

Étude chimique et modèle d'évolution des eaux minérales du Cézallier

G. Michard*, C. Fouillac**, F.-D. Vuataz**, A. Criaud**

Mots-clés : Source, Hydrochimie, Mixage, Géothermométrie, Modèle, Système géothermique
Puy-de-Dôme, Cantal, Haute-Loire (Cézallier)

Résumé

Les problèmes hydrogéologiques et géologiques posés par les sources minérales carbogazeuses du Cézallier (Massif central) sont relatifs aux liaisons entre les flux du CO₂ et les circulations hydrothermales en domaine de socle cristallin. L'étude chimique de ces sources minérales fournit des renseignements importants sur le système profond. Un classement des émergences en quatre groupes basé sur les rapports entre éléments dissous met en évidence une répartition géographique précise, ainsi que des mélanges entre les eaux minérales et les eaux superficielles.

Une évaluation des températures maximales les plus vraisemblables atteintes par les circulations profondes donne environ 200° C. Cette évaluation fournie par les géothermomètres Na-K, Na-Li, Na-K-Ca n'est pas confirmée par le géothermomètre à silice, qui donne une température plus faible autour de 135° C. Il est cependant aisé de montrer que les conditions d'application de ce géothermomètre ne sont pas réunies sur les sources naturelles du Cézallier. Le géothermomètre à oxygène - 18 des sulfates, donne des températures sensiblement comparables à celles obtenues avec la silice. En effet, les faibles concentrations en sulfate des eaux minérales rendent le géothermomètre très sensible aux phénomènes de mélange.

Les échantillons prélevés dans les sondages S₁ et S₂ ont permis de démontrer que les rapports entre éléments dissous sont conservés dans tout le système hydrothermal de Chassole. Par contre, les teneurs absolues, SiO₂ en particulier, augmentent très peu avec l'approfondissement et aucune évaluation nouvelle de température n'a pu être apportée par les échantillons des sondages. L'explication proposée est que ces sondages sont implantés sur une zone de fuite latérale du système hydrothermal principal.

Une modélisation géochimique des modifications secondaires intervenues sur le fluide à partir d'un système initial supposé à 195° C, permet de retrouver la composition chimique des sources et des sondages avec un très petit nombre d'événements physiques plausibles : refroidissement, apport secondaire en Ca et Mg et dégazage. A l'issue de cette étude, l'hypothèse d'un système hydrothermal actuel à 200° C n'a pu être strictement étayée par une convergence absolue des interprétations géothermométriques. Il demeure néanmoins l'hypothèse la plus simple et la plus plausible pour rendre compte des compositions chimiques observées.

Abstract

Geochemical survey and evolution modelling of the mineral waters from the Cezallier.

The hydrogeologic and geologic problems raised by the CO₂-rich mineral springs from the Cézallier (Massif central) are linked to the CO₂ flux and the hydrothermal circulation in a crystalline basement environment. The chemical study of these mineral springs provide important information on the deep system. These Na-HCO₃ waters have closely related chemical characteristics, but they are classified into four groups of different location, according to the ratios between dissolved species. Mixing patterns are displayed between deep mineral fluids and superficial dilute waters.

Maximum fluid temperatures at depth have been evaluated around 200° C. This estimation, which is calculated by the cations geothermometers (Na-K, Na-Li, Na-K-Ca), is not confirmed by the silica geothermometer (quartz), giving a lower temperature around 135° C. However, due to a strong cooling and very low discharge rates, the application conditions of this geothermometer are not met by the natural springs of the Cézallier. The sulfate isotopic geothermometer gives temperatures similar to those obtained with silica. The low sulfate content of the mineral fluids is responsible for the high sensitivity of the sulfate geothermometer toward mixing phenomena, resulting in a rather low calculated temperature (100-120° C).

Water sampling in the boreholes S₁ and S₂ allowed to demonstrate that the ratios between dissolved species are conserved throughout the hydrothermal system of Chassole. On the other hand, the absolute contents, particularly SiO₂, increase very slowly with depth, and no new evaluation of the deep temperatures has been possible with the boreholes samples. The reason proposed is that the drilling site is located on an lateral outflow of the main hydrothermal system.

Starting from an initial system supposedly at 195° C, geochemical modeling of the secondary modifications on the fluid allows to retrieve the chemical composition of the springs and boreholes. Only a small number of physical events are plausible : cooling, Ca and Mg secondary acquisition and degassing. Finally, the hypothesis of an existing hydrothermal system at 200° C could not be strictly confirmed by the total convergence of the geothermometric interpretations. Considering however the observed chemical composition of the deep fluids, this hypothesis still remains the most simple and probable one.

(*) Laboratoire de Géochimie des Eaux - Université Paris VII

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

1. — Introduction

Les eaux thermales riches en CO_2 sont extrêmement répandues en zone de socle cristallin. Elles sont rencontrées très fréquemment dans le Massif central français où la géochimie des sources a été étudiée dans le détail (Fouillac, 1983; Michard *et al.*, 1981). La principale caractéristique de ces fluides, autre que les pressions de CO_2 importantes, est d'avoir une composition chimique où Na^+ et HCO_3^- constituent les ions dominants. Ces systèmes riches en CO_2 posent deux questions principales : quelle est l'origine du CO_2 ? Ces sources sont-elles associées à des aquifères de bonne productivité et portés à des températures élevées comme semblent l'indiquer les géothermomètres chimiques ? En fait, la deuxième question revient à s'interroger sur le potentiel géothermique de ces systèmes riches en CO_2 .

Pour les zones géothermiques en contexte volcanique, les travaux de Mahon *et al.* (1980) et de Henley and Ellis (1983) ont montré sans ambiguïté que les zones à CO_2 correspondent aux parties sommitales ou latérales des systèmes géothermiques classiques dont la chimie est dominée par Na^+ et Cl^- . Néanmoins, dans ce contexte, des fluides de type Na^+ - HCO_3^- sont rencontrés dans des zones de 150 à 200°C. Ces systèmes à Na^+ - HCO_3^- sont produits par la migration préférentielle du CO_2 par rapport au chlorure à travers des zones de perméabilité réduite, constituées par des dépôts de silice et d'alumino-silicates.

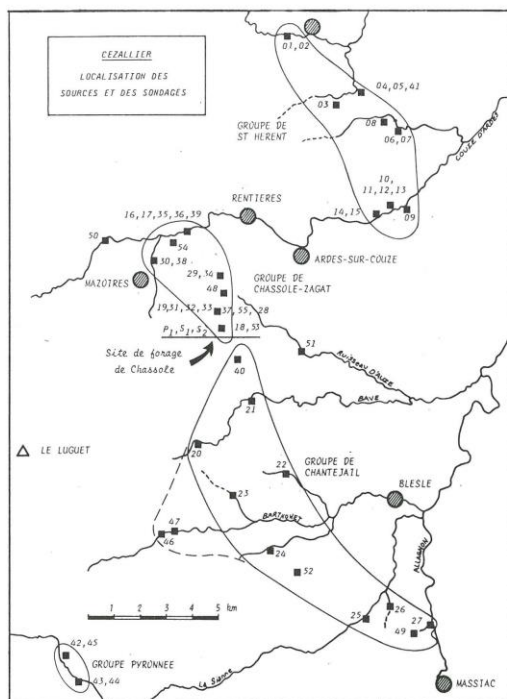


Fig. 1. — Carte de localisation de l'ensemble des sources minérales et des sondages du Cézallier. Location map of the mineral springs and boreholes in the Cézallier area.

Dans les environnements où l'influence du volcanisme est beaucoup moins évidente, l'existence de fluides à Na^+ - HCO_3^- est également attestée, comme par exemple à Taïwan, (Cherng, 1979; Cherng *et al.*, 1986), aux États-Unis, dans le Basin and Range (Mariner *et al.*, 1983) et dans la région de Clear Lake en Californie (Goff and Donnelly, 1978). Dans le cas des Slate Terranes à Taïwan, les aquifères se développent dans des terrains métamorphiques (gneiss). Dans le cas de Clear Lake, en Californie, et de Desert Peak, Utah, province du Basin and Range, la géologie est constituée par des granites. Il est à noter qu'à Taïwan et à Desert Peak, des forages présentant des productivités « commerciales » ont atteint des températures de 220°C, que les fluides du réservoir sont effectivement du type Na^+ - HCO_3^- et que les géothermomètres chimiques sont en accord avec les températures mesurées. Dans la zone de Clear Lake en Californie, les sources sont très nombreuses mais les forages d'exploration, s'ils ont rencontré des températures très élevées, n'ont à ce jour pas obtenu des productivités significatives.

Il apparaît donc que les systèmes hydrothermaux riches en CO_2 posent encore des questions importantes à la communauté des sciences de la terre et que les réponses ne seront pas sans conséquence sur l'évaluation du potentiel géothermique du Massif central, où tous les fluides appartiennent à cette catégorie.

La zone du Cézallier paraissait donc extrêmement favorable à l'implantation de sondages scientifiques compte tenu du très grand nombre de sources minérales et de la discrétion des appareils volcaniques récents dans la zone étudiée (Jeambrun, 1984; Thonat, 1984). Dans cette région émergent un grand nombre de sources inexploitées, à faible débit et faible température, sur un territoire qui s'étend sur 25 km du nord au sud et sur 13 km d'est en ouest (fig. 1). Les sources ont des caractéristiques chimiques suffisamment voisines pour justifier une étude détaillée. En particulier, il a paru intéressant d'étudier les possibilités d'application des géothermomètres à des émergences de faible débit et totalement refroidies. D'autant plus que des résultats préliminaires (Berthier *et al.*, 1982) suggéraient l'existence de températures élevées (environ 200°C) avec les géothermomètres à cations (Na/K , $\text{Na}-\text{K}-\text{Ca}$, Na/Li).

2. — Résultats et discussion

2.1 — Résultats

Le tableau 1 regroupe quelques résultats obtenus sur les sources les plus caractéristiques de chaque groupe. Les données isotopiques font l'objet d'un autre article (Vuataz *et al.*, 1987, ce volume) dans lequel sont aussi discutées les variations de composition au cours d'un cycle hydrologique.

2.2 — Mise en évidence des mélanges

Les concentrations des différentes espèces dissoutes varient fortement d'une source à l'autre. Cependant les rapports entre les éléments montrent une bonne homogénéité. Ceci suggère que les sources du Cézallier dérivent d'un ou plusieurs réservoirs profonds plus ou moins mélangés avec de l'eau de surface.

Pour étudier l'hypothèse d'un mélange binaire, on examine les corrélations entre éléments et plus précisément entre éléments peu « réactifs » c'est-à-dire des éléments pour lesquels les échanges entre la roche et la solution aqueuse refroidie sont faibles ou nuls. Parmi ces éléments figurent le chlorure et les autres halogénures lourds (Br, I), le bore, le sodium, le lithium et les isotopes D et ¹⁸O. Le potassium et ses homologues (Rb, Cs) sont généralement un peu plus réactifs, les alcalino-terreux (Ca, Mg) et les sulfates le sont encore davantage. Il faut en premier lieu choisir un élément non réactif comme indicateur de mélange. Beaucoup d'auteurs, en particulier Fournier et Truesdell (1974) et Truesdell (1976), utilisent le chlorure, très peu réactif et souvent élément majeur dans les eaux étudiées. Ici le chlorure est un élément relativement secondaire qui ne constitue que 25 à 30 % de la somme des anions. On peut donc préférer utiliser le sodium, élément certes un peu plus réactif mais ion majeur des eaux du Cézallier. Suivant les corrélations présentées, l'un ou l'autre a été utilisé. Afin de permettre une comparaison entre les eaux du Cézallier et d'autres eaux géothermales, les corrélations chlorure-bromure et chlorure-bore ont également été employées.

Les relations entre les différentes espèces et le sodium ou le chlorure, montrent l'existence de quatre groupes correspondant à une localisation géographique distincte.

— Le groupe de Saint Hérent au nord comprend un ensemble de sources caractérisées par une valeur élevée en chlorure (fig. 2), une valeur élevée des rapports B/Cl (fig. 3), K/Na (fig. 4) et Rb/Na (fig. 5) et une valeur plus faible de Li/Na (fig. 6). Les valeurs de δD sont également plus élevées que celles des autres groupes (Berthier et al., 1982).

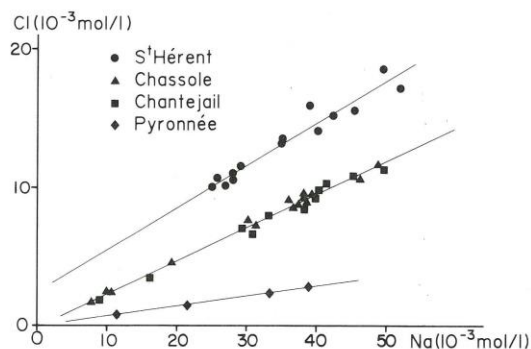


Fig. 2. — Relations entre les teneurs en chlorure et en sodium dans les eaux minérales du Cézallier.
Plot of chloride versus sodium contents for the mineral waters of the Cézallier.

— Le groupe de Chantejail au sud, rassemble des eaux moins riches en chlorure, en bore, en potassium et rubidium. Ces eaux sont relativement plus riches en Li et plus pauvres en deutérium.

— Le groupe de Chassole-Zagat, appelé également groupe Intermédiaire, au centre de la zone d'étude, a pour beaucoup d'éléments des caractéristiques voisines de celles du groupe précédent. Les eaux de ce groupe sont toutefois légèrement plus riches en potassium et rubidium, mais pauvres en bore.

Source	St Hérent	Chassole Ste Marguerite	Chantejail	Pyronnée
N° Date	CZ-05 septembre 1983	CZ-18 août 1984	CZ-26 août 1984	CZ-43 mars 1985
Température (°C)	-	10.2	10.5	8.7
pH	6.38	6.38	6.50	6.61
Li	0.78	0.86	0.91	0.33
Na	49.4	44.2	47.7	39.9
K	6.09	3.17	2.78	1.00
Mg	6.17	3.29	2.50	1.60
Ca	6.41	5.49	5.71	1.92
Sr	0.046	0.028	0.031	0.014
Rb	0.012	0.0074	0.0066	-
Fe	0.112	0.084	0.111	0.086
HCO ₃	62.7	53.8	50.7	43.2
Cl	18.6	10.8	11.6	3.07
SO ₄	0.35	0.50	2.39	0.67
Br	0.029	0.016	0.015	-
B	0.76	0.21	0.32	0.25
SiO ₂	1.49	1.20	0.90	1.30

Tabl. 1. — Composition chimique (10⁻³ mol/l) de quatre sources caractéristiques de chaque groupe.
Chemical composition (10⁻³ mol/l) of four springs characteristic from each group.

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

Dans chacun de ces groupes, on observe de bonnes corrélations entre éléments « peu réactifs » ce qui justifie l'hypothèse d'un mélange entre un pôle minéralisé et des eaux superficielles. Le bore, entre autres, permet d'affirmer l'existence de quatre pôles minéralisés différents pour l'ensemble

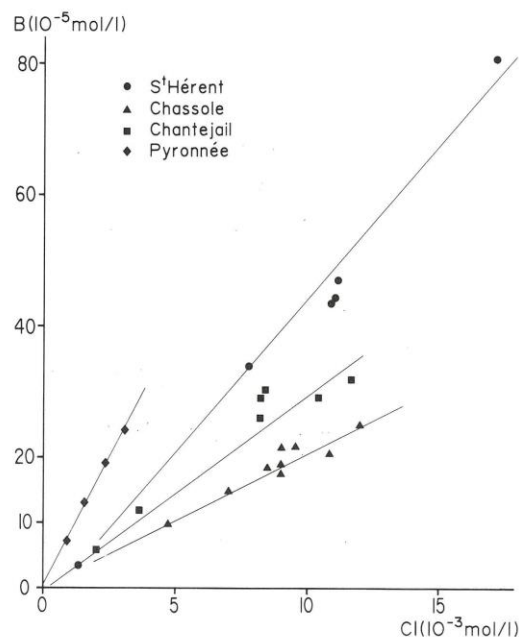


Fig. 3. — Relations entre les teneurs en bore et en chlorure dans les eaux minérales du Cézallier.
Plot of boron versus chloride contents for the mineral waters of the Cézallier.

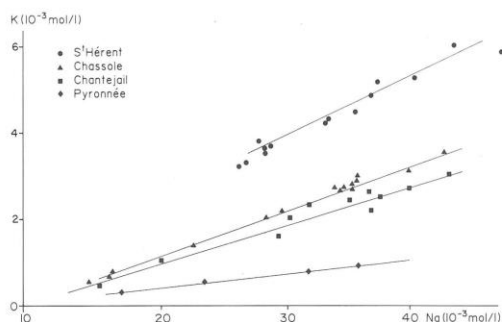


Fig. 4. — Relations entre les teneurs en potassium et en sodium dans les eaux minérales du Cézallier.
Plot of potassium versus sodium contents for the mineral waters of the Cézallier.

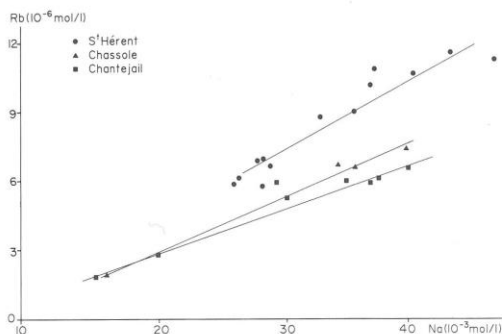


Fig. 5. — Relations entre les teneurs en rubidium et en sodium dans les eaux minérales du Cézallier.
Plot of rubidium versus sodium contents for the mineral waters of the Cézallier.

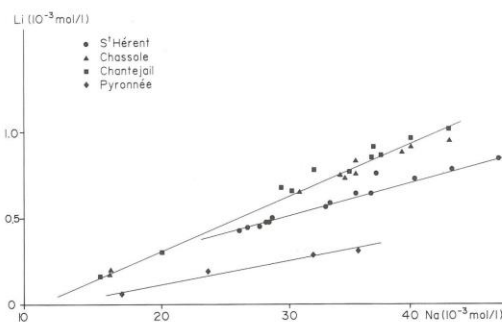


Fig. 6. — Relations entre les teneurs en lithium et en sodium dans les eaux minérales du Cézallier.
Plot of lithium versus sodium contents for the mineral waters of the Cézallier.

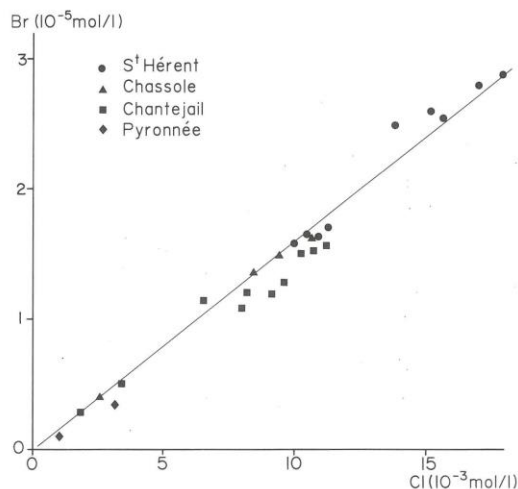


Fig. 7. — Relation entre les teneurs en bromure et en chlorure dans les eaux minérales du Cézallier.
Plot of bromide versus chloride contents for the mineral waters of the Cézallier.

des zones du Cézallier (fig. 3). La corrélation unique Br/Cl (fig. 7) correspond à une origine commune de ces 2 éléments.

Les éléments majeurs Ca^{2+} , Mg^{2+} et SO_4^{2-} sont généralement plus réactifs que les précédents. Ils peuvent en particulier être mis en solution en quantité notable même à température ordinaire. Il est important de préciser leur comportement car ces trois éléments sont impliqués dans les estimations de température avec le thermomètre Na-K-Ca (Fournier et Truesdell, 1973), corrigé par le magnésium (Fournier et Potter, 1979) et le géothermomètre utilisant l'oxygène 18 des sulfates (Llyod, 1968; Mizutani et Rafer, 1969).

Les relations $\text{Ca} = f(\text{Na})$ et $\text{Mg} = f(\text{Na})$ (fig. 8) donnent des corrélations de qualité très médiocre qui en outre ne passent pas par les points représentatifs des eaux de surface

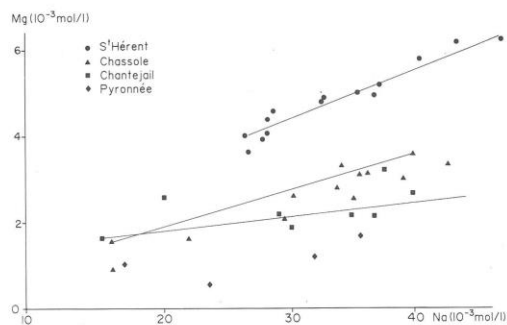


Fig. 8. — Relations entre les teneurs en magnésium et en sodium dans les eaux minérales du Cézallier.
Plot of magnesium versus sodium contents for the mineral waters of the Cézallier.

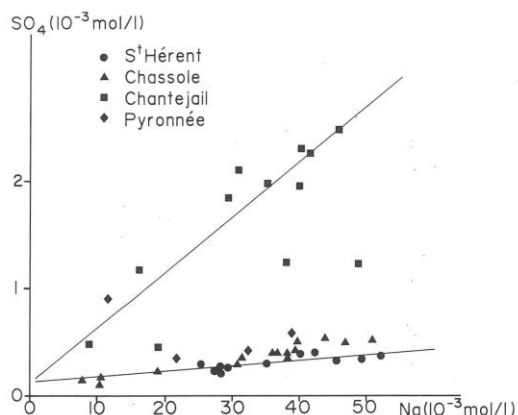


Fig. 9. — Relations entre les teneurs en sulfate et en sodium dans les eaux minérales du Cézellier.
Plot of sulfate versus sodium contents for the mineral waters of the Cézellier.

locales. Ceci met en évidence l'addition secondaire de ces éléments à la solution hydrothermale et une partie au moins de cette addition est certainement postérieure au mélange. En effet, le refroidissement des eaux profondes augmente la solubilité des carbonates. De plus, les phénomènes de refroidissements et de mélange induisent une augmentation du CO_2 dissous, ce qui a pour résultat d'accroître le potentiel de dissolution des minéraux encaissants (préférentiellement les aluminosilicates de calcium et de magnésium).

Le comportement du sulfate est encore plus difficile à préciser (fig. 9) : les groupes de St-Hérent et de Chassole sont assez pauvres en sulfate ($0,15 \text{ mM} < \text{SO}_4^{2-} < 0,6 \text{ mM}$). Les corrélations avec Cl^- ou Na^+ sont de qualité moyenne et ne passent pas l'origine.

Le groupe de Chantejail est beaucoup plus riche ($1,2 \text{ mM} < \text{SO}_4^{2-} < 2,6 \text{ mM}$), si l'on excepte Ouche extrêmement mélangée. De plus, la corrélation $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ est à peine significative et on peut donc se demander si les teneurs élevées des eaux du groupe de Chantejail en SO_4^{2-} répercutent une caractéristique du réservoir profond qui les alimente, ou bien une addition secondaire de sulfate particulièrement importante pour ce groupe. On peut avancer un certain nombre d'arguments en faveur de la deuxième hypothèse, c'est-à-dire celle de l'addition secondaire :

— La région de Chantejail-Blesle est riche en indices d'antimoine (Sb_2S_3 + sulfures d'arsenic) qui par oxydation peuvent produire des sulfates. La rivière d'Ouche qui traverse la mine d'antimoine du même nom contient $1,4 \text{ mM}$ de sulfate alors que les autres ruisseaux ont des teneurs inférieures à $0,05 \text{ mM}$ (Beucaire et al., 1987).

— La mauvaise qualité des corrélations $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ et les variations de la teneur en sulfate constatées lors de prélèvements répétés dans le temps des sources.

— Les éléments majeurs n'apportent pas d'argument décisif à la mise en évidence d'une oxydation de sulfure. En effet, le pouvoir tampon important de ces eaux (HCO_3^- très élevé) rendrait très faibles les acidifications entraînées par ce phénomène. Ainsi les ajouts de Ca^+ et Mg^{++} par dissolution

des roches consécutive à l'acidification, seraient de toute façon assez limités. Bien que de faible ampleur, ce mécanisme devrait donner des teneurs en Ca, Mg et K plus élevées dans le groupe de Chantejail que dans les autres alors que c'est précisément le contraire que nous obtenons. Les raisonnements sur Ca, Mg et K ne plaident donc pas pour l'hypothèse de l'addition secondaire de sulfates.

En outre, ce phénomène devrait entraîner de moins bonnes corrélations entre Ca, Mg, K d'une part et Na d'autre part. Ces corrélations ne sont pas de moins bonne qualité dans le groupe de Chantejail que dans les autres. En conséquence, le comportement des sulfates apparaît pour ce groupe, plus complexe qu'un mélange bipolaire modifié par des ajouts secondaires.

2.3 — Géothermométrie

Le comportement des différentes espèces chimiques montre clairement que les géothermomètres chimiques et isotopiques ne peuvent pas être appliqués sans discussion aux eaux minérales du Cézellier.

Géothermomètre à silice

Ce géothermomètre est excellent pour les sources à fort débit qui n'ont pas été mélangées avec des eaux superficielles (Fournier and Truesdell, 1970). À l'opposé, dans le cas du Cézellier, la plupart des sources ont un très faible débit et produisent des fluides plus ou moins mélangés avec des eaux superficielles. C'est donc un cas très défavorable pour l'application de ce géothermomètre. En outre, du fait de leur faible température d'émergence (liée au faible débit), certaines des eaux des groupes de Chassole et Saint-Hérent sont à saturation avec la silice amorphe à leur température d'émergence (fig. 10). On peut admettre que ces saturations correspondent à des réprécipitations de silice amorphe au voisinage de l'émergence. Dans ces conditions, on peut faire une estimation des températures minimales atteintes par les eaux en supposant l'équilibre avec le quartz ce qui est légitime en terrain granitique.

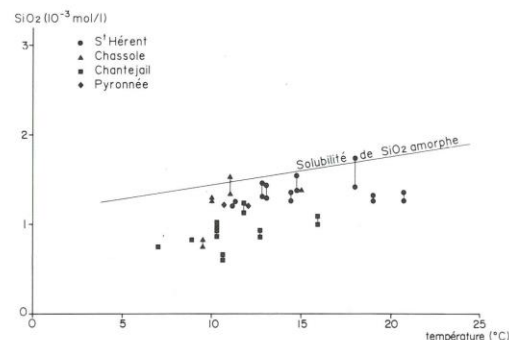


Fig. 10. — Relation entre les teneurs en silice et la température d'émergence des eaux minérales du Cézellier. De nombreuses sources sont proches ou atteignent la courbe de solubilité de la silice amorphe.

Plot of silica content versus emergence temperature for the mineral waters of the Cézellier. Numerous springs are close from or reach the curve of the amorphous silica solubility.

On trouve ainsi une température de 140° C à la source du Bard (CZ-06, groupe de Saint-Hérent), 134° C à celle des Gravières (CZ-16, groupe de Chassole) et 112° C pour la source de Chantejail (CZ-26). Pour le groupe de Saint-Hérent, l'estimation de température obtenue avec la source du Bard est certainement minimale. En effet, les sources d'Augnat (CZ-10) et de Chabetout (CZ-14), moins minéralisées que le Bard ont une température plus élevée et une teneur en silice dissoute similaire. En appliquant une simple correction de mélange entre Augnat et le Bard, basée sur les teneurs respectives en chlorure, on peut estimer une teneur en silice de $2.5 \cdot 10^{-3}$ mole/l pour le pôle minéralisé, ce qui correspond à une température de 160° C. En résumé, le géothermomètre à silice ne peut donner de résultats précis dans les eaux du Cézallier, mais une anomalie positive en silice dissoute, compatible avec une température minimale de l'ordre de 90-140° C peut être détectée avant même de recalculer la teneur en silice avant mélange (tabl. 2).

Géothermomètres à cations

Le thermomètre Na/K introduit par Ellis (1970) et White (1965) conduit en utilisant la formule de Michard (1979), à des températures de 130° C pour le groupe de Pyronnée, 190° C pour le groupe de Chantejail, 220° C pour le groupe Chassole et 290° C pour le groupe Saint Hérent. Il a souvent été remarqué dans le Massif central (Michard et al., 1976) que les eaux carbogazeuses étaient susceptibles d'acquies secondairement un excès de potassium. Par conséquent, les températures calculées précédemment risquent d'être surestimées.

La correction par le calcium (Fournier and Truesdell, 1973) ne modifie pas beaucoup les valeurs : 150° C pour le groupe Pyronnée, 190° C pour le groupe Chantejail, 200° C pour le groupe de Chassole et 235° C pour le groupe de Saint-Hérent.

Le thermomètre Na/Li (Fouillac and Michard, 1981) conduit à des valeurs similaires de 210° C pour les groupes de Chantejail et Chassole, à une valeur sensiblement plus basse vers 195° C pour le groupe de Saint-Hérent et seulement 120° C pour le groupe Pyronnée.

Si l'on compare ces trois géothermomètres à cations (tabl. 2), on trouve donc une bonne concordance, pour le groupe de Pyronnée (~ 130° C), pour le groupe de Chantejail (~ 200° C) et pour le groupe de Chassole (~ 210° C). Pour ce dernier groupe, la valeur un peu plus élevée du géothermomètre Na/K pourrait correspondre à un léger apport secondaire de potassium.

Groupe	Na/K	Na-K-Ca	Na/Li	SiO ₂ Quartz	¹⁸ O(SO ₄)
Pyronnée	120-135	150-155	95-145	115-125	85-100
Chantejail	185-210	160-205	200-225	90-120	120-150
Chassole	215-225	200-205	200-215	100-135	90-130
St Hérent	275-310	230-240	185-205	120-140	90-110

Tabl. 2. — Estimations des températures en profondeur au moyen des principaux géothermomètres.
Estimation of the temperatures at depth with the main geothermometers.

Dans le cas de Saint-Hérent, la très haute valeur trouvée avec le Na/K correspondrait à une addition secondaire de potassium beaucoup plus importante qui perturberait également l'application du géothermomètre Na-K-Ca. La différence entre les températures Na/Li pour les trois groupes (environ 25° C) est de l'ordre de la précision absolue de ce géothermomètre.

La correction par le Mg du géothermomètre Na-K-Ca (Fournier and Potter, 1979) conduirait à des valeurs de l'ordre de 30 à 70°. La possibilité d'appliquer cette correction pour les eaux riches en CO₂ n'a pas été démontrée.

Géothermomètre ¹⁸O (SO₄)

Une synthèse sur l'emploi du géothermomètre à sulfate a été effectuée pour différents environnements géologiques et géothermiques (Fouillac and Fouillac, 1987). Le cas complexe du Cézallier a été repris en détail dans Vuataz et al., (ce volume). Si l'on considère la source la plus minéralisée de chaque groupe, on obtient 107° C pour St 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 avec 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.

3. — Comparaison de la source Sainte-Marguerite et des sondages S1 et S2

Les fluides du sondage S1 ont été prélevés au cours de la foration et lors d'un pompage d'essai. Le sondage étant par la suite obstrué à 220 m, aucun prélèvement de fond n'a pu être réalisé. Les premiers fluides obtenus étaient très dilués, mais progressivement, la composition de l'eau issue du sondage a atteint des valeurs proches de celle de la source Sainte-Marguerite (CZ-18, chantier de Chassole) diluée d'un facteur 2 environ.

Des prélèvements de fond ont pu par contre être obtenus sur le sondage S₂ et les teneurs en différents éléments sont très voisines et généralement un peu supérieures à celles observées dans la source de Sainte-Marguerite.

En prenant la concentration maximum en sodium de la source Sainte-Marguerite comme élément de comparaison, on peut calculer le degré de dilution de l'échantillon le plus minéralisé du sondage S₁ et en déduire la composition « avant dilution ». Le tableau 3 montre alors très clairement la très grande analogie entre l'eau des deux sondages et celle de la source Sainte-Marguerite. L'eau des sondages contient un peu plus de Ca et Mg, ce qui peut être relié au dépôt de calcite plus ou moins magnésienne, qui se produit à l'émergence de la source naturelle lors du dégazage. Les teneurs en fer sont très variables et ces changements peuvent être dus soit à la corrosion des tubages pour les échantillons prélevés dans

le sondage S₂, soit à la précipitation du fer par oxydation dans les mélanges entre eau profonde et eau superficielle pour les échantillons du sondage S₁.

Il n'y a par contre pas d'explication pour la teneur significativement plus faible en bore de la source Sainte-Marguerite par rapport aux sondages.

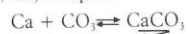
Les calculs des géothermomètres à cations, réalisés sur les échantillons des sondages donnent les mêmes résultats que ceux des sources, ce qui montre la grande stabilité des rapports entre alcalins dans les circuits à faible débit alimentant les sources. Néanmoins, la similitude des compositions chimiques n'implique pas automatiquement qu'il s'agisse des mêmes conduits de remontée, comme le montre l'absence d'effet sur le débit de la source Sainte-Marguerite des pompes d'essai dans les sondages S₁ et S₂.

Les sulfates présentent de petites variations entre la source Sainte-Marguerite et les échantillons des sondages. Dans ces derniers, au fur et à mesure de l'approfondissement, les rapports SO₄/Cl diminuent tout en demeurant supérieurs à ceux de la source Sainte-Marguerite. Ceci suggère un apport secondaire de sulfate dans les parties superficielles (Vuataz *et al.*, 1987, ce volume). Cette évolution s'arrête dans le sondage S₂ à partir de la cote -950 m, ce qui implique que les venues principales de fluide profond se situent vers ce niveau. Les zones les plus profondes de S₂ correspondraient alors à des fluides légèrement modifiés par rapport à la venue principale.

4. - Un modèle de formation des eaux thermominérales de Chassolle

Les éléments majeurs dissous dans une eau géothermale peuvent se classer en deux catégories :

— Les éléments à solubilité limitée qui interviennent au moins dans une réaction entre l'eau et les minéraux néoformés. Par exemple, Ca, tel que :



— Les éléments parfaitement solubles (Cl et parfois SO₄) qui s'accumulent dans l'eau sans pouvoir être limités par la précipitation d'un minéral.

Si Cs est le nombre des éléments solubles, et Cf le nombre d'éléments à solubilité limitée, la règle des phases sous sa forme classique imposera une relation entre la variance V du système, le nombre de phases présentes dans le système Φ et le nombre de minéraux à l'équilibre Cp. Les relations d'équilibre entre éléments dissous et les minéraux néoformés se traduisent par des relations de type loi d'action de masse qui dépendent de la température. On peut alors montrer (Michard et Fouillac 1980 ; Michard *et al.*, 1981) que la variance du système est nulle c'est-à-dire que sa composition chimique est fixée, pour une température et une concentration en anion soluble données.

Dans le cas d'eaux très riches en CO₂, on peut montrer (Michard *et al.*, 1981) qu'outre les minéraux néoformés, le CO₂ en excès doit être considéré comme une des phases du système : cette phase est alors caractérisée par sa pression partielle. Il a été démontré par ces auteurs que la teneur en H₂CO₃ + CO₂ du fluide hydrothermal n'est que peu modifiée par les rééquilibrations au cours du refroidissement. Le seul processus perturbateur est le dégazage en subsurface. A Chassolle, les mesures de pH dans le sondage S₂ (Bidaux et Droge, 1986) conduisent à une valeur de 5,8, ce qui étant donné la réserve alcaline mesurée, donne une teneur de H₂CO₃ de 0,12 mole/litre, correspondant à une pression partielle de CO₂ de 4,2 atm. à 35°C et de 12 atm. pour une gamme de température allant de 150° à 220°C. La teneur totale en CO₂ dissous ΣCO_2 vaut alors 0,15 mole/litre, soit 0,7 % en poids de CO₂ par litre d'eau.

Les teneurs en anions mobiles sont estimées à partir de la composition de l'eau du sondage (Vuataz *et al.*, 1986). Dans cette gamme de température (150 à 220°C) les eaux sont en général à l'équilibre avec quartz, albite et adulaire. Les eaux riches en CO₂ transforment les éléments alcalino-terreux et le fer en carbonates : calcite, dolomite et sidérite. Seule la nature du minéral argileux contrôlant l'aluminium est variable. Il peut s'agir soit de la kaolinite (A) ou d'un minéral du type

Echantillons	Na	K	Li	Ca	Mg	Fe	SiO ₂	B	Cl	SO ₄	HCO ₃ ⁽³⁾
Source Ste Marguerite CZ-18, août 1984	44.15	3.17	0.86	5.49	3.29	0.084	1.20	0.21	10.8	0.5	53.8
Sondage S ₂ minimum ⁽¹⁾	44.9	3.15	0.95	7.20	3.90	0.27	1.35	0.27	11.0	0.43	60.7
Sondage S ₂ maximum ⁽¹⁾	47.6	3.22	1.01	7.44	4.15	0.90	1.51	0.29	11.3	0.44	62.4
Sondage S ₁ , S1-19, juillet 1985	24.5	1.93	0.48	3.96	2.02	0.0007	0.95	0.16	5.49	0.34	29.8
Sondage S ₁ avant dilution ⁽²⁾	45.3	3.31	0.91	7.20	3.60	-	1.35	0.28	10.0	0.55	54.9

Tabl. 3 — Composition chimique (10⁻³ mol/l) des fluides minéralisés du site de Chassolle : source Sainte-Marguerite, sondage S1 et S2.
Chemical composition (10⁻³ mol/l) of the mineralized fluids from the drilling site of Chassolle : Sainte-Marguerite spring, boreholes S1 and S2

illite (B). Les calculs d'équilibration ont été faits dans les deux hypothèses des associations (A) et (B). Les résultats des calculs et l'analyse de l'eau du forage figurent dans le tableau 4.

On peut remarquer un bon accord pour les alcalins à la température fixée par les géothermomètres, un accord approximatif pour silice et réserve alcaline, un très net désaccord pour Ca, Mg, Fe et Al, ainsi que pour le pH. La variation de Na et HCO_3^- avec la température est très importante et on voit clairement que le modèle ne donne de résultats voisins des concentrations observées qu'à une température proche de celle donnée par les géothermomètres (185-190°C). En ce qui concerne le pH, le désaccord n'est pas surprenant puisque la constante d'acidité du couple $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ varie fortement avec la température.

D'après les données de Turpault *et al.*, (1986), les eaux thermales laissent déposer différents produits de basse température dans les niveaux argileux : interstratifiés, kaolinite et carbonates (principalement sidérite et calcite). On a considéré sur la base des observations qu'au cours du refroidissement (première étape de transformation) les éléments alcalino-terreux et le fer se rééquilibraient avec des carbonates (calcite, protodolomite, sidérite), l'aluminium avec la kaolinite et la silice avec la silice amorphe. Les éléments alcalins étant supposés conservatifs en solution, ils ne sont pas modifiés au cours du refroidissement.

On obtient alors un accord remarquable en ce qui concerne tous les éléments à l'exception du fer. Or il n'est pas impossible que le très large excès de fer observé dans les eaux du sondage soit dû à une attaque extrêmement rapide des tubages en acier par une eau très corrosive vis-à-vis de ces

métaux. La faible différence des teneurs en Al et terres rares entre la source Ste Marguerite (Sanjuan *et al.*, sous presse) et l'eau du sondage, alors que le fer y est dix fois moins abondant, montre que la différence des concentrations en fer ne peut s'expliquer ni par une précipitation d'hydroxyde ferrique qui entraînerait à peu près quantitativement Al, ni par un dépôt de sidérite qui entraînerait les terres rares.

La deuxième étape importante dans la formation de l'eau de la source Sainte-Marguerite est le dégazage en subsurface, après le premier refroidissement à 35°C qui entraîne des dépôts de carbonates. Encore une fois l'accord entre calcul et analyse est remarquablement bon (tabl. 4). Il est à remarquer que les effets du dégazage et du refroidissement se compensent à peu près en ce qui concerne la solubilité du fer : il ne devrait donc pas y avoir de précipitation importante de fer sous forme de carbonate, associée au dégazage. Par contre, au contact de l'air le fer (II) s'oxyde assez rapidement, mais ceci est postérieur à la sortie de l'eau et au dégazage.

Les calculs précédents montrent donc que la composition de l'eau est compatible avec une première équilibration à une température de l'ordre de 190°C, qui fixe la teneur en éléments alcalins. L'eau se refroidit ensuite pendant un temps suffisamment long pour que les éléments autres qu'alcalins se rééquilibrent. Il n'est actuellement pas possible de préciser l'ordre de grandeur du temps nécessaire à la rééquilibration de la silice et des éléments alcalino-terreux, tout en conservant les teneurs de Na, K et Li de haute température. Enfin une troisième et dernière étape que constitue le refroidissement de 35 à 10°C, permet d'obtenir la composition de la source Sainte Marguerite.

	t °C	pH	Na	K	Li	Ca	Mg	Fe	Al	SiO ₂	(2) HCO ₃
1 - Analyses											
Source Ste Marguerite: CZ-18, sept. 1983	10	6.24	44.8	3.14	0.91	6.09	3.57	0.077	0.001	1.30	55.7
Sondage S ₂ : S ₂ -130 décembre 1985	35	5.8 ⁽¹⁾	44.9	3.20	1.01	7.20	3.90	0.49	0.001	1.51	57.0
2 - Calculs d'équilibre à haute température											
Association (A) avec kaolinite	150	6.55	104.0	3.60	1.08	0.064	0.01	0.001	0.003	1.75	95.2
	190	6.48	44.0	2.50	0.75	0.048	0.01	0.001	0.008	3.22	34.3
	230	6.40	22.6	1.85	0.56	0.035	0.01	0.001	0.013	5.24	12.3
Association (B) avec illite	145	6.47	96.7	3.20	1.03	0.083	0.01	0.001	0.003	1.62	87.7
	185	6.43	43.9	2.40	0.75	0.054	0.01	0.001	0.007	3.02	34.2
	225	6.39	23.7	1.86	0.57	0.038	0.01	0.001	0.013	4.96	13.4
3 - Rééquilibration partielle à 35°C	35	5.81	44.0	2.50	0.75	6.05	3.66	0.087	<0.001	2.34	53.4
4 - Rééquilibration après dégazage à 10°C	10	6.26	44.0	2.50	0.75	4.65	3.98	0.098	0.001	1.50	51.4

(1) Mesure du pH in situ (Bidaux et Drogue, 1986)

(2) Alcalinité totale (ou réserve alcaline, notée R_B) : $\text{HCO}_3^- = (\text{HCO}_3^- + 2(\text{CO}_3^{2-}))$

Tabl. 4 — Comparaison entre les concentrations (10^{-3} mole/l) des espèces chimiques analysées (1) et celles calculées pour différentes températures du réservoir (2), après refroidissement (3) et après dégazage (4).
Comparison between the concentrations (10^{-3} mol/l) of several analyzed chemical species (1) and those calculated for different reservoir temperatures (2), after cooling (3) and after degassing (4).

5. - Conclusions

Le grand nombre et l'extension géographique des sources minérales du Cézallier, ainsi que la similitude de leur composition chimique semblent indiquer l'existence d'une alimentation importante du système hydrothermal. Ces manifestations de surface révèlent aussi l'importance de la fracturation du socle de cette zone. Le faible débit des sources et leur dispersion montrent que ce système est presque totalement colmaté en surface, alors que dans les sondages, des circulations importantes ont été mises en évidence lors des tests de production.

La géothermométrie à cations obtenue sur les échantillons des sondages confirme les estimations proches de 200° C faites à partir de la chimie des sources. Cependant les échantillons des sondages n'ont pas permis d'obtenir des estimations de température plus élevée avec le géothermomètre à silice et le géothermomètre $^{18}\text{O}(\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O})$. Ceci peut être relié au fait que les sondages recoupent des fissures productives plus ou moins rééquilibrées thermiquement avec l'encaissant. Il semble en effet que les sondages de Chassole se trouvent sur une zone de fuite latérale du système hydrothermal, qui est déjà refroidie et partiellement modifiée.

D'autre part, la modélisation globale des équilibres chimiques montre que la composition des fluides de Chassole est en excellent accord avec une équilibration à 190° C suivie par une rééquilibration partielle de la silice et des éléments alcalino-terreux lors du refroidissement. L'évolution des concentrations en sulfate suggère un apport secondaire de ce composé modifiant les rapports isotopiques. Il est probable que la conservation des rapports des concentrations des ions alcalins correspond à un état thermique beaucoup plus jeune que le million d'années. L'hypothèse d'un réservoir profond et pas encore localisé de façon précise, dont les fluides échantillonnés ont circulé à travers une zone d'écoulement latéral refroidie, paraît être la plus vraisemblable.

Remerciements

Les auteurs expriment leurs remerciements aux personnes qui ont permis par leur contribution, la réalisation de ce travail : M. Brach de l'Institut Mixte de Recherches Géothermiques, M. Errard, B. Bourdon de l'Université Paris 7 et B. Marty de l'Université Paris 6 pour leur participation aux missions sur le terrain et travaux d'analyse, B. Feuga du BRGM pour les suggestions et encouragements lors de discussions fréquentes. B. Blavoux de l'Université d'Avignon est remercié pour les commentaires et remarques qui ont permis d'améliorer la première version de ce manuscrit. J. Rabian et B. Gayet ont assuré respectivement les travaux de dactylographie et de dessin, nous les en remercions.

Références bibliographiques

- BEUCAIRE C., CRIAUD A., MICHARD G. (1987). — Contrôle de certains éléments traces (As, Sb, Ge, U, Ra, Ba) dans les eaux du Cézallier (Massif central). *Chemical Geology*, in press.
- BERTHIER F., DEMANGE J., FOUILLAC C., IUNDT F. (1982). — Reconnaissance géothermique haute énergie dans la région de Saint-Flour (Massif Central). BRGM, Rapport 82 SGN 723 GTH, 102 p.
- BIDAUX P., DROGUE C. (1986). — Détection d'écoulements par méthode hydrochimique dans le sondage S₂. Programme Géologie Profonde de la France, GPF3. Géothermalisme actuel. Documents BRGM n° 105, pp. 403-408.
- BOULÈGUE J., FOUILLAC C., MICHARD G., OUZOUNIAN G. (1977). — Applications géothermiques de l'étude géochimique des eaux thermales des Pyrénées-Orientales. *Seminar on Geothermal Energy*, Bruxelles, EUR 5920, 2, pp. 455-468.
- CHERNG F.P. (1979). — Geochemistry of the geothermal fields in the Slate Terrane. *Geothermal Resources Council, Transactions*, 3, pp. 107-111.
- CHERNG F.P., CHENG C.H. (1986). — Comparison of chemical geothermometers applied to the geothermal systems in the metamorphic terrain of Taiwan. 5th Intern. Symp. on Water Rock Interaction. Reykjavik, Iceland, pp. 123-125.
- ELLIS A.J. (1970). — Quantitative interpretation of chemical characteristics of hydrothermal systems. *Geothermics, Special Issue*, 2, 2(1), pp. 516-528.
- FOUILLAC C. (1983). — Chemical geothermometry in CO₂-rich thermal waters. Example of the French Massif Central. *Geothermics*, 2, n° 2/3, pp. 149-160.
- FOUILLAC C., MICHARD G. (1981). — Sodium/lithium ratio in water applied to geothermometry of geothermal reservoirs. *Geothermics*, 10, 1, pp. 55-70.
- FOUILLAC A.M., FOUILLAC C. (1987). — Les isotopes de l'oxygène des sulfates dissous en milieu géothermal. Application à la prospection géothermique. Rapport BRGM 87 DT 017 ANA.
- FOURNIER R.O., POTTER R.W. (1979). — Magnesium correction to the Na-K-Ca chemical geothermometer. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43, pp. 1543-1550.
- FOURNIER R.O., TRUESDELL A.H. (1970). — Chemical indicators of subsurface temperature applied to hot springs waters of Yellowstone National Park, Wyoming, USA. *Geothermics, Special Issue*, 2, 2(1), pp. 529-535.
- FOURNIER R.O., TRUESDELL A.H. (1974). — Geochemical indicators of subsurface temperature. Part 2, estimation of temperature and fraction of hot water mixed with cold water. *J. Res. U.S., Geol. Survey*, 2, pp. 263-270.
- FOURNIER R.O., TRUESDELL A.H. (1973). — An empirical Na-K-Ca geothermometer for natural waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, pp. 1255-1275.
- FOURNIER R.O., TRUESDELL A.H. (1974). — Geochemical indicators of subsurface temperature. Part 2, estimation of temperature and fraction of hot water mixed with cold water. *J. Res. U.S., Geol. Survey*, 2, pp. 263-270.
- GOFF F., DONNELLY J.M. (1978). — The influence of P_{CO2}, salinity and bedrock type on the Na-K-Ca geothermometer as applied in the Clear Lake geothermal region, California. *Geothermal Resources Council, Transactions*, 2, pp. 211-215.
- HENLEY R.W., ELLIS A.J. (1983). — Geothermal systems ancient and modern : a geochemical review. *Earth-Science Reviews*, 19 : 1-50.
- 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.
- LLYOD R.-M. (1968). — Oxygen isotope behavior in the sulfate-water system. *J. Geophys. Res.*, 73, pp. 6099-6110.
- MAHON W.A.J., KLYEN L.E., RHODE M. (1980). — Neutral sodium/bicarbonate/sulphate hot waters in geothermal systems. *Chinetsu (J. Japan Geothermal Energy Association)*, 17, 1, pp. 11-24.

- MARINER R.H., PRESSER T.S., EVANS W.C. (1983). — Geochemistry of active geothermal systems in the northern Basin and Range province. Geothermal Resources Council, Special report n° 13, pp. 25-119.
- MICHARD G. (1979). — Géothermomètres chimiques. *Bull. BRGM Fr. (2)*, sect. III, n° 2, pp. 183-189.
- MICHARD G., FOUILLAC C. (1980). — Contrôle de la composition chimique des eaux thermales sulfurées sodiques du Sud de la France. In: Tardy Y. (ed.), *Géochimie des interactions entre les eaux, les minéraux et les roches*. S.A.R.L. Eléments, Tarbes, pp. 147-166.
- MICHARD G., FOUILLAC C., GRIMAUD D., DENIS J. (1981). — Une méthode globale d'estimation des températures des réservoirs alimentant les sources thermales. Exemple du Massif Central français. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**, pp. 1199-1207.
- MICHARD G., STETTLER A., FOUILLAC C., OUZOUNIAN G., MANDEVILLE D. (1976). — Superficial changes in chemical composition of the thermomineral waters of Vichy Basin. Geothermal implications. *Geochem. J.*, **10**, pp. 155-161.
- 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.
- SANJUAN B., MICHARD A., MICHARD G., sous presse — Influence of the temperatures of CO₂ rich springs on their aluminium and rare earth elements contents. Submitted to *Chemical Geology*.
- SARAZIN G., MICHARD G., RAKOTONINDRAINY, PASTOR L. (1986). — Geochemical study of the geothermal field of Anstrabé (Madagascar). *Geochem. J.*, **20**, pp. 41-50.
- 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.
- TRUESDELL A.H. (1976). — Summary of section III. Geochemical techniques in exploration. 2nd U.N. Symp. on the Dev. and Use of Geothermal Resources, San Francisco, May 1975, 1, pp. LIII-LXIII.
- TURPAULT M.P., BEAUFORT D., MEUNIER A. (1986). — Identification des minéraux d'altération et de leur distribution. Programme Géologie Profonde de la France, GPF3. Géothermalisme actuel. Documents du BRGM n° 105, pp. 147-184.
- VUATAZ F.D., BRACH M., CRIAUD A., FOUILLAC 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.
- VUATAZ F.D., FOUILLAC A.M., FOUILLAC C., MICHARD G., BRACH M. (1987). — Étude isotopique et suivi géochimique des eaux des sondages de Chassole et de quelques sources minérales du Cézallier (Massif Central, France). Ce volume.
- WHITE D.-E. (1965). — Saline waters of sedimentary rocks. *Amer. Assoc. Petroleum Geologists, Mem.* **4**, pp. 352-366.