piézomètre TV101. Or la teneur en tritium de ce point semble correspondre à la teneur au point TV101 atténuée d'une demi-vie ($7 \div 2 = 3.5$). La valeur plus faible du point TV100c pourrait donc s'expliquer par une faible vitesse d'infiltration au travers des terrains peu perméables des zones de marais. Ainsi, il faudrait plus de 12 ans aux précipitations pour traverser 3 m de terrain et atteindre la crépine du piézomètre TV100c. De ce résultat, on peut estimer une vitesse d'infiltration de 0.25 m par an soit $7.6 \cdot 10^{-9} \text{ m.s}^{-1}$. Cette valeur confirme la très faible perméabilité de ces terrains décrite dans la première partie (2.3.2 p 49).

Ces résultats montrent que les fortes teneurs en tritium sont un bon indicateur d'écoulement depuis le Rhône dans le contexte de la Camargue.

➤ Résultats des analyses tritium dans l'aquifère captif des cailloutis de Camargue

Alors que toutes les sources possibles d'alimentation de l'aquifère des cailloutis possèdent du tritium (Fig. 80), seul un forage de cette nappe présente une teneur en tritium supérieure au seuil de détection.

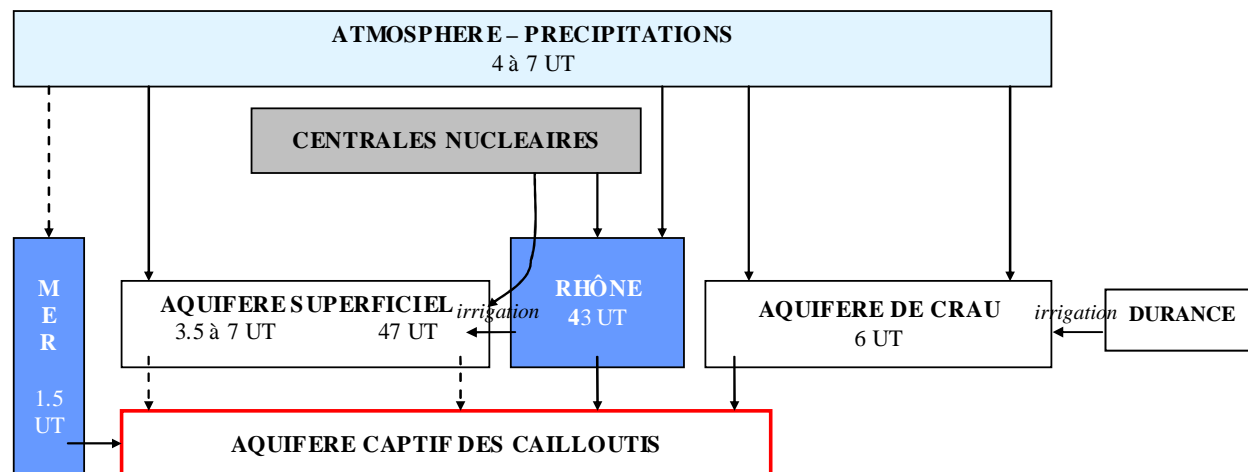


Fig. 80. Schéma synthétique des interactions possibles des différents réservoirs avec l'aquifère des cailloutis

Ce résultat est particulièrement surprenant pour les points S_7 et S_g situés à une centaine de mètres seulement du Rhône. L'absence de tritium dans la majeure partie de l'aquifère indique que :

- il n'y a pas de flux d'eau rapide en provenance de la zone de recharge et plus particulièrement du Rhône

- il n'y a pas d'infiltration rapide depuis la nappe superficielle vers la nappe captive, ce qui confirme la bonne étanchéité des forages.

Le temps de transit des eaux souterraines depuis les zones de recharge peut donc être estimé à une cinquantaine d'années au moins (recharge par des eaux en contact avec l'atmosphère avant les années 1960).

Seul le forage F_{11} , situé à proximité du Rhône, présente une valeur en tritium de l'ordre de 3.4 UT. Cette valeur peut s'expliquer soit par une recharge totale mais lente par des eaux actuelles (Crau, Rhône ou nappe superficielle) soit par un mélange d'eau actuelle d'infiltration rapide avec de l'eau de l'aquifère captif dépourvu de tritium. Suivant le réservoir impliqué, les proportions de mélange ou le temps d'infiltration sont très variables :

- mélange : 1/2 pour la Crau ; 1/12 à 1/2 pour la nappe superficielle et seulement 1/12 pour le Rhône,

- temps d'infiltration : ~12 ans pour la nappe de Crau (1/2 vie) à ~40 ans pour le Rhône ou la nappe superficielle (entre 3 et 4 demi-vie).

Les analyses de tritium ne permettent pas de trancher à ce stade.

➤ Comparaison avec les teneurs en tritium des années 60

Ces résultats sont en accord avec les mesures de tritium réalisées en 1969 (Fig. 81 et Tableau 16). A cette époque, compte tenu de l'influence des essais thermonucléaires, l'activité tritium des zones de recharges était beaucoup plus forte, atteignant 300 UT dans le Rhône. Néanmoins l'aquifère captif présentait des teneurs en tritium inférieures au seuil de détection (50 UT) à l'exception du piézomètre S₁ (Marinos, 1969; Griolet, 1976).

Nom	Tritium (UT) 1969		UT 1969		UT 1969
Camargue		Crau		Eau de surface	
S1	286	Grosse du Couchant	300	Rhône	> 300
S2	< 50	Chanoines	185		
S3	< 50	Castelflaure	325		
S4	< 50				

Tableau 16. Teneurs en tritium en 1969 ; à cette date les eaux d'activité tritium inférieure à 50 UT correspondent à des eaux « anté-nucléaire »

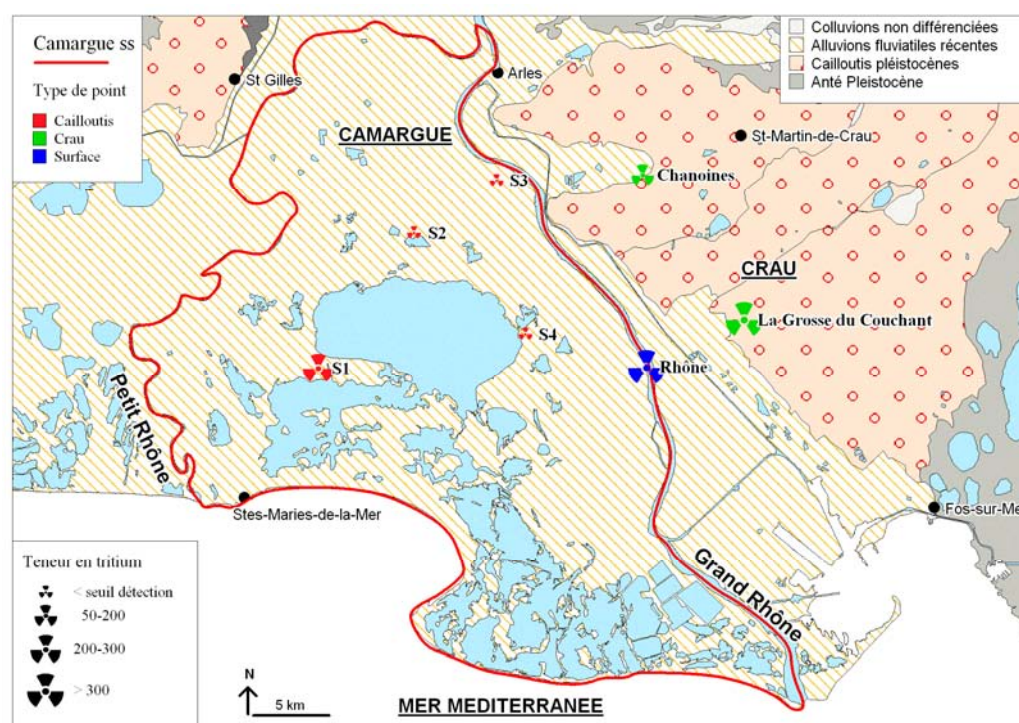


Fig. 81. Carte de répartition des teneurs en tritium (en UT) dans le delta du Rhône en 1969 (d'après Marinos, 1969; Griolet, 1976)

Au S₁, une teneur de 286 UT a été mesurée (Tableau 16). Compte tenu des très faibles gradients de l'aquifère captif en particulier dans ce secteur (cf. Partie 3) et du temps de demi vie du tritium (12.3 ans), des teneurs non négligeables en tritium devraient encore être détectées à l'heure actuelle (jusqu'à 34 UT sans dilution). Par conséquent, l'absence de tritium dans ce piézomètre suggère soit une pollution de l'échantillon de 1969 soit le remplacement total de l'eau de ce point, peu salée en 1969, par une eau salée dépourvue de tritium.

Concernant la mer, nous ne disposons pas d'information sur la teneur en tritium au droit de la Camargue à cette époque. Cependant, Sivan *et al.* (2005) indique que le pic de tritium de la mer en surface a atteint environ 38 UT dans le milieu des années 60. Compte tenu du temps de demi vie du tritium, l'intrusion d'une eau de mer au contact avec l'atmosphère à la fin des années 60, contient encore 2 à 3 UT (Sivan *et al.*, 2005). Ainsi, en Israël, la présence de faibles teneurs en tritium dans l'aquifère a permis de déterminer une intrusion d'eau de mer entre le milieu des années 60 et le milieu des années 80.

En Camargue, l'absence de tritium aux points S₁ et S₅ suggère une intrusion marine avant le pic de tritium des années 60. Ce résultat est à mettre au regard de la dynamique d'évolution de la salinité de ces 2 points depuis 1970 (cf. Fig. 52 p 100). Les brusques sauts de salinité observés en réponse à des baisses de charge de l'aquifère ne correspondent donc pas à une intrusion d'eau de mer de cette époque et conforte l'hypothèse d'une eau marine plus ancienne.

II. 1.3. Conclusion

L'analyse du tritium en Camargue montre que ce traceur constitue un bon marqueur des eaux d'infiltration du Rhône. Ainsi, le tritium permet de discriminer l'origine de la recharge des eaux de l'aquifère superficiel, entre la pluie de faible teneur en tritium et le Rhône. Les analyses en tritium confortent donc et précisent les résultats obtenus par les isotopes stables ¹⁸O, ²H : dans les zones basses des marais, à distance des canaux d'irrigation, la pluie est donc bien la seule recharge de la nappe superficielle. De plus, la forte décroissance du tritium dans les premiers mètres de sol souligne les très faibles vitesses de circulation au sein de l'aquifère superficiel.

Dans la majeure partie de l'aquifère captif, les analyses de tritium en 2007 et en 1969 démontrent l'absence de flux rapides depuis la zone de recharge. Ainsi, l'alimentation en eau douce de l'aquifère captif correspond à des eaux en contact avec l'atmosphère dans la zone de recharge avant les essais thermonucléaires des années 60. Le temps moyen de résidence des eaux souterraines est donc supérieur à 50 ans.

De plus, l'absence de tritium au S₁ et S₅ montre que la dynamique rapide et brutale de salinisation de ces points ne correspond pas à une intrusion d'eau de mer moderne. Ce résultat concorde avec les faibles vitesses de circulation dans l'aquifère qui apparaissaient en contradiction avec l'hypothèse d'une intrusion marine moderne rapide (cf. Partie 3 p 104). La salinisation de l'aquifère captif pourrait donc témoigner d'une intrusion marine ancienne maintenue en aval des points S₁ et S₅ par la charge de l'aquifère jusque dans les années 60. Depuis 1970, les fortes baisses de charge au niveau de la zone de

recharge (Crau) auraient favorisé le déséquilibre du contact eau douce/eau de mer provoquant la remontée des eaux salées. Cette hypothèse expliquerait la vitesse de salinisation de ces points malgré les faibles vitesses de circulation.

Enfin, les teneurs positives de tritium au piézomètre F₁₁ indiquent l'influence d'une eau en contact avec l'atmosphère qui s'explique soit (i) par une recharge totale mais lente par de l'eau moderne (Rhône, partie libre de l'aquifère), soit (ii) par un mélange d'eau moderne avec une eau ancienne dépourvue de tritium. Ce résultat est en accord avec l'étude hydrodynamique où un apport d'eau douce dans ce secteur avait été suggéré pour expliquer l'inflexion des courbes d'isosalinité. La détermination de la présence ou non d'eau ancienne au F₁₁ par des mesures ¹⁴C est nécessaire pour conclure quant au type de recharge.

L'absence de tritium dans l'aquifère ne permet pas d'effectuer de datation de l'eau et donc d'avoir une idée précise de l'âge des eaux salées. Il semble donc intéressant d'effectuer une datation au ¹⁴C.

II.2. Le carbone-14 : Informations géochimiques et temporelles

II.2.1 Principe et méthodes

II.2.1.1. Principe de la datation des eaux par le ^{14}C

Le carbone-14 (radiocarbone) est un isotope radioactif naturel du carbone de demi-vie de 5730 ± 40 ans (Godwin, 1962). Il permet d'évaluer des temps moyens de séjour des eaux souterraines jusqu'à 30 000 ans au mieux en raison de facteurs géochimiques qui affectent la résolution et l'interprétation des âges (Fontes, 1985; Clark et Fritz, 1997). Le ^{14}C est donc bien adapté pour étudier de possibles influences de la période fini Pléistocène à l'Holocène (Clark et Fritz, 1997; Loosli *et al.*, 2001) soit en ce qui nous concerne, de la dernière transgression marine flandrienne.

L'estimation du temps moyen de séjour de l'eau se fait de manière indirecte par la datation du carbone minéral total dissous (CMTD), appelé également Carbone Inorganique Dissous (CID), contenu dans celle-ci. Le ^{14}C est caractérisé par son activité qui s'exprime en pourcentage de « carbone moderne » (pcm)⁵. Le standard « carbone moderne » a été fixé à 100% (100 pcm) par référence à l'activité d'un chêne vivant en 1950. Comme le tritium, le radiocarbone a une origine naturelle atmosphérique et une origine artificielle provenant des activités nucléaires. Par conséquent l'activité ^{14}C peut dépasser 100% dans les eaux contenant du tritium soit par mémoire des essais thermonucléaires des années 60 soit par influence d'une centrale nucléaire. L'âge radiocarbone est calculé à l'aide de l'équation de décroissance radioactive suivante :

$$a_t = a_0 \cdot e^{-\frac{\ln 2}{T}t} \Leftrightarrow t = \frac{T}{\ln 2} \ln \left(\frac{a_0}{a_t} \right)$$

avec t : temps moyen de séjour de l'eau

T : période de demi-vie du ^{14}C soit 5730 ans

a_0 : activité initiale en ^{14}C

a_t : activité résiduelle en ^{14}C *i.e.* activité mesurée

En réalité la datation ^{14}C se révèle plus complexe que ce que laisse supposer l'équation ci-dessus. En effet, cette équation suppose que :

⁵. 1pcm \equiv 13.56 désintégration par minute (dpm) par gramme de carbone.

- l'activité en ^{14}C du CMTD au moment de la recharge, a_0 , est connue et n'a pas varié au cours du temps

- la différence entre a_0 et a_t , c'est-à-dire la perte en ^{14}C , ne s'explique que par décroissance radioactive.

Or, à la différence du tritium, le ^{14}C est impliqué dans de nombreuses réactions géochimiques. En effet, le cycle du C est relativement complexe, impliquant les équilibres calco-carboniques, l'hydrolyse des silicates et la minéralisation de la matière organique. L'activité en ^{14}C a donc pu fortement varier au cours du temps ce qui peut par conséquent fausser l'estimation du temps moyen de séjour de l'eau. L'interprétation du ^{14}C nécessite donc une bonne connaissance des interactions eau/roche qui se produisent dans l'aquifère et qui affectent le système du carbone (Geyh, 2000). Les principaux processus ayant pu affecter le stock de carbone dans le contexte de la Camargue ainsi que leur impact sur le ^{14}C sont synthétisés dans le Tableau 17.

Processus	Réaction chimique	Impact sur l'activité ^{14}C	Détection
Dissolution des Carbonates \rightarrow^d	$\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xleftarrow{p} \xrightarrow{d} \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xleftarrow{p} \xrightarrow{d}$	Dilution de a_0 par du ^{14}C inerte (pcm = 0)	- IS < 0 - $[\text{HCO}_3^-] \nearrow$ et $[\text{Ca}]$ et/ou $[\text{Mg}] \nearrow$ - $\delta^{13}\text{C}_{\text{CMD}} \nearrow$
Précipitation des Carbonates \xleftarrow{p}	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 4\text{HCO}_3^-$	Effet négligeable	- IS > 0 - $[\text{HCO}_3^-] \searrow$ et $[\text{Ca}]$ et/ou $[\text{Mg}] \searrow$ - $\delta^{13}\text{C}_{\text{CMD}} \searrow$
Echange avec la matrice carbonatée	dissolution-précipitation de carbonates	Dilution de a_0 par du ^{14}C inerte (pcm = 0)	- IS = 0 - $\delta^{13}\text{C} \nearrow$
Sulfato-réduction	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$	Dilution de a_0 : - si MO ancienne, pcm = 0 - si MO holocène, pcm \neq 0 et décroissance de l'activité de la MO à prendre en compte	- $[\text{SO}_4] \searrow$ et $[\text{HCO}_3^-] \nearrow$ - $\delta^{13}\text{C} \searrow$
Méthanogénèse	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$ ou $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ Et, si dissolution de calcite : $2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+}$	Dilution de a_0 : - si MO ancienne, pcm = 0 - si MO holocène, pcm \neq 0 (+) Dilution de a_0 par dissolution de Carbonates	- $[\text{HCO}_3^-] \nearrow$ - $\delta^{13}\text{C} \nearrow$ (+) $[\text{Ca}]$ et/ou $[\text{Mg}] \nearrow$

Tableau 17. Synthèse des principales réactions géochimiques pouvant modifier l'activité ^{14}C et les conséquences sur l'estimation de l'âge de l'eau

Néanmoins, si la nécessité d'une correction des activités ^{14}C dans les aquifères en fonction des interactions eau/roche est reconnue, son application pose souvent problème.

II.2.1.2. Les modèles de correction

Il existe actuellement deux types d'approches pour corriger l'activité ^{14}C des interactions eau/roche (Tableau 17).

- (i) L'approche dite « traditionnelle » consiste à corriger l'activité initiale a_0 à l'aide de formulations mathématiques « simples » utilisant les concentrations des ions majeurs et/ou du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CMTD}}$. De nombreux modèles de corrections basés sur des processus de mélange ont été proposés dont le modèle de correction par le $\delta^{13}\text{C}$ d'*Ingerson et Pearson* (1964), par mélange chimique de *Tamers* (1975) et le modèle mixte de correction par la chimie et le $\delta^{13}\text{C}$ de *Fontes et Garnier* (1979). Une revue de l'ensemble des modèles existants et de leurs adaptations est proposée dans *Fontes* (1985), *Clark et Fritz* (1997), et *Mook et Vries* (2000). Les 3 modèles cités ci-dessus sont de plus expliqués avec une grande clarté dans *Kennedy* (2004). Ces modèles sont adaptés aux aquifères à matrice carbonatée où les processus géochimiques majeurs dépendent de l'équilibre des carbonates (dissolution de calcite, échange isotopique avec la matrice, échange de bases avec les argiles). Cependant, les conditions hydrogéochimiques en milieu souterrain étant extrêmement complexes, ces modèles constituent des approches raisonnables mais ne peuvent pas être considérés comme des méthodes de corrections précises (*Mook et Vries*, 2000). De plus, ces modèles ne prennent pas directement en compte les processus impliquant le carbone organique sédimentaire (sulfato-réduction, méthanogénèse) et peuvent par conséquent conduire à une surestimation importante des temps moyens de séjours (*Aravena et al.*, 1995; *Bajjali et al.*, 1997; *Clark et Fritz*, 1997; *Geyh*, 2000).

Dans de nombreux cas, l'apport de carbone mort par oxydation de la MO peut être pris en compte dans les modèles de correction en estimant la teneur en H_2S (sulfato-réduction) ou CH_4 (méthanogénèse) de l'eau souterraine (cf. équations Tableau 17), avec 1 mole de H_2S ou CH_4 produite pour 2 moles de HCO_3^- (*Bajjali et al.*, 1997; *Clark et Fritz*, 1997; *Boaretto et al.*, 1998; *Kattan*, 2002). Néanmoins, les teneurs en H_2S dans l'aquifère peuvent être fortement inférieures à la quantité réellement produite lors de la sulfato-réduction compte tenu des possibles phénomènes de précipitation de FeS et/ou FeS_2 (e.g. *Magaritz et Luzier*, 1985; *Andersen et al.*, 2005). Dans le contexte de l'aquifère captif de Camargue où de tels phénomènes sont avérés (cf. I.3.2.2 Devenir du H_2S produit par sulfato-réduction p 142), les teneurs en H_2S ne permettent donc pas d'estimer la dilution de a_0 par l'oxydation de la MO, ce qui rend impossible l'utilisation directe de cette méthode pour les points S_5 et S_1 .

- (ii) L'approche « globale » consiste à recalculer l'activité initiale a_0 par modélisation inverse en utilisant des codes géochimiques tel que NETPATH (*Plummer et al.*, 1994) ou PHREEQC (*Parkhurst et Appelo*, 1999). Ainsi, cette approche est dite globale car elle permet de prendre en compte l'ensemble des interactions hydrogéochimiques du système. Plus particulièrement, cette approche a

donné de bons résultats lorsque de la méthanogénèse et/ou de la sulfato-réduction ont été observées (Aravena *et al.*, 1995; Bajjali *et al.*, 1997; Plummer et Sprinkle, 2001; Kennedy, 2004; Post, 2004). Cependant, cette approche nécessite une bonne connaissance de la minéralogie de l'aquifère c'est-à-dire la valeur et la proportion des pôles intervenant dans les calculs (en particulier pourcentage, composition isotopique et fractionnement de la matière organique), autant d'informations qui font cruellement défaut dans le cas de l'aquifère de Camargue. Par conséquent, il était difficile de réaliser une modélisation géochimique représentative du fonctionnement de l'aquifère et il apparaissait nécessaire de préciser au préalable les hypothèses à prendre en compte dans un éventuel modèle.

Compte tenu de l'importance et de la variété des réactions géochimiques affectant le cycle du carbone dans l'aquifère captif, l'approche développée dans ce travail a donc pour but (i) de préciser les processus géochimiques affectant le CMTD à l'aide des isotopes du carbone et dans un deuxième temps (ii) d'estimer si possible l'ordre de grandeur de l'âge des eaux par une approche « traditionnelle ». Une modélisation géochimique pourrait par la suite être envisagée pour valider et/ou préciser ces résultats. Quelque soit le type d'approche considérée, il faut souligner l'importance du choix du ^{14}C initiale utilisé pour les corrections et le calcul d'âge. Il est donc nécessaire au préalable d'estimer les activités ^{14}C des différents réservoirs de carbone de Camargue et de préciser les conditions d'évolution du CMTD dans l'aquifère.

II.2.1.3. Variation de l'activité ^{14}C et du $\delta^{13}\text{C}$ dans les différents réservoirs de carbone - application au milieu deltaïque de Camargue

Le schéma ci-dessous rappelle la composition isotopique des principaux réservoirs de carbone. Les valeurs utilisées pour ce travail sont discutées ci-après.

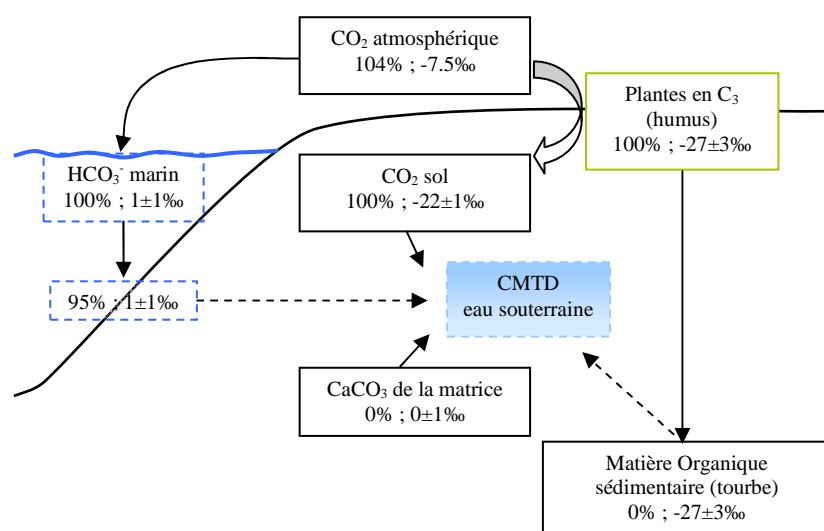


Fig. 82. Composition isotopique des principaux réservoirs de carbone. L'origine et les variations en ^{13}C et ^{14}C sont présentées en détail dans Clark et Fritz (1997) et Mook et Vries (2000)

Rappel sur les variations en ^{13}C dans les différents réservoirs de carbone

Les teneurs en ^{13}C présentent une large gamme de variations dans les différents réservoirs de carbone (Fig. 83).

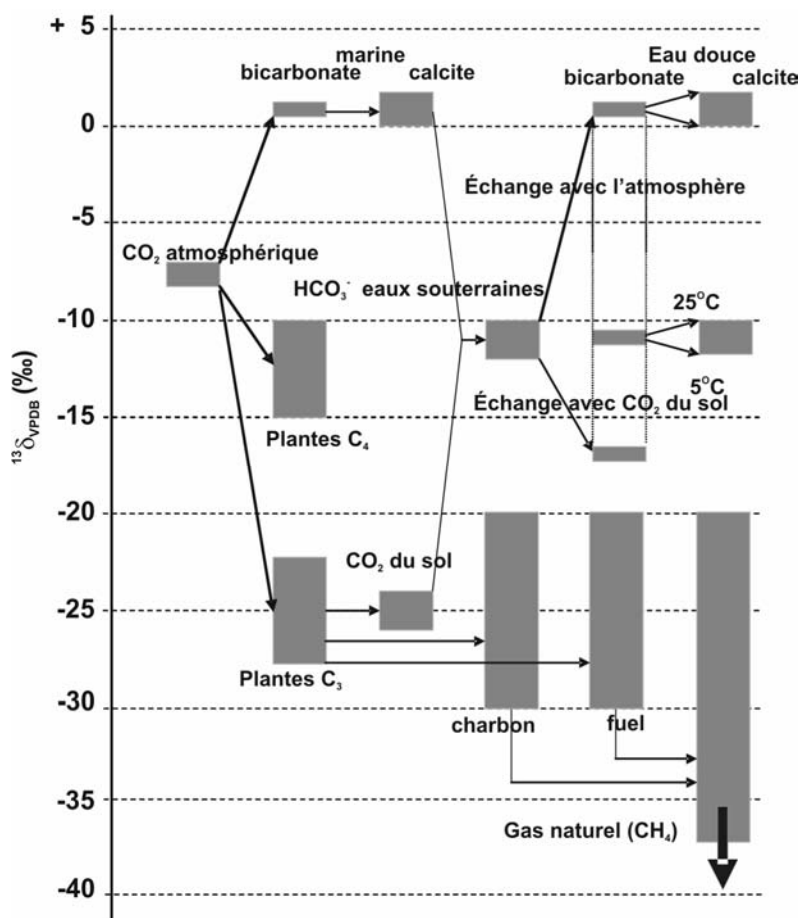


Fig. 83. Schéma des variations naturelles du $\delta^{13}\text{C}$ dans le cycle hydrologique (Mook et Vries, 2000)

Les carbonates marins ont des teneurs en ^{13}C proches de celle du standard de référence, le VPDB, également un carbonate marin ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3} = +2$ à -2‰ ; généralement pris égal à la référence soit $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3} \approx 0\text{‰}$).

Le $\delta^{13}\text{C}$ actuel du CO_2 atmosphérique est d'environ -8‰ alors que les plantes ont des teneurs en ^{13}C inférieures en raison de l'existence d'un fractionnement lors de la photosynthèse (Clark et Fritz, 1997; Mook et Vries, 2000). Selon le mode de photosynthèse, le $\delta^{13}\text{C}$ des plantes varie de $-12 \pm 3\text{‰}$ pour des plantes en C_4 à $-27 \pm 3\text{‰}$ pour les plantes en C_3 qui sont les plus répandues en climat tempéré (Vogel, 1993). L'accumulation dans le sol de ces végétaux à leur mort et leur dégradation par des bactéries aérobies est responsable des teneurs en CO_2 du sol. Le CO_2 produit par la respiration bactérienne a un $\delta^{13}\text{C}$ légèrement différent de celui de la végétation en raison d'un fractionnement d'environ 4‰ . Par conséquent le $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 du sol est généralement de $\sim -23\text{‰}$ ($= -27\text{‰} + 4\text{‰}$) dans les environnements riches en plantes en C_3 . Cependant, des mesures réalisées sur différents sites ont

montré des $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{-sol}}$ légèrement supérieurs compris entre -21‰ et -22‰ en moyenne (Rightmire, 1978; Emblanch, 1997; Batiot, 2002).

Les processus d'évolution de la matière organique en produit fossile (charbon, huiles et gaz naturel) impliquent des processus géochimiques complexes qui font varier la teneur en $\delta^{13}\text{C}$ dans une large gamme (Fig. 83) s'étendant à des valeurs très négatives, en particulier pour le méthane biogénique (Whiticar *et al.*, 1986; Clark et Fritz, 1997; Mook et Vries, 2000).

Le Carbone Minéral Dissous (CMD) des eaux souterraines provient généralement de la dissolution de carbonates ($\delta^{13}\text{C} \approx 0\text{‰}$) par le CO_2 dissous du sol ($\delta^{13}\text{C} \approx -22\text{‰}$) ; il présente donc généralement des $\delta^{13}\text{C}$ intermédiaires entre ces 2 pôles $\sim -12\text{‰}$.

Activité du carbone atmosphérique

Pendant l'Holocène, les teneurs naturelles en ^{14}C de l'atmosphère ont légèrement varié (de quelques pourcents à plus de 10% il y a ~ 7000 ans BP (Stuiver *et al.*, 1991; Clark et Fritz, 1997)) mais ces variations peuvent généralement être négligées et l'activité ^{14}C atmosphérique peut être estimée à une valeur constante de 100 pcm (Mook et Vries, 2000). Cette teneur a depuis fortement été influencée par l'homme. La combustion de combustible fossile dépourvue de ^{14}C depuis la révolution industrielle a tout d'abord entraîné une baisse de l'activité ^{14}C . Puis, depuis les années 50, les essais thermonucléaires dans l'atmosphère ont contribué à augmenter temporairement la teneur en ^{14}C atmosphérique de près d'un facteur 2 par rapport à la normale (Clark et Fritz, 1997; Mook et Vries, 2000). Ces teneurs seraient retombées à des valeurs légèrement supérieures à 100 pcm, proches des conditions naturelles (Clark et Fritz, 1997).

⇒ Les valeurs de tritium dans l'aquifère captif ayant révélé une origine anté-nucléaire des eaux, la valeur a_0 de l'atmosphère lors de la recharge est estimée à 100 ± 2 pcm.

Activité et $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates

Dans l'aquifère, les cailloutis sont en majorité calcaires. L'activité des carbonates qui les composent peut être prise à 0 pcm (et $\delta^{13}\text{C} = 0 \text{‰}$) en accord avec une origine fossile dépourvue de ^{14}C . Néanmoins, les cailloutis sont en partie recouverts de calcite recristallisée dont la composition isotopique dépend de la composition du CMD de l'eau avant précipitation et des facteurs de fractionnement. N'ayant aucune information sur la période et le contexte dans lequel la calcite a pu précipiter, nous ne pouvons faire aucune hypothèse sur sa composition isotopique. On ne prendra donc pas en compte la présence de calcite secondaire.

⇒ Le pôle carbonaté sera donc pris à 0 pcm et 0‰.

Activité de l'eau de mer

A la différence des isotopes stables du carbone pour lesquels un équilibre isotopique existe avec l'atmosphère, des remontées d'eaux profondes « anciennes » abaissent l'activité ^{14}C de la mer à une valeur inférieure à celle de l'atmosphère (100 pcm). Pour la Méditerranée, Broecker et Gerard (1969) indiquent un renouvellement de 110 ± 80 ans pour la zone des Baléares (soit $\sim 98.7 \pm 1$ pcm) mais plus lent pour la zone Thyrrénienne (250 ± 70 ans). Plus récemment, Siani *et al.* (2001) ont estimé un renouvellement actuel de la Méditerranée de ~ 390 ans (~ 95.4 pcm) relativement constant pendant les derniers 18 000 ans avec néanmoins des valeurs proches du double au début de la dernière déglaciation (13 000 à 15 000 BP) et de l'ordre de 530 ans (~ 94 pcm) autour de 8000-9000 ans BP.

⇒ Depuis l'intrusion marine holocène, on peut donc estimer que les eaux marines ont une activité d'au minimum 95 pcm dans la partie Est de la Méditerranée (zone des Baléares).

Activité et $\delta^{13}\text{C}$ de la Matière Organique (MO)

L'étude hydrochimique a montré l'importance du pôle de la matière organique sur la chimie des eaux dans un contexte deltaïque. Or si l'activité ^{14}C peut être estimée à 0 pcm pour la MO fossile, il n'en est pas de même dans les environnements quaternaires où l'activité ^{14}C est non nulle et variable en fonction de l'âge du dépôt.

En Camargue, la MO se présente sous forme de tourbe ou de limons organiques déposés lors de ralentissements de la transgression (cf. Partie 1, Edification holocène du delta du Rhône p 38). Des datations de plusieurs de ces niveaux ont été réalisées dans le cadre des travaux de reconstitution de la remontée du niveau marin à l'Holocène dans le delta du Rhône (Pons *et al.*, 1979; Arnaud-Fassetta, 1998; Vella *et al.*, 2005). Les âges de niveaux organiques les plus proches des cailloutis sont reportés dans le Tableau 18. Les activités ^{14}C correspondant à ces âges ont été recalculées avec le temps de demi-vie de 5568 ans utilisé pour le calcul des âges ^{14}C conventionnels.

Lieu	Profondeur (en m)	Age ^{14}C conventionnel (en BP)	Age recalculé (en pcm)	Matériel	Source
Les Frignants – S ₁	36	10230 ± 130	28.0 ± 0.5	tourbe	(Pons <i>et al.</i> , 1979)
Cacharel - SF	39.1	9580 ± 50	30.3 ± 0.2	tourbe	(Vella <i>et al.</i> , 2005)
Fangassier - FG	41.65	9760 ± 50	29.7 ± 0.2	tourbe	(Vella <i>et al.</i> , 2005)
Augery - S ₇	~10	6450 ± 100	45 ± 0.5		(Arnaud-Fassetta, 1998) recalculé à partir des âges BC

Tableau 18. Datation radiocarbone des dépôts organiques (tourbe) au contact ou proche des cailloutis.
NB : L'âge ^{14}C conventionnel au S₇ a été estimé à partir de l'intervalle des âges réels

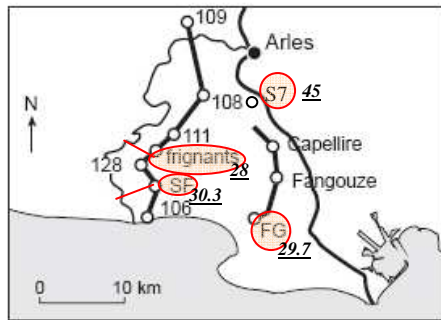


Fig. 84. Localisation des points de datation (d'après Vella *et al.* (2005) ; modifié)

⇒ En Camargue, l'activité de la matière organique varie de ~28 pcm au Sud-Ouest à plus de 40 pcm au Nord (Fig. 84), en accord avec l'évolution de la remontée marine. Il n'est donc pas possible de prendre une activité globale moyenne de MO pour l'ensemble du delta. Les éléments dont nous disposons nous permettent d'avoir une estimation de l'activité ^{14}C de la MO pour seulement 3 points de l'étude (S₁, S₅, S₇; Tableau 19). Aucune datation n'était disponible pour le S₅. L'activité ^{14}C de la MO a donc été estimée en prenant une activité supérieure à celle du piézomètre FG. Ces valeurs ne s'accompagnent malheureusement pas de mesure de ^{13}C et aucune mesure n'était disponible pour ces profondeurs. Néanmoins, des mesures effectuées dans le delta du Rhône à faibles profondeurs révèlent des $\delta^{13}\text{C}$ compris entre -25‰ et -29‰ (Vella *et al.*, 2005).

Lieu	activité (pcm)	Profondeur du toit des cailloutis
S ₁	28±1	41.7
S ₅	32±2	36.3
S ₇	45±1	10.4

Tableau 19. Activité ^{14}C de la MO retenues pour 3 piézomètres de l'étude (S₁, S₅, S₇)

II.2.1.4. Notion de degré d'ouverture du système et influence sur les isotopes du Carbone

La signature isotopique du CMTD des eaux souterraines (^{14}a , $\delta^{13}\text{C}$) dépend de la répartition des espèces carbonatées (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) suivant la relation :

$$a, \delta^{1X} C_{\text{CMTD}} = \frac{H_2CO_3}{\text{CMTD}} \times a, \delta^{1X} C_{H_2CO_3} + \frac{HCO_3^-}{\text{CMTD}} \times a, \delta^{1X} C_{HCO_3^-} + \frac{CO_3^{2-}}{\text{CMTD}} \times a, \delta^{1X} C_{CO_3^{2-}} \quad (33)$$

où les différentes espèces du CMTD sont reliées entre elles par des équilibres chimiques thermodépendants.

Les eaux de l'aquifère de Camargue, comme la majeure partie des eaux souterraines, ayant un $\text{pH} < 8.3$, la teneur en CO_3^{2-} et donc le dernier terme de l'équation peuvent être négligés.

Le passage d'une espèce à l'autre du CMTD entraîne un fractionnement (ϵ_{x-y}) entre les différents isotopes du carbone (Clark et Fritz, 1997; Mook et Vries, 2000). Les variations isotopiques en $^{13}\text{C}_{\text{CMTD}}$ entraînées par le fractionnement entre le $\text{CO}_2(\text{g})$, le CMTD et la calcite, exprimées en fonction de la température et calculées aux températures possibles de l'aquifère captif, sont présentées dans le Tableau 20. Le CO_3^{2-} étant considéré comme négligeable, son facteur de fractionnement n'est pas indiqué.

Facteur de fractionnement	Equation	Référence	$t_{\min} \text{ Aq.}$ 15.2°C	$t_{\text{moy}} \text{ Aq.}$ 15.8°C	$t_{\max} \text{ Aq.}$ 16.4°C
$\epsilon_{\text{H}_2\text{CO}_3-\text{CO}_2(\text{g})}$	$\epsilon_{\text{H}_2\text{CO}_3-\text{CO}_2(\text{g})} = -373/T + 0.19\text{‰}$	(Vogel <i>et al.</i> , 1970)	-1.10	-1.10	-1.10
$\epsilon_{\text{HCO}_3^--\text{CO}_2(\text{g})}$	$\epsilon_{\text{HCO}_3^--\text{CO}_2(\text{g})} = 9483/T - 23.89\text{‰}$	(Mook <i>et al.</i> , 1974)	9.00	8.93	8.86
$\epsilon_{\text{CaCO}_3-\text{HCO}_3^-}$	$\epsilon_{\text{CaCO}_3-\text{HCO}_3^-} = -4232/T + 15.10\text{‰}$	(Rubinson and Clayton, 1969 et Emrich <i>et al.</i> , 1970 dans Mook et Vries, 2000)	0.42	0.45	0.48

Tableau 20. Facteurs de fractionnement du $\delta^{13}\text{C}$ entre le $\text{CO}_2(\text{g})$, le CMTD et la calcite en fonction de la température T (en degré Kelvin)

Les variations de température dans l'aquifère ayant un faible impact sur les facteurs de fractionnement, l'influence de la température sera négligée par la suite.

Pour des raisons thermodynamiques, la variation isotopique en ^{14}C par fractionnement est d'environ 2 fois celle du ^{13}C (en ‰) soit 0.2 en pcm (‰)(Saliege et Fontes, 1984; Fontes, 1985; Mook et Vries, 2000). Néanmoins, ce fractionnement est généralement négligé, car négligeable devant les autres sources d'incertitudes.

L'évolution du système calco-carbonique et donc des isotopes du carbone ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CMTD}}$ et ^{14}a) dans les eaux souterraines est étroitement liée à la disponibilité en CO_2 qui correspond au degré d'ouverture du système. Ainsi, on distingue deux types d'évolution selon que le système est ouvert ou fermé vis-à-vis du CO_2 .

Evolution en système ouvert sur une source de CO_2 (sol, production bactérienne, CO_2 profond,...)

Un système est considéré **ouvert** vis-à-vis d'une phase gazeuse, lorsque des échanges de matière et d'énergie sont possibles avec l'extérieur (Sigg *et al.*, 1994). Dans ce cas, la phase gazeuse est considérée comme un réservoir infini vis-à-vis de la phase liquide.

Pour les aquifères, la quantité de CO_2 est donc considérée comme infinie ($P_{\text{CO}_2} = \text{cste}$) : la source de CO_2 réapprovisionne en permanence le stock de CO_2 consommé par dissolution de calcite.

⇒ la concentration totale du CMTD peut varier et la signature isotopique du carbone minéral dissous ne dépend que de celle du CO_2 .

Or les différentes espèces du CMTD sont reliées à la source de $\text{CO}_2(\text{g})$ par les facteurs de fractionnement suivant :

$$\begin{aligned} a, \delta^{1X} C_{\text{H}_2\text{CO}_3} &= \varepsilon_{\text{H}_2\text{CO}_3-\text{CO}_2(\text{g})} + a, \delta^{1X} C_{\text{CO}_2(\text{g})} \\ a, \delta^{1X} C_{\text{HCO}_3^-} &= \varepsilon_{\text{HCO}_3^--\text{CO}_2(\text{g})} + a, \delta^{1X} C_{\text{CO}_2(\text{g})} \\ a, \delta^{1X} C_{\text{CO}_3^{2-}} &= \varepsilon_{\text{CO}_3^{2-}-\text{CO}_2(\text{g})} + a, \delta^{1X} C_{\text{CO}_2(\text{g})} \end{aligned} \quad (34)$$

En intégrant ces relations dans l'équation (33), et après simplification, il vient donc:

$$a, \delta^{1X} C_{\text{CMTD}} = a, \delta^{1X} C_{\text{CO}_2(\text{g})} + \frac{H_2\text{CO}_3}{\text{CMTD}} \times \varepsilon_{\text{H}_2\text{CO}_3-\text{CO}_2(\text{g})} + \frac{\text{HCO}_3^-}{\text{CMTD}} \times \varepsilon_{\text{HCO}_3^--\text{CO}_2(\text{g})} \quad (35)$$

Evolution en système fermé vis-à-vis de la source de CO_2

Un système est considéré comme **fermé** lorsqu'il n'y a plus d'échange de matière entre les phases liquide et gazeuse (Sigg *et al.*, 1994). Dans ce cas, la quantité de CO_2 est considérée comme finie. Un échange de matière peut avoir lieu avec la phase solide mais la concentration totale des carbonates reste constante.

\Rightarrow la concentration totale du CMTD ne varie pas ; seule sa signature isotopique évolue.

Pour les aquifères, on considère généralement une évolution en deux étapes : (i) acquisition par l'eau d'une quantité finie de CO_2 lors de la recharge puis (ii) consommation de ce stock sans renouvellement de CO_2 . La signature isotopique du carbone minéral dissous dépend alors à la fois du CO_2 acquis lors de la fermeture du système mais aussi de la matrice carbonatée. Ainsi, le carbone inorganique dissous (CMTD) issu de la matrice carbonatée entraîne une baisse de l'activité en ^{14}C par apport d'un carbone « mort » ($^{14}\text{a}_{\text{carb}} = 0$ pcm) et une augmentation de la teneur en ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} = 0\text{‰}$). Lors de la dissolution de la calcite, la répartition stoechiométrique entre les HCO_3^- provenant de la mise en solution du $\text{CO}_2(\text{g})$ et ceux issus de CaCO_3 se traduit alors dans la relation (33) par :

$$a, \delta^{1X} C_{\text{CMTD}} = \frac{H_2\text{CO}_3}{\text{CMTD}} \times a, \delta^{1X} C_{\text{H}_2\text{CO}_3} + \frac{\text{HCO}_3^-}{\text{CMTD}} \times \frac{a, \delta^{1X} C_{\text{H}_2\text{CO}_3} + a, \delta^{1X} C_{\text{CaCO}_3}}{2} \quad (36)$$

En supposant que le carbone provenant de la matrice carbonatée est isotopiquement inerte ($^{14}\text{a}_{\text{carb}} = 0$ pcm ; $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} = 0\text{‰}$) et en utilisant le facteur de fractionnement entre H_2CO_3 et le $\text{CO}_2(\text{g})$, il vient alors :

$$a, \delta^{1X} C_{\text{CMTD}} = \left(\delta^{1X} C_{\text{CO}_2(\text{g})} + \varepsilon_{\text{H}_2\text{CO}_3-\text{CO}_2(\text{g})} \right) \times \left(\frac{H_2\text{CO}_3}{\text{CMTD}} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\text{HCO}_3^-}{\text{CMTD}} \right) \quad (37)$$

Variation des teneurs en ^{13}C et ^{14}C lors du passage d'un système ouvert à un système fermé

En système ouvert, les échanges permanents entre la phase gazeuse du sol et le CO_2 atmosphérique maintiennent l'activité ^{14}C du CMTD à une valeur proche de celle du CO_2 atmosphérique. Lors de la fermeture du système (passage en aquifère captif dans le cas de la Camargue), le CO_2 n'est plus renouvelé et l'activité du CMTD évolue vers une valeur intermédiaire entre celle du CO_2 aqueux (H_2CO_3) issue du sol et celle de la matrice ($^{14}a_{\text{carb}} = 0$).

La contribution relative de la dissolution des carbonates et du CO_2 en fonction du modèle d'évolution du système (ouvert ou fermé) détermine donc la composition des isotopes du carbone dans les aquifères carbonatés non soumis à d'autres processus géochimiques. L'activité ^{14}C initiale varie généralement de 80 à 100 pcm pour une évolution de type système ouvert sur le CO_2 du sol, et de 50 à 80 pcm pour une évolution de type système fermé sur le CO_2 du sol avec des valeurs plus généralement proches de 60 pcm (Clark et Fritz, 1997; Geyh, 2000; Mook et Vries, 2000). La variation en $\delta^{13}\text{C}$ correspondante est de -16 à -17‰ et -12 à -13‰ respectivement (Clark et Fritz, 1997). Dans le cas d'aquifère captif, la fermeture du système se marque donc par une importante chute de l'activité ^{14}C . Cette chute est relativement rapide (quelques années) et entraîne un vieillissement apparent des eaux.

Un raisonnement similaire peut être appliqué à l'eau de mer pénétrant dans l'aquifère captif et évoluant dès lors en système fermé vis-à-vis du CO_2 atmosphérique. Ainsi, les teneurs en carbone isotopique du pôle marin de l'aquifère peuvent être sensiblement différentes de celle de l'eau de mer en surface. Yechieli *et al.* (2001) indiquent des valeurs de $\delta^{13}\text{C} \sim -10\text{‰}$ et $^{14}a < 80$ pcm. Cependant, il existe très peu de mesures et la composition isotopique du pôle marin est donc généralement très incertaine.

Ainsi, en fonction du type de système (ouvert, fermé), l'évolution du CMTD et de ses isotopes est très différente. La détermination de l'activité initiale a_0 et la détermination de l'âge radiocarbone nécessite donc de préciser les conditions d'évolution du CMTD dans l'aquifère captif de Camargue. Les systèmes ouverts ou fermés restent cependant des modèles théoriques idéaux et les eaux souterraines évoluent généralement dans des conditions intermédiaires.

II.2.2. Activité ^{14}C dans l'aquifère captif - résultats des mesures (de Montety *et al.*, *in Press*, cf. Annexe 5)

Le Rhône présente une activité en ^{14}C supérieure à l'activité du carbone moderne (pcm) définie à 100% (149 pcm ; Fig. 85) en raison de l'influence des centrales nucléaires situées le long du fleuve, en amont d'Arles. Cette valeur est du même ordre de grandeur que des mesures effectuées à proximité d'autres centrales nucléaires (Douville *et al.*, 2004).

En Crau, dans la partie libre de l'aquifère, on mesure une activité en ^{14}C de 100.5 pcm, en accord avec une origine moderne des eaux d'un aquifère libre évoluant en système ouvert vis-à-vis du CO_2 du sol (Clark et Fritz, 1997; Geyh, 2000; Mook et Vries, 2000).

Nom	f_{sw}	^{14}a (pcm)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰) du précipité ^{14}C	Tritium (UT)
Rhône	0	149.5 ± 0.7	-10.62	43
Petit Gondard	0	100.5 ± 0.5	-13.81	6 ± 0.6
S ₇	0.06	45.6 ± 0.3	-7.57	n.d.
S ₂	0.1	55.9 ± 0.7	-13.06	n.d.
F ₁₁	0.44	73.2 ± 0.5	-13.60	3.4 ± 0.6
S ₁	0.72	29.2 ± 0.3	-16.64	n.d.
S ₅	0.98	34.4 ± 0.3	-19.58	n.d.

Tableau 21. Résultats des mesures des isotopes du carbone ^{14}a et $\delta^{13}\text{C}$. Pour chacun des points, la contribution du pôle d'eau de mer et la teneur en tritium sont rappelées.

En Camargue, dans la partie captive de l'aquifère, les activités ^{14}C varient de 29 ± 0.3 pcm à 55.9 ± 0.7 pcm (Tableau 21). Ces activités sont relativement élevées et indiquent un âge peu ancien des eaux de l'aquifère compris entre l'Holocène (29 pcm = ~10 200 ans ; début de l'Holocène) et l'actuel. L'hypothèse d'une salinisation lors de la transgression holocène est donc plausible. Le piézomètre F₁₁ présente une activité ^{14}C supérieure à celles des autres échantillons (73 pcm ; Tableau 21). Ce résultat concorde avec la présence de tritium en ce point : cette forte valeur peut indiquer soit une eau plus récente soit un mélange d'une eau ancienne avec une eau moderne (Crau, Rhône ; $^{14}\text{a} > 100$ pcm et $^3\text{H} > 0$).

L'augmentation de salinité dans l'aquifère est représentative de l'éloignement à la zone de recharge (Crau, Rhône). De plus le pôle d'eau de mer a été identifié comme pouvant être le pôle ancien du mélange d'après le rapport $\delta^{18}\text{O}/\text{Cl}^-$. Il devrait donc exister une relation entre la salinité et l'activité ^{14}C .

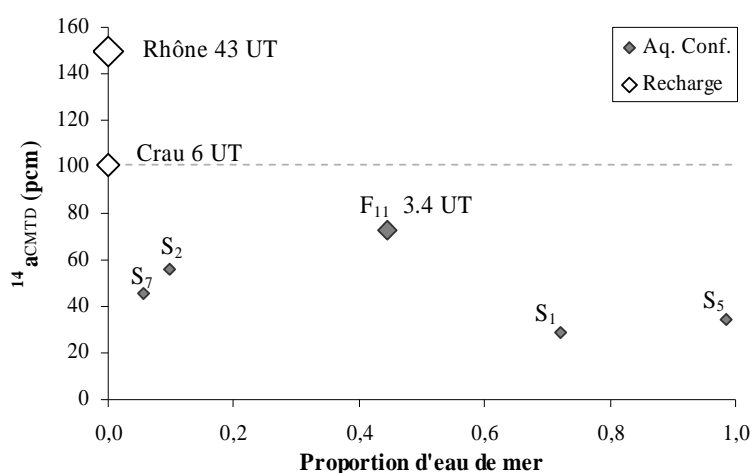


Fig. 85. Activité ^{14}C dans l'aquifère et les eaux de recharges potentielles en fonction de la salinité exprimée en proportion d'eau de mer (cf. II.1.4 Quantification of seawater intrusion)

Les plus faibles activités ^{14}C sont effectivement observées pour les 2 piézomètres les plus salés (S_1 et S_5), néanmoins il n'y a pas de corrélation claire entre l'augmentation de salinité dans l'aquifère et l'appauvrissement en ^{14}C (Fig. 85). Il n'y a donc pas une évolution linéaire simple d'un pôle d'eau douce récent à un pôle d'eau salée ancien.

II.2.3. Utilisation du ^{13}C pour préciser l'évolution du système

II.2.3.1. Relation ^{14}C - ^{13}C

Les processus géochimiques qui affectent le CMD (apport, consommation, échange de carbone) affectent les activités ^{14}C mais également la composition en isotope stable du carbone ($\delta^{13}\text{C}$). Comme le ^{13}C ne subit pas de décroissance radioactive, il est utilisé pour déterminer l'origine du CMD et quantifier la part de la baisse de l'activité ^{14}C provenant de la décroissance radioactive de celle provenant d'un mélange (Clark et Fritz, 1997).

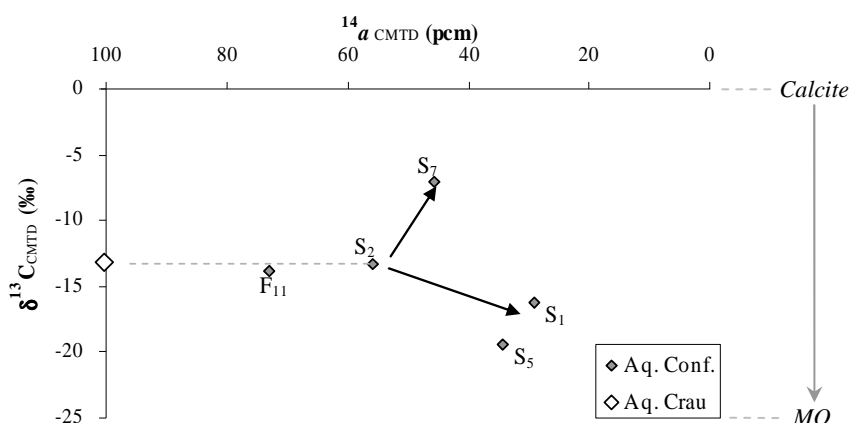


Fig. 86. Relation entre l'appauvrissement en ^{14}a et l'évolution du $\delta^{13}\text{C}$

Bien que les 2 isotopes du carbone soient affectés par les mêmes processus géochimiques, il n'existe pas de corrélation entre l'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ et l'activité ^{14}C dans l'aquifère captif (Fig. 86). Ce résultat suggère que l'appauvrissement en ^{14}C dans l'aquifère n'est pas dû à un processus unique et que des évolutions différentes doivent être envisagées en fonction du piézomètre considéré.

(i) S_2

L'échantillon présente une activité ^{14}C appauvrie (~56 pcm) mais un $\delta^{13}\text{C}$ proche de celui mesuré dans l'aquifère de Crau représentant la zone de recharge (-13.4‰). Dans ce cas, la baisse en ^{14}a reflète plus probablement une évolution en système fermé vis-à-vis du CO_2 du sol ($^{14}\text{a} = 50$ à 80 pcm ; $\delta^{13}\text{C} = -12$ à -14‰ ; (Clark et Fritz, 1997; Geyh, 2000)).

(ii) F₁₁

La valeur ^{14}a , plus élevée en ce point (~73 pcm), est intermédiaire entre celle du S₂ et celle de la zone de recharge (Crau) alors que les $\delta^{13}C$ de ces trois points sont similaires. Deux hypothèses peuvent expliquer cette activité élevée :

- une évolution du CMTD en système fermé vis-à-vis du CO₂ du sol ($50 < ^{14}a < 80$ pcm)
- un mélange d'une eau de faible ^{14}a avec une eau moderne (Crau, Rhône ; $^{14}a > 100$ pcm).

(iii) S₅ et S₁

Les valeurs appauvries en ^{14}a et $\delta^{13}C$ des échantillons témoignent de processus de sulfato-réduction (cf. I.2.1. Redox processes). On observe néanmoins des $\delta^{13}C$ légèrement plus positifs au S₁ qu'au S₅ suggérant l'existence d'un processus supplémentaire au S₁.

(iv) S₇

La valeur appauvrie en ^{14}a associée à un net enrichissement en $\delta^{13}C_{CMD}$ pourrait s'expliquer par des échanges isotopiques (ou dissolution incongruente) entre le CMTD et la matrice carbonatée fossile enrichie en ^{13}C ($^{14}a \sim 0$ pcm et $\delta^{13}C \sim 0\%$) (e.g. Clark et Fritz, 1997; Kloppmann *et al.*, 1998; Gonfiantini et Zuppi, 2003). Dans ce cas, il existe une relation exponentielle entre l'enrichissement en $\delta^{13}C_{CMD}$ et l'appauvrissement en ^{14}a correspondant à l'effet combiné des échanges isotopiques avec la matrice carbonatée et la décroissance radioactive du ^{14}C (Gonfiantini, 1988; Kloppmann *et al.*, 1998; Gonfiantini et Zuppi, 2003). La cinétique de ces échanges peut être rapide dans le cas de systèmes présentant une forte microporosité comme dans la craie du Bassin de Paris où le temps de demi-vie de ces échanges a été estimé à ~4000 ans (Gonfiantini et Zuppi, 2003). Néanmoins il s'agit plus habituellement d'un processus lent, de temps de demi-vie entre 10 000 et 40 000 ans (Gonfiantini et Zuppi, 2003). Seul le piézomètre S₇ présente un enrichissement en $\delta^{13}C_{CMD}$, il n'est donc pas possible de déterminer s'il existe une telle relation pour l'aquifère captif. Néanmoins, même dans le cas le plus défavorable (échanges rapides dans une matrice calcaire microporeuse), le fort enrichissement observé au S₇ devrait s'accompagner d'une baisse importante de l'activité ^{14}C ($^{14}a < 25$ pcm pour un $\delta^{13}C_{CMD} \sim -7\%$; (Kloppmann *et al.*, 1998)) qui ne concorde pas avec l'appauvrissement relativement peu important en ^{14}C mesuré en ce point ($^{14}a = 45.6$ pcm). L'enrichissement du $\delta^{13}C_{CMD}$ en ce point ne semble donc pas s'expliquer par des échanges isotopiques avec la matrice.

II.2.3.2. Validation par le $\delta^{13}C_{CMD}$ théorique des évolutions identifiées

Le $^{13}C_{CMD}$ a été utilisé pour valider les différents types d'évolution (ouvert ou fermé) du CMTD dans l'aquifère captif. Pour chaque piézomètre de Camargue et pour le puits de Crau (Petit Gondard), le $\delta^{13}C_{CMD}$ théorique a été calculé en considérant différentes hypothèses d'évolution du système,

discutées ci-après. Le type d'évolution du CMTD a ensuite été validé par la valeur mesurée. Les résultats sont reportés Fig. 87.

Evolution en système ouvert sur une source de CO₂ (P_{CO₂} fixe)

Cette hypothèse d'évolution suppose un renouvellement permanent du CO₂. Dans ce cas l'influence de la matrice carbonatée sur le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CMTD}}$ est négligeable (Clark et Fritz, 1997) et seuls le $\delta^{13}\text{C}$ du CO₂ et les fractionnements entre les différentes espèces carbonatées sont pris en compte.

Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{théorique}}$ d'un système ouvert est donné par (d'après Eq. 35) :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{théo}} = \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} + \frac{H_2\text{CO}_3}{\text{CMTD}} \times -1.1 + \frac{\text{HCO}_3^-}{\text{CMTD}} \times 9 \quad (38)$$

où le terme en CO₃²⁻ a été négligé.

En fonction de l'origine du CO₂, plusieurs cas peuvent être considérés :

- ouvert sur le CO₂ du sol: ce type d'évolution caractérise l'évolution du CMTD dans la zone non saturée d'un aquifère libre. Il n'a donc été envisagé que pour l'aquifère libre de Crau. La valeur du pôle CO₂ est alors de :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(g)-\text{sol}} = -22 \langle \pm 1 \rangle$$

- ouvert sur le CO₂ organique : compte tenu de la forte influence des phénomènes de sulfato-réduction sur les piézomètres S₁ et S₅, le cas d'un système ouvert sur du CO₂ organique, produit dans l'aquifère, est envisagé. Dans ce cas, la valeur du pôle CO₂ correspond à celui de la matière organique qui est appauvrie par rapport à celle du sol :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(g)-\text{sulfato}} = -27 \langle \pm 3 \rangle$$

Evolution en système fermé sur une source de CO₂ avec apport de la matrice carbonatée

Ce cas correspond à l'apport d'une quantité finie de CO₂ qui réagit avec la matrice carbonatée. Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{théorique}}$ d'un tel système est donné par (d'après Eq. 37) :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{théo}} = \left(\frac{\text{HCO}_3^-}{2\text{CMTD}} + \frac{H_2\text{CO}_3}{\text{CMTD}} \right) \times (\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(g)} + -1.1) \quad (39)$$

où le terme issu de la calcite a été simplifié ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carbonate}} \sim 0\text{‰}$).

En fonction de l'origine du CO₂, on distingue :

- fermé sur le CO₂ du sol : ce cas correspond à l'évolution du CMTD dans la zone saturée d'un aquifère carbonaté sans influence d'autres processus géochimiques que la dissolution de la calcite par le CO₂ acquis dans la zone non saturée, lors de la recharge. La valeur du pôle CO₂ est alors de :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2(g)-\text{sol}} = -22 \langle \pm 1 \rangle$$

- apport limité de CO₂ organique : dans ce cas, la quantité de CO₂ produite par la réduction de la MO en profondeur peut être considérée comme finie. Ce cas rend compte d'une dissolution de carbonates induite par la sulfato-réduction. Cette hypothèse pourrait correspondre aux forages de la zone moins salée où un léger appauvrissement en sulfates a été constaté.

Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{théorique}}$ est alors donné par la relation 39 où la valeur du pôle CO₂ est de :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_{2(g)}-\text{MO}} = -27 \langle \pm 3 \rangle$$

Résultats

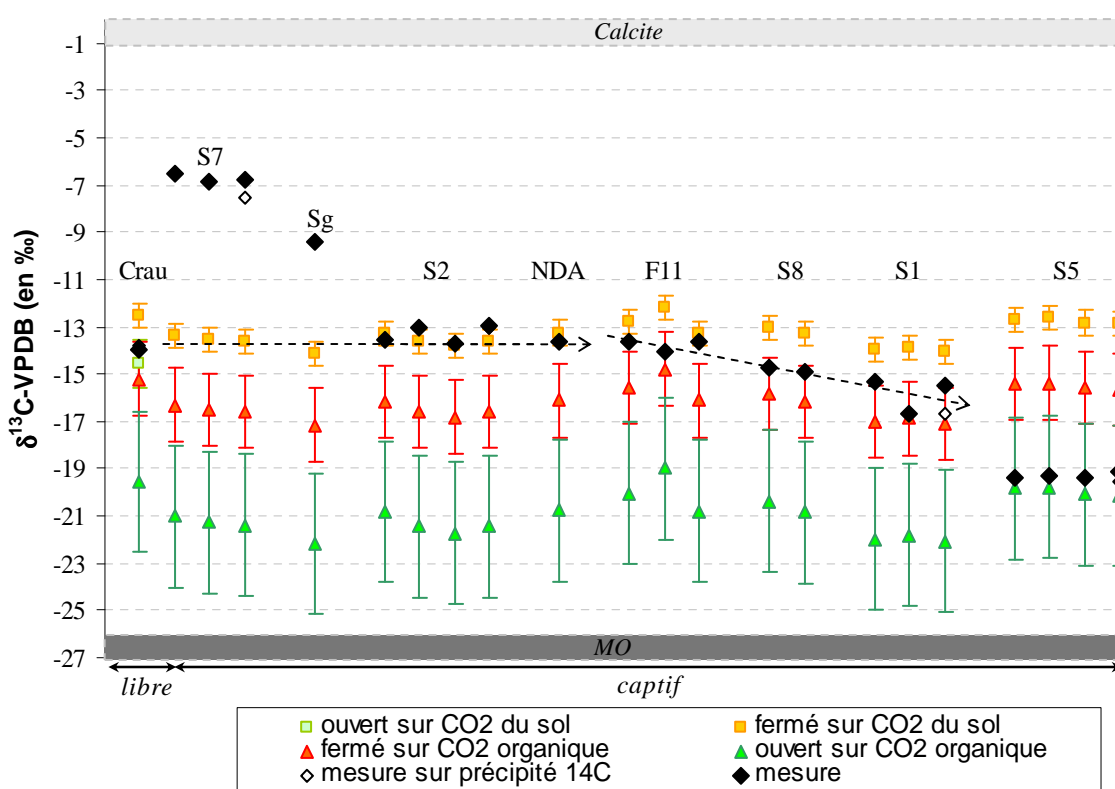


Fig. 87. Comparaison des valeurs des $\delta^{13}\text{C}_{\text{théorique}}$ calculés sous différentes hypothèses avec les valeurs mesurées. Le $\delta^{13}\text{C}$ mesuré sur le précipité de l'échantillon ^{14}C a également été reporté.

A l'exception des points S₇ et S_g, on observe une évolution globale du système Crau-Camargue d'un milieu ouvert sur le CO₂ du sol vers un milieu ouvert sur le CO₂ de la matière organique sédimentaire (MO), dans laquelle 4 étapes peuvent être distinguées :

(i) En Crau, le système est **ouvert sur le CO₂ du sol** avec peut-être un début de tendance à la fermeture. Ce résultat est cohérent avec le caractère libre de l'aquifère dans cette zone et témoigne de l'influence de la zone non saturée

(ii) Puis le système se **ferme vis-à-vis du CO₂ du sol** lorsque l'aquifère passe en milieu captif comme en témoignent les points S₂ et NDA

(iii) Au F_{11} , S_8 et S_1 , les valeurs mesurées sont intermédiaires entre les valeurs théoriques d'un système fermé sur le CO_2 du sol (-22 ± 1) et d'un système fermé sur le CO_2 de la MO sédimentaire (-26 ± 2) témoignant du début de l'influence de la MO.

(iv) Enfin le point S_5 est marqué par un apport important de CO_2 issu de l'oxydation de la MO sédimentaire ; ce point peut donc être considéré comme un système **ouvert sur une source de CO_2 organique sédimentaire**.

Les points S_7 et S_g ne correspondent pas à ce schéma d'évolution globale et présentent des valeurs très enrichies par rapport aux valeurs théoriques, quelque soit l'hypothèse considérée.

Enfin, on constate que les points S_1 et S_7 présentent des valeurs de $\delta^{13}C$ mesurées sur le précipité du ^{14}C sensiblement plus négatives que celles mesurées sur l'échantillonnage spécifique (Fig. 87). La différence correspond vraisemblablement à un départ de CO_2 de l'échantillonnage spécifique dû à la forte P_{CO_2} de ces échantillons. Le précipité, effectué sur le terrain (cf. Partie 2, p 73), a limité les échanges entre le CO_2 atmosphérique et le CMTD. La valeur mesurée sur le précipité est donc plus proche de la réalité.

II.2.3.3 Synthèse des résultats et discussion

(i) Au S_2

L'étude du $\delta^{13}C_{théorique}$ confirme l'évolution du CMD en système fermé vis-à-vis du CO_2 du sol au piézomètre S_2 . Ce piézomètre est donc représentatif de l'évolution du CMD dans l'aquifère sans interaction géochimique majeure (échanges isotopiques ou sulfato-réduction). Il peut donc être considéré comme l'état initial des autres piézomètres avant que des interactions géochimiques ne se produisent. De plus, la détermination d'une évolution en système fermé sur le CO_2 du sol indique que l'activité ^{14}C initiale à considérer avant interaction géochimique est inférieure à 100 pcm (cf. II.2.1.4. Notion de degré d'ouverture du système et influence sur les isotopes du Carbone).

⇒ *Détermination de l'activité initiale (a_0) avant interaction géochimique.*

Cette activité initiale (a_0) peut être déterminée à l'aide des modèles de correction couramment utilisés de *Tamers*, *Ingerson et Pearson* et *Fontes et Garnier* (décrit en détail dans Clark et Fritz, 1997; Mook et Vries, 2000; Kennedy, 2004) appliqué au point S_2 . L'utilisation de différents modèles permet de prendre en compte l'incertitude liée au choix du modèle.

➤ Pour un système fermé sur le CO_2 du sol, le **modèle de *Tamers*** (1975) correspond à l'équation utilisée précédemment pour le calcul du $\delta^{13}C_{théorique}$ en système fermé (Eq. 39) où les termes $\delta^{13}C$ sont remplacés par ^{14}a . Le facteur de fractionnement a été explicité dans l'expression

littérale mais a été négligé dans le calcul ($-1.1 \times 0.2 = -0.22$ ne modifie les résultat que de 0.1 pcm, ce qui est négligeable). Dans ce modèle, seule la chimie du CMD est prise en compte :

$$^{14}a_0 = \left(\frac{HCO_3^-}{2CMTD} + \frac{H_2CO_3}{CMTD} \right) \times \left(^{14}a_{CO_2(g)-sol} + \varepsilon_{H_2CO_3-CO_2(g)} \cdot 0.2 \right) \Leftrightarrow \left(\frac{HCO_3^-}{2CMTD} + \frac{H_2CO_3}{CMTD} \right) \times 100 \quad (40)$$

où le terme issu de la calcite a été simplifié ($^{14}a_{carbonate} \sim 0$ pcm).

➤ Le **modèle de Ingerson et Pearson** (1964) utilise les $\delta^{13}C$ des différents pôles pour estimer l'activité initiale selon l'équation :

$$^{14}a_0 = \frac{\delta^{13}C_{CMD-mesure} - \delta^{13}C_{carb}}{\delta^{13}C_{CO_2(g)-sol} - \delta^{13}C_{carb}} \times \left(^{14}a_{CO_2(g)-sol} - ^{14}a_{carb} \right) + ^{14}a_{carb} \Leftrightarrow \frac{\delta^{13}C_{CMD-mesure}}{-22 \langle \pm 1 \rangle} \times 100 \quad (41)$$

avec pour les carbonates : $^{14}a_{carb} \sim 0$ pcm et $\delta^{13}C_{carbonate} = 0\text{‰}$

➤ Le **modèle de Fontes et Garnier** (1979) utilise à la fois la chimie et le $\delta^{13}C$. Ce calcul nécessite de déterminer le CMD issu de la dissolution des carbonates. Ce terme peut être calculé à partir des ions majeurs ou estimé égal à la moitié de l'alcalinité. Après simplification des termes liés aux carbonates (pris ici à 0) et en utilisant l'estimation par l'alcalinité du CMD provenant des carbonates, l'activité initiale est donnée par :

$$^{14}a_0 = \left(1 - \frac{HCO_3^-/2}{CMTD} \right) \cdot ^{14}a_{CO_2(g)-sol} + \left(^{14}a_{CO_2(g)-sol} - 0.2\varepsilon_{CO_2(g)-CaCO_3} \right) \cdot \frac{\delta^{13}C_{CMD-mesure} - \left(1 - \frac{HCO_3^-/2}{CMTD} \right) \cdot \delta^{13}C_{CO_2(g)-sol}}{\delta^{13}C_{CO_2-sol} - \varepsilon_{CO_2(g)-CaCO_3}}$$

$$\Leftrightarrow ^{14}a_0 = \left(1 - \frac{HCO_3^-/2}{CMTD} \right) \cdot 100 + (100 - 0.2 \cdot -9.5) \cdot \frac{\delta^{13}C_{CMD-mesure} - \left(1 - \frac{HCO_3^-/2}{CMTD} \right) \cdot -22 \langle \pm 1 \rangle}{-22 \langle \pm 1 \rangle - (-9.5)} \quad (42)$$

Les $^{14}a_0$ obtenus par les différents modèles sont très proches (Tableau 22). En moyenne, l' $^{14}a_0$ corrigée est de 59 pcm, en accord avec l'activité initiale attendue pour un système fermé sur le CO_2 du sol (e.g. Geyh, 2000). On remarque cependant une plus grande sensibilité du modèle de Fontes et Garnier au choix du $\delta^{13}C_{CO_2(g)-sol}$.

Modèle	$^{14}a_0$
Tamers	58.4
Pearson	59.4±2.8
F&G	60.1±4.5
moyenne	59.3±2.4

Tableau 22. Comparaison des activités initiales ($^{14}a_0$) au S_2 calculées par les modèles de *Tamers*, *Ingerson* et *Pearson* (Pearson) et *Fontes et Garnier* (F&G)

⇒ Pour les autres piézomètres, on prendra l'activité initiale calculée au S_2 comme référence. On s'intéressera donc par la suite à l'écart entre l' ^{14}a mesurée et l'activité initiale d'un système fermé sans interaction géochimique (~59 pcm).

(ii) Au F_{II}

L'évolution du CMD en ce point est proche d'une évolution en système fermé malgré une légère influence de la MO. On devrait donc obtenir une ^{14}a proche de 59 pcm ou inférieure compte tenue de l'influence de la MO ($^{14}a_{MO} < 60$ pcm). L'activité très supérieure (73.2 pcm) mesurée en ce point ne peut donc pas s'expliquer par une évolution en système fermé. L'hypothèse d'un mélange avec une eau moderne est donc confirmée.

(iii) Aux S_5 et S_I

Le calcul du $\delta^{13}C_{théorique}$ confirme l'influence forte de la MO sur l'évolution du CMD de ces 2 piézomètres. Plus précisément, au S_5 , l'identification d'une évolution en système ouvert indique que la signature isotopique du carbone ne dépend que du CO_2 issu de la dégradation de la matière organique et des facteurs de fractionnement (cf. II.2.1.4. Notion de degré d'ouverture du système et influence sur les isotopes du Carbone).

Au S_I , les $\delta^{13}C$ légèrement plus positifs observés semblent correspondre à une évolution du CMD en système fermé sur le CO_2 issu de la dégradation de la matière organique sédimentaire. Cette hypothèse implique une P_{CO_2} finie et des processus de dissolution de carbonate. Or l'importance des phénomènes de sulfato-réduction en ce point (très fort appauvrissement en SO_4^{2-}) et la P_{CO_2} très élevée qui en résultent ($10^{-0.9}$) sont peu compatibles avec l'hypothèse d'une quantité finie de CO_2 issue de la dégradation de la MO sédimentaire. De plus, l'activité ^{14}C résultant d'une évolution en système fermé est intermédiaire entre l'activité du CO_2 et l'activité de la matrice carbonatée (0 pcm). Pour du CO_2 issu de la dégradation de la MO ($^{14}a_{CO_2(g)-MO} = 28 \pm 1$ pcm au S_I ; $\delta^{13}C \sim -27\text{‰}$), et en reprenant les modèles de correction pour un système fermé (cf. Eq. 40, 41 et 42), on obtient en moyenne un $^{14}a_0$ de 18 pcm. Ce résultat est très inférieur à l'activité mesurée au S_I (29.5 pcm) et confirme que l'enrichissement en ^{13}C observé ne s'explique pas par une évolution en système fermé sur le CO_2 organique.

Compte tenu du fort impact de la sulfato-réduction en ce point, l'évolution du CMD correspond plus vraisemblablement à un système ouvert sur la MO. Dans ce cas, les processus de dissolution ou précipitation de carbonates n'ont pas d'influence sur la teneur isotopique du CMD et ne peuvent donc pas expliquer l'enrichissement en ^{13}C par rapport à un système ouvert sur la MO. L'hypothèse d'un enrichissement par méthanogénèse est donc le plus plausible.

(iv) Aux S_7 et S_g

Les $\delta^{13}\text{C}_{\text{CMD}}$ mesurés sont très enrichis par rapport aux valeurs théoriques et ne correspondent donc pas à une évolution simple en système fermé quelque soit la source de CO_2 (Fig. 87). De plus, on peut vérifier par calcul si des processus d'échanges isotopiques avec la matrice carbonatée ($^{14}a \sim 0$ pcm et $\delta^{13}\text{C} \sim 0\text{‰}$) peuvent expliquer l'écart entre l' ^{14}a mesurée au S_7 et l'activité initiale déterminée pour un système fermé sans interaction géochimique (~ 59 pcm).

Au S_7 , l'évolution en système fermé sur le CO_2 du sol donnerait un $\delta^{13}\text{C}_{\text{CMD}}$ de -13.5‰ (Fig. 87). Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CMD}}$ mesuré correspondrait donc à un apport de la matrice carbonatée de :

$$-13.5 \cdot (1 - x) + 0 \cdot x = -7.6 \Rightarrow x = 0.44 \text{ soit } 44\%$$

Par rapport au système fermé initial ($^{14}a = 59$ pcm), un tel apport par la matrice carbonatée donnerait une activité ^{14}C de :

$$59(\pm 2.5) * 0.56 + 0 * (1 - 0.56) = 33(\pm 1.5) \text{ pcm}$$

Or on mesure en ce point une ^{14}a très supérieur (45.6 pcm). Ce résultat confirme que l'enrichissement observé au S_7 ne s'explique pas par des échanges isotopiques avec la matrice. Seuls des processus de méthanogénèse, qui forment préférentiellement du $^{12}\text{CH}_4$ et entraînent un enrichissement du CMD en ^{13}C (Grossman *et al.*, 1989; Aravena *et al.*, 1995; Clark et Fritz, 1997; Bugna *et al.*, 2005; Darling et Gooddy, 2006) semblent donc pouvoir expliquer cet enrichissement.

Pour le piézomètre S_g , il est difficile de conclure n'ayant pas de mesure ^{14}C .

II.2.4. Utilisation du ^{14}C pour préciser les processus géochimiques affectant le cycle du carbone dans l'aquifère

II.2.4.1. Relation ^{14}C -Matière Organique : mise en évidence de l'influence de la dégradation anaérobie de la MO sédimentaire sur les isotopes du carbone

L'étude hydrochimique a souligné l'influence de l'oxydation de la matière organique sédimentaire sur le carbone minéral dissous (augmentation des teneurs en HCO_3^- et appauvrissement en $\delta^{13}\text{C}_{\text{CMD}}$; cf. I.2.1. Redox processes p 132). Il devrait donc exister une relation entre le ^{14}C et l'oxydation de la MO. L'évolution de l'activité ^{14}C a donc été étudiée en fonction des indicateurs de l'oxydation de la matière organique (teneur en HCO_3^- , Eh) et du Carbone Organique Total (TOC) (Tableau 23, Fig. 88).

Nom	$^{14}a_{CMD}$ (pcm)	$\delta^{13}C$ moyen (‰)	HCO_3^- moyen (meq/l)	Eh moyen (min ; max) (mV)	TOC moyen (mg/l)	$^{14}a_{MO}$ estimée (pcm)
Rhône	149.5 ± 0.7	-10.62	2.85	-	-	
Petit Gondard	100.5 ± 0.5	-13.81	4.48	337	0.6	
S7	45.6 ± 0.3	-6.99	6.46	61 (-53 ; 119)	0.92	45 ± 1
S2	55.9 ± 0.7	-13.35	5.52	185 (143 ; 223)	0.54	
F11	73.2 ± 0.5	-13.77	6.00	69 (22 ; 145)	0.51	
S1	29.2 ± 0.3	-16.21	25.28	-118 (-155 ; -80)	2.24	28 ± 1
S5	34.4 ± 0.3	-19.42	13.53	-30 (-79 ; 6)	1.37	32 ± 1

Tableau 23. Teneurs des isotopes du carbone (^{14}a et $\delta^{13}C_{CMD}$) comparées aux teneurs moyennes en HCO_3^- et TOC et aux valeurs de Eh

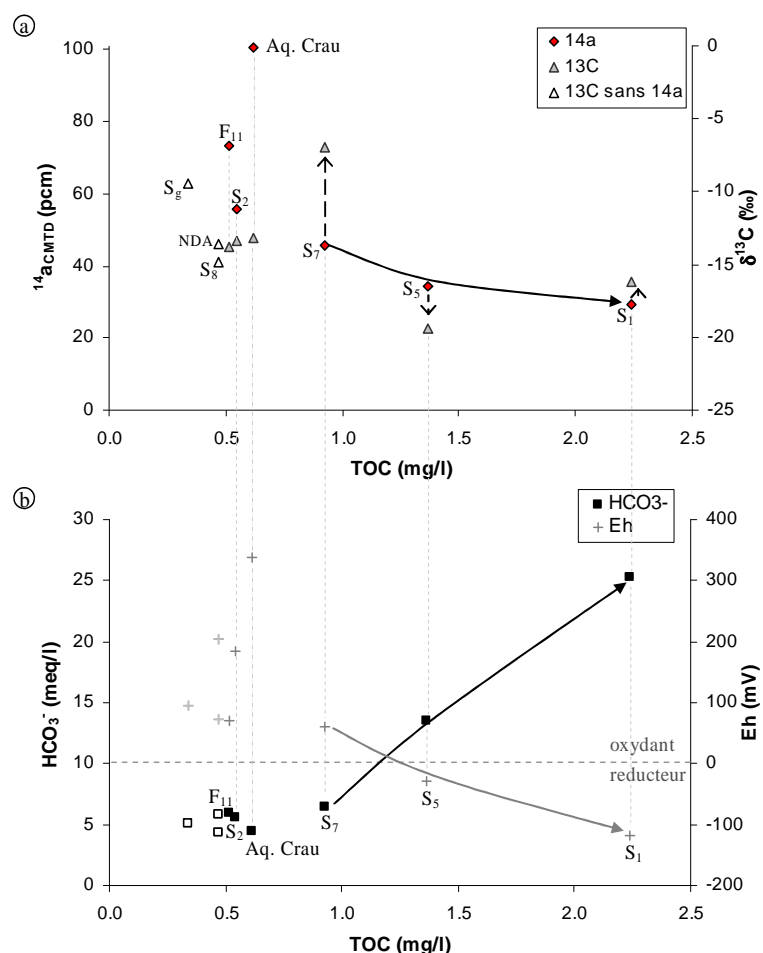


Fig. 88. Comparaison de l'évolution des isotopes du carbone (^{14}a , $\delta^{13}C$) et des indicateurs géochimiques de l'oxydation de la matière organique (teneurs moyennes en HCO_3^- , Eh moyen) en fonction des teneurs moyennes en Carbone Organique Total (TOC) de l'aquifère des cailloutis. Les piézomètres n'ayant pas fait l'objet de mesure ^{14}C ont également été représentés (triangle ou carré blanc et croix gris clair).

Les échantillons S₁, S₇, et S₅ qui ont les plus faibles ^{14}a (< 50 pcm ; Fig. 88 a) présentent également (i) des valeurs de TOC non négligeables (> 0.6 mg/l) atteignant 2.3 mg/l pour S₁, (ii) de faibles valeurs de

Eh (S_7 occasionnellement réducteur ; Tableau 23) et (iii) les teneurs moyennes en HCO_3^- les plus élevées (Fig. 88 b). Ainsi, pour ces 3 échantillons, il existe une bonne corrélation entre l'appauvrissement en ^{14}a et les indicateurs de l'oxydation de la MO sédimentaire (Fig. 88). Ce résultat suggère que la faible activité ^{14}C mesurée au S_7 correspond à un apport de carbone issu de la dégradation de la MO sédimentaire. Cette hypothèse est confortée par :

- (i) une forte teneur moyenne en HCO_3^- au S_7 (6.5 meq/l) supérieure aux teneurs du Rhône ou de la Crau (2.85 et 4.5 meq/l respectivement ; Fig. 88 b et Tableau 23) et supérieure à celle que prédit un mélange idéal eau douce/ eau de mer de même teneur en Cl^- ,
- (ii) une faible teneur en SO_4^{2-} (0.72 meq/l) inférieure aux teneurs du Rhône ou de la Crau (1.67 et 2.4 meq/l respectivement),
- (iii) des valeurs peu élevées de Eh (Tableau 23).

De plus, pour ces 3 échantillons l'activité ^{14}C du CMD est similaire à celle estimée pour la MO en chacun de ces points (Tableau 23). Une telle similitude confirme l'apport de carbone organique sédimentaire au carbone minéral dissous (Aravena *et al.*, 1995).

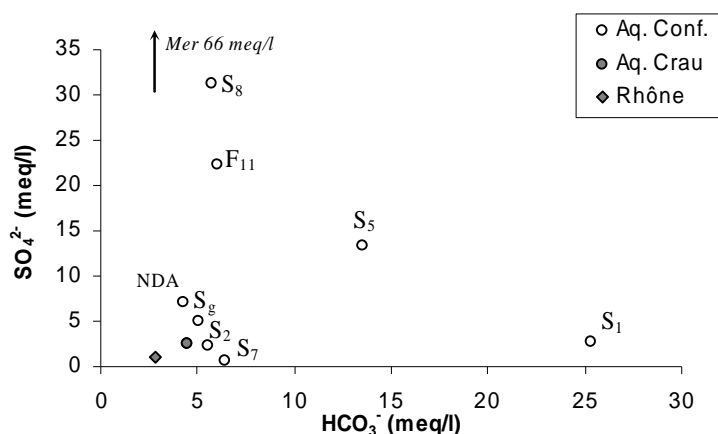


Fig. 89. Evolution des teneurs en SO_4^{2-} en fonction de l'augmentation des teneurs en HCO_3^- dans l'aquifère

Des processus de dégradation de la MO semblent donc vraisemblablement avoir lieu au S_7 . Cependant, l'apport de carbone s'accompagne d'un net enrichissement en $\delta^{13}\text{C}$ (Fig. 88 a) qui ne peut s'expliquer par de la sulfato-réduction seule ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} \sim -27\text{‰}$) et confirme donc l'existence de processus de méthanogénèse. Enfin, l'enrichissement du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CMD}}$ par des processus de méthanogénèse est généralement associé à des valeurs élevées en CMD et faibles en SO_4^{2-} (Grossman *et al.*, 1989; Aravena *et al.*, 1995; Post, 2004; Darling et Gooddy, 2006), ce qui concorde avec la minéralisation de l'eau des piézomètres S_7 et S_1 (Fig. 89).

A la différence des trois échantillons discutés précédemment, l'échantillon S_2 présente des teneurs en TOC et en HCO_3^- faibles et un caractère fortement oxydant ($\text{Eh}_{\text{moyen}} = +185 \text{ mV}$). La baisse de l' ^{14}a

observée pour ce point n'est donc pas imputable à l'influence de la MO et confirme l'hypothèse d'une évolution en système fermé vis-à-vis du CO₂ du sol.

Les $\delta^{13}\text{C}_{\text{CMD}}$ enrichis au S₁ et S₇ suggèrent donc que le CMD est influencé par des processus de méthanogénèse par voie biologique.

II.2.4.2. Discussion

Le méthane biogénique produit par l'activité bactérienne (par opposition au méthane thermogénique formé non biologiquement en profondeur) est le méthane le plus communément rencontré dans les eaux souterraines de faible profondeur (Barker et Fritz, 1981; Grossman *et al.*, 1989; Simpkins et Parkin, 1993; Clark et Fritz, 1997; Appelo et Postma, 2005). Sa présence est généralement associée à un environnement anoxique, ce qui concorde avec les très faibles valeurs d'O₂ mesurées dans l'aquifère captif.

Le méthane (CH₄) est produit par dégradation anaérobie de la matière organique sédimentaire suivant deux principaux processus (Whiticar *et al.*, 1986; Clark et Fritz, 1997; Appelo et Postma, 2005) :

- (i) réduction du CO₂ selon :



- (ii) fermentation de substrat carbonaté réduit (acétate, méthanol,...) appelée *acetate fermentation* selon :



Dans ces réactions, le CO₂ représente le carbone inorganique bien qu'au pH des eaux souterraines il passe sous forme hydratée et se dissocie en HCO₃⁻ (Clark et Fritz, 1997).

La méthanogénèse biogénique est associée à de la fermentation bactérienne de la MO qui réduit les structures organiques complexes et produit des substrats organiques simples (acétate), du CO₂ et de l'H₂. Ainsi, bien que du CO₂ soit consommé par réduction pour produire du CH₄, les 2 voies de formation du méthane entraînent (i) une augmentation de l'alcalinité notamment par les réactions précurseurs de fermentation de la MO (Grossman *et al.*, 1989; Clark et Fritz, 1997) et (ii) un enrichissement de la signature isotopique du CMD.

Existence du CH₄ pour des Eh peu réducteurs

La formation de méthane est le degré le plus réducteur dans la séquence d'occurrence des réactions rédox où O₂, NO₃⁻, Mn⁴⁺, Fe³⁺ et SO₄²⁻ sont utilisés successivement pour oxyder la matière organique sédimentaire (Berner, 1981; Appelo et Postma, 2005). La présence de méthane est donc traditionnellement associée à des environnements très réducteurs présentant des valeurs de Eh très faibles, à priori peu compatibles avec le Eh relativement élevé mesuré au S₇. De plus, dans le

diagramme pe/pH du carbone tracé à l'aide de la mesure Eh de terrain, tous les piézomètres de l'aquifère captif se situent au dessus de la zone de prédominance du méthane, semblant indiquer que même pour le point le plus réducteur (S_1), la formation de méthane n'est pas possible. Cependant, Darling et Gooddy (2006) ont montré que la présence de CH_4 dans les aquifères n'est pas directement corrélée aux très faibles valeurs de Eh. Ainsi, des teneurs non négligeables de CH_4 associées à des $\delta^{13}C_{CMD}$ enrichis (-6‰ en moyenne) ont été mesurées pour des Eh compris entre 30 et 120 mV ; valeurs similaires aux Eh peu réducteurs mesurés au S_7 . De plus les auteurs ont montré que le pe calculé avec les concentrations du couple HCO_3^-/CH_4 est toujours très inférieur au pe calculé à partir des valeurs Eh mesurées sur le terrain, confirmant que la mesure de terrain ne peut pas être utilisée pour déterminer de manière fiable l'existence ou l'absence de l'une des espèces d'un couple rédox dans un diagramme pe/pH (Appelo et Postma, 2005).

Concomitance des processus réducteurs

Une séparation des différentes zones réductrices (Fe-réduction suivie de SO_4 -réduction puis méthanogénèse) est généralement observée (Champ et al., 1979; Edmunds et al., 1984; Achtnich et al., 1995). En particulier, le SO_4^{2-} est décrit comme un inhibiteur des réactions de méthanogénèse. En Camargue, les 2 piézomètres où de la méthanogénèse est suspectée (S_1 et S_7), présentent des teneurs en sulfates faibles mais non négligeables. De plus, au S_1 , le $\delta^{13}C_{CMD}$ appauvri (-16.64‰) indique que des processus de sulfato-réduction ont lieu. Dans ce contexte et compte tenu du principe d'exclusion des processus rédox évoqués ci-dessus, il semblerait que des processus de méthanogénèse ne puissent pas avoir lieu dans l'aquifère captif.

En pratique, le principe d'exclusion n'est pas toujours effectif (Jakobsen et Postma, 1999) et différentes zones réductrices peuvent se chevaucher. Ainsi, différents processus réducteurs, notamment sulfato-réduction et méthanogénèse peuvent se produire de manière concomitante (Thebrath *et al.*, 1993; Jakobsen et Postma, 1999), notamment lorsque le taux de sulfato-réduction est faible. L'existence de plusieurs processus simultanés pourrait être favorisée par la forte réactivité de la MO (Jakobsen et Postma, 1999). Cette concomitance de processus à l'échelle de l'aquifère peut également correspondre à des microenvironnements plus réducteurs qui se développent autour de la MO et permettent l'existence de teneurs supérieures en H_2 et la formation de CH_4 à une échelle locale (Hansen *et al.*, 2001; Darling et Gooddy, 2006; Jakobsen, 2007).

Dans l'aquifère de Camargue, les deux piézomètres qui présentent un enrichissement en ^{13}C (S_1 et S_7) présentent également les plus faibles teneurs en SO_4^{2-} . Au S_5 , malgré un environnement plus réducteur qu'au S_7 , aucun processus de méthanogénèse ne semble avoir lieu vraisemblablement en raison de teneurs en SO_4^{2-} bien supérieures à celles aux S_7 et S_1 (Fig. 89). Ce résultat confirme que (i) de faibles teneurs en SO_4^{2-} favorisent l'existence de la méthanogénèse (Darling et Gooddy, 2006) mais que (ii)

leur présence en faible quantité (<130 mg/l) ne provoque pas une inhibition totale des processus de méthanogénèse. La répartition des processus réducteurs semble ainsi en étroite relation avec les teneurs en SO_4^{2-} . Au S₇ où les teneurs en SO_4^{2-} sont les plus faibles, les processus de méthanogénèse dominant entraînant un net enrichissement du $\delta^{13}\text{C}$, alors qu'au S₁, la dégradation de la MO semble se faire majoritairement par sulfato-réduction ce qui provoque un enrichissement moins important.

Origine de la MO et rôle de l'aquitard

La source de carbone organique semble vraisemblablement provenir des parties tourbeuses de l'aquitard en contact avec les cailloutis. Chapelle et McMahon (1991) suggère une séparation des processus de fermentation et de sulfato-réduction. Du formate et de l'acétate seraient produits par fermentation dans l'aquitard riche en MO, puis diffuseraient vers l'aquifère où ils seraient consommés par sulfato-réduction. Ainsi l'aquitard et plus particulièrement l'interface avec l'aquifère constitue une zone d'activité microbienne intense ayant un rôle important sur la composition chimique et isotopique des eaux (Back, 1986; McMahon et Chapelle, 1991).

Variations temporelles des processus rédox

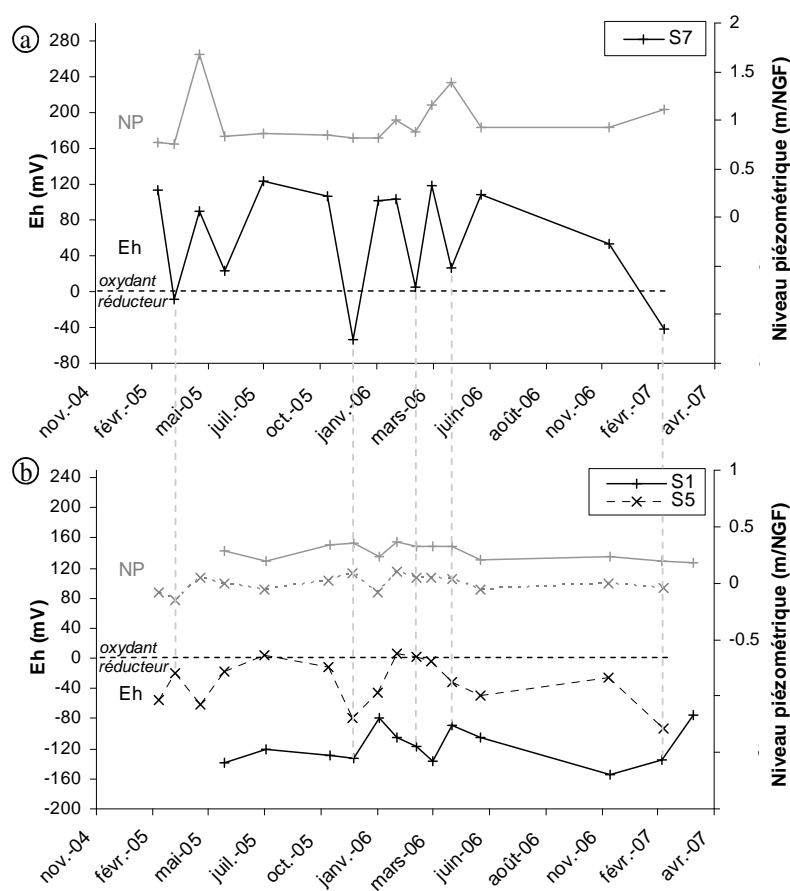


Fig. 90. Variation temporelle du Eh en relation avec la variation de niveau piézométrique aux piézomètres S₇ (a) S₁ et S₅ (b)

Le piézomètre S_7 présente des valeurs de Eh très variables (de -53 mV à +119 mV). Ces variations ne reflètent pas une évolution saisonnière (Fig. 90 a) mais peuvent témoigner de l'intermittence des processus de dégradation anaérobie de la matière organique (méthanogénèse et/ou sulfato-réduction) en ce point. Enfin, on constate qu'il n'y a pas de corrélation nette entre les variations de Eh des piézomètres S_1 , S_7 , et S_5 où l'influence de l'oxydation de la matière organique a été identifiée (Fig. 90 b). Ce résultat suggère que les processus d'oxydation de la matière organique doivent être considérés à une échelle locale. Les causes des variations du Eh dans les différents piézomètres ne sont pas encore clairement identifiées.

Synthèse

Les résultats obtenus dans l'aquifère captif de Camargue confirment donc que de fortes teneurs en HCO_3^- et un enrichissement en ^{13}C associé à de faibles teneurs en SO_4^{2-} constituent un indicateur plus fiable de la présence de méthane que la mesure de Eh seule (Grossman *et al.*, 1989; Darling et Gooddy, 2006). De plus, on observe que les processus de méthanogénèse ont lieu avant disparition totale des SO_4^{2-} indiquant un chevauchement des processus réducteurs. Ce phénomène pourrait s'expliquer par un substrat organique de forte réactivité en raison de son âge relativement jeune (<10 000 ans).

L'écart entre les $\delta^{13}\text{C}$ théorique et mesuré au S_1 et S_7 correspond donc à l'influence de la méthanogénèse. Pour ces deux piézomètres, on peut donc considérer que le CMD évolue en système ouvert sur du CO_2 dont la signature isotopique dépend de la proportion relative des processus de méthanogénèse et de sulfato-réduction. N'ayant aucune mesure de gaz, et compte tenu du nombre d'incertitudes quant au mode de formation du méthane et la valeur du fractionnement isotopique associé, il n'a pas été possible d'envisager une estimation de la proportion de méthanogénèse pour ces piézomètres.

Ces résultats soulignent donc le rôle prépondérant de la dégradation anaérobie de la matière organique sédimentaire sur la baisse des activités ^{14}C dans l'aquifère captif. En fonction du sens d'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ (enrichissement ou appauvrissement ; Fig. 91 Fig. 88), 2 voies d'oxydation de la matière organique sédimentaire peuvent être distinguées :

- (i) sulfato-réduction ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} \sim -26\text{‰}$) abaissant le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CMD}}$ de l'eau (S_5)
- (ii) méthanogénèse ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} > 0\text{‰}$) élevant le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CMD}}$ de l'eau (S_7)

Au S_1 , une situation intermédiaire entre ces 2 pôles doit être envisagée.

De tels processus entraînent une augmentation de la P_{CO_2} et expliquent ainsi les fortes P_{CO_2} observées pour ces 3 piézomètres (cf. I.3.3. Phénomènes de précipitation en Camargue p 138).

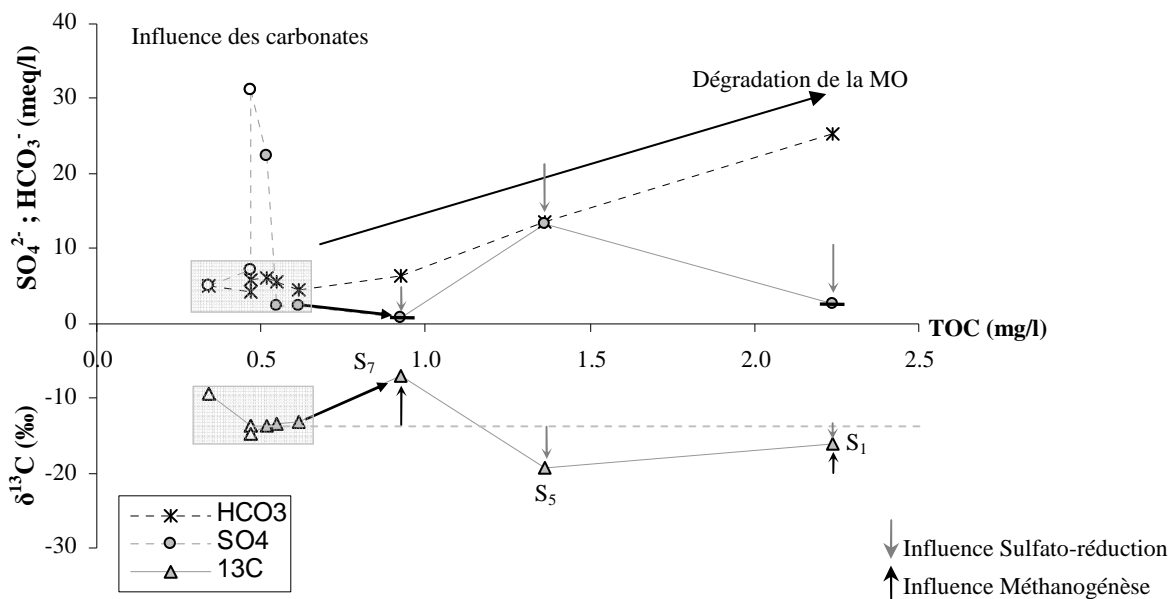


Fig. 91. Synthèse de l'influence de la dégradation de la MO sédimentaire

II.2.5. Estimation des temps moyens de séjour des eaux

Estimation du temps moyen de séjour de l'eau au S_2

L'étude détaillée des relations entre le TOC, le CMTD et les isotopes du carbone a montré que l'activité ^{14}C du piézomètre S_2 ne s'explique pas par la dégradation de la matière organique mais correspond à une évolution « simple » en système fermé vis-à-vis du CO_2 du sol. Les $^{14}a_0$ calculés précédemment par les modèles de correction de *Tamers*, *Ingerson et Pearson*, et *Fontes et Garnier* peuvent donc être utilisés pour estimer l'âge de l'eau en ce point. Ainsi, le a_0 corrigé de 59.3 ± 2.5 pcm correspond à un âge de 500 ± 350 ans BP. Compte tenu de la complexité du cycle du carbone dans les milieux deltaïques, ces âges restent incertains et constituent donc une limite inférieure. Des âges plus récents ne sont pas à exclure. De plus, compte tenu de la faible salinité de ce point (10%), cette estimation ne donne que peu d'information sur l'âge du pôle d'eau salée.

Information temporelle au S_1 , S_5 et S_7

Pour ces 3 piézomètres, l'étude détaillée de l'évolution du carbone dans l'aquifère a mis en évidence une évolution en système ouvert sur du CO_2 organique sédimentaire. Dans ce cas, la signature isotopique du CMTD ne dépend que de la valeur de ce CO_2 et des facteurs de fractionnement entre les différentes espèces du CMD. Par conséquent, quelque soit l'activité ^{14}C du CMTD avant réaction, celle-ci tend alors vers l'activité ^{14}C de la MO (Fig. 92) ; l'information temporelle portée par le ^{14}C est donc perdue.

⇒ Aucun modèle de correction ne peut donc être établi dans ce contexte. Par conséquent, on ne peut pas proposer d'estimation de l'âge de l'eau des piézomètres S₁, S₅ et S₇.

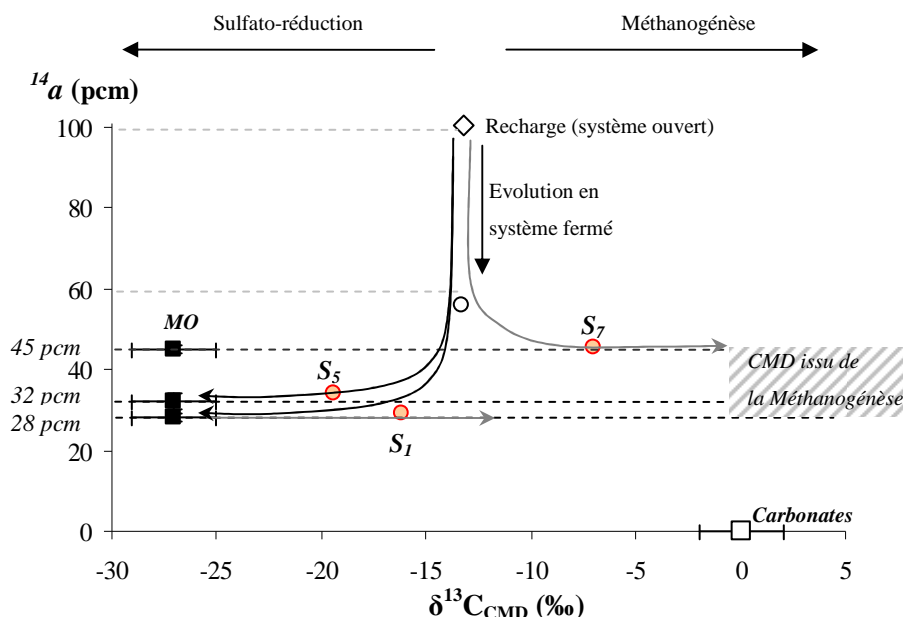


Fig. 92. Evolution de la signature isotopique du CMD dans l'aquifère de Camargue selon le type de processus de dégradation de la MO sédimentaire. Les évolutions tendent vers les activités ^{14}C de la MO.

Conclusion

Ces résultats soulignent l'importance des mesures simultanées en ^{14}C et ^{13}C pour déterminer avec précision les processus géochimiques affectant le CMTD dans les milieux deltaïques riches en MO et plus particulièrement dans les zones où des processus de méthanogénèse ont lieu et où les résultats de $\delta^{13}\text{C}$ seuls sont ambigus.

La richesse en MO des milieux deltaïques altère considérablement les valeurs de ^{14}C et rend difficile leur interprétation. Le calcul du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CMTD}}$ théorique a permis de mettre en évidence le type de système (ouvert/fermé, $\text{CO}_{2\text{-sol}}/\text{CO}_{2\text{-MO}}$) qui représente au mieux l'évolution du CMTD pour chacun des piézomètres. Ainsi, l'évolution du CMTD au niveau des piézomètres S₁, S₅ et S₇ a été reconnue comme une évolution en système ouvert sur le CO_2 produit par dégradation de la MO sédimentaire. Dans ce cas, la signature isotopique du CMD est influencée uniquement par la signature isotopique du CO_2 et les facteurs de fractionnement. Quelque soit l'activité ^{14}C du CMTD avant réaction, celle-ci tend alors vers l'activité ^{14}C de la MO ; l'information temporelle portée par le ^{14}C est donc perdue. Ce résultat a une conséquence majeure sur l'emploi du ^{14}C en tant qu'outil de datation. En effet, en admettant que l'utilisation d'un modèle géochimique puisse parfaitement corriger l'influence de la MO sur le CMD, l'activité initiale recalculée aurait été proche de l'activité de la MO et donc de celle

du CMD. On aurait ainsi conclu qu'il n'y avait pas eu de décroissance naturelle du ^{14}C et que les eaux étaient donc actuelles. En réalité, on ne peut donner aucune information temporelle compte tenu de la présence d'un pôle de CO_2 qui peut être considéré comme infini et qui impose sa valeur de ^{14}C . Le ^{14}C n'est donc pas le traceur adapté pour la datation des eaux de systèmes deltaïques où la MO joue un rôle prépondérant sur la minéralisation des eaux. Par contre son utilisation en association avec le ^{13}C et les marqueurs de la dégradation de la MO permet d'identifier précisément les processus géochimiques affectant le CMD.

Un point de l'aquifère captif a été identifié comme pouvant correspondre à la recharge du système (S_2) rendant compte d'une évolution de type système fermé vis-à-vis du CO_2 du sol. L'utilisation des modèles classiques a permis d'estimer un temps moyen de séjour de l'ordre d'une centaine d'années confirmant les résultats des analyses tritium.

Enfin, le point S_8 n'a pas pu faire l'objet de datation. Il serait cependant intéressant de déterminer si en ce point l'absence d'évolution temporelle de la salinité témoigne d'une salinité héritée.