

Les isotopes du carbone pour déterminer l'influence de la matière organique sédimentaire sur la minéralisation des aquifères littoraux - Exemple de l'aquifère de Camargue

V. de Montety ⁽¹⁾, B. Blavoux ⁽²⁾, O. Radakovitch ⁽³⁾, C. Vallet-Coulomb ⁽³⁾

(1) Hydrosociences Montpellier; (2) LHA - Université d'Avignon ; (3) CEREGE
veronique.de-montety@univ-montp2.fr, bernard.blavoux@gmail.com,
radakovitch@cerege.fr, vallet@cerege.fr

I. INTRODUCTION

Sur les côtes Européennes, une des conséquences de la transgression marine Holocène (transgression Flandrienne) est l'omniprésence de matière organique sédimentaire (MOS) dans les zones littorales et deltaïques quaternaires. Les ralentissements et arrêts de la remontée du niveau marin ont entraîné le dépôt au contact des sédiments continentaux Pléistocènes de niveaux argileux riches en matière organique et/ou de tourbe. Le drainage réduit de ces zones de faible dénivellation a préservés ces niveaux organiques [1, 2]. Le pourtour méditerranéen est riche d'exemples de l'abondance de MOS dans les aquifères littoraux ou dans les niveaux subjacents responsables du caractère captif de certains aquifères [e.g. 3, 4]. La présence importante de MOS dans les dépôts et sa dégradation ont des conséquences sur le chimisme des eaux et plus particulièrement sur les isotopes du Carbone ($^{14}C_{CID}$ et $\delta^{13}C_{CID}$). Il est donc crucial d'identifier et de quantifier la dégradation de MOS avant toute approche de datation par le ^{14}C .

A partir de l'exemple de l'aquifère captif du delta du Rhône, nous présentons des outils qui permettent de mieux contraindre l'influence de la MOS sur le chimisme des aquifères littoraux, puis un bilan sur l'origine et les mécanismes de l'évolution de la salinité de l'aquifère.

II. ENVIRONNEMENT HYDROGEOLOGIQUE DE L'AQUIFERE CAPTIF DE CAMARGUE

Le delta du Rhône présente une structure en 3 unités (Fig. 1 et 2) similaire à celle d'autres deltas méditerranéens tels que le delta du Pô, de l'Ebre ou du Llobregat [1, 3].

(i) Les cailloutis fluviatiles calcaires déposés pendant les bas niveaux marins de la fin du Pléistocène forment un système aquifère de 10 à 70 m d'épaisseur affleurant en Crau et plongeant vers le Sud-Ouest sous les sédiments Holocènes du delta du Rhône.

(ii) Ces cailloutis sont recouverts par 2 à 30 m de sédiments marneux riches en MOS déposés pendant les premiers temps de la transgression (18000-6000 an BP). Les nombreuses investigations pour l'étude de la remontée du niveau marin ont permis d'identifier et de dater les arrêts de la transgression avec dépôts de MOS [e.g. 3]. Ce niveau de faible perméabilité constitue le toit de l'aquifère des cailloutis ;

(iii) L'unité superficielle (jusqu'à 10 m d'épaisseur) est constituée de marnes Holocènes à actuelles et de dépôts modernes continentaux. Elle contient des zones aquifères hétérogènes, souvent de faible perméabilité avec des eaux salées à sur-salées (jusqu'à 100 mS/cm).

L'aquifère étudié présente des caractéristiques différentes de part et d'autre du Rhône (Fig. 2). A l'Est, dans la plaine de la Crau, l'aquifère est libre et non salé. Les pertes d'irrigation par les eaux de la Durance constituent les 2/3 de la recharge alors que les précipitations ne représentent qu'1/3. Au contact des sédiments Holocènes, la nappe présente une zone d'émergence naturelle limitant les débits vers la partie captive de l'aquifère. Cet aquifère est fortement exploité pour l'AEP et l'industrie. En effet, depuis la fin du

XIX^{ème} siècle, la pression anthropique a conduit à une forte modification de cette plaine avec le développement d'une vaste zone industrielle et de la seconde zone portuaire de France (Fig. 6).

A l'Ouest du Rhône, en Camargue, l'aquifère est captif et localement artésien. La salinité de l'eau est élevée, de 2 g/l au S₇ à 38 g/l au S₅ soit une contribution d'eau de mer de 6% to 98% (Fig. 2). La chimie de l'aquifère est complexe, fortement influencée par la mise en place des dépôts et plus particulièrement de la MOS [5]. De 2002 à 2006, il a été le centre des recherches engagées par l'Observatoire de Recherche en Environnement (ORE) RESYST (Réponse d'un système deltaïque aux forçages externes). Un suivi hydrodynamique, hydrochimique et isotopique a été réalisé sur la partie captive de l'aquifère de 2004 à 2007, pour déterminer l'origine et les mécanismes de sa salinisation [6].

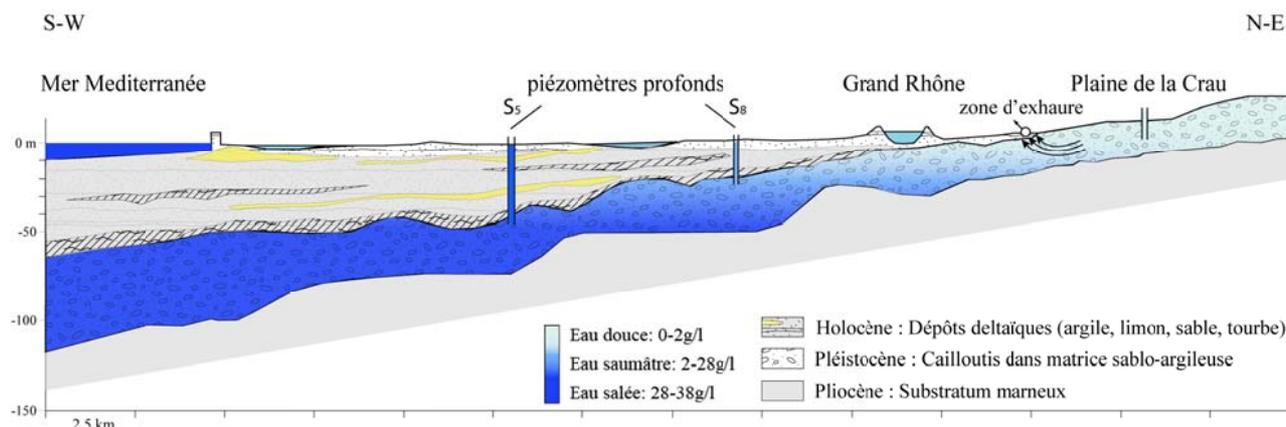


Figure 2 – Coupe schématique de la zone d'étude

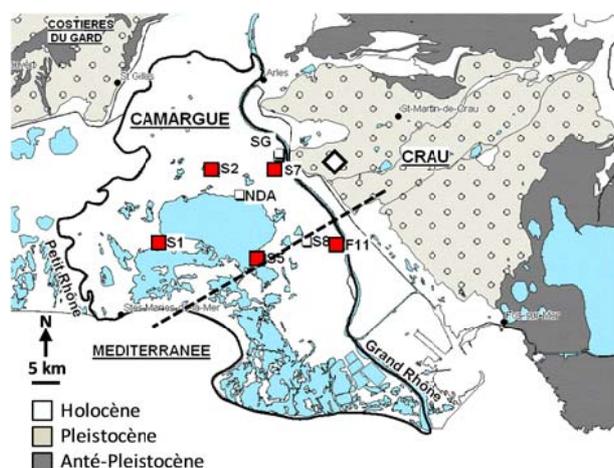


Figure 1 – Situation géologique du site d'étude et points de prélèvement (carrés rouges dans la partie captive, losange blanc dans la partie libre)

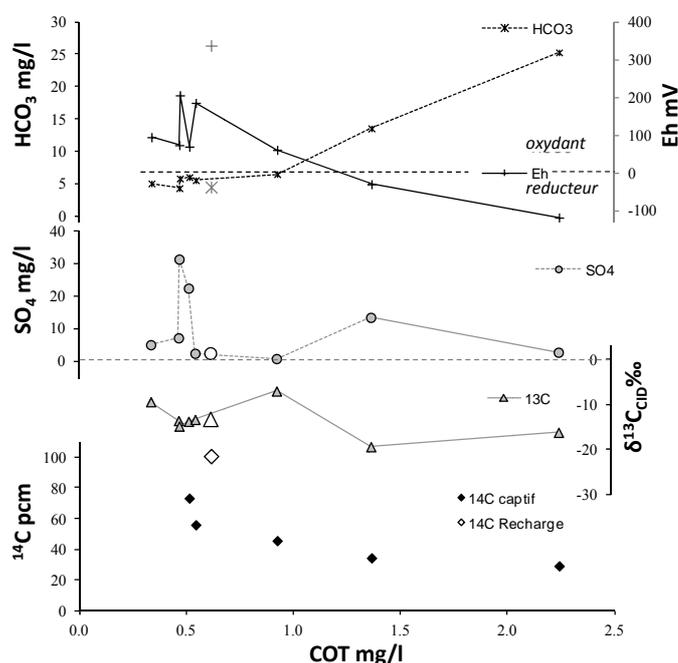


Figure 3 – Evolution des indicateurs de la dégradation de MOS en fonction du COT

III. INFLUENCE DE LA MATIERE ORGANIQUE SEDIMENTAIRE SUR LA MINERALISATION DE L'AQUIFERE

III. 1 Traceurs de la dégradation de MOS dans l'eau souterraine

La dégradation de MOS dans les eaux souterraines dépend du degré d'oxydation du milieu (Eh) et de la présence d'accepteurs d'électrons. L'oxydation de la MO produit du CID dont la signature isotopique ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$) dépend de la voie d'oxydation par les communautés bactériennes [7]. Dans les aquifères côtiers, la présence importante de SO_4 d'origine marine et la faible quantité d'oxygène favorise l'existence de processus de sulfatoréduction produisant un CID appauvri ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} \sim -26\text{‰}$, [7]). En l'absence de sulfate, des processus de méthanogénèse par fermentation de substrat carbonaté peuvent avoir lieu (acétate fermentation). Dans ce cas, le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ produit est enrichi ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} > 0\text{‰}$ [7])

Ainsi, le suivi dans l'eau du potentiel rédox (Eh), des nutriments nécessaires à l'activité bactérienne (Carbone Organique Totale COT, SO_4) et des produits de dégradation de MOS (CID et sa signature isotopique) permet de déterminer l'impact de la MO sur le chimisme de l'eau.

Les mesures mensuelles de COT dans l'aquifère montrent que le bruit de fond naturel est de 0.4 à 0.6 mg/l. Les 3 forages (S_7 , S_1 , S_5) dans lesquels des niveaux de MOS ont été identifiés présentent des valeurs sensiblement supérieures, allant de 0.9 à 2.3 mg/l. Ces forages présentent de faibles valeurs de Eh (S_7 occasionnellement réducteur) et les teneurs moyennes en HCO_3^- les plus élevées (Fig. 3) confirmant l'existence de processus d'oxydation croissants de MOS du S_7 au S_1 .

Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ ne présente pas une évolution linéaire mais est fortement corrélé à la présence ou non de SO_4 . En effet, selon la voie d'oxydation (sulfatoréduction ou méthanogénèse) les facteurs de fractionnements affectant le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ sont différents conduisant à un appauvrissement dans le cas de la sulfatoréduction (S_5), un enrichissement pour la méthanogénèse (S_7) ou une valeur intermédiaire en fonction de la proportion de ces 2 mécanismes (S_1).

Pour ces 3 forages, il existe une bonne corrélation entre l'appauvrissement en ^{14}C et les indicateurs de l'oxydation de la MO sédimentaire. Ce résultat suggère que la faible activité ^{14}C de ces échantillons correspond à un apport de carbone issu de la dégradation de MOS.

III. 2 Impact de la dégradation de MOS sur les isotopes du carbone

L'évolution du CID et de sa signature isotopique ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CMTD}}$ et ^{14}C) est contrôlée par la disponibilité en CO_2 [7]. Ainsi, on distingue deux types d'évolution :

(i) En présence d'un apport continu de CO_2 , le système est dit ouvert. La concentration totale du CID peut varier et sa signature isotopique ne dépend alors que de celle du CO_2 et des facteurs de fractionnement entre les différentes formes du CID. Néanmoins, les variations en $^{14}\text{C}_{\text{CID}}$ par fractionnement sont faibles (de l'ordre du %) et donc négligées devant les autres sources d'incertitudes [8]. Par conséquent, en système ouvert, la valeur de $^{14}\text{C}_{\text{CID}}$ correspond à celle du CO_2 .

(ii) En revanche si la quantité de CO_2 est finie, le système est dit fermé. La concentration totale du CID ne varie pas ; seule sa signature isotopique évolue entre celle de la source de CO_2 et celle de la matrice carbonatée.

Le CO_2 du sol est généralement considéré comme la principale source de CO_2 . Or, dans les aquifères deltaïques, l'oxydation de la matière organique peut constituer une importante source de CID dont l'activité ^{14}C est celle de la MO.

Selon le type d'évolution et la source de CO_2 , on peut déterminer la signature isotopique théorique du CID ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et ^{14}C) à partir des équations de répartition des différentes formes du CID et de fractionnement isotopique [7, 8]. Dans l'aquifère de Camargue, les valeurs théoriques de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et ^{14}C ont été calculées en considérant différentes évolutions en fonction du forage: système ouvert, fermé et échange avec la matrice carbonatée (testé au S_7 seulement). Deux origines possibles du CO_2 ont été prises en compte : le CO_2 du sol (-22‰ ; -100 pcm) et le CO_2 issu de l'oxydation de la MOS (-27‰ ; 28 ± 1 pcm, 32 ± 2 pcm et 45 ± 1 pcm au S_1 , S_5 et S_7 respectivement). Les résultats obtenus pour le $^{14}\text{C}_{\text{CID}}$ sont présentés sur la figure 4.

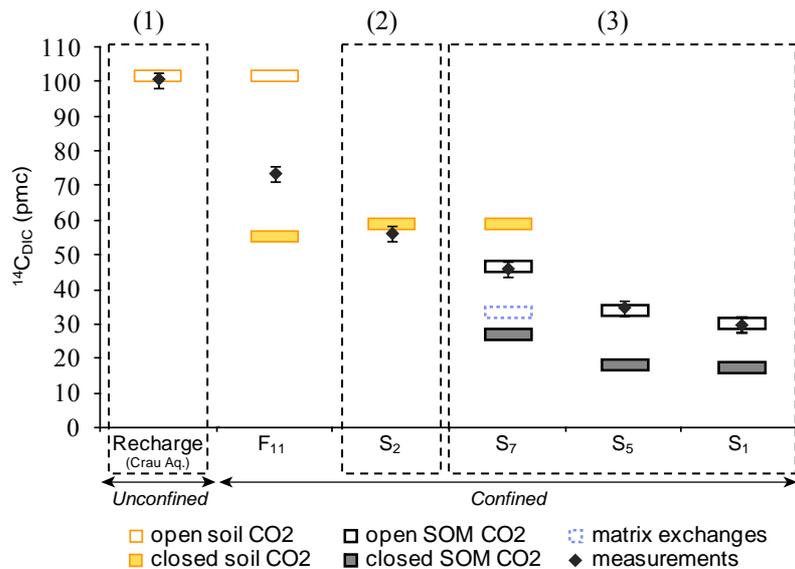


Figure 4 – Comparaison des valeurs de $^{14}\text{C}_{\text{CID}}$ mesurées aux valeurs théoriques, calculés avec différentes hypothèses (i) d'ouverture du système (ouvert/fermé) et (ii) d'origine du CO₂ (CO₂ issu du sol (soil CO₂) ou issu de la matière organique sédimentaire (SOM CO₂)). Pour le point S₇, l'hypothèse d'échanges avec la matrice carbonatée a également été testée.

Différentes évolutions du carbone inorganique dissous (CID) ont ainsi pu être identifiées (Fig. 4) :

- (1) un milieu ouvert sur le CO₂ du sol dans la zone de recharge reflétant des eaux actuelles ;
- (2) un milieu fermé sur le CO₂ du sol dans la partie peu salée de l'aquifère permettant d'utiliser les modèles « classiques » de correction des âges ^{14}C ;
- (3) un milieu ouvert sur le CO₂ produit par dégradation de la MOS entraînant la perte de l'information temporelle portée par le ^{14}C .

Le point F₁₁ présente une valeur intermédiaire entre une évolution en système ouvert et fermé sur le CO₂ du sol. Ce résultat indique l'existence d'un mélange avec des eaux jeunes du Rhône ou de la zone de recharge, confirmée par les mesures de ^3H [6].

IV. RECONSTITUTION DE L'EVOLUTION DE LA SALINITE DE L'AQUIFERE

IV. 1 Origine de la salinité de l'aquifère : facteur géologique

A l'exception du forage F₁₁, l'absence de ^3H dans la partie captive de l'aquifère permet d'estimer un temps moyen de séjour des eaux souterraines supérieur à 50 ans. Ce résultat confirme les faibles vitesses de circulation depuis la zone de recharge mises en évidence par une approche hydrodynamique [6].

D'après les modèles d'évolution du CID déterminés précédemment, une correction de l'âge ^{14}C peut être envisagée au point S₂. Les corrections par les modèles de *Tamers, Ingerson et Pearson* et *Fontes et Garnier* [7, 8] donnent un âge de 500 ans ± 350 ans BP. Compte tenu de la salinité de l'eau de 10‰ en ce point, et en considérant une eau douce moderne (>50 ans), cet âge correspond à un mélange avec une eau marine de l'ordre de 5000 ans BP. Ce résultat est cohérent avec le dernier arrêt de la transgression identifié vers 6000 BP en Camargue.

Ce résultat indique que la salinité des eaux de l'aquifère captif est vraisemblablement associée à une intrusion marine pendant l'holocène supérieur. Les eaux salées n'auraient pas été totalement repoussées de l'aquifère à cause de gradients hydrauliques trop faibles.

IV. 2 Progression des eaux salées dans l'aquifère : impact anthropique et climatique

L'évolution de la salinité de l'aquifère a pu être reconstituée depuis 1969 [6] (Fig. 5).

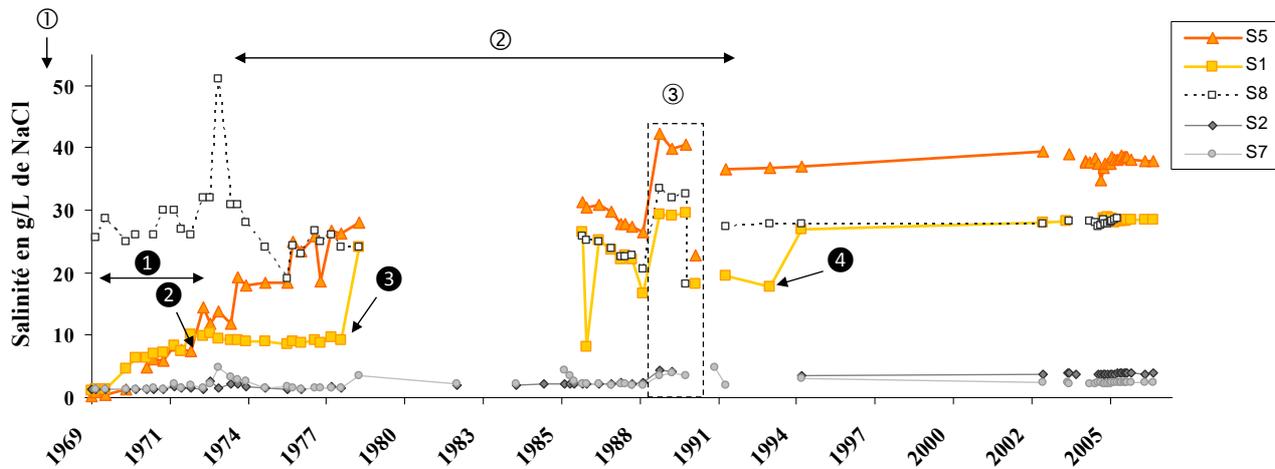


Figure 5 – Reconstitution de l'évolution de la salinité de l'aquifère captif (en g/l) de 1969 à 2007

On observe des salinités stables au S₈ et au S₇, mais en augmentation modérée au S₂ (doublement de la salinité) et dramatique au S₁ et S₅. Au S₈, la salinité est restée relativement constante depuis les années 60. Les cailloutis dans cette zone renferment une faune marine qui pourrait indiquer que la salinité en ce point est en partie héritée.

La partie libre de la nappe constituant une limite d'alimentation pour la partie captive, les causes de l'augmentation de salinité sont donc à rechercher dans les événements ayant entraînés des baisses de charges hydrauliques en Crau. On observe des augmentations de salinité suite à des niveaux piézométriques de la nappe de basse Crau bas en 1967 (□), et en baisse de 1979 à 1993 (□). L'étiage sévère de 1989 [9] entraîne une répercussion sur la salinité de l'ensemble des piézomètres de Camargue (□). Malgré des niveaux hauts de 1971 à 1978, on observe une augmentation de salinité au S₁ et plus particulièrement au S₅. De plus, ces événements n'expliquent pas les sauts de salinité observés (Fig. 5, points 2, 3, 4 par exemple). Or à cette période, la partie libre de l'aquifère a fait l'objet d'aménagements importants (Fig. 6) pouvant avoir des impacts directs sur la dynamique de la nappe. Nous avons donc cherché à savoir s'il existait une relation entre ces sauts de salinité et les étapes d'aménagement de la zone industrielle et portuaire [9]. 4 événements peuvent être à l'origine des sauts de salinité observés :

- (1) les travaux du port autonome de 1969 à 1972 avec le creusement de 2 darses favorisant l'intrusion marine dans les cailloutis (augmentation salinité S₁ et S₅)
- (2) le creusement d'une tranchée drainante au Sud-Ouest de la Crau et sa mise en eau en 1972 (saut au S₅ fin 1972 et au S₈ en 1973)
- (3) la remontée de l'interface 20 g/l à -4 m NGF dans 2 piézomètres situés le long du canal d'Arles à Fos en 1977 dont l'origine n'a pu être établie (saut important au S₁)
- (4) un pompage industriel en 1993 provoquant un écoulement à contre-courant et un abaissement du niveau de la tranchée drainante en dessous de la côte de sécurité (saut au S₁).

L'impact de l'ouverture du canal de liaison en 1982-1983 n'a pas pu être évalué.

Ces résultats montrent que les baisses de charge importantes dans l'aquifère de Crau ont un impact direct et rapide sur la salinisation de l'aquifère captif. Si des baisses de charge naturelles dans la nappe de basse Crau ont entraîné une augmentation de salinité dans l'aquifère captif en Camargue (en 1989 par exemple), l'impact de l'aménagement de la basse Crau est néanmoins non négligeable.



Figure 6 – Détail des aménagements réalisés en Basse Crau

V. CONCLUSION

Dans les aquifères deltaïques, la dégradation de SOM a un impact important sur la minéralisation de l'aquifère. Les mesures de TOC, Eh, HCO_3^- , $\delta^{13}\text{C}_{\text{CID}}$ et SO_4 sont de bons indicateurs de cette dégradation. Le type d'évolution du CID (système ouvert ou fermé sur le CO_2) et l'origine du CO_2 (CO_2 du sol, oxydation de la MO) détermine l'évolution du $^{14}\text{C}_{\text{CID}}$ et donc la possibilité ou non de déduire un âge à partir de l'activité ^{14}C . Les mesures ^3H et la datation ^{14}C réalisée au S_2 indiquent que la salinisation des eaux de l'aquifère captif pourrait être associée à une intrusion marine pendant l'Holocène supérieur. Les eaux salées n'auraient pas été totalement repoussées de l'aquifère à cause de gradients hydrauliques trop faibles. Depuis 1970, les fortes baisses de charge dans la zone de recharge (Crau), en relation avec une modification de l'occupation du sol, auraient favorisé le déséquilibre du contact eau douce/eau de mer provoquant une intrusion marine actuelle dans les premiers kilomètres de l'aquifère et la remontée des eaux salées anciennes par effet piston.

Références bibliographiques

- [1] Edmunds W.M. and Milne C.J., 2001 – Palaeowaters in Coastal Europe: Evolution of groundwater since the Late Pleistocene. *Geological Society, London, Special Publication: 289-311*.
- [2] Hartog N., Griffioen J., van Bergen P. F., 2005 – Depositional and paleohydrogeological controls on the distribution of organic matter and other reactive reductants in aquifer sediments. *Chemical Geology 216, 113-131*.
- [3] Boyer J., Duvail C., Le Strat P., Gensous B., Tesson M., 2005 – High resolution stratigraphy and evolution of the Rhone delta plain during Postglacial time, from subsurface drilling data bank. *Marine Geology - Mediterranean Prodelta Systems 222-223, 267-298*.
- [4] Manzano M., Custodio E., Loosli H., Cabrera M. C., Riera X., Custodio J., 2001. Palaeowater in coastal aquifers of Spain. In: Edmunds, W.M. & Milne, C.J. (eds) *Palaeowaters in Coastal Europe: Evolution of groundwater since the Late Pleistocene. Geological Society, London, Special Publications, 107-138*.
- [5] de Montety V., Radakovitch O., Vallet-Coulomb C., Blavoux B., Hermitte D., Valles V., 2008. Origin of groundwater salinity and hydrogeochemical processes in a confined coastal aquifer: Case of the Rhône delta (Southern France). *Applied Geochemistry 23, 2337-2349*.
- [6] de Montety V., 2008 – Salinisation d'un aquifère captif côtier en contexte deltaïque - Cas de la Camargue. *Thèse, 211 pp*.
- [7] Clark, I. and Fritz P., 1997 – Environmental isotopes in hydrogeology. 1997, New-York: Lewis Publishers. 328.
- [8] Mook, W.G. and de Vries J.J., 2000 – Environmental isotopes in the hydrological cycle - Principles and applications. 2000, Technical Documents in Hydrology n°39. Paris: UNESCO/IAEA.
- [9] CERIC HORIZON, 1993 – Nappe de Basse Crau : Niveau et salinité depuis 25 ans. Rapport de synthèse, Port Autonome de Marseille Fos-sur-Mer.