

Les nouveaux isotopes dans les sciences de l'eau

Wolfram Kloppmann

Summary

New isotopes in water sciences

Since the early 60's, isotopes have been introduced as valuable tools for the understanding of the global water cycle. They allow to trace back surface water and groundwater flow as well as the different mechanisms of water-rock-gas interactions. Human impact on water quality is steadily increasing and, here again, isotopes can give precious hints. The present paper sketches briefly the history of isotope techniques in the field of water sciences and gives an overview of emerging tools and their potential.

**Mots-clés
Key-words**

**Isotopes, eau, hydrogéochimie, spectrométrie de masse, bore.
Isotopes, water, hydrogeochemistry, mass spectrometry, boron.**

Ce sont souvent les avancées spectaculaires des techniques analytiques qui ouvrent la voie à une toute nouvelle perception de notre environnement. C'est ainsi que l'hydrologie isotopique trouve un nouvel essor grâce à l'apparition progressive de nouveaux types de spectromètres de masse¹ dans les laboratoires. Le champ est désormais libre à des expérimentations souvent fructueuses portant sur la composition isotopique d'éléments jusqu'alors inaccessibles aux chercheurs. Le tableau de Mendeleïev des hydrogéochimistes prend définitivement une troisième dimension : celle des isotopes (figure 1). Cet article fournit un instantané de l'évolution rapide des techniques isotopiques dans les sciences de l'eau. Nous partons des traceurs « classiques » et de leurs applications pour esquisser les perspectives de recherche que promettent les outils émergents.

Qu'entendons-nous par le terme de « nouveaux isotopes » ? Procédons par élimination. Dans leur ouvrage de référence

qui date de 1986, le *Handbook of Environmental Isotope Hydrology* [1], Fritz et Fontes énumèrent les outils isotopiques fréquemment utilisés² à l'époque dans le domaine de l'eau :

« Most environmental studies have focused on light elements and their isotopes: hydrogen (¹H, ²H, ³H), carbon (¹²C, ¹³C, ¹⁴C), nitrogen (¹⁴N, ¹⁵N), oxygen (¹⁶O, ¹⁸O), and sulphur (³²S, ³⁴S). These are the most important elements in biologic systems and also participate in most geochemical reactions ».

Les auteurs résument quarante ans de recherche en hydrologie isotopique et on peut donc, avec bonne conscience, appeler ces isotopes les « classiques » (figure 1). Onze ans plus tard, un nouvel ouvrage à vocation isotopique, *Environmental Isotopes in Hydrogeology* par Clark et Fritz [2], dresse la liste suivante d'« isotopes environnementaux »³ appliqués aux eaux souterraines : les stables ²H, ³He, ⁶Li, ¹¹B, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁸O, ³⁴S, ³⁷Cl, ⁸¹Br, ⁸⁷Sr, et les isotopes radioactifs ³H, ¹⁴C, ³⁶Cl, ³⁹Ar, ⁸¹Kr, ⁸⁵Kr, ¹²⁹I, ²²²Rn, ²²⁶Ra, ²³⁰Th, ²³⁴U, ²³⁸U. Par rapport aux isotopes classiques, le nombre d'outils a donc triplé en une dizaine d'années.

Comment expliquer cet engouement des hydrogéologues et hydrochimistes pour les méthodes isotopiques ? Que nous disent les isotopes dans l'eau ?

Rappel des concepts de l'hydrogéochimie isotopique

On ne compte plus le nombre d'articles et de cas d'études publiés depuis les années 50 qui montrent l'utilité des isotopes environnementaux dans l'étude de l'hydrosphère. Le point commun à toutes ces applications sont les notions de **source** et d'**histoire** : l'eau souterraine a une source, une origine, elle est tombée un jour sous forme de pluie ou de neige, elle a ensuite ruisselé en surface pour s'infiltrer quelque part et alimenter la nappe. Le long de son parcours en surface, puis souterrain, elle subit des changements multiples : une partie de l'eau peut s'évaporer, l'eau peut interagir avec les roches et les gaz du sous-sol. C'est dans cette mesure que l'on peut parler d'histoire. Et ce sont les molécules d'eau elles-mêmes qui gardent, dans leur composition isotopique, la mémoire de leurs sources et de leurs transformations.

1 H 1.008																	2 He 4.0026
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 23.00	12 Mg 24.31											13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.90	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.71	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 98.91	44 Ru 101.07	45 Rh 102.90	46 Pd 106.40	47 Ag 107.87	48 Cd 112.40	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.30
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La* 138.91	58 Ce 140.91	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.40	63 Eu 152.00	64 Gd 157.90	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.30	69 Tm 168.90	70 Yb 173.00	71 Lu 175.00	
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac** (227)	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu 239.05	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (260)	

*Lanthanides
**Actinides

C "Classiques", applications courantes en hydrogéologie
U Recherche, applications en hydrogéologie
Fe Recherche, en cours de développement ou applications isolées

Figure 1 - Isotopes utilisés dans le domaine de l'eau. Compte tenu de l'évolution rapide des techniques analytiques, en particulier du ICP-MS-MC, il ne s'agit que d'un état transitoire...

L'eau conserve donc dans ses **isotopes stables** (^{18}O , ^{16}O , ^1H et ^2H) la signature de son origine : à quelle époque, sous quel climat, à quelle altitude s'est infiltrée l'eau qu'on extrait aujourd'hui d'une nappe ? Mais cette signature peut changer de façon caractéristique au cours de la « vie » d'une eau souterraine. On retrouve ainsi, inscrits dans sa composition isotopique, des indices d'une évaporation ou des interactions avec les roches ou des gaz avec lesquels l'eau est entrée en contact au sein de la croûte terrestre. Ceux-ci sont, pour l'hydrogéologue, des informations précieuses sur le cycle de l'eau en général ou sur une ressource en eau particulière (voir *encadré*).

Mais les techniques isotopiques ne s'arrêtent pas aux éléments constitutifs de l'eau, elles permettent aussi un regard très précis sur les **espèces dissoutes** dans une eau naturelle. Prenons le cas des sulfates : ils ont une source, qui peut être minérale, atmosphérique ou bien anthropique. Mais ils ont aussi une histoire : une fois arrivés dans la nappe, les sulfates peuvent évoluer, par exemple sous l'influence d'une réduction microbienne, ce qui aura pour conséquence de changer leur composition isotopique. A bien d'autres questions posées au quotidien par la gestion des eaux, les isotopes stables des éléments dissous comme l'azote, le bore, le strontium, le carbone et le soufre, peuvent apporter des éléments de réponses : d'où proviennent les nitrates qui contaminent une nappe, quelles sont les causes de la salinisation progressive d'une eau devenue imbuvable, avec quelles roches l'eau est-elle entrée en contact lors de son cheminement souterrain ?

Qui dit « isotopes stables » sous-entend l'existence d'isotopes instables, les **isotopes radioactifs**. Ce sont eux qui permettent d'accéder, souvent au prix de modèles complexes, à « l'âge » des eaux souterraines. Huit ans après l'article de référence d'Arnold et Libby, publié en 1949, qui portait sur l'utilisation du radiocarbone pour dater des objets archéologiques [3], l'idée d'une application de cette méthode afin de dater des eaux souterraines émerge [4]. Depuis, d'autres radio-isotopes ont été utilisés dans le même but : estimer le temps que l'eau a passé dans le sol. Le tritium, l'argon 39, le krypton 85 et d'autres couvrent chacun un laps de temps spécifique (*figure 2*). De nombreuses études ont pu mettre en évidence des eaux dites « fossiles » dans des nappes captives et profondes : elles portent parfois les traces du climat froid de la dernière glaciation (voir *encadré*). Des eaux dont l'âge excède parfois les 100 000 ans se trouvent encore dans les couches profondes de grands bassins sédimentaires comme dans le Grand Bassin Artésien en Australie [5].

Isotopes légers

Aux isotopes légers « classiques » (H, O, C, S, N) se sont ajoutés au fil des années l'ensemble des gaz nobles (y compris les isotopes lourds de krypton, xénon et radon), les isotopes radioactifs puis stables du chlore [6], le bore, le lithium [7]. L'exemple de l'isotope radioactif de la silice, ^{32}Si , montre que le développement d'un nouvel outil n'est pas toujours couronné de succès, même si le temps de demi-vie, estimé à environ 140 ans [8] confère un intérêt particulier à cet isotope dans le contexte de la datation des eaux. Il serait un candidat idéal pour combler la lacune entre le tritium (demi-vie de 12,3 ans) et le ^{14}C (5 730 ans) qui sont très fréquemment utilisés pour dater des eaux souterraines respectivement très jeunes et anciennes (*figure 2*). Outre l'échantillonnage et l'analyse, lourds et coûteux, le défaut majeur de la méthode réside dans l'estimation de l'activité initiale : la

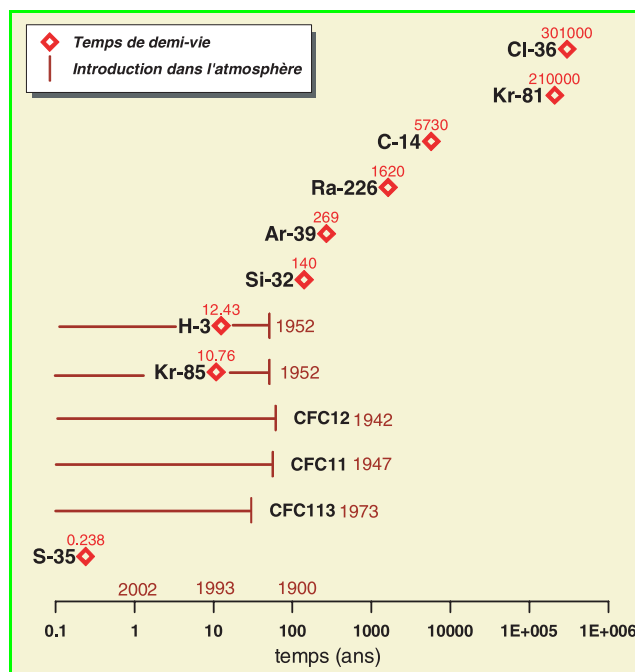


Figure 2 - Temps de demi-vie de quelques radio-isotopes utilisés pour estimer le temps de résidence de l'eau dans les nappes.

Seuls ^{14}C , tritium et, moins fréquemment ^{85}Kr , sont utilisés en routine. Les autres isotopes (^{39}Ar , ^{32}Si , ^{226}Ra , ^{81}Kr , ^{36}Cl) requièrent soit un échantillonnage, soit des interventions analytiques lourdes. Certains isotopes ne se sont pas avérés des outils de datation fiables (^{32}Si), d'autres ne sont que des outils potentiels (^{35}S). Sur le même diagramme sont reportées les dates de la première introduction dans l'atmosphère de certaines substances (les chlorofluorocarbones CFC) et certains isotopes. Les isotopes radioactifs du krypton et de l'hydrogène (^{35}Kr et tritium) ont été introduits par les essais thermonucléaires des années 50 et 60. Émis par des centrales nucléaires, le ^{85}Kr continue à croître dans l'atmosphère. CFCs et les deux traceurs isotopiques sont d'excellents marqueurs d'une eau très récente dans le sous-sol, ce qui nous permet de suivre leur pénétration dans les nappes.

sorption sur les argiles, les hydroxydes de fer et les substances humiques peuvent entraîner des pertes en ^{32}Si considérables, même en milieu carbonaté [8]. La ^{32}Si n'a pu être utilisée qu'en complément d'autres méthodes de datation et de façon semi-quantitative [9]. Actuellement, quelques premiers éléments de la systématique des isotopes stables de la silice (^{28}Si , ^{30}Si) dans les eaux naturelles sont disponibles [10]. Des applications intéressantes dans les domaines des interactions eau-roche, dans celui de l'érosion ainsi que dans celui du cycle biologique de la silice se dessinent.

Isotopes lourds

Utilisés dans un premier temps par les géochimistes de la croûte et du manteau, les isotopes lourds, tels que le strontium, le plomb, les séries de l'uranium et plus récemment le radium et le néodyme, ont trouvé des applications dans l'hydrogéologie (voir [11] et [12] pour une synthèse actuelle sur les isotopes lourds). Quand les géochimistes découvrent un nouvel outil, ils semblent souvent respecter la même logique : de nouveaux isotopes sont d'abord étudiés dans les roches d'origine profonde. On s'intéresse ensuite à l'eau de mer et aux grands fleuves, ce qui permet de répondre à des questions de flux de masse entre continents et océans. Ce n'est qu'à la fin qu'apparaissent les applications portant sur les eaux souterraines et sur les problèmes hydrogéologiques. Le cycle hydrologique est, en quelque sorte, respecté... Parmi les isotopes lourds, le sélénium [13] ainsi que les bromures [14], les iodures [15], le radium [16], le plomb,

le néodyme [17], le thorium [18] et peut-être bientôt l'osmium [19] font actuellement leur entrée dans le domaine des eaux souterraines, alors que le strontium et l'uranium ont déjà franchi depuis un certain temps le seuil de l'hydrogéologie. Les éléments de transition, en particulier le fer [20], le chrome [21], le cuivre [22] et le zinc, suscitent un intérêt croissant par leur rôle important dans les processus biologiques et, pour certains, du fait de leur toxicité. Au départ, on s'est ainsi intéressé aux isotopes du fer comme « biomarqueurs » qui pourraient conserver des traces de la vie bactérienne dans des roches anciennes sur Terre et même sur Mars [23-24] : si les organismes étaient seuls capables de fractionner les isotopes du fer, toute variation isotopique serait alors le signe d'une activité biologique. Depuis, le fondement de ce raisonnement s'est effondré. Même des processus chimiques naturels sans aucune médiation de microorganismes sont susceptibles de faire varier la signature isotopique du fer [20].

Deux synthèses sur des développements récents dans le domaine des isotopes stables permettent d'approfondir ce bref aperçu.

L'exemple du Bore

La mise au point d'une nouvelle systématique isotopique est une tâche de longue haleine. L'exemple du bore va illustrer la carrière isotopique d'un élément stable (figure 3). Après les premières tentatives analytiques encore entachées d'erreurs importantes dans les années 40 et 60, ce sont les travaux de Spivac et Edmond [25] qui vont, en 1986, ouvrir en grand la porte de l'analyse isotopique du B par spectrométrie de masse à thermo-ionisation en mode positif. Les premiers travaux fiables sur la composition isotopique des roches cristallines, de l'océan et des minéraux évaporitiques paraissent à cette époque.

Le bore est un élément léger et le contraste de masse entre ^{11}B et ^{10}B est significatif. Les isotopes du bore sont donc soumis à de forts fractionnements, ce qui entraîne des variations importantes de plus de 100 ‰ dans la nature (la gamme actuelle comprend des valeurs entre -30 ‰ et +75 ‰ vs. NBS951). Ces contrastes font du bore un traceur particulièrement intéressant, d'autant plus que cet élément

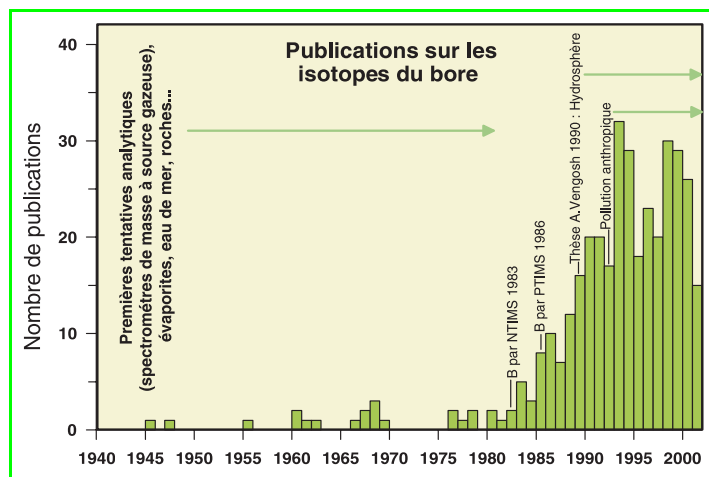


Figure 3 - Évolution du nombre de publications sur les isotopes du bore dans l'environnement terrestre.

Les premières mesures par spectromètre de masse à source gazeuse étaient peu fiables et entachées d'erreurs importantes. L'introduction du TIMS (spectrométrie de masse par thermo-ionisation), d'abord en mode négatif (NTIMS) en 1983 [34] et ensuite en mode positif (PTIMS) en 1986 [25], a initié l'âge d'or des isotopes du bore. Les premières études du bore dans les eaux continentales datent des années 90 après la thèse pionnière d'Avner Vengosh [26]. L'outil du bore est de plus en plus utilisé pour détecter des pollutions d'origine anthropique.

est omniprésent dans l'hydrosphère et souvent fortement lié à la salinité des eaux. Cependant, l'utilisation de ce traceur nécessite une bonne connaissance de la signature isotopique des sources du bore, océans, roches, précipitations ou encore polluants. Il est aussi nécessaire de décrire et de prévoir les transformations que cet élément peut subir. Certaines réactions, comme l'adsorption sur des argiles, sont « fractionnantes », c'est-à-dire qu'elles changent la signature isotopique du bore dissous et peuvent ainsi brouiller la piste de ses sources.

En conséquence, la deuxième étape importante dans le développement de la systématique du B était l'étude des processus de fractionnement. Nous disposons maintenant de connaissances sur le fractionnement isotopique lors de l'adsorption-désorption sur des argiles, lors de l'évaporation de l'eau de mer et lors de la coprécipitation avec les carbonates... Nous connaissons également la signature isotopique d'une large variété de sources potentielles du B dans les nappes : il provient soit de la pollution anthropique, soit de l'eau de mer, soit de certaines roches, magmatiques ou sédimentaires. C'est la thèse d'Avner Vengosh qui a ouvert en 1990 une décennie fructueuse d'études sur le bore dans l'hydrosphère continentale [26]. Partant d'études de saumures sédimentaires [27-28], le champ d'application s'est élargi aux saumures dans le socle [29] et enfin aux ressources en eaux potables. L'origine du bore dans les nappes, surtout dans celles du pourtour méditerranéen, fait actuellement l'objet d'un projet de recherche européen, intitulé BOREMED⁴ : les ressources méditerranéennes en

La nappe rhénane

C'est en combinant plusieurs outils isotopiques que nous pouvons restreindre nos hypothèses sur les écoulements dans une nappe. Prenons l'exemple de l'une des plus importantes nappes alluviales d'Europe, la nappe rhénane, qui s'étend sur trois pays, la Suisse, l'Allemagne et la France [33]. Les isotopes stables de l'eau, ^{18}O et ^2H , différencient bien plusieurs origines pour l'eau de cette nappe : les eaux des pluies de la région qui alimentent les rivières et s'infiltrent ensuite dans la nappe sont riches en ^{18}O (domaine B sur figure 4). Le Rhin contribue, lui-aussi, à l'alimentation de la nappe dans certains secteurs de son lit. Ses eaux sont appauvries en ^{18}O (domaine A), ce qui est cohérent avec l'altitude élevée de son bassin versant. Ceci fournit un excellent marqueur de son influence sur la nappe. Mais certaines eaux profondes sont également appauvries en ^{18}O alors quelles sont loin de l'influence du Rhin. Les faibles activités ^{14}C de ces eaux nous donnent l'explication : il s'agit ici d'eau « fossiles », vieilles de plus de 10 000 ans, rechargées lors de la dernière glaciation et conservées dans les couches profondes de la nappe. Les mouvements de l'eau y sont donc extrêmement lents (domaine D). On rencontre également des eaux intermédiaires (domaines C et D) qui sont soit des mélanges entre ces « pôles » de recharge, soit des eaux qui ont interagi avec des calcaires.

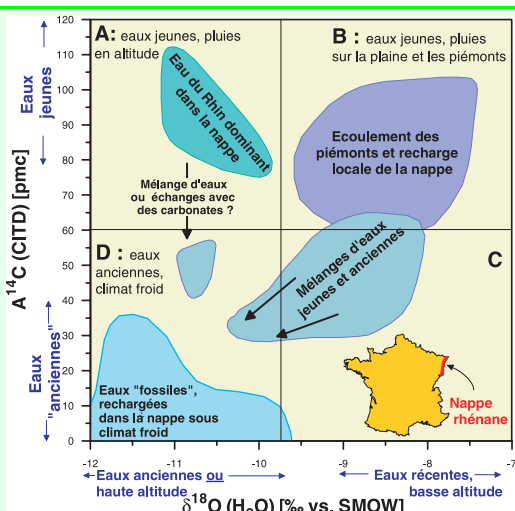


Figure 4 - Représentation schématique des activités ^{14}C et valeurs $\delta^{18}\text{O}$ mesurées sur les eaux souterraines de la nappe rhénane en France et en Allemagne [33].

eau potable sont souvent sérieusement affectées par la salinisation et, de surcroît, par des concentrations en bore élevées. L'utilisation des isotopes du bore a pu démontrer que dans de nombreux cas, cette contamination est d'origine naturelle.

Le nombre total d'études sur le bore dans les eaux reste malgré tout très restreint et des lacunes persistent sur la composition isotopique des grandes parties du cycle hydrologique : peu de données existent aussi bien sur les pluies que sur les eaux douces, à l'exception des grandes rivières où le bore est utilisé comme traceur de l'érosion.

Conclusion et perspectives

Le bore se prête ainsi à des études portant sur l'origine de la salinité dans les eaux, sur les interactions eau-roche et sur l'impact anthropique. L'utilisation d'un seul traceur isotopique ne donne souvent pas de réponse univoque à la question posée. D'autres traceurs s'appliquant aux mêmes domaines, la combinaison de plusieurs isotopes permet de restreindre le nombre d'hypothèses concernant le fonctionnement du système naturel que l'on veut étudier. Le concept de la « boîte à outils » multi-isotopique a été utilisé avec succès dans des cas très variés que sont la salinisation des aquifères côtiers, les conditions d'écoulement dans les nappes, les sites d'enfouissement des déchets radioactifs, les champs géothermaux et l'origine des pollutions diffuses (nitrates).

De surcroît, les « nouveaux outils » dans le domaine de l'hydrogéologie isotopique ne sont pas nécessairement associés à de « nouveaux isotopes ». Ainsi, l'analyse du ^{14}C par AMS (spectrométrie de masse par accélérateur) a ouvert la voie à l'application d'un isotope « classique », le radiocarbone, sur un objet nouveau, le carbone organique dissous dans l'eau [30]. Ceci nous fournit un nouvel outil pour l'estimation de « l'âge de l'eau ». Grâce à d'autres avancées analytiques, la composition isotopique (C, H, Cl et N) de certains composants organiques devient accessible [31-32]. Le concept du « fingerprinting » isotopique (empreintes digitales isotopiques des polluants) ouvre des chemins nouveaux dans la détection et le suivi des pollutions des nappes.

Remerciements

Cette synthèse a pu être effectuée grâce à la contribution de la Direction de la Recherche du BRGM et de la Commission Européenne dans le cadre du projet 5^e PCRD Boremed (contrat EVKI-CT-2000-00046). Elle a bénéficié des commentaires et suggestions de deux relecteurs anonymes. La base de données bibliographiques sur le bore a été constituée par Mlle Juliette Lamy.

Notes

¹Après les spectromètres de masse à thermo-ionisation (TIMS), déjà bien ancrés dans le domaine de l'eau, ce sont maintenant les ICP-MS multicollecteur qui arrivent peu à peu, instruments d'une précision et d'une souplesse d'utilisation inégalées. La plupart des nouveaux systèmes isotopiques sont développés par l'un des deux systèmes, TIMS ou ICP-MS multicollecteur.

²D'autres isotopes « émergents » ceux du strontium, de l'uranium, du chlore..., sont déjà mentionnés comme outils potentiels par Fritz et Fontes [1].

³Les **isotopes environnementaux** sont naturellement présents dans l'environnement par opposition aux **traceurs isotopiques artificiels** qu'on introduit dans un système afin d'étudier son comportement : on peut ainsi marquer au ^{14}C certains polluants organiques, phytosanitaires et autres, pour suivre leurs migrations dans le sol. Les hydrologues, eux, ont recours à des

tests de traçage en injectant dans les aquifères des eaux enrichies en deutérium (le tritium radioactif étant passé de mode...), ou marquées par une grande variété de colorants et substances chimiques. Ils parviennent ainsi à déterminer le fonctionnement hydraulique d'un aquifère.

⁴Site de BOREMED : <http://boremed.brgm.fr>

Références

- [1] Fritz P., Fontes J.C., *Handbook of Environmental Isotope Chemistry, 1, The Terrestrial Environment*, A, Elsevier, 1986.
- [2] Clark I., Fritz P., *Environmental Isotopes in Hydrogeology*, Lewis, 1997.
- [3] Arnold J.R., Libby W.F., *Science*, 1949, 110, p. 678.
- [4] Münnich K.O., *Naturwissenschaften*, 1957, 46, p. 10.
- [5] Collon P., Kutschera W., Loosli H.H., Lehmann B.E., Purtschert R., Love A., Sampson L., Anthony D., Cole D., Davids B., Morrissey D.J., Sherrill B.M., Steiner M., Pardo R.C., Paul M., *Earth and Planetary Science Letters*, 2000, 182, p. 103.
- [6] Coleman M., Eggenkamp H., Aranyosy J.-F., *Journal of Conference Abstracts*, 2000, 5(2), p. 313.
- [7] Bottomley D.R., Gregoire D.C., Raven K.G., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, 58, p. 1483.
- [8] Morgenstern U., Gellermann R., Hebert D., Börner I., Stolz W., Vaikmäe R., Rajamäe R., Putnik H., *Chemical Geology*, 1995, 120, p. 127.
- [9] Froehlich K., Franke T., Gellermann R., Hebert D., Jordan H., *Isotope techniques in water resources development*, Proc. Int. Symp., 1987, p. 149.
- [10] De La Rocha C., Brzezinski M.A., DeNiro M.J., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000, 64, p. 2467.
- [11] Johnson T., Is there life after 34? Prospects for the « heavy stable isotopes », *Applied Isotope Geochemistry IV*, Pacific Grove, California, 25-29 juin 2001.
- [12] Coplen T.B., Bohlke J.K., De Bièvre P., Ding T., Holden N.E., Hopple J.A., Krouse H.R., Lambert A., Peiser H.S., Revesz K., Rieder S.E., Rosman K.J.R., Roth E., Taylor P.D.P., Vocke Jr R.D., Xiao Y.K., *Pure Appl. Chem.*, 2002, 74(10), p. 1987.
- [13] Herbel M.J., Johnson T.M., Tanji K.K., Gao S., Bullen T.D., *J. Environ. Qual.*, 2002, 31, p. 1146.
- [14] Eggenkamp H.G.M., Coleman M.L., *Chemical Geology*, 2000, (167)3-4, p. 393.
- [15] Rao U., Fehn U., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, 63, p. 1927.
- [16] Sturchio N.C., Banner J.L., Binz C.M., Heraty L.B., Musgrove M., *Appl. Geochem.*, 2001, 16, p. 109.
- [17] Négrel P., Guerrot C., Cocherie A., Azaroual M., Brach M., Fouillac C., *Appl. Geochem.*, 2000, 15, p. 1345.
- [18] Hillaire-Marcel C., Ghaleb B., Simonetti A., Griep C., Goldschmidt Conference Oxford (UK), *Journal of Conference Abstracts*, 2000, 5(2), p. 515.
- [19] Sharma M., Wasserburg G.J., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, 61, p. 5411.
- [20] Bullen T.D., White A.F., Childs C.W., Vivit D.V., Schulz M.S., *Geology*, 2001, 29(8), p. 699.
- [21] Ellis A.S., Johnson T.M., Bullen T.D., *Science*, 2002, 295, p. 2060.
- [22] Dunlap C.E., Williams R., Flegal A.R., *Applied Isotope Geochemistry IV*, Pacific Grove (CA), *Program and abstracts*, 2001, p. 65.
- [23] Beard B.L., Johnson C.M., Cox L., Sun H., Neelson K., Aguilar C., *Science*, 1999, 285, p. 1889.
- [24] Mandernack K.W., Bazylinski D.A., Shanks W.C. III, Bullen T.D., *Science*, 1999, 285, p. 1892.
- [25] Spivack A.J., Edmond J.M., *Anal. Chem.*, 1986, 58, p. 31.
- [26] Vengosh A., PhD Thesis (Australian National University, Canberra), 1990.
- [27] Vengosh A., Starinsky A., Kolodny Y., Chivas A.R., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, 55, p. 1689.
- [28] Kloppmann W., Négrel P., Casanova J., Klinge H., Schelkes K., Guerrot C., *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2001, 65, p. 4087.
- [29] Casanova J., Négrel P., Kloppmann W., Aranyosy J.-F., *Geofluids*, 2001, 1, p. 91.
- [30] Wassenaar L.I., Aravena R., Hendry J.M., Fritz P., *Water Resources Res.*, 1991, 27, p. 1975.
- [31] Hunkeler D., Aravena R., *Environ. Sci. Technol.*, 2000, 13, p. 2839.
- [32] Jendzejewski N., Eggenkamp H.G.M., Coleman M.L., *Appl. Geochem.*, 2001, 16, p. 1021.
- [33] Bauer M., Elsass P., Kloppmann W., Wirsing G., Eichinger L., *International Journal of Earth Sciences*, 2003 (soumis).
- [34] Zeininger H., Heumann K.G., *J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 1983, 48, p. 377.



Wolfram Kloppmann
est hydrogéochimiste au BRGM*.

* BRGM, Service Eau, BP 6009, 45060 Orléans.
E-mail : w.kloppmann@brgm.fr