



Signatures géochimiques de la Loire

Philippe Négrel, Sétareh Rad

► To cite this version:

Philippe Négrel, Sétareh Rad. Signatures géochimiques de la Loire. Géosciences, 2010, 12, pp.60-67.
hal-01059309

HAL Id: hal-01059309

<https://brgm.hal.science/hal-01059309>

Submitted on 29 Aug 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Signatures géochimiques de la Loire

La chimie des eaux de la Loire est, à l'image des trois régions géologiques qu'elle traverse, tantôt basaltique et cristallophyllienne, impactée par les eaux minérales du Massif central, tantôt carbonatée lorsqu'elle traverse les formations sédimentaires des Limagnes et du bassin de Paris pour finir son cours dans les granites et schistes du Massif armoricain. Sa chimie et les compositions isotopiques (O, H, Sr) reflètent les échanges avec les nappes alluviales quaternaires de Beauce ou avec des sources minéralisées.



60

RUISSELLEMENT



Philippe Négrel

ADJOINT AU CHEF DE SERVICE MÉTROLOGIE
MONITORING ANALYSE, BRGM
p.négrel@brgm.fr

Sétareh Rad

SERVICE GÉOLOGIE, UNITÉ RÉGOLITHE
ET RÉSERVOIRS, BRGM
s.rad@brgm.fr

Crue de la Loire en décembre 2003 à Orléans.

Loire River flood at Orléans in December 2003.

© Ph. Négrel.

La Loire, comme tout fleuve, respire au gré des saisons hydrologiques. Plus encore que d'autres fleuves européens, son niveau varie beaucoup entre les hautes eaux hivernales et les basses eaux estivales. La Loire a plusieurs crues catastrophiques à son actif, 1846, 1856, 1866, à dix ans d'intervalle. Le niveau maximum atteint est conservé sur plusieurs repères de crues, en guise de mémoire. Par comparaison, comme l'illustre la *photo 1*, on peut observer le niveau d'eau de la Loire au pont Georges V à Orléans lors de la crue de décembre 2003. La Loire se caractérise aussi par des niveaux d'étiages particulièrement bas, qui l'ont fait décrire comme un « fleuve de sable » en été, nécessitant des travaux hydrauliques de soutien d'étiage pour assurer le refroidissement des centrales nucléaires installées sur son cours (*article p. 88 de ce numéro*).

De l'Ardèche à la Bretagne, la Loire draine trois régions géologiques : le Massif central, le bassin de Paris et le Massif armoricain (*article p.10 de ce numéro*). Elle traverse et draine les terrains cristallins basaltiques et granito-gneissiques du Massif central mais aussi des zones sédimentaires mézo-cénozoïque, depuis la Limagne jusqu'à l'Anjou. Cette variabilité des terrains géologiques drainés par le fleuve est à l'origine de la variabilité chimique des eaux, avec des faciès plus sodiques en amont et plus calciques en aval.

“La variabilité des terrains géologiques est à l'origine de la variabilité chimique des eaux.”

Photo 1 : Échelle de crue du pont Georges V à Orléans (Loiret) ▶ indiquant les niveaux des crues historiques. Les cinq dernières plus grandes crues s'échelonnent entre 5,25 m (octobre 1907) et 7,10 m (juin 1856), à comparer aux 3,75 m de décembre 2003.

Flood gauge on the Georges V Bridge in Orléans (Loiret Department) indicating the levels of historic floods. The five most recent major floods range between 5.25 m (October 1907) and 7.10 m (June 1856), compared to 3.75 m in December 2003.

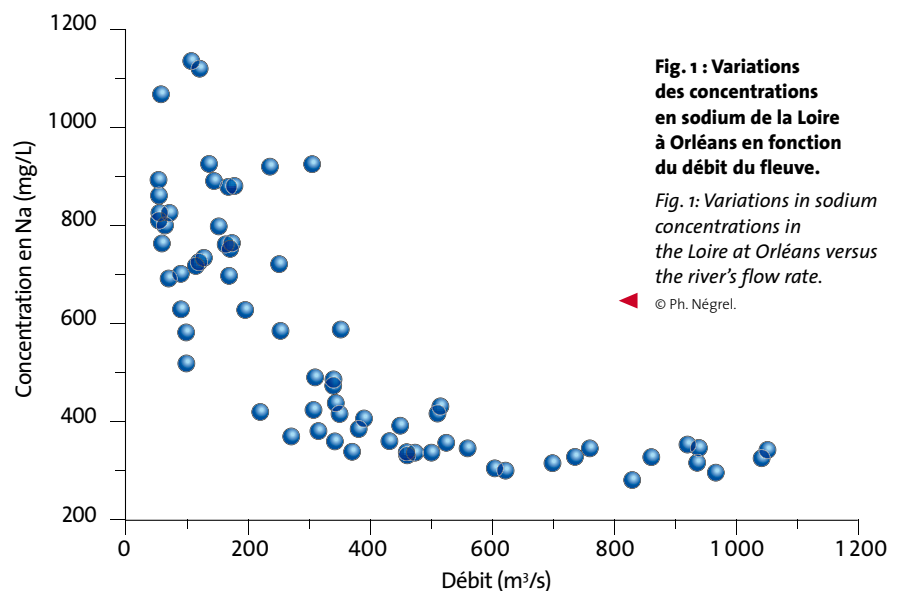
© Ph. Négrel, 2003.



D'une eau relativement douce en amont, avec un minimum de 30 mg/L sur l'Allier amont et entre 70 et 90 mg/L pour la Loire et l'Allier au Bec d'Allier, la salinité atteint 180 mg/L à Orléans et dépasse 500 mg/L à l'entrée de l'estuaire avant toute influence marine.

Au cours des saisons, la salinité du fleuve varie, comme l'illustre la relation entre la concentration du sodium présent dans l'eau et le débit du fleuve à Orléans [Grosbois *et al.* (2000) ; figure 1]. Cette variabilité chimique renseigne sur la dynamique de la rivière et notamment sur les échanges nappes-rivière. Ainsi, à fort débit, la concentration est faible, traduisant des apports d'eau peu salée marqués par les pluies sur les parties amont du bassin avec de hauts niveaux du fleuve comme à Orléans en décembre 2003. À plus faible débit, l'augmentation de la concentration en Na traduit un apport d'eau souterraine. Comme beaucoup d'autres fleuves, la Loire est alimentée par des eaux de ruissellement en période humide et par des eaux souterraines en période sèche.

Ce schéma s'applique à l'échelle du fleuve. Mais il peut y avoir localement des apports d'eau souterraine comme les eaux minérales notamment dans la partie sud du bassin sur l'Allier. Cet article montre l'apport des systèmes isotopiques et de la géochimie des eaux dans la caractérisation des origines des eaux du fleuve à l'échelle du bassin ou plus localement. Ce type d'approche par les traçages isotopiques naturels constitue un outil très complémentaire des méthodes d'investigations hydrologiques et hydrogéologiques plus « classiques », permettant d'accéder à un niveau d'information plus précis en termes d'origine et de circulation des eaux au sein du *continuum* fluvial (fleuves, aquifères alluviaux, aquifères profonds).



Le rôle des eaux souterraines dans l'alimentation de la Loire

Comment tracer les eaux souterraines dans le fleuve et les différencier des eaux de ruissellement ? C'est la question à laquelle les systèmes isotopiques, notamment ceux de la molécule d'eau et du strontium, fournissent des réponses pertinentes.

Les isotopes stables de l'eau comprennent ceux de l'oxygène et de l'hydrogène qui possèdent différents isotopes, d'une abondance variable. Les isotopes de l'oxygène montrent une dominance de l'isotope ^{16}O (99,762 %), suivi du ^{18}O (0,200 %) puis du ^{17}O (0,038 %). L'hydrogène possède deux isotopes stables, ^1H et ^2H (aussi nommé deutérium), avec une abondance respective de 99,985 % et 0,015 %. Le rapport des isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène est exprimé en unité delta (δ) de déviation en parts pour mille (‰) par rapport à un standard de référence. Le strontium a quatre isotopes de masse 88, 87, 86 et 84 ; les isotopes 88, 86 et 84 sont stables, avec des abondances liées à la

informations sur (1) l'origine et les proportions de mélange des différents composants fluides et sur (2) la nature et l'intensité des processus d'interaction roche - eau liés notamment à l'altération et à l'érosion.

Le croisement des données en isotopes du strontium et de l'oxygène permet de mieux comprendre l'origine de l'eau dans le fleuve. Ainsi, à Orléans les isotopes du Sr varient de manière identique au débit du fleuve au cours du cycle hydrologique : à haut débit, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ maximum, et à faible débit, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ minimum. En revanche, le rapport $\delta^{18}\text{O}$ varie de façon anti-corrélée comme illustré sur les figures 2a et 2b. Les variations de ces systèmes isotopiques liées au débit du fleuve traduisent le passage de l'eau de la période hivernale à la période estivale.

La Loire fluviale est alimentée directement par le ruissellement superficiel et de façon différée par les eaux souterraines dont les trajets sont plus longs et les vitesses plus faibles que celle de l'eau de ruissellement. Trois grands systèmes de nappes sont associés au fleuve Loire : les nappes alluviales dans les alluvions quaternaires, les nappes des coteaux dans le Bourbonnais et les nappes profondes des terrains secondaires dans la partie plus aval (nappe de Beauce). Les rapports isotopiques du Sr permettent de bien distinguer l'origine de ces eaux profondes : la nappe de Beauce du bassin de Paris présente une signature carbonatée à 0,709, tandis que la nappe alluviale se distingue par des signatures proches de 0,711 qui correspondent à un mélange basaltique/granitique issu du démantèlement du Massif central (la dominance de ces sédiments est bien visible dans les données radiométriques aéroportées (encadré J. Perrin, S. Rad, p. 14). La nappe des coteaux d'âge tertiaire porte les signatures des Limagnes allant jusqu'à 0,713.

Ainsi, les eaux de la Loire, notamment dans la partie centrale et aval du bassin, comme bien d'autres eaux de surface, correspondent à un mélange en proportions variables dans le temps et dans l'espace d'eaux de ruissellement et d'eaux souterraines. Leur composition chimique et isotopique, fort variable au cours du temps et dans l'espace au long du fleuve et de ses affluents, dépend donc de celle des eaux de ruissellement et des eaux souterraines ainsi que des modifications liées aux phénomènes chimiques pouvant se produire à l'interface nappe-rivière. Le diagramme $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fonction du $\delta^{18}\text{O}$ [Négrel et al. (2003) ; figure 2b] récapitule les grandes tendances d'évolution ainsi que les pôles identifiés (eaux de surface et eaux souterraines) dans le contexte général du système fluvial de la Loire.

Mieux comprendre l'origine de l'eau dans le fleuve.

nucléosynthèse (ensemble des processus aboutissant à la formation d'éléments chimiques). L'isotope ^{87}Sr radiogénique est issu de la désintégration radioactive β du ^{87}Rb . Le rapport isotopique du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) d'un fluide est directement relié à celui du minéral ou à des associations minéralogiques avec lesquelles le fluide a interagi. Les variations isotopiques observées dans les fluides peuvent être issues du mélange de strontium de compositions isotopiques différentes provenant de différentes sources. À titre d'exemple, une eau drainant des basaltes aura une composition isotopique proche de 0,704, celle d'une eau granitique autour de 0,712 et une eau carbonatée à 0,709 ; cette dernière valeur correspond d'ailleurs à la signature actuelle des eaux de mer. Ainsi, dans le cas simple où deux sources de rapports isotopique ou chimique différents sont présentes, la composition du mélange peut être déterminée. Il est alors possible, à partir de ces signatures, de quantifier la provenance de chacune de ces sources. Les variations du rapport isotopique du strontium dans un hydrosystème donnent ainsi des

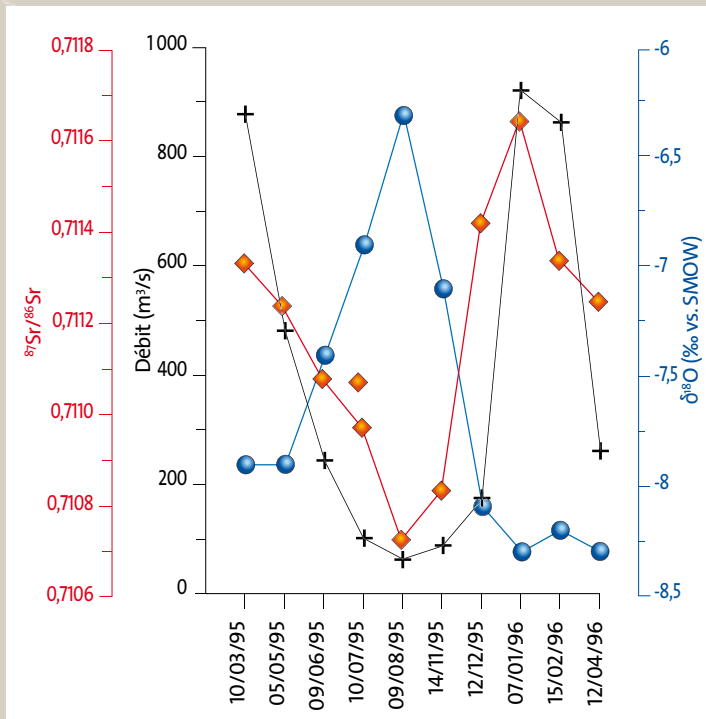


Fig. 2a : Variations du débit, du $\delta^{18}\text{O}$ et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de la Loire à Orléans illustrant la variabilité saisonnière et les contributions souterraines (Grosbois et al., 2000).

Fig. 3a: Variations in flow rate, $\delta^{18}\text{O}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in the Loire at Orléans illustrate seasonal variability and contributions from groundwater (Grosbois et al., 2000).

© Ph. Négrel.

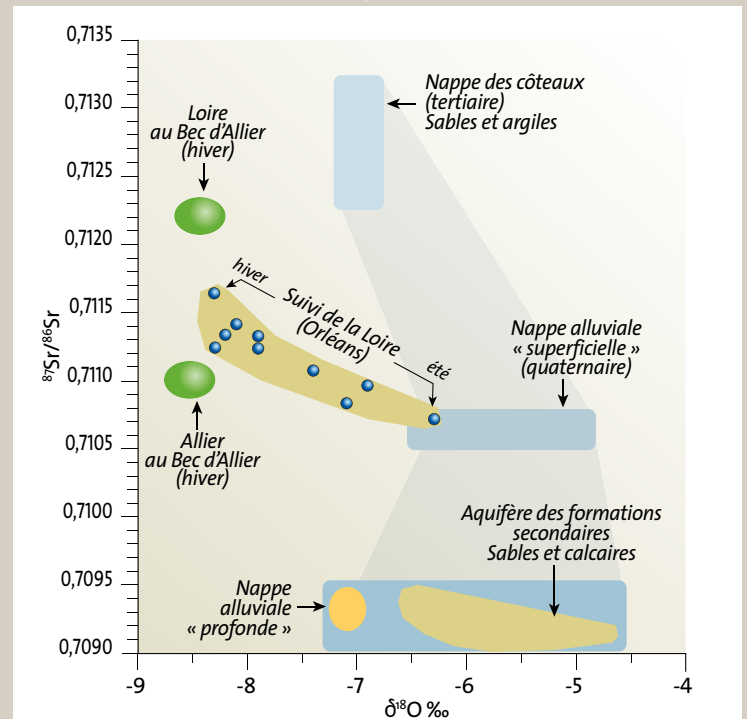


Fig. 2b : Synthèse de fonctionnement à grande échelle. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fonction de $\delta^{18}\text{O}$ de la Loire à Orléans, comparée avec le contexte général de la Loire (rivières Loire s.s. et Allier, nappes souterraines).

Fig. 3b: A broadscale schematic representation of operation. $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus $\delta^{18}\text{O}$ in the Loire River at Orléans, compared with the general context in the Loire (the Loire s.s., the Allier and aquifers).

© Ph. Négrel.

Les échantillons du suivi de la Loire à Orléans (Sr : Grosbois et al. (2000), $\delta^{18}\text{O}$: données non publiées) en hiver, avec des caractéristiques proches de $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ # 0.7115, $\delta^{18}\text{O}$ # -8.5, sont issus du mélange entre les eaux de la Loire (s.s.) et de l'Allier (ces deux affluents étant prélevés avant leur mélange au Bec d'Allier). En été, la signature des échantillons se déplace vers un pôle de plus faibles valeurs en $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ et moins négatif en $\delta^{18}\text{O}$, critères en plein accord avec ceux des nappes alluviales dans les alluvions quaternaires.

Il semble, en première approche, que les variations $\delta^{18}\text{O}$ et $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de la Loire à Orléans s'expliquent par les apports du Massif central (Loire et Allier) et par ceux des nappes alluviales situées dans les alluvions quaternaires provenant eux-mêmes de l'érosion de ce massif. On peut également conclure à un rôle très mineur des nappes aquifères associées aux coteaux calcaires des formations secondaires et tertiaires dans les variations observées de la Loire à Orléans. Le suivi à Orléans ayant été effectué dans le lit majeur, les influences des apports de nappes plus profondes ne se marquent pas autant que dans le lit mineur.

L'impact local des eaux minérales sur le fleuve

De nombreuses eaux minérales dont les émergences sont généralement localisées sur des zones de faiblesse (failles, zones fracturées) d'importance locale à régionale sont liées au bassin de la Loire [encadré ; Genter et al. (2003)]. D'origine profonde, ces eaux minérales résultent néanmoins de phénomènes météoritiques au processus de longue durée (plusieurs centaines à plusieurs dizaines de milliers d'années). Les eaux de pluie s'infiltrant sur les reliefs bordant les bassins ou sur les zones de socle fracturé, qui représentent des aires de recharge. Ces eaux circulent dans les zones profondes des bassins au travers de formations poreuses et/ou fracturées ou dans les socles profonds via les failles ou les cheminées volcaniques (pouvant descendre jusqu'à 4 à 5 km de profondeur) où elles acquièrent leur température et leur minéralisation. Ces eaux chaudes remontent ensuite à la faveur de failles régionales par thermosiphons pour émerger en surface ou aux interfaces couverture-socle avec des températures variables pouvant atteindre 82 °C (maximum observé dans le Massif central à Chaudes-Aigues). Au total, 285 sources

d'eaux minérales (salinités comprises entre 6 et 10 g/L) sont ainsi répertoriées dans le Massif central, dont beaucoup émergent le long des fleuves Allier et Loire avant leur confluence au Bec d'Allier, à la faveur des fractures du socle. Même froides, ces sources thermominérales témoignent souvent, par leur chimie, de températures élevées en profondeur (*article p. 88 de ce numéro*).

Certaines de ces sources émergent près de l'Allier (*photo 2*), mais d'autres peuvent jaillir dans le lit de ce fleuve et impacter la chimie de l'eau de surface. Comment mettre en évidence de tels apports d'eau salée et comment les quantifier ? Un couplage entre la géochimie des eaux et les outils isotopiques peut y répondre. L'étude menée le long de l'Allier [Négrel *et al.* (1997)] a permis de collecter plusieurs zones d'émergences d'eaux minérales et d'assurer un suivi de la

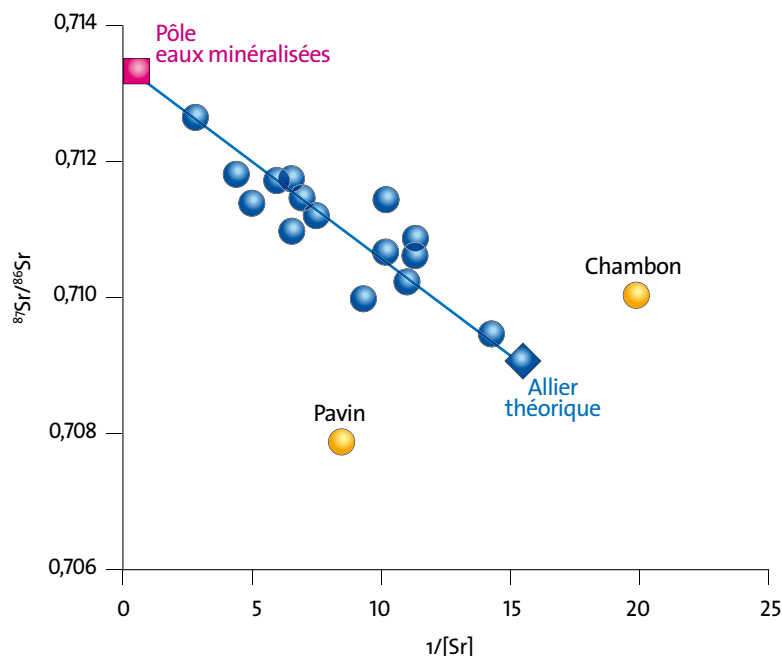


Fig. 3 : Utilisation des isotopes du strontium pour discriminer l'origine de cet élément dans l'eau de l'Allier (ronds bleus). Mise en évidence de deux origines : les apports amont de l'Allier (y compris des affluents) et les eaux minéralisées.

D'après Négrel *et al.*, 1997.

Fig. 3: Use of strontium isotopes to detect the source of this element in Allier River waters (blue circles). Identification of two sources: upstream contributions in the Allier (including tributaries) and mineralized waters.

From Négrel *et al.*, 1997.

composition des eaux de l'Allier pendant treize mois. Ce suivi spatial (sur plus de 30 km) et temporel a été effectué en été, en période de basses eaux (*figure 3*). Des transects ont été faits en 14 points entre les deux berges.

Les mélanges eaux profondes / eaux de Loire à l'échelle du bassin peuvent également s'illustrer à plus petite échelle, où l'on peut voir l'influence des eaux minérales avec des signatures isotopiques différentes des eaux de ruissellement. Le diagramme $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ en fonction de $1/[\text{Sr}]$ [Négrel *et al.* (1997)] montre la grande tendance d'évolution de l'Allier au cours du temps. La signature isotopique évolue entre celle issue du mélange entre les affluents Couze Pavin, Couze Chambon et Allier de l'amont et celle mesurée pour les eaux minérales. Cette approche montre bien l'impact des apports d'eau minéralisée à l'amont du bassin, apports présentant à la fois des valeurs isotopiques supérieures à celles des eaux de surface, mais également des concentrations en Sr plus importantes comme l'illustre la *figure 3*.

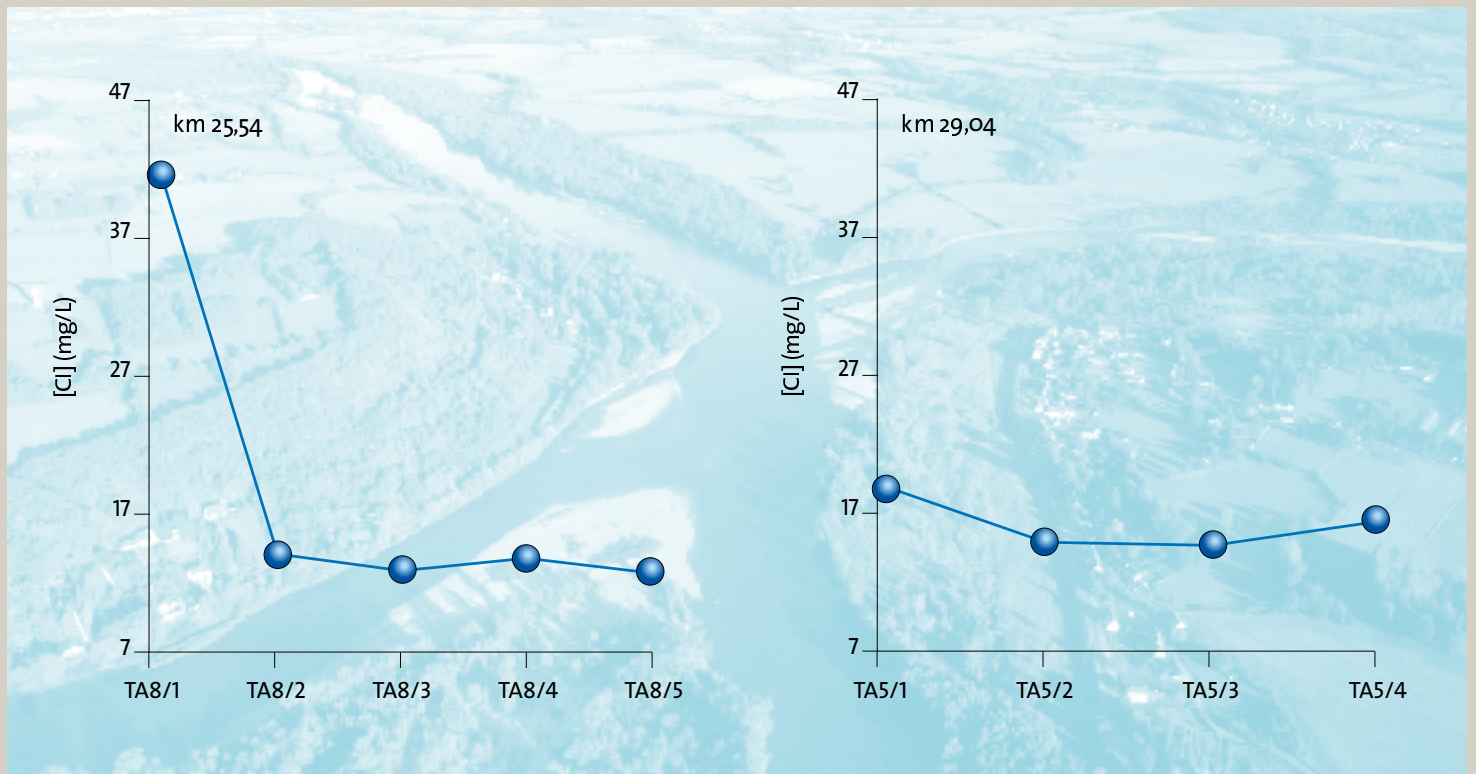
Les éléments conservés, comme les chlorures, montrent également les apports d'eaux minéralisées dans le cours de l'Allier (*figure 4*). Le transect TA8, en plein cœur de la zone d'émergence des eaux minéralisées (sources Tambour, Saladis, le Sail, Sainte Marguerite) montre une très forte valeur en chlorure au point 1, en rive droite,



▲ Photo 2 : Source minérale Petit Saladis, émergeant en bordure de l'Allier (au fond devant la zone de collines).

Photo 2: The Petit Saladis mineral spring, arising on the edge of the Allier River (in the background in front of the hilly area).

© Ph. Négrel, 1995.



les autres points de mesure étant proches et de valeur plus basse. Cette forte valeur en chlorure est à rapprocher des apports diffus d'eaux minéralisées. Le transect TA5, situé à la terminaison de la zone d'étude, affiche également des valeurs plus élevées aux points de mesure proches des berges qu'aux points situés au milieu du cours de l'Allier : preuve supplémentaire des apports diffus d'eaux minéralisées dans le flux de cette rivière, un des principaux affluents de la Loire.

Les calculs de mélange utilisant des éléments chimiques conservés comme les chlorures et le strontium et les rapports isotopiques du strontium ont permis de calculer le bilan des apports d'eau minéralisée dans le cours de l'Allier. Ainsi, en utilisant les chlorures comme élément de référence entre le pôle Allier de référence (9.8 mg/L) et les différents transects le long de la zone d'étude, l'apport d'eau minéralisée a été estimé depuis 0,1 % et jusqu'à plus de 2 % par endroits.

Le second calcul de bilan a été réalisé à la terminaison de la zone d'étude (TA5) et englobe l'ensemble des éléments majeurs (Ca, Na, K, Mg, Cl, SO₄) ainsi que le débit de l'Allier. Grâce à ce calcul, il a été possible de montrer que le débit diffus de l'eau minéralisée représente 0,02 m³/s dans un débit global du cours d'eau de 17,7 m³/s. Ces eaux minéralisées profondes interagissent

donc avec les eaux de surface de l'Allier et contribuent à la variabilité chimique des eaux de la Loire à plus grande échelle.

Une chimie complexe

L'approche géochimique et isotopique dans le bassin versant vient en complément des données hydrologiques pour comprendre les origines des eaux et leur variabilité dans le temps et l'espace. La Loire, comme beaucoup de grands fleuves, est marquée par des échanges nappes-rivières le long de son cours, mais la signature chimique de la diversité géologique de son bassin versant, tantôt basaltique à granitique en amont, tantôt carbonatée en Loire moyenne et aval, entraîne des variations spatio-temporelles de composition des eaux beaucoup plus importantes qu'ailleurs.



Fig. 4 : Variation des teneurs en chlorures dans deux des transects réalisés le long de l'Allier.

D'après Négrel et al., 1997.

Fig. 4: Variation in chloride content across two transects taken along the Allier River.

From Négrel et al., 1997.

L'apport d'eau minéralisée a été estimé depuis 0,1 % et jusqu'à plus de 2 % par endroit. [...] Ces eaux minéralisées contribuent à la variabilité chimique des eaux de la Loire.

► C'EST AUSSI UN BASSIN THERMOMINÉRAL

Philippe Vigouroux – BRGM – p.vigouroux@brgm.fr

Avec environ une vingtaine de sites d'embouteillage et autant de sites thermaux, les eaux thermales et minérales exploitées dans le bassin hydrographique de la Loire sont d'une richesse incomparable. Gazeuses ou plates, chaudes ou froides, très minéralisées ou finement chargées en minéraux toujours spécifiques, les eaux minérales et thermales de la Loire couvrent la très large gamme de nos eaux minérales et thermales françaises.

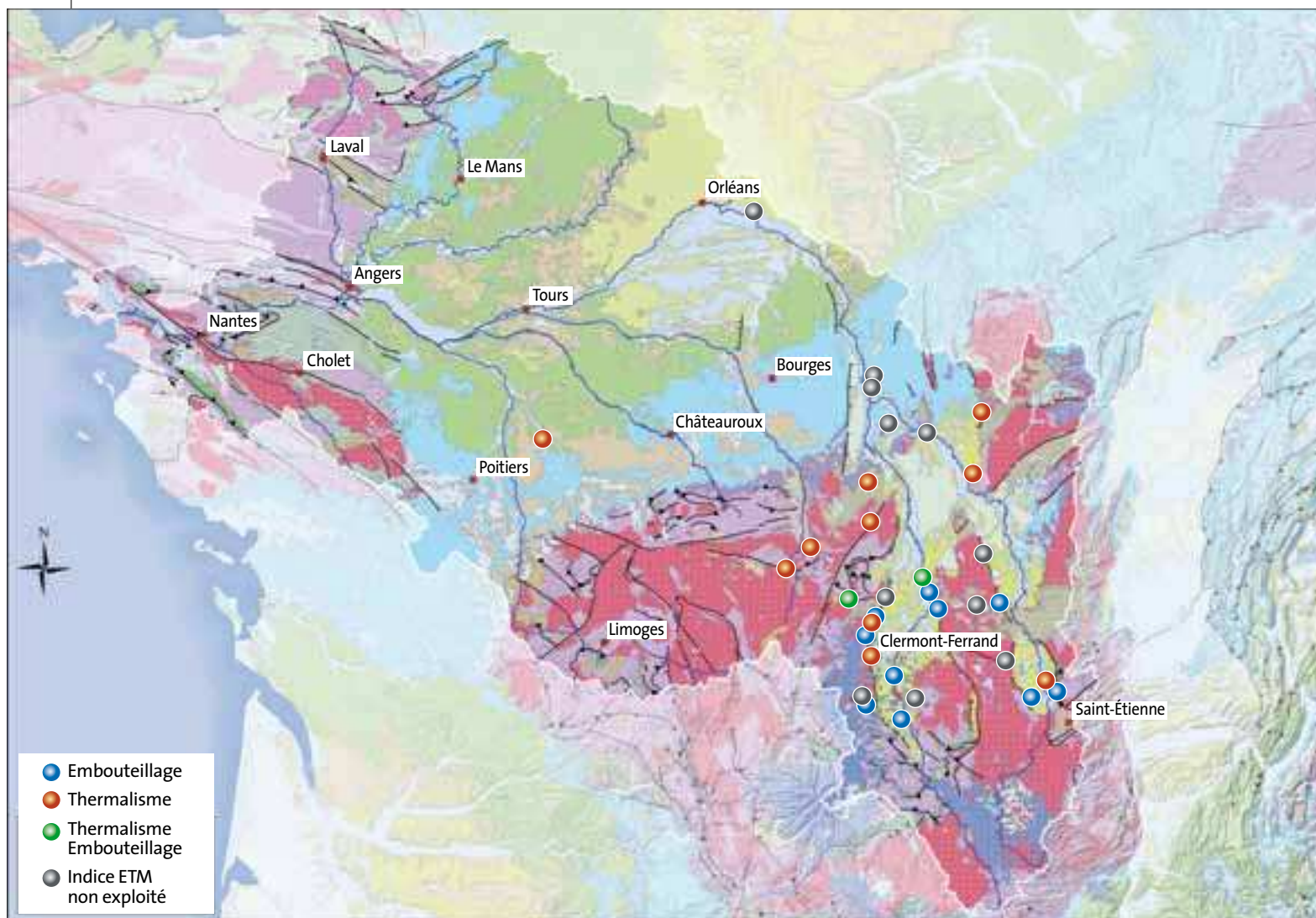
La grande variété des contextes géologiques locaux, de l'Auvergne au Poitou-Charentes, en passant par le Limousin, a donné aux eaux minérales et thermales de la Loire des signatures physico-chimiques et isotopiques singulières qui soulignent la très grande diversité des nombreux faciès d'eau exploitée (tableau).

Site d'eau minérale	Minéralisation (conductivité en $\mu\text{S}/\text{cm}$)*	Faciès physico-chimique
Bourbon-Lancy	2 900	Chloruré sodique
Chateldon	2 300	Bicarbonaté calco-sodique
Montrond-Les-Bains	2 000	Bicarbonaté sodique
Néris-Les-Bains	1 300	Bicarbonaté sulfaté sodique
Royat	4 700	Bicarbonaté chloruré sodique

* Valeur indicative représentative de certaines émergences (données Annales des Mines, 1998)

Cette grande diversité de ressource d'eaux minérales et thermales a permis de créer un tissu d'activité industrielle d'importance notable pour les régions traversées par la Loire et ses affluents. La richesse des eaux minérales de la Loire est reconnue pour la propriété gustative des eaux embouteillées : on citera pour l'exemple Badoit,

Chateldon ou encore Parot, Sainte-Marguerite ou Saint-Géron, sans oublier Volvic ou Saint-Yorre. Les eaux minérales de la Loire se déclinent également en une richesse thérapeutique affirmée : parmi les indications multiples propres à chaque station on citera, pour l'exemple, Royat (maladies cardio-artérielles), Néris-Les-Bains





◀ **Palais des sources de Vichy (Auvergne).**

“Palais des Sources” in Vichy (Auvergne region).

© wikimedia, Tej.

(pédo-psychiatrie) ou encore Bourbon-Lancy (rhumatisme) ou Montrond-Les-Bains (maladies métaboliques). Les eaux minérales de la Loire disposent, en outre, de lettres de noblesse dans le domaine des cosmétiques : on citera, parmi les sites les plus connus, La Roche Posay ou Vichy. Riche de près du tiers des sites d'exploitation d'eau minérale et thermale de France, le bassin de la Loire détient un patrimoine naturellement durable de sites de très grande qualité dont l'exploitation depuis des siècles engendre un rayonnement important qui dépasse nettement les limites strictes du bassin. La Loire est, à ce titre, un modèle d'excellence de nos territoires. ■

◀ **Carte de localisation des eaux minérales réparties en « thermalisme », « embouteillage » et les sites ayant fait l'objet d'une exploitation, un jour, ou potentiellement exploitables mais non exploités actuellement (il s'agit d'indices Eaux Thermo Minérales).**

Location map for mineral water classified as “thermal bathing water” or “bottled water”, and sites either once used or potentially usable but as yet unused (the thermo-mineral-water index).

© BRGM, D. Rambourg.

Les isotopes du Sr révèlent des signatures très distinctes entre les eaux issues de ruissellement de surface (Loire ou Allier) et celles issues des nappes : nappe des formations secondaires, nappe alluviale superficielle du Quaternaire et nappe des coteaux d'âge tertiaire. Ces résultats isotopiques mettent en avant la dissociation complète en termes d'échange entre ces différentes nappes.

Autre originalité du fleuve, on observe que la Loire et ses affluents, en particulier l'Allier, sont impactés par les sources minérales, nombreuses dans le bassin. Ces eaux particulièrement minéralisées remontent à la faveur de failles régionales, constituant ainsi des mélanges, leurs apports pouvant atteindre 2 %.

La chimie de la Loire, bien que complexe par certains aspects, résulte très directement des interactions eau-roche successives dans le bassin et reflète bien les entités géologiques majeures successivement rencontrées, que ce soient les basaltes et les formations cristallophylliennes du Massif central à l'amont, les formations sédimentaires carbonatées des Limagnes et du bassin de Paris, ou les granites et les schistes du Massif armoricain dans lesquels elle termine son cours avant de se jeter dans l'océan Atlantique. Les signatures isotopiques respectives des soubassements rocheux et des aquifères sédimentaires montrent bien le fonctionnement hydrologique de la Loire, à l'échelle du bassin versant comme beaucoup plus localement. ■



Geological Signatures of the Loire River

Differences between high-water and low-water periods for the Loire River, in winter and summer respectively, are examined here in respect to isotope compositions of the water molecule (O and H) or strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$). When applied, these isotopic tools clearly reveal the role of groundwater in the river's operation and help quantify the contribution of these underground sources to run-off waters entering the Loire.

Three main aquifer systems are associated with the Loire River and its catchment area: alluvial sheets in Quaternary alluvial deposits, sheets in the Bourbonnais coteaus and deep-seated aquifers in Mesozoic terrains further downstream (the Beauce aquifer). Contributions from the Massif Central (Loire and Allier) and from water in the Quaternary alluvia account for $\delta^{18}\text{O}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ variations in the Loire at Orléans, with aquifers in the Jurassic limestone Mesozoic formations playing a very minor role.

More local effects such as contributions from mineralized groundwater are likewise marked by isotopic systems, including in surface waters. Thus, in the Allier River's discharge, mineralized water contribution ranges from 0.1% in some spots up to over 2% in others..

The Loire's chemistry is the direct result of water/rock interactions within the basin and effectively reflects the major geological entities encountered successively by the river and its tributaries (basalt, foliated metamorphic rocks in the Massif Central, sedimentary carbonate formations in the Limagne and Paris Basin regions, granite and schist in the Armorican Massif). The respective isotopic signatures of the bedrock and of the sedimentary aquifers directly reflect the Loire's hydrological operation, both at catchment area scale and much more locally.