

## Géochimie

Contexte hydrogéologique	Echelle d'espace			Échelle de temps		Niveau informations nécessaires	Coûts (€)		Coûts (temps)	
	Description des données	Seuil d'interprétation	Aire d'interprétation	Pas de temps Résultats	Pas de temps Données		Terrain	Bureau Labo	Terrain	Bureau Labo
			 	  	 					
Nappes libres Zone hyporhéique Aquifères multi-couches Milieux carbonatés	Ponctuelle	<100m	Tronçon de cours d'eau voire masse d'eau	Instantané (t) Saisonnier ( $\Delta t$ ) Haute fréquence	Horaire voire infra-horaire à mensuel	Moyen	Moyen	Important	Fort	Fort

### Description rapide

Les méthodes de caractérisation des échanges nappe/rivière fondées sur la géochimie s'appuient sur la différence de signature physique et/ou chimique de chacune des eaux. Ces méthodes sont nombreuses et dépendent de paramètres qui distinguent les eaux de surface des eaux souterraines du site étudié (pH, température, conductivité, concentration en tel ou tel élément). Leur diversité permet d'envisager une caractérisation des échanges nappe/rivière dans tous les contextes hydrogéologiques abordés dans ce guide. Leur coût en temps et en argent dépend fortement du nombre et du type de paramètres mesurés et/ou analysés. La résolution d'interprétation est quant à elle fortement conditionnée par l'effort d'échantillonnage dans le temps et dans l'espace. Ces méthodes sont souvent combinées avec d'autres outils de caractérisation des échanges nappe/rivière évoqués dans ce guide : végétation aquatique (fiche outils n°6), invertébrés souterrains (fiche outils n°7), dispositifs Molinari (fiche outils n°3) ou modèles hydrodynamiques (fiche outils n°2).

### Principe de caractérisation des échanges

La géochimie de l'eau est un outil intéressant pour discriminer des eaux d'origines superficielles, interstitielles ou souterraines à condition que des prélèvements et des analyses soient effectués dans chacun de ces trois compartiments et que la composition de l'eau soit différente dans chacun de ces compartiments.

Ces analyses peuvent porter sur des paramètres physico-chimiques classiques tels que (Gourcy et Petelet-Giraud, 2011) : pH, température, conductivité électrique, teneur en oxygène dissous, concentrations en éléments majeurs (par ex. calcium  $\text{Ca}^{2+}$ , magnésium  $\text{Mg}^{2+}$ , nitrates  $\text{NO}_3^-$ , phosphates  $\text{PO}_4^{2-}$ ), concentrations en éléments traces (par ex. CFC-Chlorofluorocarbène, HAP-Hydrocarbure aromatique polycyclique, phytosanitaires, métaux lourds, polluants émergents...), ou traceurs artificiels (par ex. fluorescéine, éosine).

En étudiant les contrastes des teneurs en éléments chimiques entre les eaux souterraines et de surface, et en ayant une bonne connaissance des propriétés minéralogiques et chimiques des formations géologiques de la zone d'étude, il est possible de déterminer l'origine et le chemin de l'eau et d'estimer quantitativement des mélanges.

Les méthodes isotopiques sont moins fréquemment mises en œuvre. Les outils isotopiques permettent une analyse plus fine de l'origine des eaux et des mélanges entre apports souterrains et eaux superficielles par exemple. Mais cela nécessite une très bonne connaissance des propriétés isotopiques de chacune des masses d'eau en jeu dans le contexte d'étude. La connaissance des propriétés géochimiques des pluies de la zone étudiée est aussi nécessaire dès lors que l'on a recours aux méthodes isotopiques.

Par exemple, les isotopes stables de la molécule d'eau permettent en particulier de déterminer l'origine de la recharge des eaux souterraines en utilisant le gradient d'altitude et les variations saisonnières de la signature isotopique des précipitations. Ceci peut être intéressant pour discriminer des eaux n'ayant pas une même origine. Par exemple, la signature isotopique du fleuve Rhône, marquée par des apports alpins, est très différente de celle des eaux de nappes de versant du corridor rhodanien dont la recharge s'effectue avec des eaux de pluies locales provenant de massif de moindre altitude.

Les isotopes radioactifs (par ex.  $^{222}\text{Ra}$ ,  $^{14}\text{C}$ ) quant à eux sont plus spécifiquement utilisés pour estimer le temps de séjour de l'eau dans l'aquifère ou quantifier des apports d'eau souterraine à l'aide d'équations de mélange (encart : Formule de calcul p. 80).

## ■ Protocole de mesure des échanges

- ▶ Sélection des paramètres à mesurer en fonction du fond géochimique et des compartiments de l'hydrosystème (par ex. eaux stagnantes, cours d'eau, nappes, zone hyporhéique...) à considérer
- ▶ Sélection des sites de mesures *in situ*, d'installation de sondes fixes ou embarquées, de prélèvement d'eau ou d'injection de traceurs artificiels
- ▶ Sélection de la période d'échantillonnage ou de mesure selon les conditions hydrologiques. Il est conseillé d'effectuer les mesures physico-chimiques pendant les moyennes eaux. Il est déconseillé d'effectuer les mesures en période de hautes eaux, puisque la dilution des eaux brouille les paramètres physico-chimiques. La période d'étiage rend les apports de nappe plus importants, donc plus visibles chimiquement, mais peut induire en erreur pour l'appréciation de l'intensité des échanges, et même leur direction préférentielle
- ▶ Les mesures et l'échantillonnage doivent être effectués avec soin pour éviter toute contamination en utilisant du matériel adapté (encart : Matériel). Pour les prélèvements en nappe, il est nécessaire d'extraire trois fois le volume de l'ouvrage. Dans les cours d'eau, il est conseillé de prélever au milieu de la rivière dans une tranche d'eau intermédiaire. Dans tous les cas, les flacons sont à usage unique et doivent être rincés avec l'eau du milieu avant prélèvement
- ▶ Stockage des échantillons dans les conditions adaptées lors du transport et au laboratoire
- ▶ Analyse des prélèvements d'eau
- ▶ Cartographie et interprétation des résultats

## L'essentiel du protocole

1. Choix des paramètres
2. Choix des sites
3. Choix des périodes
4. Mesures et prélèvements
5. Transport et stockage des échantillons
6. Analyse des échantillons
7. Cartographie et interprétation des résultats

### **In situ avec sondes enregistreuses**

L'installation de sondes enregistreuses permet l'acquisition de chroniques de données à forte résolution temporelle : sondes de pressions pour mesurer les niveaux d'eau et/ou certains paramètres physico-chimiques. Elles peuvent être installées de manière fixe dans les eaux souterraines ou superficielles. Elles peuvent être aussi embarquées dans un bateau pour mesurer des profils en long de conductivité ou de température dans les rivières afin de détecter des arrivées phréatiques.

### **Injection de traceurs**

Des traceurs artificiels peuvent être injectés dans des puits, par exemple, afin de déterminer des flux, des aires de recharge ou des vitesses d'écoulement.

## Dispositifs / matériel

### Matériel de mesure *in situ*

Conductimètre  
Thermomètre  
Oxymètre  
Kit de Hach pour la mesure de l'alcalinité  
Flacon (pour faciliter la mesure)

### Matériel de prélèvement

Flacon HDPE (High Density Poly-Ethylene) de 100ml (Éléments majeurs)  
Flacon en verre ambré de 20ml pour les isotopes (éviter les bulles d'air dans le prélèvement)  
Puits : pompe pour piézomètre, batterie portative, filtres et unités de filtration, pompe à vide manuelle pour la filtration, bouteille d'échantillonnage  
Milieu interstitiel : piézomètre mobile, tête de frappe, masse, pompe péristaltique ou seringue de grande taille, bouteille d'échantillonnage

### Matériel d'enregistrement en continu

Sondes enregistreuses  
Préleveurs automatiques

### Traçages artificiels

Traceurs artificiels  
Préleveurs automatiques  
Charbons

### Prise de notes

Carnet de terrain / Fiche de terrain  
Crayon papier et gomme

## Interprétation des données et des résultats

Compte tenu du grand nombre de paramètres potentiellement mesurables, il est difficile de proposer un panorama complet. En conséquence, cette partie propose quelques exemples illustratifs :

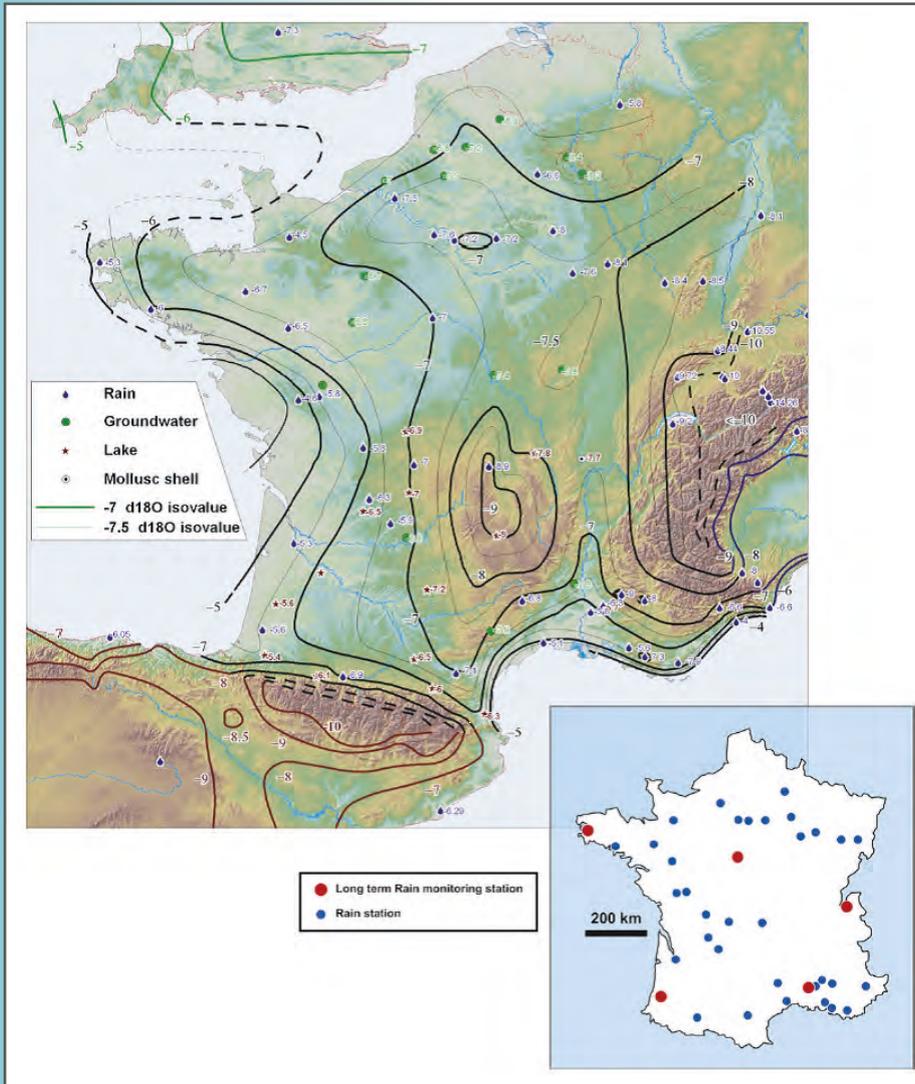
- ✓ les paramètres physico-chimiques peuvent être analysés via une analyse en composantes principales normée (ACP) - Voir Guide Nappes/Rhône ;
- ✓ la température de l'eau de nappe est attendue comme stable et proche de 13°C (à adapter suivant les régions) ;
- ✓ si les aquifères sont fortement contaminés par les nitrates, les sites présentant de fortes valeurs pourraient être alimentés par des eaux souterraines ;
- ✓ le pH est la variable la moins représentative des échanges nappe/rivière, mais elle permet de détecter des pics de productivité primaire pouvant influencer les autres paramètres ;
- ✓ les isotopes stables de l'eau permettent de quantifier les échanges nappe/rivière à l'aide de bilans de masse (encart : Formule de calcul page suivante).

## Valeurs guides et repères

- ▶ Des valeurs repères sont présentées pour les paramètres physico-chimiques classiques dans les fiches outils n°6 (Végétation aquatique) et n°7 (Invertébrés souterrains)
- ▶ Isotopes stables de l'eau : les compositions isotopiques de l'oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$ ) et de l'hydrogène ( $\delta\text{D}$ ) des précipitations sont fonction de la latitude, de l'altitude, et de l'origine des masses nuageuses. La figure 24 reporte les valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  attendues pour les précipitations en France. La composition isotopique de l'oxygène et de l'hydrogène des précipitations moyennes annuelles en France sont liées par la relation mathématique :  $\delta\text{D} = 8,347 (\pm 0,153) * \delta^{18}\text{O} + 11,662 (\pm 1,08)$  (Milot *et al.* 2010)
- ▶ Autres isotopes stables (par ex.  $\delta^{13}\text{C}$  du carbone inorganique dissous) : ceux-ci ne sont pas utilisés de manière récurrente dans les analyses d'eau, différents facteurs intervenant (échanges avec l'atmosphère, échange avec les roches encaissantes, influence de l'activité organique) il est souvent très difficile d'isoler chacun des signaux et d'obtenir une information exploitable
- ▶ Traceurs radioactifs ou radiochronomètres (par ex. carbone 14 ( $^{14}\text{C}$ ), tritium ( $^3\text{H}$ ), radon 222 ( $^{222}\text{Rn}$ )) : les activités mesurées sont converties en âge
- ▶ Polluants émergents comme les stéroïdes, substances médicamenteuses (antibiotiques, hormones), nanoparticules, produits de dégradation des détergents : les concentrations de ces substances dans l'eau sont souvent très faibles

## Résultats : exemple de la vallée du Rhône

La composition isotopique de l'oxygène ( $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) de l'eau du Rhône dans le secteur de Brégnier-Cordon ( $\delta^{18}\text{O} = -11,30 \text{ ‰} \pm 0,30$ ) est nettement appauvrie en  $^{18}\text{O}$  par rapport aux aquifères locaux ( $\delta^{18}\text{O}$  voisins de  $-9 \text{ ‰}$ ). Il est alors possible de quantifier dans le milieu interstitiel la part d'eau provenant du Rhône et d'eau provenant des nappes phréatiques. Des campagnes de prélèvement et d'analyse des eaux de surface du Rhône, des



**Figure 24.** Courbes d'isovaleurs de la composition isotopique de l'oxygène ( $\delta^{18}\text{O}$ ) annuelle moyenne des précipitations en France (Millot et al. 2010).

eaux interstitielles (50 cm de profondeur dans les sédiments) et des nappes phréatiques locales dans le secteur de Brégnier-Cordon ont permis de mettre en évidence différents types de mélanges :

- ✓ dans les secteurs où la composition de l'eau de la zone hyporhéique ( $\delta^{18}\text{O} = -9,5 \text{ ‰} \pm 0,5$ ) est voisine de celle de l'aquifère local (figure 25 a), un bilan de masse (encart : Formule de calcul) permet de calculer une contribution des eaux de la nappe au milieu interstitiel de plus de 70 % ;
- ✓ dans les secteurs où la valeur du  $\delta^{18}\text{O}$  de la zone hyporhéique ( $-11,0 \text{ ‰} \pm 0,3$ ) est voisine de celle des eaux de surface du Rhône (figure 25 b), les échanges d'eau se font majoritairement depuis le fleuve vers le milieu interstitiel ( $\sim 90 \%$  de l'eau interstitielle provient du Rhône).

### Formule de calcul : exemple pour les isotopes stables de l'oxygène

Les compositions isotopiques de l'oxygène et de l'hydrogène, notées respectivement  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{D}$ , expriment l'abondance relative des deux isotopes des éléments considérés.

Du fait de sa thermodépendance, le  $\delta^{18}\text{O}$  des eaux des précipitations diminue donc lorsqu'on s'élève en altitude (en moyenne de  $0,25\text{‰}$  par 100m). De ce fait les écoulements d'altitude sont appauvris en  $^{18}\text{O}$  par rapport à des écoulements de basse altitude. À leur arrivée dans les piedmonts, les rivières alpines sont ainsi très nettement marquées par rapport à leur environnement de basse altitude.

Ce contraste isotopique permanent peut être utilisé pour connaître la zone d'alimentation d'un aquifère, ou la part d'eau de rivière dans un aquifère local ou inversement, à partir d'une simple équation de mélange.

$$\delta^{18}\text{O}_m = f \cdot \delta^{18}\text{O} + (1 - f) \cdot \delta^{18}\text{O}_n$$

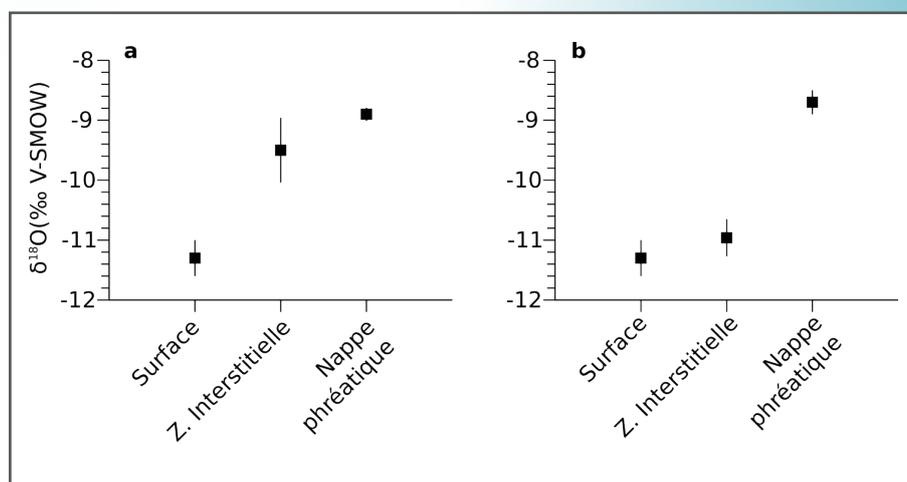
Avec :

$\delta^{18}\text{O}$  :  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau de la rivière en amont des échanges supposés

$\delta^{18}\text{O}_m$  :  $\delta^{18}\text{O}$  de l'eau à l'endroit où mélange nappe/river est supposé

$\delta^{18}\text{O}_n$  : composition isotopique de l'eau de la nappe

f : fraction d'eau de la rivière dans le mélange.



**Figure 25.** Composition isotopique de l'oxygène de l'eau de surface du Rhône, des eaux de la zone hyporhéique à 50 cm de profondeur dans les sédiments, et de la nappe phréatique. Haut-Rhône, secteur de Brégnier-Cordon ; **a** : secteur dans lequel la zone hyporhéique (Z. Interstitielle), de composition voisine de celle de la nappe, est alimentée majoritairement (> 70%) par la nappe ; **b** : secteur dans lequel la zone hyporhéique, de composition voisine de celle du Rhône, est alimentée majoritairement par le fleuve.

## ■ Points forts

Selon les paramètres utilisés la géochimie permet :

- ✓ d'identifier l'origine des eaux interstitielles et des apports de nappe ;
- ✓ d'identifier des altitudes de recharge, des temps de renouvellement et des apports de nappe (isotopes) ;
- ✓ de quantifier des mélanges d'eau (éléments majeurs et isotopes) ;
- ✓ de déterminer l'âge de l'eau (isotopes) ;
- ✓ d'estimer les échanges nappe/rivière dans les deux sens à différentes périodes de l'année.

## ■ Informations et données nécessaires

- ▶ Connaissance du fond géochimique naturel, des eaux de pluie et des contaminants d'origine anthropique
- ▶ Référentiel : mesure de valeurs de référence pour les différents compartiments de l'hydrosystème étudié

## ■ Points faibles, conditions d'utilisation, prérequis

- ▶ Le coût des analyses peut être élevé et il est nécessaire de faire appel à un laboratoire spécialisé (tableau 15 page suivante)
- ▶ L'utilisation des concentrations en éléments majeurs et des propriétés isotopiques pour l'identification et la quantification de mélange est optimale si les différentes masses en jeu ont des signatures chimiques et isotopiques contrastées
- ▶ Des données ponctuelles ne sont pas toujours suffisantes pour un diagnostic complet, il est souvent nécessaire de recueillir des chroniques de données et de réaliser un suivi temporel des masses d'eau en présence à différents débits et différentes saisons

**Tableau 15.** Mise en œuvre : coûts hommes/jours pour la géochimie.

Tâches	Temps	Coût (nb de personnes par jour)
Échantillonnage in situ (pH, T°, conductivité, O <sub>2</sub> dissous)	10 échantillons / jour	2
Analyse en laboratoire	50 échantillons / jour (variable selon le type de matériel, le nombre de paramètres, le type d'échantillon...)	1 (prestation possible)
Analyse des données	5 jours	1
Cartographie et synthèses	5 jours	1
Échantillonnage in situ (pH, T°, conductivité, O <sub>2</sub> dissous)	10 échantillons / jour	2

- ▶ L'interprétation des résultats est souvent une affaire de spécialistes
- ▶ Calage des éléments chimiques impliqués sur la base de valeurs de référence et d'une connaissance spatio-temporelle des signatures des différents systèmes concernés
- ▶ L'activité biologique, notamment microbienne, est susceptible de modifier des équilibres ioniques susceptibles de modifier le pH. Certains équilibres ou certaines concentrations en éléments chimiques dissous sont susceptibles d'être modifiés lors de leur transit, notamment dans la zone hyporhéique

### ■ Méthodes complémentaires

- ▶ Analyse géomatique des niveaux d'eau (fiche outils n°1)
- ▶ Dispositif Molonari (fiche outils n°3)
- ▶ Végétation aquatique (fiche outils n°6)
- ▶ Invertébrés souterrains (fiche outils n°7)

### Références et liens pour en savoir plus

Graillet D., Paron F., Bornette G., Marmonier P., Piscart C., Cadilhac L. (2014) *Coupling groundwater modeling and biological indicators for identifying river/aquifer exchanges*. SpringerPlus.2014, 3:68. DOI: 10.1186/10.1186/2193-1801-3-68.

Gourcy L., Petelet-Giraud E. (2011) *Utilisation des outils isotopiques pour la délimitation des aires d'alimentation des captages destinés à l'alimentation en eau potable*. Rapport BRGM/RP-59729-FR, 62 p.

Millot R., Petelet-Giraud E., Guerrot C., Négrel P. (2010) *Multi-isotopic composition (d7Li, d11B, dD, d18O) of rainwaters in France : Origin and spatio-temporal characterization*. Applied Géochimie, 25, p. 1510-1524.

### Personnes ressources

Véronique Lavastre (Géochimie) : UMR CNRS 6524, Magmas et Volcans, Université Jean Monnet, Saint-Etienne, veronique.lavastre@univ-st-etienne.fr

Laurent Simon (Écologie souterraine) : UMR CNRS 5203 Lehna, Université Claude Bernard Lyon 1, laurent.simon@univ-lyon1.fr

Pierre Marmonier (Écologie souterraine) : UMR CNRS 5203 Lehna, Université Claude Bernard Lyon 1, pierre.marmonier@univ-lyon1.fr

Gudrun Bornette (Écologie végétale) : UMR CNRS 6249, Chronoenvironnement, Université de Franche Comté, Besançon, gudrun.bornette@univ-fcomte.fr