

وزارة التعليم العالي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

Lex

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

## ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT : *HYDRAULIQUE*

# PROJET DE FIN D'ETUDES

### SUJET

PRINCIPES ET APPLICATIONS DES  
ISOTOPES DE L'ENVIRONNEMENT  
DANS LES ETUDES DES  
RESSOURCES EN EAU

Proposé par :

B.M. UPPALURI

Etudié par :

A. RAYASSE

M.S. BOUCHEMLA

Dirigé par :

B.M. UPPALURI

M. SOUAG

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

المتعددة التقنيات

داكرة : الـرى

الموجه : UPPALURI

Departement :HYDRAULIQUE

Promoteur :B.M.UPPALURI

Eleve Ingenieur :BOUCHEMLA M.SADEK

RAYASSE ABDELKRIM

تلميذ مهندس : محمد الصادق بوتشلة

عبد الكريم رياس

الموضوع : مبادئ و تطبيقات النظائر فى البيئة

فى دراسة موارد المياه

الملخص :

هذه الاطروحة تعرض وبشكل موجز خصائص ونظريات تخطى آثار النظائر فى البيئة .  
لن تغير تركيز النظائر فى الماء يسهم لنا بتحديد منشأ وتاريخ هذه المياه  
سواها : مياه الهطول المطرى ، المياه السطحية و المياه الجوفية . لن  
صلاحية هذه النظائر فى دراسة منابع المياه بمرهن عليها من خلال بعض الامثلة  
التطبيقية فى الجمهورية الجزائرية .

**Sujet :** *Principes et applications des isotopes de l'environnement  
dans les études des ressources en eau.*

**Resume:**

*Dans cette étude on a présenté les principes et théories de  
traçage en isotopes de l'environnement . Les variations des  
concentrations en isotopes des eaux nous permettent de déterminer  
l'origine ,et l'histoire des différents types d'eau:eaux de  
précipitation , de surface et souterraines . L'utilité de ces  
isotopes dans les études des ressources en eau a été démontrée à  
travers quelques exemples d'investigations faits en Algérie .*

**Subject:** *Principles and applications of environmental isotopes in water  
resources investigations .*

**Abstract:**

*The present study reviews the principles and theory of isotope  
hydrology, the variation of the concentration of different  
isotopes of water allow us to determine the origine , and  
evolution of different types of water such as precipitation ,  
surface and ground water .The utility of these methods in water  
resources investigations is demonstrated through some example  
studies from Algeria .*

REMERCIEMENTS



Nous tenons à exprimer nos vifs remerciements à :

- Notre promoteur M.UPPALURI pour nous avoir proposé le sujet, et orienter dans notre travail .
- M<sup>r</sup> M.SOUAG, docteur 3<sup>ème</sup> cycle, responsable de la division "hydrologie isotopique" CDTN pour nous avoir accueilli dans le centre, et conseillé tout au long de notre travail .
- M<sup>lle</sup> N.NEBBAD, attaché de recherche, CDTN pour sa contribution précieuse, par ses conseils et ses suggestions .
- M<sup>r</sup> A.GUENDOZ, docteur 3<sup>ème</sup> cycle, pour ses conseils .
- M<sup>me</sup> TERRAY, ingénieur, CDTN pour la documentation .
- MM ADNANE et HAMID pour l'explication concernant l'échantillonnage et mesure .

*Que tous ceux qui de loin ou de près ont contribué à ce travail, trouvent ici notre sincère gratitude .*

= DEDICACES =

A nos parents qui ont sacrifié leur vie pour notre  
éducation, sans leur soutien nous n'aurions atteint ce stade  
d'étude .

A nos frères et soeurs .

A nos amis .

**ABDELKRIM & MOHAMMED SADEK**



**CHAPITRE III : ECHANTILLONAGE ET MESURE DES TENEURS ISOTOPIQUES** **23**

III.1 Détermination de la teneur en $^{18}\text{O}$ .	<b>23</b>
III.1.1 Méthode d'équilibration par le $\text{CO}_2$ .	<b>23</b>
III.1.2 Préparation de l'échantillon .	<b>24</b>
III.2 Détermination de la teneur en hydrogène .	<b>26</b>
III.2.1 Méthode de réduction de l'eau .	<b>26</b>
III.2.2 Préparation de l'échantillon .	<b>26</b>
III.3 Spectromètre de masse de NIER .	<b>28</b>
III.4 Mesure des teneurs en isotopes radioactifs ( $^3\text{H}$ ) .	<b>32</b>
III.4.1 Enrichissement électrolytique .	<b>32</b>
III.4.2 Procédure pour l'électrolyse .	<b>32</b>
III.4.3 Compteur à scintillation .	<b>33</b>
III.4.3.1 Principe de la scintillation liquide .	<b>33</b>

**CHAPITRE IV : LOIS DE VARIATIONS DES TENEURS EN ISOTOPES STABLES** **35**

IV.1 Fractionnement isotopique lors de changement de phase .	<b>35</b>
IV.1.1 Transcription de fractionnement .	<b>36</b>
IV.1.2 Thermodépendance .	<b>37</b>
IV.2 Traçage à la condensation .	<b>38</b>
IV.2.1 Effet d'altitude .	<b>41</b>
IV.2.2 Effet de latitude .	<b>44</b>
IV.2.3 Variations saisonnières .	<b>44</b>
IV.3 Traçage à l'évaporation .	<b>45</b>
IV.4 Réactions d'échange .	<b>47</b>
IV.5 Relation $^{18}\text{O}$ - $^3\text{H}$ dans les eaux naturelles .	<b>49</b>

**CHAPITRE V : MODELES DE TRAÇAGE DES EAUX NATURELLES** **53**

V.1 Modèle de Rayleigh à la condensation .	<b>53</b>
V.2 Modèle de Rayleigh à l'évaporation .	<b>57</b>

<b>CHAPITRE VI :</b>	<b>TRITIUM</b>	<b>62</b>
VI.1	Tritium naturel et artificiel : mode de formation .	62
VI.2	Variations de concentrations en Tritium .	64
VI.2.1	Latitude .	66
VI.2.2	Altitude .	66
VI.2.3	Saison .	66
VI.2.4	Distance à la mer .	66
VI.3	Utilisations du Tritium .	68
<b>CHAPITRE VII :</b>	<b>APPLICATIONS EN HYDROGEOLOGIE</b>	<b>71</b>
	Genéralités .	
VII.1	Teneurs en isotopes stables des précipitations .	72
VII.1.1	Relation $\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$ dans les précipitations à Ouargla .	72
VII.1.2	Relation $\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$ dans les précipitations à Beni-Abbes .	73
VII.1.3	Variation de la composition isotopique en fonction de la hauteur des précipitations .	73
VII.2	Etude isotopique des eaux de pluies de la région de Constantine .	77
VII.2.1	Isotopes stables des précipitations de Constantine .	77
VII.2.2	Les teneurs moyennes en $^2\text{H}$ et en $^{18}\text{O}$	77
VII.2.3	Relation $\delta^{18}\text{O}$ , précipitations et températures .	79
VII.2.4	Relation $\delta^{18}\text{O}-^2\text{H}$ des précipitations à Constantine .	79
VII.3	Etude des eaux thermales de la région de Constantine .	83
VII.3.1	Situation hydrogéologique .	83
VII.3.2	Température .	83
VII.3.3	Teneur en isotopes stables .	86
VII.3.4	Relation $^{18}\text{O}-^2\text{H}$ .	87

VII.3.5 Localisation des zones de recharge	87
VII.3.5.1 De point de vue hydrogéologie .	87
VII.3.5.2 De point de vue isotopique .	89
VII.3.6 Teneur en Tritium .	91
VII.3.7 Conclusion .	91
VII.4 Echange géothermique .	92
CONCLUSION	95
<i>CONCLUSION GENERALE</i>	96
<i>BIBLIOGRAPHIE</i>	97
<i>ANNEXES</i>	

## = INTRODUCTION =

Depuis longtemps, la gestion des ressources en eau attire l'attention des hydrologues et hydrogéologues du fait des besoins grandissants en eau pour le développement économique et social.

L'une des conditions préalable à la bonne gestion de ces ressources est de posséder des données certaines sur la quantité, l'écoulement et la circulation des eaux que l'on exploite.

Aussi dans les zones arides ou semi-arides on a tendance à se poser les questions suivantes :

- Que savons-nous vraiment de ces ressources et de la manière dont elles se sont constituées dans des zones où les précipitations sont si rares ?.

- Que savons-nous de l'histoire hydrologique du désert ?.

La réponse à ces questions est importante pour l'évaluation correcte et l'utilisation rationnelle des eaux souterraines .

Avec le développement des techniques nucléaires et isotopiques au cours des deux dernières décennies et grâce à l'invention de certains appareils de mesure et de détection (spectromètre de masse, appareils de comptage), l'essor de ces techniques a pris de l'ampleur .

Des lors les techniques isotopiques sont devenues un outil adopté dans la recherche hydrologique du fait que les méthodes classiques sont devenues insuffisantes et ne peuvent trouver avec certitude des réponses à quelques problèmes comme :

- Aire de recharge des nappes .
- Sens d'écoulement des eaux souterraines .
- Age des eaux .

Les techniques isotopiques permettent de parvenir à de nombreux résultats dont certains seraient difficiles à obtenir par d'autre méthodes. Leur emploi peut servir à indiquer l'hypothèse la plus vraisemblable parmi un certain nombre de possibilités avancées par les méthodes classiques, et d'en éliminer certaines d'entre elles .

Dans ce contexte, les techniques isotopiques et classiques sont donc complémentaires .

Les techniques isotopiques en Hydrologie et Hydrogéologie comportent deux aspects: Utilisation d'isotopes que l'on surimpose au milieu naturel, c'est le traçage artificiel. Détection et mesure de certains isotopes présents dans les eaux naturelles. C'est la technique des isotopes du milieu (ou de l'environnement) la plus courante, celle que nous évoquons ici. Elle repose sur l'utilisation de deux isotopes stables, oxygène-18 et deutérium, et d'un isotope radioactif, tritium .

Le thème de notre étude consiste à mettre en évidence les principes qui régissent la composition isotopique des eaux naturelles et les causes de variations des concentrations en isotopes ainsi que l'utilisation des modèles simples de traçage pour l'interprétation de certains phénomènes: condensation, évaporation et en dernier lieu quelques applications déjà faites par certains chercheurs en ALGERIE .

## CHAPITRE 1

### NOTIONS DE BASE DE LA PHYSIQUE NUCLEAIRE

#### 1.1 LES CONSTITUANTS DU NOYAU :

Le noyau, ou nuclide, est composé de protons et de neutrons appelés nucléons .

Proton(p) Masse  $M_p = 1,6724 \cdot 10^{-27}$  Kg charge  $+e$  .

Neutron(n) Masse  $M_n = 1,6747 \cdot 10^{-27}$  Kg charge 0 .

Il est caractérisé par le nombre total de nucléons (A), appelé nombre de masse et le nombre de protons (Z) appelé numero atomique .

On désigne le noyau par le symbole  ${}^A_Z X$  .

par exemple on pourra noter :

${}^1_1 p$  (proton) ;  ${}^1_0 n$  (neutron) .

Le nombre de neutrons est donné par :

$$N = A - Z.$$

#### 1.1.1 NOMENCLATURE :

a) Isotopes : On appelle isotopes, deux noyaux ayant le même numero atomique Z (donc le même nombre d'électrons et même propriétés chimiques) et des nombres de masse différents. Ils ont le même symbole chimique .

Exemple: Hydrogène  ${}^1_1 H$ , Deutérium  ${}^2_1 H$ , Tritium  ${}^3_1 H$  .

b) Isotopes stables : Ce sont des isotopes qui gardent une structure constante. (leur durée de vie est supérieur à  $10^8$  ans) .

c) isotopes radioactifs : Ce sont des isotopes qui se transforment au cours du temps par émission d'électrons ou particules  $\alpha$  ( ${}^4_2\text{He}$ ) . Il existe aussi des radioisotopes artificiels, fabriqués en laboratoire. Les nuclides dont le numéro atomique (Z) est supérieur à 92 sont dits "éléments transuraniens" ce sont des radioisotopes artificiels n'existant pas à l'état naturel .

## 1-2 RADIOACTIVITE :

### 1.2.1 GENERALITES ET DEFINITIONS :

Une désintégration radioactive est une réaction nucléaire qui se produit spontanément d'un état initial ( Noyau parent instable ) vers un état final qui va caractériser le type de radioactivité .

En effet , on distingue trois types de radioactivité :

a) Radioactivité  $\alpha$  : où l'état final est constitué par le noyau descendant (qui peut lui même être radioactif) et d'une particule  $\alpha$  (noyau d'Hélium  ${}^4_2\text{He}$ ) .

b) Radioactivité  $\beta$  : où l'état final est constitué par le noyau descendant plus un électron .

c) Radioactivité  $\gamma$  : c'est l'émission de rayonnements électromagnétiques de haute énergie.

(de l'ordre du MeV).

Les radioactivités  $\alpha$  et  $\gamma$  ne sont pas commentées ici .

**REMARQUE** : Lors d'une désintégration radioactive la masse de l'état final est inférieure à celle de l'état initial .

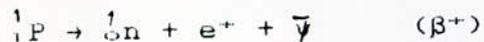
### 1.2.2 RADIOACTIVITE $\beta$ :

Elle consiste en l'émission d'un électron à partir du noyau et donne lieu aux processus suivants :



En fait ces processus décrivent incomplètement la réaction. Il est apparu certaines violations des lois de conservations (quantité de mouvement, moment cinétique) qui ont amené le savant " Pauli " à postuler qu'il existait une autre particule de masse nulle, de charge nulle et de spin 1/2, appelée neutrino .

Des lors tout les résultats expérimentaux s'expliquent et le processus d'émission  $\beta$  devient :



$\nu$  et  $\bar{\nu}$  désignent respectivement, le neutrino et l'antineutrino .

Le pouvoir de penetration des particules  $\beta$  qui par définition represente la distance au bout de laquelle la particule émise a perdu toute son energie. comme exemple : pour les particules  $\beta$  de 3 MeV .

1,5 mm dans le plomb .

10 m dans l'air .

### L.3 LOIS DE DECROISSANCE RADIOACTIVE :

Soit la désintégration :  $A \rightarrow \beta + X$

Soit  $\lambda$  la constante radioactive qui définit la probabilité de désintégration d'un noyau A par unité de temps .

Appelons  $N_0$  le nombre de noyaux A à l'état initial  $t_0=0$  et N le nombre de noyaux A à l'instant t .

- La probabilité pour qu'un noyau se désintègre en un temps dt est  $\lambda dt$  .

- Le nombre de noyaux désintégrés pendant ce temps dt est :

$$dN = - \lambda N dt .$$

le nombre de noyaux restants :  $N(t) = N_0 e^{-\lambda t}$

#### L.3.1 PERIODE RADIOACTIVE :

C'est le temps au bout duquel la moitié des noyaux de A auront disparus , transformés en B .

Soit T cette période , on peut donc écrire :

$$N(t) = \frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda t}$$

d'où  $T = \frac{\ln 2}{\lambda}$

### 1.3.2 DUREE DE VIE :

La probabilité pour qu'un noyau A existant au temps  $t = 0$ , existe encore a l'instant  $t$  est donnée par :

$$Z = \frac{1}{\lambda}$$

### 1.3.3 ACTIVITE :

L'activité d'une source radioactive quelconque est le nombre de désintégrations par unité de temps .

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

elle s'exprime en curie.

1 curie correspond a  $3,7 \cdot 10^{10}$  desintegrations/seconde.

autre unite: Bequerel  $\rightarrow$  1 desint/mn.

## CHAPITRE II

### PRINCIPES DE MARQUAGE EN ISOTOPES STABLES (<sup>18</sup>O, D)

#### II.1 GENERALITES : VOIES DE TRAÇAGE

Le principe de la technique de traçage en hydrologie est simple : repérage et mesure des teneurs en composés chimiques, en substances colorées, en molécules isotopiques stables et radioactives, ou même en produits solides figurés, présents en un point du cycle hydrologique placé sous étude .

Il existe deux voies de traçages : traçage naturel, et traçage artificiel .

##### II.1.1 TRAÇAGE ARTIFICIEL :

Consiste à introduire des substances déterminées dans le milieu où elles étaient absentes ou très faiblement représentées .

##### II.1.2 TRAÇAGE NATUREL :

Se limite à l'examen des teneurs présentes dans le milieu en dehors de toute opération d'ensemencement. Le traçage artificiel n'est point commenté ici, c'est l'objet d'un autre thème d'étude .

## II.2 ISOTOPES DU MILIEU OU DE L'ENVIRONNEMENT :

Les isotopes dits de "l'environnement" sont ceux dont les variations de concentrations au cours du cycle de l'eau permettent leur utilisation comme traceurs .

Les isotopes du milieu obéissent à des lois de répartition identiques à celles qui régissent les réactions chimiques :

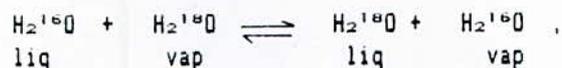
Lois d'action de masse appliquées aux activités des molécules isotopiques. On ajoutera cependant une spécificité thermodynamique des isotopes. Ils peuvent s'échanger entre deux composés ou deux phases comportant le même élément sans qu'aucune réaction, autre qu'isotopique, ne s'opère d'une phase à l'autre, d'un composé à l'autre .

Par exemple, les réactions isotopiques suivantes montrent un échange isotopique dans les deux cas :

- échange entre deux composés :



- échange entre deux phases :



Un autre caractère distinctif des isotopes : les dispositifs de mesure ou de détection sont nécessairement différents de ceux des techniques ordinaires puisque, par définition les isotopes ne répondent pas aux critères de distinction chimiques.

Dans le cas des isotopes stables, on mesurera les très légères différences, de masse par le spectromètre de masse, dans le cas des noyaux radioactifs, on enregistrera l'émission radioactive caractéristique (spectrométrie  $\alpha$  ou  $\gamma$ ) ou la radioactivité totale (comptage  $\beta$ ) .

### II.3 ISOTOPES DE LA MOLECULE D'EAU :

#### Nomenclature et définition :

Les isotopes lourds de l'hydrogène qui se rencontrent dans la nature de masse 2 et 3 ont acquis des noms individuels respectivement Deuterium et Tritium (ou en abrégé D et T). Cette nomenclature est souvent utilisée au lieu de la forme correcte  $^2\text{H}$  et  $^3\text{H}$  contrairement aux autres isotopes de la littérature géochimique et hydrologique .

L'isotope le plus abondant de l'hydrogène (de masse 1) est simplement désignée par H, au lieu de  $^1\text{H}$ . Il n'existe pas de nomenclature pour les isotopes de l'oxygène de masse 16, 17 et 18. Ils sont désignés par  $^{16}\text{O}$ ,  $^{17}\text{O}$  et  $^{18}\text{O}$  .

Les espèces isotopiques de la molécule d'eau possibles sont :

$\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{HD}^{16}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{17}\text{O}$ ,  $\text{HD}^{17}\text{O}$ ,  $\text{D}_2^{17}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ,  $\text{HD}^{18}\text{O}$ ,  $\text{D}_2^{18}\text{O}$  et  $\text{H}^3\text{H}^{16}\text{O}$ .

En considérant l'abondance naturelle des isotopes (tab 1), seulement les molécules  $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ ,  $\text{H}_2^{16}\text{O}$ ,  $\text{HD}^{16}\text{O}$  sont les plus couramment utilisées en hydrologie isotopique .

De ce qui précède on peut dire que les substances qui offrent la plus grande probabilité de se comporter de façon proche de celle de l'eau dans un milieu déterminé. Sont les traceurs intimes de la molécule d'eau :  $^{16}\text{O}$ , D et T ou ( $^{16}\text{O}$ ,  $^2\text{H}$ ,  $^3\text{H}$ ) .

#### II.4 PROPORTIONS NATURELLES :

Dans l'hydrosphère, la répartition des différents isotopes constitutifs de la molécule d'eau est sensiblement celle de leur abondance dans la nature .

tableau 1: abondance naturelle des isotopes

isotope		fréquence %
Hydrogene banal	$^1\text{H}$	99,985
Deutérium	$^2\text{H}$ ou D	0,015
Tritium	$^3\text{H}$ ou T	$10^{-15}$ à $10^{-16}$
Oxygène banal	$^{16}\text{O}$	99,76
Oxygène 17	$^{17}\text{O}$	0,04
Oxygène 18	$^{18}\text{O}$	0,20

Lors des essais thermonucléaires aériens des années 1963-1964, la teneur en tritium due à la production cosmique s'est trouve multipliée par plusieurs ordres de grandeur (jusqu'à  $10^{-14}$ % atomes de tritium dans l'hydrogène de l'eau de pluie) .

## II.5 NOTATION RELATIVE $\delta$ :

Pour des raisons dictées par les techniques de mesure, le rapport d'abondance isotopique absolu n'est pas souvent mesuré dans les eaux ou composés naturels, seulement la variation relative dans le rapport de l'isotope lourd à l'isotope le plus abondant de l'échantillon est accessible à la mesure, et ceci par rapport à une référence (standard).

Cette variation est désignée par une notation générale comme suit :

$$\delta = \frac{R_{ech} - R_{stand}}{R_{stand}}$$

où  $R_{ech}$  : représente dans le cas de l'eau le rapport des teneurs isotopiques:  $R = {}^2\text{H}/{}^1\text{H}$  ou  $\text{D}/\text{H}$  .

$R_{stand}$  : rapport isotopique ( $\text{D}/\text{H}$ ) ou ( ${}^2\text{H}/{}^1\text{H}$ ) du standard .

Dans le cas des eaux, le standard le plus universellement adopté est le Snow (standard mean oceanic water) (CRAIG, 1961). [9] . L'eau océanique standard correspond à la moyenne d'une série de mesures sur échantillons collectés à différentes latitudes et différentes profondeurs. La masse des eaux océaniques représente plus de 98 % de l'eau de l'hydrosphère . C'est le point de départ et l'aboutissement de tous les cycles hydrologiques de surface et de subsurface . Le SMOW est donc une référence naturelle .

Par définition,  $\delta_{\text{eau}} = 0$  aussi bien pour l' $^{16}\text{O}$  que pour le D. Une eau à  $\delta$  positif est enrichie en isotopes lourds ( $^{16}\text{O}$ , D), et inversement, par rapport à une valeur moyenne peu différente de la teneur moyenne en isotopes lourds de l'eau du globe (ou standard) .

Dans la pratique il est commode de traiter des chiffres simples et  $\delta$  s'exprime en parts pour mille (ppm) :

$$\delta = \left[ \frac{R_{\text{ech}}}{R_{\text{stand}}} - 1 \right] \cdot 1000$$

L'incertitude sur  $\delta$  s'inscrit généralement entre :  $\pm 0,05$  et  $\pm 0,38 \delta$  (ou %.), le sens pratique de la valeur  $\delta$  réside dans la possibilité d'additionner une large gamme de valeurs. En effet, si deux échantillons d'eau ont des valeurs respectives  $\delta_1$  (%) et  $\delta_2$  (%) par rapport au même standard, l'expression donnant la valeur de  $\delta$  du premier échantillon par rapport au second pris comme référence est :

$$\delta_{1-2} = \delta_1 - \delta_2 \left( \frac{1000 + \delta_1}{1000 + \delta_2} \right)$$

qui va se réduire à :  $\delta_{1-2} = \delta_1 - \delta_2$

puisque  $\delta_1$  et  $\delta_2$  sont très petits en comparaison avec 1000.

Autre application pratique de la notation  $\delta$  est que la valeur  $\delta$  d'un échantillon d'eau résultant d'un mélange de différentes eaux est simplement donné par  $\delta = \sum_1^p x_i \delta_i$

$x_i$  : est la fraction d'eau ayant la composition isotopique  $\delta_i$  .

La conversion de la valeur  $\delta$  (%) d'un échantillon S relative a une référence A, à une autre valeur  $\delta$  relative à une référence B est donnée par :

$$\delta_{S-B} = \delta_{S-A} + \delta_{A-B} + 10^{-3} (\delta_{S-A} \cdot \delta_{A-B})$$

ou :  $\delta_{A-B}$  : est la valeur de la référence A par rapport à B.

En general, l'interêt d'introduire l'échelle  $\delta$ , réside du fait que les informations livrés par cette variation relative des isotopes lourds sont suffisants pour mener des études géochimiques et hydrologiques .

## CHAPITRE III

### ECHANTILLONAGE ET MESURE DES TENEURS ISOTOPIQUES

Les prélèvements des échantillons se font à l'aide de récipients pleins de 25 ml pour l' $^{18}\text{O}$  et  $^2\text{H}$ , et de 1000 ml pour le  $^3\text{H}$ . Afin d'éviter l'évaporation des eaux, les récipients doivent être recouverts d'une couche de parafine.

#### III.1 DETERMINATION DE LA TENEUR EN $^{18}\text{O}$ :

Le procédé d'équilibration avec le  $\text{CO}_2$  et la mesure du rapport isotopique du  $\text{CO}_2$  est une méthode couramment utilisée pour déterminer  $\delta^{18}\text{O}$ .

##### III.1.1 METHODE D'EQUILIBRATION :

Cette méthode a été rapporté par Cohn & Urey (1938) [7], et utilisé plus tard par Epstein and Mayeda (1953) [17], qui sont les premiers à obtenir des résultats précis d'analyse isotopique d'oxygène dans les eaux naturelles.

##### III.1.2 PREPARATION DE L'ECHANTILLON :

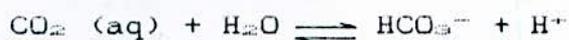
Une quantité de quelques millilitres est introduite dans un tube en verre qui est couplé avec une vanne, et connecté à la ligne principale par des joints. (fig 1).

L'eau est ensuite refroidie avec un mélange d'acétone ou de tetrachloride de carbone, en plus du bioxyde de carbone ( $t' = -70^{\circ}\text{C}$ ). Le refroidissement est nécessaire pour éviter les pertes de vapeur d'eau au cours de l'évacuation de l'air, ces pertes peuvent engendrer des variations de la composition isotopique de l'eau .

Du dioxyde de carbone de composition isotopique connue, est introduit dans le tube d'échantillon. Avec une ligne de préparation appropriée, plusieurs échantillons de l'eau peuvent être traités en même temps. Certains échantillons de teneur connue (standards de laboratoire) servent comme contrôle . (voir Annexe 2)

Le tube d'échantillon est alors transféré à un bain thermostatique ( $t' = 25.0 \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ ) .

Des échanges isotopiques s'opèrent entre le  $\text{CO}_2$  et l'eau selon les réactions :



la réaction d'échange isotopique est :



Après un certain temps, cette réaction d'échange arrive à l'équilibre. La durée d'équilibre peut être réduite à un jour ou quelques heures en agitant les échantillons.

Ensuite le  $\text{CO}_2$  est extrait du tube et utilisé pour l'analyse spectrométrique . (fig 3) .

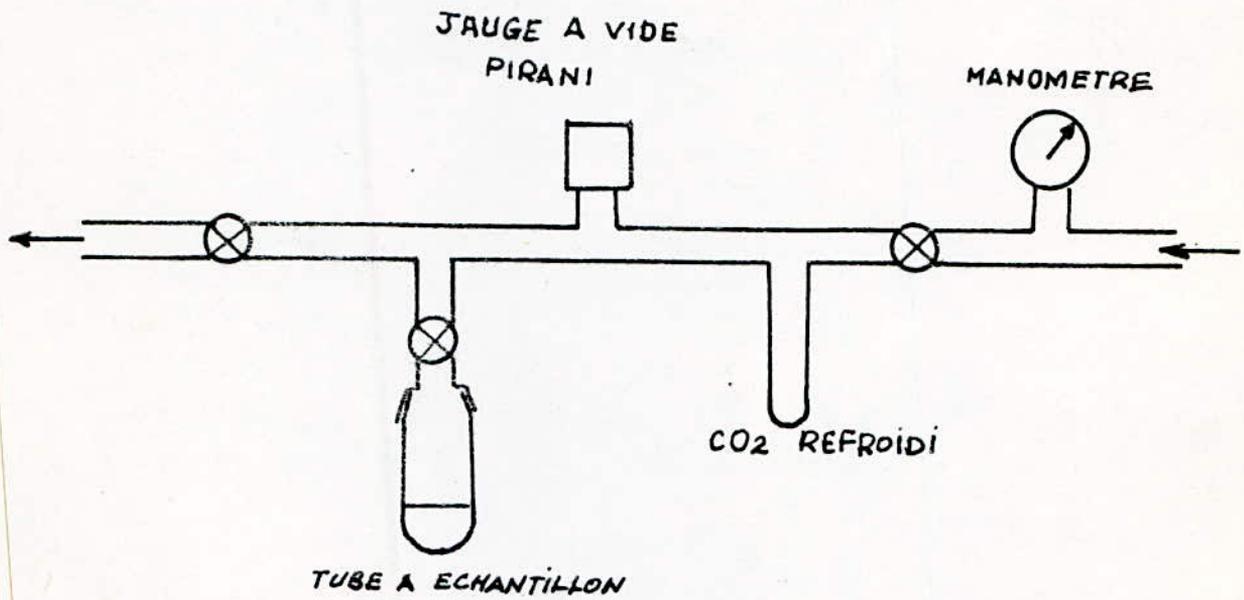


fig 1 : Schéma synoptique de la ligne de préparation d'échantillon de l'Oxygène.

( cité dans Tech. Rep N° 91, AIEA [1] )

### III.2 DETERMINATION DE LA TENEUR EN HYDROGENE :

Les analyses isotopiques de l'hydrogène sont faites à partir de l'H<sub>2</sub> gazeux obtenu par la réduction quantitative de l'eau . Il existe deux manières de préparation d'échantillon : dans une ligne spéciale, ou dans un système du spectromètre de masse [26], qui donnent lieu à différentes méthodes d'analyse de spectrométrie de masse .

#### III.2.1 METHODE DE REDUCTION DE L'EAU :

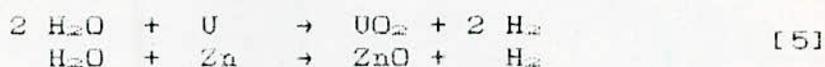
Cette méthode a été utilisée par Friedman (1953).[20], qui a rapporté les premières analyses isotopiques d'hydrogène et qui est à présent la plus communément employée .

#### III.2.2 PREPARATION DE L'ECHANTILLON :

Un échantillon de 10 µl d'eau est introduit dans un tube capillaire, et placé sous une flamme. Après évacuation de l'air, l'eau est évaporée, transférée dans un piège (nitrogène liquide) ou des gaz non condensés sont éliminés. L'eau est admise par la suite dans un four pour la réduction [20] .

Le four de réduction est rempli avec des barres métalliques d'uranium ou de granulats de Zinc . (fig 2) .

Les réactions qui se produisent sont :



L'hydrogène est collecté dans un tube et introduit dans le système d'entrée du spectromètre de masse .

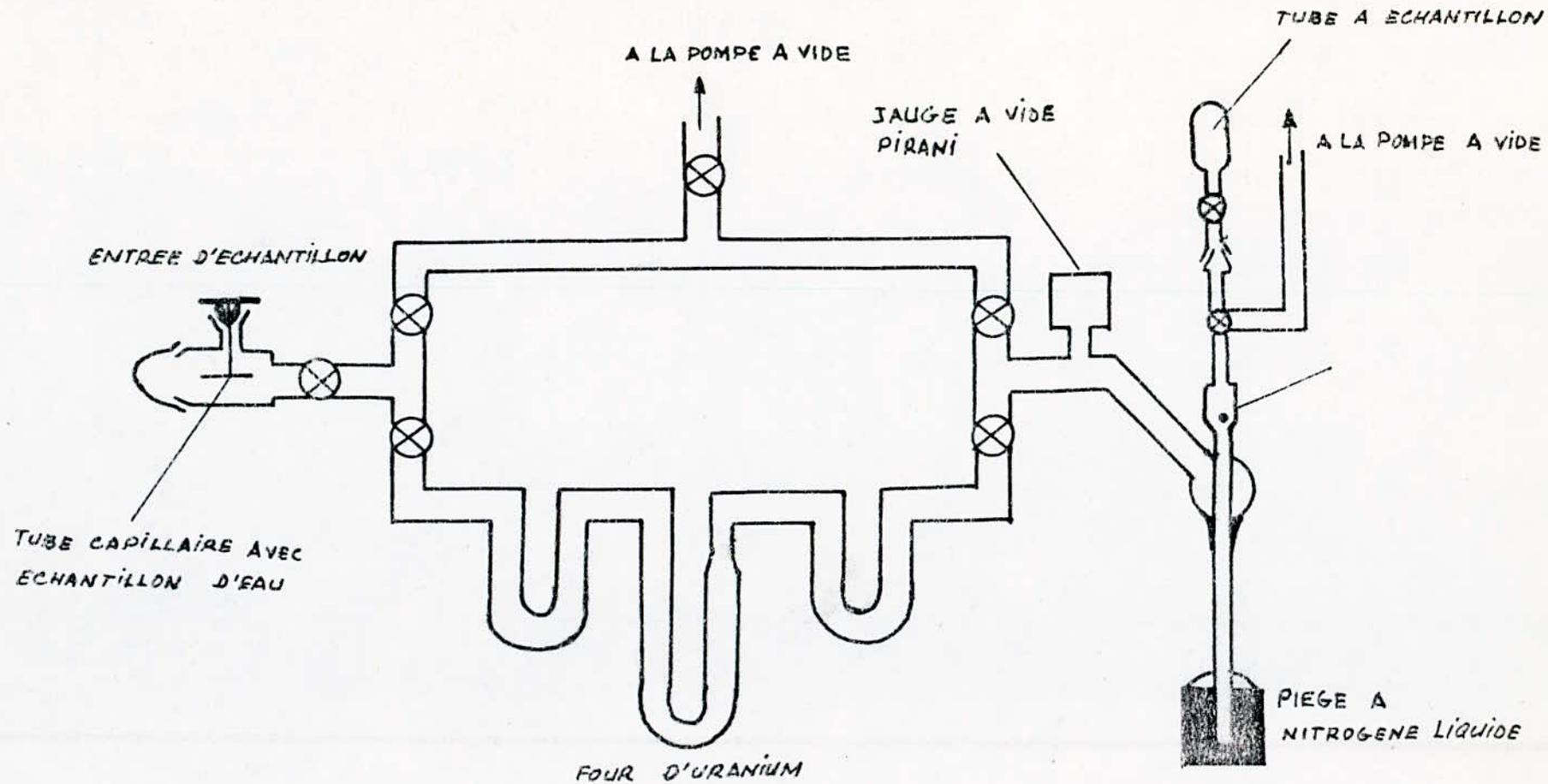


Fig 2 : SCHEMA SYNOPTIQUE DE LA LIGNE DE PREPARATION D'HYDROGENE  
 (cité dans Tech. Rep N° 91, AIEA [1])

### III.3 SPECTROMETRE DE MASSE NIER :

Après la deuxième guerre mondiale, il y a eu des développements notables des techniques de spectrométrie de masse [39], qui ont permis par la suite de mesurer avec précision les rapports isotopiques dans les eaux naturelles .

La plupart des spectromètres de masse utilisés dans le domaine de la recherche sont dérivés du spectromètre de NIER. Le spectromètre de masse consiste essentiellement, en un tube dans lequel est maintenu le vide, doté d'une source d'ions placée à une extrémité, d'un collecteur d'ions dans l'autre extrémité .

La partie centrale de ce tube est incurvée, immergée dans un champ magnétique perpendiculaire au plan de courbure. Afin d'éviter la collision entre les molécules gazeuses et les ions, le vide doit être maintenu à  $10^{-6}$  torr . (fig 3).

#### III.3.1 SOURCE D'IONS :

Le gaz dont on veut déterminer le rapport isotopique, est admis dans la source ionique du spectromètre de masse, où il est partiellement transformé en ions positifs, par collision avec des électrons émis par du tungstène. Les ions positifs sont extraits de la chambre d'ionisation et la géométrie de ce rayonnement est définie par des fentes colimatées étroites et de la l'énergie cinétique à la sortie de la source est connue .

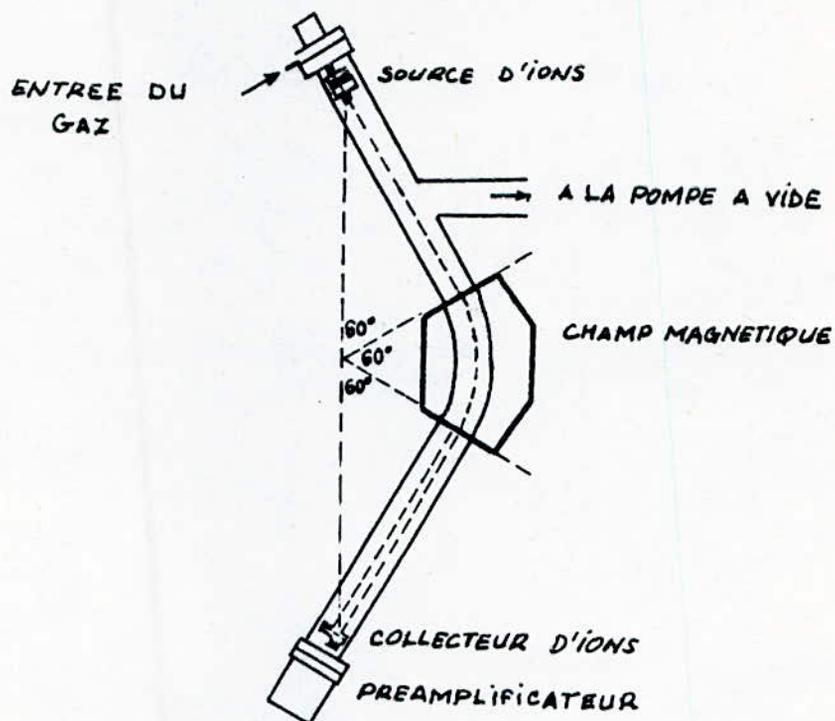


FIG 3 : SPECTROMETRE DE MASSE DE NIER

(Cité dans Tech. Rep N° 91, AIEA [1])

### III.3.2 CHAMP MAGNETIQUE :

Un champ magnétique est appliqué dans un sens normal au cheminement des ions et par conséquent ces derniers suivent une orbite circulaire, le rayon  $r$  résultant vient de l'équilibre de la force centrifuge et la force de flexion.

Ainsi les ions portants différents rapports de masse/charge sortent du champ magnétique suivant des trajectoires différentes et seront ensuite collectés .

### III.3.3 COLLECTEURS D'IONS :

les spectromètres de masse sont équipés de deux collecteurs d'ions, qui collectent simultanément les espèces ioniques et isotopiques dont le rapport est à déterminer .

Dans le spectromètre de NIER l'espèce abondante est collecté sur une plaque (collecteur majeur) qui contient une fente permettant aux autres ions d'être collectés par un autre collecteur (collecteur mineur).

A l'aide d'un système électronique, le rapport entre les deux espèces (abondant et rare) est déterminé .

### III.3.4 SYSTEME A DOUBLE ENTREE :

Les variations relatives de la composition isotopique des différents échantillons peuvent être déterminées avec une grande précision, par rapport à un échantillon de référence qui est introduit dans le spectromètre , alternativement avec l'échantillon à étudier, par un système de double entrée .

Ce système consiste en deux réservoirs de gaz, l'un rempli par l'échantillon et l'autre par la référence .

La pression du gaz est ajustée indépendamment dans les deux réservoirs afin de produire le flux d'ions à travers le collecteur majeur .

### III.4 MESURE DES TENEURS EN ISOTOPES RADIOACTIFS ( $^3\text{H}$ ):

#### III.4.1 ENRICHISSEMENT ELECTROLYTIQUE :

Les teneurs en  $^3\text{H}$  qui peuvent être mesurées directement sont de l'ordre de 20 UT. Or les eaux continentales présentent des teneurs maintenant très souvent inférieurs à ce seuil .

C'est la raison pour laquelle différentes méthodes ont été développées pour enrichir en  $^3\text{H}$ , l'eau préalablement à son comptage, celle la plus largement employée est l'électrolyse .

#### III.4.2 PROCEDURE POUR L'ELECTROLYSE :

- Distillation automatique de tous les échantillons d'eau afin d'éviter toute corrosion des électrodes et notamment la cathode .

- 250 ml sont passés dans l'appareil d'électrolyse .

- Afin de faciliter le passage du courant électrique, on ajoute le peroxyde de soude  $\text{Na}_2\text{O}_2$  à raison de 10 g/l d'eau .

- Ce qui entraîne une concentration en  $\text{NaOH}$  de 1% .

- Lors de l'électrolyse de l'eau, le  $^3\text{H}$  et le  $^2\text{H}$  sont bien moins volatils que le protium ( $^1\text{H}$ ), il en résulte que le  $^3\text{H}$  se concentre dans l'électrolyse au fur et à mesure que le phénomène progresse .

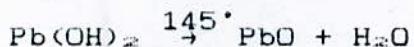
- L'enrichissement en  $^3\text{H}$  s'exprime en fonction de la réduction du volume .

- On arrête l'électrolyse lorsqu'il reste environ 15 ml.

- On prcède ensuite à une neutralisation et distillation des échantillons enrichis avec  $PbCl_2$  car ils contiennent environ 15 % de NaOH .



- On porte les échantillons a une température de 150°C car:



- Si le pH du distillat est inférieur a 7 ou 8 l'échantillon est prêt alors pour le comptage et ceci après avoir ajouter à ce dernier une solution scintillante (12 ml).

### III.4.3 COMPTEUR A SCINTILLATION :

#### III.3.4.1 Principe de la scintillation liquide :

Le rayonnement  $\beta$  du  $^3H$ , émission d'un électron chargé négativement accompagne la transformation d'un électron en proton et stabilise ainsi le noyau de tritium .



Ce  $\beta^-$  excite une solution scintillante (S).

Les éclairs lumineux, ou scintillations, issus des centres excités sont collectés par un système optique puis convertis en impulsions électriques dans un photo-multiplicateur (PM).

Ces signaux sont ensuite, amplifiés (PA et A), analysés (selecteur et coïncidence) et finalement comptés. (fig 4).

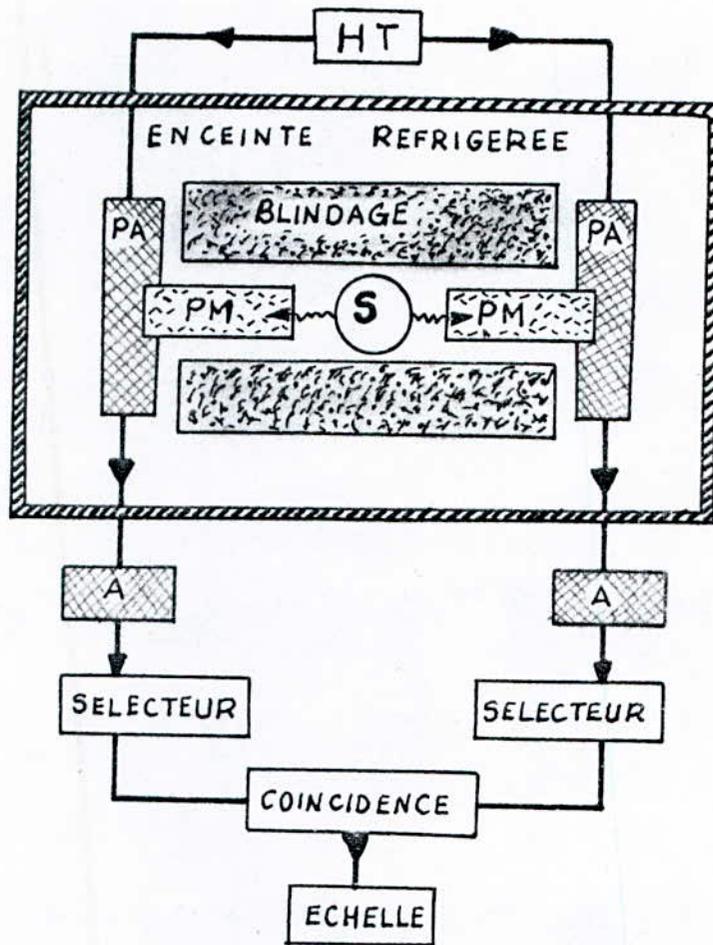


Fig 4 : SCHEMA D'UN COMPTEUR A  
SCINTILLATION

( cité dans la ref [37] ) .

## CHAPITRE IV

### LOIS DE VARIATIONS DES TENEURS EN ISOTOPES STABLES

Pratiquement, deux mécanismes seulement peuvent modifier la composition isotopique d'une eau naturelle : un changement partiel de phase (condensation à partir d'une masse de vapeur, évaporation à partir d'un liquide) ou une réaction avec un composé contenant de l'oxygène ou de l'hydrogène. Les réactions d'échange chimique impliquent en général des conditions thermodynamiques particulières car la vitesse de réaction conditionne l'échange .

#### IV.1 FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE LORS DE CHANGEMENT DE PHASE :

Quand l'eau change de phase par évaporation ou par condensation il se produit un fractionnement isotopique à cause des différences dans la pression de vapeur et la vitesse de diffusion dans l'air des différentes espèces isotopiques. Ce fractionnement traduit l'enrichissement ou l'appauvrissement isotopique de l'une des phases par rapport à l'autre .

- Lors de l'évaporation, les molécules légères ( $H_2^{16}O$ ) sont les plus volatiles que celles qui contiennent un isotope lourd comme le (D) et l'( $^{18}O$ ), c'est pourquoi lors de ce processus la vapeur s'appauvrit en isotopes lourds, elle devient plus légère.

- Lorsque cette vapeur sera refroidie puis condensée sous forme de nuage et de précipitation, ce sont les molécules lourdes qui se condensent les premières. Il s'ensuit donc que le condensat est riche en isotopes lourds par rapport à la vapeur .

A titre indicatif: à +30°C la différence de pression entre HDO et H<sub>2</sub>O est d'environ 10 fois plus importante qu'entre H<sub>2</sub><sup>18</sup>O et H<sub>2</sub>O puisque le fractionnement isotopique est intimement lié à ces différences de pression de vapeur, il en résulte un appauvrissement en isotopes lourds de la vapeur par rapport à l'eau 10 fois plus importante pour le (D) que pour l'<sup>18</sup>O .

- a 30°C dans le cas où le système liquide vapeur est en équilibre la vapeur est appauvrie de 7% en <sup>18</sup>O et de 70% en (D). [33] .

#### ***IV 1.1 TRANSCRIPTION DE FRACTIONNEMENT :***

Soit R le rapport isotopique <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O (ou D/H) dans une masse d'eau susceptible de donner lieu à des changements de phase partiels ( on conçoit aisément qu'un changement total de phase n'entraîne aucune variation de masse et donc aucun fractionnement isotopique) .

Si l'eau se répartit en plusieurs phases, liquide, vapeur ou solide, on aura autant de rapports isotopiques différents R<sub>l</sub>, R<sub>v</sub>, R<sub>s</sub> .

En effet, la répartition des isotopes entre les différentes phases est régie par l'aptitude respective des molécules (DH <sup>18</sup>O et (H<sub>2</sub><sup>18</sup>O) à changer d'état.

Le rapport  $R_L/R_V$  est alors différent de 1 et désigne le facteur de fractionnement  $\alpha$  à la condensation ou à l'évaporation :

$$\alpha = \frac{R_L}{R_V} \neq 1.$$

#### IV 1.2 THERMODEPENDANCE :

Les fractionnements isotopiques, prévus par le calcul théorique (UREY, 1974)[40] (BIGELEISEN, 1965)[4] ont été expérimentalement reproduits (BOTTINGA et CRAIG, 1969[9]; MERLIVAT et NIEF, 1967[28]; O'NEIL, 1968[34]) ainsi que leurs dépendance vis-à-vis de la température .

D'une façon général dans le domaine des températures des eaux de surface et de subsurface le facteur de fractionnement isotopique  $\alpha$  est inversement lié à la température. Vers les hautes températures, le fractionnement isotopique décroît et  $\alpha$  tend vers 1. Vers les basses températures,  $\alpha$  augmente, par exemple pour l' $^{18}\text{O}$ , BOTTINGA et CRAIG (1969)[9] proposent pour le passage liquide-vapeur l'équation empirique:

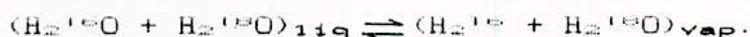
$$100 \ln \alpha^{18\text{O}} = 2,644 - 3,206 \cdot 10^3 / T + 1,534 \cdot 10^6 / T^2$$

avec  $T$  : température en kelvin

$\alpha^{18\text{O}}$  : facteur de fractionnement.

$$\alpha^{18\text{O}} = \frac{R_{\text{eau liq}}}{R_{\text{eau vap}}} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{eau liq}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{eau vap}}}$$

qui est homologue à la constante d'équilibre de la réaction isotopique :



Il est impératif de noter que :

- La vapeur est toujours appauvrie en isotopes lourds que le liquide qui lui a donné naissance .

- Le condensat est toujours enrichi en isotopes lourds au detriment de la phase vapeur (ou liquide) d'origine (fig 5).

De la même façon, la condensation liquide-solide et vapeur-solide donne lieu à des fractionnements isotopiques qui dependent de la température .

Dans l'ensemble, les données précédentes s'appliquent également au deuterium. Dans les domaines des températures, l'accord est excellent et il y'a une simple proportionnalité entre  $\alpha_{18O}$  et  $\alpha_D$  et ceci dans un équilibre de changement de phase (GONFIANTINI-1971)[22] .

#### IV.2 TRAÇAGE A LA CONDENSATION :

Tout episode de précipitation appauvrit le réservoir de vapeur en isotopes lourds. Par la suite, cette masse de vapeur ne donnera lieu à de nouveau stades de condensation que si la température s'abaisse. Le reservoir subit alors un appauvrissement supplémentaire tandis que la nouvelle phase condensée qui naît d'une réserve d'isotopes lourds déjà amoindrie, sera elle même moins riche en  $^{18}O$  et en D que lors de l'épisode précédent, et ainsi de suite. Cela signifie que les teneurs en isotopes lourds des précipitations dependent de l'abaissement de la température subie par la masse de vapeur saturante depuis la formation jusqu'au lieu de collection .

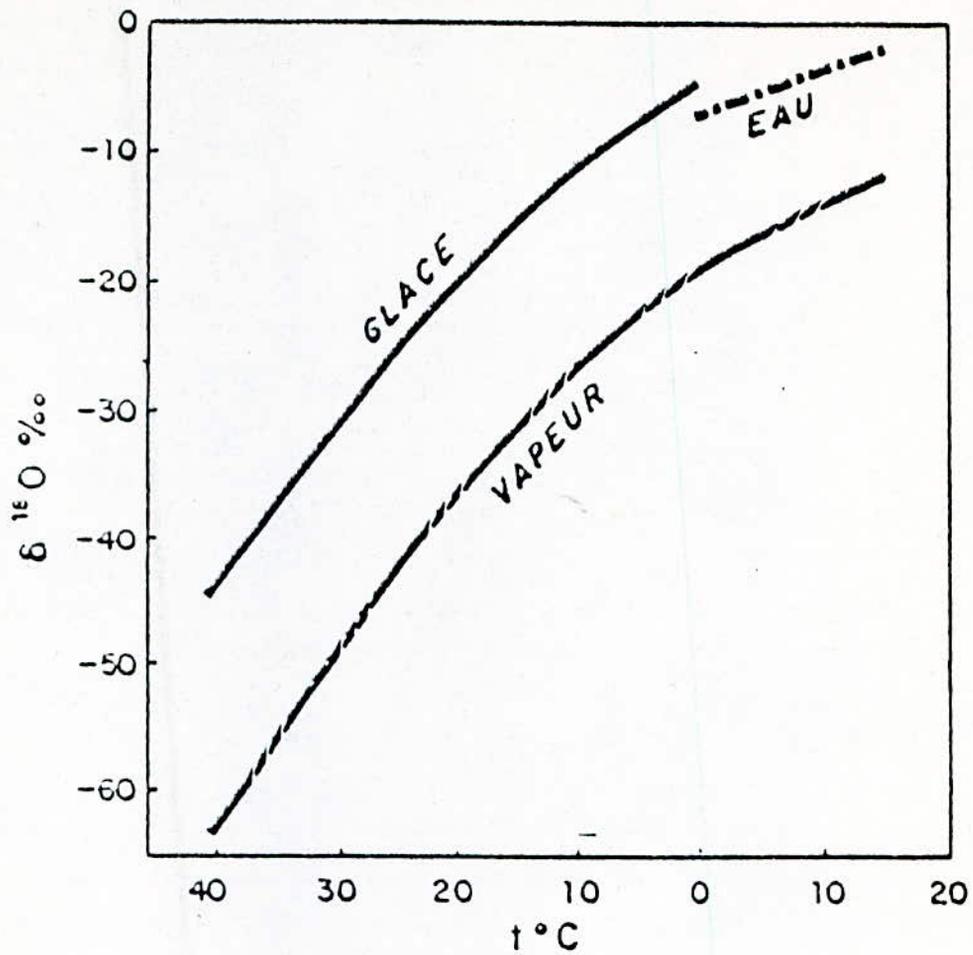


Fig 5

FRACTIONNEMENT ISOTOPIQUE

Fractionnement isotopique de l'oxygène en fonction de la température entre l'eau liquide et la vapeur, au-dessous de 0°C (d'après Gonfiantini (1971), in Fontes (1976)).

Dans le même temps, le facteur de fractionnement isotopique, fonction inverse de la température, augmente et contribue à l'appauvrissement en isotopes lourds de la masse de la vapeur.

On peut dire donc que la température de condensation et la composition isotopique des eaux météoriques soient liées.

Là apparaît le principe de traçage naturel des précipitations. En effet, on peut prendre en compte une relation approchée de simple proportionnalité (souvent linéaire) entre la température de condensation à la base de nuage et la température au sol et cela en excluant les effets d'anomalies météorologiques qui accompagnent parfois les épisodes de précipitation (inversion de  $T$ , développement des cellules de circulation convectives, occlusion de front...).

En pratique cette propriété est importante car elle relie la composition isotopique des eaux météoriques à des paramètres géographiques ou paléogéographiques, on assiste à :

- Traçage en latitude, un traçage en altitude dans une région donnée, un traçage saisonnier.

Divers tentatives ont été faites pour quantifier les relations de dépendance entre la température au sol et la teneur en isotopes lourds des eaux précipitées.

- A l'échelle mondiale on relève une corrélation linéaire entre les teneurs moyennes pondérées en isotopes lourds et la température moyenne annuelle  $\bar{T}$  au niveau du sol en un lieu déterminé. Le programme de "l'Organisation Météorologique Mondiale" et de "l'Agence Internationale de l'Énergie Atomique" (OMM-AIEA) a permis d'établir la relation :

( $\delta^{18}O = 0,069 \text{ t}^\circ\text{C} - 13,6\%$ ) (fig 6). sur une trentaine de stations réparties en latitude entre  $90^\circ\text{S}$  et  $70^\circ\text{N}$  (stations océaniques généralement froides  $\bar{t}^\circ\text{C} < 10^\circ\text{C}$ ).

- Une autre relation a été proposée pour les régions des alpes occidentales citée par OLIVE [33] :  $\delta^{18}O = (0,55t - 13,8)\%$ .  
comme il est normal, une corrélation du même type s'observe pour le deuterium ( $\delta D = 5,6 \text{ t}^\circ\text{C} - 100 \%$ ) [8].

### VI 2.1 EFFET D'ALTITUDE :

On a vu précédemment que la température est liée à la teneur isotopique, et comme il y'a une relation de dépendance entre la température au sol et l'altitude. Donc on peut relier la composition isotopique  $\delta$  et l'altitude.

D'une façon générale, à l'échelle régionale, des précipitations tombant à des altitudes élevées sont beaucoup appauvries en isotopes lourds par rapport à celles tombant à des basses altitudes.

Pour la région des alpes OLIVE [33] a proposé les relations suivantes :

$$\delta^{18}O = 0,55t - 13,8$$

$$t = 0,0055h + 11$$

il vient :  $\delta^{18}O = - 0,003h - 8$  (fig 7)

où  $\delta^{18}O$  en %,  $t$  en  $^\circ\text{C}$  et  $h$  en m.

les gradients moyens étant de :  $0,55^\circ\text{C}$  pour 100m et 1  $\delta^{18}O$  pour 300m environ.

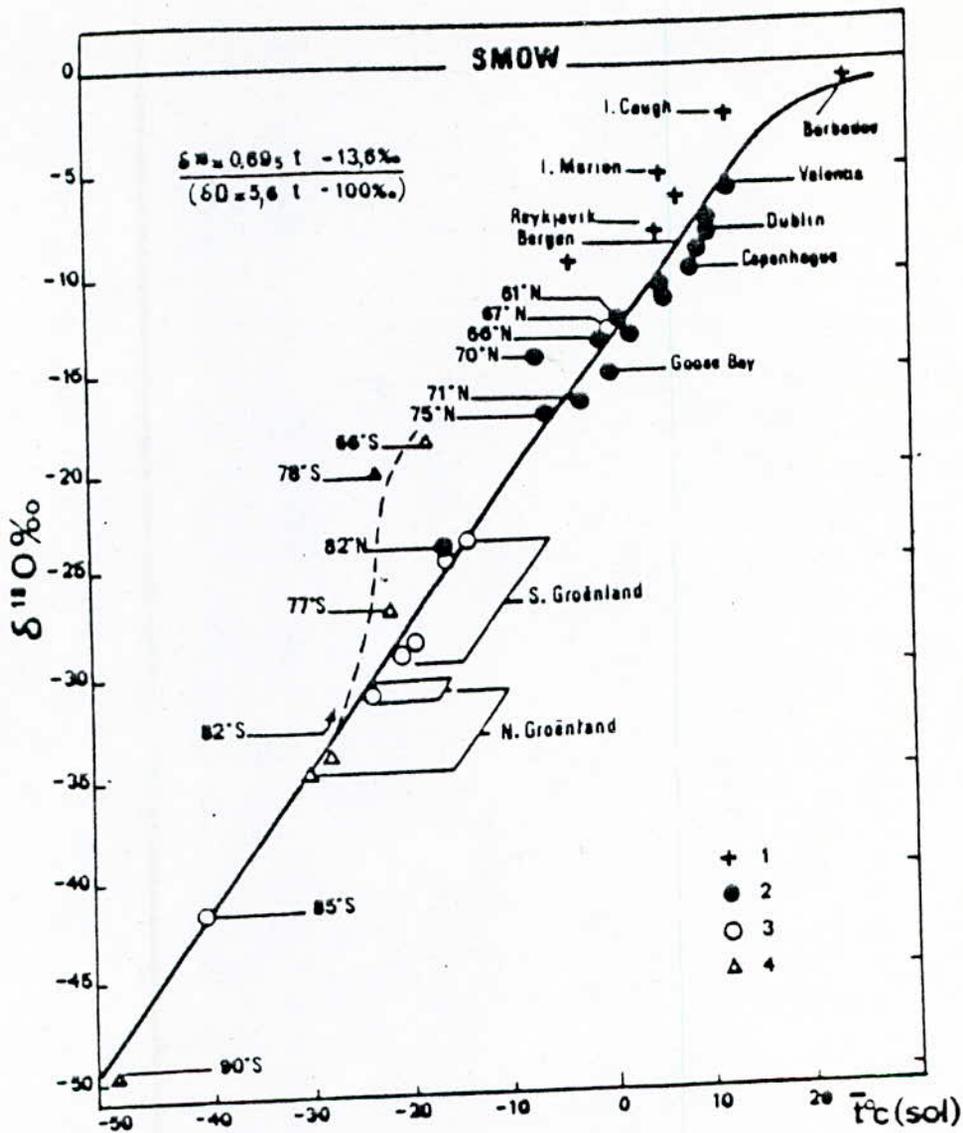


Fig. 6

TRACAGE DES PRECIPITATIONS EN ISOTOPES STABLES

Variation de la composition isotopique moyenne des précipitations ( $^{18}O$ ) en fonction de la température annuelle moyenne au sol : traçage en latitude.

- |  |                          |
|--|--------------------------|
| 1. Stations insulaires                       | - 4 < $\bar{t}$ < 25°C   |
| 2. Stations continentales atlantiques        | - 17 < $\bar{t}$ < 11°C  |
| 3. Stations de hautes latitudes              | - 41 < $\bar{t}$ < 14°C  |
| 4. Stations du Groënland et de l'Antarctique | - 50 < $\bar{t}$ < -19°C |

Simplifiée d'après Dansgaard (1964) in Fontes (1976)

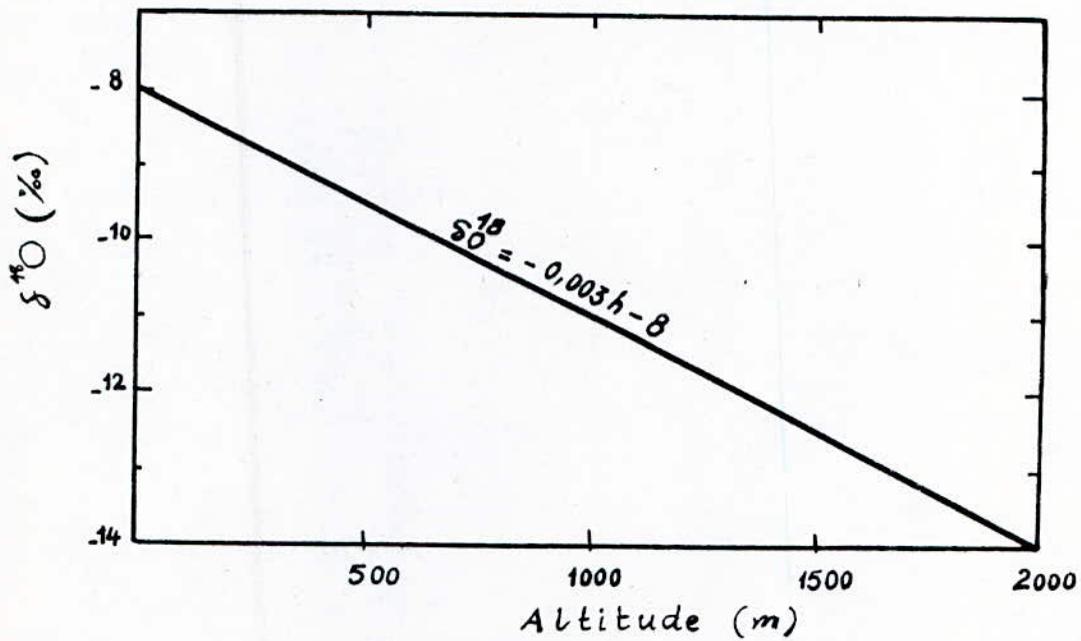


Fig 7 : - RELATION  $\delta^{18}\text{O}$  ET ALTITUDE DANS LA  
REGION DES ALPES OCCIDENTALES (OLIVE) ; 1973

Les variations de composition isotopique avec l'altitude sont évidemment différentes d'une région à l'autre puisque elles ne font que traduire commodément les variations locales de T° sur les versants .

Les gradients cités dans la littérature varient de -0,16 à -0,7% / 100m [18].

Pour les régions suivantes on a trouvé:

- 0,16 % / 100m au Mont cammeroun (FONTES ,1976)[18]
- 0,26 % / 100m sur la côte pacifique du Nicaragua (PAYNE & YURTSEVER, 1974),[35],[43].
- 0,35 % / 100m sur les versants de l'Appennin romain (ZUPPI,1974),[44]

L'effet d'altitude est d'une utilité particulière dans les applications en hydrogéologie essentiellement dans l'estimation de l'altitude isotopique de recharge des nappes .

#### **IV 2.2 EFFET DE LATITUDE :**

La composition isotopique diminue quand la latitude augmente, ceci est en relation directe avec la température (fig 6).

#### **IV 2.3 VARIATIONS SAISONNIERES :**

Les variations de température entraînent des teneurs en isotopes lourds des pluies différentes selon les saisons .Le  $\delta$  des pluies d'été est en général moins négatif que celui des pluies d'hiver .

OLIVE [33], a constaté des variations saisonnières des teneurs en  $^{18}\text{O}$  des précipitations à la station de Thonon (fig 8).

Cette notion est utile pour décèler en quelle saison les pluies contribuent à la recharge des nappes .

#### IV.3 TRACAGE A L'EVAPORATION :

Que ce soit au cours de chute dans un profil de l'atmosphère non saturée en vapeur d'eau, sur le sol avant infiltration, ou lors des épisodes de rétention superficielle, l'eau liquide engendrée par condensation de la vapeur se trouve bien souvent soumise à une évaporation .

Au cours de ce processus d'évaporation, ce sont les espèces isotopiques les plus légères qui ont le privilège de quitter la surface, alors que la fraction d'eau restante sera enrichie par stade en isotopes lourds .

Le degré d'enrichissement en  $^{18}\text{O}$  et en D dépend de la température, de l'humidité relative de l'atmosphère, ainsi que de la diffusion différentielle des molécules isotopiques dans l'air .[18]

Il faut souligner que les augmentations de teneurs en isotopes lourds varient d'un système à un autre en intégrant ces différents facteurs de variations qui reflètent les conditions climatiques locales .

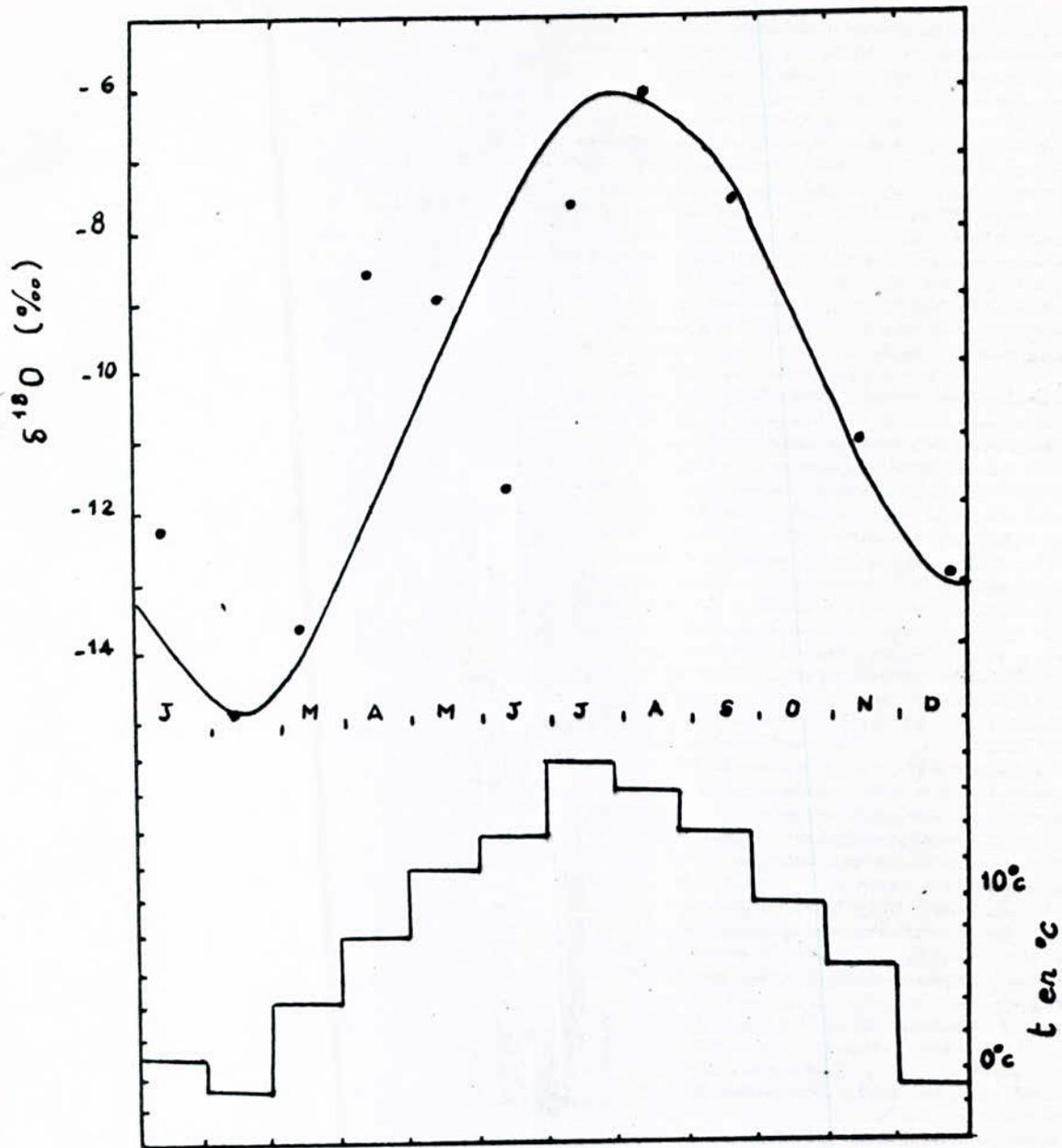


Fig. 8 :  $\delta^{18}O$  DANS LES PRECIPITATIONS ET TEMPERATURES  
 A THONON - VARIATIONS SAISONNIERES - EN 1966  
 (IN OLIVE 1973)

#### IV-4 REACTIONS D'ECHANGE :

Il existe d'autres causes possibles de variations de la composition isotopique des eaux .

Au fortes températures comme celles des champs géothermiques, l'eau entre en réaction avec les minéraux de l'encaissant .

Ainsi on peut relier l'échauffement d'une eau à sa charge en silice ou aux teneurs relatives en  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  .

De la même façon les teneurs en  $^{18}\text{O}$  des eaux ainsi rechauffées vont s'élever (les silicates et carbonates sont généralement plus riches en  $^{18}\text{O}$  que les eaux).

A hautes températures, le facteur de fractionnement diminuant les teneurs en  $^{18}\text{O}$  des eaux surchauffées vont tendre vers les teneurs de la roche. En revanche, les roches étant pratiquement dépourvues de minéraux hydrogénés, donc il est normal qu'aucun effet ne vienne perturber les teneurs en Deuterium. (fig 9).

Les eaux des circuits géothermiques vont être caractérisées par une augmentation des teneurs en  $^{18}\text{O}$  sans modification des teneurs en Deuterium. (CRAIG ,1963; GONFIANTINI, 1973).[9],[23].

Un autre type de réaction d'échange susceptible de modifier les teneurs isotopiques est celui qui met en jeu un composé gazeux et l'eau .

par exemple la réaction :  $\text{C}^{18}\text{O}_2 + \text{H}_2^{18}\text{O} \rightleftharpoons \text{C}^{16}\text{O}_2 + \text{H}_2^{16}\text{O}$   
engendre un enrichissement du  $\text{CO}_2$  en  $^{18}\text{O}$  (de l'ordre de 40 % à l'équilibre, à 25 °C) .

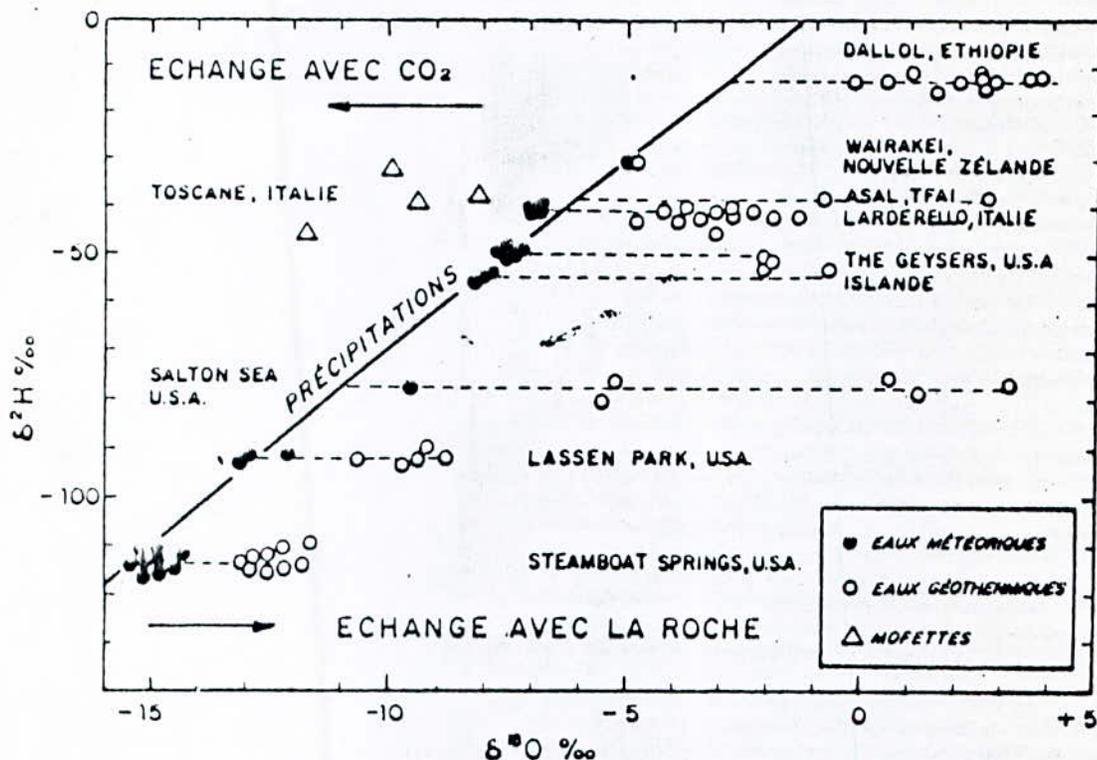


Figure 9 . Traçage isotopique par échange géothermique :  
principaux sites actuellement recensés.

Aux fortes températures des circuits géothermiques, les eaux s'enrichissent en oxygène 18 par échange avec les roches encaissantes qui ont des teneurs en  $^{18}\text{O}$  généralement plus élevées que celles des eaux. L'intersection d'une horizontale avec la droite des eaux météoriques représente les teneurs en  $^{18}\text{O}$  et  $^2\text{H}$  des eaux d'infiltration avant les réactions d'échange et permet de discuter de leur origine. Les eaux des mofettes, très riches en  $\text{CO}_2$  subissent un échange isotopique qui conduit à un enrichissement du  $\text{CO}_2$  en  $^{18}\text{O}$ . Les eaux se trouvent donc appauvries par effet de bilan. Modifié, d'après GONFIANTIN, 1971 (in fontes 1976).

#### IV.5 RELATION $^{18}\text{O}$ - $^2\text{H}$ DANS LES EAUX NATURELLES :

Tout les raisonnements qualitatifs qui précèdent s'appliquent aussi bien à l' $^{18}\text{O}$  qu'au Deuterium. Par exemple, lors des épisodes de précipitations dans la nature, les teneurs en  $^{18}\text{O}$  et  $^2\text{H}$  sont de façon très satisfaisante, respectivement corrélées à la température de condensation. Les corrélations sont linéaires. Il est donc normale que les teneurs en ces deux isotopes lourds dans les eaux de précipitation, soient elles mêmes fonction l'une de l'autre .

Il est maintenant bien établi, que les valeurs  $\delta^{18}\text{O}$  et  $\delta\text{D}$  des eaux naturelles obeissent à la relation générale suivante :

$$\delta\text{D} = a \delta^{18}\text{O} + d$$

ou : a : pente de la droite .

d : excès de Deuterium .

H.CRAIG, [9], a montré que les précipitations, à l'échelle du globe obeissaient a la loi :

$$\delta\text{D} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10 \% . \quad (\text{fig } 10)$$

Dans le détail des régions météorologiques l'excès de Deuterium n'est pas toujours le même mais la pente se relève extrêmement constante (égale à 8). Ainsi les pluies du bassin méditerranéen oriental s'inscrivent en général sur une droite d'équation:

$$\delta\text{D} = 8 \delta^{18}\text{O} + 22 \% . \quad [31]$$

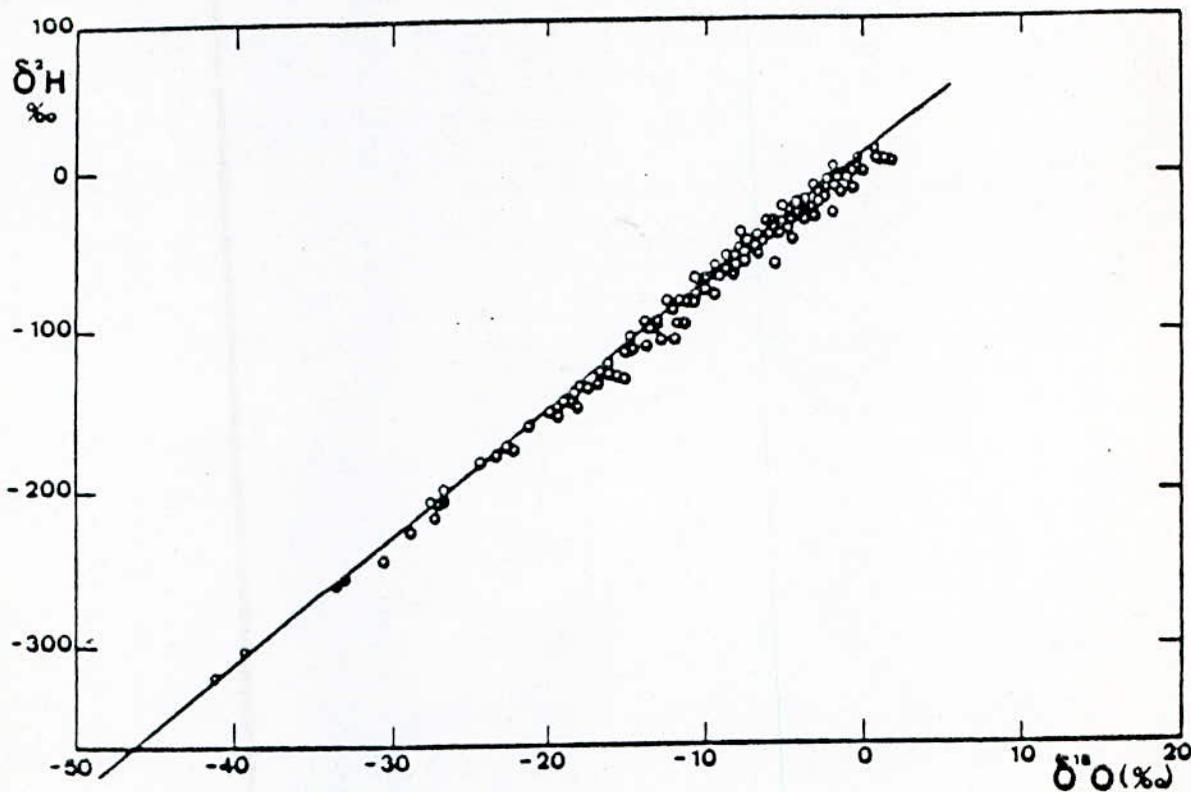


Fig. 10

OXYGENE -18 ET DEUTERIUM DANS LES PRECIPITATIONS

A l'échelle mondiale les teneurs en isotopes stables des précipitations sont bien corrélées au long d'une droite d'équation  $\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$  (Simplifié d'après Craig (1961) in Fontes (1976))

La composition des isotopes stables des eaux naturelles est souvent tracée sur un diagramme  $\delta D/\delta^{18}O$ . Le diagramme schématique (fig 11) illustre la précipitation moyenne globale des eaux météoriques (droite AB).

Les échantillons d'eau qui n'ont pas subi d'évaporation significative vont alors avoir la même allure que la droite AB. Cependant les eaux qui ont été sujettes à une évaporation appréciable vont avoir l'allure de la droite CD avec une pente souvent comprise entre 4 et 6 .

Le point d'intersection C avec la droite des eaux météoriques AB représente la composition isotopique de la surface d'eau avant enrichissement par évaporation .

Les eaux chaudes des systèmes géothermiques vont être représentées par une droite EF horizontale .

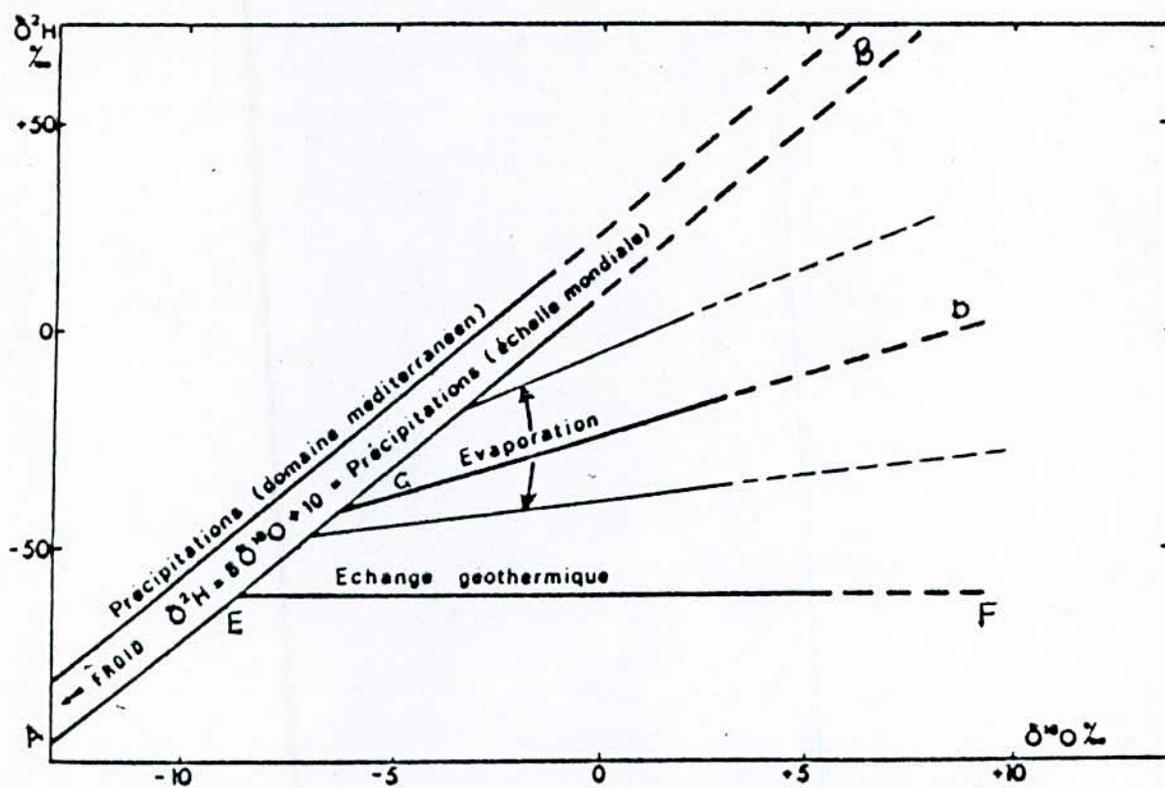


Fig. 11

RESUME DES MODALITES DU TRACAGE NATUREL EN ISOTOPES STABLES  
 (D'après Fontes , 1976)

## CHAPITRE V

### MODELES DE TRAÇAGE DES EAUX NATURELLES

#### V.1 MODELE DE RAYLEIGH A LA CONDENSATION :

La condensation de l'eau obéit dans l'ensemble à un schéma simple de distillation fractionnée des isotopes stables à partir d'une réserve de vapeur en état stationnaire. Par état stationnaire de la réserve de vapeur, on entend un système où la quantité d'isotopes est à chaque instant conservée. Cela s'applique à la vapeur atmosphérique, en permanence renouvelée dans les mêmes conditions d'évaporation à partir des masses océaniques qui représentent la quasi totalité de l'hydrosphère c'est à dire un réservoir de composition isotopique initiale constante.[18].

Si à chaque instant, la masse du liquide condensé est faible devant la réserve de vapeur et si le liquide est immédiatement soustrait du contact avec la vapeur, on peut appliquer au phénomène les mêmes termes d'une équation de distillation fractionnée (modèle de Rayleigh).

C'est le cas à la base des nuages au moment de la chute d'une gouttelette, ainsi qu'il est représenté à la fig(12) .

A chaque instant la conservation des isotopes pendant la condensation dans les conditions isothermes ( $\alpha$  constante) peut s'exprimer par :

$$dQ_v \cdot \delta L = d(Q_v \cdot \delta v) = \delta v \cdot dQ_v + Q_v \cdot d\delta v. \quad \text{eq[1]}$$

où  $\delta$  = composition isotopique

Q: quantité .

V et L : désignent la vapeur et le liquide en équilibre.

# CONDENSATION

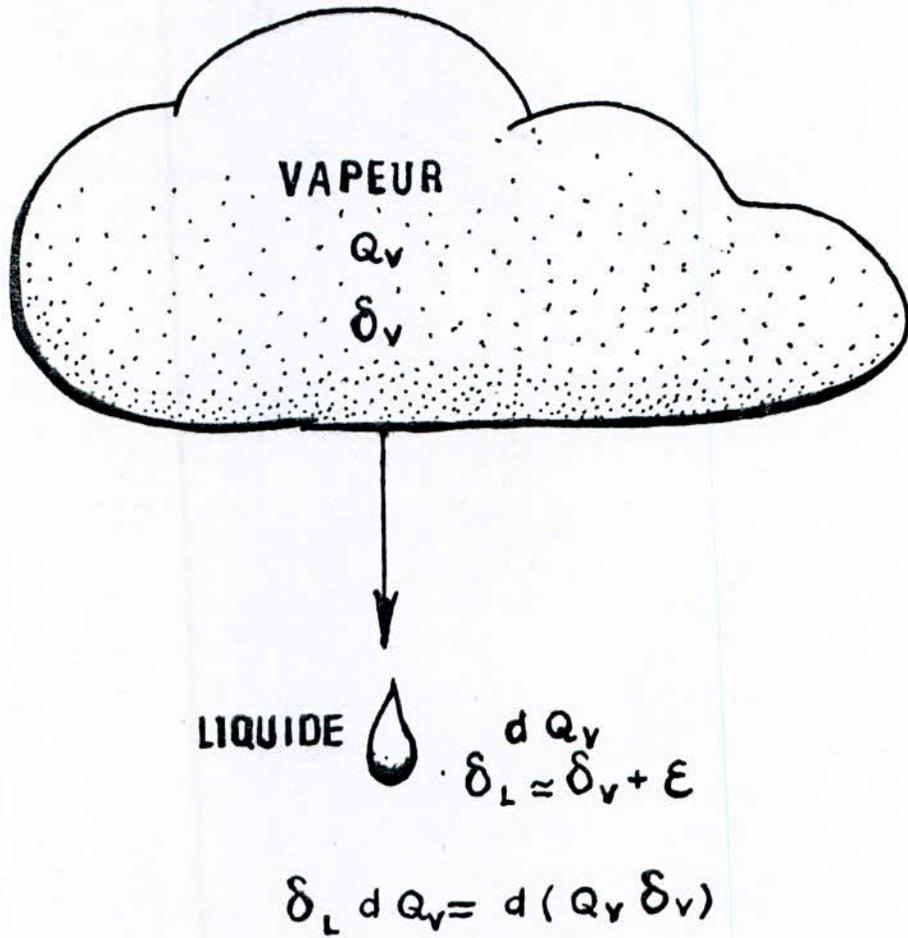


Fig- 12 : EFFET ISOTOPIQUE A LA CONDENSATION

En introduisant dans cette relation l'expression du fractionnement isotopique à la condensation ,

$$\text{on a : } \delta L = \frac{R_L}{R_{st}} - 1 \Rightarrow R_L = (\delta L + 1) R_{st}$$

$$\delta v = \frac{R_v}{R_{st}} - 1 \Rightarrow R_v = (\delta v + 1) R_{st}$$

alors le fractionnement isotopique :  $\alpha = \frac{R_L}{R_v} = \frac{\delta L + 1}{\delta v + 1}$

et le facteur d'enrichissement :

$$\epsilon = 1 - \alpha = \frac{\delta L - \delta v}{\delta v + 1} \quad \text{eq[2]}$$

où en simplifiant, avec une approximation meilleure que 1% dans la cas de l'<sup>18</sup>O :

$$\epsilon = \frac{\delta L - \delta v}{\delta v + 1} \approx \delta L - \delta v \quad \text{eq[3]}$$

alors l'équation [1] devient :

$$dQ_v (\delta L - \delta v) = Q_v \cdot dQ_v$$

$$\epsilon \cdot dQ_v = Q_v \cdot d\delta v \quad \text{eq[4]}$$

en intégrant cette dernière équation avec les conditions initiales :  $\delta = \delta^*$  et  $Q = Q^*$

$$\epsilon \int_{Q^*}^Q \frac{dQ_v}{Q_v} = \int_{\delta^*}^{\delta} d\delta$$

il vient :  $\delta v - \delta^* v = \epsilon \ln \frac{Q}{Q_{v0}} = \epsilon \ln f$

$$\delta v - \delta^* v = \epsilon \ln f \quad \text{eq[5] (fig 13)}$$

où  $f$  représente la fraction restante de vapeur non condensée . L'appauvrissement en isotopes lourds est exponentiel.

En nature, aucune précipitation ne se produit dans les conditions isothermes; ce simple schéma de fractionnement suffit à suggérer l'importance des variations isotopiques lors de la condensation à la base des nuages .

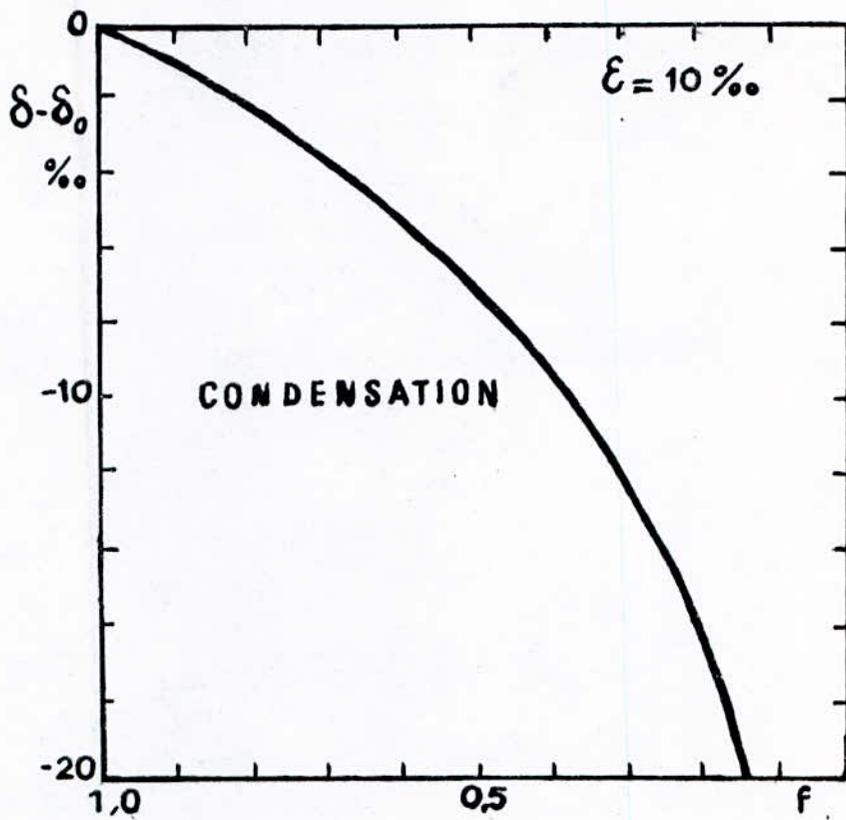


Fig- 13 : DISTILLATION DE RAYLEIGH       $\delta_V - \delta_V^0 = \epsilon \ln F$   
 ( D'APRÈS FONTES ; 1976 )

## V.2 MODELE DE RAYLEIGH A L'EVAPORATION :

### Nomenclature :

#### - compositions isotopiques

$\delta_L$  : eau du système en évaporation .

$\delta_i$  : eau d'importation avant évaporation .

$\delta_v$  : vapeur s'échappant de la surface liquide.

#### Quantité

V : système à réduction de volume .

$V_0$  : volume initial .

$f = V/V_0$  : fraction restante du liquide.

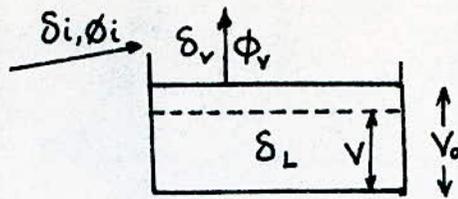
$\phi_v$  : flux d'évaporation .

#### Paramètres du fractionnement

$\epsilon_v$  : facteur d'enrichissement isotopique à l'évaporation normalisé à la température de surface du liquide .

$\epsilon_c$  : facteur d'enrichissement isotopique à la condensation, normalisé à la température du liquide .

On pourrait imaginer un autre modèle comparable pour l'évaporation avec cette fois enrichissement exponentiel de la phase liquide restante puisque les isotopes légers ont tendance à se rassembler préférentiellement, en phase vapeur .



Bassin soumis à évaporation

A chaque instant, la conservation des isotopes pendant l'évaporation peut s'exprimer par :

$$d(V \delta_L) = - (\rho_v \delta_v) dt \quad \text{eq[6]}$$

avec  $dV = -\rho_v \cdot dt$

alors :  $d(V \delta_L) = \delta_v \cdot dv$

$$v \cdot d\delta_L + \delta_L dv = \delta_v \cdot dv$$

$$dv \cdot (\delta_L - \delta_v) = -V \cdot d\delta_L \quad \text{eq[7]}$$

En utilisant l'équation [2]  $\epsilon_v = \frac{\delta_L - \delta_v}{\delta_v + 1}$

Ce qui donne :  $\delta_L - \delta_v = \frac{\epsilon \cdot (\delta_L - 1)}{\epsilon + 1}$

on remplace dans l'eq[7]

$$dv \left( \frac{\epsilon}{\epsilon + 1} \right) \cdot (\delta_L + 1) = -V \cdot d\delta_L$$

$$\frac{\epsilon}{\epsilon + 1} \cdot \frac{dv}{V} = - \frac{d\delta_L}{\delta_L + 1}$$

En integrant avec les conditions initiales :  $\delta_L = \delta^*L$  ,  $V=V^*$

$$- \frac{\epsilon}{\epsilon + 1} \ln \frac{V}{V^*} = \ln \frac{\delta_L + 1}{\delta^*L + 1}$$

$$\text{d'où } \ln \frac{\delta_L + 1}{\delta^*L + 1} = - \frac{\epsilon}{\epsilon + 1} \ln f \quad \text{eq[8]}$$

Soit en négligeant  $\epsilon$  devant 1, ce qui est licite dans le cas de l'oxygene 18 :

$$\ln \frac{\delta_L + 1}{\delta^*L + 1} = - \epsilon v \cdot \ln f$$

ou encore avec une approximation satisfaisante (toujours pour l'18O) :

$$\delta_L - \delta^*L \approx - \epsilon v \ln f = \delta_L - \delta_i$$

$$\delta_L - \delta^*L = - \epsilon v \ln f \quad \text{eq[9] (fig 14)}$$

donc c'est de nouveau l'équation de distillation de Rayleigh. L'enrichissement en isotopes lourds est exponentiel .

Dans ce modèle on a considéré que l'évaporation en air est absolument sec sans possibilité d'échange entre le liquide et la vapeur qui s'en échappe. Donc il s'agit là d'un cas théorique car la vapeur est toujours disponible dans l'atmosphère et cette supposition n'est guère concevable dans la nature .

Ce simple modèle reste suffisant pour expliquer l'importance des variations de composition isotopique lors de l'évaporation, dans des réservoirs de dimensions finies et confirme les interprétations précédentes (chap IV) .

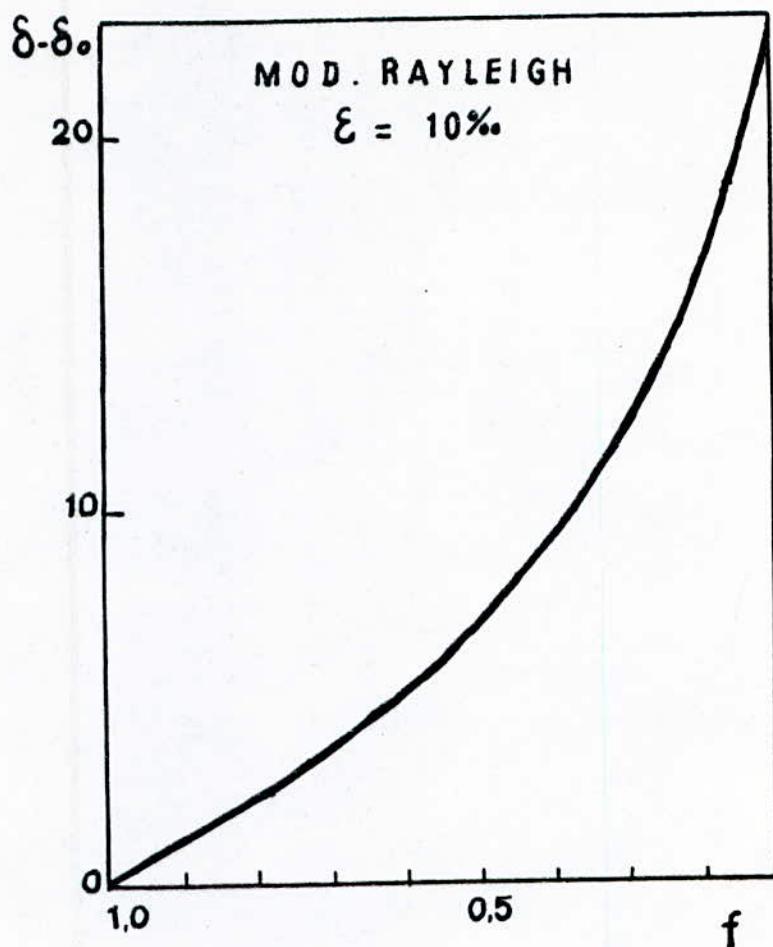


Fig.14 : EFFET ISOTOPIQUE A L'EVAPORATION : CAS THEORIQUE  $\delta - \delta_0 \approx -\epsilon_v \ln f$   
 (D'APRÈS FONTES ; 1976)

- Il faut ajouter que plusieurs modèles isotopiques d'évaporation assez complexes ont été proposés par différents auteurs : Craig & Gordon, 1965 [11], Fontes & Gonfiantini, 1967 [18]; Merlivat, 1970 [28].

Ils ne sont présentés de façon distincte que pour les besoins de calculs tels que la détermination du taux d'évaporation et l'estimation des vitesses respectives de diffusion des isotopes lourds et légers à l'interface liquide-vapeur .

## CHAPITRE VI

### TRITIUM

#### VI.1 TRITIUM NATUREL ET ARTIFICIEL :

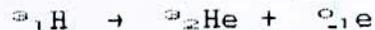
##### Mode de formation

Le tritium est le seul isotope radioactif de l'hydrogène, sa désintégration, caractérisée par une période de 12,43 ans s'accompagne d'un rayonnement  $\beta$ .

Il est produit naturellement par l'action sur l'azote 14, de neutrons engendrés par le rayonnement cosmique en haute atmosphère selon la réaction :



puis sa décroissance s'effectue suivant la réaction :



Son taux de production est estimé à 0,25 atomes.cm<sup>2</sup>.s. [25].

Après oxydation par l'oxygène de l'air, le tritium naturel passe à l'état de vapeur d'eau ( $\text{H}^3\text{HO}$ ) et ensuite s'intègre au cycle de l'eau, se distribue à la surface du sol par les précipitations .

L'activité en Tritium de l'eau se mesure coventionnellement en unités tritium ( 1 UT correspondant à 1 atome<sup>3</sup>H pour 10<sup>18</sup> atomes <sup>1</sup>H) .

Depuis le debut des experiences thermonucléaires atmosphériques, la teneur en tritium dans l'atmosphère a augmenté considérablement pour atteindre son maximum en 1963. (7000 UT à Ottawa, CANADA). (fig 15 d'après [6]).

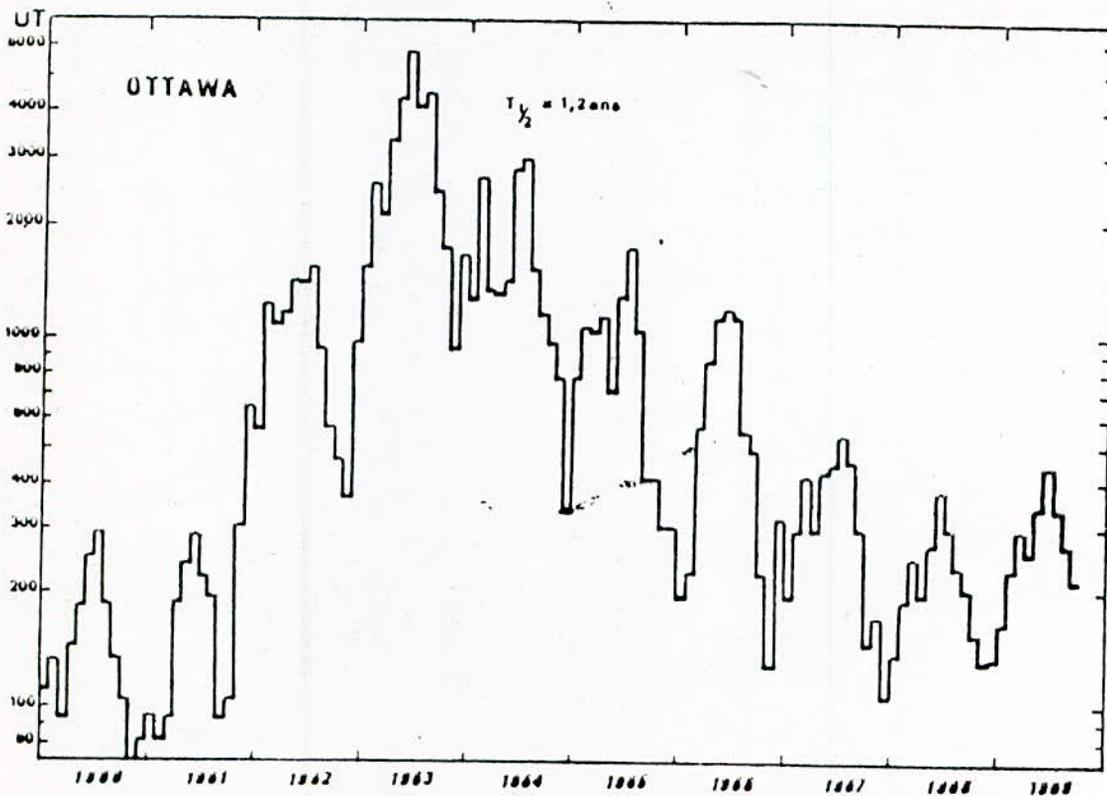


Figure 15. Traçage des précipitations en tritium.

Les variations de teneur en tritium des précipitations sont modulées par les essais thermonucléaires aériens.

Après l'accord sur l'arrêt de ces essais, les teneurs ont baissé de 1965 à 1969. Depuis 1970, l'activité des précipitations s'est stabilisée puis a commencé à augmenter à nouveau dans certaines régions, probablement sous l'effet des bouffées actives relâchées par les installations nucléaires.

La figure de retombée d'Ottawa, qui correspond au plus long enregistrement disponible, représente une archive de référence car les variations relatives sont sensiblement les mêmes dans tout l'hémisphère nord. Simplifié, d'après BROWW (1970) (un fontes 1976).

Après Le Moratoire sur les essais atmosphériques, la concentration a déçu régulièrement pour atteindre un niveau entre 2 à 5 fois supérieur à la concentration naturelle (évaluée entre 15 et 20 UT avant 1949-50). (fig 16).

Depuis 25 ans un réseau mondial de stations pluviométriques contrôle, avec l'aide de l'AIEA (agence internationale d'énergie atomique) et de l'OMM (organisation mondiale de météorologie), le niveau de radioactivité en tritium des précipitations.

En Afrique du nord des stations de contrôle sont situés à Tunis, Alexandrie et en Libye .

#### VI.2 VARIATIONS DE CONCENTRATIONS EN TRITIUM :

Le tritium obéit aux lois du fractionnement isotopique cités au (paragraphe IV.1).

Bien qu'importantes, ces causes de variations restent relativement faibles devant les autres effets qui affectent les teneurs en tritium tels que :

- La latitude .
- L'altitude .
- La saison .
- La distance à la mer .

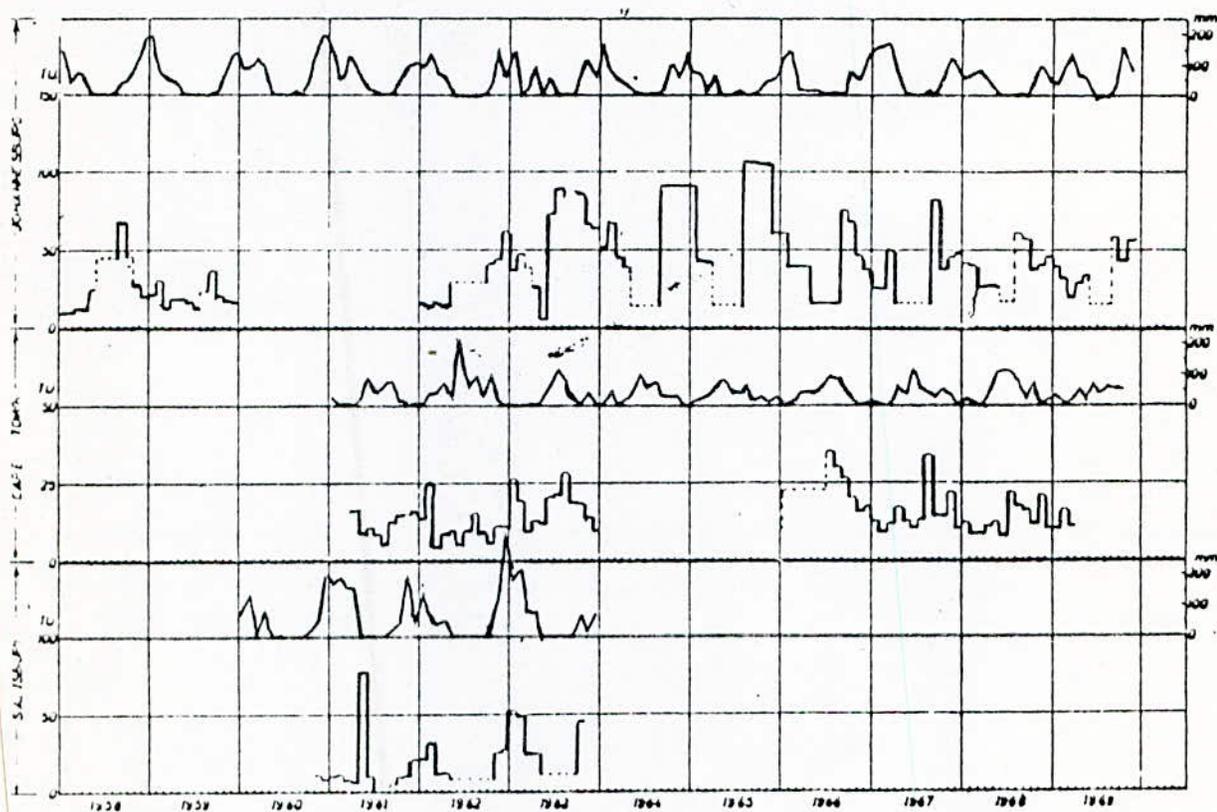


Figure 16 . Le tritium dans l'hémisphère sud (Afrique du Sud).

Les communications atmosphériques interhémisphères sont réduites et difficiles. Les injections d'origine thronucléaire s'étant préférentiellement produites dans l'hémisphère boréal, il est normal de relever des teneurs beaucoup plus basses et légèrement déphasées dans les précipitations d'Afriques du sud. D'après VERHAGEN et al. (1970) (ún fontes; 1976).

### VI.2.1 LA LATITUDE :

La déviation des particules chargées ( $\alpha^{2+}$ ,  $p^+$ ) du rayonnement cosmique par le champ magnétique terrestre étant décroissante avec la latitude, donc les quantités majeures de tritium sont produites dans les régions de haute latitude. Il a été observé une production maximale dans les zones polaires (20 UT) et une production minimale dans les zones équatoriales.

(5 UT). [31], (fig17).

### VI.2.2 L'ALTITUDE :

La production du tritium en haute altitude est marquée par des teneurs élevées par rapport aux retombées qui ont tendance à être dilués par les masses d'air et donc contiennent des teneurs plus faibles. [25]. (fig 18).

### VI.2.3 LA SAISON :

Il a été observé que les teneurs en tritium des mois humides étaient faibles par rapport aux mois chauds. Ceci est expliqué par les mécanismes qui reglent la translation du  $^3\text{H}$  de la stratosphère vers la troposphère . [25],[32] .

### VI.2.4 LA DISTANCE A LA MER :

L'échange avec les eaux océaniques appauvrit la vapeur atmosphérique en tritium, et surtout la contribution croissante des vapeurs marines. Donc plus on s'éloigne de la mer plus on aura des teneurs élevées. [25].

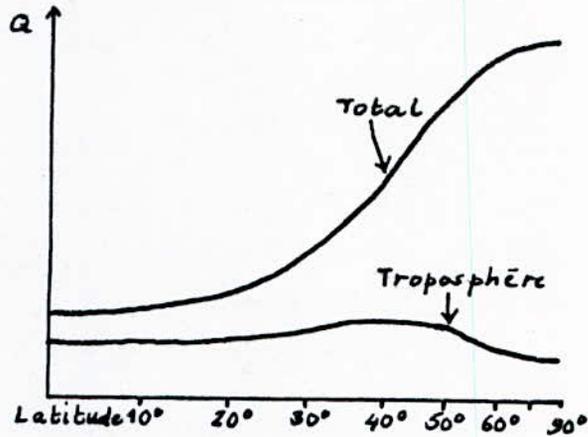


Fig 17: - Variation du taux de production  $Q$  d'un radioélément naturel en fonction de la latitude.

(cité dans Tech. Rep N° 91, AIEA [1])

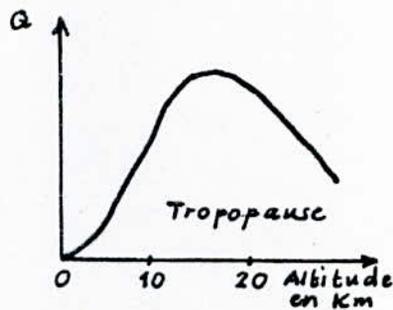


Fig 18: - Variation du taux de production  $Q$  d'un radio-élément naturel en fonction de l'altitude.

(Cité dans Tech. Rep N° 91, AIEA [1])

### VI.3 UTILISATIONS DU TRITIUM :

Les applications du tritium sont diverses :

- Identification d'une contribution récente à la recharge d'une nappe. [18].
- Indicateur de variation de perméabilité. [18]. (fig19)
- Indicateur de stratification des eaux dans la zone non saturée. [18]. (fig 20).
- Renouvellement de la réserve d'eau .

Le tritium est incontestablement le meilleur traceur naturel pour la reconnaissance des eaux récentes dans la circulation souterraine, cette information est d'une importance pour les études de site de recharge .

En effet, dans les zones où l'on ne trouve pas de traces notables en tritium on peut affirmer qu'il n'y a pas de recharge locale .

Dans le cas contraire, la présence de tritium indique effectivement une eau récente .

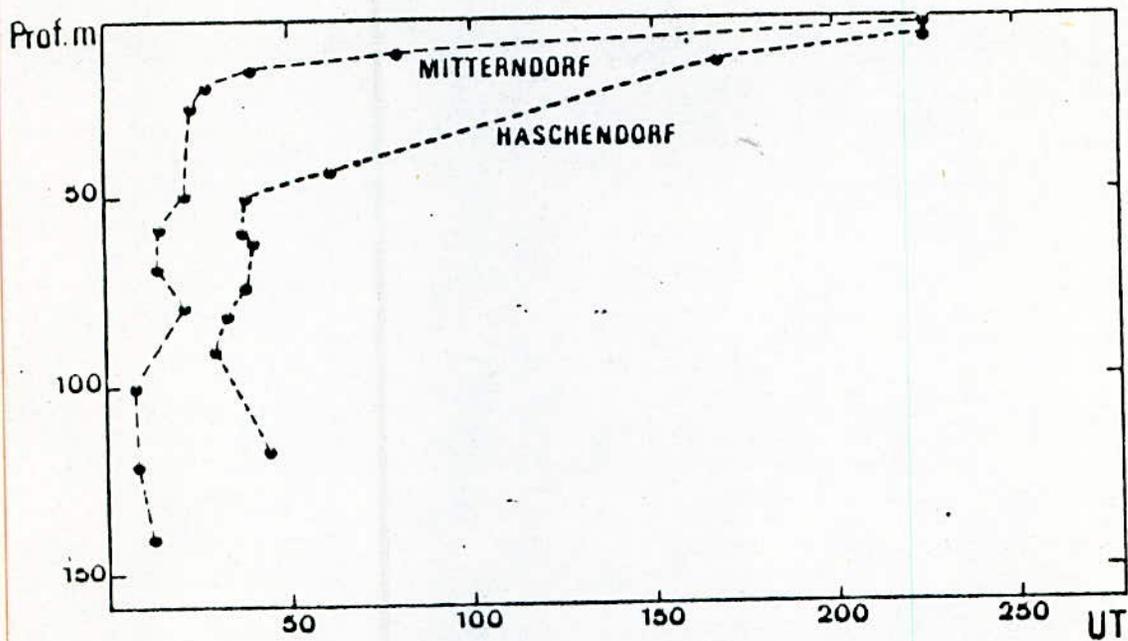


Figure 19. Tritium indicateur des variations de perméabilité.

Les teneurs en tritium des eaux prélevées au cours de l'exécution de deux forages en Autriche sont reportées en fonction de la profondeur. Les eaux sont récentes mais stratifiées en fonction des variations de perméabilité verticale des terrains. Simplifié, d'après DAVIS et al. (1967) (in fontes 1976).

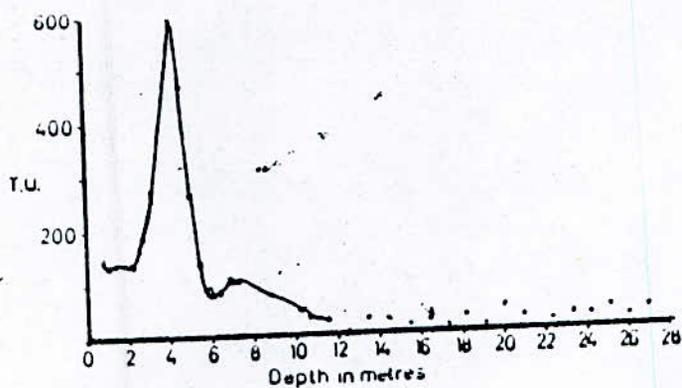


Figure 20. Tritium indicateur de la stratification des eaux :  
dans la zone non saturée.

- Le pic de tritium attribué aux précipitations des années 1963-1964 (pic majeur) est retrouvé, pratiquement sans dispersion, dans un profil de craie en porosité d'interstice homogène et forte (teneur en eau : 0,21 g/g).

Le pic secondaire que l'on relève vers 7 m de profondeur est attribué au pic secondaire des années 1958-1959. D'après SMITH et al. (1970) (in fontes 1976).

## CHAPITRE VII

### APPLICATIONS EN HYDROGEOLOGIE :

#### GENERALITES :

D'après les études précédentes, il est évident que les méthodes isotopiques constituent l'un des moyens d'investigation les plus efficaces mis à la disposition des hydrogéologues, pour étudier l'origine et l'histoire des eaux naturelles .

Il nous a paru utile dans ce chapitre de resumer quelques applications typiques, les études ont été réalisées en ALGERIE, démontrant l'intérêt de ces méthodes en hydrogéologie .

- Le premier exemple (VII-1) consiste à l'étude des précipitations de la région de Hassi-Messaoud et celle de Ouargla afin de caractériser l'origine de ces précipitations, ainsi que leur histoire au cours de leur chute dans l'atmosphère [24].

- Le deuxième exemple est réservé à l'étude des précipitations de la région de Constantine (VII-2) pour caractériser leurs origine, et de s'en servir de cette dernière pour connaître l'histoire des eaux thermales de la nappe de Constantine, au cours de leur cycle après infiltration (VII-3). (par M. Souag [38]).

- Afin de montrer l'intérêt des études isotopiques pour la localisation des circuits géothermiques, nous présenterons le troisième exemple (VII-4). (Par A Guendouz [38]).

## VII-1 TENEURS EN ISOTOPES STABLES DES PRECIPITATIONS :

La comparaison entre les teneurs en isotopes lourds des précipitations, et des eaux souterraines permet de préciser leur origine, leur mode de recharge et leur histoire, ainsi que l'éventuel mélange entre différents types d'eau .

### VII.1.1 RELATION $\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$ DANS LES PRECIPITATIONS A OUARGLA :

( cité par Guendouz. A,1985)

Les mesures ont été relevées entre 1965 et 1968 à la station de Ouargla (Latitude 31°92 N, longitude 5°40 E, altitude 150m). Depuis la station a été délaissée .

Tableau 2:

teneur en  $^{18}\text{O}$  et  $^2\text{H}$  des précipitations à Ouargla (AIEA)

Année	Mois	hauteur de pluie mm	$\delta^{18}\text{O}$ ‰, VS smow	$\delta^2\text{H}$ ‰, VS SMDWI	$^3\text{H}$ U.T
1965	décembre	29	-4,5	-38,5	131,7
1966	novembre	15	-6,3	-49,6	-
1967	février	29	-5,3	-43,8	231,4
1968	février	5	-4,6	-42,3	105,7
	mars	8	-3,7	-36,6	135,6
1983	mars	6	-2	-37	14

Les points représentatifs s'alignent sur une droite d'évaporation dans un diagramme  $\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$  (fig 21), l'équation de cette droite est :

$$\delta^2\text{H} = 3.2 \delta^{18}\text{O} - 26 \quad [24]$$

Ces précipitations ont subi une évaporation au cours de leur chute dans un profil d'atmosphère désaturé en vapeur d'eau .

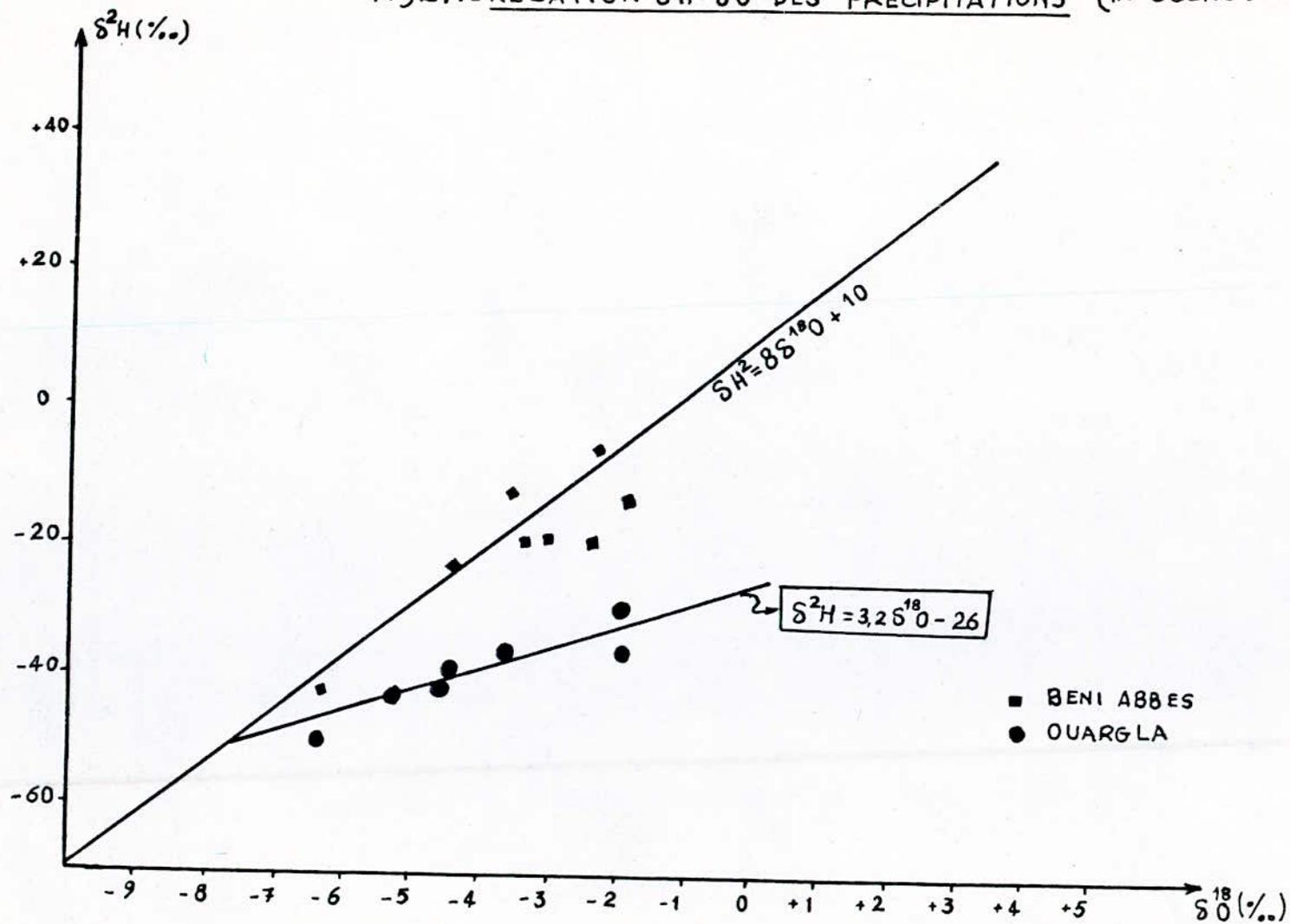
#### VII.1.2 RELATION $\delta^2\text{H}-\delta^{18}\text{O}$ DANS LES PRÉCIPITATIONS A BENI-ABBES

A Beni-abbès, seuls quelques échantillons collectés durant les années 1975-1976 sont disponibles [42]. Ils correspondent aux mois favorables à l'infiltration. Sur la fig (21), ils s'alignent sur la droite des eaux météoriques et ne montrent donc pas de marque d'évaporation, les valeurs varient entre -6% à 0% pour  $\delta^{18}\text{O}$  et entre -45% à +10% pour le  $\delta^2\text{H}$ .

#### VII-1.3 VARIATION DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE EN FONCTION DE LA HAUTEUR DES PRÉCIPITATIONS :

Les échantillons de pluies sahariennes relevés à Ouargla (AIEA) et ceux collectés à Beni-Abbès [18] montrent un phénomène identique, elles sont d'autant plus enrichies en isotopes lourds que leurs hauteurs est faible (fig 22).

Fig 21: - RELATION  $\delta^2\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$  DES PRECIPITATIONS (IN GUENDOZ, 1985)



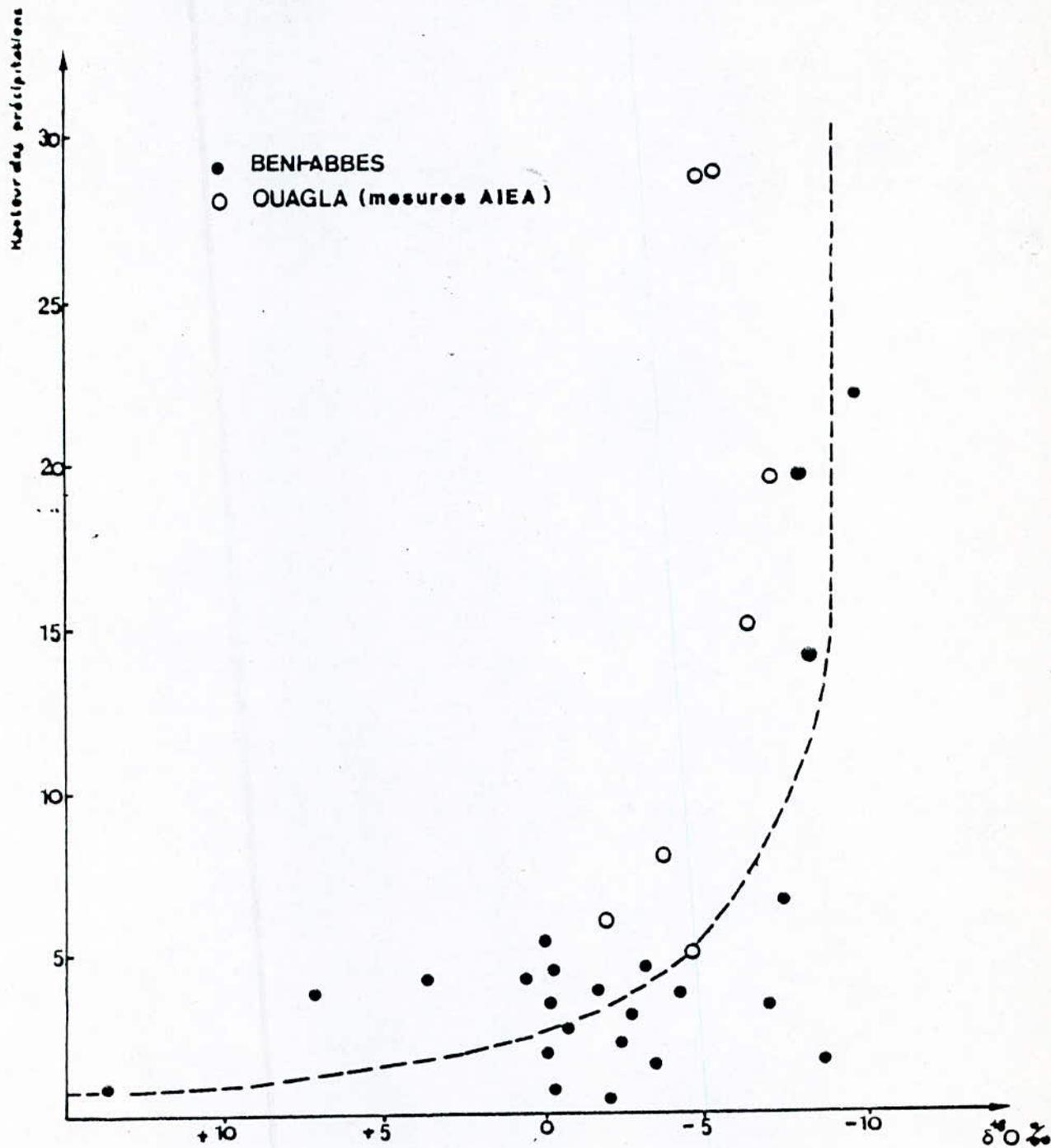


Fig. 22 VARIATION DE LA COMPOSITION ISOTOPIQUE EN FONCTION DE LA HAUTEUR DES PRÉCIPITATIONS (D'après Conrad et Fontes, 1970) ( In Guendouz; 1985) .

Ce phénomène serait lié au fait que les eaux météoriques se condensent, généralement, à la haute altitude et subissent au cours de leur chute, dans un profil d'atmosphère désaturé en vapeur d'eau, une évaporation qui engendre leur enrichissement en isotopes lourds ..

Le facteur essentiel qui règle l'évaporation des gouttelettes est probablement l'intensité de la précipitation .[18].

## VII.2 ETUDE ISOTOPIQUE DES EAUX DE PLUIE DE LA REGION DE CONSTANTINE :

### VII.2.1 ISOTOPES STABLES DES PRECIPITATIONS DE CONSTANTINE :

Six récipients entérés ont été installés afin de recueillir des échantillons mensuels des teneurs en isotopes lourds  $^{18}\text{O}$  et  $^2\text{H}$  en altitude (Nov 1982; Jan, Fev, Avr 1983 et quelques orages entre juin et juillet) .

### VII.2.2 LES TENEURS MOYENNES EN $^2\text{H}$ ET EN $^{18}\text{O}$ :

Les teneurs moyennes en  $^2\text{H}$  sont élevées entre juin et juillet. Par contre entre novembre et avril, elles varient de -64,4 à -53,5 % .

Comme pour le  $^2\text{H}$ , les teneurs en  $^{18}\text{O}$  sont élevées entre juin et juillet (de 0,5 à 1,72 %). De novembre à avril, les teneurs sont basses et varient de -9,19 à -7,66 % .

Les principales variations de teneur en  $^{18}\text{O}$  des précipitations sont dues à l'altitude (fig 23).

Le gradient d'altitude obtenu est de +0,4 % /100m pour l' $^{18}\text{O}$  et de 0,2 % /100m pour le  $^2\text{H}$  .

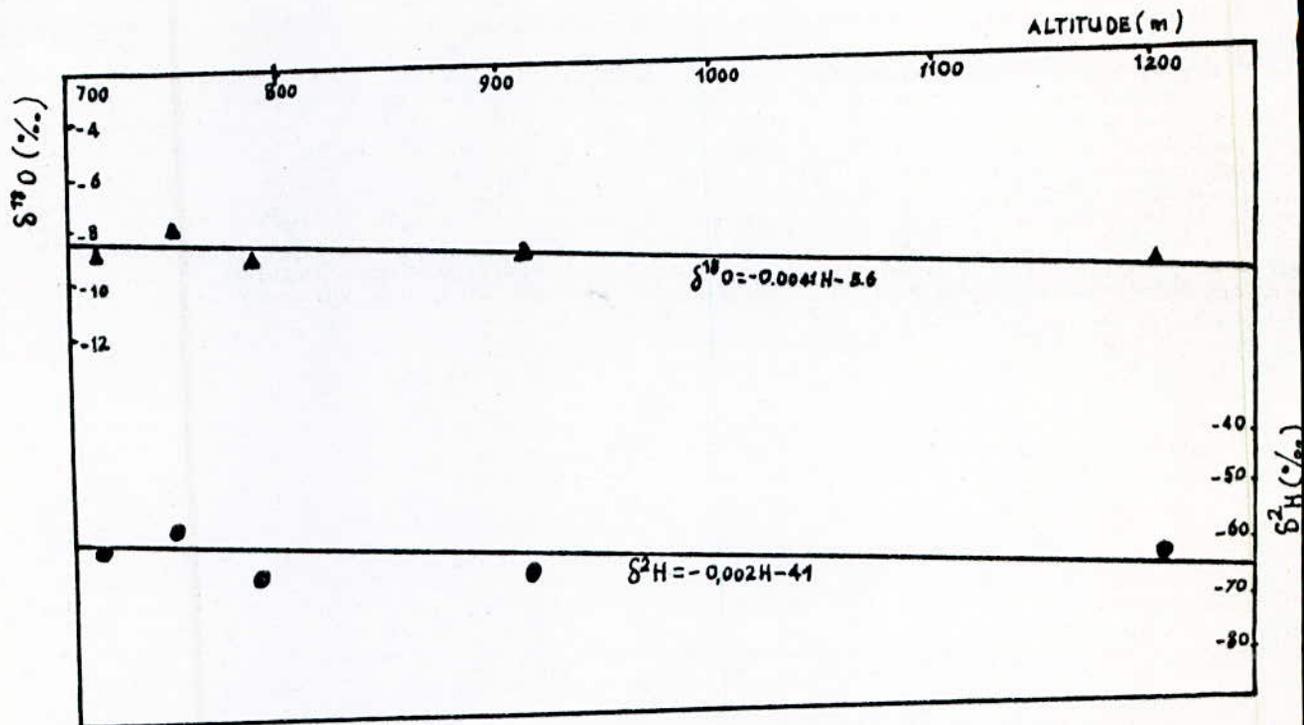


Fig. 23: GRADIENT ISOTOPIQUE EN ALTITUDE (in Souag, 1985)

### VII.2.3 RELATION $\delta^{18}O$ , PRÉCIPITATIONS ET TEMPÉRATURES :

Les précipitations aux teneurs les plus faibles en  $^{18}O$  correspondent aux mois pluvieux (novembre à avril). Celles aux teneurs les plus fortes correspondent aux mois les plus secs (juin et juillet) .

Comme le montre la fig(24), les teneurs en  $^{18}O$  varient en fonction inverse de la hauteur d'eau précipitée. Les teneurs en  $^{18}O$  des échantillons sont liées à la température au sol par la relation linéaire :

$$\delta^{18}O = 0,68t - 14,6 \% \quad [38].$$

Cette relation est remarquablement proche de celle de DANSGAARD, 1964 [13],  $\delta^{18}O = 0,69T - 13,6 \%$ . établie pour des valeurs moyennes annuelles de  $\delta$  et la température au sol à l'échelle mondiale pour les précipitations d'origine océanique .

Il existe une bonne corrélation entre les teneurs des précipitations et les températures mesurées au sol. Cela est justifié par la notion de traçage à la condensation. (voir chap IV).

### VII.2.4 RELATION $\delta^{18}O$ - $\delta^2H$ DES PRÉCIPITATIONS A CONSTANTINE :

La droite obtenue à partir des teneurs moyennes mensuelles entre novembre et avril (fig 25) est de la forme :

$$\delta^2H = 8 \delta^{18}O + 11 \quad [38]$$

elle est proche de la droite des précipitations dans le domaine océanique :  $\delta^2H = 8 \delta^{18}O + 10$  .

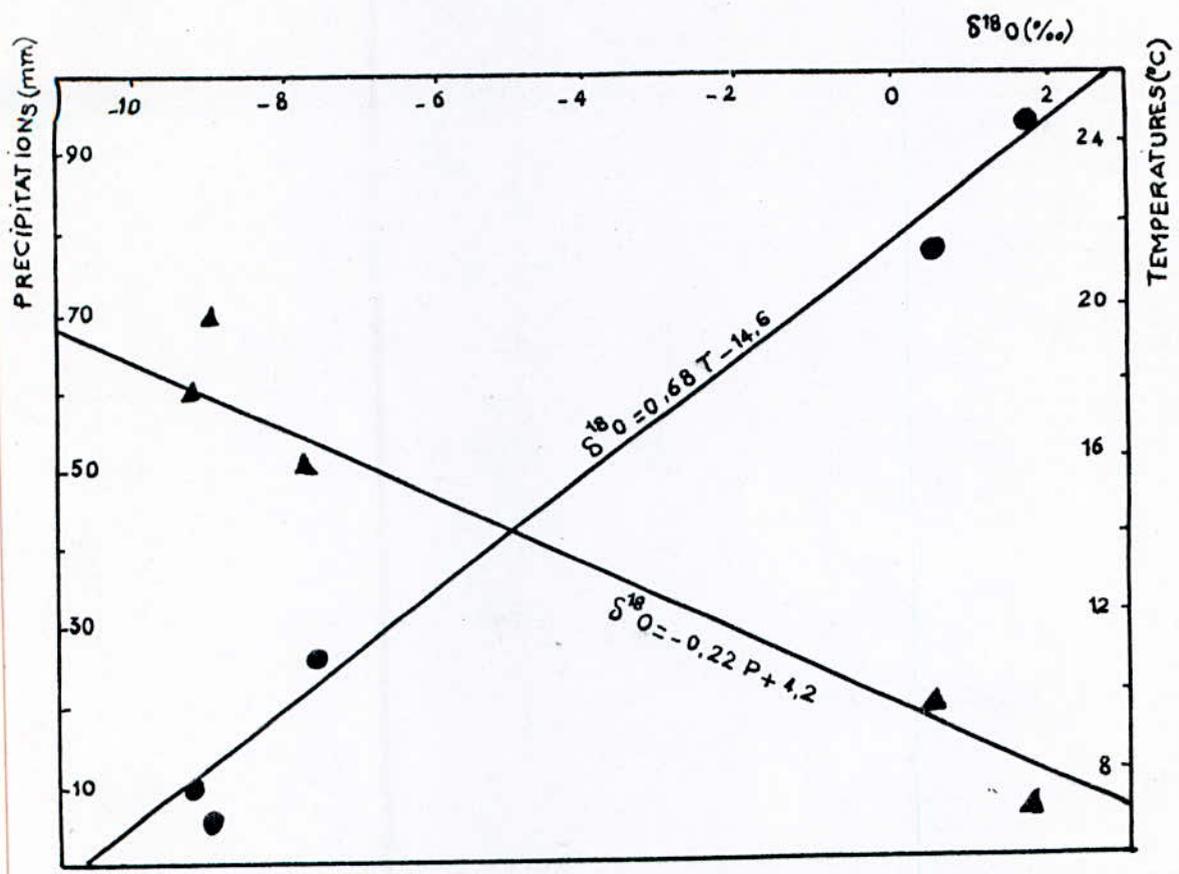


Fig.24 - RELATIONS DE L'OXYGENE 18 AVEC TEMPERATURES ET PRECIPITATIONS  
(IN SOUAG, 1985)

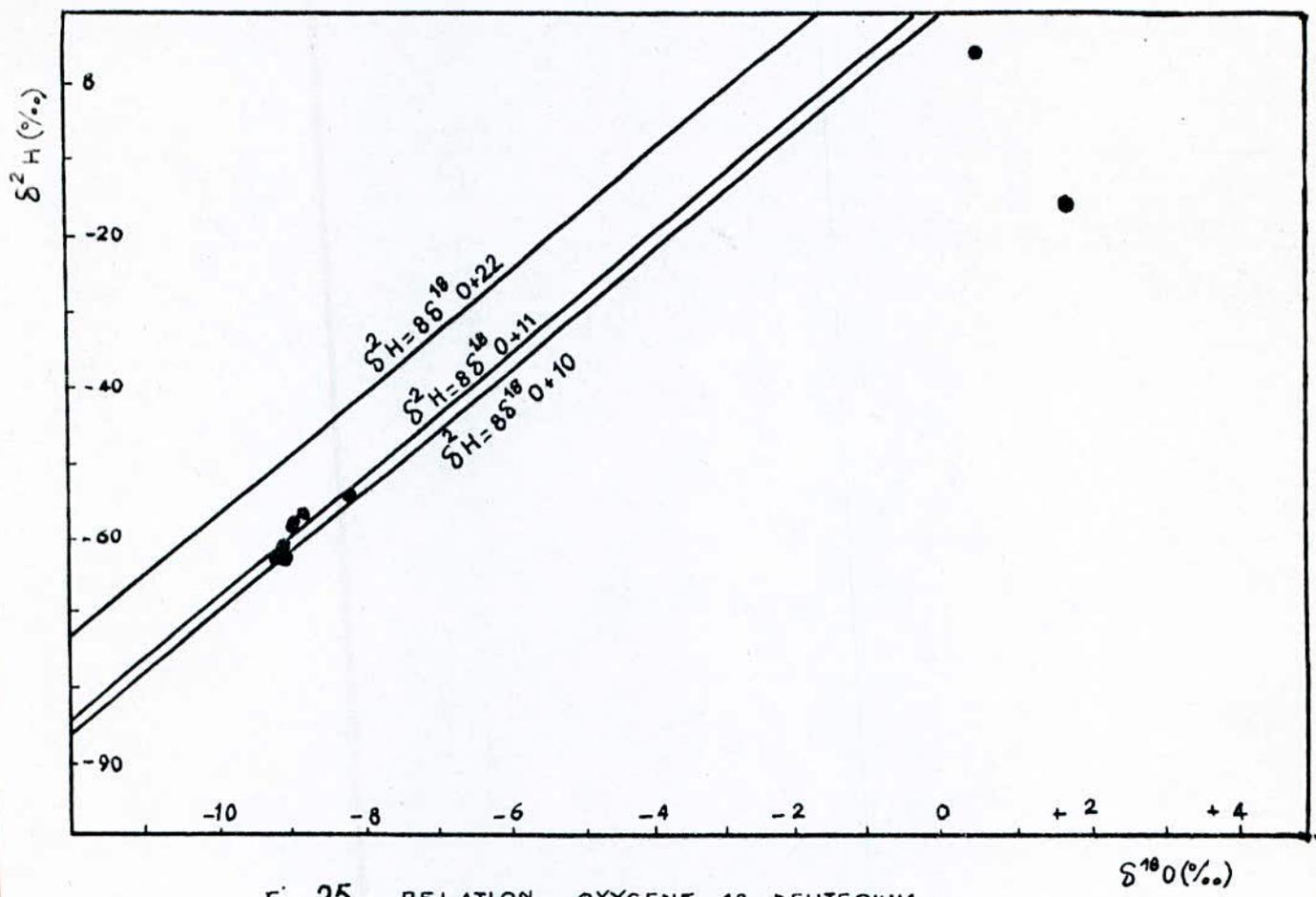


Fig.25 - RELATION OXYGENE 18 - DEUTERIUM -  
 (IN SOUAG, 1985)

L'excès en deutérium ainsi obtenu traduit la très grande prédominance des vapeurs, condensables d'origine océanique sur l'apport d'origine méditerranéenne. ( $\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 22$ ) . [31]

Les valeurs des teneurs en isotopes stables de juin et juillet se trouvent en dessous de la droite des précipitations océaniques.

Ces eaux correspondent :

- aux précipitations des mois les plus chauds et de faible pluviosité .
  - a des précipitations enrichies en isotopes lourds qui ont subi une évaporation lors de la chute de gouttes d'eau dans une atmosphère non saturée en vapeur d'eau .
- [41],[18],[19] .

Les eaux de précipitations entre Nov et Avr n'ont subi aucune évaporation notable, ce qui laisse supposer que les eaux de pluie ont transitées rapidement dans une atmosphère saturée en vapeur d'eau .

## VII.3 ETUDE DES EAUX THERMALES DE LA REGION DE CONSTANTINE :

### VII.3.1 SITUATION HYDROGEOLOGIQUE :

Les ressources en eaux souterraines de la région de Constantine dépendent des massifs calcaires très Karstifiés environnants. Si, certaines circulations sont localisées et deversent dans les calcaires mêmes, d'autres sont drainées comme la vallée de Hamma-Bouziane, par des terrains sédimentaires continentaux .

Les débits dans cette vallée dépassent 800 l/s. Ils présentent un excédent par rapport aux possibilités de l'impluvium de cette zone, ce qui ne peut être justifié par les sources et laisse supposer que des liaisons hydrauliques s'effectuent en profondeur par des formations du Jurassique et du Crétacé .

- Les données isotopiques de bases qui ont servi à cette étude sont des analyses d'eau, effectuées sur des échantillons d'eau, effectuées sur des échantillons d'eau de différents types de forages atteignant l'aquifère et au niveau des sources d'affleurement de la région . (tab.3).

### VII.3.2 TEMPERATURE :

- La température de l'eau résulte d'un échange thermique plus ou moins poussé entre la roche et l'eau avant sa sortie à l'exutoire .

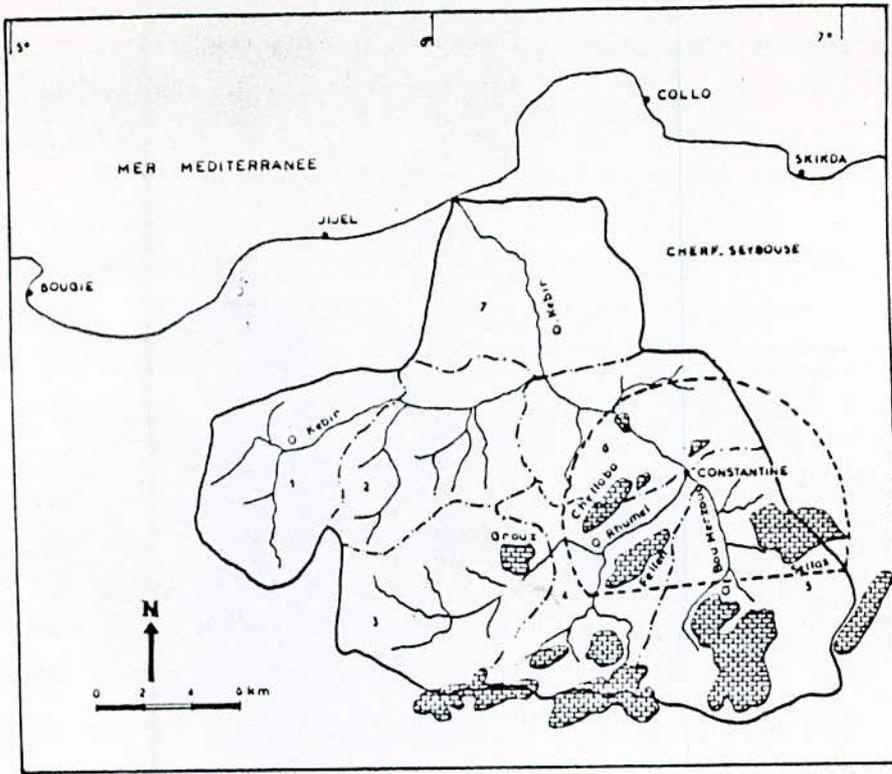


Fig 26 SITUATION GEOGRAPHIQUE ET LIMITE DU SECTEUR D'ETUDE

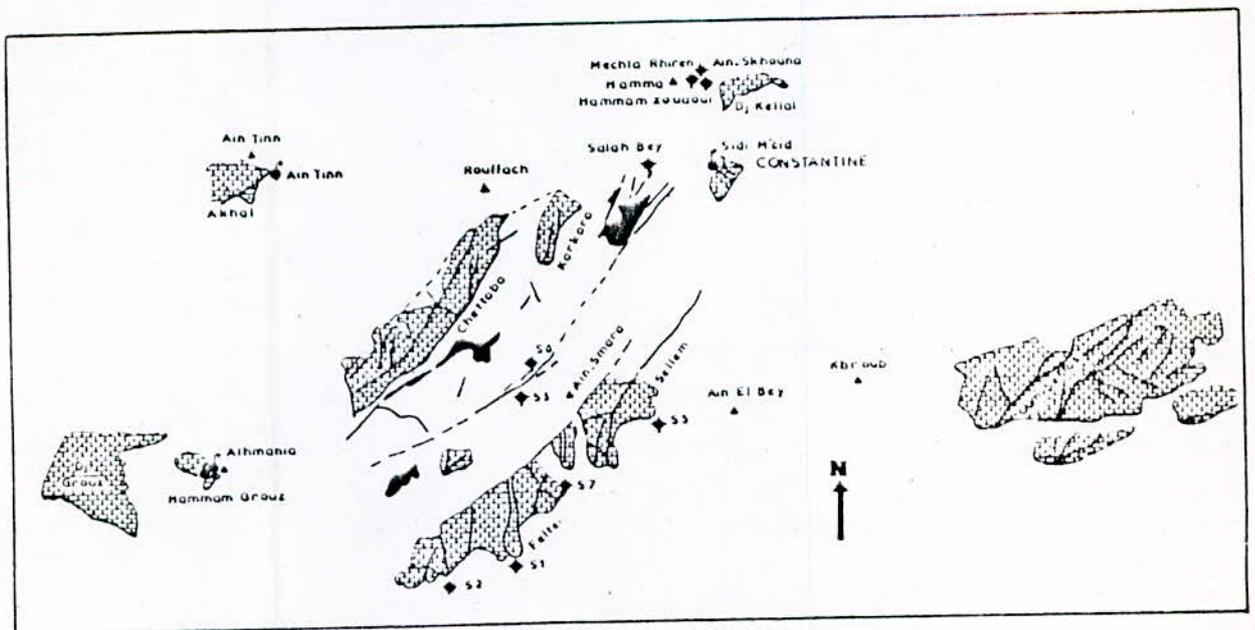
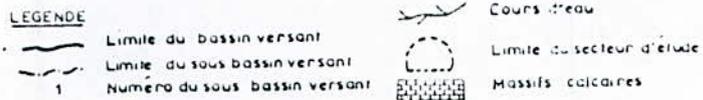


Fig 27 SCHEMA DE SITUATION DES POINTS D'EAU ETUDIES



tableau (3) : Caracteristiques des eaux de  
la région de constantine (in souag, 1985)

	Ain   Skhouna	Hamma   Zouaoui	Mechta   Rhirema	Salah   Bey	Sidi   M'cid	Hamma   1	Grouz   2	Ain   Tinn	S <sub>6</sub>	S <sub>5</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>7</sub>	S <sub>8</sub>
T air (°C)	23,5	23,5	23,5	21,0	22,0	20,0	30,0	28,5	25,0					
T eau (°C)	33,5	33,5	33,0	28,0	29,0	35,0	45,0	30,0	26,0					
°D %	-7,96	-7,97	-7,94	-7,82	-7,87	-7,93	-7,94	-8,94	-7,82					
°H %	-58,5	-58,5	-58,3	-58,4	-56,9	-58,9	-61,9	-61,9	-58,1					
N, S (m)	488	478	494	475	480	707	707	145	527	1536	534	534	525	522
cote du pt (m)	498	480	510	473	480	707	707	545	655	1665	775	810	745	800
alt isot del	825,5	805	842,5	823	842,5	1042	1032,5	877,5	1017,5					
rech H <sub>c</sub> (m)														
teneur en Tl U, T	4±1	0	5,5±1	3,5±1	9±2	1	5±1	6±2						

- La température des eaux thermales est pratiquement constante et supérieure à la température moyenne de l'air à l'exutoire. (tab 3).

L'eau est donc en équilibre thermique avec l'encaissant dans une zone non soumise aux variations saisonnières extérieures de la température, et située suffisamment près de l'exutoire pour que la température soit conservée .

### VII.3.3 TENEURS EN ISOTOPES STABLES :

Tous les forages et sources présentent une teneur en Oxygène 18 et en Deuterium pratiquement stable entre mai 82 et avril 83 .

Les variations intermensuelles sont très faibles pour une même venue d'eau .

Les teneurs en isotopes stables sont uniformes et assez homogènes (tableau 3). Les faibles variations laissent supposer qu'on est en présence d'une masse d'eau très homogène où des apports successifs de la recharge sont aussi homogènes sur l'ensemble du système aquifère .

Les valeurs en Oxygène 18 et de température citées dans le tableau 3 montrent que les eaux, sont caractérisées par de faibles teneurs en isotopes lourds et par des valeurs élevées en températures. Ces eaux ont été rechauffées en profondeur et ont perdu de la vapeur dans les cavités du Karst. Donc, ce sont des eaux qui ont été évaporées à des degrés divers comme on verra la preuve par l'étude comparée en Deuterium et en Oxygène 18 .

#### VII.3.4 RELATION $^{18}\text{O}$ - $^2\text{H}$ :

Nous avons reporté en fig(28) les teneurs en isotopes lourds des eaux thermales, et les points représentatifs s'alignent sur une droite d'évaporation dans un diagramme  $\delta^{2}\text{H}$ - $\delta^{18}\text{O}$ . L'équation de cette droite est :

$$\delta^{2}\text{H} = 3.34 \delta^{18}\text{O} + 32.21 \text{ ‰} \quad [38]$$

Donc après infiltration, les eaux de la nappe profonde ont été réchauffées en profondeur. Ces eaux se trouvent dans le domaine des eaux évaporées, et définissent une droite de pente 3.34 qui coupe celle des eaux météoriques locales ( $\delta^{2}\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 11$ ) pour une valeur de  $\delta^{18}\text{O} = -9,27 \text{ ‰}$ , qui représente la teneur en  $^{18}\text{O}$  des eaux météoriques avant infiltration .

#### VII.3.5 LOCALISATION DES ZONES DE RECHARGE :

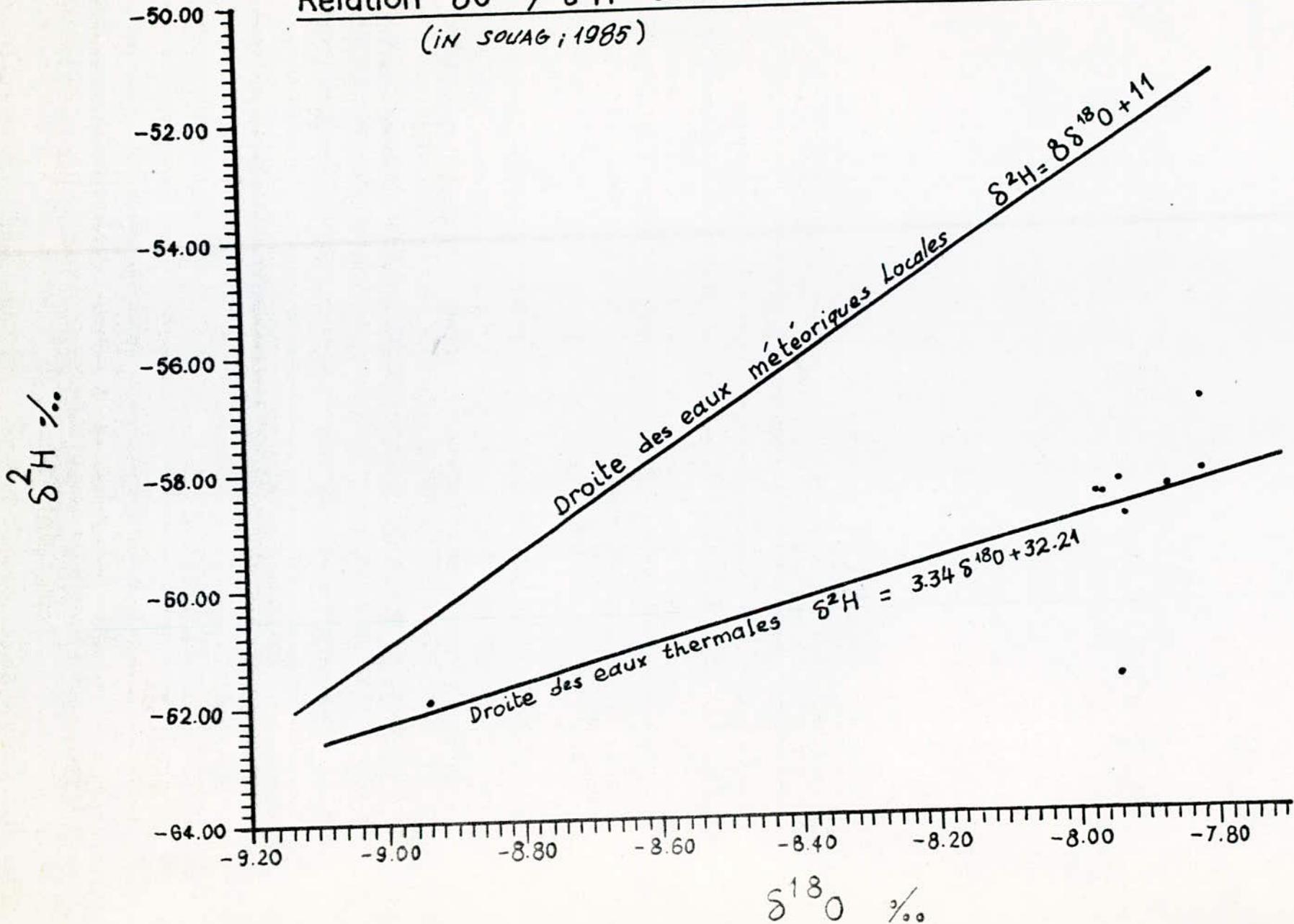
##### VII.3.5.1 De point de vue hydrogéologique :

Même si nous disposons que de peu de points de mesures par rapport à la surface étudiée (fig 27), les données de niveaux statiques nous permettent d'affirmer que la zone appartient à un seul système hydrogéologique avec possibilité de communication entre ces différentes unités structurales .

Par exemple il est évident que les zones hydrogéologiques dans lesquelles se trouvent les forages  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_5$ ,  $S_7$  et la source de Ain-Tinn peuvent être alimentées directement par les eaux qui s'infiltreront respectivement dans les affleurements calcaires des massifs Felten-Sellem et Akhal .

Fig: 28

Relation  $\delta^{18}O$  /  $\delta^2H$  des eaux thermales de Constantine  
(in SOUAG; 1985)



Au contraire, plus complexe semble le processus de recharge des autres points d'eau .

Pour les forages S<sub>3</sub> et S<sub>6</sub>, ce fait dépend en particulier de la présence presque continue d'une couverture imperméable qui fait obstacle à l'infiltration. Pour cette zone hydrogéologique, il faut supposer une alimentation latérale avec des zones d'alimentation sur le massif calcaire de Chettaba ouest .

Les sources de Sidi-M'cid d'une part et celles de Hammam Grouz d'autre part, semblent liées à une alimentation latérale à partir de Felten-Sellem ou Oum Settas pour la première source, et Djebel Grouz pour les deux autres, du fait que les réserves sont supérieures à l'apport maximal de l'impluvium des massifs considérés .

Pour les forages de la zone de Hamma, les mêmes remarques que précédemment peuvent être formulées. L'alimentation de cette zone est également latérale à partir de Chettaba, Felten-Sellem et Oum-Settas .

#### VII.3.5.2 De point de vue isotopique :

L'altitude isotopique de recharge se détermine par la formule:

$$H_c = H + \frac{\delta_M - \delta_E}{K}$$

avec :

$\delta_P$ : teneur moyenne des précipitations avant infiltration  
= -9,27 % . .

K : gradient isotopique d'altitude = 0,4 % / 100m.

H : altitude du point d'eau .

$\delta_N$ : teneur en  $^{18}O$  du point d'eau considéré .

La valeur de  $H_c$  est donnée dans le tableau ( 3 ) pour les points d'eau considérées, elle est comprise entre 805 et 1042 m et confirme les interprétations précédentes, c'est à dire :

- Les zones de recharge des eaux de forages et de la source de Ain-Tinn sont comprises entre 877 et 1017 m d'altitude, ces valeurs sont compatibles avec les données de la géologie locale et représentant 50 % de la surface de l'ensemble des massifs carbonatés de Chettaba, Felten et Oum Settas .

- Les zones de recharge calculées pour les eaux de sources de Sidi M'cid et Hammam Grouz sont supérieures au relief topographique de Constantine et de Hammam Grouz. L'alimentation de ces points d'eau ne peut provenir que :

- des massifs Felten-Sellem et/ou Oum Settas pour la source de Sidi M'cid .

- du massif Grouz qui se trouve plus à l'ouest pour la source de Hammam Grouz .

### VII.3.6 TENEUR EN TRITIUM :

Les mesures de Tritium étant trop peu nombreuses, on n'envisage pas dans le détail leurs significations .

Les seules remarques qui s'imposent sont les suivantes :

- Les points d'eau de Sidi M'cid, Salah Bey, Ain-Tinn et Grouz, Ain Skhouna et Mechta Rhirem contiennent du Tritium à des moyennes entre  $4 \pm 1$  UT et  $9 \pm 2$  UT, il s'agit probablement d'un mélange entre les eaux anciennes (antérieures à 1952) et des apports saisonniers superficiels plus récents (Tab 3 ).
- Les eaux de Hammam Zouaoui et de Hammam Grouz sont dépourvues en Tritium. Ce sont donc des réserves d'eau antérieures à 1952 .

### VII.3.7 CONCLUSION :

- Les analyses isotopiques démontrent que l'alimentation des systèmes aquifères de la région de Constantine s'effectue à partir des eaux de précipitations qui ont subi une évaporation notable après infiltration dans les affleurements des massifs calcaires environnants .

- Les eaux des Hammam sont très anciennes et appartiennent au moins à deux systèmes géothermiques qui correspondent à des zones d'alimentation différentes .

## VII.4 ECHANGE GEOTHERMIQUE :

### - Eaux du Jurassique et du Turonien :

A Hassi-Messaoud deux échantillons ont été prélevés dans les formations, carbonatés du Jurassique (ALG 61 et ALG 69) et un sur le Turonien (ALG 59) .

Tableau 4:  $^{18}\text{O}$  et  $^2\text{H}$  de la nappe jurassique :

(Guendouz, 1985 [38])

Ech	date d'ech	$\delta^{18}\text{O}$ %. VS SMOW	$\delta^2\text{H}$ %. VS SMOW
ALG 59	21-04-83	-4,67	-48,5
ALG 61	21-04-83	-5,25	-42
ALG 69	23-04-83	-5,80	-47,5

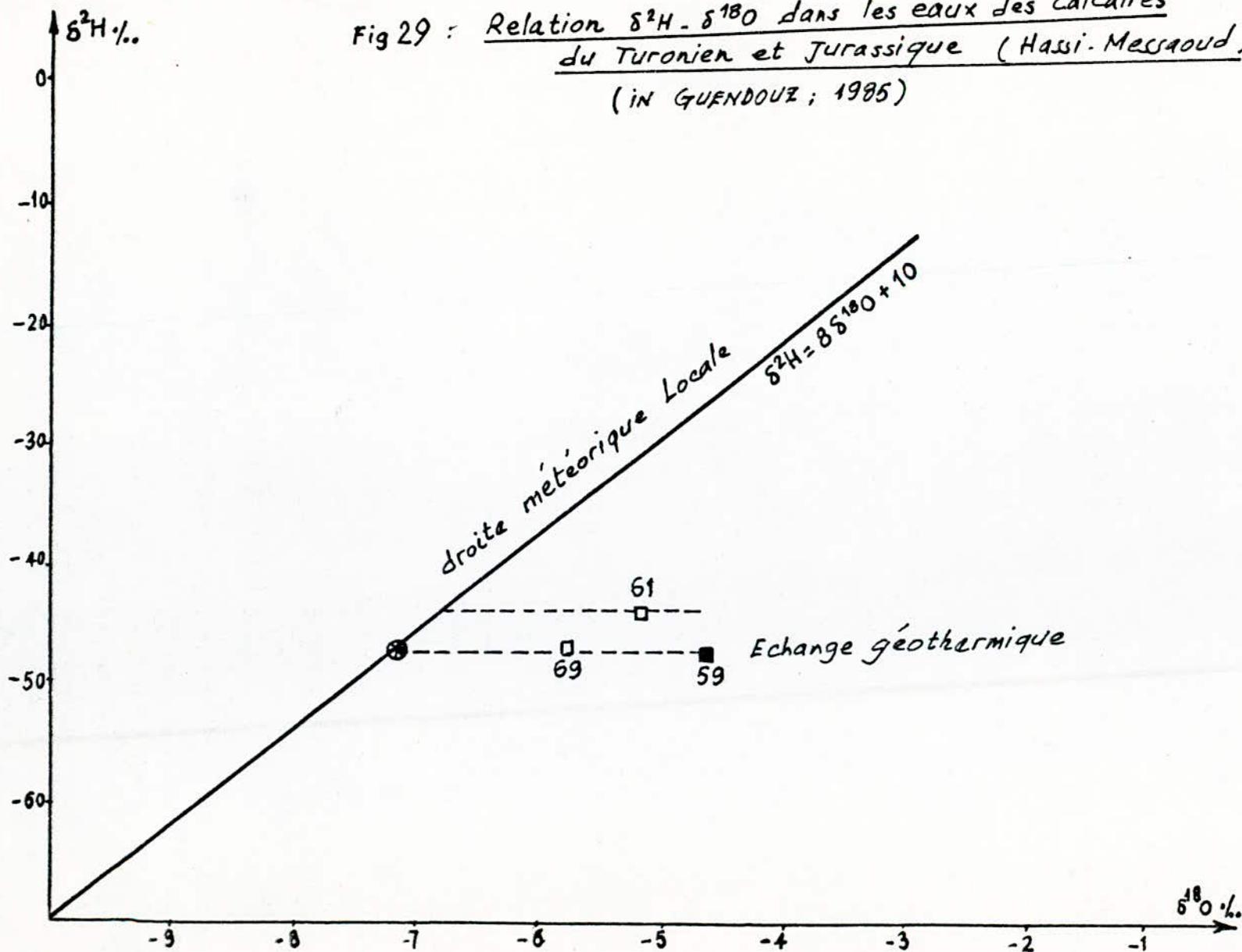
Sur le diagramme  $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$  (fig 29), les points ALG 69 et ALG 59 s'alignent sur une droite horizontale, en position distale par rapport à la droite locale des eaux météoriques .

Cette disposition témoigne :

- D'un échange isotopique de ces eaux avec l'encaissement carbonaté; silicates et carbonates généralement plus riches en  $^{18}\text{O}$  que les eaux. A haute température celles-ci tendent à s'enrichir en  $^{18}\text{O}$ , alors que ces roches sont généralement dépourvues de minéraux hydrogénés, ce qui implique que les teneurs en Deuterium des eaux ne subissent aucune modification .

(Gontiantini et al, 1973 [22]).

Fig 29 : Relation  $\delta^2\text{H} - \delta^{18}\text{O}$  dans les eaux des calcaires du Turonien et Jurassique (Hassi-Messaoud)  
 (in GUENDOUIZ ; 1985)



La valeur moyenne de la teneur en  $^{18}\text{O}$  avant échange est désignée par l'intersection de la droite d'échange avec la droite des eaux météoriques, soit -7,25 % .

Toutefois, il importerait de réaliser plusieurs prélèvements sur ces nappes profondes afin de préciser les conditions de cet échange type géothermique et de déterminer l'origine de ces eaux.

- CONCLUSION -

De nombreux processus naturels font varier la composition isotopique des eaux naturelles. Les plus importants sont : l'évaporation, condensation et l'échange géothermique .

Pour les applications il a été constaté que :

- Les teneurs en  $^{18}\text{O}$  et  $^2\text{H}$  des précipitations à Beni-Abbes et à Ouargla montrent :

\* Des précipitations non évaporées qui correspondent aux hauteurs de pluie les plus fortes et les plus intenses.

\* Des précipitations très évaporées, généralement les moins fortes suite à leur chute dans une atmosphère non saturée en vapeur d'eau .

- Les eaux météoriques de Constantine sont essentiellement d'origine océanique et participent largement à la recharge de la nappe.

\* Les systèmes aquifères de la région de Constantine sont alimentés par les eaux de précipitation qui ont subi une évaporation notable après infiltration .

\* L'alimentation se fait à partir des massifs calcaires de la région, sauf pour les eaux de Hammam (très anciennes) qui correspondent à des zones d'alimentation différentes .

- A Hassi-Messaoud, un échange géothermique a eu lieu entre les eaux du jurassique et du turonien, avec l'encaissant carbonaté. Cette étude entre dans le cadre d'un projet détaillé sur les nappes profondes du Sahara nord est septentrional. [38].

## - CONCLUSION GENERALE -

Dans l'examen des phénomènes hydrologiques on ne se bornera généralement pas à l'investigation des seuls isotopes ( $^{18}\text{O}$ , D,  $^3\text{H}$ ). On a également recours à deux autres isotopes dissous, le carbone 14 (émetteur  $\beta$ , période 5720 ans), et le soufre 34 (stable) ainsi qu'à des études hydrochimiques qui sont parfois complémentaires aux études isotopiques .

Les isotopes se révèlent , en hydrogéologie comme des outils de travail très précieux, dont il faut toujours penser à leur utilisation dans les études de ressources en eau et autres travaux hydrologiques .

Maintenant, l'hydrologie des isotopes du milieu a mis au point ses outils et a défini ses objets, mais notons toutefois le danger qui la menace dans ces fondements mêmes: l'utilisation intensive de traceurs artificiels, radioactifs ou stables, qui retournent dans le cycle de l'eau fausser les variations extrêmement discrets des proportions de traceurs du milieu .

L'objectif de cette étude était de présenter quelques aspects isotopiques du cycle des eaux naturelles ainsi que leur utilisations pour l'interprétation de quelques résultats obtenus en Algérie. Ce travail s'est, en premier lieu, heurté au manque de documentation nécessaire pour son élaboration, mais ce problème a été résolu grâce à l'aide précieuse du personnel de CDTN (centre de développement des techniques nucléaires). Afin de valoriser ce travail, une étude expérimentale est à entreprendre pour s'initier à l'utilisation des techniques isotopiques .

= BIBLIOGRAPHIE =

1. AIEA, (1983) Section of hydrology  
"Guide book on nuclear techniques in hydrology", Tech Rep, N°91 AIEA, VIENNE .
2. ANRH, (1988) Revue Eaux et sols d'Algérie N°1, pp 36-41 .
3. ANRH, (1989) Revue Eaux et sols d'Algérie N°2, pp 29-39 .
4. BIGELIESEN, J, (1965) chemistry of isotopes science, 147, pp 463-471 .
5. BIGELIESEN, J, (1952) Conversion to Hydrogene for isotopic analysis, Anal chem 24, 1356 .
6. BROWN R.H, (1972) Distribution of Hydrogrn isotopes Canadian waters,  
In "Isotope Hydrology" AIEA, VIENNE, pp 3-21 .
7. COHN & UREY, (1938) Oxygene exchange reactions of organic compounds and water,  
J. Am chem soc 60, 379 .
8. Compte rendu d'un colloque international sur les isotopes de l'oxygène.  
Cadarache, 4-9, XII, 72, "Quelques aspects isotopiques du cycle des eaux naturelles",  
pp 198-220 .
9. CRAIG, H, (1961), Isotopic variations in meteoric waters. Science; 133; pp 1702-1703.
10. CRAIG, H & CORDON L.I, (1963), Isotopic exchange effect in the evaporation of waters,  
low temperature experimental results. J. geophys. Res, 68, pp 5079-5087 .
11. CRAIG, H & CORDON L.I, (1965), Deuterium and oxygene-18 variations in the ocean and  
marine atmosphere- In "stable isotopes in oceanographic studies and paleotemperatures",  
CNR, Laboratorio di Geol. Nuuci- Pisa, pp 9-130 .
12. DANSGAARD, W, (1969) Oxygene-18 analysis of water- Medd Cronland 177-3 .
13. DANSGAARD, W, (1964) Stable isotopes in precipitation- Tellus, 19, pp 435-468 .
14. DANSGAARD, W, (1954) The oxygen-18 abundance in fresh waters- Geochim-acta, 6, 241-260 .

15. DINLER , The use of oxygene-18 and deuterium concentrations in the water balance of lakes .
16. DINLER,(1968) Use of environmental isotopes in arid zone hydrology. In isotope hydrology AIEA, VIENNE, pp 1298-1306 .
17. EPSTEIN,S & MAYEDA,T,(1953) Variations of oxygene18 content of waters from natural ressources, geochim.cosmochim. octa 4,213 .
18. FONTES,J,CH,(1976) Isotopes du milieu et cycle des eaux naturelles- quelques aspects, These de doctorat es science- Université Paris VI. 197 p.
19. FONTES,J,CH, Les isotopes du milieu dans les eaux naturelles. Houille blanche, N°spécial3/4, pp 205-221 .
20. FRIEDMAN,I,(1953) Deuterium content of natural water from naturel an other substances, geoch.cosmoich acta 4,89 .
21. GAT. J,R,(1980) The isotopes of Hydrogen and oxygen in précipitation. In "Hand book of environmental isotope geochemistry", vol I, Elsevier, Amsterdam pp 227-258 .
22. GONFIANTINI, R,(1971) Notes on isotopes Hydrology. AIEA VIENNE, 1979 .
23. GONFIANTINI, R,BORSI,S,FERRARA,G and PARRICHI,C,(1973) Isotopic composition of waters from the Danakil depression (ETHIOPIA). Earth,Planet,sci.lettres,18, N°1 pp 13-21 .
24. GUENDOZ,A, (1985) Contribution à l'étude géochimique et isotopique des nappes profondes du sahara nord-est septentrional. Thèse de doctorat 3<sup>ème</sup> cycle, Université de PARIS VI,243 p .
25. LAL,D,SVESS,H,E,(1968) The radioactivity of atmosphere and hydrosphere . An.Rev.nul.sci,18, pp 407-437 .
26. MAJDOUB,M and NIEF,G,(1968) A mass spectrometer for the isotopic oxygen analysis of water- Advances in mass spectrometry (Kendrik,E, Ed) Vol 4, p511, Institute of petroleum, LONDON .
27. MERLIVAT,L & JOUZEL,J,(1979) Global climatic interpretation of the deuterium.oxy 18 relations for precipitation- j. of geophysical Research, vol.84:5020 .

28. MERLIVAT, L & NIEF, G, (1967) Fractionnement isotopique lors des changements d'état solide-vapeur et liquide-vapeur de l'eau à des températures inférieures à 0°C  
Tellus, 19, pp 122-127 .
29. NIEF, G & BOTTER, R, (1959) Mass spectrometric analysis of simple hydrogen compounds-  
Advances in mass spectrometry (Waldron, J.D, Ed), p 515, Pergamon Press, LONDON .
30. NIER, A.D, (1947) A mass spectrometer for isotope and gas analysis, Rev, Sci-Instrum 18, 398.
31. NIR, A, (1967) Development of isotopes methods applies to ground water hydrology.  
Am; geophys. union, monograph, pp 11-109 .
32. OLIVE, PH, (1970) Contribution à l'étude géodynamique du cycle de l'eau dans l'hémisphère nord par la méthode du tritium. Thèse d'état. PARIS, 138 p.
33. OLIVE, PH, (1973) Introduction à l'hydrologie isotopique- 73-CRG 196. Université PARIS VI.
34. O'NEIL, J.R, (1968) Hydrogen and oxygen isotope fractionation between ice and water.  
J. Phys. chem. 72, pp 3683-3684 .
35. PAYNE, B.R, (1967) Contribution of isotopes techniques to the study of some hydrological problems geophysical. N°11- Isotopes techniques in the hydrology-cycle.  
American Geoph. Union, WASHINGTON .
36. PAYNE, B.R, Les techniques isotopiques, instrument pratique pour la résolution de problèmes hydrogéologiques. In AIEA Bulletin vol 24 N°3, pp 9-12 .
37. Comptage par scintillation liquide après enrichissement électrolytique .  
Université Pierre et Marie Curie CRG, publication N°201, 1978, 34 p .
38. SDUAG, M, (1985) Etude hydrogéologique, hydrochimique et isotopique des massifs carbonatés septentrionaux de la région de CONSTANTINE.  
Thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle , Université de PARIS sud, 195 p .
39. THODE, H.G, GRAHAM, R.L & ZIEGLER, J.A, (1945) A mass spectrometer and the mesurment of isotope exchange factors. Can, J. res. 23-B, 40 .
40. UREY, H.C, (1974) The thermodynamic properties of isotopic substances.  
J. chem. soc (LONDON), pp 562-581 .

41. WOODCOOK, A.H & FRIEDMAN, I., (1963) The deuterium content of raindrops .  
J. Geophys. Res. 68, pp 4477-4483 .
42. YOUSFI, M., (1984) Etude géochimique et isotopique de l'évaporation et de l'infiltration en zone non saturée sous climat aride: Beni-Abbès, Algérie. Thèse de doctorat 3<sup>ème</sup> cycle, Université de PARIS VI, ORSAY, 229 p .
43. YUTSERVER & GAT, (1981) Atmospheric waters in stable isotope hydrology .  
Technical reports series 210 (AIEA), pp 103-139 .
44. ZUPPI, G.M, GONFIANTINI, R, ARRANYOSSI, J.F & DRAY, M., (1982), The environmental isotope in wadi-Alahmar and wadi-Bab-areas. Report-final, AIEA .
45. ZEKAL, A., (1980) Initiation à la physique nucléaire- Dpt de physique, ENITA, 150 p .

ANNEXE 1

Principaux isotopes radioactifs naturels utilisables en hydrologie

Isotope Radioactif	Type d'émission (en MeV)	Période	Poids du Curie ( en g )	Forme chimique dans la nature
$^3\text{H}$	$\beta = 0,018$	12,26 années	$1,02 \cdot 10^{-4}$	$\text{H}_2\text{O}$
$^{14}\text{C}$	$\beta = 0,0156$	5730 années	0,22	dans les eaux $\text{CO}_2$ $\text{CO}_3\text{Ca}$ $\text{CO}_3\text{H}$ mat. organiques
$^{222}\text{Rn}$	$\alpha = 5,49$ $\gamma = 0,510$	3,8229 jours	$1,01 \cdot 10^{-9}$	gaz
$^{238}\text{U}$	$\alpha = 4,19$ $\beta = 0,25$	$4,9 \cdot 10^9$ ans	$3 \cdot 10^6$	oxydes minerais
$^7\text{Be}$	$\gamma = 0,477$	53,6 jours	$2,9 \cdot 10^{-6}$	hydroxyde ou sulfate
$^{32}\text{Si}$	$\beta = 0,210$	650 à 710 ans suivant les auteurs		hydroxyde ou exceptionnell- ement forme colloïdale
$^{40}\text{K}$	$\beta = 1,314$ $\gamma = 1,460$ (Cl)	$1,26 \cdot 10^9$ ans		chlorures et ionisées
$^{36}\text{Cl}$	$\beta = 0,714$ $\gamma = 0,511$	$3,08 \cdot 10^5$ ans	32,2	chlorures

## ANNEXE 2

Samples for intercalibration of hydrogen and oxygen.

Mean and origin	isotopic
1. Vsmow, vienna standard Mean ocean water prepared by H.CRAIG	$\delta D = 0$ $\delta^{18}O = 0$ by definition
2. SLAP, standard light antarctic precipitation, from melting of antarctic ice and firn (E.PICCOTTO)	$\delta D = -428\%$ $\delta^{18}O = -55,5\%$ by convention (R.GONFIANTINI, 1978)
3. GISP, Greenland ice sheet precipitation (W.DANSGAARD)	$\delta D = -189,8\%$ * (average of 11 labs) $\delta^{18}O = -24,85\%$ * (average of 13 labs)
4. NBS-1, distilled potomac river water (P.MOHLER)	$\delta D = -47,60\%$ (H.CRAIG, 1961) $\delta^{18}O = -7,94\%$
5. NBS-1A, snow from Yellowstone Park (P.MOHLER)	$\delta D = -183,3\%$ $\delta^{18}O = -24,33\%$ (H.CRAIG, 1961)
6. NBS-30, biotite and hornblendeseparated from tonalite of the southern California batholith (I.FRIEDMAN, I.R.D'NEIL, G.LEBULA, L.SILVER)	$\delta D$ $\delta^{18}O$ to be determined
7. NBS-19, calcium carbonate from marble of unidentified origin, also called TS (I.FRIEDMAN, J.R.D'NEIL, G.GEBULA)	$\delta^{18}O = -2,20\%$ versus PDB $\delta^{13}C = +2,00\%$ (FRIEDMAN et al., 1981)
8. NBS-18, calcium carbonate from carbonatite (H.FRIEDRICHSEN, I.FRIEDMAN)	$\delta^{18}O$ to be determined
9. OGS, barium and sulphate precipitated from sea-water (Y.HORIBE)	$\delta^{18}O$ to be determined

