

Origine et évolution du soufre au sein de l'aquifère des Sables infra-molassiques du Bassin aquitain

Laurent André*, Michel Franceschi, Pierre Pouchan, Olivier Atteia

Institut EGID, université Bordeaux-3, 1, allée Daguin, 33607 Pessac, France

Reçu le 1^{er} octobre 2001 ; accepté le 8 avril 2002

Présenté par Ghislain de Marsily

Abstract – Origin and evolution of sulphur in the Infra-Molassic Sands Aquifer from the Aquitaine Basin. New data on isotopic composition of sulphur and oxygen in dissolved sulphates are used to determine the origin of sulphate ions (SO_4^{2-}) in the water of the Infra-Molassic Sands Eocene aquifer. Two very distinct origins appear: one is the gypsum dissolution, from the molasse, and the second is the pyrite oxidation, present at the bottom of and within the aquifer. These isotopic analyses helped, in agreement with hydrogeology, to identify geochemical basins whose properties modify the chemical water composition. They also highlight the existence of bioreduction areas. *To cite this article: L. André et al., C. R. Geoscience 334 (2002) 749–756.*

© 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

Aquitaine Basin / aquifer / isotopes / sulphur / gypsum / pyrite / France

Résumé – De nouvelles données de composition isotopique du soufre et de l'oxygène des sulfates dissous sont utilisées pour déterminer l'origine des ions sulfate (SO_4^{2-}) dans les eaux de l'aquifère éocène des Sables infra-molassiques. Deux origines bien distinctes sont nettement mises en évidence : une première est la dissolution du gypse, présent au toit de l'aquifère, et la seconde l'oxydation de la pyrite, décrite au mur et au sein de l'unité. Les analyses isotopiques permettent d'identifier, en liaison avec l'hydrogéologie, différents sous-bassins géochimiques, dont les propriétés induisent des modifications de composition chimique. Elles mettent aussi en évidence les zones de bioréduction. *Pour citer cet article : L. André et al., C. R. Geoscience 334 (2002) 749–756.*

© 2002 Académie des sciences / Éditions scientifiques et médicales Elsevier SAS

Bassin aquitain / aquifère / isotopes / soufre / gypse / pyrite / France

Abridged version

1. Introduction

In the Aquitaine Basin, groundwater constitutes most of the water resources. The Infra-Molassic Sands Aquifer is used by several economical sectors, like drinking water, irrigation, thermal and hydrothermal and gas storage in the aquifer.

Different studies, especially in hydrogeology and geology, have been done to improve the aquifer management [6, 12, 18]. This work is an approach of the geochemistry aquifer behaviour and of its consistency with the geologic and hydrogeological data. Here, we focus on the sulphate

concentration in the groundwater, which shows an important variability, with an augmentation in the flux direction. In particular, we will use ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) and ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) ratios of dissolved sulphate to determine the origin sulphur in solution.

2. Geographical and geological situation

The studied area is located in the southern part of the Aquitaine basin in southwestern France. It is limited to the south by the outcrops near Pau, to the north by the Barbotan area, where the aquifer reaches the ground surface, and to the west partly by the Audignon anticline.

* Correspondance et tirés à part.
Adresse e-mail : andre@egid.u-bordeaux.fr (L. André).

This Eocene aquifer, composed by sandy Tertiary sediments, presents a high permeability and a thickness of several tenths of metres to a hundred metres. It is covered by molassic sediments, which form an aquiclude with low permeability and a thickness up to some hundred metres.

3. Results and interpretations

Isotope measures have been done on two samples of gypsum (Table 1) from molasse of the aquifer top. The obtained values ($\delta^{34}\text{S} = +12.72\text{‰}$ CDT and $\delta^{18}\text{O} = +14.87\text{‰}$ SMOW) are coherent with sulphate from evaporites, according to numerous authors [7, 8].

The $\delta^{34}\text{S}$ from dissolved sulphates allows proposing four zones (Fig. 1):

- near the Pyrenees, in the outcrop zone, the measured values are close to those of dissolved sulphates in precipitation [14];
- in zone B, from the Montagne Noire to the centre of the basin, values are close to those measured in gypsum from molasse; we will note some values slightly more important on some points (7 to 9), located in the southern part of the basin;
- in zone C, having a SW–NE direction, $\delta^{34}\text{S}$ values are negative, with a diminution from the south to the north, whereas $\delta^{18}\text{O}$ variations follow the same evolution;
- in zone D, at the limit of the aquifer, we can observe a strong enrichment in $\delta^{34}\text{S}$ (more than $+30\text{‰}$ CDT).

4. Origin of dissolved sulphates

These variations give some clues on the origin of dissolved sulphates.

Values at the outcrops confirm that a part of sulphur composition comes from precipitation and that some mixes occur with unconfined aquifer.

To the North and to the East, sulphates seem to come from gypsum dissolution. The water age and the replacement rate of the aquifer confirm the absence of soluble mineral in the matrix. So, the isotope signature suggests the need to take into consideration exchanges with aquitards. Gypsum has been described by many authors at the aquifer top [2, 4]. A progressive and continuous transfer of mineralised solution from the molasse to the aquifer could be the origin of the variations of sulphate concentration. The vertical transfers, by leakage and/or diffusion processes, are consistent with hydrogeological data: the topographic layer is behind the piezometric layer, inducing transport of matter from the bottom aquitard to the aquifer.

To the west, $\delta^{34}\text{S}$ values are negative and here, we can suppose that dissolved sulphates come from reduced

sulphur compounds, like pyrite. The existence of this sector seems to be connected with a sub-basin, submitted during Eocene to particular sedimentation conditions, and containing organic matter, observed in different wells.

In the last zone, the high values of $\delta^{34}\text{S}$ seem to be the consequence of local bioreduction processes. Moreover, these values are in agreement with H_2S contents higher than those measured in other groundwaters and lower redox potentials.

5. Modelling

All groundwaters have the same origin, but the chemical composition acquisition seems to be different, depending on the considered sector. For each sampled water, we have described the possible origin of sulphate in solution. A model have been established, based on $\delta^{34}\text{S}$ values, in which we show that sulphur in solution could come from three origins, which are meteoric waters, gypsum dissolution and reduced sulphur compounds. This model allows quantifying the proportion of each process.

It leans on the $\delta^{34}\text{S}$ balance equation, which gives the relative importance of the three processes. It has been validated by the $\delta^{18}\text{O}$ values.

In this step, we confirm that sulphur composition of some waters originate only from gypsum dissolution. For others waters, some sulphur seems to come from reduced sulphur compounds according to two processes: oxidation with water oxygen and/or dissolved oxygen. It seems, according to modelling results, that a proportion of 50% of each process conducts to a satisfying consistency between computed and measured values.

This model is consistent with mineralogical and geologic data and also with hydrogeological data.

In conclusion, isotope tracing of different species of sulphur permits to propose new hypotheses about the behaviour and the flux of the Infra-Molassic Sands Aquifer. Four geochemical basins have been identified, each of them showing a different process affecting sulphate.

The North and the East of the Basin present relatively high sulphate concentrations; the stability of $\delta^{34}\text{S}$ values, in this zone, confirms a gypsum origin. This hypothesis highlights the leakage process that may happen between aquitard and aquifer.

To the west, negative $\delta^{34}\text{S}$ values seem to indicate the existence of a sub-basin, isolated from the precedent. The sulphate concentration variation seems to be linked to pyrite or other sulphur compounds oxidation.

We can finally note that bioreduction processes affect the sulphate composition of waters.

1. Introduction

En Aquitaine occidentale, les eaux souterraines représentent une ressource en eau importante. Ceci

est particulièrement le cas pour l'aquifère éocène dit des «Sables infra-molassiques», utilisé à la fois pour l'eau potable, l'irrigation, la géothermie et le stockage de gaz en nappe. Actuellement, en vue d'une

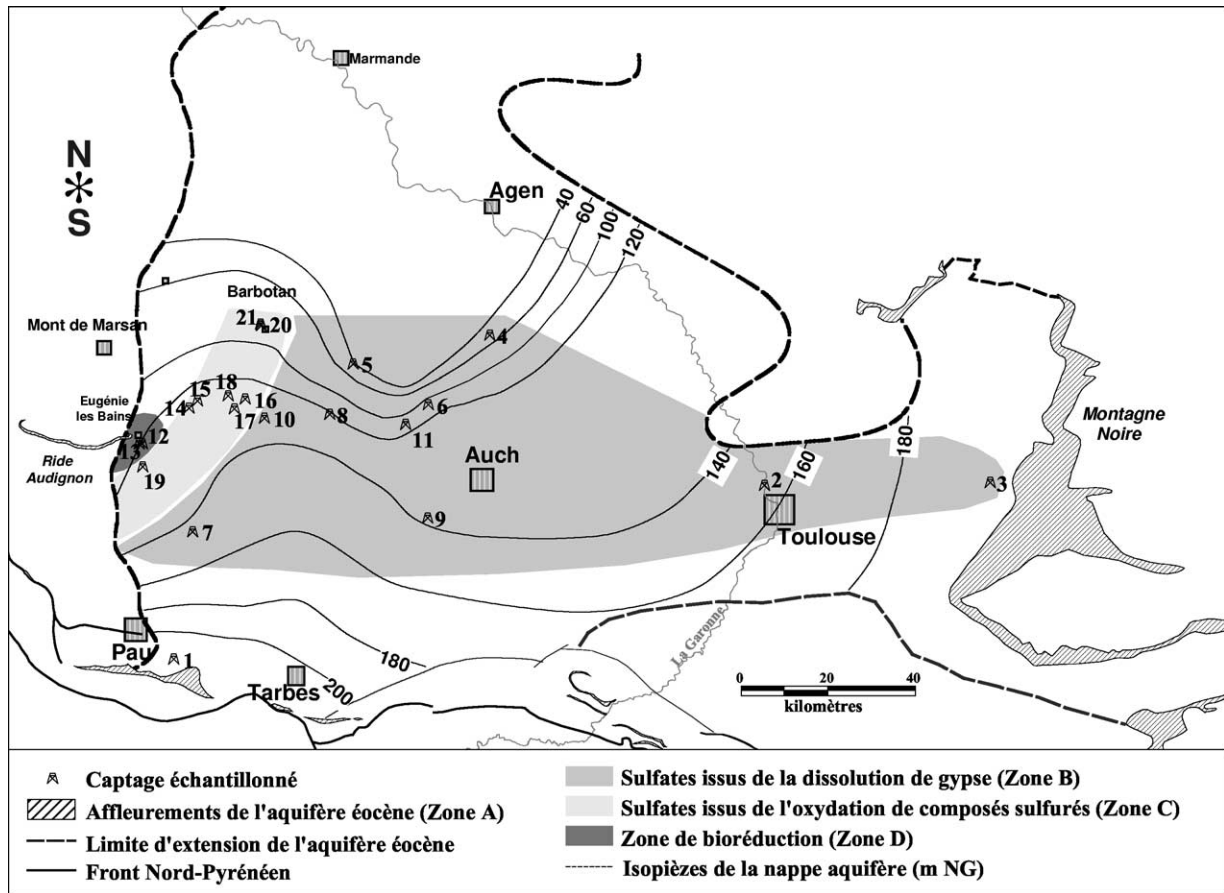


Figure 1. Représentation géographique des résultats isotopiques obtenus sur le soufre 34.

Figure 1. Geographic representation of isotopic results on sulphur-34.

gestion plus rigoureuse, de nombreuses études, tant géologiques qu’hydrogéologiques, sont menées sur ces aquifères [6, 12, 18].

Ce travail rend compte d’une approche géochimique du fonctionnement de la nappe aquifère et de la mise en concordance de ces investigations avec les données géologiques et hydrogéologiques. Les variations spatiales de nombreuses espèces ont été étudiées ; il s’avère que les concentrations en ions sulfate montrent, au sein de la nappe des Sables infra-molassiques d’Aquitaine, une grande variabilité, avec des valeurs comprises entre 10 et 75 mg L⁻¹ au sud de la zone et entre 50 et 650 mg L⁻¹ au nord. L’augmentation suit les sens d’écoulement.

On se propose de montrer ici que les rapports d’abondance entre les isotopes du soufre (³⁴S/³²S) couplés à ceux de l’oxygène (¹⁸O/¹⁶O) des sulfates en solution permettent d’attribuer l’origine du soufre à :
 – des phénomènes de drainance descendante, à partir de l’éponte supérieure molassique et capacitive, pour une partie de l’aquifère ;

– une oxydation chimique de la pyrite, au sein de l’aquifère transmissif, pour une autre partie.

À ces phénomènes se superpose une bioréduction des sulfates dissous, plus ou moins intense selon les secteurs de la nappe considérés.

2. Site d’étude et méthodologie

2.1. Situation géographique et géologique

La nappe étudiée, située dans le Sud-Ouest de la France, est limitée, au sud, par les affleurements des Sables de Baliros, près de Pau, au nord, par la structure de Barbotan, où l’aquifère recoupe la surface, à l’est, par la Montagne noire et, à l’ouest, par la ride d’Audignon (Fig. 1).

L’aquifère des Sables infra-molassiques est surmonté d’une éponte molassique (s.l.) tertiaire qui forme un aquiclude à faible perméabilité et d’épaisseur parfois supérieure à plusieurs centaines de mètres. Les sables éocènes, d’une épaisseur de quelques dizaines à parfois une centaine de mètres, présentent

Tableau 1. Composition isotopique en soufre 34 et oxygène 18 dans les sulfates dissous et dans l'hydrogène sulfuré et apports en sulfates des différentes sources, calculées selon le modèle.**Table 1.** Sulphur-34 and oxygen-18 isotopic composition in dissolved sulphates and in sulphur hydrogen and sulphate contribution of each source, computed according to the model.

N°	Forages	[SO ₄ ²⁻] (mg L ⁻¹)	[H ₂ S] (mg L ⁻¹)	δ ³⁴ S _{SO₄} (‰ CDT)	δ ¹⁸ O _{SO₄} (‰ SMOW)	δ ³⁴ S _{H₂S} (‰ CDT)	SO ₄ précipitation (mg L ⁻¹)	SO ₄ gypse (mg L ⁻¹)	SO ₄ pyrite (mg L ⁻¹)
1	Bordes 3	14,43	<LD	4,87	5,13		14,43	0,00	0,00
2	Blagnac	131,00	0,10	13,23	15,23	7,86	2,00	129,00	0,00
3	Lalbarède	58,38	0,02	13,06	17,23	10,78	2,00	56,38	0,00
4	Lectoure	651,80	<LD	12,23	16,13		2,00	649,80	0,00
5	Gondrin	27,67	<LD	11,56	15,40		2,00	25,67	0,00
6	Castéra-Verduzan	79,20	<LD	10,32	15,15		2,00	73,94	3,26
7	Garlin	4,12	0,13	20,40	12,85	-28,05	2,00	2,12	0,00
8	Dému	7,75	0,32	18,93	12,84	-16,33	2,00	5,75	0,00
9	Lamazère	25,90	<LD	17,50	14,93		2,00	23,90	0,00
10	Nogaro 2	10,01	0,45	8,76	12,61	-20,17	2,00	7,48	0,53
11	Pléhaut	51,98	<LD	9,76	15,28		2,00	47,07	2,91
12	EF1	4,40	<LD	35,80	14,30		2,00	2,40	0,00
13	ELB2	11,07	0,90	33,18	14,14	-10,55	2,00	9,07	0,00
14	LUG 47	19,61	0,08	-3,77	8,33				
15	LUG 57	20,47	0,08	-3,21	9,19	-15,48	2,00	9,24	9,23
16	IZA 2	18,66	<LD	-0,40	9,49				
17	IZA 4	19,67	<LD	-1,98	10,69				
18	IZA 5	14,68	0,49	-1,63	9,11	-24,05	2,00	6,91	5,77
19	Geaune 2	16,05	<LD	-3,20	8,30		2,00	6,91	7,14
20	Lotus 2	53,47	0,03	-15,80	3,95	-32,25	2,00	5,49	45,98
21	B 102	40,01	0,08	-20,12	4,41	4,28	2,00	0,00	38,01
	Gypse (Pléhaut)			11,87	15,87				
	Gypse (Beaucaire)			13,57	13,87				

<LD : valeur nulle ou inférieure à la limite de détection.

une forte perméabilité ; leur profondeur varie en fonction des topographies souterraines.

L'eau de la nappe des Sables infra-molassiques s'écoule, d'une part, des affleurements au sud de Pau vers la structure d'Audignon (le long d'un axe SE–NW) et, d'autre part, selon un axe parallèle à la Garonne, vers le système nord-aquitain (Fig. 1).

2.2. Méthodes

Les prélèvements d'échantillons d'eau sur 21 forages ont été effectués au cours d'une campagne qui a eu lieu de mars à avril 2000. Les concentrations en éléments majeurs ont été déterminées par chromatographie ionique. Les paramètres sensibles, tels que la température, la conductivité, le pH, E_h , l'alcalinité, la concentration des formes réduites du soufre en solution ont été mesurés sur le terrain [1].

La composition isotopique en sulfate dissous est obtenue sur précipité de BaSO₄, après filtration à 0,45 µm et précipitation en milieu acide. Pour les eaux sulfurées, un prélèvement sur acétate de zinc a été réalisé. Des cristaux de gypse, provenant de déblais de deux forages, au toit de l'aquifère, ont été également analysés.

Les analyses isotopiques ont été réalisées au laboratoire des isotopes de l'environnement (université de Waterloo au Canada). Les résultats sont présentés dans le Tableau 1, selon la notation classique : δ¹⁸O_{SO₄} (‰ SMOW) pour l'oxygène et δ³⁴S (‰ CDT) pour le soufre.

3. Résultats et interprétation

3.1. Variations régionales de δ³⁴S

La valeur moyenne de δ³⁴S mesurée sur deux échantillons (Tableau 1), dans le gypse issu de l'éponte au toit de l'aquifère, est de 12,72‰ CDT. Cette valeur est en accord avec celles citées par plusieurs auteurs pour les évaporites de sulfate [7, 8]. La valeur moyenne de δ¹⁸O_{SO₄}, sur ces deux mêmes échantillons, est de 14,87‰ SMOW.

Les valeurs de δ³⁴S déterminées dans les sulfates des eaux nous permettent de proposer quatre zones (Fig. 1) :

– une **zone A**, située en bordure des Pyrénées, dans la zone d'affleurement de l'aquifère (point n° 1), la valeur de δ³⁴S est proche des valeurs rencontrées pour les sulfates dissous dans les précipitations (+3,2‰ <

$\delta^{34}\text{S} < +8,2\text{‰}$ CDT [14]); la valeur de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ est légèrement inférieure aux valeurs admises dans les précipitations ($+9\text{‰} < \delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4} < +13,34\text{‰}$ SMOW [20]) et est probablement due à des mélanges entre la nappe captive et la nappe alluviale située à proximité [15];

– une **zone B**, qui s'étend des affleurements de la Montagne noire, à l'est, jusqu'au centre du bassin; les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ et $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ sont proches des valeurs mesurées dans les cristaux de gypse présents dans la molasse; aux points n^{os} 7 à 9, on note des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ sensiblement plus élevées (comprises entre 17,5 et 20,4‰ CDT); ces points sont situés dans une partie plus méridionale du bassin et pourraient s'expliquer par une légère bioréduction;

– une **zone C**, de forme allongée et de direction SW–NE; $\delta^{34}\text{S}$ présente ici des valeurs négatives à très négatives (de $-0,4$ à $-20,1\text{‰}$ CDT), avec un appauvrissement du sud vers le nord; les valeurs de $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ suivent la même variation, avec un appauvrissement le long du même axe; ces valeurs traduisent une origine très différente des sulfates dissous par rapport à la zone B, qui serait le siège d'une oxydation de composés sulfurés;

– une **zone D** (à l'ouest), le long de la « terminaison » de l'aquifère, où l'on observe des enrichissements importants en soufre 34 ($\delta^{34}\text{S} > 33\text{‰}$ CDT); cet enrichissement pourrait s'expliquer par un phénomène de bioréduction, qui affecterait alors les eaux de la partie occidentale du bassin.

3.2. Origine des sulfates dissous

Les teneurs en isotopes ($\delta^{34}\text{S}$ et $\delta^{18}\text{O}$) issus des sulfates dissous mettent en évidence l'existence de quatre sous-bassins géochimiques distincts.

À proximité des affleurements, les eaux sont marquées par du tritium (11 UT en 1992 [3]); les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ sont comparables aux moyennes mesurées dans les précipitations et sont cohérentes avec celles mesurées dans la partie ouest de l'Aquitaine [5].

À l'est et au nord, les sulfates dissous semblent provenir de la dissolution du gypse; les données des isotopes de l'environnement (^{18}O , ^2H , ^{13}C , ^{14}C) disponibles sur la zone d'étude montrent bien une origine météorique des eaux et des temps de résidence calculés qui ne dépassent pas 30 000 ans [3].

Dans ces conditions, on peut admettre que le taux de renouvellement de l'aquifère est important. Les minéraux solubles de l'aquifère (type gypse ou anhydrite), susceptibles d'apporter des sulfates en solution, ont été dissous et balayés. Les analyses minéralogiques réalisées sur des phases solides de l'aquifère confirment que l'ensemble des sédiments de la partie transmissive de l'aquifère a largement été lessivé depuis son dépôt. Cependant, une abondance de gypse a

été décrite au toit de l'aquifère par plusieurs auteurs [2, 4]: un relargage progressif et continu de solutions minéralisées issues de la drainance des épontes argileuses ou argilo-sableuses, à caractère très capacitif, pourrait être à l'origine des teneurs en sulfate. Ce phénomène de drainance est confirmé par les données hydrogéologiques: la surface topographique étant située au-dessus de la surface piézométrique de la nappe, des transferts verticaux, de la surface vers l'aquifère, sont susceptibles de survenir et d'apporter de la matière dans la nappe.

Certaines valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ sont légèrement supérieures aux valeurs moyennes mesurées dans le gypse (points 7 à 9). Des phénomènes locaux de bioréduction semblent en être à l'origine. Le coefficient de fractionnement α entre les sulfates et les sulfures a été déterminé pour les forages 7 et 8 (pour le point 9, le taux de sulfures s'est avéré trop faible pour être quantifié). Les valeurs de α pour les points 7 et 8 sont respectivement 1,044 et 1,032, coefficients très proches de 1,040, valeur communément admise dans le cas d'une réduction par les bactéries *Desulfovibrio desulfuricans* [11].

À l'ouest, comme dans le secteur précédent, les eaux ont la même origine météorique. Cependant, les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ mesurées semblent indiquer que le sulfate en solution pourrait provenir de l'oxydation de composés soufrés réduits (tels que la pyrite) [11]. Cette zone est à corréler à l'existence probable d'un sous-bassin naturel, marqué par des conditions de dépôt de sédiments à dynamique d'évolution particulière (lagunes, zones palustres, etc.), en présence de matière organique. Ce processus est conforté par les descriptions de coupes géologiques de forage, sur lesquelles on peut noter la présence abondante de sulfure de fer, au mur et au sein de l'aquifère, ce qui n'est pas le cas dans les zones A et B.

En bordure de ce « sous-bassin naturel », les eaux des forages n^{os} 12 et 13 (région d'Eugénie-les-Bains), qui présentent de fortes teneurs en soufre 34 pour les sulfates dissous, semblent indiquer d'importants processus locaux de bioréduction [13, 16]. Le coefficient de fractionnement $\alpha = 1,040$ confirme ce phénomène. Il est à noter que ces valeurs, singulières par rapport aux valeurs mesurées dans les autres eaux, sont à mettre en parallèle avec des concentrations fortes en soufre réduit ($[\Sigma\text{H}_2\text{S}] = 0,8 \text{ mg L}^{-1}$) et des potentiels d'oxydo-réduction faibles.

3.3. Modèle de mélange

L'ensemble des eaux étudiées possède des origines similaires, mais l'acquisition de leur composition chimique semble se faire selon différents processus, en fonction du secteur de la nappe envisagé. D'après

les valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ mesurées, la minéralisation en sulfate provient majoritairement de trois origines :

- minéralisation originelle issue des eaux de recharge, météoriques ;
- minéralisation issue du drainage de la molasse contenant du gypse ;
- minéralisation par oxydation de composés sulfurés intra-aquifère.

Nous avons élaboré un modèle visant à montrer que les valeurs en $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates dissous pouvaient être calculées à partir d'une superposition de ces trois processus. Ce modèle permet ainsi de quantifier leur importance relative en un point donné.

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

$$n_{\text{SO}_4 \text{ eau}} = n_{\text{SO}_4 \text{ précipitation}} + n_{\text{SO}_4 \text{ dissolution du gypse}} + n_{\text{SO}_4 \text{ oxydation de la pyrite}} \quad (1)$$

avec $n_{\text{SO}_4 \text{ eau}}$ le nombre de moles de sulfate dans l'eau, $n_{\text{SO}_4 \text{ précipitation}}$, le nombre de moles de sulfate apporté par les eaux météoriques – en raison de l'âge des eaux, la valeur moyenne de 2 mgL^{-1} a été retenue, concentration moyenne des pluies avant l'ère industrielle [17] –, $n_{\text{SO}_4 \text{ dissolution du gypse}}$ le nombre de moles de sulfate issu de la dissolution du gypse, $n_{\text{SO}_4 \text{ oxydation de la pyrite}}$ le nombre de moles de sulfate issu de l'oxydation de la pyrite.

La signature isotopique $\delta^{34}\text{S}$ des sulfates dissous doit refléter ces trois origines, ce qui se traduit (en considérant comme nuls les fractionnements isotopiques lors de la mise en solution) par :

$$\delta^{34}\text{S}_{\text{SO}_4 \text{ dissous}} = X \delta^{34}\text{S}_{\text{précipitations}} + Y \delta^{34}\text{S}_{\text{dissolution du gypse}} + Z \delta^{34}\text{S}_{\text{oxydation de la pyrite}} \quad (2)$$

avec $X + Y + Z = 1$.

X est la proportion de sulfate issu des eaux de recharge ($X = n_{\text{SO}_4 \text{ précipitation}}/n_{\text{SO}_4 \text{ eau}}$), Y la proportion de sulfate issu de la dissolution de gypse, Z la proportion de sulfate issu de l'oxydation de la pyrite, $\delta^{34}\text{S}_{\text{précipitation}}$ la teneur moyenne isotopique des sulfates dissous dans les précipitations. La valeur de $+5\text{‰}$ CDT a été retenue, car elle correspond à la valeur mesurée au point n° 1 (près des affleurements) et est en accord avec la littérature [14]. $\delta^{34}\text{S}_{\text{gypse}}$ est la valeur mesurée sur les échantillons de gypse analysés ($+12,72\text{‰}$ CDT). $\delta^{34}\text{S}_{\text{pyrite}}$ n'a pas pu être mesuré et une valeur moyenne, issue de la littérature, a été retenue (-20‰ CDT) [9, 11].

À partir des Éqs. (1) et (2), les proportions relatives des trois origines possibles de soufre en solution ont pu être établies (Tableau 1).

Ces résultats montrent que les origines du soufre varient très nettement : au forage de Blagnac (n° 2), 100 % des sulfates en solution proviendraient du

gypse, alors que 100 % des sulfates dissous du forage B102 de Barbotan (n° 21) seraient issus de composés sulfurés. Pour le forage de Bordes (n° 1), situé à proximité immédiate des affleurements, nous considérerons que la totalité des ions sulfate proviennent des précipitations, bien que des mélanges d'eaux avec l'aquifère alluvial interviennent [15].

Pour valider les proportions relatives de chaque processus, nous avons utilisé les teneurs en $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4}$ des sulfates dissous. Le même type d'équation de bilan peut être proposé (Éq. (3)) :

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4 \text{ dissous}} = X \delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4 \text{ précipitations}} + Y \delta^{18}\text{O}_{\text{dissolution du gypse}} + Z \delta^{18}\text{O}_{\text{oxydation de la pyrite}} \quad (3)$$

où X , Y et Z représentent les proportions calculées à partir de $\delta^{34}\text{S}$ (Éq. (2)), $\delta^{18}\text{O}_{\text{SO}_4 \text{ précipitations}}$ est la teneur en oxygène 18 des sulfates dissous dans les précipitations ($+12,72\text{‰}$ SMOW) [20], $\delta^{18}\text{O}_{\text{gypse}}$ est la valeur mesurée sur les sulfates des échantillons de gypse analysés ($+15,8\text{‰}$ SMOW).

Les sulfates issus de l'oxydation de la pyrite proviennent de deux types de réactions : oxydation par l'oxygène de l'eau et/ou par de l'oxygène dissous [21].

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{oxydation de la pyrite}} = \beta (\delta^{18}\text{O}_{\text{eau}} + \varepsilon_{\text{eau}}) + (1 - \beta) (\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2} + \varepsilon_{\text{O}_2}) \quad (4)$$

où $\delta^{18}\text{O}_{\text{oxydation de la pyrite}}$ est la composition en oxygène 18 du sulfate produit par oxydation de la pyrite, β la fraction de sulfate provenant de l'oxydation de la pyrite par l'eau (étant donné que nous ne disposons pas de référence quant au processus principal, une proportion de 50 % de chacun des deux processus sera retenue), 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 $\varepsilon_{\text{O}_2} = -11,2\text{‰}$) [19] et $\delta^{18}\text{O}_{\text{O}_2}$ est la composition atmosphérique en oxygène 18 ($+23,5\text{‰}$ SMOW) [10].

La comparaison entre les valeurs de $\delta^{18}\text{O}$ mesuré sur les sulfates dissous et de $\delta^{18}\text{O}$ calculé à l'aide des Éqs. (3) et (4) est présentée sur la Fig. 2.

Le modèle, correspondant à un mélange d'espèces du soufre issues de différents processus, semble à même de décrire les différences observées dans la composition isotopique du sulfate dissous dans l'ensemble des eaux de la nappe. Il permet de confirmer l'origine commune des eaux et l'évolution de leur composition chimique, en utilisant deux sources de minéralisation :

- l'éponte, constituée de molasse sablo-argileuse, qui libère graduellement des sulfates, issus de la dissolution du gypse, dans l'aquifère ;

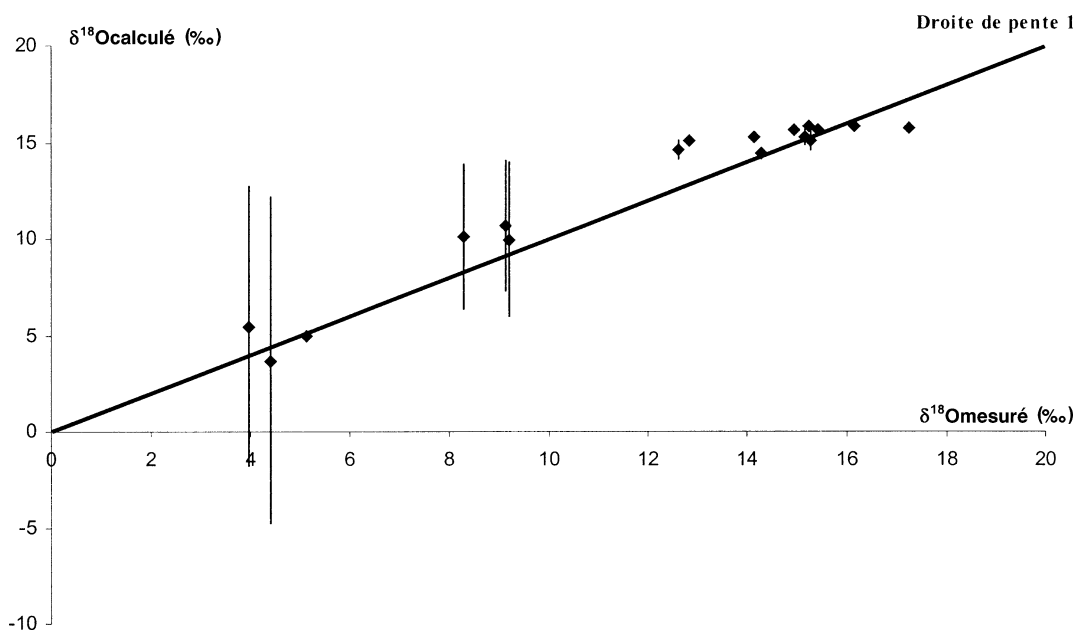


Figure 2. Comparaison entre $\delta^{18}\text{O}$ mesuré sur les sulfates dissous et $\delta^{18}\text{O}$ calculé à partir des $\delta^{34}\text{S}$. Les points sont obtenus avec $\beta = 0,5$. Les barres d'erreur correspondent à des variations de β entre 0 et 1.

Figure 2. Comparison between $\delta^{18}\text{O}$ measured on dissolved sulphates and $\delta^{18}\text{O}$ computed from $\delta^{34}\text{S}$ values. Points are obtained with $\beta = 0.5$. The error bars show a 0 to 1 β interval.

– l'aquifère, sableux, dans lequel se produit l'oxydation chimique des composés sulfurés, quand ils existent.

Ce modèle géochimique proposé est cohérent avec les données géologiques et minéralogiques, mais aussi avec les données hydrogéologiques.

4. Conclusion

Le marquage isotopique des différentes espèces du soufre nous a permis de présenter de nouvelles hypothèses de comportement et d'écoulement de la nappe des Sables infra-molassiques. Ainsi, quatre principaux sous-bassins géochimiques peuvent être définis. Pour chacun d'entre eux, un processus géochimique différent semble affecter le sulfate.

La partie orientale et méridionale du bassin présente des concentrations en sulfate relativement éle-

vées. La constance des teneurs isotopiques en soufre 34 sur l'ensemble de la zone conforte l'hypothèse selon laquelle les sulfates proviennent bien de la dissolution de gypse contenu dans l'éponte supérieure. Cette hypothèse permet de mettre en évidence les phénomènes de drainance qui sont susceptibles de se produire de l'éponte vers l'aquifère.

À l'ouest de cette zone, un sous-bassin, présentant des valeurs de $\delta^{34}\text{S}$ négatives, semble relativement isolé du précédent. L'augmentation de la concentration en sulfate semble liée à la mise en solution de composés sulfurés, présents au sein et au mur de l'aquifère, dans cette zone.

Enfin, dans une dernière zone, relativement restreinte, des phénomènes de bioréduction semblent affecter les sulfates. Les valeurs isotopiques trouvées, corrélées à des concentrations élevées en espèces réduites du soufre, mettent en évidence le caractère particulier de cette zone.

Remerciements. Cette étude a pu être réalisée grâce au concours de TotalFinaElf Stockage Gaz France.

Références

[1] Back W., Preliminary results of a study of calcium carbonate saturation of ground water in Central Florida, in: International Association of Scientific Hydrology, VIII^e Année, n° 3, 1963, pp. 43–51.
[2] Bea F., M. Kieken, Les évaporites dans les formations tertiaires de l'Aquitaine méridionale, Bull. Centre Rech. Elf-Aquitaine Pau 5 (2) (1971) 399–404.

[3] Blavoux B., M. Dray, A. Fehri, P. Olive, J.-P. Hauquin, G. Pellissier, P. Pouchan, Palaeoclimatic and hydrodynamic approach to the Aquitaine Basin deep aquifer (France) by means of environmental isotopes and noble gases, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1993, pp. 293–305.
[4] BRGM, Elf-RE, Esso-REP, SNPA, Atlas géologique du Bassin aquitain, 1974.
[5] BRGM, Ressources thermominérales du Bas-Adour, 1998, rapport R 40047.

- [6] Cavelier C., G. Fries, J.-L. Lagarigue, J.-P. Capdeville, Sédimentation progradante au Cénozoïque inférieur en Aquitaine méridionale : un modèle, *Géologie de la France* 4 (1997) 69–79.
- [7] Claypool G., W. Holser, I. Kaplan, H. Sakai, I. Zak, The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretation, *Chem. Geol.* 28 (1980) 199–260.
- [8] Fritz P., A. Lapcevic, M. Miles, S.K. Frape, D.E. Lawson, K.J. O'Shea, Stable isotopes in sulphate minerals from the Salina formation in southwestern Ontario, *Can. J. Earth Sci.* 25 (1988) 195–205.
- [9] Holser W., I. Kaplan, Isotope geochemistry of sedimentary sulfates, *Chem. Geol.* 1 (1966) 93–135.
- [10] Kroopnick P.M., H. Craig, Atmospheric oxygen: isotopic composition and solubility fractionation, *Science* 175 (1972) 54–55.
- [11] Krouse H., Sulphur isotopes in our environment, in: P. Fritz, J.-C. Fontes (Eds.), *Handbook of Environmental Isotopes. Geochemistry*, 1980, pp. 435–471.
- [12] Labat N., Rôle de particularités sédimentaires et structurales sur le comportement de l'aquifère des sables sous-molassiques soumis aux fluctuations induites par des stockages souterrains de gaz. Application à l'étude de leur influence sur l'hydrodynamisme des émergences locales, thèse, université Bordeaux-3, 1998, 224 p.
- [13] Mizutani Y., T. Rafter, Oxygen isotopic composition of sulphates. Part 4. Bacterial fractionation of oxygen isotopes in the reduction of sulphate and in oxydation of sulphur, *N. Z. J. Sci.* 12 (1969) 60–68.
- [14] Pearson F., C. Rightmire, Sulphur and oxygen isotopes in aqueous sulphur compounds, in: P. Fritz, J.-C. Fontes (Eds.), *Handbook of Environmental Isotopes. Geochemistry*, 1980, pp. 227–258.
- [15] Pélissier-Hermitte G., M. Franceschi, J. Chéron, A. Dupuy, Contamination azotée d'une nappe captive après drainance d'une nappe libre. Mécanismes et évolution, in: *ESRA 2000, Colloque international*, Poitiers, 13–15 septembre 2000, pp. S211–S214.
- [16] Rafter T., Y. Mizutani, 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.* 10 (1967) 816–840.
- [17] Schoeller H., *Géochimie des eaux souterraines*, 1956, pp. 330–350.
- [18] Serrano O., F. Guillocheau, E. Leroy, Évolution du bassin compressif Nord-Pyrénéen au Paléogène (bassin de l'Adour); contraintes stratigraphiques, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIA* 332 (1) (2001) 37–44.
- [19] Taylor B.E., M.C. Wheeler, D.K. Nordstrom, Isotope composition of sulphate in acid mine drainage as measure of bacterial oxidation, *Nature* 308 (5) (1984) 538–541.
- [20] Trembaczowski A., S. Halas, Oxygen and sulfur isotope ratios in sulphate from atmospheric precipitations, in: *Proc. Int. Symp. 'Isotope Hydrology in water resources development'*, IAEA, Vienna, 1984, pp. 819–820.
- [21] Van Everdingen R.O., Isotope composition of sulphate by bacterial and abiological oxidation, *Nature* 315 (30) (1985) 395–396.