

Étude isotopique et suivi géochimique des eaux des sondages de Chassole et de quelques sources minérales du Cézallier

F.D. Vuataz ^{*}, A.M. Fouillac ^{**}, C. Fouillac ^{*},
G. Michard ^{***} et M. Brach ^{*}

Mots-clés : Isotope, Isotope stable, O₁₈—O₁₆, D—H, Source, Eau souterraine, Géothermométrie, Mixage, Cantal, Haute-Loire, Puy-de-Dôme (Cézallier)

Résumé

De nombreuses sources minérales froides émergent du socle cristallin fracturé du Cézallier. Ces eaux de type Na-HCO₃ ont des caractéristiques chimiques voisines mais se distinguent par quatre groupes de localisations géographiques différentes, désignés par le nom de leur source la plus minéralisée : Saint-Hérent au nord, Chassole au centre, Chantelail au sud et Conche-Pyrénée au sud-ouest. Dans chacun de ces groupes de bonnes corrélations sont observées, entre certains éléments peu réactifs (Cl et Na), qui indiquent l'existence d'un mélange entre un fluide minéralisé d'origine profonde et des eaux diluées d'origine superficielle.

La droite locale des eaux météoriques ($\delta D = 8\delta^{18}\text{O} + 11.4$) a été calculée au moyen d'une vingtaine d'analyses $\delta D/\delta^{18}\text{O}$ sur des échantillons de sources diluées et de ruisseaux. Les écarts autour de cette droite sont relativement importants, montrant par là que les précipitations du Massif central sont d'origines diverses (méditerranéenne et océanique). Pour cette raison, l'estimation du gradient isotopique (δD ou $\delta^{18}\text{O}$) en fonction de l'altitude de recharge reste assez peu sûre ($\Delta^{18}\text{O}/\Delta E = -0.37\text{‰}$ par 100 m). En utilisant ce gradient avec prudence, il apparaît que les eaux minérales du Cézallier et notamment celles du groupe de Chassole (sources et sondages) auraient une zone de recharge située sur la partie supérieure des plateaux du Cézallier (env. 1200-1500 m). Un appauvrissement en oxygène 18 constaté sur plusieurs échantillons des sondages de Chassole, semble être provoqué par un échange isotopique entre le CO₂ et H₂O.

De nombreuses données sur l'oxygène 18 des sulfates dissous montrent la complexité du comportement des sulfates vis-à-vis des mélanges entre différents types d'eau souterraine. Les teneurs en sulfate des eaux minérales sont faibles et en cas de mélange avec des eaux de subsurface, on observe une augmentation du $\delta^{18}\text{O}$ (SO₄). Il en résulte un abaissement sensible de la température du géothermomètre à sulfate : 107 à 143 °C selon les groupes de sources, entre 100 et 120 °C pour les sondages S₁ et S₂ de Chassole. Par contre, les géothermomètres à cations donnent sur les sondages comme sur les sources une température de 200 ± 10 °C.

A la fin de la foration du sondage S₂ de 1 400 m, un pompage d'essai à l'air-lift de 12 jours a été réalisé, avec un suivi hydrogéologique et chimique du fluide produit. En raison des conditions techniques de l'essai ou de sa durée, relativement courte, les paramètres mesurés ou analysés n'ont pas nécessairement atteint des valeurs stabilisées.

Pendant un cycle hydrologique complet, cinq sources minérales ont été suivies à intervalle régulier. On a pu constater que les sources dont le débit est le plus élevé sont les moins minéralisées, mais par contre elles sont remarquablement stables. Deux types de mélange des eaux minérales ascendantes semblent avoir lieu. Le premier se produit à une profondeur de plusieurs centaines de mètres et ne transmet pas les variations saisonnières des eaux d'infiltration superficielles. Le deuxième type de mélange intervient dans la zone d'émergence et le chimisme de la source subit alors des changements en fonction du cycle hydrologique.

Abstract

Isotopic study and geochemical monitoring of waters from the boreholes of Chassoles and from selected mineral springs in the Cézallier area.

In the middle of the French Massif Central, numerous cold mineral springs discharge from the intensely fractured basement of the Cézallier region. These Na-HCO₃ waters have closely related chemical characteristics, but they are subdivided into four groups with different locations, designated by the name of their most mineralized spring : St Hérent in the north, Chassole in the center, Chantelail in the south and Conche-Pyrénée in the southwest. For each springs group, good linear trends are observed between conservative species like Cl and Na, which indicate the existence of mixing patterns between a deep mineralized fluid and dilute superficial waters.

* Institut Mixte de Recherches Géothermiques, BRGM-AFME, Orléans

** Département Analyses, BRGM, Orléans

*** Laboratoire de Géochimie des Eaux, Université Paris VII

Evaluation of 20 cold meteoric waters yields an equation for the Cezallier meteoric water line of $\delta D = 8\delta^{18}\text{O} + 11.4$. Pronounced deviations around this line indicate that the precipitations in the Massif central have several origins, from the Mediterranean Sea and the Atlantic Ocean. For this reason, the estimation of the isotopic gradient as a function of the recharge elevation is rather unprecise, with $\Delta^{18}\text{O}/\Delta E = -0.37\text{‰}$ per 100 m. Using with caution this isotopic gradient, it appears that the mineral waters of the Cezallier, and more particularly the springs and boreholes in Chassole would have a recharge zone located on the upper part of the Cezallier plateau (ab. 1 200–1 500 m). Several water samples from the boreholes in Chassole display an oxygen –18 depletion probably induced by the isotopic exchange of oxygen between CO_2 and H_2O .

Numerous data on the oxygen-18 of dissolved sulfate show the complex behavior of sulfate toward mixing between different types of groundwater. Sulfate contents of the mineral waters are low and consequently, mixing processes with dilute subsurface waters will cause an increase of $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$. It results a noticeable decrease of the temperature calculated with the sulfate geothermometer: 107 to 143 °C for the different springs and 100 to 120 °C for the boreholes S₁ and S₂ in Chassole. However, the cations geothermometers give temperatures of $200^\circ \pm 10^\circ\text{C}$ both for the springs and the boreholes.

After drilling of borehole S₂ at the depth of 1 400 m, an air-lift pumping test has been carried out during 12 days with hydrogeologic and chemical monitoring. Due to the technical conditions and may be to the rather short duration of this test, the measured or analyzed parameters have not really reached stable values.

During one complete hydrologic cycle, five mineral springs were monitored at a regular interval. The results show that the springs with the largest discharge have the lowest mineralization but they are very stable. Two types of mixing patterns seem to occur for the ascending mineral waters. The first one takes place at a depth of several hundred meters and does not transmit the seasonal variations of the infiltrated runoff waters. The second type of mixing occurs at the emergence zone and therefore, the chemical composition of the spring varies as a function of the hydrologic cycle.

Introduction

Le Massif central français est le lieu de nombreuses émergences thermo-minérales riches en CO₂. Dans la zone du Cézallier, sur un territoire s'étendant sur 25 km du nord au sud et sur 13 km d'est en ouest, ces sources se caractérisent par un débit faible et une température d'émergence proche de celle des eaux superficielles. Cependant, l'existence possible de températures élevées en profondeur a été mise en évidence à la suite d'études préliminaires (Berthier et al., 1982). Les caractéristiques chimiques de ces sources de type Na-HCO₃ étant très voisines sur toute la zone, une étude détaillée a été entreprise pour mieux déterminer les potentialités géothermales de la région et par la suite, pour aider à planter des forages scientifiques (Fouillac, 1985).

Le socle du Cézallier est constitué de terrains métamorphiques appartenant à la zone interne varisque. Sa structure est complexe et résulte d'une succession d'épisodes tectoniques à l'Hercynien, au Carbonifère et à l'Oligocène. Le Cézallier est le siège, à partir de la fin du Miocène, de phénomènes volcaniques qui se poursuivent jusqu'au Quaternaire récent (Jeambrun, 1984 ; Thonat, 1984).

Plusieurs campagnes de prélèvements se sont déroulées sur une période de quatre ans afin de suivre les variations de la composition chimique des sources. En règle générale ces variations au cours du temps sont relativement faibles. Ceci implique l'existence d'un pôle profond fortement minéralisé que les variations saisonnières des eaux de surface n'arrivent pas à modifier fondamentalement (Fouillac, 1985).

Dès le début de l'étude des sources du Cézallier les compositions chimiques ont permis de mettre en évidence quatre groupes distincts, correspondant également à une localisation géographique (fig. 1). Chaque groupe est désigné par le nom de sa source la plus minéralisée, mais toutes font partie de la même grande famille des eaux de type Na-HCO₃ (Criaud, 1983 ; Michard, 1984) :

— Le groupe de Saint-Hérent au nord, comprend un ensemble de sources caractérisées par une valeur élevée en chlorure, une valeur élevée des rapports B/Cl, K/Na et Rb/Na, une valeur plus faible du rapport Li/Na et des compositions isotopiques de l'hydrogène plus élevées que celles des autres groupes.

- Le groupe de Chantejail au sud, rassemble des eaux moins riches en chlorure, en bore, en potassium et en rubidium. Ces eaux sont relativement plus riches en lithium et leurs compositions isotopiques en hydrogène sont plus pauvres.

- Le groupe de Chassole-Zagat, au centre de la région, a des caractéristiques voisines de celles du groupe précédent pour beaucoup d'éléments. On note toutefois des teneurs légèrement plus élevées en potassium et rubidium mais plus basses en bore.

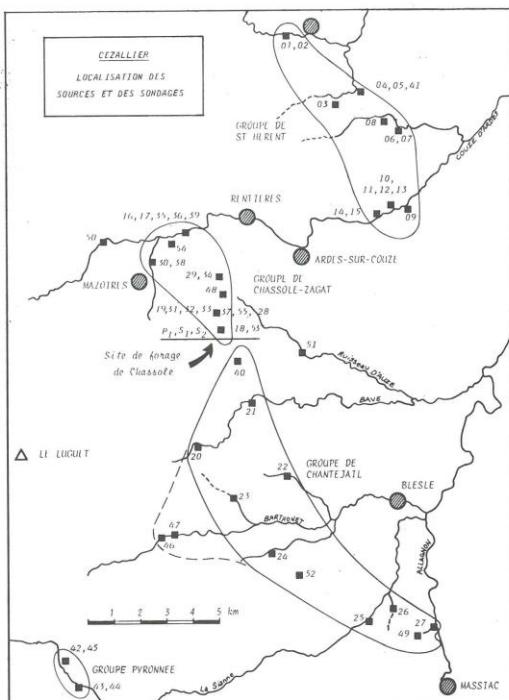


Fig. 1. — Carte de localisation de l'ensemble des sources minérales et des sondages du Cézallier.
Location map of the mineral springs and boreholes in the Cézallier area.

— Le groupe de Conche-Pyronnée, au sud-ouest, est caractérisé par une très faible concentration en chlorure et des rapports Cl/B particulièrement bas.

L'ensemble des analyses chimiques et isotopiques des eaux du Cézallier (Sources et sondages) sera publié en annexe de l'article sur le pompage d'essai d'un mois sur le sondage S2, qui s'est déroulé en 1987 (Vuatuaz et al., à paraître).

Dans chacun de ces groupes, on observe de bonnes corrélations entre éléments peu réactifs (chlorure et sodium) qui indiquent l'existence d'un mélange entre un pôle minéralisé et des eaux diluées de surface. On a donc quatre pôles minéralisés différents pour l'ensemble des sources du Cézallier. Trois d'entre eux étant très voisins : Saint-Hérent, Chassole, Chantelail (Michard et al., 1987, ce volume).

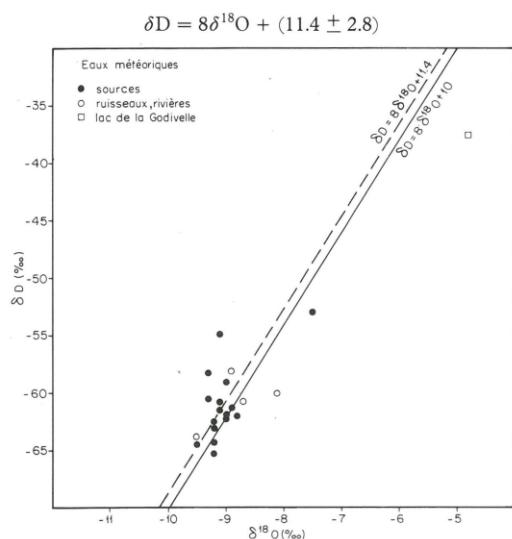
Les isotopes de l'eau : oxygène -18 et deutérium

Droite des eaux météoriques

Afin de déterminer la droite locale des eaux météoriques du Cézallier, une vingtaine de sources superficielles et de ruisseaux ont été échantillonnés le long de deux traversées entre les Monts du Cézallier à l'ouest et la vallée de l'Alagnon à l'est. La sélection de ces échantillons s'est effectuée sur des critères empiriques qui permettent d'obtenir des eaux froides et diluées représentatives du système d'écoulement superficiel, en évitant les interactions isotopiques avec l'atmosphère ou les roches. Ces critères de choix sont les suivants :

- 1) température d'émergence $\leq 10^{\circ}\text{C}$,
- 2) minéralisation faible (conductivité électrique $\leq 500 \mu\text{S}/\text{cm} \text{à } 20^{\circ}\text{C}$),
- 3) débit d'émergence non négligeable ($\geq 1 \text{l}/\text{mn}$),
- 4) excès en deutérium $d \geq 7\text{‰}$, avec $d = \delta D - 8\delta^{18}\text{O}$.

Lorsque ces conditions sont appliquées aux eaux superficielles prélevées, 20 échantillons peuvent servir au calcul de la droite locale des eaux météoriques (fig. 2) :



Mémoire Géologie profonde de la France, tome 2

Les valeurs extrêmes de d s'établissent entre 7.1 et 17.9‰, et sont comprises entre la moyenne et deux écarts-types, à une exception près. Ces écarts relativement importants autour de la droite des eaux météoriques peuvent être expliqués par les précipitations du Massif central qui sont très probablement d'origines diverses, méditerranéenne et océanique, selon les saisons et la direction des vents. L'excès en deutérium des précipitations océaniques se situe aux alentours de 10‰ alors que pour des précipitations continentales, l'excès en deutérium atteint 12‰ (Fontes, 1980). Dans des conditions d'évaporation intense, notamment pour le type de climat méditerranéen, on obtient des valeurs très nettement supérieures à 12‰ (Gat, 1980). Néanmoins, il semble peu vraisemblable que des précipitations d'origines diverses puissent être retrouvées sur les circuits superficiels d'une zone aussi réduite (15 x 20 km), lors d'un échantillonnage unique dans le temps.

Relation entre l'altitude de recharge et la composition isotopique

La détermination de l'altitude de recharge des eaux souterraines en région montagneuse peut être effectuée sans trop de difficultés si l'écart d'altitude est de plus de 500 m et si les précipitations ont une origine unique. Dans ce but, on utilise les gradients de la composition isotopique ($\delta^{18}\text{O}$ ou/et δD) en fonction de l'altitude des précipitations. Afin de s'affranchir des variations isotopiques du signal des précipitations en fonction de la température ou des risques d'évaporation des eaux de surface, il vaut mieux prendre en considération des sources relativement importantes et dont le trajet souterrain entre les zones d'alimentation et d'émergence est connu. Un effet tampon intervient assez rapidement sur la composition isotopique des eaux infiltrées dans le sous-sol.

Les sources utilisées pour établir la droite des eaux météoriques ont également servi pour tenter d'estimer le gra-

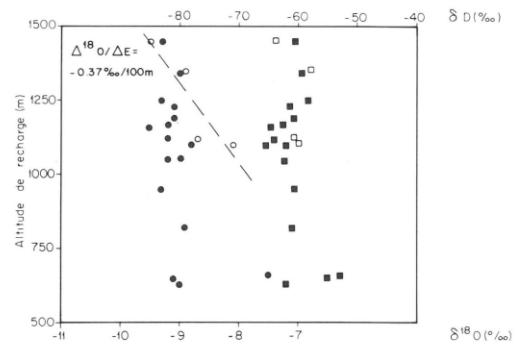


Fig. 3. — Relation entre les isotopes stables de l'eau (cercles = oxygène -18, carrés = deutérium) et l'altitude de recharge des eaux superficielles du Cézallier. Le gradient d'oxygène -18 n'est évalué qu'avec les eaux de surface (cercles blancs).

Plot of the water stable isotopes (circles = oxygen -18, squares = deuterium) as a function of recharge elevation for the superficial waters of the Cézallier. The oxygen -18 gradient is evaluated only with surface waters (open circles).

Fig. 2. — Relation entre l'oxygène -18 et le deutérium pour les eaux météoriques. La droite locale (ligne hachurée) est comparée à la droite mondiale des eaux météoriques (ligne continue) de Craig (1961). Le lac de la Godivelle n'a pas été pris en compte pour le calcul de la relation $^{18}\text{O}/D$. Plot of oxygen -18 and deuterium for the meteoric waters. The local line (dashed line) is compared to the world meteoric water line (solid line) off Craig (1961). The lake of la Godivelle has not been considered for the calculation of the $^{18}\text{O}/D$ relation.

dient isotopique en fonction de l'altitude de recharge. Cette dernière a été évaluée à l'aide de la topographie et de considérations géologiques. Les relations entre $\delta^{18}\text{O}$, δD et l'altitude de recharge respective $E(\text{m})$ des sources n'offrent que de très mauvais coefficients de corrélation, ce qui ne permet pas de les utiliser pour calculer les altitudes de recharge des circulations hydrothermales profondes (fig. 3). Dans les régions où l'on est sûr de l'origine unique des pluies, on obtient des coefficients de corrélation excellents, comme par exemple à Valles Caldera, au Nouveau-Mexique (Vuataz and Goff, 1986), qui est une zone de climat continental sec à 1.200 km de l'océan le plus proche.

Malgré les problèmes d'ordre climatique et hydrologique qui empêchent d'utiliser ces 15 sources froides et diluées pour établir un gradient isotopique en fonction de l'altitude, on peut essayer de résoudre le problème de l'origine de la recharge des eaux profondes de manière semi-quantitative. En effet, il est possible que les sources choisies ne soient pas homogènes quant à leur temps de transit souterrain. Par conséquent, les eaux échantillonées au mois d'avril correspondent peut être aux précipitations de plusieurs saisons et donc d'origines différentes (océanique ou méditerranéenne). Si l'on ne considère que les quatre eaux de surface analysées, qui ont probablement une origine commune dans le temps, on obtient un gradient en oxygène -18 de $-0.37\text{‰}/100\text{m}$ par 100 m avec un bon coefficient de corrélation. Ce gradient est assez proche de celui calculé pour d'autres études en zone montagneuse (Moser et Stichler, 1970; Vuataz, 1982; Zuppi et al., 1974). Néanmoins, il est sensiblement plus fort que

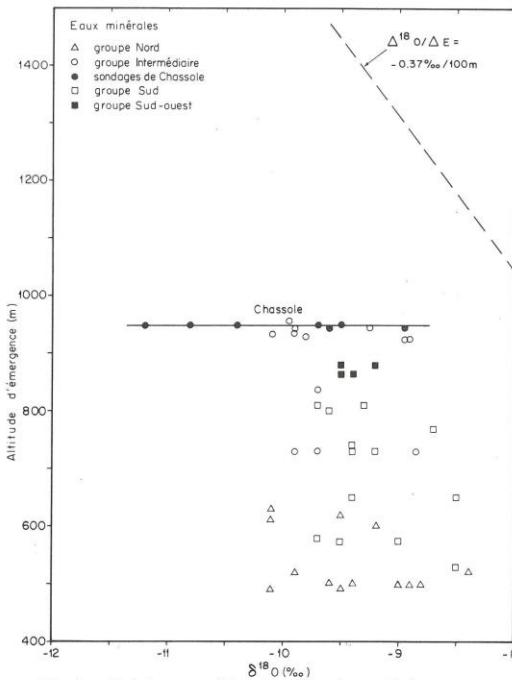


Fig. 4. — Relation entre l'altitude et l'oxygène -18 des eaux minérales du Cézallier avec représentation du gradient isotopique des eaux météoriques.

Plot of elevation versus oxygen -18 for the mineral waters of the Cézallier and representation of the meteoric waters isotopic gradient.

dans trois études menées sur des zones diverses du Massif central : -0.31‰ par 100 m en Ardèche (Fouillac, 1984) ; -0.25 et -0.30‰ par 100 m dans la chaîne des Puys (Barbaud) ; -0.15‰ par 100 m dans le massif du Mont Dore (Blavoux, 1978). Le gradient obtenu dans le cas du Cézallier est probablement entaché d'une incertitude importante puisqu'il n'est basé que sur quatre échantillons d'eaux de surface.

Il se pose par conséquent le problème de la représentativité des échantillons provenant d'une source subsuperficielle ou d'un cours d'eau, vis-à-vis des teneurs moyennes en oxygène -18 et en deutérium sur un cycle hydrologique.

Un emploi prudent de ce gradient isotopique doit donc être fait pour estimer l'altitude de recharge des eaux minérales du Cézallier et les résultats ne peuvent être que semi-quantitatifs. Toutes les données en ^{18}O (H_2O) des sources minérales et des sondages de Chassole sont reportées en fonction de leur altitude d'émergence et comparées au gradient isotopique (fig. 4). L'écart des altitudes d'émergence se situe entre 500 et 950 m et les valeurs extrêmes en oxygène -18 pour les sources sont -8.4 et -10.1‰ , ce qui correspondrait à des altitudes moyennes de recharge respectivement entre 1 150 et 1 600 m. Ce domaine de recharge se situe sur la partie supérieure des plateaux du Cézallier, donc en direction des Monts du Cézallier et du Luguet. Il faut noter que ces altitudes sont légèrement surévaluées : en effet, le sommet du Cézallier n'atteint que 1 551 mètres.

L'eau des sondages de Chassole montre des variations isotopiques très importantes qui ne peuvent pas être prises en considération telles quelles pour le calcul de l'altitude de recharge.

Origine des eaux minérales

En comparant les valeurs de $\delta\text{D}/\delta^{18}\text{O}$ des eaux superficielles avec celles des eaux d'origine profonde, on constate la présence d'une dispersion relativement importante en oxygène -18 (fig. 5). La teneur en isotopes lourds des eaux minérales est légèrement plus faible et se situe sur la gauche

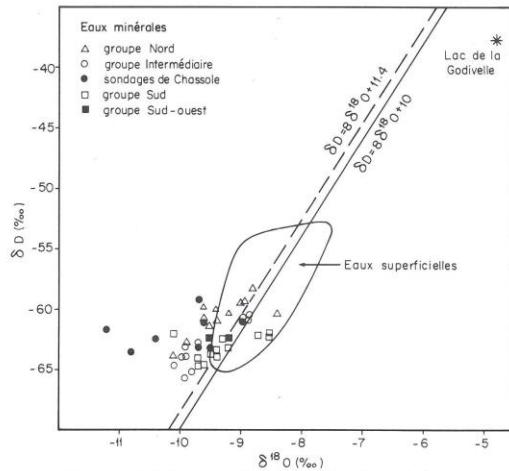


Fig. 5. — Relation entre l'oxygène -18 et le deutérium pour l'ensemble des eaux minérales du Cézallier. Plot of oxygen -18 versus deuterium for the mineral waters of the Cézallier.

des droites mondiale et régionale des eaux météoriques. Si l'on met en évidence pour un système géothermique donné, un enrichissement en oxygène -18 du fluide profond par rapport aux eaux météoriques rechargeant le réservoir, cela indique la présence d'une interaction isotopique entre eau et roche se produisant à haute température. Par contre, l'absence de cette modification de la composition en oxygène -18 ne constitue pas un élément conclusif contre l'existence d'un réservoir géothermique à haute température. Dans le cas du Cézallier, les eaux profondes les plus enrichies en oxygène -18 restent néanmoins dans le domaine des eaux superficielles froides. On constate par contre un appauvrissement notable de l'isotope lourd de l'oxygène pour les sondages de Chassole. Les quatre groupes de sources et les sondages de Chassole se distinguent par des domaines de composition isotopique légèrement différents, déjà remarqués par Fouillac (1985) avec un nombre de résultats analytiques plus restreint.

A l'intérieur des quatre groupes de sources, des phénomènes de mélange ont été identifiés entre les fluides minéralisés d'origine profonde et des eaux superficielles diluées. Dans le but de connaître la composition isotopique des fluides profonds avant mélange, ou tout au moins de ceux qui sont les plus minéralisés de chaque groupe, on a reporté la composition en oxygène -18 en fonction de la teneur en chlorure (fig. 6). Des corrélations négatives plus ou moins fortes sont observées pour chaque groupe, montrant que les eaux les plus chlorurées, respectivement les plus représentatives du fluide profond, sont aussi les plus pauvres en oxygène -18 . Ceci indique que la zone de recharge des fluides minéralisés est sensiblement plus élevée que celle des eaux de subsurface qui provoquent les mélanges. Ces eaux faiblement minéralisées sont probablement d'origine locale et s'infiltrent dans le réseau de fractures sur les premières centaines de mètres du socle et interceptent les drains de remontée des fluides minéralisés. Cette déduction va dans le même sens que le modèle de fonctionnement du système hydrominéral du Cézallier proposé par Feuga et co-auteurs (1986). En effet, le schéma basé sur les observations hydrogéologiques faites à Chassole, indique que les eaux minérales captées par les sondages auraient leur origine dans l'infiltration des précipitations sur les sommets du Cézallier.

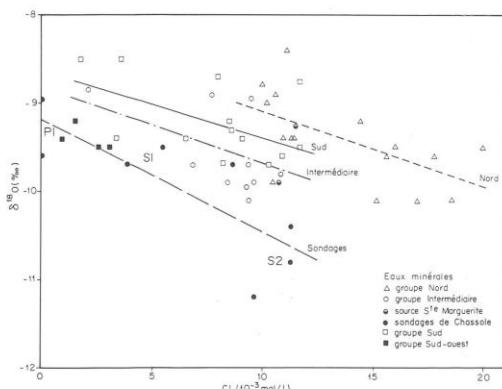


Fig. 6. — Relation entre la teneur en chlorure et l'oxygène -18 pour l'ensemble des eaux minérales du Cézallier.
Plot of the chloride content versus oxygen -18 for the mineral waters of the Cezallier.

Si l'on considère pour chaque groupe de sources les compositions en oxygène -18 correspondant aux eaux les plus chlorurées, malgré des différences relativement faibles, elles semblent montrer une altitude de recharge moyenne décroissante en passant du groupe nord vers le groupe intermédiaire puis le groupe sud.

Pour expliquer les fortes variations de l'oxygène -18 des eaux prélevées dans les sondages de Chassole, il est nécessaire de revenir à la relation $\delta D/\delta^{18}\text{O}$. La plupart des échantillons reportés sur la figure 7 se situent à $\pm 1 \delta^{18}\text{O} (\text{‰})$ de la droite locale des eaux météoriques. Seuls trois prélevements du sondage S₂ (pompages air-lift à 700 et 1 400 m, ainsi que le prélevement de fond à 1 350 m) montrent un appauvrissement notable en oxygène -18 , de 1.3 à 2δ . Ce phénomène a été rarement décrit dans la littérature géothermique. Fritz et Frapé (1982) suggèrent qu'un échange isotopique entre CO_2 et H_2O peut expliquer les déplacements extrêmes observés en oxygène -18 dans les saumures bicarbonatées froides du bouclier canadien. C. Fouillac (données non publiées) propose la même explication pour des sources carbo-gazeuses d'Ardèche appauvries en oxygène -18 . Un cas similaire a également été observé pour une source de type acide-sulfate à Sulphur Springs, Valles Caldera, Etats-Unis (Vuataz and Goff, 1986).

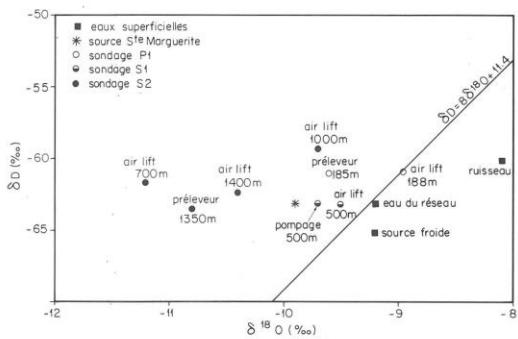


Fig. 7. — Relation entre l'oxygène -18 et le deutérium des eaux minérales et superficielles du chantier de forage à Chassole.

Plot of oxygen -18 and deuterium for the mineral and superficial waters of the drilling site in Chassole.

Oxygène -18 des sulfates et géothermométrie

Une première étude sur l'emploi du géothermomètre ^{18}O ($\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$) dans le Cézallier a été effectuée lors d'une phase antérieure du programme Géologie Profonde de la France (Fouillac et Fouillac, 1984). Ce qui suit est repris d'un rapport général sur l'emploi de ce géothermomètre dans différents environnements géologiques et géothermiques (Fouillac et Fouillac, 1987).

Le comportement des sulfates face aux mélanges et aux variations de composition des eaux minérales est difficile à préciser. Les corrélations entre SO_4 et Cl ou Na sont moyennes pour les groupes de St-Hérent et Chassole, médiocres dans le cas de Chantejail. D'après les résultats chimiques, les deux phénomènes majeurs qui peuvent exister sont les suivants : 1) mélanges importants entre l'eau géothermale pro-

fonde et les eaux superficielles d'infiltration : 2) la présence d'une seule et unique eau souterraine circulant dans des niveaux relativement peu profonds, où elle se charge en sulfates provenant de l'oxydation de sulfures contenus dans l'encaissant. Elle acquerrait sa minéralisation de type Na-HCO₃, grâce au flux de CO₂ qui percole dans toute la région.

Les sources minérales

Constatant, pour la zone étudiée, que les variations des isotopes de l'oxygène sont beaucoup plus importantes que celles des eaux minérales, nous avons négligé dans les modèles simples ci-dessous, l'effet des différences isotopiques éventuelles entre les différents niveaux d'eaux souterraines.

Si l'on décrit les équations chimiques et isotopiques correspondant à ces deux hypothèses on obtient :

Cas n° 1 : mélange entre un pôle profond et une eau superficielle

La concentration en sulfate du mélange s'écrit :

$$C_m = x_p C_p + (1 - x_p) C_s$$

et la composition isotopique de l'oxygène du sulfate de mélange s'écrit :

$$C_m \delta_m = x_p C_p \delta_p + (1 - x_p) C_s \delta_s$$

avec C_p, C_s, C_m les teneurs en sulfates de l'eau profonde, de l'eau superficielle et de l'eau de mélange et δ_p, δ_s, δ_m les compositions isotopiques de l'oxygène des sulfates des eaux profondes, superficielles et mélangées : x_p est la fraction de mélange du pôle profond. Si on élimine x_p entre les deux équations on obtient :

$$\delta_m = \frac{1}{C_m} \frac{C_p C_s (\delta_s - \delta_p)}{C_p - C_s} + \frac{C_p \delta_p - C_s \delta_s}{C_p - C_s}$$

Cette équation est de la forme :

$$\delta_m = \frac{A}{C_m} + B$$

Cas n° 2 : eaux de subsurface oxydant des sulfures

L'équation des teneurs en sulfates s'écrit :

$$C_m = C_s + C_a$$

et l'équation isotopique :

$$C_m \delta_m = C_s \delta_s + C_a \delta_a$$

avec C_m et δ_m respectivement la teneur et la composition isotopique de l'oxygène du sulfate des sources mesurées, C_s et δ_s celles de l'eau superficielle avant oxydation et C_a et δ_a celles acquises après oxydation des sulfures. En combinant ces deux équations on obtient :

$$\delta_m = \frac{C_s (\delta_s - \delta_a)}{C_m} + \delta_a$$

qui est également de la forme :

$$\delta_m = \frac{A'}{C_m} + B'$$

On voit que dans les deux cas la composition isotopique de l'oxygène des sulfates du mélange (δ_m) doit être une fonction linéaire de l'inverse de la teneur en sulfates du mélange 1/C_m.

Sur la figure 8, les compositions isotopiques de l'oxygène des sulfates et l'inverse des teneurs en sulfates des sources des quatre groupes ont été reportées. Pour chaque groupe on observe une augmentation du δ¹⁸O(SO₄) quand la proportion de mélange avec l'eau superficielle augmente. Dans tous les cas les analyses chimiques ont montré que les eaux de surface diluées étaient très pauvres en sulfates. Pour le groupe de Saint-Hérent et le groupe de Pyrénée, un mélange entre la source la plus minéralisée du groupe et des eaux superficielles fournit une explication satisfaisante à la variation du δ¹⁸O des sulfates (figure 8, droites F et A).

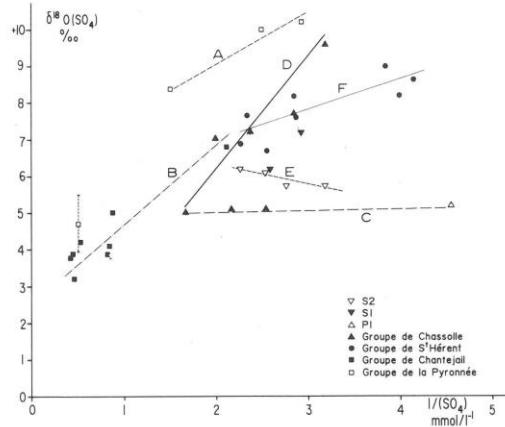


Fig. 8. — Comparaison entre la composition isotopique de l'oxygène des sulfates et l'inverse de la concentration en sulfate des eaux minérales du Cézallier.

Comparison between the isotopic composition of oxygen in sulfate and the inverse concentration of sulfate in the mineral waters of the Cézallier.

Les groupes de Chassole et de Chantelail présentent des caractéristiques particulières. Dans le groupe de Chassole, les sources se divisent en deux sous-groupes : Zagat-les Gravières (figure 8, droite D) qui suit l'évolution générale que nous venons d'évoquer et le sous-groupe Chassole-la Vessière-Vèze (fig. 8, droite C) dont les δ¹⁸O(SO₄) n'évoluent pas avec la concentration en sulfates (5.0 < δ¹⁸O(SO₄) < 5.3) et sont semblables à celui de l'eau superficielle du sondage P1 de Chassole (δ¹⁸O(SO₄) = +5). Pour ce sous-groupe on a probablement le cas particulier d'un mélange entre la source la plus minéralisée et une eau de surface ayant une composition isotopique du sulfate proche.

Dans le cas du groupe de Chantelail, pour lequel les teneurs en sulfates sont beaucoup plus élevées (1.2 à 2.6 mmole/l) que pour les groupes de Saint-Hérent et de Chassole (0.5 à 0.6 mmole/l) on peut penser qu'il y a eu addition de sulfates provenant de l'oxydation de sulfures présents dans les terrains de la région. Si la corrélation observée sur la figure 8 correspond à cette hypothèse, l'ordonnée à l'origine de la droite B représente la composition isotopique du sulfate formé par oxydation de sulfures. Cette corrélation n'est pas très bonne mais permet toutefois de chiffrer ce rapport isotopique entre +2 et +3 ‰. Ces valeurs sont très différentes de celles observées pour des eaux de mines locales (+0.2 et -0.2 ‰). Il ne semble donc pas que les concentrations élevées de sulfates dans le groupe de Chantelail puissent être attribuées uniquement à une addition secondaire de sulfates due à une oxydation des sulfures contenus dans l'encaissant. Toutefois, la variation du δ¹⁸O(SO₄) pour des teneurs peu différentes montre qu'un tel apport existe, bien

que le phénomène majeur apparaisse être un mélange entre la source la plus minéralisée et des eaux superficielles.

Le tableau 1 résume les températures chimiques et isotopiques calculées. Le géothermomètre à silice ne peut pas donner de résultats précis dans ce type d'eaux mélangées avec des eaux de surface. Certaines des sources de Saint-Hérent et de Chassole sont par ailleurs à saturation avec la silice amorphe.

Groupe Nord de St-Hérent

N°	Nom	$\delta^{18}\text{O}$ (H_2O)	$\delta^{18}\text{O}$ (SO_4)	t_1^* (k)	t_2^*	Temp. isotopique moy.	t _{Na/K}	t _{SiO₂}	t _{Na-K-Ca}	t _{Na/Li}	t _{SO₄} mmole l ⁻¹
CZ ₀₂	Ternant	-10.10	+6.9	17.0	110	105	289	132	235	203	2.27
	rive gauche				101						
CZ ₀₅	St-Hérent	10.10	+7.6	17.7	104	99	291	131	238	185	2.87
	rivière				94						
				109							
CZ ₀₆	Le Bard	-9.5	+6.7	17.2	99	104	278	140	232	195	2.32
	maçonnerie	-10.10	+6.7	16.8	112	107	276	128	253	186	2.56
CZ ₀₇	Le Bard	-9.6	+8.2	17.8	104	99	282	134	233	187	2.85
	les Chênes				94						
CZ ₀₉	Bâregès	-8.8	+8.2	17.0	110	106	309	130	237	188	4.00
CZ ₁₄	Chabotour	-9.9	8.7	18.6	97	92	298	126	234	192	4.16
CZ ₁₃	Augnat	-9.4	9.0	18.4	89	94	293	126	230	192	3.84
				89							

Groupe Intermédiaire de Chassole-Zagat

CZ ₁₆	Les Gravières	-9.9	+7.2	17.1	109	104	222	133	201	210	2.38
	9 ^e				100						
CZ ₃₄	La Vessière	-9.95	+5.1	15.05	128	124	223	115	204	208	2.15
	capitage				129						
CZ ₁₈	Chassole	-9.25	+5.0	14.25	136	132	215	126	200	209	1.63
	Ste Marg.				128						
CZ ₃₀	Vézé	-9.7	+5.1	14.8	131	126	219	114	198	199	2.56
	sup.				122						
CZ ₁₉	Zagat	-10.1	+7.3	17.3	99	104	217	128	204	203	2.00
	tuau				100						
CZ ₃₂	Zagat	-8.95	+7.7	16.6	113	109	218	99	205	206	2.85
	abreuvoir				104						
CZ ₃₁	Zagat	-8.90	+9.6	18.5	98	93	222	99	201	216	3.23
	marcage				88						

Groupe Sud de Chantejail

CZ ₄₀	La Valette	-9.6	+5.0	14.6	133	129	203	130	196	210	0.85
CZ ₃₁	Le Moulin	-9.7	+3.9	13.6	143	139	199	122	196	207	0.82
CZ ₂₂	Autraguet	-9.4	+4.2	13.6	155	151	183	115	188	207	0.52
CZ ₂₃	Les 3 Sauts	-9.4	+3.2	13.6	155	151	194	107	194	210	0.46
CZ ₂₄	La Fage	-9.4	+4.1	13.5	145	141	209	92	184	212	0.84
CZ ₂₅	Chazelle	-9.7	+3.9	13.6	143	139	192	108	191	205	0.44
CZ ₂₆	Chantejail	-9.0	+3.8	12.8	153	149	196	108	189	203	0.41
CZ ₂₇	Ouche	-8.5	+6.8	15.3	126	121	190	97	157	197	2.12
CZ ₄₆	Barthonnet	-8.7	+5.5	14.2	137	133	212	102	203	223	0.50

Groupe Sud-Ouest de Pyronnée Conche

CZ ₄₃	Pyronnée	-9.5	+8.4	17.9	103	98	121	124	153	133	1.49
	capitage				93						
CZ ₄₂	Conches	-9.5	+10	19.5	90	85	120	120	151	136	2.46
	tuau				80						
CZ ₄₅	Conches	-9.2	+10.2	19.4	91	86	128	113	152	143	2.94
	mélangée				87						
CZ ₄₄	Pyronnée	-9.4	+0.2	9.2	204	202	133	120	147	93	1.11
	mine				200						

* = température isotopique obtenue à partir de la courbe de Lloyd (1968).

* = température isotopique obtenue à partir de la courbe de Mizutani et Rafter (1969).

Tabl. 1. — Données isotopiques de $\delta^{18}\text{O}$ (H_2O) et $\delta^{18}\text{O}$ (SO_4) géothermométrique des sources minérales du Cézallier
Isotopic data of $\delta^{18}\text{O}$ (H_2O) and $\delta^{18}\text{O}$ (SO_4) and geothermometry of mineral springs in the Cézallier area

Si l'on compare les trois géothermomètres Na/K, Na/K/Ca et Na/Li, on constate une bonne concordance pour le groupe de Pyronnée (130 à 160 °C), pour le groupe de Chan-

tejail (190 à 200 °C) et pour le groupe de Chassole (200 à 210 °C). Dans ce dernier groupe, la valeur un peu élevée du géothermomètre Na/K pourrait correspondre à un léger ajout secondaire de potassium. Dans le cas de Saint-Hérent, la température élevée calculée avec le Na/K traduit très probablement un ajout secondaire important de potassium qui doit aussi perturber le Na/K/Ca. Malgré les réserves émises à l'origine par Paces (1975) sur l'emploi du géothermomètre Na-K-Ca pour les eaux riches en CO₂, son utilisation s'est révélée satisfaisante pour de tels systèmes. L'influence des dépôts de travertin (perte de calcium) sur l'emploi du géothermomètre doit être examinée. En fait, les estimations de température sont peu sensibles aux précipitations à cause même de la forme de l'équation thermométrique. A titre d'exemple, pour un fluide équilibré à l'origine à 200 °C, un épisode de dépôt poussé à l'extrême et divisant la teneur initiale de calcium par 2 ne provoquerait qu'une baisse de la température calculée de 5°.

En ce qui concerne le géothermomètre à sulfates, si l'on considère la source la plus minéralisée de chaque groupe, on obtient 107 °C pour Saint-Hérent, 135 °C pour Chassole, 143 °C pour Chantejail et 98 °C pour Pyronnée. Ces températures nettement inférieures aux températures chimiques, s'expliquent probablement par le fait que les eaux les plus minéralisées sont en fait déjà plus ou moins diluées par rapport au pôle profond. Si ce pôle profond est lui-même pauvre en sulfates, sa composition isotopique sera rapidement perturbée par une dilution des eaux superficielles, même si celles-ci sont très pauvres en sulfates. C'est sans doute ce qui se produit pour le système du Cézallier.

Les sondages de Chassole

Les résultats isotopiques, les teneurs en sulfates et les températures chimiques et isotopiques des trois sondages sont présentés dans le tableau 2. Sur la figure 8, les $\delta^{18}\text{O}$ des sulfates sont reportés en fonction de l'inverse de la concentration en sulfate. Les échantillons des sondages semblent correspondre à des dilutions du pôle le plus minéralisé qui est la source Sainte-Marguerite, avec des eaux superficielles. Le pôle dilué semble différent pour les deux sondages les plus profonds (S₁ et S₂), bien que ceux-ci ne soient distants que d'une cinquantaine de mètres. Ceci indique qu'on a affaire à des circulations complexes correspondant bien au milieu fracturé. Le fait de ne pas observer d'augmentation de la minéralisation, ni de variation des températures chimiques et isotopiques avec la profondeur montre que les sondages sont probablement sur une zone de circulation latérale du système.

Ceci est corroboré par les températures mesurées in situ qui sont très basses, de l'ordre de 60 °C à 1.400 m, et indiquent une zone de refroidissement (Feuga et al., 1986).

Les températures calculées à l'aide du géothermomètre isotopique donnent 108-115 °C pour le sondage S₁ et 105-120 °C pour le sondage S₂. Par contre, les géothermomètres chimiques confirment les températures obtenues sur les sources minérales et notamment celle de Sainte-Marguerite à Chassole. Ces observations représentent un argument non négligeable pour affirmer que les concentrations des espèces chimiques utilisées par les géothermomètres à cations ne sont pas acquises dans les dernières centaines de mètres de remontée des fluides, mais qu'il s'agit bien d'un phénomène se produisant à une profondeur importante.

N°	Sondage profondeur	$\delta^{18}\text{O}$ (H_2O)	$\delta^{18}\text{O}$ (SO_4)	Δ (‰)	t_1^* t_2^*	température isotopique moyenne	$t_{\text{Na/K}}$	t_{SiO_2} quartz	$t_{\text{Na-K-Ca}}$	$t_{\text{Na/Li}}$	t/SO_4 mmole l^{-1}
P ₁ - 1	P ₁ - 188 m	-8.95	+5.2	14.15	138 129	133	230	72	37.3	209	4.55
S ₁ - 19	S ₁ - 500 m	-9.50	+7.2	16.70	113 103	108	230	108	200	206	2.94
S ₁ - 26	S ₁ - 500 m	-9.7	+6.2	15.8	120 111	115	229	112	194	197	2.63
S ₂ - 31	S ₂ - 700 m	-11.2	+5.7	16.9	111 101	106	220	120	214	203	2.78
S ₂ - 54	S ₂ - 1000 m	-9.7	5.7	15.4	125 116	120	244	120	213	202	3.23
S ₂ - 128	S ₂ - 1400 m	-10.4	6.1	16.5	114 105	110	216	129	206	216	2.56
S ₂ - 135	S ₂ - 1350 m	-10.8	+6.2	17.0	110 100	105	210	130	197	208	2.27

* t_1 = température isotopique obtenue à partir de la courbe de Lloyd (1968).

* t_2 = température isotopique obtenue à partir de la courbe de Mizutani et Rafter (1969).

Tabl. 2. — Données isotopiques de $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ et $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4)$ et géothermométrie des eaux captées par les trois sondages de Chassole, Cézallier.

Suivi géochimique au cours du temps

Pompage d'essai du sondage S₂ pendant 12 jours

A Chassole, un pompage d'essai à l'air-lift de 12 jours a été réalisé peu après la fin du sondage carotté S₂, pompage pour lequel un programme de surveillance hydrogéologique classique a été mis en place (Collet, 1986). Simultanément, un suivi chimique du fluide pompé a été effectué sur la base de prélèvements journaliers (Vuataz, 1987). Lors de ces prélèvements en tête de puits, les paramètres suivants ont été mesurés : température, pH, potentiel redox (Eh), conductivité électrique et bien sûr le débit et le rabattement. Ensuite, les 12 échantillons ont été analysés en laboratoire pour HCO_3 , Cl et SiO_2 , trois paramètres qui caractérisent bien, comme nous l'avons vu, les fluides minéralisés et d'origine profonde du Cézallier.

La figure 9 présente l'évolution des principaux paramètres de ce pompage en fonction du temps. Indépendamment des conditions techniques qui ont prévalu lors de ce pompage d'essai, on constate qu'à l'exception de SiO_2 , aucun des 6 paramètres reportés graphiquement n'a atteint une valeur stabilisée. Si l'essai avait été arrêté après cinq jours de pompage, on aurait conclu à une relative stabilisation des caractéristiques hydrogéologiques et chimiques du système hydrothermal à Chassole. Un nouvel essai à l'air-lift d'un mois est prévu avec cette fois trois pompes échantillonneuses placées sous le tube d'injection d'air et un rejet de l'eau suffisamment loin du puits de pompage (S₂) et des piézomètres (P₁ et S₁). Cela permettra d'obtenir des échantillons d'eau et de gaz non

transformés et des éléments de réponse sur la stabilisation à terme des caractéristiques chimiques du système.

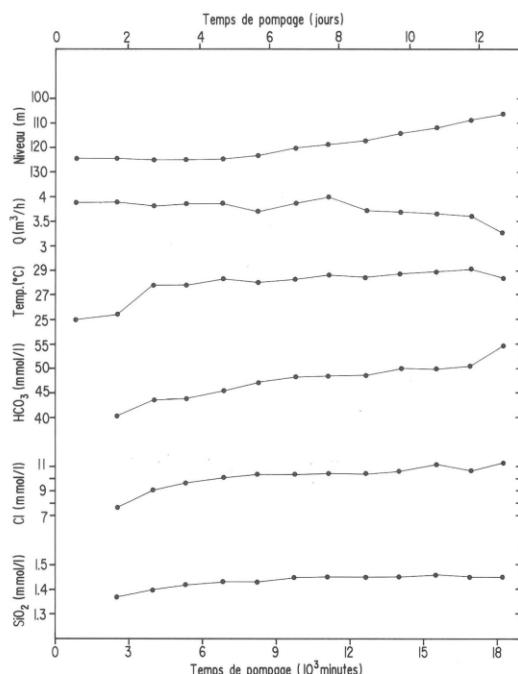


Fig. 9. — Suivi du pompage d'essai à l'air lift du sondage S₂ à Chassole.
Monitoring of the air lift pumping test in borehole S₂, Chassole.

Suivi de cinq sources minérales pendant un cycle hydrologique

En 1985, l'année au cours de laquelle les sondages S_1 et S_2 de Chassole ont été forés, cinq sources minérales ont été prélevées à 7 ou 9 reprises. Il s'agit des sources Le Bard (groupe nord), Vèze, Zagat et Sainte-Marguerite (groupe Intermédiaire) et le Moulin (groupe Sud). Le but de ces mesures et prélèvements était d'observer d'éventuelles variations saisonnières et d'échantillonner l'eau la plus représentative des circulations profondes. Un certain nombre de paramètres non conservatifs ont été mesurés sur le site, d'autres ont été analysés ultérieurement en laboratoire.

Le tableau 3 et la figure 10 résument les principales données de ce suivi. Les variations de température sont directement liées au débit de chacune des sources. Pour Le Bard et Zagat, les débits sont très faibles et les températures de l'eau à l'émergence suivent la courbe de température de l'air. Par contre, dans le cas des sources de Vèze et du Moulin dont les débits sont relativement élevés, la température d'émergence ne change pratiquement pas. Ceci n'est pas surprenant puisque l'on observe autour de chaque griffon majeur une série d'émergences ou plutôt de suintements, montrant que le débit total d'eau minérale arrivant à proximité de la surface est nettement supérieur à celui des griffons visibles. Le colmatage des conduits par des dépôts de travertins réduit certainement de beaucoup les volumes de fluide arrivant en surface. Un débit d'eau de 1 ± 0.5 l/mn est typique pour les sources du Cézallier alors que les débits de 6 ± 8 l/mn sont exceptionnels (sources de Vèze et du Moulin). Le pH ne varie pas de manière différente d'une source à l'autre, quels que soient sa température, son débit d'eau ou de gaz.

Sources	N°	Température (°C)	pH	Débit (l/mn)
Le Bard	CZ 06	13.9 ± 2.2	6.50 ± 0.11	0.3
Vèze	CZ 30	14.8 ± 0.1	6.30 ± 0.11	5.7
Zagat	CZ 19	11.3 ± 4.5	6.43 ± 0.09	0.5
Ste-Marguerite	CZ 18	9.5 ± 0.9	6.42 ± 0.08	1.6
Le Moulin	CZ 21	11.9 ± 0.1	6.31 ± 0.08	7.9

Tabl. 3 — Moyenne et écart-type pour quelques paramètres mesurés lors du suivi de cinq sources minérales du Cézallier.

En ce qui concerne l'évolution des espèces chimiques dissoutes en fonction du temps, les teneurs en Na et HCO_3 , qui représentent la quasi-totalité de la minéralisation, ont été reportées sur la figure 10. On constate que les sources les moins minéralisées (Vèze et Le Moulin) sont les plus stables en fonction du temps, mais aussi parmi les plus chaudes et celles dont le débit est le plus élevé. Il est donc probable pour ces deux sources que les mélanges éventuels avec des eaux d'infiltration se produisent à une profondeur relativement importante, ce qui annule les effets des variations saisonnières. Les trois autres sources subissent davantage de variations de leur chimisme : ces modifications sont irrégulières, avec parfois Na et HCO_3 en opposition de phase (fig. 10). C'est la source de Zagat, en raison de son type d'émergence, qui subit le plus de variations en liaison avec les saisons, c'est-à-dire que les concentrations des espèces chimiques sont

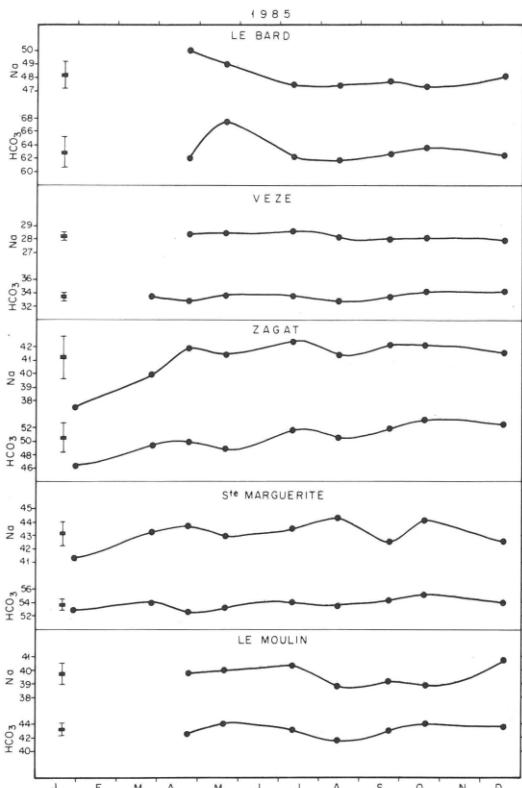


Fig. 10. — Suivi des teneurs en Na et HCO_3 (mmol/l) de cinq sources minérales du Cézallier pendant l'année 1985.
Monitoring of Na and HCO_3 contents (mmol/l) in five mineral springs of the Cézallier during the year 1985.

plus faibles lors de la fonte des neiges et des précipitations printanières. Dans d'autres cas, les modifications du chimisme ne semblent pas reliées de manière instantanée aux modifications hydrologiques de surface : le Bard en mai, le Moulin en août et Sainte-Marguerite en septembre. Dans l'ensemble, on constate que les conduits de remontée des eaux minérales vers les zones d'émergence sont relativement bien protégés contre les dilutions par des eaux superficielles. Dans d'autres cas, des minéralisations assez différentes d'une source à l'autre peuvent s'expliquer par des mélanges entre les eaux minérales ascendantes et les eaux diluées d'infiltration, lorsque leur réseau de fractures respectif se croisent. La profondeur à laquelle ces mélanges se produisent peut être de plusieurs centaines de mètres, puisque la venue d'eau minérale, captée par le sondage S_1 ne possédait que la moitié des espèces dissoutes présentes dans l'eau de la source Sainte-Marguerite située à 45 m de ce sondage (Vuataz et al., 1986).

Conclusions

La complexité des circulations souterraines du Cézallier et notamment de la zone de Chassole rend difficile la mise au

point d'un modèle hydrogéologique et géochimique ainsi que son utilisation quantitative. En raison de l'origine géographique multiple des précipitations, une incertitude demeure quant à l'altitude de recharge des eaux minérales des sources et des sondages. Néanmoins, on observe quelques différences selon les groupes de sources. Les eaux des sources et des sondages de la zone Chassole-Zagat indiquent une altitude d'origine élevée, c'est-à-dire sur les hauteurs du Cézallier, en direction du Luguet.

Si l'utilisation des géothermomètres chimiques à cations donne de façon relativement constante une température en profondeur de $200 + 10^\circ\text{C}$ pour les sources et les sondages, par contre, on n'obtient pas de valeurs supérieures à 150°C avec le géothermomètre à sulfates. Dans la plupart des cas il apparaît que les valeurs de ^{18}O (SO_4) sont modifiées par des mélanges avec les eaux superficielles, qui ont pour effet d'abaisser les températures calculées.

Ces mélanges entre les eaux minérales d'origine profonde et les eaux superficielles d'infiltration peuvent se produire à des niveaux très variables au cours de la remontée des fluides minéralisés. En effet, les suivis géochimiques au cours du temps d'un pompage d'essai de 12 jours du sondage S₂ et de cinq sources minérales pendant une année, ont mis en évidence certaines variations au cours du temps. Celles-ci étaient parfois dues à des mélanges ou des apports d'eaux diluées à relativement grande profondeur (sondages S₁ et S₂, source de Vèze) ou bien proches de la surface (sources de Zagat et du Bard). Un prochain pompage d'essai d'une durée d'un mois est prévu sur le sondage S₂: il permettra notamment d'obtenir des échantillons adéquats pour l'analyse du tritium, des gaz, et du rapport AsIII/AsV. Il sera donc possible d'estimer le temps nécessaire à une stabilisation des paramètres chimiques du fluide du sondage et d'obtenir de manière qualitative, voire quantitative, les proportions d'eau superficielle diluant le fluide profond.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier les personnes qui ont joint leurs efforts lors des nombreuses missions sur le terrain, participé aux analyses en laboratoire et aux discussions sur les données géochimiques : A. Criaud, de l'Institut Mixte de Recherches Géothermiques ; B. Michaely et B. Feuga du BRGM ; B. Marty de l'Université Pierre et Marie Curie, Paris ; B. Bourdon et M. Evrard de l'Université Paris VII ; C. Drogue, T. Collet et J. Chevalier de l'Université de Montpellier. J. Rabian et B. Gayet ont assuré respectivement la dactylographie et les dessins de cette étude. B. Blavoux, de l'Université d'Avignon est également remercié pour les commentaires pertinents qu'il a formulés sur le manuscrit.

Références bibliographiques

- BARBAUD J.Y. — Étude géochimique et isotopique de la chaîne des Puys. Thèse 3ème cycle en Géologie Appliquée, Université d'Avignon.
- BERTHIER F., DEMANGE J., FOUILLAG C., IUNDT F. (1982). — Reconnaissance géothermique haute énergie dans la région de Saint-Flour (Massif central). BRGM, Rapport 82 SGN 723 GTH,
- BLAVOUX B. (1978). — Étude du cycle de l'eau au moyen de l'oxygène -18 et du tritium. Thèse de doctorat d'état, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 333 p.
- COLLET T. (1986). — Pompage à l'air-lift effectué du 19/11 au 2/12/1985. Compte rendu de l'essai et début d'interprétation. Programme Géologie Profonde de la France, GPF 3. Géothermalisme actuel. Documents BRGM n° 105, pp. 355-379.
- CRAIG H. (1961). — Isotopic variations in meteoric waters, *Science*, 133, pp. 1702-1703.
- CRIAUD A. (1983) — Phénomènes d'oxydo-réduction et métaux en traces dans les eaux minérales carbo-gazeuses du Massif central. Thèse 3^e cycle, Univ. Paris VII, 181 p.
- FEUGA B. ET AL. (1986). — Le système hydrominéral du Cézallier (Massif Central français). Reconnaissance par sondage de moyenne profondeur (Programme Géologie Profonde de la France, sondages S₁ et S₂ de Chassole, juillet-décembre 1985). *C.R. Acad. Sci. Fr.*, 303, II, 16, pp. 1497-1502.
- FONTES J.Ch. (1980). — Environmental isotopes in groundwater hydrology, in : *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, vol 1A, *The Terrestrial Environment*, edited by P. Fritz and J.Ch. Fontes, pp. 75-140, Elsevier, Amsterdam.
- FOUILLAG C. (1984). — Étude géochimique des sources minérales de l'Ardèche. Implications géothermiques. Rapport pour la Commission des Communautés Européennes, contrat n° EG-A2-010F, 67 p., non publié.
- FOUILLAG C. (1985). — Synthèse des données géochimiques disponibles. Programme Géologie Profonde de la France, GPF2. Géothermalisme actuel. Documents BRGM n° 95-10, pp. 93-128.
- FOUILLAG C., FOUILLAG A.M. (1984). — Géothermométrie ^{18}O ($\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$) appliquée aux sources minérales du Cézallier. Programme Géologie Profonde de la France, GPF1. Géothermalisme actuel. Documents BRGM n° 81-10, pp. 47-56.
- FOUILLAG A.M., FOUILLAG C. (1987). — Les isotopes de l'oxygène des sulfates dissous en milieu géothermal. Application à la prospection géothermique. Rapport BRGM 87 DT 017 ANA.
- FRITZ P., FRAPE S.K. (1982). — Comments on the ^{18}O , ^2H and chemical composition of saline groundwaters on the Canadian Shield, in : *Isotope Studies of Hydrologic Processes*, edited by E.C. Perry, pp. 57-63, Northern Illinois University Press, De Kalb.
- GAT J. (1980). — The isotopes of hydrogen and oxygen in precipitation, in : *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*, vol. 1A, *The Terrestrial Environment*, edited by P. Fritz and J. Ch. Fontes, pp. 21-47, Elsevier, Amsterdam.
- JEAMBRUN M. (1984). — Linéaments et phréatomagmatisme dans la région d'Ardes-sur-Couze (Puy-de-Dôme). Programme Géologie Profonde de la France, GPF1, Géothermalisme actuel. Documents BRGM n° 81-10, pp. 175-177.
- LLOYD R.-M. (1968). — Oxygen isotope behavior in the sulfate-water system. *J. Geophys. Res.*, 73 pp. 6099-6110.
- MICHARD G. (1984). — Etude des éléments solubles dans les sources minérales du Cézallier. Programme Géologie Profonde de la France, GPF1. Géothermalisme actuel. Documents BRGM n° 81-10, pp. 57-68.
- MICHARD G., FOUILLAG C., VUATAZ F.D., CRIAUD A. (1987). — Étude chimique et modèle d'évolution des eaux minérales du Cézallier (Massif central, France). Ce volume.
- MIZUTANI Y., RAFTER T.A. (1969). — Oxygen isotopic composition of sulphates-3. Oxygen isotopic fractionation in the bisulphate ion-water system. *N.Z.J. Sci.*, 12, pp. 54-59.

- MOSER H., STICHLER W. (1970). — Deuterium measurements on snow samples from the Alps, in *Isotope Hydrology*, pp. 43-57, International Atomic Energy Agency, Vienna.
- THONAT A. (1984). — Synthèse sur le volcanisme du Cézallier (Massif Central Français). Programme Géologie Profonde de la France, GPF1. Géothermalisme actuel. Documents BRGM n° 81-10, pp. 169-174.
- VUATAZ F.D. (1982). — Hydrogéologie, géochimie et géothermie des eaux thermales de Suisse et des régions alpines limitrophes. *Mat. Géol. Suisse, Sér. Hydrol.*, 29, Kümmerly et Frey, Berne, 174 p.
- VUATAZ F.D. (1987). — Diagraphie et suivi géochimiques des eaux souterraines : exemple de sondages dans le socle cristallin. *Géothermie-Actualités*, 4, n° 2.
- VUATAZ F.D., GOFF F. (1986). — Isotope geochemistry of thermal and nonthermal waters in the Valles Caldera, Jemez Mountains, Northern New Mexico. *J. Geophys. Res.*, 91, B2 pp. 1835-1853.
- VUATAZ F.D., BRACH M., CRIAUD A., FOUILLAG C., MARTY B. (1986). — Suivi géochimique des sondages S₁ et S₂ de Chassole. Programme Géologie Profonde de la France, GPF3. Géothermalisme actuel. Documents BRGM n° 105 pp. 381-401.
- ZUPPI G.M., FONTES J.Ch., LETOLLE R. (1974). — Isotopes du milieu et circulations d'eaux sulfureuses dans le Latium, in : *Isotope Techniques in Groundwater Hydrology*, pp. 341-361. International Atomic Energy Agency, Vienna.