

Université Oran2

Faculté des Sciences de la Terre et de l'Univers

Département des Sciences de la Terre

COURS MASTER PGBS

GÉOCHIMIE ISOTOPIQUE et ISOTOPES STABLES

Par K. LAGRAA



2016-2017

UE T1 : Géochimie isotopiques

(Crédits : 2 - Coefficient : 1)

Libellé de l'UE : Géochimie isotopiques -

Filière : Science de la Terre

Spécialité : Paléoenvironnements et Géodynamique des Bassins sédimentaires (PGBS) (Master II)

Semestre 3

Introduction

La géochimie isotopique, le thermomètre des paléoclimats, est devenue un outil incontournable. L'analyse isotopique de sédiments marins, de carottes de glace... nous livre des informations fondamentales sur la compréhension des mécanismes climatiques. L'enseignement est centré sur la compréhension des règles gouvernant la géochimie des isotopes stables et leur application en géodynamique externe et en environnement. Il traite des processus thermodynamiques rendant compte du fractionnement des isotopes légers dans les systèmes de l'hydrosphère, l'atmosphère, la biosphère et la géosphère superficielle. Ce cours constituera donc une introduction générale à l'application des isotopes pour mieux connaître les processus qui contrôlent les changements climatiques (paléoclimatologie) et environnementaux.

Contenu de la matière

1. Introduction à la géochimie des isotopes stables,
2. Mise en évidence des fractionnements isotopiques naturels des éléments légers (H, C, N, O, S), avec les modes et les modalités de fractionnements isotopiques.
3. Principes de la thermométrie isotopique avec, en particulier, l'étude de la paléothermométrie (thermomètre des carbonates...),
4. Paléocéanographie et paléoclimatologie isotopique : l'utilisation des fossiles, des sédiments (carbonates....) et de carottes de glace.
5. Les isotopes comme traceurs hydrogéologiques et environnementales.
6. La diagenèse et l'altération des roches : les échanges chimiques et isotopiques entre fluides et roches à basse température.

Mode d'évaluation (continu ou examen)

Mode d'évaluation : TD 25 %, Examen final 75 %.

Chapitre 1 Introduction à la géochimie des isotopes stables

1. Définition de la géochimie

La **géochimie** est une science qui applique les principes de la chimie à l'explication des processus géologiques, passés et présents, qui affectent les enveloppes terrestres internes (noyau, manteau, croûtes) et externes (océans, atmosphère, biosphère).

Le *Glossary of Geology and Related Sciences*, publié en 1960, définit la géochimie comme « la science qui traite de l'abondance absolue et relative des éléments et des isotopes sur la **Terre** entière, qui traite également de leur distribution et de leurs migrations, en vue d'aboutir à des lois générales du comportement de la matière à l'échelle planétaire ». Mais c'est à partir des années 1950, avec le développement de nouvelles techniques d'analyses, permettant notamment de mesurer des concentrations élémentaires ou des rapports isotopiques, que cette science a pris son essor.

Aujourd'hui, la géochimie est la source de multiples découvertes et avancées de premier ordre comme la datation d'objets géologiques, l'étude du climat, le traçage de flux de matière entre des ensembles géologiques. Quand elle s'applique aux planètes ou aux météorites et poussières cométaires, on parle de cosmochimie.

2. Que sont les isotopes ?

Isotopes



A = masse atomique (Z + N ; N = nucléons)

Z = numéro atomique (= nombre d'électrons)

Les isotopes d'un même élément possèdent les mêmes propriétés chimiques mais leur masse est différente car le nombre de neutrons est différent.

71 éléments (sur les 92 existants) possèdent plusieurs isotopes stables et/ou radioactifs.

Ex. ^{16}O ; ^{17}O ; ^{18}O - ^{12}C ; ^{13}C ; $^{14}\text{C}^*$ - $^{238}\text{U}^*$; $^{235}\text{U}^*$ [* = isotope radioactif]

Dans la nature, il existe 271 isotopes stables et plus de 1 200 isotopes radioactifs.

Certains isotopes naturels sont **stables**. D'autres au contraire sont instables et **radioactifs** et donnent naissance à des isotopes **radiogéniques**. C'est ainsi qu'un isotope père (P) radioactif se désintègre en un isotope fils (F) radiogénique :

P -----> F

(Isotope père radioactif) -----> (Isotope fils radiogénique)

Ce sont les isotopes instables, radioactifs qui sont utilisés en radiochronologie.

Cette transformation est accompagnée d'un dégagement d'énergie sous forme d'un rayonnement et/ou de particules.

3. Isotopes Stables

La plupart des éléments possèdent plus d'un isotope. Si l'on fait abstraction des effets de la radioactivité, les rapports isotopiques d'un même élément sont constants quel que soit l'âge des matériaux terrestres et lunaires. Ce sont l'hydrogène, le carbone, l'oxygène, l'azote, le soufre, et depuis peu le bore qui forment la base de la géochimie des isotopes stables.

Les **isotopes** peuvent être **stables**: ils ont été créés lors du «BigBang» puis dans les étoiles ou à la mort de celles-ci et n'ont pas été modifiés depuis.

3 .1 Intérêt des isotopes stables

Dans le système solaire, la répartition des isotopes d'un élément est constante en tout point du système obéissant à la loi d'homogénéisation isotopique initiale. Cependant, les isotopes les plus légers ont tendance à diffuser et à réagir plus facilement que les isotopes les plus lourds. Ainsi, le métabolisme augmente les concentrations relatives des isotopes légers. Divers processus sont susceptibles de modifier les répartitions initiales, d'où la possibilité de les utiliser comme marqueurs.

Les isotopes stables peuvent être utilisés en **paléoclimatologie**. L'oxygène informe sur la température ou sur la masse de glace immobilisée, le carbone donne également des informations sur les températures, c'est également un bon traceur du niveau eustatique.

En **géodynamique interne**, certains isotopes renseignent sur la contamination crustale des magmas, les interactions entre la roche et l'eau...

La désintégration radioactive réalise un fractionnement isotopique mais avec deux atomes différents. Les radioéléments sont principalement utilisés en géochronologie.

3.2 Notation

Il existe dans la nature environ 340 espèces nucléaires répertoriées mais qui n'ont pas tous, la même abondance et la même importance.

La plupart des éléments possèdent plusieurs isotopes. On peut exprimer les abondances isotopiques de plusieurs façons.

a - Par le rapport (ou %) de la quantité d'atomes d'une certaine espèce isotopique mX_z au nombre total d'atomes d'un élément donné. Prenons l'exemple des 3 isotopes de l'oxygène :

$^{16}\text{O} : 99,759 \%$ $^{17}\text{O} : 0,037 \%$ $^{18}\text{O} : 0,203\%$

b - Par le rapport d'une quantité d'atomes d'un isotope $^{\text{M}}\text{X}_{\text{Z}}$ à la quantité d'un autre isotope du même élément. Prenons l'exemple du strontium : Sr^{38} qui possède 4 isotopes:

 $^{84}\text{Sr} : 0,56\%$ $^{86}\text{Sr} : 9,86\%$ $^{87}\text{Sr} : 7,02\%$ $^{88}\text{Sr} : 82,56\%$

Le rapport $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr}$ est égal à $7,02/9,86$; soit $^{87}\text{Sr} / ^{86}\text{Sr} = 0,712$

c - Par l'écart « δ » d'un rapport isotopique (R) d'un échantillon en comparaison du même rapport isotopique avec un étalon de référence standard pour lequel le rapport isotopique R est connu ;

ou en ‰

$$\delta = \left[\left(\frac{\text{R échantillon}}{\text{R standard}} \right) - 1 \right] \times 1000$$

Par exemple pour l'oxygène ^{18}O , le standard de référence est le rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ très constant dans les eaux océaniques (**Standard Mean Ocean Water : SMOW**). Ce rapport $\text{R}_{\text{SMOW}} ^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ est égal à $2,035 \cdot 10^{-3}$. Si pour un échantillon le rapport isotopique $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (R éch) est égal à $2,043 \cdot 10^{-3}$:

$$\delta = \left[\left(\frac{2,043 \cdot 10^{-3}}{2,035 \cdot 10^{-3}} \right) - 1 \right] \times 1000$$

$$\delta = 3,931 \text{ ‰}$$

Dans le cas de l'oxygène et de l'hydrogène, les fractionnements isotopiques, notés δ^{18} et δD sont obtenus en comparant les rapports $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ et $^2\text{D}/^1\text{H}$ observés à ceux de l'eau de mer (SMOW).

Pour le carbone, il est noté $\delta^{13}\text{C}$, et est obtenu par comparaison à la bélemnite PDB.

Pour le Soufre, il est noté $\delta^{34}\text{S}$ et la référence est la troïlite (FeS) de la météorite Canion Diablo. Ces δ s'expriment en pour mille et on peut les mesurer avec des précisions meilleures que $\pm 0,5 \text{ ‰}$ pour H et souvent meilleures que $0,05 \text{ ‰}$ pour les autres éléments.

Remarque

Les standards utilisés sont fonction de l'élément et du type de matière en étude.

Quelques exemples de standard à utiliser dans le calcul des compositions isotopiques

Isotope	Rapport	% de l'abondance naturelle	Référence	Phases normalement mesurées
^2H	$^2\text{H}/^1\text{H}$	0.015	VSMOW ($1.5575 \cdot 10^{-4}$)	H_2O , CH_2O , CH_4 , H_2 , OH-minéraux
^3He	$^3\text{He}/^4\text{He}$	0.000138	Atmospheric He ($1.3 \cdot 10^{-6}$)	He aqueux ou gazeux, Fluides cristaux de basalte
^6Li	$^6\text{Li}/^7\text{Li}$	7.5	L-SVEC ($8.32 \cdot 10^{-2}$)	Eaux salines, roches
^{11}B	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	80.1	NBS 951 (4.04362)	Eaux salines, argiles, borate, roches
^{13}C	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	1.11	VPDB ($1.1237 \cdot 10^{-2}$)	CO_2 , carbonate, CID, CH_4 , matière organique
^{15}N	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	0.366	AIR N_2 ($3.677 \cdot 10^{-3}$)	N_2 , NH_4^+ , NO_3^- , N-organique
^{18}O	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	0.204	VSMOW ($2.0052 \cdot 10^{-3}$) VPDB ($2.0672 \cdot 10^{-3}$)	H_2O , CH_2O , CO_2 , sulfates, NO_3^- , carbonates, silicates, OH-minéraux
^{34}S	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	4.21	CDT ($4.5005 \cdot 10^{-2}$)	Sulfates, sulfures, H_2S , S organique
^{37}Cl	$^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$	24.23	SMOC (0.324)	Eaux salines, roches, évaporites, solvants
^{81}Br	$^{81}\text{Br}/^{79}\text{Br}$	49.31	SMOB	En développement pour les eaux salines
^{87}Sr	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{87}\text{Sr} = 7.0$ $^{86}\text{Sr} = 9.86$	Rapport absolu mesuré	Eau, carbonates, sulfates, feldspaths

Le tableau indique les étalons, ou standards, utilisés (Référence) pour calculer la composition isotopique de différents éléments (Rapport) ainsi que les matériaux (Phases) dans lesquels ceux-ci peuvent être mesurés.

Par exemple si l'on veut calculer la composition isotopique de l'oxygène dans un carbonate, il faudra utiliser la référence internationale VPDB alors que pour l'eau c'est le SMOW.

Ainsi, une valeur δ^{15N} de +30 ‰ signifie qu'il y a 30 per mil de différence entre l'échantillon et la référence (étalon).

Entre deux valeurs de δ on peut parler de:

- valeur plus élevée ou plus faible
- matériel plus lourd ou plus léger
- valeur plus ou moins positive ou négative
- enrichissement ou appauvrissement d'un isotope

3.3 Processus de fractionnement isotopique

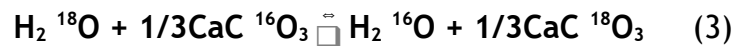
Le fractionnement isotopique est le phénomène qui modifie la composition isotopique d'un élément dans un certain composé par le passage de ce composé d'un état physique ou d'une composition chimique à un autre. On distingue trois processus de fractionnement liés à la masse, à savoir Thermodynamique (dans des systèmes à l'équilibre physique ou chimique), cinétique (dans les réactions (bio) chimiques à sens unique) et le fractionnement au cours du transport par diffusion.

Chaque isotope est animé d'un mouvement de vibration, donc d'une aptitude au déplacement dont la fréquence est fonction inverse de la masse ; par conséquent les molécules lourdes réagissent moins vite que les légères au cours d'une réaction chimique. Aussi des fractionnements isotopiques se produisent-ils au cours : 1) de réactions d'échange isotopique, 2) de processus physico-chimiques

d'ordre cinétique comme la diffusion, ou 3) de changement d'état (absorption-désorption, évaporation-condensation et fusion-cristallisation).

3.3.1 Réactions d'échange isotopique

Ces réactions sont dues à l'établissement de l'équilibre thermodynamique pour les différents isotopes entre les espèces moléculaires en présence. Comme les réactions chimiques sont régies par la loi d'action de masse, qui s'écrit par exemple dans le cas de l'équilibre $H_2O-CaCO_3$:



Et la constant K:

$$K = \frac{[H^{216}O][CaC^{18}O_3]^{1/3}}{[H^{218}O][CaC^{16}O_3]^{1/3}} = \frac{\frac{CaC^{18}O_3}{CaC^{16}O_3}}{\frac{H^{218}O}{H^{216}O}} \quad (4)$$

K est fonction de la température: pour les températures inférieures aux conditions ambiantes, elle est proche de $1/T$, ce qui signifie qu'en s'approchant du zéro absolu, la séparation isotopique devient totale. En revanche, pour les hautes températures, $\ln K \approx \frac{1}{T^2}$, et le fractionnement isotopique tend vers zéro. Par ailleurs α et K sont liés par la relation :

$$\alpha = K^{1/n} \quad (5)$$

En général, les équations sont écrites avec un seul atome échangé si bien que :

$$K = \alpha.$$

3.3.2 Effets cinétiques

Les effets cinétiques tiennent aux plus grandes vitesses de réaction des molécules « légères », qui conduisent donc généralement à des produits de réaction enrichis en isotopes légers. La diffusion à l'état gazeux, mais aussi

liquide et solide, est une autre voie pour produire un fractionnement isotopique, les isotopes légers diffusant évidemment plus vite que les lourds. On sait qu'un des procédés industriels d'enrichissement en ^{235}U fissile repose sur ce principe.

3.3.3 Changements d'état

Les changements d'état peuvent produire un fractionnement isotopique. C'est le cas particulier du passage liquide-vapeur, où la tension de vapeur des isotopes légers est supérieure à celle des isotopes lourds. L'équation de Rayleigh s'écrit dans le cas de la condensation :

$$\frac{R}{R_0} = f^{\alpha-1} \quad (6)$$

où R est le rapport isotopique de la vapeur restante, R_0 celui de la vapeur avant que la condensation ne commence, f la fraction de vapeur résiduelle, et α le facteur de fractionnement isotopique (égal à R_l/R_v , où $l = \text{liquide}$, $v = \text{vapeur}$).

Si R_0 est le rapport du liquide avant le début de l'évaporation, il vient :

$$\frac{R}{R_0} = f^{1/\alpha-1} \quad (7)$$

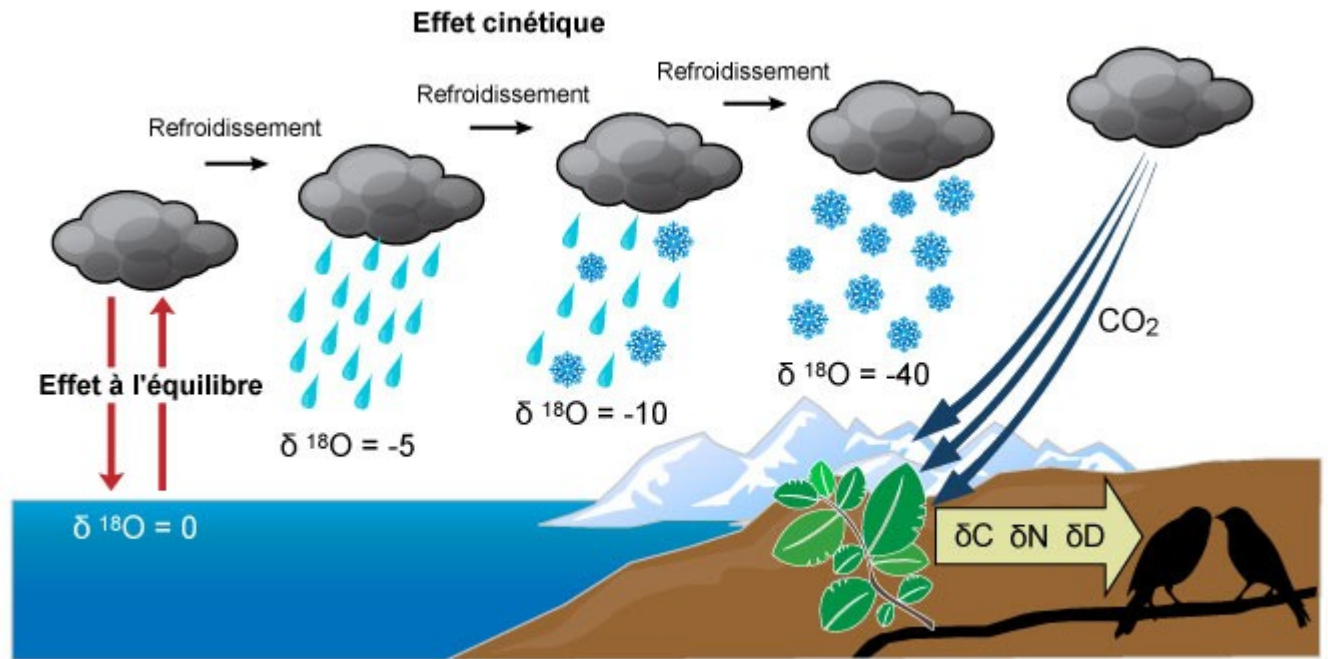


Figure 1. Le fractionnement isotopique à l'équilibre et cinétique

Chapitre 2 Mise en évidence des fractionnements isotopiques naturels des éléments légers (H, C, N, O, S)

1. OXYGENE ET HYDROGENE

L'hydrogène possède trois isotopes : ^1H = 99,9844%, ^2D = 0,0156% et ^3H , ou tritium, radioactif ($T=12,5$ ans). L'oxygène possède également trois isotopes, mais tous stables : ^{16}O = 99,763%, ^{17}O = 0,0375% et ^{18}O = 0,1995%

L'ubiquité de ces deux éléments dans tous les réservoirs terrestres, ainsi que l'ampleur des fractionnements isotopiques qu'ils révèlent (Fig. 1), rendent fondamentale la géochimie de leurs isotopes, et bien souvent de manière couplée.

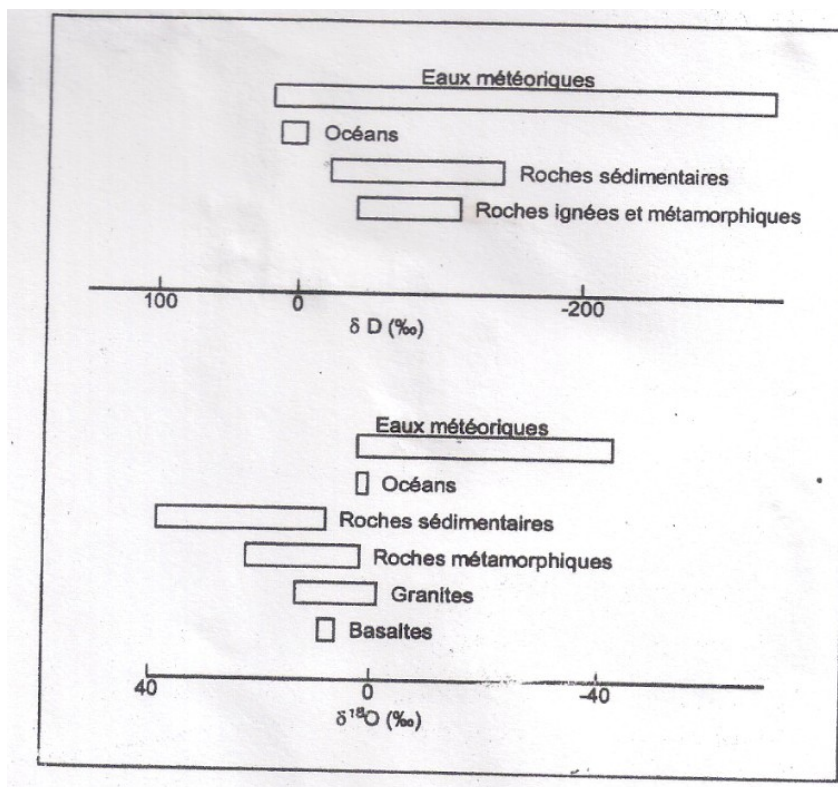


Fig.1. Variations des $\delta^{18}O$ et δD (in Vidal P. 1998).

1.1 Cycle exogène

1.1.1 Eaux météoriques

Les compositions météoriques des eaux de surface sont réglées par les processus d'évaporation-condensation. La phase vapeur est toujours plus légère que la phase condensée. C'est pourquoi la vapeur d'eau issue des mers et océans est appauvrie en isotopes lourds et possède donc des $\delta^{18}\text{O}$ et des δD négatifs. De même, la phase liquide produite lors de la condensation d'eau dans les nuages présente des $\delta^{18}\text{O}$ et des δD plus forts que ceux de la phase vapeur. La vapeur d'eau résiduelle a donc des $\delta^{18}\text{O}$ et des δD plus faibles que ceux des toutes premières précipitations.

Les facteurs de fractionnement α sont fonction de la température, ainsi pour l'oxygène, α est de 1,0112 à 0°C, de 1,0034 à 100°C etc. Il en est de même pour l'hydrogène. La composition isotopique de l'eau météorique est ainsi fonction de la température moyenne annuelle, et donc de la latitude et de l'altitude.

1.1.2 Eaux profondes

Les eaux souterraines et hydrothermales peuvent être marquées pour ce qui concerne les isotopes de l'oxygène par les roches à travers lesquelles elles percolent et posséder ainsi des $\delta^{18}\text{O}$ élevés au contraire de leurs δD qui ne sont pas modifiés du fait de la teneur négligeable en hydrogène de la croûte (Fig.2). Mais le rapport eau/roche doit être pris en compte, d'où des rapports très souvent dominés par ceux de l'eau météorique en domaine continental, ou de l'eau de mer pour les fumeurs noirs océaniques.

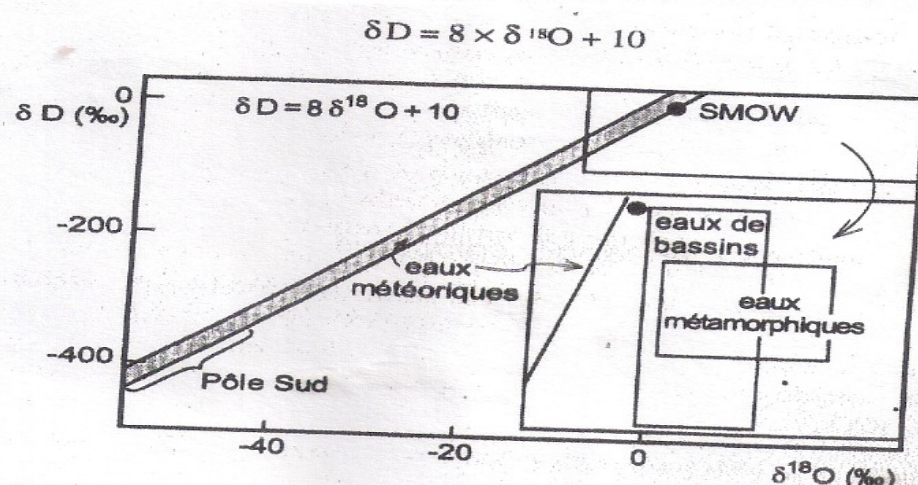


Fig.2. Eaux météoriques (in Vidal P, 1998, d'après Taylor, 1974, Econ. Geol.)

1.2 Cycle endogène

L'oxygène constituant quelque 94% en volume des roches crustales, l'étude de ses isotopes apporte une contribution essentielle à des problèmes aussi variés que les séquences de cristallisation magmatique, l'histoire métamorphique, ou les interactions roches-fluides. D'une façon générale l'importance des fractionnements diminue lorsque la température augmente, le coefficient de fractionnement α étant de la forme ;

$$\ln \alpha \approx 1/T^2 \quad (10)$$

2. Le Carbone

Le Carbone est un élément abondant dans l'univers, mais en traces sur la Terre. Sa concentration moyenne de la croûte et du manteau est de 700 ppm.

Le carbone est un élément chimique qui possède différents états d'oxydation dans le monde inorganique et organique (C0, C2+, C4+, C4-, ..., liaison ionique, covalente, métallique, van der Waals).

Le carbone est présent dans les 3 états thermodynamiques de la matière (solide-liquide -gaz) sous des formes: - très stables comme le diamant et le graphite, - métastables comme le CO₂, le CaCO₃, le CO, le CH₄, - instables comme les composés organiques du vivant.

Les temps de résidence dans les différents réservoirs terrestres : - atmosphère : ~10 ans, - océans et humus : ~500-1000 ans, - sédiments : 2.105 ans

Dans les environnements de surface, les deux principaux réservoirs sont la matière organique et les carbonates sédimentaires. De manière globale, c'est un élément activement concentré dans la Biosphère terrestre.

Le carbone possède deux isotopes stables : ¹²C: 98.89% (masse de référence pour l'échelle des masses atomiques) ¹³C: 1.11% (Nier 1950).

Le Carbone et ses isotopes

6 électrons, 6 protons, 6 neutrons

Le carbone possède naturellement 3 isotopes:

^{12}C = isotope stable prédominant: 98,89 %

^{13}C = isotope stable faiblement représenté: 1,11 % ^{14}C = isotope radioactif artificiel produit dans les hautes couches de l'atmosphère, il est en fait un produit de transformation de l'azote (^{14}N) par le bombardement cosmique de neutrons (T 1/2vie: 5730 ans). Nota : ^{11}C = isotope radioactif artificiel produit dans les réacteurs nucléaires, T 1/2vie: 20,4 minutes. Cet isotope est utilisée comme un traceur radioactif dans des chaînes de réactions métaboliques (plantes surtout et animaux).

Conséquence: les isotopes légers fractionnent, en particulier lors des processus naturels permettant des changements de phase (distillation, condensation, sublimation, précipitation, ...)

Les processus biogéochimiques (synthèses biologiques, précipitation de carbonates, etc...) provoquent des fractionnements isotopiques importants des éléments chimiques légers (C, H, O, N, S).

Les abondances isotopiques du carbone (^{12}C et ^{13}C) sont donc très variables de l'échelle moléculaire ou à l'échelle globale. Il est donc nécessaire d'avoir un standard ou référence connue pour décrire les variations isotopiques du carbone. Le standard isotopique choisi comme référence internationale, est un carbonate: PDB. Le PDB (Pee Dee Belemnite) est une roche calcaire provenant de la formation sédimentaire Pee Dee (Appalaches, USA). Cette roche contient des restes fossiles de rostrés de bélemnite (calmars géants).

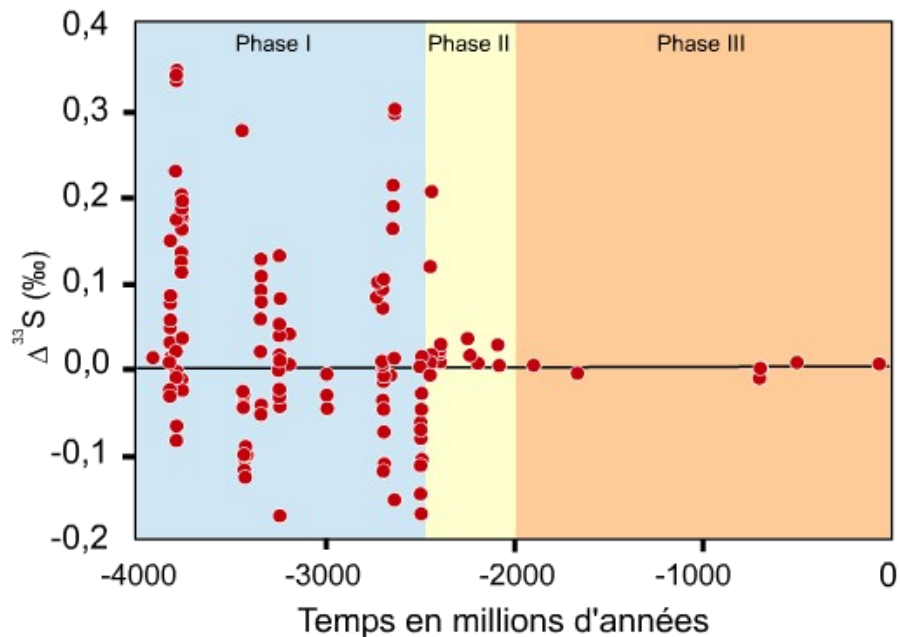
Les carbonates marins se forment par précipitation; c'est un milieu géochimique favorable à l'accumulation de l'isotope ^{13}C au dépend du ^{12}C . (Système isotopiquement « lourd » = riche en ^{13}C).

Dans le standard PDB, les proportions des isotopes du carbone sont : $^{13}\text{C} = 1,122 \%$
 $^{12}\text{C} = 98,878 \%$ le rapport $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ est défini: $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} = \text{RPDB} = 0.0112372$

Tous les objets géologiques naturels, organiques ou inorganiques, seront comparés au standard PDB pour leurs abondances isotopiques en carbone (% de ^{13}C et % de

^{12}C). La différence des proportions en ^{12}C et ^{13}C ou « écart isotopique » sera notée: $\delta^{13}\text{CPDB}$ (‰).

3. Les isotopes du soufre



$\Delta^{33}\text{S}$ est l'écart par rapport au fractionnement isotopique attendu, c'est à dire par rapport au fractionnement actuel. ([Farquhar, 2003](#))

Le soufre possède 4 isotopes stables ^{32}S ^{33}S ^{34}S ^{36}S . Généralement les phénomènes biologiques et mêmes chimiques entraînent un fractionnement des isotopes. C'est ce que l'on constate pour l'isotope ^{33}S si l'on étudie des roches sédimentaire âgées de moins de 2 Ga (phase III). Au-delà, le fractionnement est faible (phase II de 2 Ga à 2,4 Ga) ou très variable (phase I). La seule réaction chimique que l'on connaisse qui se passe sans provoquer de fractionnement est la dissociation du SO_2 en SO sous l'effet du rayonnement ultra violet dur. Cela signifie donc qu'il y a plus de 2,4 Ga la couche d'ozone (O_3) n'existait pas et que le SO_2 des océans et de l'atmosphère était dissocié par les rayons UV. L'absence de couche d'ozone s'explique par une très faible concentration en O_2 de l'atmosphère. *De 2 Ga à 2,4 Ga la concentration en O_2 a augmenté ce qui a permis à la couche d'ozone de*

se constituer progressivement. A 2 Ga elle était suffisamment épaisse pour protéger le SO₂ des océans et de l'atmosphère du rayonnement UV.

Chapitre 3 L'apport de la "paléocéanographie"

Avant l'exploration de la mémoire de la glace, les sédiments marins et continentaux déposés au fil des millénaires au fond des océans et des lacs avaient déjà délivré de précieuses informations sur les climats passés. L'étude de ces dépôts du plancher océanique, qui a ouvert la voie à la «paléo-océanographie» ou en plus condensé la «paléocéanographie», est complémentaire de l'étude des enregistrements glaciaires et les deux disciplines se sont développées parallèlement jusqu'à ce qu'elles convergent en s'attaquant à la même question scientifique : la reconstitution des climats passés. Néanmoins cette étude des sédiments marins et continentaux est issue d'une autre tradition scientifique plus ancienne que la glaciologie et dépendante de la géologie, appelée la sédimentologie. Il est donc légitime de la traiter individuellement dans la question climatique, même si, comme on le verra plus loin, ses conclusions rejoindront celle de la glaciologie dans l'interprétation des signaux climatiques du passé, notamment en vérifiant l'hypothèse du forçage astronomique élaborée par Milankovitch.

1 - Naissance de la paléocéanographie

La reconstitution des climats anciens est venue surtout de l'étude des sédiments marins qui ont l'avantage de se déposer régulièrement au fond des océans pendant longtemps, et ainsi de sceller une information sur l'évolution des conditions climatiques d'un passé plus lointain - pouvant atteindre plusieurs millions d'années - que celui accessible par les archives glaciaires. Soucieux d'identifier des repères temporels précis certains considèrent que la paléoclimatologie moderne et la paléocéanographie sont nées en 1973 avec les travaux de Shackleton et Opdyke qui analysèrent une carotte prélevée dans l'océan Pacifique équatorial dans le but de déterminer si les périodes principales de variation de l'ensoleillement prédites par Milankovitch étaient à l'origine de variations de températures décelables dans un enregistrement sédimentaire. Leur enregistrement couvrait une période de 900 000 ans et ils mirent clairement en évidence une succession de glaciations entrecoupées de courtes périodes interglaciaires, avec une fréquence principale de 100 000 ans. Ils utilisaient comme marqueurs climatique le volume total de la glace continentale qu'ils estimaient à partir de l'analyse des isotopes oxygène des foraminifères benthiques du domaine abyssal.

Shackleton et Opdyke ont mesuré le long de leur carotte le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ des isotopes de l'oxygène dans les sédiments formés de débris de coquilles de foraminifères. Pour fabriquer leur coquille les foraminifères extraient de l'eau de mer des ions carbonates et calcium, mais cette précipitation des carbonates

privilégie l'oxygène lourd ^{18}O en fonction de la température ; plus elle est basse plus les atomes lourds ^{18}O précipitent de telle sorte que le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ d'un fossile à coquille calcaire est d'autant plus grand que la température à laquelle le foraminifère a vécu était plus basse. Ce rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ peut donc être utilisé comme un «**thermomètre géologique**» permettant d'estimer la température de l'eau de mer du passé avec une grande précision, de l'ordre du degré Celsius. Outre sa relation avec la température, ce rapport peut également être utilisé pour suivre l'évolution du volume de glace sur l'ensemble de la Terre car les glaces polaires sont très pauvres en ^{18}O et donc le rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ est un indicateur du climat global de la Terre, les périodes froides correspondant à un rapport $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ élevé.

2- La paléocéanographie reconstitue les climats des derniers 80 millions d'années

Les océanographes disposent d'une autre source importante d'information sur les climats passés, ce sont les coraux. Ces organismes dont certains vivent exclusivement tout près de la surface dans les océans tropicaux sécrètent un squelette d'aragonite, variété de carbonate de calcium, dont la composition isotopique peut permettre de déterminer plusieurs paramètres de l'environnement dans lequel ils ont vécu. Pour atteindre ces informations il faut forer des carottes dans le massif corallien et en extraire des échantillons soumis à des analyses isotopiques minutieuses de certains atomes qui les constituent, principalement l'oxygène mais aussi le carbone et des éléments rares tels que le strontium, l'uranium, le thorium ou le baryum.

3- Conclusion

Ainsi l'étude des sédiments marins et continentaux, avec celle des coraux fossiles a apporté une connaissance étonnement détaillée et précise des climats passés, au moins pour le dernier million d'années qui a vu la conquête des terres émergées par l'espèce humaine. Cette passionnante avancée des connaissances sur l'évolution passée mais relativement récente de notre environnement climatique a amené plusieurs disciplines scientifiques,

- glaciologie, • géochimie, • paléontologie, • sédimentologie,
- paléocéanographie à converger autour de l'étude des sédiments récents, discipline descendante de ce qui était appelé autrefois la géologie du quaternaire et la sédimentologie.

Chapitre 4 Paléoclimatologie

Isotopes de l'oxygène

Quand les carbonates précipitent, ou lors d'une construction de coquille ou de test, il y a enrichissement du milieu en ^{18}O .

δ est en relation directe avec la température, déterminée empiriquement :

$T^\circ = 16,9 - 4,2 D (+ 0,13 D^2)$ où D est le $\delta^{18}\text{O}$ portant sur le CO_2

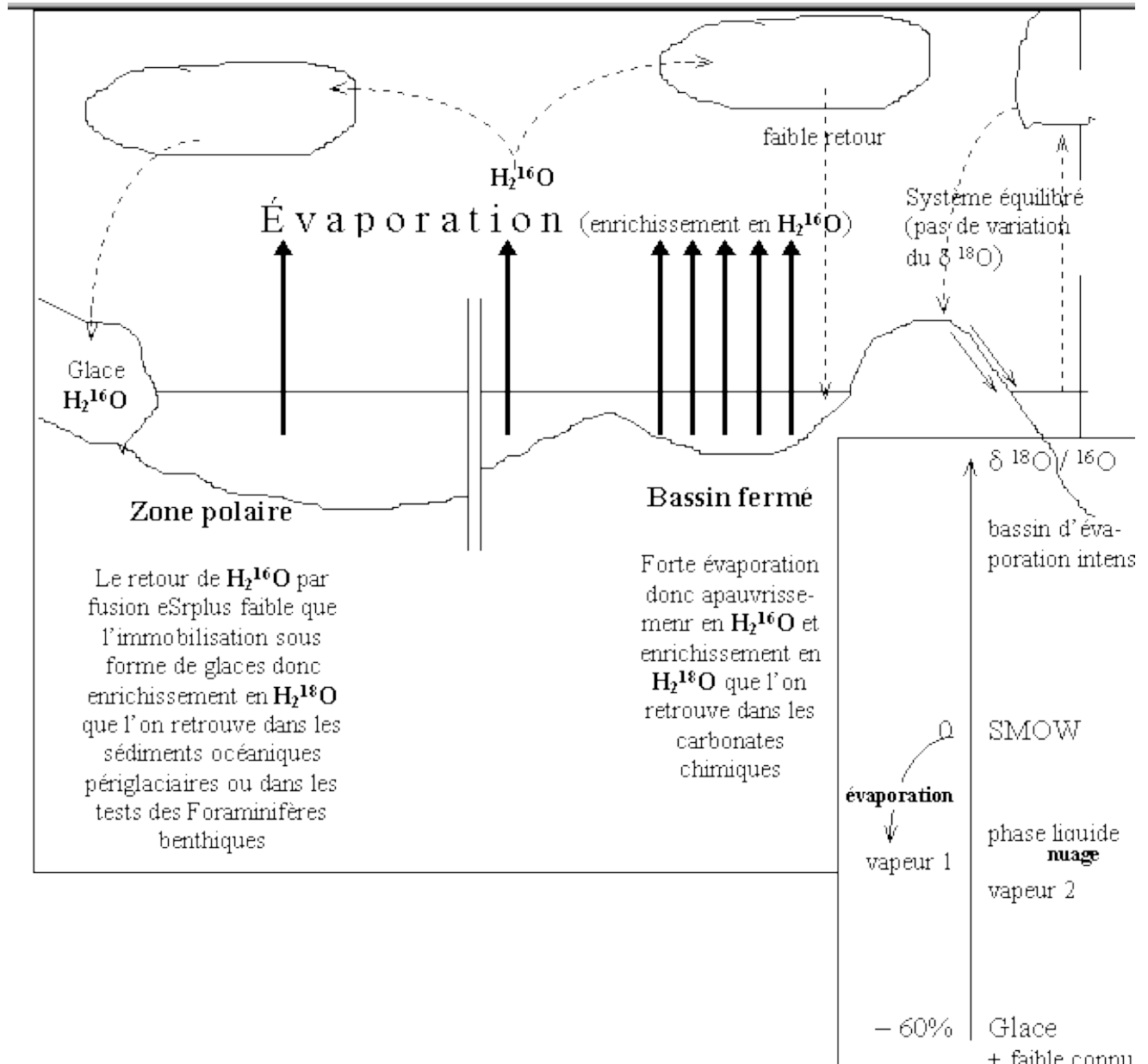
$D = \delta^{18}\text{O}$ (du CO_2 extrait de la calcite des tests) - $\delta^{18}\text{O}$ (du CO_2 dissous du milieu) = $\delta_c - \delta_w$

Intérêt pour les dépôts océaniques quaternaires où la sédimentation est continue et pour les calottes glaciaires :

- Les études de $\delta^{18}\text{O}$ sur les Foraminifères océaniques (planctoniques), chez lesquels les variations de $\delta^{18}\text{O}$ sont liés aux variations de température, a conduit à déterminer les oscillations climatiques.

- Les études faites sur les Foraminifères benthiques (chez lesquels les variations de $\delta^{18}\text{O}$ sont insensibles aux variations de température de surface) ont permis de corréliser des variations de $\delta^{18}\text{O}$ chez ces mêmes Foraminifères, non pas avec des variations de température de surface mais avec des variations de volume des masses d'eau océaniques liées aux périodes glaciaires (stockage / déstockage). Dans ce cas, des cycles de 100 000 ans sont retrouvés, ce qui confirme l'existence des cycles climatiques de Milankovitch.

Au delà de la température, les foraminifères benthiques fournissent donc des renseignements sur l'état glaciaire, c'est-à-dire sur la masse de glace immobilisée sur les continents.



La datation absolue est fiable jusqu'à - 10 000 ans, la datation relative jusqu'à - 250 000 ans. Cette fiabilité est limitée au quaternaire car :

- dans les sédiments océaniques, les rapports isotopiques sont modifiés par la diagenèse thermique et par les recristallisations
- dans les carottes glaciaires, le tassement des glaces et l'amincissement des couches de glaces perturbent la lecture des rapports isotopiques.

En milieu continental, les grandes périodes climatiques sont étudiées sur :

- les moraines ;
- les évaporites ;

- les latérites ;
- les grès rouges ;
- les terrasses.

Dans les océans et aux pôles, les études portent sur les glaces ou les sédiments.

Isotopes du carbone

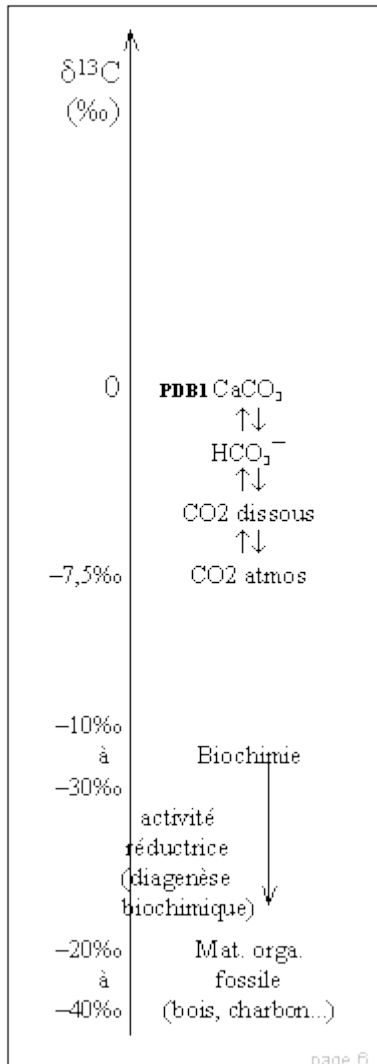
· Le $\delta^{13}\text{C}$ est insensible à la diagenèse d'enfouissement (meilleure stratigraphie isotopique), semble varier de façon synchrone dans l'océan mondial (meilleure synchronisation), semble varier avec la profondeur, c'est donc un bon traceur de la température et du niveau eustatique.

· La variation du ^{13}C des sédiments est un bon indicateur de la biomasse car les carbonates se forment grâce aux organismes.

· Au cours d'une transgression, il y a développement accru de matière organique sur les plateaux continentaux ou de matière végétale dans les lagunes ce qui augmente le $\delta^{13}\text{C}$ du milieu (activité biologique importante donc fixation préférentielle de ^{12}C). Les périodes de haut niveau eustatique correspondent donc à un $\delta^{13}\text{C}$ fortement positif. Un pic d'anomalie négatif (ex. limite K-T) est l'expression d'une régression.

Ceci est d'ailleurs confirmé par le $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates pélagiques qui semble lié à la profondeur. En périodes de haut niveau eustatique le $\delta^{13}\text{C}$ est élevé et un pic correspond à un maximum transgressif.

· Le $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates d'eau douce est très fortement négatif (- 25 ‰) car ils se forment à partir du CO_2 (enrichi en ^{12}C) de la respiration, pris en charge par les eaux de ruissellement qui se retrouvent dans les bassins de sédimentation par simple précipitation chimique ou par fixation bactérienne (ce qui accroît encore plus la négativité du $\delta^{13}\text{C}$).



Géodynamique interne

· $\log a = 1/T^2 a$: facteur de fractionnement

T : température

Quand la température augmente, a tend vers 1, il n'y a alors aucun échange, le fractionnement isotopique tend donc vers 0.

Lors de la cristallisation fractionnée, au sein du magma, ^{18}O a tendance à se concentrer dans les minéraux les plus polymérisés ; donc les minérales hautes températures concentrent ^{16}O et les liquides s'enrichissent en ^{18}O .

· Au sein d'une série magmatique, la variation du $d^{18}\text{O}$ entre les deux extrêmes (Dd) est au maximum de 1‰ donc toute variation supérieure à 1‰ est l'expression d'un processus ayant interféré avec le magma :

- contamination crustale ;

- mélange de magmas ;
- déshydratation ;
- décarbonatation ;
- interaction entre la roche et l'eau...

Pour les granites (c'est-à-dire les roches différenciées), le $d^{18}\text{O}$ est de -6 à +17‰.

Interprétation : les valeurs positives traduisent une contamination crustale, les valeurs négatives (-6 à +6‰) traduisent une contamination hydrothermale.

· Pour le carbone

$d^{13}\text{C}$ graphite (carbone réduit), de -20 à -28‰ : contamination hydrothermale de la composition primaire du magma

$d^{13}\text{C}$ CaCO_3 (carbone oxydé), de -18 à +3‰ : contamination hydrothermale de la composition primaire du magma

$d^{13}\text{C}$ basalte des fonds océaniques, de -2 à -8‰ : contamination crustale dans les zones de subduction

Chapitre 5 Les isotopes comme traceurs hydrogéologiques et environnementales & 6) Interactions eau-roche

Introduction

Les traceurs historiques sont ceux dont la forte concentration est liée à un événement historique. Les événements historiques peuvent être divers, depuis un changement des pratiques agricoles à une pollution industrielle. Les traceurs historiques les plus importants pour les études d'Hydrologie isotopique et habituellement utilisés, sont les traceurs des bombes (^3H , ^{14}C , ^{36}Cl , ^{137}Cs).

1- Les isotopes dans les eaux souterraines

Tracer les eaux souterraines en utilisant les isotopes de l'environnement offre une information unique et supplémentaire sur l'origine et le déplacement des eaux souterraines ainsi que des éléments dissous; ceci permet également une évaluation quantitative des mélanges et d'autres processus physiques tels l'évaporation et les échanges isotopiques dans les systèmes géothermiques. Souvent, des interactions eaux-roches, secondaires, décisives pour déterminer si un isotope se comporte comme un traceur conservatif ou non, peuvent être étudiées. Sous des conditions géochimiques et hydrochimiques convenables il est possible de dater les eaux souterraines (par ex. par la méthode ^{14}C).

Les constituants atomiques de la molécule d'eau les plus importants sont ^{16}O et ^{18}O ($\Rightarrow \delta^{18}\text{O}$) et ^1H et ^2H ($\Rightarrow \delta^2\text{H}$). Ces derniers possèdent le plus vaste champ d'application pour l'étude des eaux souterraines, par exemple, tracer l'origine de l'eau, le mode de recharge, déterminer l'âge, à court terme du fait de la variation saisonnière ou à long terme du fait de la différence entre les eaux souterraines de l'holocène et du Pléistocène.

Remarque

Il faut garder en mémoire que la valeur $\delta^{18}\text{O}$ est très faible et que ‰ n'est pas une unité. ‰ signifie 1 sur 1000. En conséquence, la valeur delta est toujours plus petite que 1, quoique des nombres en pour mille, par ex. 25‰, soient élevés: 25‰ est équivalent à 0,025.

Les isotopes du carbone ^{13}C ^{12}C ($\Rightarrow \delta^{13}\text{C}$) jouent un rôle important pour la quantification des réactions eau-roche dans le cas de l'estimation de l'âge ^{14}C des eaux souterraines. Leur rapport permet aussi d'identifier dans l'eau, le CO_2 d'origine biogénique ou issu des carbonates et de déterminer le contexte géologique de la recharge.

Les isotopes de l'Azote ^{15}N et ^{14}N ($\Rightarrow \delta^{15}\text{N}$) sont des traceurs anthropiques utiles. Les fractionnements isotopiques biogéniques sont complexes, mais permettent souvent de déterminer l'origine d'une pollution organique des eaux.

Le rapport isotopique des isotopes stables du soufre ^{32}S et ^{34}S ($\Rightarrow \delta^{34}\text{S}$) permet de différencier l'origine marine, évaporitiques et volcanique du sulfate dans l'eau souterraine.

Récemment, les rapports isotopiques $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ ont été utilisés pour l'étude de la pollution des eaux souterraines. Le rapport isotopique du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$; est un traceur précieux pour les études du mélange et de l'origine des eaux souterraines minéralisées).

2- Eléments chimiques

Le traçage chimique naturel, le plus simple, du mouvement des eaux souterraines, consiste à mesurer la concentration en chlorure. Cl^- est un traceur conservatif, qui n'est soumis ni à l'adsorption ni à la désorption au cours du transport. En conséquence, la relation entre la concentration en chlorures et les valeurs $\delta^{18}\text{O}$ ou $\delta^2\text{H}$ reflète l'effet de processus variés comme par exemple, le mélange des eaux souterraines, la dissolution de halite ou le mélange avec des eaux salées, eau de mer ou saumure.

3- Causes paléoclimatiques

Dans les régions arides et semi-arides les hydrogéologues isotopistes distinguent les conditions de recharge/vidange en régime permanent ou non permanent. Dans les systèmes à régime non permanent la recharge a été interrompue à la suite du changement des conditions paléohydrologiques, par ex. après la fin des périodes humides de la fin du Pléistocène et du début de l'Holocène. Après chaque interruption de la recharge le niveau des nappes commence à baisser. Le gradient des nappes, leur vitesse et le taux de vidange diminuent. Les âges des eaux souterraines dans ces régions, par ex. déterminés par la méthode ^{14}C , reflètent encore les conditions de régime permanent des périodes pluvieuses anciennes, quand les nappes étaient rechargées. La différence d'âge ^{14}C entre l'eau de deux puits est reliée à la vitesse et la direction anciennes et ne correspond pas à la vitesse actuelle, à l'inverse de la surface piézométrique actuelle. Les pentes entre les courbes piézométriques sont plus fortes que celles attendues compte tenu de la recharge actuelle. Ce dernier gradient se surimpose au gradient du reliquat des eaux souterraines fossiles. Cependant, les périodes de recharge peuvent être évaluées avec précision, ce qui est essentiel pour modéliser numériquement les ressources et pour les études paléohydrologiques.

4. Interactions eau-roche

L'échange isotopique entre l'eau souterraine et les minéraux est lent, à température normale, pour les eaux non thermales. Les réactions hétérogènes entre l'eau et les minéraux, avec des cinétiques complexes, sont généralement irréversibles à basse température. C'est pourquoi, les eaux souterraines froides atteignent rarement l'équilibre chimique ou isotopique avec les minéraux de l'aquifère. Il y a cependant des exceptions. La réaction entre l'eau, le CO_2 et la calcite en est une. On peut citer d'autres exemples comme l'oxydation de corps organiques tels que la tourbe, et des processus métaboliques micro biologiques qui ne changent pas seulement la composition chimique et les états d'oxydation des principaux nutriments (O_2 , C et S), mais s'accompagnent aussi de larges modifications de la composition isotopique (fractionnement isotopique). La

composition chimique et isotopique des eaux souterraines reflète la composition minéralogique des roches de l'aquifère et peut être utilisée pour localiser les aires de recharge, l'origine des eaux souterraines (météorique, marine, fossile, magmatique et métamorphique) et des différents composés chimiques (par ex. carbonate, sulfate, nitrate et ammonium). Les compositions chimiques de l'eau peuvent aussi donner des informations sur les processus d'interaction eau-roche et microbiens. Trois processus majeurs s'accompagnent d'un fractionnement isotopique de la molécule d'eau et des composés dissous dans les systèmes hydrogéologique à l'échelle de temps de la percolation des eaux souterraines.

(1) évaporation et condensation qui produisent un fractionnement de $^2\text{H}/^1\text{H}$ et $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ entre la vapeur et l'eau liquide;

(2) réactions chimiques entre le CO_2 gazeux, les espèces carbonatées dissoutes et les minéraux carbonatés précipités, produisant le fractionnement de $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, et $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$.

(3) processus métaboliques micro biologiques comme la désulfuration, la dénitrification et la nitrification, conduisant au fractionnement de $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ et ^{18}O des anions, entre la solution et la matière organique. Dans les systèmes géothermiques, un échange isotopique significatif pour l'hydrogène et l'oxygène intervient entre l'eau et la roche, du fait d'un effet filtre à travers les couches d'argile semi perméable, ainsi que de l'hydratation ou la déshydratation des minéraux secondaires. Du fait d'un échange isotopique lent entre l'eau souterraine froide et le réservoir, les eaux souterraines d'origine différente peuvent conserver leur composition isotopique au cours des temps géologiques. C'est pourquoi, il est possible d'estimer les mélanges d'eaux souterraines différentes et l'origine des composés dissous, en utilisant $\delta^2\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{34}\text{S}$ et le rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, ainsi que les ions conservatifs tels que le chlorure ou le bromure. Dans le cas d'un mélange à plus de trois composants il peut être difficile de déterminer les compositions chimique et isotopique des pôles correspondants. Dans la zone non saturée plusieurs processus peuvent guider l'évolution qualitative de l'eau interstitielle.

4.1 Le système carbonate-CO₂

La détermination de la composition isotopique du carbone (¹⁴C et ¹³C), de la température et des paramètres chimiques tels que le pH et l'alcalinité ainsi que la connaissance des gaz et minéraux associés peuvent permettre de déchiffrer les réactions chimiques dans les systèmes carbonatés, leurs bilans de masse et isotopique. L'âge des eaux souterraines peut être déterminé précisément par la méthode ¹⁴C. Ce n'est pas une procédure simple et directe. Le CO₂ gazeux et dissous, les composants du carbone organique et inorganique, les minéraux et la matière organique fossile, impliqués dans ces réactions entre l'eau et la roche peuvent avoir des compositions isotopiques différentes. Par ailleurs, les équilibres chimiques et isotopiques ne sont pas forcément approchés dans les conditions définies de systèmes ouverts ou fermés.

4.2 Devenir des composés du soufre dissous

Le soufre se trouve dans les eaux souterraines sous forme d'anion sulfate, SO₄²⁻. En présence de conditions réductrices, comme dans les tourbières, les sédiments organiques, les aquifères des champs pétrolifères ou les régions à volcanisme actif, l'eau souterraine peut aussi contenir des concentrations appréciables en sulfure (HS⁻ ou H₂S). Les sources usuelles du soufre sont les particules atmosphériques de SO₂²⁻ et H₂SO₄, sèches et dissoutes, le mélange avec le sulfate de l'eau de mer, l'oxydation de la pyrite et des autres minéraux sulfurés, la dissolution du gypse, de l'anhydrite et d'autres sels sulfatés des évaporites continentales ou marines, l'apport de soufre à partir de pétrole et de charbon et enfin l'infiltration de sulfate depuis les eaux de surface. Si on excepte l'eau de mer, la composition isotopique du soufre provenant de ces différentes sources varie fortement.

La composition isotopique du soufre dissous peut être utilisée comme traceur de son origine. Des modèles de simple mélange sont quelquefois suffisants pour interpréter les données. Pour les cas plus compliqués, les sulfates dissous sont caractérisés par le δ³⁴S et les valeurs correspondantes du δ¹⁸O(SO₄) de l'oxygène du

sulfate. L'échange de l'oxygène entre SO_4^{2-} et H_2O est extrêmement lent à la température peu élevée des eaux souterraines. C'est pourquoi, la composition isotopique de l'oxygène du sulfate reflète ou un mélange ou une réduction microbienne en sulfures. Le fractionnement de l'isotope du soufre est dû à des processus géochimiques et biochimiques variés comme la formation des évaporites, la réduction microbienne des ions sulfates en hydrogène sulfuré, l'oxydation inorganique des minéraux sulfurés et dans une moindre mesure à l'adsorption des ions sulfates sur les particules colloïdales dans les aquifères et les sols. Les variations en $\delta^{34}\text{S}$ provoquées par ces processus peuvent être de l'ordre de plusieurs dizaines de pour mille. Le minéral sulfuré provenant de la libération d' H_2S aura un $\delta^{34}\text{S}$ très négatif. D'autre part, les minéraux sulfatés provenant d'ions sulfates résiduels isotopiquement lourds auront un $\delta^{34}\text{S}$ positif.

5 Applications aux systèmes basse-température

Lorsqu'on utilise les méthodes isotopiques, on doit distinguer les systèmes basse température ($<90^\circ\text{C}$), température moyenne ($90 < T < 150^\circ\text{C}$) et haute température ($>150^\circ\text{C}$). Dans les systèmes basse température beaucoup de réactions et de processus modifiant les compositions isotopiques sont trop lents pour avoir des effets sensibles. Les systèmes basse température offrent un large champ d'applications en hydrogéologie et en hydrologie:

- identification de l'origine des eaux souterraines et de leurs constituants d'origines géologique ou anthropique (par ex. pollution);
- tracer les processus hydrochimiques et de mélange dans les eaux souterraines (communication entre aquifères, mélanges entre eaux souterraines, lacs et rivières (Volume III), saumure, eau de mer), et
- datation de l'eau souterraine pour étudier leur mouvement (organisation des écoulements).

ORIGINE DE L'EAU SOUTERRAINE

Les nombreuses applications des méthodes isotopiques en hydrologie utilisant les isotopes stables concernent l'hydrosphère dans son ensemble. Un des principaux champs d'application concerne l'origine et le mélange des eaux souterraines et de ses éléments dissous naturels ou anthropiques. Une information plus détaillée est obtenue à partir des abondances en isotopes stables. Elles peuvent être mesurées rapidement et à faible coût, et interprétées de manière fiable comme un traceur largement conservatif.

Etudes météorologiques:

L'analyse des isotopes stables des précipitations et de l'humidité a apporté des informations sur leur distribution spatio temporelle, leur origine, et les trajectoires de la vapeur atmosphérique dans la troposphère. Une information semblable a aussi été obtenue pour le passé.

Etudes des mélanges:

L'eau souterraine est généralement un mélange de deux composants ou plus, génétiquement et chimiquement distincts, souvent d'âge différent. Les analyses isotopiques combinées aux analyses chimiques (de préférence sur les traceurs conservatifs comme le chlorure ou le rapport bromure/chlorure) permettent de distinguer différentes sortes d'eaux souterraines et souvent d'établir les proportions du mélange. Des modèles à deux ou trois composants sont utilisés pour obtenir des estimations grossières. Dans le cas de séries temporelles des modèles plus complexes peuvent être utilisés.

Carbone ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)

Les isotopes stables du carbone, ^{13}C et ^{12}C , ont un rapport moyen d'environ 1:100. La valeur réelle joue un rôle important pour la correction de l'âge ^{14}C en permettant de quantifier l'interaction eau roche. De plus, elle permet d'identifier les sources du CO_2 impliqué dans le système carbonate- CO_2 . L'assimilation de CO_2 provoque un fractionnement isotopique très important du carbone. Les processus de fractionnement sont également appropriés à l'étude du système calco-

carbonique dans l'eau. Le $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 provenant des végétations C_3 et C_4 montre un écart de 12‰.

Occurrence

La composition isotopique du carbone dans les constituants carbonés dissous dans l'eau est très variable. Les sources de carbone sont le CO_2 du sol, le CO_2 d'origine géogénique ou magmatique (de la croûte ou du manteau) ou issu des inclusions fluides, la matière organique morte ou vivante des sols et des roches, et les minéraux carbonatés. Chacune de ces sources présente une composition isotopique différente et contribue au carbone total dissous en proportions variables. C'est pourquoi, la composition isotopique ($\delta^{13}\text{C}$) des composés carbonés dissous dans l'eau souterraine présente un large éventail de valeurs. Le dioxyde de carbone du sol présente en général une valeur de -22‰, mais dans les sols tropicaux il peut être plus positif, jusqu'à environ -11‰. D'origine endogène ou magmatique, le $\delta^{13}\text{C}$ est d'environ -6‰, alors que le carbone du CO_2 issu des roches sédimentaires métamorphisées est généralement voisin de zéro s'il provient de carbonates marins. Le carbone organique des plantes terrestres a un $\delta^{13}\text{C}$ entre -30 et -20‰. La composition isotopique en carbone la plus lourde, de l'ordre de +10‰ se trouve dans les carbonates des évaporites. De tels carbonates se rencontrent dans les bassins sédimentaires où le $\delta^{13}\text{C}$ du CID des eaux souterraines peut avoir des valeurs élevées.

Applications

La mesure du rapport d'abondance des isotopes stables du carbone, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ est indispensable pour la datation ^{14}C des eaux souterraines.

On doit distinguer les systèmes ouverts ou fermés (Fontes 1992). De nombreux modèles hydrochimiques ont été développés pour déterminer l'activité initiale du ^{14}C , Cinit (Eq. 2. 2) à partir de $\delta^{13}\text{C}$ du CID nécessaire pour calibrer l'échelle de temps ^{14}C pour l'eau souterraine (Mook 1980). Le modèle NETPATH (Plummer et al. 1994) comprend l'ensemble de la chimie de l'eau souterraine et fournit les âges absolus de l'eau souterraine les plus fiables (e.g. Phillips et al. 1989; Geyh 1992). Son application est, cependant, limitée dans la mesure où seules

les données relatives aux échantillons d'eau d'une même ligne de courant peuvent être utilisées. Quelque soit le modèle utilisé la correction des âges ^{14}C à partir de $\delta^{13}\text{C}$ du CID introduit de fortes incertitudes (Sect. 5.2.2.3). Bien que théoriquement peu approprié, le modèle de correction le plus souvent utilisé est celui proposé par Gonfiantini (Salem et al. 1980):

$$\delta^{14}\text{C} = \left(\frac{\text{pMC}}{100} - 1 \right) \left(\frac{\text{CC}}{\text{CCA}} - 1 \right) \left(\frac{\text{e}}{\text{e} + 100} \right) \left(\frac{\text{limCO}}{\text{limCO} + 13} \right) \left(\frac{\text{DIC}}{\text{DIC} + 13} \right) \times 22 \times \left(\frac{+}{-} - \frac{-}{+} - \varepsilon \right) \delta^{13}\text{C} \quad (5.5)$$

Il prend en compte le mélange de CO_2 et du carbonate du sol, et la différence isotopique entre CO_2 et CaCO_3 . On suppose des conditions de système fermé.

(5.5) Il prend en compte le mélange de CO_2 et du carbonate du sol, et la différence isotopique entre CO_2 et CaCO_3 . On suppose des conditions de système fermé.

Geyh et Michel [118] ont utilisé le $\delta^{13}\text{C}$ du CID de l'eau souterraine pour distinguer l'eau d'un aquifère gréseux de celle d'un aquifère carbonaté (Fig. 5.16). Le $\delta^{13}\text{C}$ de l'eau souterraine de l'aquifère gréseux est généralement plus négatif.

Azote ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$)

Deux isotopes stables de l'azote existent dans la nature: ^{14}N ($\approx 99,6\%$) et ^{15}N ($\approx 0,36\%$). Pour les valeurs de $\delta^{15}\text{N}$ le standard correspond à l'azote de l'air.

Occurrence

L'azote des eaux souterraines peut être d'origine atmosphérique ou provenir des pollutions sèches ou humides (par N_2 et NO_x), issues des engrais, et de la matière organique vivante ou inerte (déchets animaux et eaux usées domestiques). Habituellement, l'interaction eau-roche n'est pas impliquée dans le cycle biogéochimique de l'azote.

Application

Les analyses combinées des isotopes de l'azote et de l'oxygène de NO_3^- traduisent les empreintes des sources naturelles et anthropiques du nitrate, de la dénitrification biologique, des processus de nitrification et de la fixation biologique, et du bilan d'azote dans l'eau souterraine.

Soufre ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$)

Nous rappelons que le soufre possède quatre isotopes stables: ^{32}S (95,02%), ^{33}S (0,75%), ^{34}S (4,21%), et ^{36}S (0,02%). Par convention, le standard utilisé correspond au sulfure de fer de la phase troilite de la météorite ferrugineuse de Diablo Canyon (DCT) (avec un rapport $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}$ de 22,220). Occurrence Trois principaux réservoirs de soufre: les évaporites sulfatées (avec $\delta^{34}\text{S}$ de +10 à +30‰, moyenne +17‰), le sulfate dissous dans les océans ($\delta^{34}\text{S}$ de +21‰), équilibrés par le plus important des trois, les sulfures sédimentaires (approximativement -12‰). Dans les systèmes volcaniques fossiles ou récents la source de soufre est constituée par les gaz. Le soufre organique joue généralement un rôle mineur dans les eaux souterraines ordinaires.

Processus

Les rapports isotopiques du sulfate sont fortement affectés par le fractionnement isotopique lié à l'activité microbienne ainsi qu'aux interactions eau-roche. Au cours des transformations géochimiques et biochimiques complexes du sulfate, les processus de fractionnement modifient les compositions des isotopes stables du soufre ($^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) et de l'oxygène ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$). Ces transformations sont: l'oxydation et la réduction du soufre, la cristallisation de minéraux sulfatés et l'adsorption des ions sulfates sur les sédiments. La température relativement faible de l'eau souterraine empêche la plupart des processus de fractionnement d'atteindre l'équilibre isotopique et des échanges significatifs d'oxygène entre SO_4^{2-} et H_2O .

Application

La composition isotopique du soufre et de l'oxygène des sulfates permet de différencier les origines volcanique, évaporitique ou marine du sulfate dissous et de préciser son devenir dans les eaux souterraines. La variété des sources possibles, les mécanismes complexes de fractionnement, l'état de non équilibre et les incertitudes sur le degré d'ouverture des systèmes souterrains rendent, cependant difficile l'interprétation de la composition isotopique du soufre et de l'oxygène associé.

Chlore ($^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$)

Le chlorure possède deux isotopes stables: ^{35}Cl ($\approx 75,7\%$) et ^{37}Cl ($\approx 24,2\%$). Ils ne participent pas aux processus biologiques et se comportent comme des traceurs conservatifs. Les données s'expriment en $\delta^{37}\text{Cl}$ par rapport au Chlorure Moyen Océanique standard (CMOS). Le rapport $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ est mesuré à l'aide d'un Spectromètre de Masse (SMIR) La précision peut être supérieure à $\pm 0,1\%$.

Occurrences

Les valeurs de $\delta^{37}\text{Cl}$ renferment une information sur l'origine de l'ion chlorure dans les eaux souterraines douces et polluées ainsi que sur les saumures de subsurface. Elles ne sont pas toujours bien différenciées et se répartissent entre $-1,6$ et $+2\%$. C'est pourquoi, les principales sources de chlore ne peuvent pas être facilement distinguées à partir de leur composition isotopique.

Processus

Le fractionnement isotopique des isotopes du chlore intervient dans les systèmes géothermiques sous des pressions et des températures crustales. La filtration ionique, la diffusion, l'ébullition géothermique, l'évaporation et la précipitation des sels semblent être les processus les plus importants.

Applications

Exemple Les concentrations en chlorure croissent depuis les eaux souterraines superficielles jusqu'aux eaux profondes et les saumures dans la mine de Stripa en Suède.

Bore ($^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$)

Le bore naturel comporte deux isotopes stables ^{11}B ($\approx 80\%$) et ^{10}B ($\approx 20\%$). La variation du rapport entre ces isotopes s'exprime en $\delta^{11}\text{B}$ (‰) par rapport au standard SRM-951 NBS. $\delta^{11}\text{B}$ est mesuré par un spectromètre de masse à ionisation thermique (SMIT).

Occurrence

Le bore est un constituant mineur de l'eau souterraine avec des concentrations généralement inférieures à 0,1 mg/L; dans l'eau de mer elle est de 4,6 mg/L, et >100 mg/L dans les saumures des champs pétrolifères. Une augmentation des concentrations dans l'eau souterraine est généralement associée à un apport de substances marines et volcaniques ou liée à une pollution anthropique. Le perborate de sodium étant un composant des détergents, le bore est présent dans les effluents et les déchets industriels. C'est aussi un constituant des engrais. Les sources naturelles de bore dans les eaux souterraines sont constituées par les dépôts atmosphériques, la tourmaline, la biotite et les amphiboles dans les roches cristallines, la colemanite, la kernite et le borax dans les évaporites, l'illite dans les argilites marines, l'eau de mer résiduelle dans les aquifères confinés et les gaz magmatiques dans les zones volcaniques actives et géothermales.

Processus

L'espèce dissoute la plus usuelle dans l'eau souterraine est l'acide borique non dissocié (H_3BO_3). Les ions et les molécules de poly borate se forment dans les solutions fortement minéralisées. Dans les eaux souterraines les isotopes lourds se répartissent préférentiellement dans l'acide borique non dissocié.

Applications

Les rapports des isotopes stables du bore peuvent être utilisés dans les études sur la pollution. Ils peuvent aussi être utilisés pour caractériser les saumures et les eaux géothermales.

Strontium ($^{87}Sr/^{86}Sr$)

Les rapports atomiques $^{87}Sr/^{86}Sr$ se mesurent par spectrométrie de masse (TIMS). Celui de l'eau de mer est de 0,70906 et sert de référence.

Occurrence

Le strontium est un constituant mineur des eaux souterraines. Il remplace facilement les ions calcium dans les minéraux calciques, sulfatés, les feldspaths et d'autres roches. Par conséquent il participe aux réactions eau-roche.

Processus

Aucun fractionnement naturel de l'isotope stable du strontium n'est observé au cours des processus naturels. De ce fait, le rapport isotopique du strontium représente une possibilité fiable pour tracer le strontium de différentes origines, pour estimer les mélanges dans les eaux souterraines et pour étudier la situation de l'équilibre isotopique entre l'eau souterraine et les minéraux et roches contenant du strontium. Le strontium et le calcium ont des propriétés géochimiques semblables. Par conséquent, la composition isotopique du strontium est utilisée pour étudier l'altération des roches contenant du calcium et son recyclage biogéochimique.

Applications

C'est un traceur de l'origine de la salinité, du déplacement des eaux souterraines et des interactions eaux roches.

Bibliographie sommaire

Vidal .Géochimie, (Dunod Ed.)

Bignot. Les microfossiles, (Dunod Ed.)

R.E. Criss, Principles of stable isotope distribution, Oxford University Press, Londres, 1999.

Jean LEVEQUE UMR. CNRS/uB 6282. Biogéosciences UFR Sciences Vie, Terre, Environnement Master 1 Sciences de l'Environnement.

Jean-Clair Duchesne septembre 2014 Introduction à la géochimie (pour mieux comprendre comment fonctionne notre Terre). chap.6 les isotopes de l'oxygène

Allègre C.J. (1983) L'écume de la Terre, Fayard, Paris.

Wright J.M., Collin, A., Bearman G. (1989) Seawater: its composition, properties and behaviour (prepared by an Open University Course Team). Pergamon Press, Oxford.

F.D'Amore, G.Darling, T.Paces, Z.Pang, J.Šila. International atomic energy agency, vienna 2008. Isotopes de l'environnement dans le cycle hydrologique. Volume IV. IAEA.

Jean Claude Duplessy 1996 «Quand l'océan se fâche - Histoire naturelle du climat»- Odile Jacob éditeur -

Jacques Merle, Bruno Voituriez, Yves Dandonneau, 2014. Le changement climatique : histoire et enjeux.

ANNEXE

Tableau Références internationales utilisées pour l'analyse isotopique.

Carbone	CaCO ₃	PDB (Pee Dee Belemnite)	Calcaire de la Caroline du Sud (USA)	11123,3	11237,2 (±2,9)
Hydrogène	H ₂ O	V.SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water)	Mélange d'eaux océaniques	155,74	155,76 (±0,05)
Azote	N ₂	Gaz azote	Azote atmosphérique	3663	3676,5 (±8,1)
Oxygène	H ₂ O	V.SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water)	Mélange d'eaux océaniques	2001,2	2005,2 (±0,43)

Rappel :

Fractionnement isotopique : expression signifiant qu'au cours de processus physiques ou chimiques les rapports isotopiques des éléments peuvent être modifiés.

Rapports isotopiques

δ = $\frac{\text{rapport isotope lourd / isotope léger d'un échantillon}}{\text{rapport isotope lourd / isotope léger d'un standard}} - 1$ *expression du fractionnement*

δ = rapport isotope lourd / isotope léger d'un échantillon rapporté au même rapport sur un standard

si le rapport de l'échantillon est inférieur ou égal au standard, le δ est négatif.

$$\text{ex. : } \delta^{18}\text{O} = \left(\frac{\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \text{ échantillon}}{\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \text{ standard}} - 1 \right) \times 1000$$

Standards:

O et H : S.M.O.W. (Standard Mean Ocean Water)

C : P.D.B.1 (Pee Dee Belemnite 1 ; Pee Dee = formation géol. de Caroline du N.)

Glossaire

Composition isotopique : Les proportions des isotopes (voir la rubrique) stables d'un élément peuvent varier d'un milieu à l'autre (roches, minéral, liquide, etc.) en fonction des processus physiques et chimiques dans lesquels l'élément a été impliqué. Les rapports de ces isotopes, déterminés par spectrométrie de masse, donnent des informations sur ces processus.

Isotopes: nuclides de même numéro atomique mais de masses atomiques différentes. Ces nuclides ont le même symbole (donc le même Z) mais ont des A différents. Ils diffèrent par le nombre de neutrons dans le noyau. On distingue les isotopes stables et les isotopes radioactifs. Les premiers ont des noyaux stables. Les seconds ont un noyau qui se transforme spontanément (sans apport d'énergie extérieure) en un noyau ou des noyaux dits radiogéniques, qui peut ou peuvent être stables ou radioactifs; cette transformation est accompagnée d'un dégagement d'énergie sous forme d'un rayonnement et/ou de particules.

Masse atomique : la masse d'un atome est proportionnelle (en première approximation) au nombre de masse. La masse élémentaire de référence, appelée unité de masse atomique, est à ce jour définie comme le douzième de la masse de l'atome de carbone 12 (12 nucléons).

Nombre de masse atomique (A): le nombre de particules (neutrons et protons) constituant le noyau de l'atome

Ppm : part par million. Unité de mesure utilisée en géochimie. 1 ppm est équivalent à 1 g par tonne, ou à 0.0001%, ou à 1 mg/l. Sont aussi fréquemment utilisés le ppb (part par milliard) et le ppt (part par trillion).