



HAL
open science

Salinisation d'un aquifère captif côtier en contexte deltaïque - Cas de la Camargue (delta du Rhône, France) -

Véronique de Montety

► **To cite this version:**

Véronique de Montety. Salinisation d'un aquifère captif côtier en contexte deltaïque - Cas de la Camargue (delta du Rhône, France) -. Hydrologie. Université d'Avignon, 2008. Français. NNT : . tel-00336417

HAL Id: tel-00336417

<https://theses.hal.science/tel-00336417v1>

Submitted on 4 Nov 2008

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.

- Académie d'Aix-Marseille -
Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse

THESE

pour obtenir le grade de docteur de l'Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse

Présentée par

Véronique de MONTETY

SALINISATION D'UN AQUIFERE CAPTIF CÔTIER EN CONTEXTE DELTAÏQUE - CAS DE LA CAMARGUE (DELTA DU RHÔNE, FRANCE)

Discipline : Sciences de la Terre
Spécialité : Hydrogéologie
Ecole doctorale – SIBAGHE

Soutenue le 10 juillet 2008 devant le Jury composé de :

| | | |
|----------------|---|--------------------|
| Y. Travi | Professeur, Université d'Avignon | Président |
| J.L. Michelot | Professeur, Université Paris XI | Rapporteur |
| M. Manzano | Professeur, Université Polytechnique de Cartagène | Rapporteur |
| M. Edmunds | Professeur, Université d'Oxford | Examineur |
| O. Radakovitch | Maître de Conférences, CEREGE | Examineur |
| B. Blavoux | Professeur émérite, Université d'Avignon | Directeur de Thèse |
| Y. Glard | Ingénieur, Sud Aménagement Agonomie | Invité |

Je dédie ce travail à mon professeur d'hydrogéologie
puis collègue et ami
Michel Lepiller,
enseignant-chercheur à l'Université d'Orléans,
décédé accidentellement le 30 octobre 2006.

Remerciements

Je tiens à remercier ici toutes les personnes qui ont contribué à ce travail de thèse du point de vue scientifique bien sûr mais aussi et surtout du point de vue relationnel et amical, aspect non négligeable, surtout dans les grands moments de solitude que l'on peut traverser durant une thèse.

Je remercie mon directeur de thèse Bernard Blavoux d'avoir proposé un sujet de recherche dans le cadre de l'ORE RESYST et d'avoir su être présent lorsque je le sollicitai tout en me laissant une grande liberté dans mon travail de recherche. Merci à Yves Travi, directeur du laboratoire d'hydrogéologie d'Avignon, d'avoir soutenu mes démarches durant ces 4 années passées au LHA. Je remercie également la région PACA et l'ORE RESYST pour le soutien financier apporté.

Je tiens à adresser mes plus sincères remerciements à l'équipe du CEREGE dont la présence a permis de mener à bien ce travail de thèse et a été un vrai soutien pendant ces 4 années. Merci à Daniel Hermitte pour son aide précieuse à l'acquisition des données de terrain. Je remercie chaleureusement Christine Vallet-Coulomb pour les nombreuses discussions fructueuses, en particulier sur l'épineuse question des corrections de densité. Enfin, je remercie plus particulièrement Olivier Radakovitch, responsable de l'ORE RESYST, qui depuis le début a cru en ce travail et m'a encouragé dans les moments de doute. Merci également pour tes conseils tant au point de vue scientifique que diplomatique !

Ce travail a également été marqué par des rencontres et discussions fructueuses. Je pense en particulier à Marisol Manzano et Mike Edmunds qui m'ont fait l'honneur et surtout le grand plaisir d'évaluer mon travail de thèse, mais aussi à Bertrand Aunay (BRGM) et Jon Martin (Université de Floride) avec qui la collaboration continue.

Ce travail a nécessité de nombreuses journées de terrain et je tiens à remercier ici toutes les personnes qui sont venues m'aider en acceptant de braver la chaleur, les moustiques et les taureaux (ceux-là ne sont pas remerciés ici !). Je remercie encore les propriétaires de m'avoir autorisé à venir faire des mesures régulières. De nombreuses données extérieures ont également été nécessaires à la réalisation de ce travail. Merci à Guy Valencia (DIREN-PACA) et Marc Moulin (BRGM, Marseille) de m'avoir permis d'accéder à de précieux documents presque oubliés. Je remercie également la CNR et Sonel pour les données mises à disposition gracieusement sans oublier la Tour du Valat, notamment Philippe Chauvelon et Marc Pichaud, et la Réserve Naturelle de Camargue pour leur collaboration.

Je remercie tous les membres du Laboratoire d'Hydrogéologie d'Avignon pour leur accueil et en particulier : Roland à qui j'adresse un grand merci pour son aide analytique précieuse et ses drôles de questions qui ont bien le droit d'exister !; Vincent (M.) pour son amitié, ses conseils et son accueil familial loufingue même à l'improviste ; Milanka fidèle co-équipière de terrain pour son efficacité et ses quelquess cakesss ; Dominique pour sa relecture méticuleuse et nos échanges botanico-culinaires ; Christophe pour les conseils sur ma soutenance malgré l'humidité de l'air... ; et pour Jean-Claude rébellionnant dans toute sa splendeur, un grand merci de la twingo !

Une pensée bien sûr pour mes compagnons thésards qui ont relativisé les « bas » et amplifié les « hauts » : Emilie merci pour ta fraîcheur, ta bonne humeur et ...ta spontanéité légendaire ; Thibaut et ses dépannage informatico-orthographique ; Sylvain et ses incroyables bons tuyaux ; Frédéric pour nos grandes discussions politico-socio-scientifique, mais également Cécile, Jean-Christophe, Benjamin et Alexandre. Je n'oublie pas bien sûr mes chers collègues étrangers Naïma, Suzanne, Jean et Seïfu.

Enfin, plus personnellement, je remercie Naïma et ma sœur Laure d'être venue de si loin pour assister à ma soutenance. Et bien sûr je remercie Vincent (le mien !) pour ses conseils avisés sur mon travail, son soutien sans faille dans les moments de doute et tout simplement pour sa présence réconfortante.

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| REMERCIEMENTS | 5 |
| INTRODUCTION..... | 11 |
| PARTIE 1. L'AQUIFERE CAPTIF DE CAMARGUE : DE LA PROBLEMATIQUE GLOBALE AU CONTEXTE REGIONAL..... | 15 |
| I. SPECIFICITES ET PROBLEMATIQUES DES AQUIFERES CÔTIERS..... | 17 |
| I.1. Transition eau douce/ eau salée dans les aquifères côtiers | 17 |
| I.2. Origines de la salinité des aquifères côtiers | 21 |
| Conclusion..... | 24 |
| II. L'AQUIFERE CAPTIF DE CAMARGUE ET SON ENVIRONNEMENT | 25 |
| II.1. Présentation du site d'étude : la Camargue | 25 |
| II.2. Structure et contexte géologique du delta du Rhône..... | 30 |
| II.2.1. Contexte géologique (d'après Marinos (1969) et L'Homer <i>et al.</i> (1987)) | 30 |
| II.2.2. Les cailloutis plio-pléistocènes | 32 |
| II.2.3. Edification holocène du delta du Rhône..... | 36 |
| II.2.4. Synthèse..... | 44 |
| II.3. Les systèmes hydrologiques et hydrogéologiques de Camargue et leur interactions | 45 |
| II.3.1. Le réseau hydrographique..... | 46 |
| II.3.2. L'aquifère superficiel..... | 49 |
| II.3.3. L'aquitard | 51 |
| II.3.4. L'aquifère des Cailloutis..... | 54 |
| II.3.5. Apports récents de la géochimie | 61 |
| CONCLUSION DE LA PARTIE 1 | 62 |
| PARTIE 2. STRATEGIE D'ETUDE ET ACQUISITION DES DONNEES | 65 |
| I. METHODE ET INSTRUMENTATION | 67 |
| I.1. Méthode et objectifs | 67 |
| I.2. Localisation des points de mesure et équipement du site..... | 69 |
| I.3. Données acquises auprès d'organismes extérieurs..... | 71 |
| II. PRELEVEMENTS ET ANALYSES | 73 |
| II.1. Stratégie de prélèvement..... | 73 |
| II.2. Méthode analytique..... | 75 |

PARTIE 3. HYDRODYNAMIQUE D'UN AQUIFERE CÔTIER CAPTIF EN CONTEXTE

| | |
|--|------------|
| DELTAÏQUE..... | 79 |
| I. PIEZOMETRIE D'UN AQUIFERE A DENSITE VARIABLE..... | 81 |
| <i>Introduction.....</i> | <i>81</i> |
| I.1. La piézométrie en milieu à densité variable - Méthodologie | 82 |
| I.1.1. Notion de charge hydraulique et relation avec la piézométrie en milieu à densité variable | 82 |
| I.1.2. Flux dans un système à densité variable..... | 87 |
| I.2. Application à l'aquifère captif de Camargue..... | 90 |
| I.3. Résultats..... | 93 |
| I.3.1. Relation piézométrie - salinité dans l'aquifère des Cailloutis..... | 93 |
| I.3.2. Evolution comparée de la piézométrie et de la salinité depuis 1969 | 99 |
| I.3.3. Comparaison avec la piézométrie et la salinité de Basse Crau | 102 |
| <i>Conclusion.....</i> | <i>104</i> |
| II. ETUDE DES VARIATIONS NATURELLES DU NIVEAU PIEZOMETRIQUE..... | 105 |
| <i>Introduction.....</i> | <i>105</i> |
| II.1. Etude des variations hydrodynamiques : approche descriptive..... | 105 |
| II.1.1. Relations entre les différents réservoirs (mer - Rhône - Crau - aquifère captif)..... | 106 |
| II.1.2. Détermination de la diffusivité de l'aquifère par l'étude des relations nappe/rivière | 109 |
| II.2. Etude de l'effet de marée sur un aquifère deltaïque captif..... | 113 |
| II.2.1. Origine du phénomène de marée..... | 113 |
| II.2.2. Méthode d'étude | 115 |
| II.2.3. Résultats des analyses : identification des signaux de marée | 116 |
| <i>Conclusion.....</i> | <i>118</i> |
| CONCLUSION DE LA PARTIE 3 | 120 |

PARTIE 4. TRAÇAGE NATUREL APPLIQUE A UN AQUIFERE CÔTIER CAPTIF EN**CONTEXTE DELTAÏQUE 121**

| | |
|--|------------|
| I. ORIGINE DE LA SALINITE ET PROCESSUS HYDROGEOCHIMIQUES DANS UN AQUIFERE CÔTIER CAPTIF. CAS DU DELTA DU RHONE (SUD DE LA FRANCE) ORIGIN OF GROUNDWATER SALINITY AND HYDROGEOCHEMICAL PROCESSES IN A CONFINED COASTAL AQUIFER - CASE OF THE RHONE DELTA (SOUTHERN FRANCE)..... | 123 |
| <i>Préambule</i> | <i>123</i> |
| <i>Introduction.....</i> | <i>123</i> |
| I.1. Origin of groundwater salinity..... | 124 |
| I.1.1. General features of the confined aquifer water..... | 124 |
| I.1.2. Hydrochemical evidence of seawater intrusion..... | 126 |
| I.1.3. Contribution of stable isotope analyses | 128 |
| I.1.4. Quantification of seawater intrusion..... | 130 |
| I.2. Water-rock interactions..... | 130 |
| I.2.1. Redox processes | 132 |
| I.2.2. Exchange processes within the deep aquifer | 134 |
| I.2.3. Influence of carbonate equilibrium..... | 135 |

| | |
|--|------------|
| <i>Conclusion</i> | 137 |
| <i>I.3. Synthèse et Discussion</i> | 138 |
| I.3.2. Synthèse des processus mis en évidence | 138 |
| I.3.3. Phénomènes de précipitation en Camargue | 138 |
| I.3.4. Influence possible de l'aquifère superficiel | 143 |
| II. APPORT DES RADIOISOTOPES : INFORMATIONS GEOCHIMIQUES ET TEMPORELLES | 147 |
| <i>Introduction</i> | 147 |
| <i>II.1. La datation relative par le tritium</i> | 148 |
| II.1.1 Principe | 148 |
| II.1.2 Le tritium en Camargue | 149 |
| II. 1.3. Conclusion | 154 |
| <i>II.2. Le carbone-14 : Informations géochimiques et temporelles</i> | 156 |
| II.2.1 Principe et méthodes | 156 |
| II.2.2. Activité ¹⁴ C dans l'aquifère captif - résultats des mesures (de Montety <i>et al.</i> , <i>in Press</i> , <i>cf. Annexe 5</i>) | 166 |
| II.2.3. Utilisation du ¹³ C pour préciser l'évolution du système..... | 168 |
| II.2.4. Utilisation du ¹⁴ C pour préciser les processus géochimiques affectant le cycle du carbone dans l'aquifère | 175 |
| II.2.5. Estimation des temps moyens de séjour des eaux | 182 |
| Conclusion..... | 183 |
| CONCLUSION DE LA PARTIE 4 | 185 |
| | |
| CONCLUSION GENERALE | 187 |
| | |
| REFERENCES | 193 |
| | |
| LISTE DES FIGURES | 203 |
| | |
| LISTE DES TABLEAUX | 209 |
| | |
| LISTE DES ANNEXES | 211 |
| | |
| ANNEXES | 213 |
| ANNEXE 1 : FICHES DESCRIPTIVES DES POINTS DE MESURE..... | 215 |
| ANNEXE 2 : DONNEES | 217 |
| ANNEXE 3 : NIVEAUX PIÉZOMÉTRIQUES ET SALINITÉS DE L' AQUIFÈRE CAPTIF DE CAMARGUE DE 1969 À 2007 | 221 |
| ANNEXE 4 : ORIGIN OF GROUNDWATER SALINITY AND HYDROGEOCHEMICAL PROCESSES IN A CONFINED COASTAL AQUIFER: CASE OF THE RHÔNE DELTA (SOUTHERN FRANCE) | 225 |
| ANNEXE 5 : GEOCHEMICAL EVOLUTION AND TIMESCALE OF SEAWATER INTRUSION IN A CONFINED COASTAL AQUIFER: CASE OF THE RHÔNE DELTA..... | 227 |

INTRODUCTION

Contexte

Les zones côtières, à la frontière entre domaine marin et continental, correspondent à des emplacements privilégiés comme en témoigne la biodiversité de leurs écosystèmes et leur forte anthropisation ; on estime en effet que près de 70% de la population mondiale vit en zones côtières (Bear *et al.*, 1999). Depuis une dizaine d'années, ces zones connaissent une anthropisation croissante et une montée du niveau marin ; les deux ayant un impact important sur la ressource en eau et plus particulièrement sa qualité. Les changements climatiques et la montée du niveau marin sont des questions au cœur des préoccupations actuelles pour les zones littorales et plus particulièrement pour les deltas qui sont des milieux particulièrement sensibles et vulnérables. En effet, leur existence résulte d'un équilibre fragile entre, d'une part, un fleuve, avec des flux d'eau douce et de matières sédimentaires, et d'autre part la mer.

Bien qu'il existe une très grande diversité de situations liées aux contextes géologiques locaux et à la spécificité des différents types d'aquifère (poreux, fissuré, karstique, libre ou captif...), tous les aquifères côtiers répondent à la même problématique : l'équilibre précaire des eaux douces avec les eaux marines associé au phénomène de « biseau salé » et au risque d'une détérioration de la qualité de l'eau douce par une intrusion saline. La limite entre le domaine continental et le domaine marin n'est pas fixe ; le niveau marin a fortement varié au cours du temps (crise du Messinien, glaciation quaternaire) et la remontée actuelle de ce niveau constitue un enjeu majeur, plus particulièrement pour les zones de faible altitude comme les plaines deltaïques. D'un point de vue hydrodynamique, le comportement des aquifères côtiers est fortement conditionné par la présence de la mer de densité très supérieure à la densité de l'eau douce. La compréhension des mouvements de l'eau souterraine dans les aquifères côtiers a un rôle majeur dans la gestion des ressources en eau souterraine et leur exploitation.

Situé entre les deux bras du Rhône (Sud de la France), le delta de Camargue, connu pour la richesse de son écosystème, illustre bien ces enjeux actuels. Il est constitué à la fois d'aquifères superficiels lenticulaires et d'un aquifère profond captif dont les connexions et les interactions avec le milieu marin sont encore mal connues. Depuis la fin du XIX^{ème} siècle, la pression anthropique a conduit à une forte modification du delta avec en particulier la construction de digues de protection contre la mer et le fleuve. De plus, depuis une cinquantaine d'années le littoral à proximité du delta a été radicalement transformé par le développement d'une vaste zone industrielle et de la seconde zone portuaire de France. Enfin, cette zone deltaïque de faible altitude est particulièrement sensible à l'accélération de la montée du niveau marin estimée dans ce secteur à 2 mm/an depuis 1905 (Suarez *et al.*, 1997). De 2002 à 2006, ce delta a été le centre des recherches engagées par l'Observatoire de Recherche en Environnement (ORE) RESYST (Réponse d'un système deltaïque aux forçages externes) cherchant à évaluer et à comprendre (i) le rôle des forçages externes actuels qui s'appliquent sur les deltas (variations climatiques, montée du niveau marin, modifications des apports sédimentaires, pressions anthropiques) et (ii) leurs variations temporelles, afin d'en prévoir les conséquences et proposer une politique de gestion et de développement durable de ces hydrosystèmes côtiers.

Objectifs du présent travail

L'objectif principal de cette thèse est d'apporter une compréhension qualitative et si possible quantitative des processus ayant causé la salinisation de l'eau souterraine dans l'aquifère captif du delta du Rhône. Au delà du contexte particulier de la Camargue, les questions soulevées par ce travail correspondent à des enjeux plus globaux. Ainsi, à partir de l'exemple du delta du Rhône, cette étude cherche à apporter des éléments de réponse aux problématiques actuelles des zones côtières en déterminant les conséquences qualitatives et quantitatives des changements climatiques futurs (montée du niveau marin, modification de la recharge) et d'une exploitation des différentes ressources en eau (prélèvements des eaux souterraines et/ou des eaux de surface, développement important des zones industrielles, portuaires et urbaines).

Trois grandes approches ont été utilisées dans cette étude :

- (i) la géologie pour contraindre le système aquifère et déterminer les connexions avec les autres systèmes hydro(géo)logiques à étudier,
- (ii) l'hydrodynamique pour préciser l'équilibre des charges entre l'aquifère captif et les conditions aux limites du système,
- (ii) l'hydrochimie et les isotopes pour déterminer l'origine et l'âge de l'eau souterraine en particulier l'origine de la salinité.

Plan du mémoire

Ce mémoire s'articule autour de 7 chapitres regroupés en 4 parties.

La partie 1 présente la problématique et le cadre de l'étude.

Le chapitre 1 présente les spécificités des aquifères côtiers. Le site d'étude -la Camargue- est présenté au chapitre 2 : l'environnement camarguais, la géologie et un bilan sur les connaissances hydrogéologiques préexistantes à ce travail y sont successivement abordés. Ces deux derniers points examinent en particulier les informations existantes sur l'aquifère captif des cailloutis.

La partie 2 présente la stratégie d'étude et l'acquisition des données réalisées dans le cadre de ce travail.

La partie 3 est une étude hydrodynamique de l'aquifère captif des cailloutis.

Le chapitre 1 étudie la répartition des charges hydrauliques au sein de l'aquifère captif puis dans l'aquifère des cailloutis dans sa globalité en recherchant l'existence de relations entre la partie captive et la partie libre de l'aquifère.

Le chapitre 2 étudie l'équilibre des charges entre l'aquifère captif, la mer et le Rhône. Il examine en particulier la réponse de l'aquifère à des phénomènes transitoires (crue, marée).

La partie 4 utilise les traceurs naturels de l'eau pour mettre en évidence l'origine et l'évolution de la minéralisation de l'eau.

Le chapitre 1 est une étude spatiale du chimisme de l'aquifère captif. L'origine de la minéralisation de l'eau et les différents processus géochimiques expliquant cette minéralisation sont mis en évidence.

Le chapitre 2 est une approche temporelle de la minéralisation de l'eau. Une datation des eaux par le tritium et le carbone-14 y est proposée.

PARTIE 1.

L'AQUIFERE CAPTIF DE CAMARGUE : DE LA
PROBLEMATIQUE GLOBALE AU CONTEXTE
REGIONAL

I. SPECIFICITES ET PROBLEMATIQUES DES AQUIFERES CÔTIERS

« Enfin la terre est formée d'une substance perméable, étroitement jointe aux rivages de la mer, qu'elle entoure d'une ceinture adhérent de toutes parts ; en conséquence se produit un double mouvement des eaux terrestres qui se déversent dans la mer et de l'eau salée qui rentre dans la terre. »

Lucrèce, *Chant VI*, De rerum natura

Compte tenu de l'ampleur du sujet, l'ensemble des phénomènes associés aux aquifères côtiers n'est pas présenté en détail dans ce manuscrit ; le lecteur pourra se référer à Custodio (1985; 1997; 2002) et Bear *et al.* (1999) pour une présentation complète. Cependant, il a semblé utile de revenir sur deux notions essentielles associées aux aquifères côtiers et qui font souvent l'objet de vision erronée (Custodio, 2004) : l'interface eau douce/eau de mer et l'origine de la salinité des aquifères côtiers.

I.1. Transition eau douce/ eau salée dans les aquifères côtiers

En raison de la présence d'eau de mer dans les formations aquifères sous le niveau de la mer, une zone de contact se forme entre l'eau douce plus légère (masse volumique $\rho_f \sim 1000 \text{ g/l}$) s'écoulant vers la mer et l'eau de mer sous-jacente plus lourde (masse volumique $\rho_s \sim 1025 \text{ g/l}$). Déterminer la forme ainsi que la position de la zone de contact entre l'eau douce et l'eau de mer a motivé de nombreuses recherches depuis plus d'un siècle ; les premières recherches correspondant à celles de Ghyben (1889) et Herzberg (1901) à la fin du 19^{ème} siècle.

L'approximation de Ghyben-Herzberg

Dans certains cas « simples », l'interface entre l'eau douce et l'eau de mer peut être assimilée à une limite franche. Les conditions d'équilibre entre l'eau douce et l'eau salée peuvent alors être décrites par le principe de Ghyben-Herzberg. Cette approximation correspond au cas de 2 fluides non miscibles, de densités différentes, en équilibre hydrostatique (Fig. 1). L'eau de mer est considérée

comme immobile et l'aquifère est supposé homogène avec une répartition hydrostatique des pressions. On considère plus fréquemment un équilibre dynamique, en régime permanent, où la composante verticale de l'écoulement dans l'aquifère est négligeable (hypothèse de Dupuit).

La profondeur de l'interface est déterminée en résolvant l'équation d'équilibre entre les charges de 2 fluides de densité différente (cas analogue à un tube en U ; Fig. 1). La profondeur de l'interface est alors proportionnelle à la piézométrie ; la référence étant le niveau moyen local de la mer ($Z_{\text{éro}_{\text{NGF}}}$ en France). Le coefficient de proportionnalité α est fonction du contraste entre les masses molaires des deux fluides et vaut approximativement 40 pour l'océan (salinité=35g/l) mais plus que 33 pour la Méditerranée de salinité et donc de densité supérieure à celle de l'océan (38 à 40g/l ; cf. encart Fig. 1).

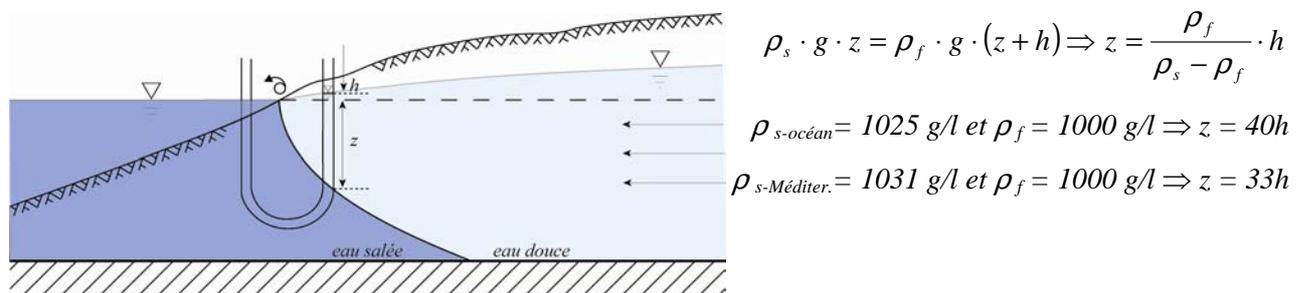


Fig. 1. Position de l'interface selon le modèle de Ghyben-Herzberg (d'après Custodio (2002) ; modifié) et détermination de la profondeur de l'interface. L'échelle verticale a été exagérée par rapport à l'échelle horizontale.

Cependant, cette hypothèse néglige la composante verticale de l'écoulement, ce qui est de moins en moins vérifié lorsque l'on s'approche de la mer. En considérant une approche dynamique (Hubbert, 1940; Glover dans Cooper et al., 1964) l'exutoire du flux d'eau douce en mer n'est plus restreint à un seul point. Près de la côte, l'interface avec l'eau de mer se situe donc plus en profondeur que ce que prédit le principe de Ghyben-Herzberg (Fig. 2).

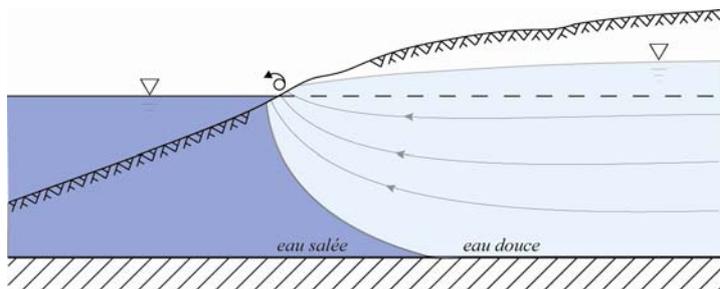


Fig. 2. Conditions de flux « réel » près de la côte (d'après Custodio (2002) ; modifié) : contrairement au cas précédent, les composantes verticales de l'écoulement ne sont plus négligées.

La réalité est bien sûr plus complexe et doit être décrite en terme de circulation d'eau souterraine en tenant compte des phénomènes de diffusion.

La zone de transition

L'eau douce et l'eau de mer étant des fluides miscibles, la zone de contact entre ces deux fluides prend la forme d'une zone de transition (ou zone de mélange) induite par les phénomènes de dispersion hydrodynamique (Cooper *et al.*, 1964; Bear et Verruijt, 1987). A l'intérieur de cette zone, la densité varie depuis celle de l'eau douce jusqu'à celle de l'eau de mer (Fig. 3).

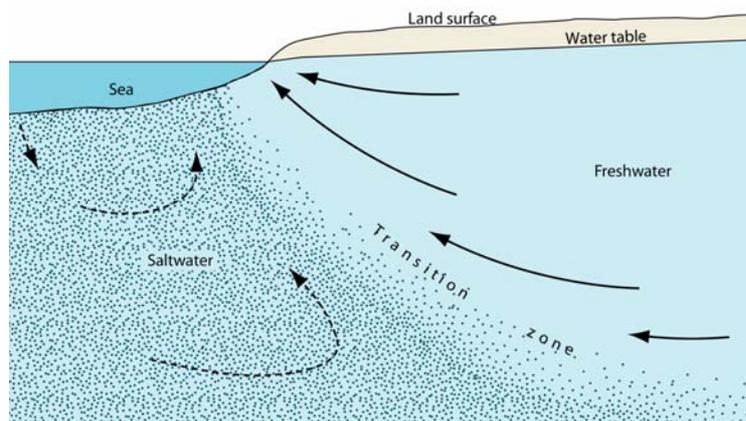


Fig. 3. Vue en coupe d'une zone de transition eau douce/eau de mer et de l'organisation des écoulements dans un aquifère côtier homogène (d'après Cooper *et al.*, 1964; dans Barlow, 2003)

Sous certaines conditions, l'épaisseur de cette zone peut effectivement être très fine, notamment au regard de l'épaisseur de l'aquifère, de sorte que la zone de transition progressive entre l'eau de mer et l'eau douce peut être approximée à une limite abrupte (Bear et Verruijt, 1987). Reilly et Goodman (1985) estiment que l'hypothèse d'interface abrupte est acceptable si l'épaisseur de la zone de transition est inférieure au tiers de la hauteur de la zone d'eau douce. Sakr (1999) montre qu'en régime permanent l'approche d'une interface étroite est valide seulement lorsque le système est dominé par l'advection ou lorsque le facteur d'alimentation est important.

Néanmoins, dans de nombreux aquifères, il n'existe pas d'interface franche qui sépare l'eau douce de l'eau de mer, mais on observe une large zone de transition dont l'épaisseur est fonction des caractéristiques géologique et hydrodynamique de l'aquifère (perméabilité, diffusivité, flux d'eau douce) (Cooper *et al.*, 1964; Custodio, 1985). Ainsi dans les aquifères côtiers présentant de faibles gradients hydrauliques, la zone de transition peut s'étendre sur plusieurs kilomètres (Kohout dans Cooper *et al.*, 1964).

Enfin, l'épaisseur de la zone de transition tend à augmenter sous l'influence de facteurs extérieurs qui modifient l'équilibre entre la charge d'eau douce et la charge d'eau de mer, comme la marée (Kim *et al.*, 2006) et la variation de la recharge (naturelle ou anthropique) de l'aquifère (Custodio, 1985).

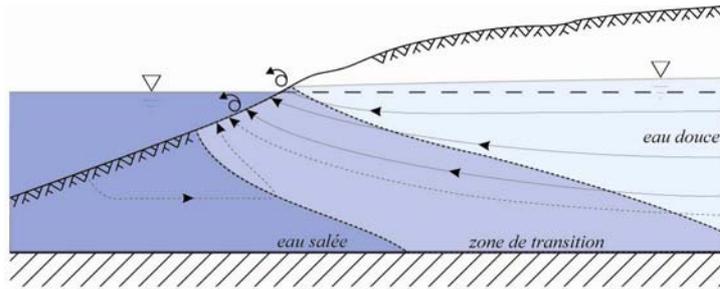


Fig. 4. Extension de la zone de transition en régime permanent dans un aquifère côtier homogène présentant de faibles gradients hydrauliques (d'après Custodio, 2002)

Dans le cas des nappes captives, les principes évoqués ci-dessus restent sensiblement les mêmes. Cependant, la sortie d'eau douce en mer, directe ou au travers de niveaux « perméables » ne peut exister que si la charge d'eau douce est suffisante pour compenser la densité de la colonne d'eau de mer susjacent. Dans le cas contraire, la décharge d'eau douce en mer n'est pas possible et la mer envahit partiellement voire totalement l'aquifère captif.

Dans un système aquifère multicouche, chaque aquifère présente avec la mer une zone de transition différente qui dépend en partie de la charge d'eau douce dans la zone continentale de chaque aquifère mais également de la perméabilité de la couche le confinant (Fig. 5). Ainsi dans ces systèmes multicouches complexes, l'aquitard joue un rôle important et peut déterminer la profondeur de l'interface, sa distance par rapport à la côte et l'épaisseur de la zone de mélange (Back, 1986).

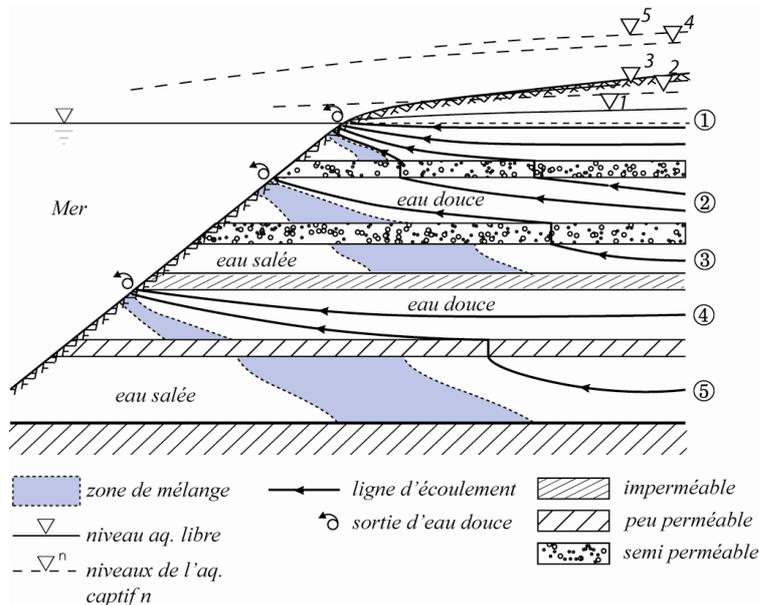


Fig. 5. Zones de transition dans un système aquifère côtier multicouche (d'après Custodio, 2002; modifié)

De nombreux modèles numériques ont depuis été développés pour simuler la forme et la position de la zone de transition, principalement motivés par les problématiques d'exploitation des ressources en eau, soit l'évaluation des réserves et la prédiction d'une intrusion marine. Une revue des modèles existants et de leur application est présentée en détail dans Bear *et al.*(1999).

Synthèse

Les conditions hydrodynamiques actuelles mais également passées conditionnent donc la présence d'eau de mer dans les aquifères côtiers et l'épaisseur de la zone de transition eau douce/eau de mer. L'investigation hydrodynamique des aquifères côtiers est donc essentielle pour appréhender l'équilibre des charges entre l'eau douce et l'eau de mer permettant de repousser l'eau salée et de maintenir une réserve d'eau douce exploitable.

I.2. Origines de la salinité des aquifères côtiers

Origines de la salinité

Bien que le phénomène d'intrusion marine soit une des origines principales de la salinisation des aquifères côtiers, il est important de mentionner qu'il existe d'autres origines de la salinité (Custodio, 1997; Bear et al., 1999; Barlow, 2003) telles que :

- les apports d'embruns marins qui peuvent être une source non négligeable en particulier dans les plaines basses côtières
- l'évaporation et la reconcentration des eaux de surface ou d'aquifères libres peu profonds
- la dissolution d'évaporites présentes dans les formations aquifères en particulier les évaporites de la crise du Messinien (Miocène) pour les régions méditerranéennes
- une eau de mer fossile piégée dans des parties non lessivées de l'aquifère
- un déplacement d'eau salée depuis les formations aquifères et aquitard sous jacents ou adjacents
- une pollution d'origines diverses incluant les effluents d'industrie ou les eaux de colatures des zones irriguées.

L'intrusion marine

Le phénomène d'intrusion saline est un processus actif qui correspond à une rupture de l'équilibre hydrodynamique entre l'eau douce et l'eau de mer par (i) une baisse importante de la charge et des flux d'eau douce et/ou (ii) une augmentation de la charge d'eau de mer. Ce déséquilibre se traduit par une avancée de l'eau de mer dans l'aquifère et une dégradation souvent importante de la ressource en eau douce, sensible dès que la part d'eau de mer atteint 2% (Custodio, 1997).

Une des raisons les plus communes de ce déséquilibre est la surexploitation des aquifères côtiers, exacerbée par la population toujours croissante de ces zones, mais le déséquilibre peut également résulter d'une baisse naturelle de la recharge ou d'une montée du niveau marin (Fig. 6).

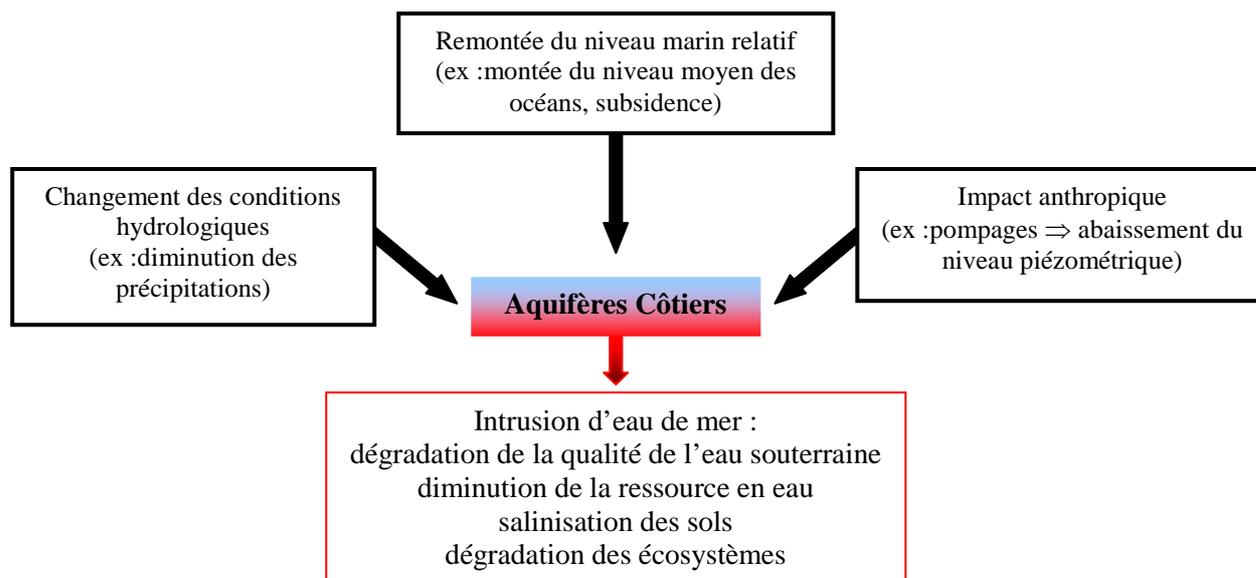


Fig. 6. Exemple et conséquences des différentes pressions s'exerçant sur un aquifère côtier

On peut distinguer 2 facteurs principaux ayant pu causer une intrusion marine : un facteur naturel « géologique » et un facteur anthropique.

(i) Le facteur géologique correspond à la remontée du niveau marin depuis l'Holocène. Le niveau marin a fortement varié depuis 10 000 ans (d'une centaine de mètres environ) et n'a atteint une certaine stabilité que depuis ~6000 ans (e.g. Labeyrie et al., 1976; L'Homer et al., 1981; Edmunds et al., 2001; Vella et al., 2005). Durant la remontée importante du niveau marin, les aquifères côtiers, mis en place pendant les périodes de bas niveaux marins des glaciations quaternaires, ont été envahis par la mer. Depuis la stabilisation du niveau marin, les eaux marines ont pu être repoussées dans les aquifères où le gradient piézométrique était suffisamment élevé. Pour des aquifères à faibles gradients hydrauliques, l'intrusion marine n'a pas toujours pu être repoussée (Edmunds et Milne, 2001; Custodio, 2002; Post, 2004).

La présence d'eau marine dans un aquifère peut donc correspondre à une intrusion ancienne.

(ii) Le facteur anthropique correspond à la surexploitation d'un aquifère. On parle de surexploitation lorsque les prélèvements d'eau excèdent la recharge et conduit à un abaissement du niveau piézométrique. Durant les 30 à 40 dernières années, le développement socio-économique et agricole des zones littorales a entraîné une forte augmentation des prélèvements d'eau, en particulier dans les régions où des ressources en eau alternatives, comme les eaux de surface, sont insuffisantes (Fig. 7).

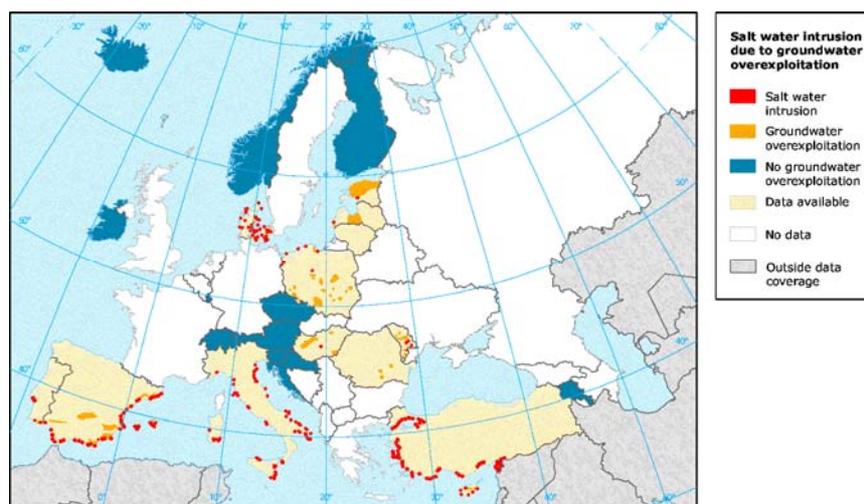


Fig. 7. Surexploitation de l'eau souterraine et intrusion marine en Europe (EEA, 2005)

Le degré de l'intrusion marine dépend des conditions hydrogéologiques de l'aquifère (géométrie, perméabilité,...) ; les conséquences et l'importance de l'intrusion sont donc très variables suivant les endroits allant d'une contamination locale restreinte dans une petite partie de l'aquifère, à une contamination régionale affectant fortement la ressource en eau. Une étude spécifique de l'intrusion est donc nécessaire pour chaque aquifère (Custodio, 1985).

Une fois l'intrusion d'eau de mer effective, le retour à des conditions d'eau douce (i.e. de bonne qualité) est généralement impossible car très coûteux et très long (Oude Essink, 2001; Custodio, 2002). L'intrusion saline doit donc être considérée comme quasi-irréversible à notre échelle de temps et la prévention reste donc la méthode la plus efficace pour lutter contre la salinisation des eaux souterraines.

Les aquifères côtiers restent cependant une ressource en eau importante qu'il est possible d'exploiter sans pour autant provoquer une intrusion saline, grâce à une bonne connaissance de l'hydrogéologie et à une gestion raisonnée (Custodio, 2002).

Synthèse

Conclure sur une intrusion marine actuelle en faisant abstraction des différentes origines de salinité précédemment mentionnées peut entraîner de sérieuses erreurs dans la gestion et la protection de la ressource en eau. Les investigations géochimiques et isotopiques demeurent dans ce cas un atout essentiel pour l'identification de la source de salinité.

Conclusion

D'un point de vue hydrogéologique, les systèmes littoraux constituent des aquifères complexes de par l'interaction des eaux marines avec les eaux douces continentales. La répartition simple de la salinité avec des eaux douces flottant sur des eaux marines actuelles selon le principe de Ghyben-Herzberg nécessite l'existence d'un équilibre eau douce/eau salée stable sur un temps suffisamment long. Or les importantes variations du niveau marin, en particulier pendant le Quaternaire ont pu fortement modifier cet équilibre (Edmunds et Milne, 2001). La détermination de la répartition spatiale et temporelle des eaux douces et salées par une approche hydrodynamique couplée à une approche géochimique et isotopique constitue donc un point clef dans la compréhension de la minéralisation des eaux de ces aquifères.

II. L' AQUIFERE CAPTIF DE CAMARGUE ET SON ENVIRONNEMENT

II.1. Présentation du site d'étude : la Camargue

*Sous les feux que juin verse, comme l'éclair,
Mireille court, court et court.
De soleil en soleil et de vent en vent, elle voit
Une plaine immense, des savanes
Qui n'ont à l'œil ni fin ni terme ;
De loin en loin et pour toute végétation,
De rares tamaris... et la mer qui paraît.*

Frédéric Mistral, *Mirèio*, Chant X

Localisation

Situé au Sud-Est de la France le long de la côte Méditerranéenne, le delta du Rhône (~1740 km²) est le deuxième delta de Méditerranée après celui du Nil (Fig. 8). Le delta du Rhône est délimité au Nord-Ouest par les Costières du Gard, au Nord-Est par l'extrémité des Alpilles et à l'Est par la vaste plaine de la Crau (Fig. 9). La plaine deltaïque débute à Arles, à une distance d'environ 30 km de la mer. A ce niveau, le fleuve se divise en deux bras : le Petit Rhône à l'Ouest et le Grand Rhône à l'Est qui représente 90% du flux.

Situé entre les deux bras du Rhône, la Camargue ou Ile de grande Camargue, d'une superficie d'environ 750 km², représente près de la moitié de la surface totale du delta. Cette vaste plaine deltaïque abrite une importante zone humide connue pour la richesse biologique de ses écosystèmes.

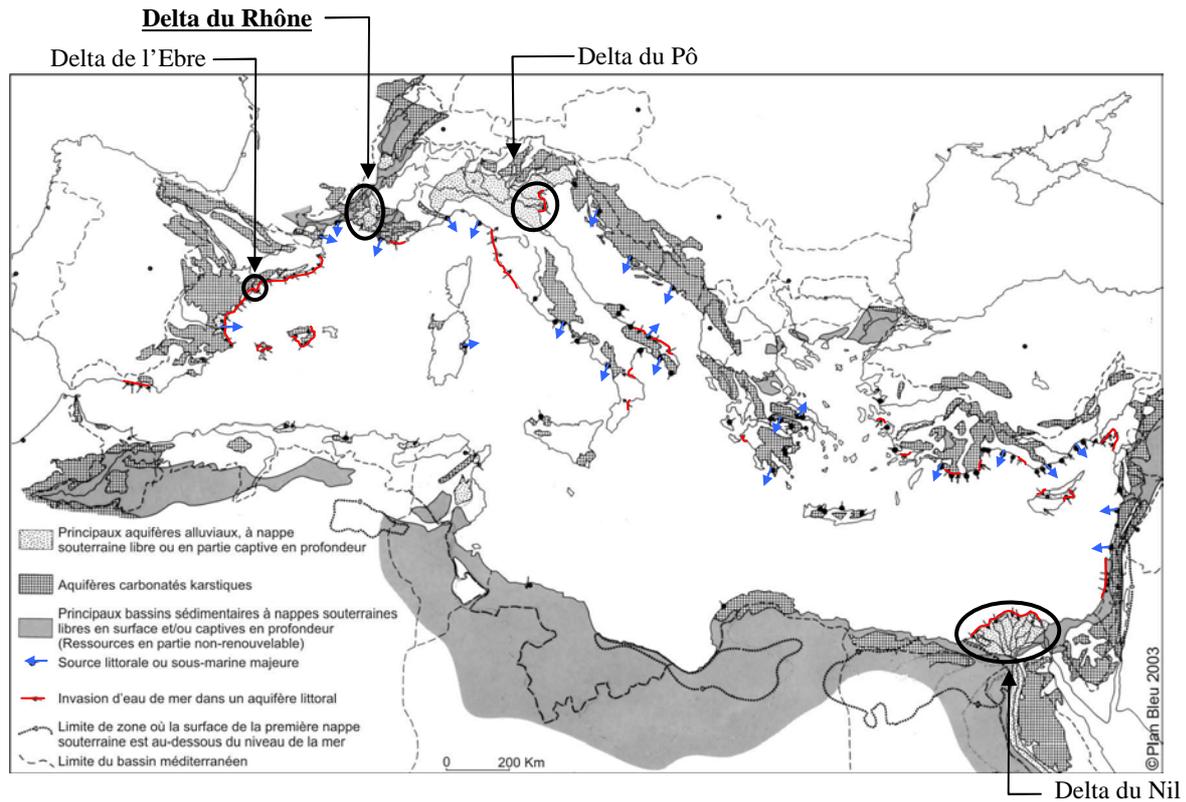


Fig. 8. Aquifères deltaïques dans le bassin méditerranéen (d'après Margat, 2004; modifié). Les zones d'intrusion marine et les sources littorales majeures ont été reportées.



Fig. 9. Le delta du Rhône (image LANDSAT TM7, CRIGE PACA)

Les paysages de Camargue

La Camargue est une plaine basse subhorizontale à faibles variations topographiques. La pente d'Arles à la mer est en moyenne de 0.17‰ (0.27‰ au nord du Vaccarès et 0.07‰ au sud ; Heurteaux (1969)). A l'exception des dunes qui peuvent constituer des points hauts (7 m à Beauduc), les altitudes les plus élevées dépassent rarement 4 m tandis que les zones déprimées s'abaissent un peu en dessous du niveau de la mer (~-2 m au fond du Vaccarès).

La Camargue présente, du Nord au Sud, un paysage très contrasté en relation avec la morphologie du delta. Celle-ci a été façonnée par le tracé des anciens chenaux du Rhône et des cordons littoraux dunaires qui constituent des bombements topographiques de forme allongée. Au nord, les bourrelets alluviaux sont nombreux et bien marqués puis s'estompent au sud, laissant place aux cordons dunaires. Les bourrelets alluviaux et les alignements dunaires constituent un maillage de zones hautes qui délimitent des dépressions occupées par des étangs, des marais ou des lagunes (Bouteyre et Toni, 1972).

La Camargue peut être subdivisée, du Nord au Sud, en 3 grands domaines (Fig. 9) :

- la « **Haute Camargue** » ou « Tête de Camargue », qui s'étend d'Arles au Vaccarès, est caractérisée par un niveau topographique plus élevé. La pente générale permet le drainage gravitaire mettant le sol à l'abri des remontées de sel. C'est la partie la plus exploitée au point de vue agricole. On y pratique de l'arboriculture et de la culture irriguée (riz principalement).

- la « **Moyenne Camargue** » est d'aspect proche de la Haute Camargue. La riziculture y est très développée et contribue, grâce à l'irrigation qu'elle nécessite, à la protection des sols contre la salinisation (Godin, 1990). C'est à cette partie qu'est rattaché le vaste étang du Vaccarès (~6500 hectares). Il est délimité au sud par un grand cordon dunaire au travers duquel il communique avec les « étangs inférieurs » de la basse Camargue.

- la « **Basse Camargue** », s'étend du Vaccarès jusqu'à la mer. Elle est principalement constituée par des étangs salés de faible profondeur (-0.5 m) qui se relaient jusqu'à la mer. Le phénomène essentiel y est le salant, remontée de sel à la surface du sol qui laisse un tapis blanc (Marinos, 1969). Le paysage typique de cette zone est la sansouïre¹, caractérisée par une végétation rase et clairsemée ainsi qu'un sol souvent craquelé où des efflorescences salines sont souvent visibles. En raison du caractère très salé de ces sols, seule une flore halophile spécifique s'y développe (salicorne, saladelle, soude,...). En hiver, ces terres basses sont recouvertes par les eaux. Dans cette partie les cultures sont rares. Les terrains y sont plutôt utilisés pour l'élevage (taureaux et chevaux) ou par les salins. Cette zone de très faible altitude est particulièrement exposée aux risques d'une remontée du niveau marin dont les conséquences iraient jusqu'à la disparition des terres (Sabatier et Provansal, 2002).

¹ Terme issu du provençal «sansouïro» désignant des terres basses limoneuses et salées.

Le climat

Le climat Camarguais est de type méditerranéen, chaud et sec en été, avec des précipitations intenses en septembre-octobre. Il est caractérisé par des vents fréquents (plus de 200 jours de vent par an) et violents principalement du NNW -le mistral- et dans une moindre mesure du SE -le marin. Les précipitations moyennes annuelles sont de 600 mm mais présentent une variabilité interannuelle importante, caractéristique du climat méditerranéen. On distingue (i) une période pluvieuse de septembre à décembre, où tombe en général plus de 50% de la pluviométrie annuelle, (ii) d'une période sèche de mai à août (Fig. 10). La période de janvier à avril est une phase transitoire de pluviométrie moyenne.

Températures élevées et vent violent entraînent une forte évaporation conduisant à un déficit hydrique (P-ETP) pour 7 mois de l'année (Mars à Septembre) et estimé à environ 600 mm à l'échelle annuelle (Heurteaux, 1969; Chauvelon, 1996). Cette forte évaporation a un impact important sur les bilans hydriques et contribue à la salinisation des sols.

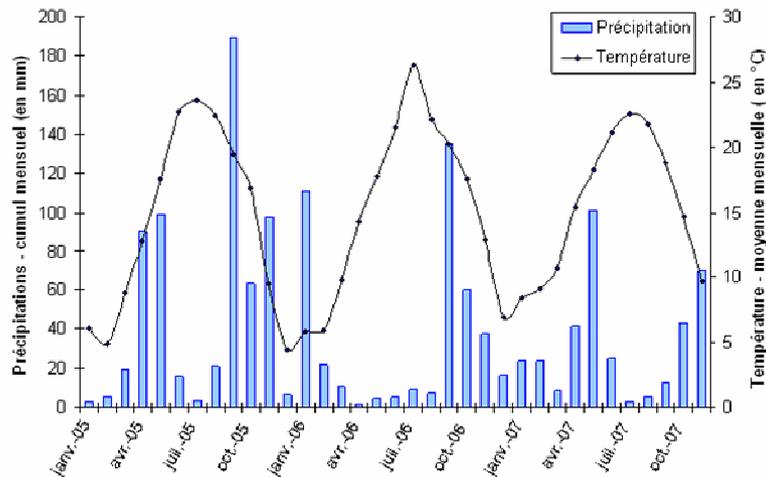


Fig. 10. Pluviométrie (cumul mensuel) et température moyenne mensuelle mesurée à la Tour du Valat pendant la période d'étude

Equipement du site d'étude par la DDA en 1970

Une partie importante des connaissances géologiques et hydrogéologiques de l'île de grande Camargue provient des études entreprises en 1970 par la Direction Départementale de l'Agriculture (DDA) des Bouches du Rhône, en collaboration avec la Compagnie Nationale d'Aménagement de la Région du Bas Rhône et du Languedoc (Rapport « Camargue » (1970)). Pour cette étude, un important réseau de mesures a été mis en place (Fig. 11) :

- 69 couples de piézomètres, l'un court (de 2 à 4 m de profondeur) et l'autre long (de 5 à 7 m), ont été implantés pour étudier l'aquifère superficiel et les évolutions de salinité sur les premiers mètres de l'aquifère.

- 10 sondages profonds ont été forés jusqu'à l'aquifère captif des cailloutis, pénétrant de 5 m à 12 m dans les cailloutis (Tableau 1) ; cette partie a été crépinée.

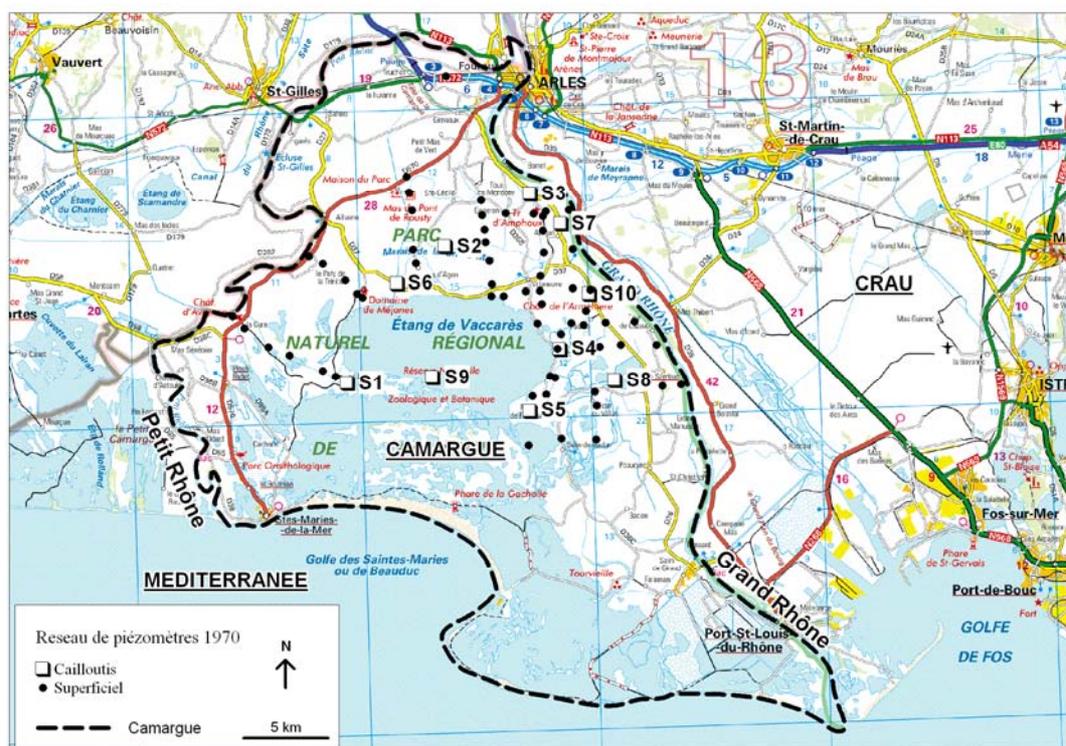


Fig. 11. Localisation du réseau de mesure mis en place en 1970

| Nom du sondage | Cote des cailloutis (m/NGF) | Cote du bas du tube (m/NGF) |
|-----------------|-----------------------------|-----------------------------|
| S ₁ | -41.7 | -46.5 |
| S ₂ | -23.7 | -30.0 |
| S ₃ | -11.4 | -20.0 |
| S ₄ | -24.4 | -31.7 |
| S ₅ | -36.3 | -42.0 |
| S ₆ | -31.7 | -43.6 |
| S ₇ | -10.4 | -17.2 |
| S ₈ | -23.3 | -30.3 |
| S ₉ | -32.0 | -39.6 |
| S ₁₀ | -5.8 | -11.9 |

Tableau 1. Cotes atteintes par les sondages profonds. Les forages ont été crépinés sur toute la hauteur du cailloutis rencontré.

Les études réalisées à partir de ce réseau de piézomètres ont permis de préciser la structure géologique du delta.

II.2. Structure et contexte géologique du delta du Rhône

II.2.1. Contexte géologique (d'après Marinós (1969) et L'Homer *et al.* (1987))

La Camargue est une plaine alluviale de constitution récente. La structure profonde de la région est acquise à la fin de l'Eocène : la phase orogénique pyrénéo-provençale (Bartonien) provoque la surrection des Alpilles et des chaînes de la Fare et de la Nerthe. Une phase d'extension s'en suit à l'Oligocène à l'origine des grands fossés d'effondrement NE-SW que constituent les bassins de Marseille et d'Aix et du Bas-Rhône.

Le relâchement des contraintes se poursuit pendant le Miocène et entraîne un affaissement généralisé de la marge continentale sud-ouest provençale. Ainsi, une phase transgressive s'amorce à l'Aquitaniens avec des dépôts de molasse et de marnes et se poursuit jusqu'au Vindobonien provoquant la remontée de la mer dans les vallées du Rhône et de la Durance. Au Miocène supérieur, la phase orogénique alpine rajeunit les plis formés lors de la phase pyrénéenne et déforme le Miocène. Les Alpilles alors pénéplanées se surélèvent à nouveau tandis qu'au Sud, la région s'affaisse formant une dépression dans laquelle arrivent les eaux du Rhône et de la Durance, alors séparés.

Début Pliocène, le relâchement des contraintes tectoniques permet un affaissement général de l'aire qui constituera le berceau du futur delta rhodano-durancien plio-quadernaire. Dans le même temps, la crise du Messinien provoque un intense ravinement des marges exondées de la Provence. L'abaissement du niveau de base de plus 1500 m entraîne un surcreusement considérable des paléovallées du Rhône et de la Durance (cañons) (Clauzon, 1982) qui entaillent les terrains miocènes et antérieurs (Fig. 12).

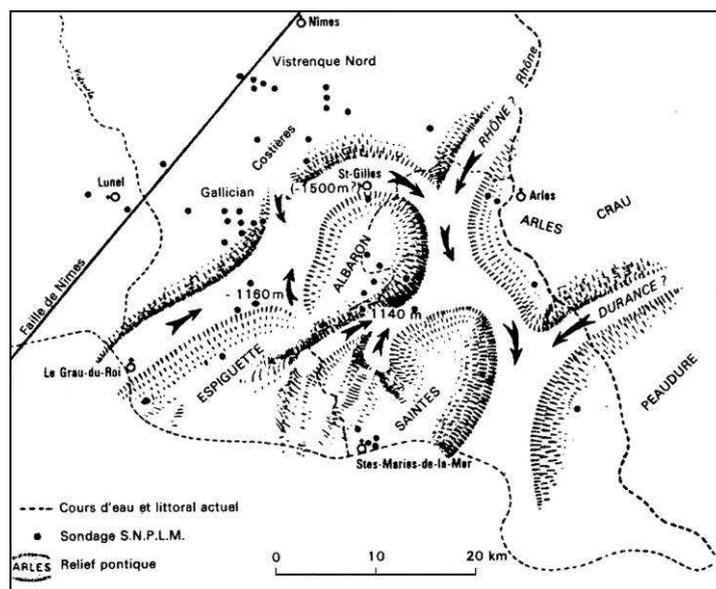


Fig. 12. Esquisse du soubassement pliocène et interprétation de la topographie pontienne (d'après L. Beaufort, J. Bruneau, A. Grepin et Y. Jullian (1954), in L'Homer *et al.* (1987))

La remise en eau brutale de la Méditerranée au Plaisancien entraîne une importante transgression : la mer envahit la vallée du Rhône atteignant une côte maximum estimée à 180 m. Un épais corps sédimentaire marin vient ainsi combler les incisions méssiniennes (marnes gris-bleus du Plaisancien ; sables et argiles jaunes ou verdâtres de l'Astien).

Au Pliocène supérieur, des mouvements épirogéniques positifs probablement associés aux premières grandes glaciations provoque une nouvelle régression. Celle-ci sera responsable de l'érosion des dépôts marneux pliocènes qui ne subsisteront que dans le fond des fossés subsidents. Ainsi, sous la Camargue, le Pliocène (Plaisancien et Astien) présente une puissance très variable : il est absent dans la région des Saintes-Maries alors qu'en rive occidentale du Vaccarès, il a une épaisseur de plus de 1000 m. Le Rhône et la plupart de ses affluents s'installent alors dans les vallées héritées du réseau prépliocène.

A la fin du Pliocène, les bas niveaux marins associés aux grandes glaciations quaternaires permettent le dépôt d'une série continentale. Un vaste épanchement caillouteux se met en place donnant naissance aux Costières à l'Ouest, alors qu'à l'Est, la Durance construit la Crau (Fig. 13). La sédimentation sera terrigène durant tout le Pléistocène jusqu'au dernier maximum glaciaire (LGM ; 18000 ans BP). A l'Holocène, une dernière transgression (Versilienne/Flandrienne) entraîne l'édification du delta actuel avec des dépôts fluviatiles et marins. Ces formations quaternaires constituent les principaux réservoirs aquifères de la région Crau-Camargue.

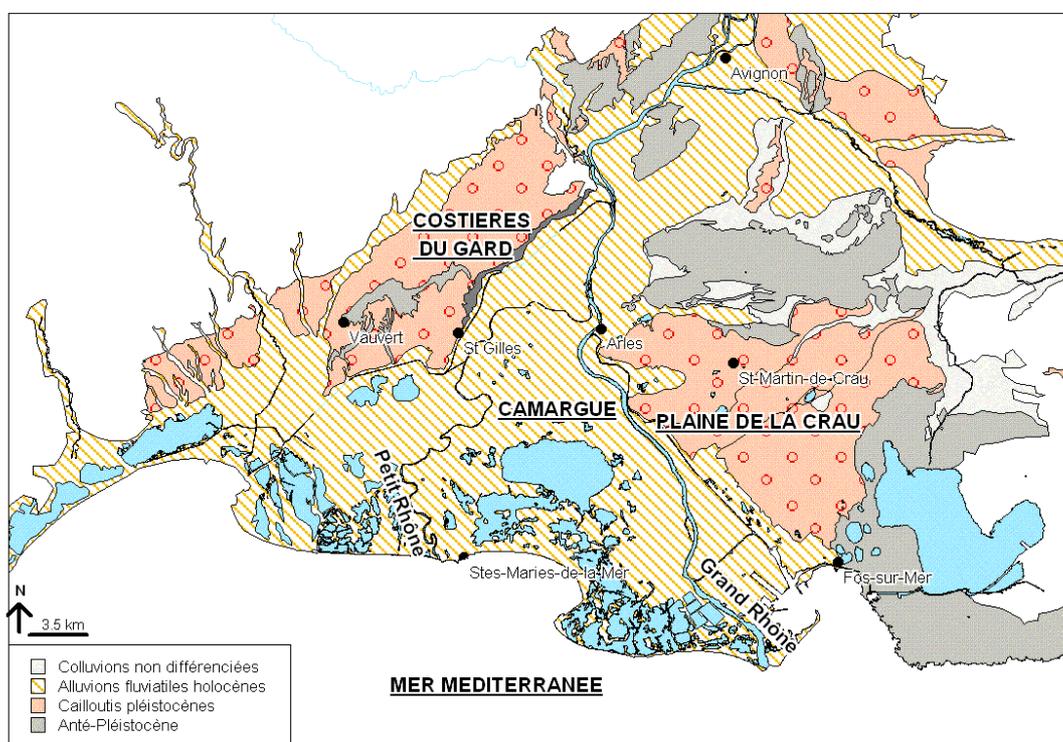


Fig. 13. Affleurement des cailloutis dans la basse vallée du Rhône

II.2.2. Les cailloutis plio-pléistocènes

II.2.2.1. Mise en place

Du Villafranchien (fin Pliocène- début Quaternaire) jusqu'au Würm (Pléistocène supérieur), plusieurs phases de dépôts de cailloutis se sont succédées dans la vallée du Rhône pour lesquels deux origines sont distinguées: une origine rhodanienne au nord-ouest (Costière du Gard, plaine de Beaucaire) et une origine durancienne à l'Est (Plaine de la Crau) caractérisée par son taux élevé en galets calcaires.

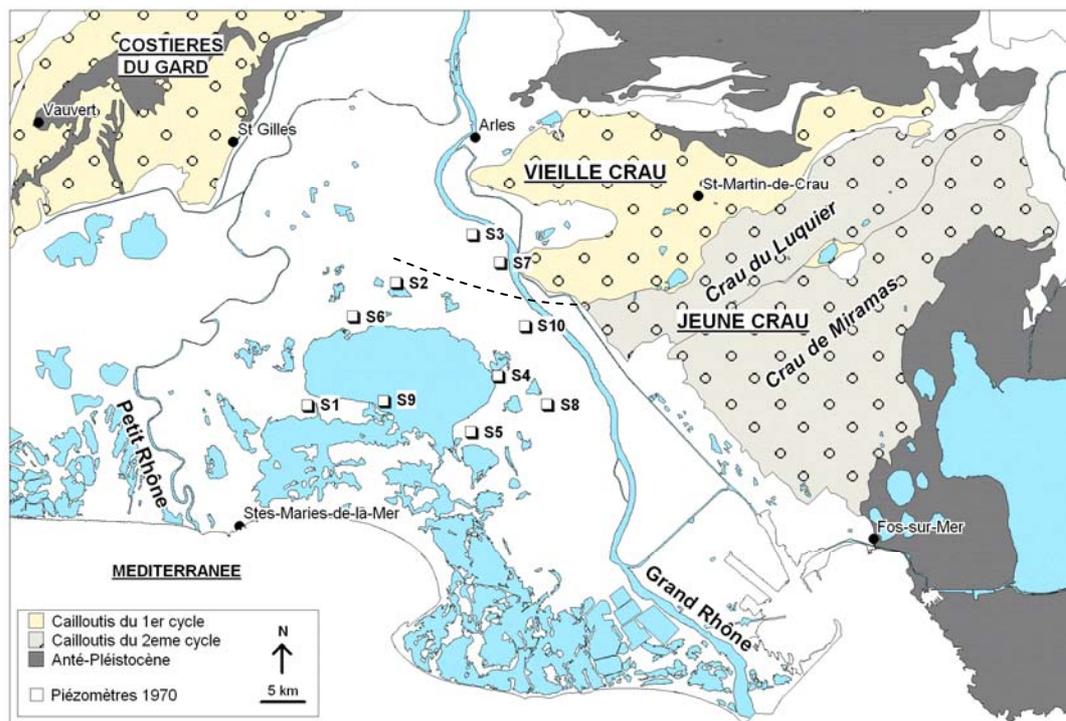


Fig. 14. Localisation des dépôts de cailloutis du 1^{er} et 2^{ème} cycle. La limite d'extension sous la Camargue des cailloutis de la Jeune Crau a été figurée en pointillé (d'après Marinos, 1969).

Les Cailloutis du premier cycle

- A l'est, la première phase de dépôt correspond aux cailloutis de la « Vieille Crau » (Fig. 14). Cette formation durancienne est attribuée au Pliocène supérieur (Villafranchien inférieur) en raison de sa continuité stratigraphique avec le Pliocène marin (Denizot, 1953 ; Demarcq, 1961 ; Ballesio, 1972 ; *in* Coulomb et Roux 1986). D'orientation Nord-Est/Sud-Ouest, la formation de la Vieille Crau s'étendrait jusqu'au droit de Vauvert, à l'Ouest du Petit Rhône (L'Homer *et al.*, 1987) soit sous tout le delta de Camargue.

- A la même période, une nappe rhodanienne s'est également mise en place à l'Ouest jusqu'au sud de Montpellier.

Les Cailloutis du deuxième cycle

Entre le Mindel et le Riss, un affaissement au droit de la Camargue actuelle entraîna la déviation vers l'Est du cours du Rhône et l'occupation progressive de sa vallée actuelle (L'Homer *et al.*, 1987). Ainsi, à l'Ouest du delta, les nappes rhodano-cévenoles ont migré progressivement vers le Sud-Est formant globalement 4 terrasses distinctes. Parmi ces dernières, seules les alluvions des « basses terrasses », mises en place à la fin du Würm et plongeant sous les dépôts holocènes du delta, pourraient se retrouver dans de la partie occidentale de la Camargue (Marinos, 1969; L'Homer *et al.*, 1987).

A l'Est du delta, en Crau, les cailloutis du 2^{ème} cycle forment la « Jeune Crau » (Fig. 14), constituée de plusieurs terrasses d'âge rissien à würmien (Crau du Lucquier, Crau de Miramas; Colomb et Roux, 1986). Ces niveaux caillouteux se sont disposés en éventail de cartes à jouer avec glissement des nappes successives vers le Sud (L'Homer *et al.*, 1987). Ce n'est que vers la fin du Würm que la Durance s'est détournée du seuil de Lamanon pour rejoindre le Rhône à Avignon. La formation de la Jeune Crau est d'orientation générale NE-SW. Elle recouvre par son côté nord la Vieille Crau tandis qu'elle s'enfonce régulièrement vers le Sud (Colomb et Roux, 1986). A l'Ouest, la Jeune Crau disparaît sous les marais Holocène du Rhône ; ses limites d'extension sous la Camargue restent incertaines.

Synthèse

Dans le delta de Camargue, les cailloutis sont donc essentiellement rattachés aux cônes de dépôts duranciens bien que la partie occidentale du delta puisse contenir des dépôts rhodaniens.

Les cailloutis sont présents en Camargue sous les formations holocènes du delta du Rhône. Leur observation était donc limitée et leur connaissance se basait essentiellement sur les observations des zones limitrophes où les cailloutis sont affleurants (Fig. 13 ; Poggi (1968) dans Marinos (1969) pour les Costières et la plaine de Beaucaire ; Denizot (1933; 1934), Colomb et Roux (1986) et plus récemment Roure *et al.* (2004) pour la Crau).

II.2.2.2. Nature minéralogique des Cailloutis

Aux deux phases de dépôts décrites précédemment pour le cône durancien correspondent des différences minéralogiques importantes, bien visibles dans les forages réalisés en Camargue. Ainsi, on distingue en Camargue, de bas en haut:

- un cailloutis à matrice sableuse jaune et galets altérés
- un cailloutis à matrice sableuse grise, ne présentant pas de trace d'altération.

Un cailloutis intermédiaire, à matrice sableuse gris-jaune, présent sous le cailloutis gris est également mentionné pour 4 sondages (S₁, S₂, S₅, S₉).

Marinos (1969), en se basant sur des critères lithologiques et d'altération, rattache le cailloutis jaune à la Vieille Crau lui attribuant donc un âge villafranchien à pléistocène inférieur. Le cailloutis gris est,

lui, rattaché à la Jeune Crau et daterait donc du Würm (Pléistocène supérieur), âge plus généralement admis pour cette formation.

Minéralogie des dépôts du premier cycle et leur répartition en Camargue

La formation de la Vieille Crau, à matrice jaune, est principalement caractérisée par la nature de ses galets et leur fort degré d'altération. Ce cailloutis a été rencontré sur toute l'épaisseur traversée pour les sondages S₃ et S₇ (Fig. 14) et existe sous le cailloutis gris des sondages S₄, S₈, S₁₀, et vraisemblablement sous un cailloutis intermédiaire où ont été arrêtés les sondages S₁, S₂, S₅, S₉.

- Cette formation est constituée majoritairement de galets calcaires du Jurassique et Crétacé sub-alpins, de quartzites du Trias alpin et de très rares galets de roches vertes généralement très altérés. Dans les niveaux supérieurs, les galets calcaires sont décalcifiés à leur périphérie (Marinos, 1969).

- La matrice, de couleur ocre-jaune est sableuse, parfois marneuse. Par endroit (S₇), elle est consolidée en un ciment gréso-calcaire (Marinos, 1969). En Crau, Roure *et al.* (2004) décrivent une matrice argilo-gréseuse à montmorillonite dominante.

Minéralogie des dépôts du deuxième cycle et leur répartition en Camargue

La formation de la Jeune Crau, à matrice grise, est absente en haute Camargue (S₃ et S₇) et recouvre les cailloutis du 1^{er} cycle dans le reste de la Camargue. Elle a une épaisseur peu importante (2 à 4 m) hormis au S₆ où elle atteindrait plus de 12 m.

- Les galets ne présentent aucune trace d'altération et sont plus diversifiés que dans le cailloutis jaune. Ainsi, bien que les calcaires et quartzites restent majoritaires, le cailloutis gris se caractérise par sa richesse en roches endogènes (roches vertes, conglomérats de faciès *verrucano*, variolites) provenant de l'érosion des Alpes (Marinos, 1969; Roure *et al.*, 2004).

- La matrice est sablo-argileuse. Sa réaction à l'acide est plus forte que pour la matrice à sable jaune.

La partie supérieure du cailloutis des sondages S₂, S₅, S₇ et S₈ (mais aussi S₃, S₄, S₉, et S₁₀) présente une faune plus ou moins abondante de mollusques. Alors que dans la partie la plus au Nord du delta (S₇) la faune semble indiquer la présence d'un étang, cette dernière présente, dans la partie sud, un caractère plus marin et pourrait même indiquer un premier maximum de transgression marine au S₈ (Marinos, 1969).

II.2.2.3. Structure

En Crau, les nappes plio-pléistocènes montrent toutes des directions préférentielles NE-SW ; leur épaisseur totale est en moyenne de 10 à 20 m mais peut atteindre localement 50 m (à l'Ouest de St Martin de Crau) et quasi disparaître près des étangs des Aulnes et d'Entressen (Roure *et al.*, 2004). En leur sein, l'épaisseur de la jeune Crau est variable pouvant dépasser 20 m.

En Camargue, les prospections géophysiques menées par la DDA (Rapport Camargue; 1970) associées aux carottages profonds effectués dans le delta confirment le pendage NE-SW de la nappe des cailloutis (Fig. 15). La limite d'extension des cailloutis sous la mer pourrait être localisée au niveau de la rupture du plateau continental, à une distance d'environ 30 km de la côte (Fig. 20). Dans le détail, la surface du toit des cailloutis pléistocènes présente une paléotopographie très contrastée dans laquelle trois chenaux principaux peuvent être distingués (Fig. 15). D'après Boyer (2003), la géométrie de ces vallées fini-pléistocènes ne semble pas avoir été influencée par la localisation du canyon messinien. Malheureusement, l'existence ainsi que la position d'éventuelles vallées à la base des cailloutis, qui pourraient donner lieu à des écoulements préférentiels au sein de l'aquifère, reste inconnues.

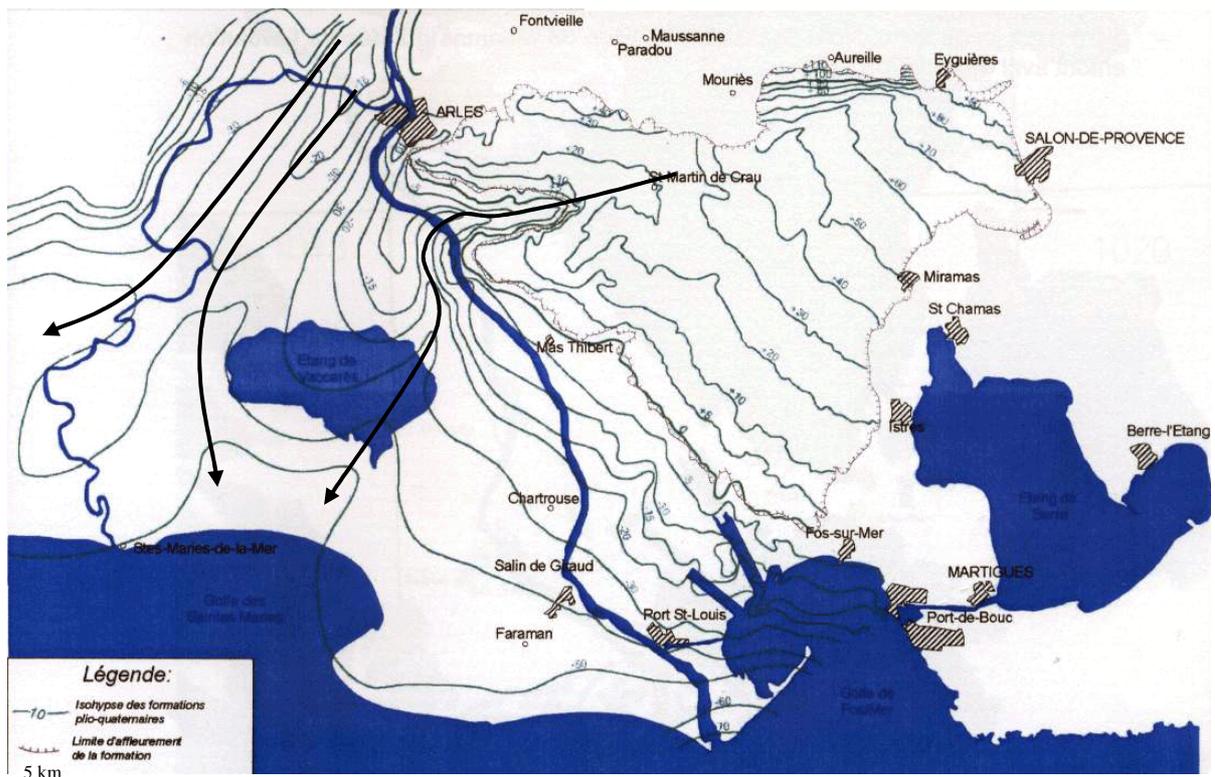


Fig. 15. Carte des isohypses du toit des cailloutis plio-pléistocènes de la Crau et du delta du Rhône (d'après Roure *et al.*, 2004; complété). Les principales vallées du toit des cailloutis ont été figurées par des flèches.

Concernant l'épaisseur, peu de forages ont traversé en totalité les formations de cailloutis en Camargue, ce qui explique que l'on ne dispose pas d'une cartographie détaillée des isopaques. Néanmoins, les données disponibles montrent que l'épaisseur des cailloutis est peu importante, variable, avec un accroissement vers le sud. D'après les sondages pétroliers, l'épaisseur est de 20 à 30 m en tête de Camargue, elle est de 31 m à Beauduc et de 60 m aux Saintes-Maries-de-la-Mer (Marinos, 1969).

II.2.3. Edification holocène du delta du Rhône

Ces dépôts recouvrent l'aquifère captif des cailloutis. Il est donc important de connaître leur nature et leur dynamique de mise en place afin de pouvoir évaluer leur influence hydrogéologique.

La mise en place des dépôts du delta du Rhône à l'Holocène se révèle d'une grande complexité. Cette question a fait et fait encore l'objet de nombreux travaux mais n'a pas été développée dans la présente étude. Ainsi, cette partie résume les travaux développés par d'autres auteurs comme L'Homer (1981), Arnaud-Fassetta (1998), Boyer (2005), Vella (2005) reprenant également des travaux plus anciens (Oomkens, Krui, Barrière).

II.2.3.1. Mise en place des dépôts

L'évolution du delta du Rhône à l'Holocène résulte de l'interaction entre les dynamiques fluviales et marines.

L'interprétation par corrélation de faciès des logs des forages réalisés pour le Rapport Camargue (1970) ainsi que des datations au Carbone-14 ont permis de reconstituer l'historique de la mise en place des dépôts post-glaciaires en Camargue.

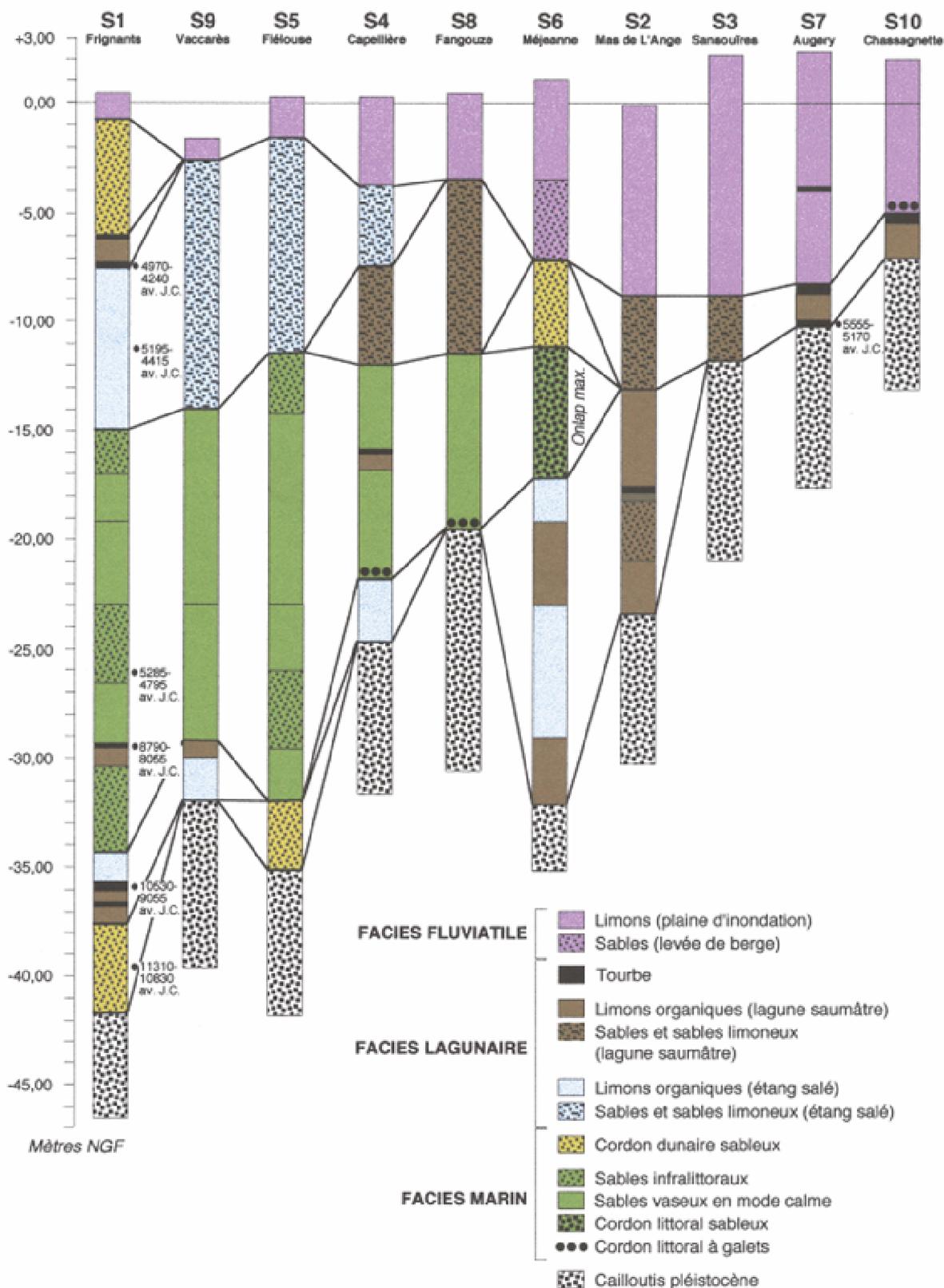


Fig. 16. Les étapes de l'édification holocène du delta du Rhône (d'après le Rapport Camargue (1970), in Arnaud-Fassetta (1998))

Remontée du niveau marin et étapes de l'édification du delta du Rhône (vue en coupe)

➤ *La phase transgressive* (Fig. 17)

A partir de 18000 BP², la remontée eustatique tardi et post-glaciaire de la Méditerranée entraîne dans le delta du Rhône la mise en place d'un prisme sablo-limoneux d'origine marine ou lagunaire (Monaco *et al.*, 1972). Ainsi, la terrasse alluviale des cailloutis pléistocènes est peu à peu recouverte par la mer qui pénètre loin dans le fond des vallées.

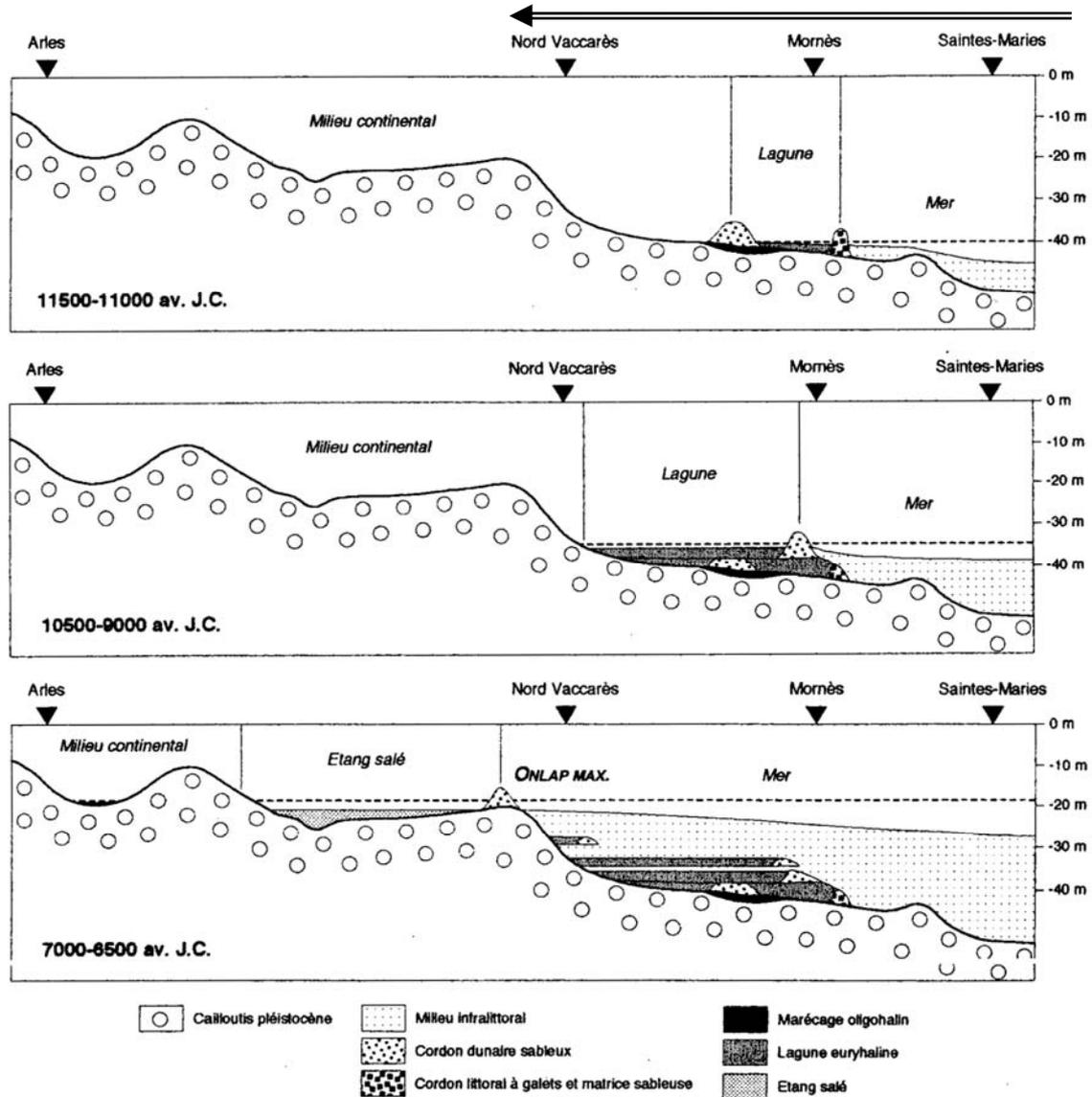


Fig. 17. Géomorphologie (en coupe) du delta du Rhône entre 11500 BP et 6500 BP (d'après Pons *et al.* (1979), in Arnaud-Fassetta (1998))

Vers 11000 BP, des sables éoliens plaqués sur les cailloutis pléistocènes permettent de situer le niveau de la mer à une cote inférieure à -40 m. La présence de tourbes d'eau douce vers -36 m (log de S₁ ;

² Before Present, i.e. avant le présent. L'année de référence est 1950 -date des premiers essais de datations au carbone-14-

Fig. 16) et -17 m (log de S₄) ont permis d'identifier deux phases d'arrêt dans cette période de transgression vers 10000 BP et 6000 BP respectivement. Entre ces 2 arrêts, la transgression aurait atteint le stade d'onlap maximal vers 7200 BP (L'Homer *et al.*, 1981) (niveau marin vers -19 m). Le rivage se serait situé au niveau de la rive nord actuelle du Vaccarès.

➤ *La phase progradante* (Fig. 18)

A partir de 6500-5500 BP, un ralentissement de la remontée du niveau marin et/ou une recrudescence des apports détritiques entraînent la progradation du trait de côte vers le sud.

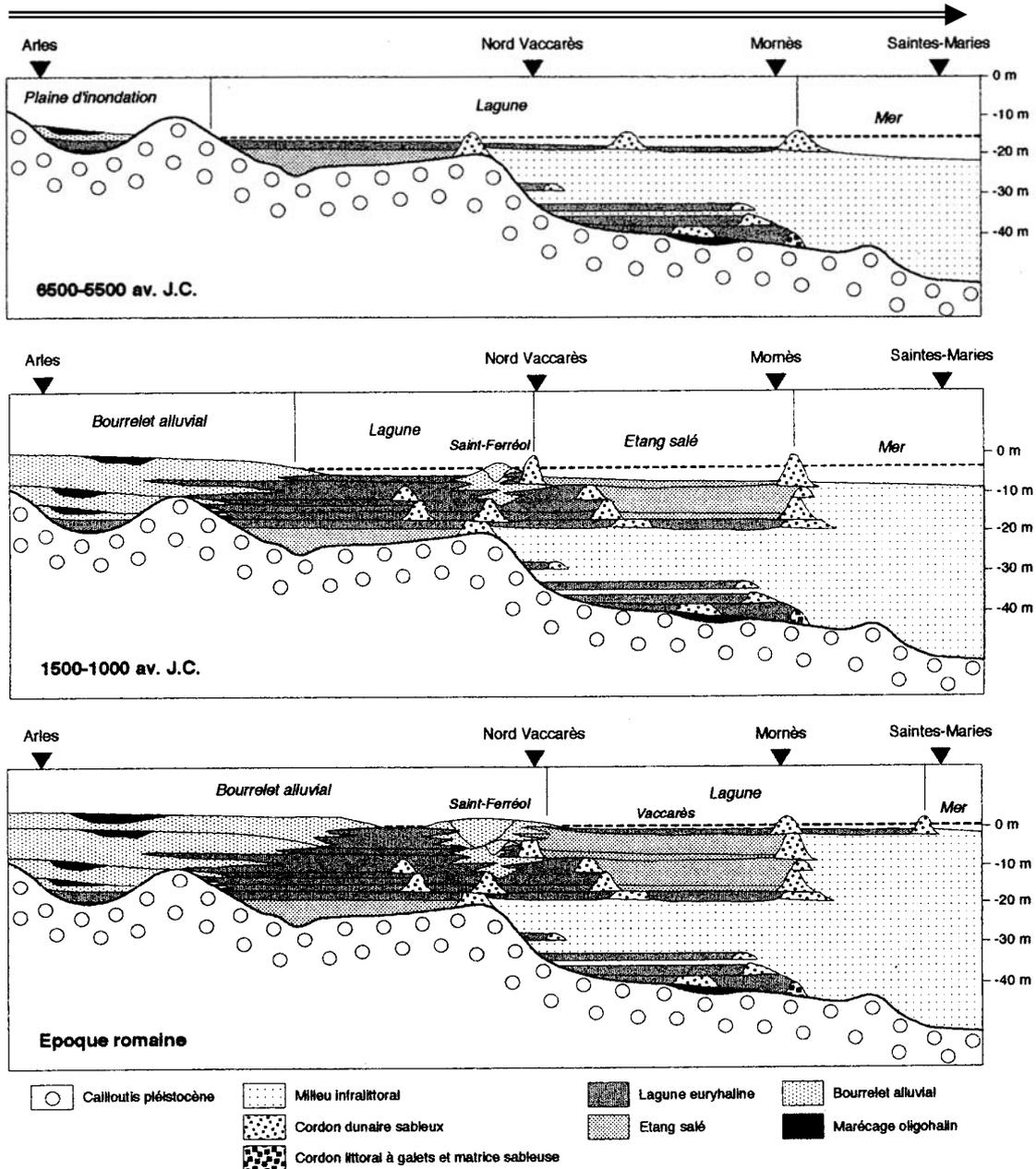


Fig. 18. Géomorphologie (en coupe) du delta du Rhône entre 6500 BP et l'époque romaine (d'après Pons *et al.* (1979), in Arnaud-Fassetta (1998))

Au sud du delta, un imposant cordon dunaire se met en place individualisant ainsi une zone de lagune, alors que dans la partie nord du delta, le Rhône commence à édifier ses bourrelets alluviaux (St Ferréol ; Fig. 19). Vers 5000 BP, en arrière du cordon dunaire se met en place un grand étang salé dans lequel se développe un complexe limono-sableux à passées tourbeuses. On distingue alors, du Nord au Sud du delta, un bourrelet alluvial, une lagune, un étang salé et la mer (Fig. 18). Ce schéma restera identique jusque vers 1000 BP ; seule l'extension de ces différentes parties varie, conduisant à une réduction de la zone de lagune. En effet, à partir de 4500 BP, la décélération de la vitesse de remontée du plan d'eau facilite la progradation des apports fluviaux (vers le sud) tandis que le grand étang littoral connaît une extension croissante vers le nord entre 4500 et 1000 BP sans toutefois dépasser l'actuelle rive nord du Vaccarès.

Enfin, vers 1500-1000 BP, la remontée du niveau marin aurait favorisé la mise en place d'une lagune saumâtre (le Vaccarès), bordée au sud par le cordon de Mornès et au nord par le bourrelet alluvial du Rhône de Saint-Ferréol. Lors des ralentissements de la transgression, des milieux plus doux et des tourbes se développent. La progradation du trait de côte depuis 7000 BP s'est accompagnée d'une évolution de la morphologie du delta en relation avec le fonctionnement successif de différentes branches du fleuve (paléo-Rhône ; Fig. 19).

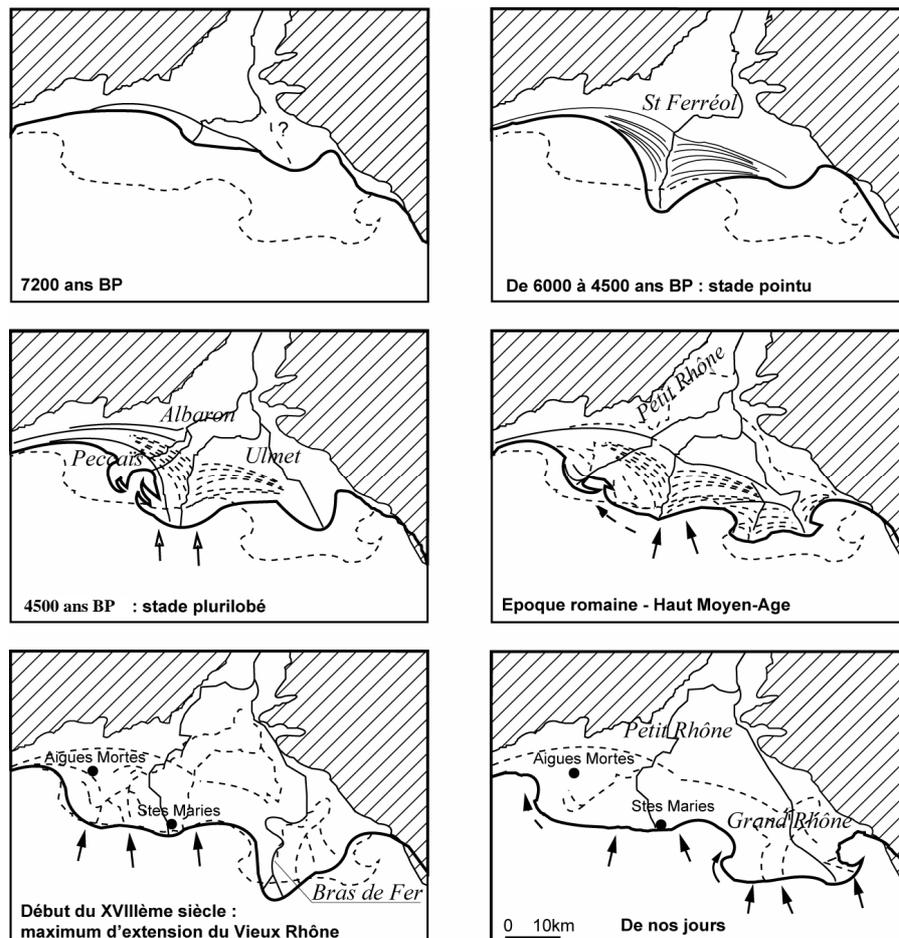


Fig. 19. Evolution du delta du Rhône (vue aérienne) : édification des différents lobes deltaïques (d'après L'Homer *et al.* (1981) dans Vella *et al.* (2005); modifié)

2.2.3.2. Structure et nature des dépôts postglaciaires

L'interprétation des dépôts post-glaciaires a fortement évolué depuis l'utilisation de la stratigraphie séquentielle. Ainsi, les log des forages ne sont plus interprétés par corrélation de faciès (Barrière, dans le Rapport Camargue) mais par des corrélations basées sur les lignes temps obtenues par sismique. Les descriptions sédimentologiques faites dans les années 70 restent cependant la référence.

Les apports de la stratigraphie séquentielle et génétique

Boyer *et al.* (2003) ont validé, à l'aide d'un atelier de puits diagradiés, l'utilisation des méthodes de stratigraphies séquentielles et génétiques pour les corrélations géométriques dans les dépôts postglaciaires du delta du Rhône.

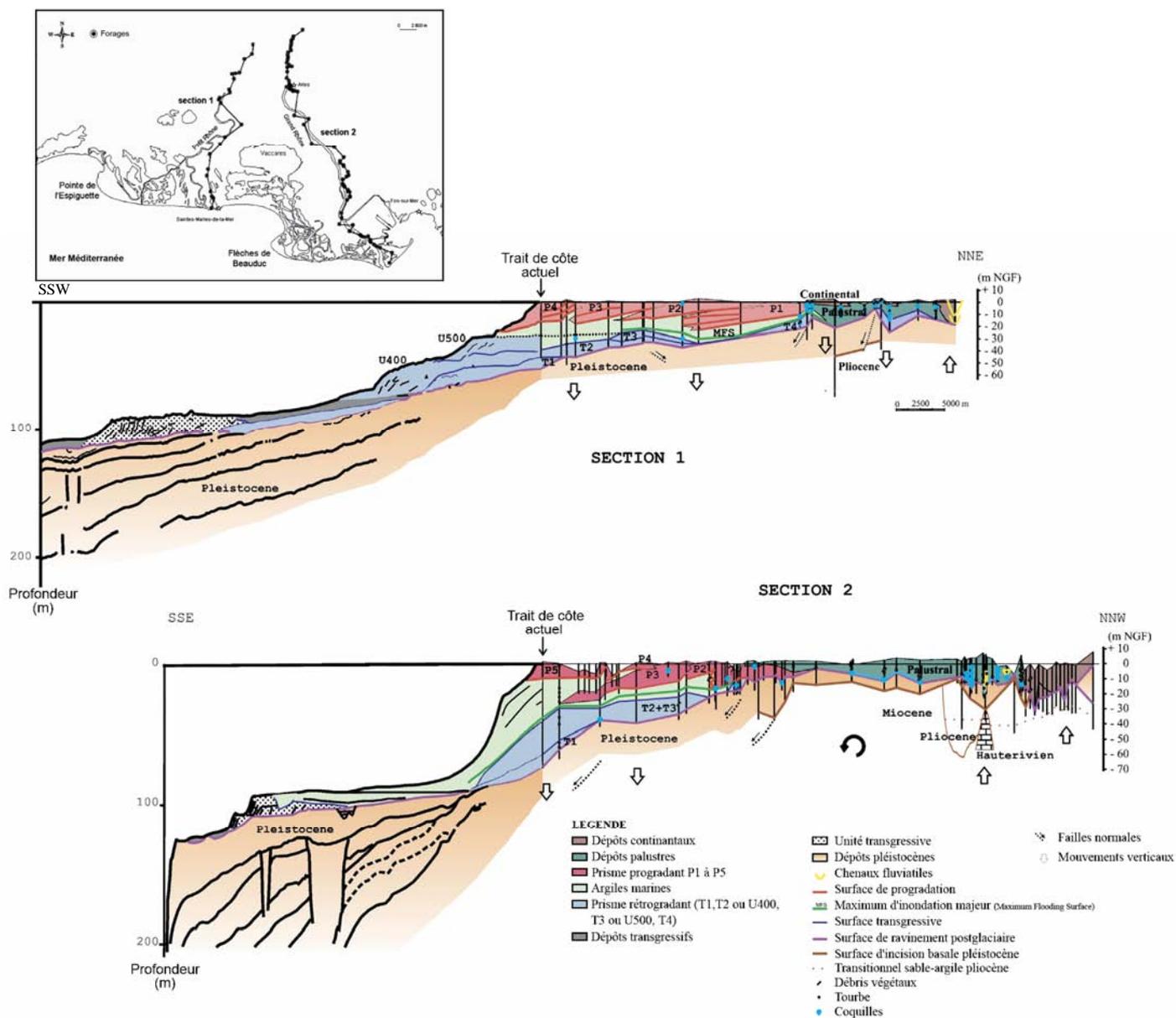


Fig. 20. Coupes Nord-Sud dans l'axe du Petit et du Grand Rhône (d'après Boyer *et al.*, 2005; modifié)

L'analyse par la stratigraphie séquentielle de grands profils en subsurface a permis de mettre en évidence de la base au sommet (Fig. 20; Section 1 et 2):

- une dynamique rétrogradante ; les prismes qui en découlent sont le reflet de transgressions rapides suivies d'une phase de ralentissement ou de stabilisation permettant la préservation des dépôts transgressifs.

- une dynamique progradante qui s'exprime (i) en position distale par 5 lobes deltaïques et (ii) en position proximale par une alternance de périodes d'incision et de périodes d'aggradation des dépôts palustres et continentaux .

D'autres deltas méditerranéens tel les deltas du Pô, de l'Ebre ou du Nil présentent une organisation stratigraphique similaire (Boyer *et al.*, 2005).

Nature des dépôts postglaciaires (Boyer *et al.*, 2005)

Les dépôts post-glaciaires peuvent être subdivisés en 2 grands ensembles séparés par le maximum d'inondation majeur (MFS ; Fig. 20) :

- la partie inférieure qui recouvre les cailloutis Pléistocènes est constituée d'argiles et de limons contenant une faune d'eau saumâtre à douce ainsi que d'abondants débris de plantes, passant progressivement à des argiles entrecoupées de couches sableuses puis à des argiles marines pour les termes supérieurs,

- la partie supérieure est composée d'argile à faune marine, puis de couches de sables (marin à marin et fluviatile) bien triés devenant plus grossiers vers le haut puis de dépôts argileux (lagunaires) parfois entrecoupés de dépôts riches en matière organique (quelques lits de tourbes). Des dépôts continentaux modernes constituent les termes supérieurs.

D'après la géologie, deux grands ensembles morphologiques sont donc ainsi distingués (Bouteyre et Toni, 1972) : (i) la Camargue fluvio-lacustre au Nord (Haute et Moyenne Camargue) composée d'une couverture fluviatile avec de larges bourrelets alluviaux recouvrant des formations lagunaires salées antérieures et (ii) la Camargue laguno-marine (Basse Camargue) au Sud comprenant une couverture fluviatile très limitée et des dépôts marins à lagunaires en profondeur.

2.2.3.3. La dissymétrie du delta

Dans le détail, les dépôts supérieurs du delta du Rhône présentent une nette dissymétrie entre la partie orientale et occidentale. Suivant les auteurs, plusieurs hypothèses sont envisagées pour en expliquer les causes.

- Boyer *et al.* (2005) soulignent l'importance du rôle de la subsidence dans l'organisation des dépôts et l'illustrent dans leur modèle sédimentologique par des mouvements verticaux descendants dans la partie sud du delta (Fig. 20). Ainsi, ils interprètent la variation géographique des dépôts centres

des log des forages (diachronisme du maximum majeur d'inondation) comme une intervention de la subsidence. Le phénomène de subsidence s'exprimerait également sur les profils en long par (i) l'aggradation d'unités globalement progradantes, (ii) l'inclinaison d'unités transgressives et enfin par (iii) la déformation de surfaces remarquables dans le Pliocène. Ces mouvements liés à la compaction et surtout à la tectonique seraient en accord avec le basculement de la marge déjà observé en d'autres points du Golfe du Lion.

La dissymétrie entre la partie occidentale et la partie orientale du delta résulterait donc de variations du niveau marin relatif (essentiellement liées à la subsidence) et non de variations eustatiques (qui auraient affectés de façon équivalente l'ensemble du delta).

- Pour Vella *et al.* (2005), cette différence soulignerait au contraire le rôle de l'espace de sédimentation disponible au niveau de l'embouchure du fleuve. Une nouvelle carotte effectuée au sud des Frignants (SF) a permis de mettre en évidence, entre 30 et 40 m de profondeur, la présence d'une paléo-plaine deltaïque émergée. Ce paléo-delta aurait favorisé l'importante aggradation observée au S₁ (20 m de sédiments entre ~6140 et ~5730 ans BP ; cf. log de S₁) et la construction d'un épais prodelta. Par la suite, la progradation dans la partie Ouest du delta aurait été facilitée par un espace de remplissage disponible réduit et la faible pente sous marine. Ainsi, le faible espace d'accumulation serait à l'origine de la forme pointue du lobe de St Ferréol (stade pointu vers 6000 ans BP ; Fig. 19).

A l'opposé, dans la partie Est du delta, la surface transgressive repose directement sur le toit des cailloutis pléistocènes. Bien que le substrat pléistocène se situe à une profondeur similaire sous les paléo-embouchures du Rhône d'Ulmet et de St Ferréol (-40 m environ), les lobes de ces deux paléo-Rhône présentent des morphologies diamétralement opposées. Ainsi, le vaste espace d'accumulation disponible dans la partie Est du delta (absence de paléo-vallée dans le toit des cailloutis) aurait conduit à la formation pour le Rhône d'Ulmet d'un lobe de forme complexe, composé de nombreux chenaux à méandres bien marqués.

La dissymétrie entre la partie occidentale et la partie orientale du delta serait donc en relation avec l'espace d'accumulation disponible. Cette espace d'accumulation serait fonction de la géométrie de la surface topographique des cailloutis pléistocènes ainsi que des caractéristiques du comblement sédimentaire au/du début de l'Holocène. Ainsi, Vella *et al.* (2005) comparent l'avancée des lobes deltaïques avec la surface du toit des cailloutis (Fig. 21). Selon les auteurs, la progradation des dépôts autour de St-Ferréol aurait été facilitée par l'existence préalable de vallées dans la topographie des cailloutis pléistocènes.

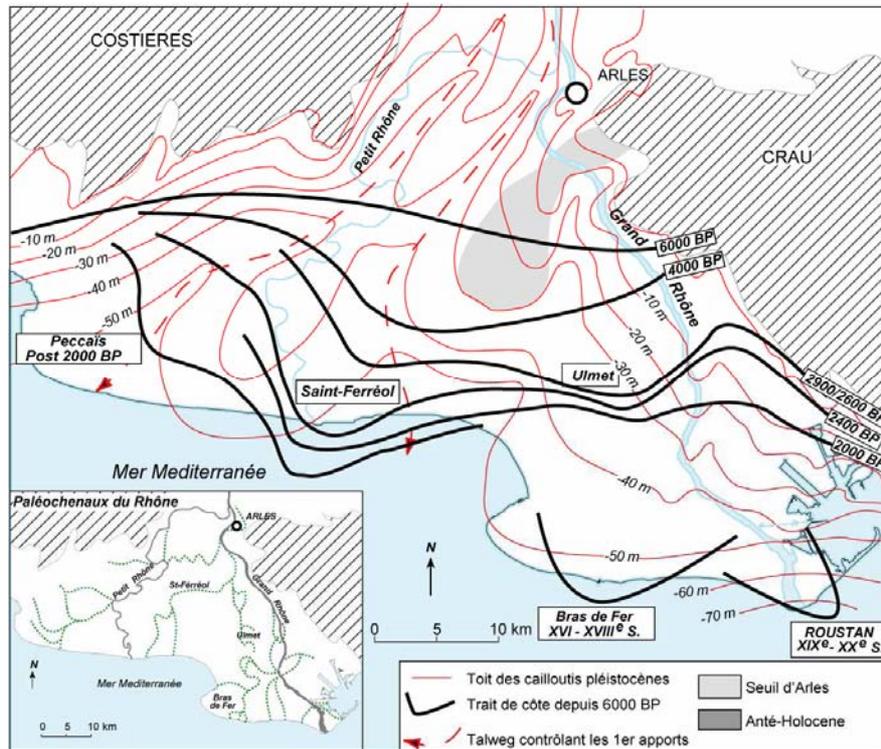


Fig. 21. Comparaison de la progradation des lobes deltaïques avec les isobathes du toit des cailloutis (dans Vella *et al.* (2005))

II.2.4. Synthèse

Le delta du Rhône s'est principalement formé pendant le Quaternaire. Lors du dernier maximum glaciaire (LGM), le très bas niveau marin atteint par la Méditerranée (~120 m sous le niveau actuel, il y a 18 000 a BP; (Edmunds *et al.*, 2001)) a permis le dépôt de sédiments continentaux (terrasses de cailloutis fluviale). La remontée rapide du niveau marin et son ralentissement progressif depuis 7000 BP a favorisé la construction du delta du Rhône sensu-stricto, avec la progradation de corps sédimentaires sous l'influence de flux sédimentaire d'origine fluviale (Boyer *et al.*, 2005; Vella *et al.*, 2005).

Le delta du Rhône présente une structure en 3 couches dans laquelle on distingue, de la base au sommet :

- un niveau constitué de dépôts alluviaux pléistocènes (cailloutis principalement calcaire dans une matrice sablo-argileuse) déposé par la Durance en Crau et en Camargue. Les cailloutis sont affleurant en Crau et plongent progressivement vers le Sud-Ouest jusqu'à -50 m au niveau du rivage ; leur épaisseur varie de 10 m à 70 m (Marinos, 1969; DDA des Bouches du Rhône, 1970; Boyer *et al.*, 2005). Ce niveau contient l'aquifère étudié.

- recouvrant ces cailloutis, un niveau de 2 à 30 m d'argiles marines et de limons entrecoupés de couches sableuses (Boyer *et al.*, 2005) déposés pendant la transgression Flandrienne (18000 à 6000 ans BP). De nombreux niveaux de tourbes témoignent d'arrêt ou de ralentissement de la transgression.

- un niveau superficiel (jusqu'à ~10 m d'épaisseur) constitué (i) d'argiles holocènes à actuelles entrecoupées de lits de sables et (ii) de dépôts continentaux modernes au sommet.

Cette structure en 3 couches est également observée dans plusieurs autres deltas méditerranéen, formés principalement après la transgression Fin Pléistocène-Début Holocène, tels les delta du Pô et du Nil ou les deltas du Llobregat et de l'Ebre pour la Méditerranée occidentale (Edmunds *et al.*, 2001; Boyer *et al.*, 2005).

II.3. Les systèmes hydrologiques et hydrogéologiques de Camargue et leur interactions

La structure en 3 couches mise en évidence par la géologie doit avoir des conséquences sur la répartition verticale des perméabilités et donc sur la structure et le fonctionnement de plusieurs réservoirs aquifères. Ainsi ces 3 couches individualisent des systèmes hydrogéologiques différents (Fig. 22) : l'aquifère des cailloutis, l'aquitard et l'aquifère superficiel. Des caractéristiques hydrogéologiques différentes du niveau des cailloutis en Crau et en Camargue (respectivement libre/captif) conduisent à séparer ce niveau en 2 entités dont les relations sont à préciser.

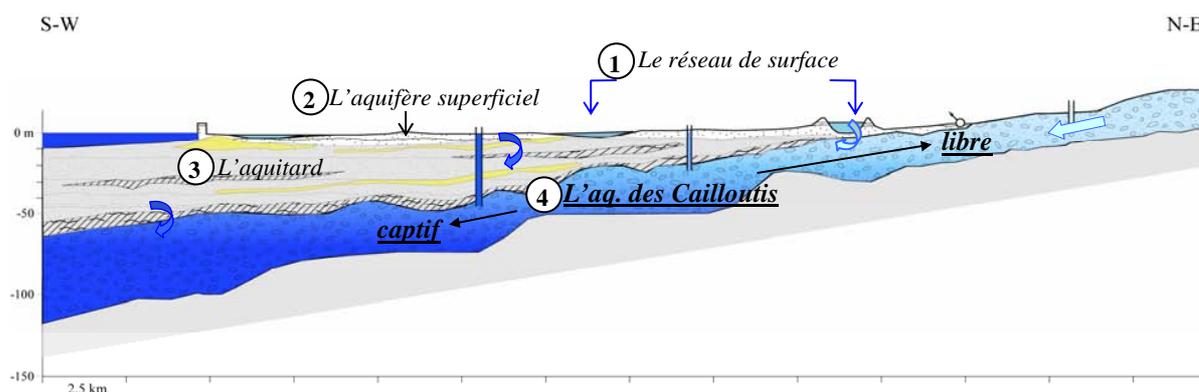


Fig. 22. Localisation respective des différents systèmes hydrogéologiques

Différents systèmes hydro(géo)logiques sont donc en connexion. Il est donc important de connaître les caractéristiques propres à chacun de ces systèmes pour évaluer leur influence sur l'aquifère captif des cailloutis.

II.3.1. Le réseau hydrographique

Le système hydrologique de la Camargue est enserré entre la Méditerranée et les deux bras actuels du Rhône. Comme de nombreux deltas, la Camargue est sujette à une force anthropisation. Au XIX^{ème} siècle, l'achèvement de l'endiguement du Rhône (1859) et la construction de la digue à la mer (1856) mettent fin aux invasions des étangs par la mer et aux inondations par les crues du fleuve. Ces nouvelles lignes de reliefs artificielles isolent encore plus la Camargue, la protégeant des apports de sels par la mer mais la privant également des apports d'eau douce du Rhône. La culture non irriguée devint presque impossible à partir de la fin du XIX^{ème} siècle : un important réseau de canaux d'irrigation et de drainage vit alors le jour, modifiant fortement le régime hydrologique du delta (Chauvelon, 1998).

Le Rhône

Le bras du grand Rhône charrie la plus grande partie des eaux et de leur charge solide. Il est relativement étroit à Arles (150 m) mais atteint 400 m de large près de son embouchure. La pente est très douce d'Arles à la mer (10 cm par km).

Le lit du Grand Rhône est généralement limoneux, plus rarement sableux. Il est constitué d'une succession de mouilles et de seuils (Fig. 23) lui conférant ainsi une profondeur variable (de 4 à 10 m en moyenne). Le Rhône est au contact direct des cailloutis au nord d'Arles et au seuil de Terrin (Fig. 23). Cependant, les cailloutis étant consolidés en poudingue dans ces secteurs, l'infiltration du Rhône doit être très limitée.

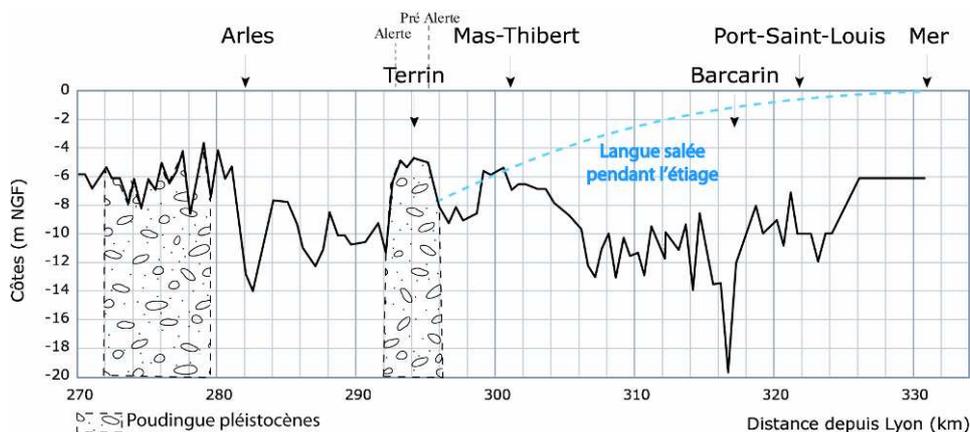


Fig. 23. Profil longitudinal du Grand Rhône d'Arles à Port St Louis (d'après les données de la CNR, dans Antonelli (2002); complété)

Le seuil de Terrin, à 10 km en aval d'Arles, constitue le plus haut fond de la portion amont du grand Rhône. Avant 1991, ce seuil remontait à -3.70 m NGF (Davey, 2005) et constituait une barrière naturelle au phénomène du coin salé (remontée d'une langue d'eau de mer dans le lit du fleuve). En 1991, il a fait l'objet d'un déroctage pour le passage de barges fluvio-maritimes, abaissant son niveau

à -4.75 m NGF et augmentant ainsi les risques de remontée du coin salé au-delà de ce seuil, en direction d'Arles. Actuellement, la remontée du coin salé fait l'objet d'un suivi régulier par la CNR (Compagnie Nationale du Rhône) avec la mise en place de stations de pré-alerte et d'alerte (seuil de Terrin). Marée haute, vent du Nord modéré et débit inférieur à 600 m³/s sont les conditions favorables à une remontée du coin salé au-delà de la station de pré-alerte (Davey, 2005).

Le régime hydrologique du Rhône présente en général deux maxima, en automne et au printemps, et une période d'étiage d'août à fin septembre. Le régime normal du fleuve à Beaucaire correspond à un débit compris entre 1000 et 3000 m³/s (débit moyen annuel de 1700 m³/s) ; le débit d'étiage est de l'ordre de 650 m³/s (VCN10) et le débit de la crue décennale est de 8400 m³/s (Arnaud-Fassetta, 1998; Antonelli, 2002).

Pendant la période étudiée, les débits moyens journaliers du Rhône ont été relativement faibles (Fig. 24) avec des valeurs moyennes maximales ne dépassant pas les hautes eaux ($Q < 3500$ m³/s) ou les crues moyennes (3500 m³/s < $Q < 5000$ m³/s) et de très basses eaux notamment en juillet-août 2005 et octobre- novembre 2007 ($Q < 500$ m³/s).

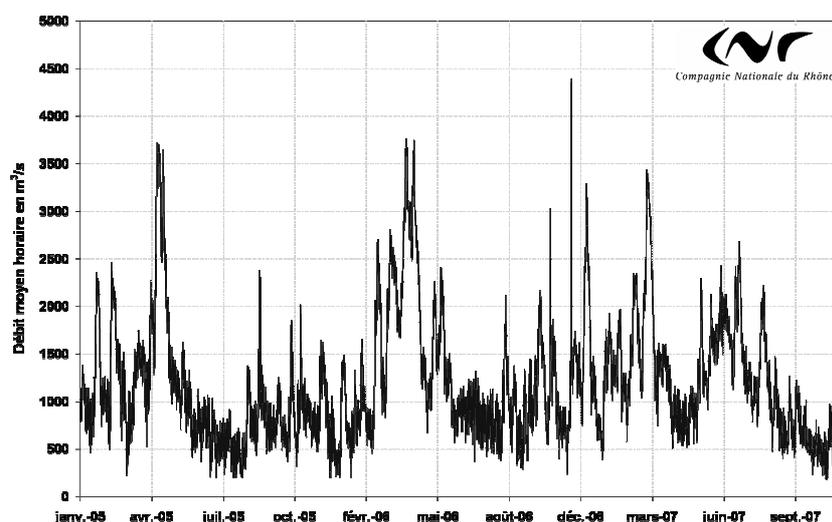


Fig. 24. Débits moyens journaliers du Rhône à Arles entre janvier 2005 et décembre 2007 (données de la CNR)

Le Petit Rhône a un débit très réduit par rapport à celui du Grand Rhône (de l'ordre de 1/10). Sa pente est légèrement plus faible que celle du Grand Rhône (9 cm par km) et son lit a une profondeur moyenne de 3 à 6 m.

Les canaux

Il n'existe aucun cours d'eau naturel dans le territoire compris entre les deux bras du Rhône. Le développement des cultures, et plus particulièrement l'essor de la riziculture après la guerre, a nécessité la mise en place d'un aménagement hydraulique important dans l'île de grande Camargue. Un réseau de canaux d'irrigation apporte l'eau pompée dans le Rhône aux cultures puis des canaux de

drainage évacuent les eaux de colatures vers le Rhône ou le Vaccarès. Plusieurs anciens cours du Rhône ont, à ce titre, été aménagés en roubine (St Féréol, Ulmet et Albaron).

Le Vaccarès et les étangs

Le Vaccarès, étang principal de la Camargue, est essentiellement alimenté par les eaux de drainage des rizières (canaux de Fumemorte et de Roquemaure principalement). L'évacuation des eaux du Vaccarès vers la mer se fait via les étangs inférieurs (nette surcharge hydraulique du Vaccarès (Chauvelon *et al.*, 2003)) au travers d'une unique écluse (pertuis de la Fourcade) entièrement contrôlée par la ville des Saintes-Maries-de-la-Mer. Ce drainage gravitaire reste cependant tributaire des conditions éolio-marines. Ainsi, des précipitations intenses associées à des niveaux marins élevés limitent le drainage gravitaire des étangs et peuvent ainsi conduire à des situations d'inondation.

La salinité du Vaccarès est à peu près constante dans l'année (~15 g/l) alors que la salinité des étangs inférieurs varie de 20 g/l en hiver à 50g/l en été (Réserve Nationale de Camargue, 2006).

Bilan hydrologique simplifié

Un bilan hydrologique simplifié de la Camargue peut être proposé. Les entrées du système sont les précipitations, l'irrigation et la mer ; les sorties correspondent à l'évapotranspiration, au drainage et aux sorties d'eau par les étangs. Les termes de ce bilan sont extrêmement variables d'une année à l'autre, fonction des aléas climatiques, des pratiques culturales, et de la gestion des pompes et des vannes qui contrôlent les échanges.

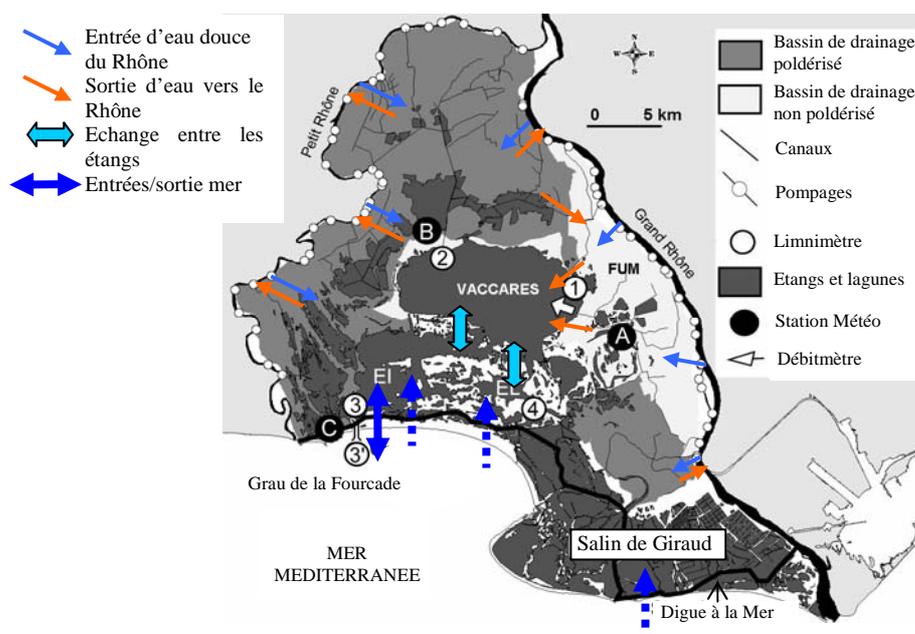


Fig. 25. Fonctionnement hydrologique simplifié des eaux de surface en Camargue (d'après Chauvelon *et al.* (2003) ; modifié)

Ces circulations de surface ont fait l'objet de nombreuses études depuis 1970 par la DDA des Bouches du Rhône puis par la station biologique de la Tour du Valat ou le Parc naturel régional de Camargue. Ces études ont permis, entre autres, l'établissement d'un modèle hydrodynamique du fonctionnement de l'hydrosystème de l'île de Camargue (Chauvelon *et al.*, 2003).

Si le réseau hydrologique superficiel est relativement bien connu, l'état des connaissances est bien moins avancé pour la circulation et la distribution des eaux en profondeur. Les eaux souterraines en Camargue se subdivisent en deux aquifères principaux superposés: un aquifère dit profond, situé dans les cailloutis plio-pléistocènes, objet de cette étude, et un aquifère superficiel situé dans les niveaux supérieurs des sédiments fins holocène du delta du Rhône.

II.3.2. L'aquifère superficiel

L'aquifère superficiel correspond aux dépôts continentaux modernes du delta. Il est limité en profondeur par des argiles, des limons et des lits de tourbes formant un niveau imperméable (aquitard) qui marque la séparation avec l'aquifère sous-jacent des cailloutis. Ces dépôts, de nature sableuse, limoneuse ou argileuse (cf. II.2.3. Edification holocène du delta du Rhône), ont une répartition non uniforme en surface comme en profondeur, liée à l'évolution récente du delta (déplacements de chenaux fluviaux, des marais saumâtres ou des étangs salés). La variabilité de la répartition et de la nature de ces sédiments provoque de fortes variations latérales et verticales de perméabilité qui induisent la nature lenticulaire et discontinue de cet aquifère.

Les travaux réalisés depuis 1970 permettent de dresser une synthèse des spécificités de l'aquifère superficiel et plus particulièrement de l'impact de l'irrigation et de la riziculture sur le régime des eaux de la nappe (Jean et Tony, 197x; Heurteaux, 1969; Godin, 1990; Cary, 2005).

Caractéristiques hydrogéologiques

La perméabilité des sols est faible dans l'ensemble (Marinos, 1969) mais présente une répartition fonction de la géomorphologie (Fig. 26) : les bourrelets alluviaux des chenaux du Rhône (anciens et actuels) présentent des perméabilités assez bonnes et renferment ainsi une nappe réelle alors que les marais constituent des bassins quasi imperméables où l'eau n'est retenue que sous la forme d'eau d'imbibition. Enfin, les dunes et cordons littoraux sableux de Basse Camargue présentent une bonne perméabilité mais contiennent une nappe limitée dont la « lentille » d'eau douce est souvent insignifiante (Marinos, 1969).

Près de la surface comme en profondeur, il n'existe donc de nappes véritables que dans la limite d'extension des dépôts sablo-limoneux des bras anciens et actuel du Rhône.

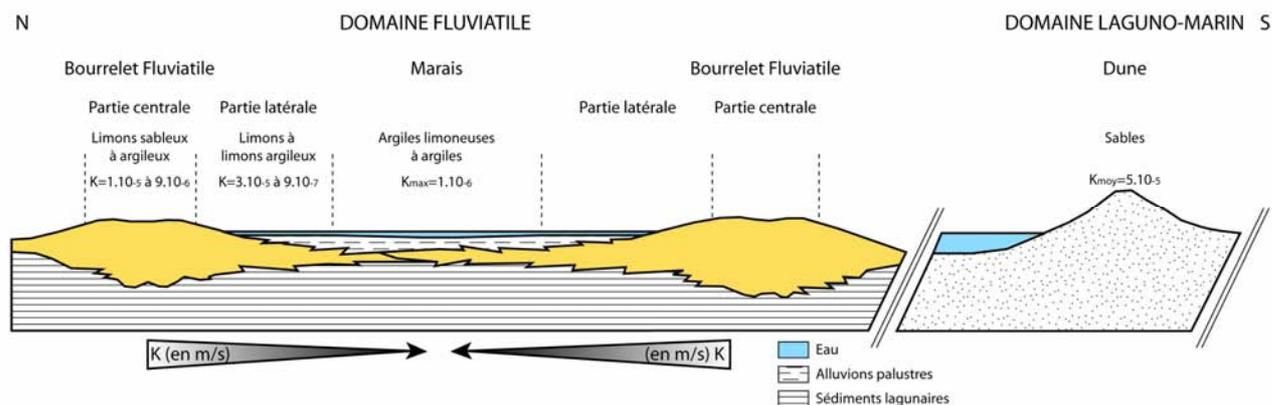


Fig. 26. Répartition latérale de la perméabilité des sol en fonction de la géomorphologie (morphologie d'après L'Homer (1975) ; modifié)

Alimentation

Les cartes de piézométrie et de salinité établies pour le rapport Camargue ont permis de mettre en évidence le rôle prépondérant de l'hydrologie et plus particulièrement de l'irrigation sur l'alimentation de la nappe (Marinos, 1969; Godin, 1990). Ainsi, les caractéristiques physiques et chimiques de l'aquifère sont étroitement liées à la position du réseau hydrographique. Plus particulièrement, la riziculture avec les volumes d'eau importants qu'elle nécessite, régit le régime des hautes eaux et des basses eaux dans les zones cultivées, indépendamment des conditions climatiques.

Enfin, le Rhône ne participe pas directement, en général, à l'alimentation de la nappe à cause de la mauvaise perméabilité des terrains et son influence se limiterait aux zones qui le bordent.

Morphologie et écoulements

La nappe est libre, captive à semi-captive en fonction de la perméabilité des terrains. Elle demeure très près de la surface, la rendant fortement dépendante des facteurs climatiques dans les zones non cultivées. Ses niveaux piézométriques sont au maximum à 2.5 m/NGF et bien souvent inférieurs au 0 m NGF (Marinos, 1969). La surface piézométrique de la nappe épouse assez étroitement la morphologie du terrain. Les courbes isopiézométriques, espacées dans les zones hautes des bourrelets, se resserrent dans les zones basses par diminution de la perméabilité. Ces caractéristiques confèrent à la nappe une forme cylindrique d'écoulement radial convergeant vers les zones basses. Les eaux de la nappe superficielle s'écoulent donc depuis les zones hautes irriguées, à meilleure perméabilité vers des bassins fermés localisés sous les marais. Dans les zones basses (parties externes des bourrelets, marais) la faible perméabilité des terrains entraîne des pertes de charges souvent très élevées rendant l'eau pratiquement stagnante (Marinos, 1969).

Salinité

Les piézomètres (Fig. 11), implantés par couple atteignant deux niveaux différents, mettent en évidence la superposition de lentilles d'eau douce centrées sur les bourrelets alluviaux, à des eaux présentant tous les intermédiaires de salinité jusqu'à celle de l'eau de mer, sans interface franche à cause de l'hétérogénéité des sédiments, du climat et des influences artificielles (Jean et Tony, 197x). Des lentilles d'eau sursalée, correspondant à des héritages sédimentaires, sont également présentes en profondeur (Jean, 1975). La répartition spatiale de la salinité dépend de la période de l'année :

(i) En période estivale, sur les parties hautes irriguées, l'eau douce surmonte des eaux saumâtres alors que les zones basses constituent des bassins soumis à des phénomènes évaporatoires intenses donnant lieu à la formation d'efflorescence saline en surface (Marinos, 1969)

(ii) En automne, les eaux à fortes salures des zones basses régressent en réponse aux précipitations alors que les eaux saumâtres s'étendent dans les zones hautes suite à l'arrêt de l'irrigation.

L'aquifère superficiel du delta est donc en grande partie salé. L'apport d'eau douce par l'irrigation dessale les terrains, ce qui conditionne l'utilisation des sols à des fins agricoles. Cependant, cette irrigation et les précipitations ne permettent de maintenir qu'une réserve en eau douce très limitée ne pouvant constituer une ressource exploitable suffisante pour l'adduction en eau potable. Elle n'est utilisée à cet effet que par quelques mas situés sur des bourrelets alluviaux (Notre Dame d'Amour par exemple).

II.3.3. L'aquitard

Fonctionnement

Il existe peu d'indications sur la partie plus profonde des sédiments holocènes au contact des cailloutis. En effet, les piézomètres implantés dans l'aquifère superficiel ont une longueur maximale de 7 m pour une épaisseur de sédiment de plus d'une trentaine de mètres dans la partie sud du delta (Fig. 27). Or, du fait de la nature et de la structure des dépôts (lentilles imbriquées ; 2.2.3.2. Structure et nature des dépôts postglaciaires), il est peu vraisemblable que le fonctionnement en profondeur corresponde à celui de l'aquifère en surface, ni que l'eau contenue dans les premiers mètres de l'aquifère soit en connexion hydraulique directe avec de l'eau plus en profondeur.

Importance et salinité des eaux en profondeur

Lors de l'exécution des sondages profonds en 1970, de faibles pompages ainsi que des mesures de salinité ont été réalisés par tranche de 3 m afin d'estimer l'importance de la nappe en profondeur (Fig. 27). Le pompage, d'une durée d'une heure, a été réalisé par soupapage avec un très faible débit pour ne pas influencer la salinité (Marinos, 1969).

La répartition des salinités en profondeur (Fig. 27) confirme la nature discontinue et lenticulaire de l'aquitard. Des eaux douces ou peu salées (<15 g/l) n'existent sur toute l'épaisseur qu'en Haute Camargue, près du Rhône (S₃, S₇, S₁₀) où les sols sont restés sous l'influence du fleuve depuis le dépôt du cailloutis. Les dépôts des 7 autres sondages présentent des salinités très variables. Les eaux douces des premiers mètres correspondent à l'aquifère superficiel « flottant » sur des eaux salées. La répartition de ces eaux salées reflète dans l'ensemble assez bien le cône des dépôts laguno-marins. Néanmoins, on constate, que la partie la plus profonde de l'aquitard, au contact des cailloutis, est toujours moins salée que les termes supérieurs ; les salinités les plus importantes (>35g/l) étant obtenues entre 9 et 15 m de profondeur. De manière plus précise, il ne ressort pas de lien clair entre le degré de salinité et la profondeur ou la nature des dépôts.

Pour la majeure partie des sondages, les termes supérieurs ont pu être vidés avec un faible pompage (flèches en tireté ; Fig. 27) démontrant des niveaux de mauvaise productivité. De même, les niveaux salés du S₈ et du S₉ ont pu être vidés ce qui indique une faible réserve de ces dépôts salés.

Enfin, concernant d'éventuelles circulations, Marinos (1969) indique que « la nappe phréatique n'ayant pas non plus en profondeur d'exutoire latéral possible doit demeurer pratiquement immobile ».

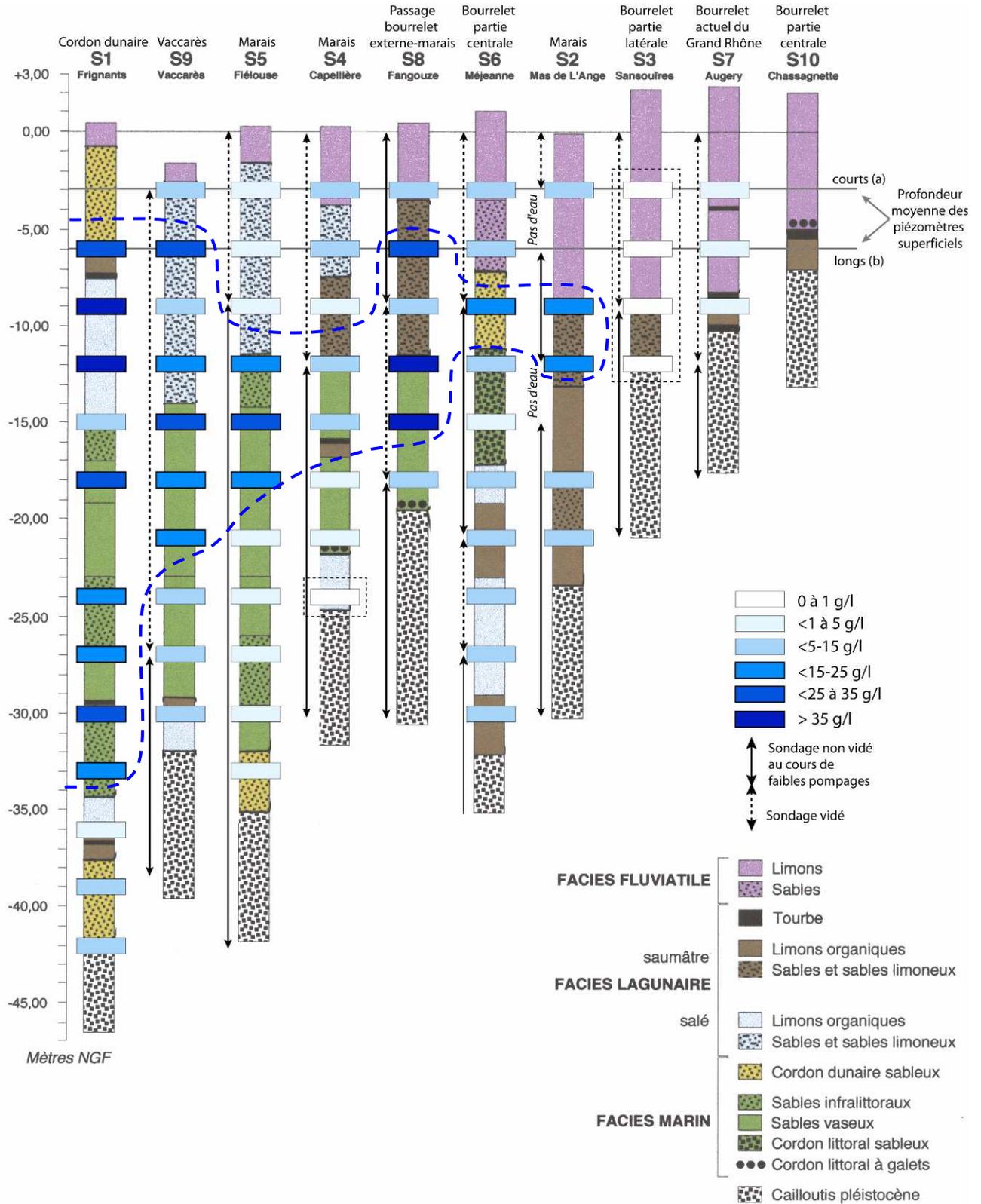


Fig. 27. Répartition des salinités de l'aquifère superficiel obtenues lors du forage des sondages profonds. La profondeur moyenne des piézomètres superficiels a également été reportée (Arnaud-Fassetta, 1998; modifié).

II.3.4. L'aquifère des Cailloutis

II.3.4.1. En Crau : la partie libre de l'aquifère des cailloutis

D'une superficie de 520 km², l'aquifère de Crau correspond à la zone d'affleurement des cailloutis plio-pléistocènes (cf. II.2.2. Les cailloutis plio-pléistocènes) située dans le triangle Arles/Lamanon/Fos-sur-Mer. Cette vaste étendue caillouteuse se caractérise par l'absence de réseau hydrographique en surface. De la même manière qu'en Camargue, les terres caillouteuses et stériles du nord de la Crau ont été mises en culture (foin, arboriculture, cultures maraîchères) grâce à un important réseau de canaux d'irrigation apportant de l'eau provenant cette fois de la Durance. La partie aval de la Crau, « Crau sèche », a gardé son aspect de steppe originel (coussoul). A l'extrême sud, un imposant complexe industrialo-portuaire occupe les bords de la mer et de l'étang de Berre (Port autonome de Marseille, raffinerie, stockage de carburant, industries chimiques et métallurgiques).

Caractéristiques hydrogéologiques

Le substratum de l'aquifère est constitué par les argiles et les marnes gréseuses du Pliocène (Astien-Plaisancien ; cf Contexte géologique p 30) dans sa partie aval et par le Miocène marneux ou argilo-sableux à l'amont. Le réservoir, de 10 à 30 m d'épaisseur, contient une nappe libre dans sa partie amont puis captive sous le recouvrement holocène en bordure est du Rhône (limons argileux du grand Plan du Bourg). Au contact de ces formations imperméables, une succession de marais constituent la ligne d'émergence de la nappe : « les Laurons ».

Pour l'ensemble de la nappe, les perméabilités sont bonnes, s'échelonnant de 10⁻² à 10⁻⁴ m/s (transmissivités en général comprises entre 5.10⁻³ m²/s et 5.10⁻¹ m²/s ; d'après la carte hydrogéologique d'Istres-Eyguières). Le coefficient d'emmagasinement varie de 1.10⁻² à 6.5.10⁻² avec des valeurs plus élevées pour les cailloutis würmiens récents (Crau de Miramas ; cf. p 33). Les cailloutis villafranchiens présenteraient donc une porosité efficace plus faible.

Alimentation

La recharge de la nappe de la Crau se fait principalement par infiltrations des eaux d'irrigation provenant de la Durance ; ce mode de recharge représente ~2/3 de l'alimentation de la nappe tandis que la pluviométrie ne participe que pour ~1/3. Cette recharge n'est pas répartie uniformément puisque l'essentiel des irrigations a lieu dans la partie nord.

Une ligne de partage des eaux souterraines sépare la nappe en 2 sous bassins qui correspondent aux entités géologiques de la Vieille et de la Jeune Crau (cf. p 32). Les écoulements se font selon 3 axes préférentiels depuis Salon et le Col de Lamanon au Nord-Est (isohydrohypes entre +60 et 100 m) en direction des marais au Sud-Ouest qui constituent une limite de potentiel (entre 1 et 0 m ; Fig. 28).

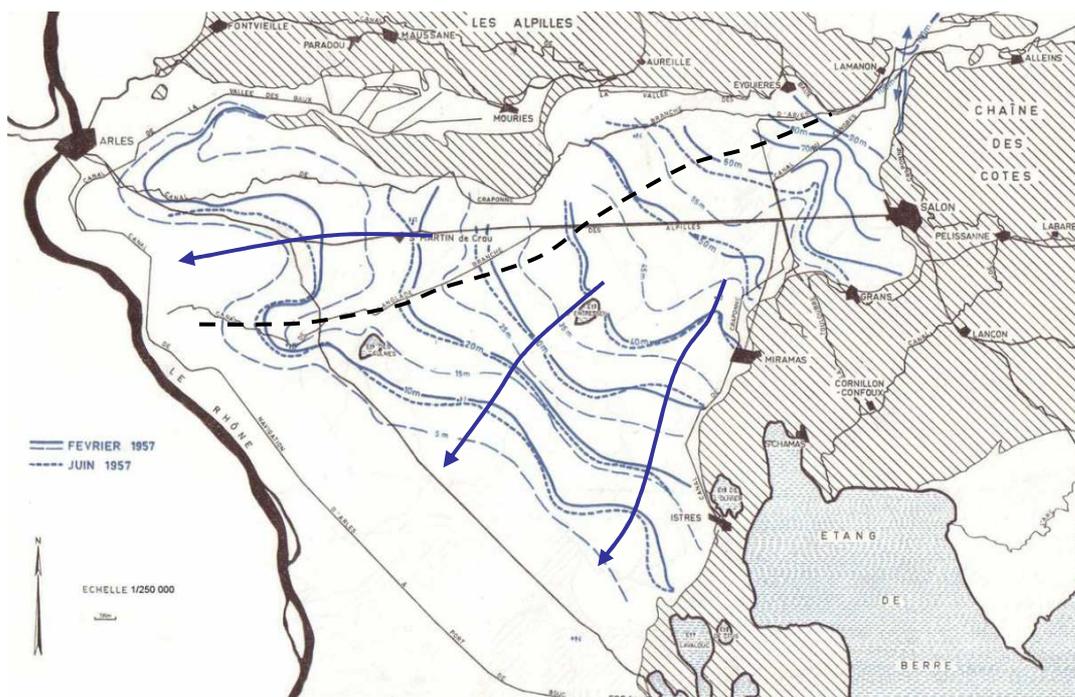


Fig. 28. Surface piézométrique de la nappe de la Crau (CERH, 1965; modifié)

Dans la partie nord, les irrigations contrôlent le régime piézométrique de la nappe, avec des hautes eaux après la période d'irrigation (fin d'été) et des basses eaux en hiver. Au Sud-Ouest de la nappe, en aval de la zone de Marais (Basse Crau), l'aquifère est en contact avec la mer au travers d'un « biseau salé ».

Les travaux d'aménagement du complexe industriel et portuaire de Fos-sur-Mer entre 1969 et 1972 ont profondément modifié les conditions naturelles à proximité de la côte, avec en particulier la construction (i) de darses qui constituent des avancées maritimes à l'intérieure des terres creusées dans les cailloutis et (ii) d'une tranchée drainante mise en service en 1972. Ce dernier ouvrage long de 5 km est construit perpendiculairement au sens d'écoulement de la nappe dans le but :

- d'évacuer les hautes eaux de la nappe pour éviter les variations de pression sous la plate-forme industrielle,
- d'empêcher la remontée du biseau salé en maintenant le niveau d'eau douce à une côte de sécurité de +1.20 m NGF.

Qualité et utilisation de la ressource

La nappe des cailloutis de Crau assure une ressource abondante et de qualité (Agence de l'eau RMC, 2007). Les eaux sont bicarbonatées calciques, pauvres en chlorures et de composition proche de celle des eaux de la Durance à l'exception de la Basse Crau où la présence du biseau salé entraîne une augmentation de la salinité. Néanmoins, le toit de la nappe tend à s'aplatir dans la partie aval, ce qui indique une dynamique d'écoulement en régression (CERIC HORIZON, 1993; Conrad, 1994). Cette diminution des écoulements souterrains est en relation avec l'accroissement des prélèvements

industriels ou urbains mais aussi avec le développement de l'arboriculture fruitière dans la Crau sèche. Les prélèvements pour l'agriculture se font par pompage dans la nappe sans restitution ce qui représente une ponction globale de l'ordre de $1.2 \text{ m}^3/\text{s}$ (Conrad, 1994). La tendance à l'abaissement de la nappe sur le secteur des vergers a été confirmée par des mesures récentes de niveaux piézométriques ($-1 \text{ m} / \text{sol}$; ANTEA, campagne d'août 2000, dans Agence de l'eau RMC, 2007). Néanmoins selon ANTEA, de manière globale, les prélèvements seraient nettement inférieurs aux apports par l'irrigation.

La qualité et la quantité de la ressource en Crau résultent donc d'un équilibre fragile entre les prélèvements et l'irrigation. La mauvaise répartition entre les prélèvements (au Sud et Sud-Ouest) et les apports (plus au Nord) a une influence importante sur la position et l'étendue de la zone de transition eau douce/eau de mer dans la nappe.

II.3.4.2. En Camargue : la partie captive de l'aquifère des cailloutis

Si en Camargue, l'aquifère superficiel a fait l'objet de nombreux travaux, il n'en est pas de même pour l'aquifère captif des cailloutis et les données préexistantes à ce travail sont plus restreintes. Les principales informations proviennent des années 70 (Marinos, 1969; DDA des Bouches du Rhône, 1970; Griolet, 1972; Griolet, 1976) et de 2 mémoires de DEA plus récents (Ambrosy, 2003; Paul, 2004).

Caractéristiques hydrogéologiques

Les deux faciès principaux mis en évidence par la lithologie (Jeune Crau-cailloutis gris/Vieille Crau-cailloutis jaunes ; p 33) présentent des perméabilités différentes. Les cailloutis gris ont une meilleure perméabilité (jusqu'à $10^{-3} - 10^{-2} \text{ m/s}$; Marinos(1969)) que les cailloutis jaunes qui présentent des passées de poudingue en Haute Camargue près du Grand Rhône ($K = 10^{-5} \text{ m/s}$ au niveau de Augery (S_7) ; Marinos (1969)). La nappe est partout sous pression. Elle est artésienne temporairement au Nord de la Camargue (Sud du Petit Rhône ; Griolet (1972)) et de manière permanente au Nord du Vaccarès (S_2). Néanmoins, le débit d'artésianisme reste faible de l'ordre de 0.2 l/s (Marinos, 1969).

Alimentation

L'alimentation de l'aquifère captif est à rechercher dans les zones limitrophes présentant une continuité géologique avec le cailloutis de Camargue : la Crau à l'Est et la plaine de Beaucaire au Nord. A l'Ouest du delta, l'accident de Beaucaire-St-Gilles mettant en contact les cailloutis de Camargue avec le soubassement pliocène imperméable de la Costière, l'hypothèse d'une alimentation par la Costière a donc souvent été écartée. L'alimentation de l'aquifère captif a cependant fait l'objet de nombreuses controverses :

- Marinos (1969), en se basant sur (i) le sens des écoulements des cartes piézométriques de ces régions (écoulement préférentiel vers le Golfe de Fos pour la Crau et en bordure de la Costière pour la plaine de Beaucaire) ainsi que (ii) sur des mesures de tritium positives dans les zones d'alimentation potentielles et inférieures au seuil de détection en Camargue, conclut que « la nappe captive de Camargue serait une nappe fossile, sans alimentation par le Rhône, la Crau ou la nappe de Beaucaire ». Il note cependant que « des relations aquifères doivent exister avec la Crau si l'on veut expliquer la charge de la nappe, mais sans manifestation de circulation ». De plus, selon lui, même si des communications éventuelles peuvent exister avec l'aquifère superficiel, ce dernier ne peut constituer une réelle source d'alimentation pour l'aquifère des cailloutis.

- Dans un premier temps, en 1972, Griolet ne remet pas en question ces conclusions (même s'il suggère une alimentation par drainance à partir de l'aquifère superficiel), puis il indique en 1976 que l'essentiel de l'alimentation de la nappe se fait en amont de la séparation du Rhône en 2 bras par infiltration dans le lit du fleuve mais qu'il existe également une alimentation latérale par la Crau.

- Le Rapport Camargue, à l'aide de profils de résistivités, a mis en évidence une limite eau saumâtre/eau salée extrapolée pour le nord du Vaccarès (Fig. 29). Cette limite affectant le même dessin que celui du cours du Grand Rhône, indiquerait, d'après ce rapport, une alimentation par le Rhône au Nord Est du Vaccarès.

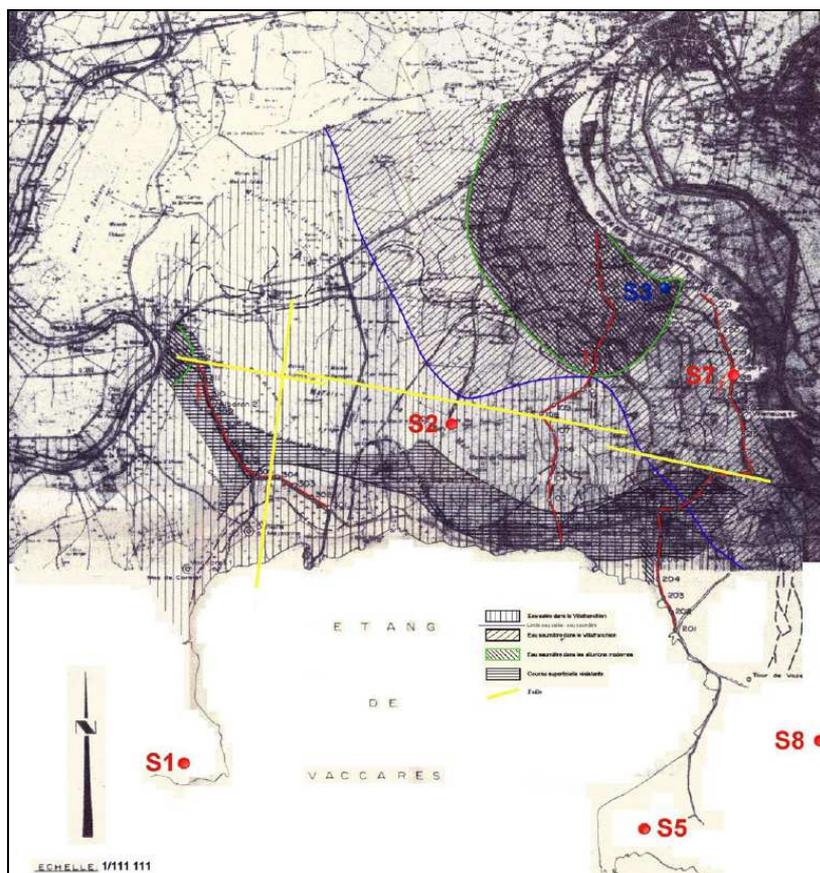


Fig. 29. Limite eau salée/eau saumâtre (en bleu) en haute Camargue (dans DDA des Bouches du Rhône, 1970; Ambrosy, 2003)

Cependant, la comparaison de cette limite avec les isohypses du toit des cailloutis montre que l'avancée salée correspond également à une paléo-vallée du toit des cailloutis à la faveur de laquelle l'eau salée aurait pu préférentiellement remonter. Cette limite suit également le tracé des isopièzes de la nappe de la Crau. Ainsi, le « dessin » de la limite salée/saumâtre ne pourrait correspondre au tracé du Rhône que de manière fortuite. Cet argument semble donc difficilement exploitable.

- Plus récemment, à l'aide d'études hydrochimiques et isotopiques, Ambrosy (2003) réaffirme l'alimentation lente par le Rhône au Nord-Est mais indique également une alimentation localisée plus rapide au niveau du sondage S₁. Il conclut également sur une origine fossile de la nappe et réfute le contact avec l'eau de mer actuelle. Ainsi, les eaux salées auraient une origine lagunaire et dateraient de la mise en place des cailloutis.

- En revanche, Paul (2004) suggère une intrusion marine actuelle, l'eau de mer pénétrant sous forme d'un biseau salé jusqu'au nord de l'étang du Vaccarès, avec éventuellement la présence d'un troisième pôle correspondant à une eau fossile.

Morphologie et écoulement

L'écoulement se fait en direction du Sud-Ouest avec un gradient faible (Fig. 30).

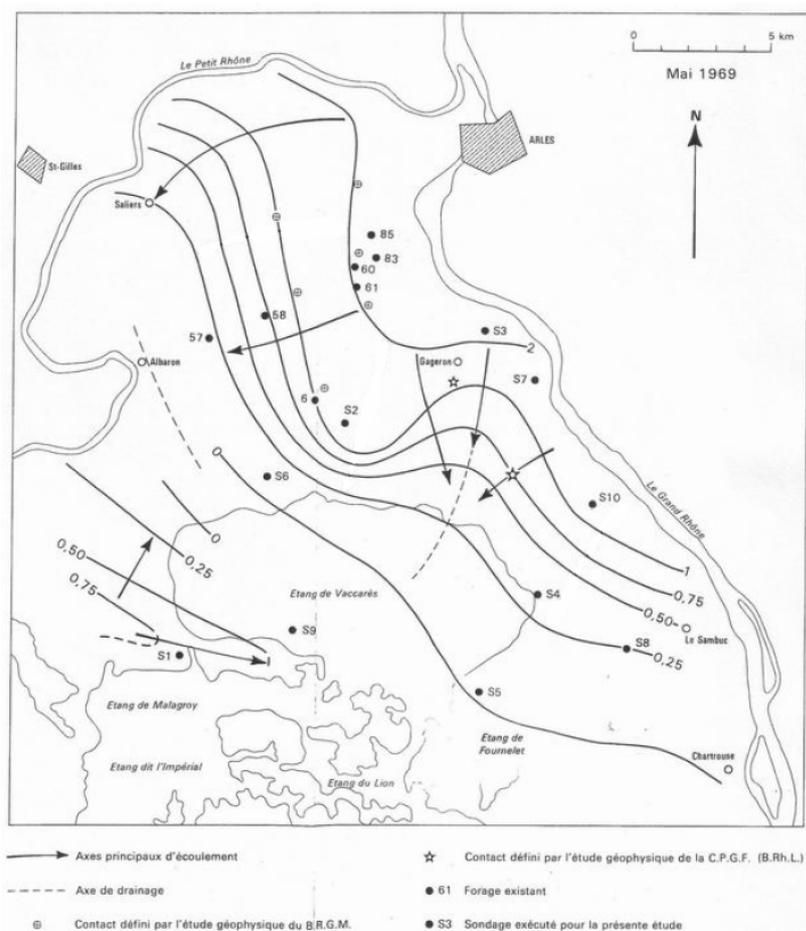


Fig. 30. Représentation schématique de la surface piézométrique de la nappe des cailloutis en mai 1969 (dans L'Homer *et al.* (1987) ; modifié)

Salinité

Dans les années 70, la salinité de l'aquifère captif était de 2 g/l en moyenne (sur 13 points de mesure) avec des salinités inférieures au Nord Est du delta (~0.5 g/l) et supérieures pour les piézomètres S₆, S₉, S₁₀ à 12 g/l et S₈ à 28 g/l. Marinos (1969) mentionne de plus l'existence d'un forage très salé en Basse Camargue à proximité du grand Rhône, et d'un forage de salinité supérieure à 10 g/l aux Saintes-Marie de la Mer. La salinité montre une grande stabilité saisonnière (Marinos, 1969; Griolet, 1972).

La salinité a depuis fortement évolué et les piézomètre S₁ et S₅, de salinité inférieure à 2 g/l dans les années 70, présentent maintenant des valeurs de salinités importantes (Fig. 31).

Relation entre l'aquifère superficiel et l'aquifère captif des cailloutis

Marinos (1969) note que la descente des eaux vers la nappe du cailloutis doit être très peu importante à cause de la faible perméabilité du sol et souvent de la grande épaisseur à traverser. De plus, les quantités d'eau susceptibles de s'infiltrer sont très peu importantes. Cependant, d'après Griolet (1976), la structure en lentille des dépôts récents et la discontinuité des niveaux de tourbe ne s'opposent pas à l'idée d'une possible communication entre les deux aquifères. La variation verticale de salinité dans l'aquifère des cailloutis relevée pour certains sondages (S₂ et S₃) pourrait être un indice de ces infiltrations. L'absence de tritium dans l'aquifère des cailloutis pourrait alors indiquer un très faible écoulement de la nappe superficielle. Enfin, l'auteur note qu'il est possible que ces communications, si elles existent, « n'affectent pas l'individualité de chaque aquifère ».

Néanmoins, en 1970, les salinités les plus importantes (> 35 g/l) sont obtenues entre 9 et 15 m de profondeur tandis que la partie la plus profonde de l'aquifère superficiel, au contact des cailloutis, était moins salée que les termes supérieurs, ce qui pourrait témoigner d'une drainance ascendante (Manzano *et al.*, 1990). De plus, les niveaux salés du S₈ et du S₉ ont pu être vidés par pompage dénotant une faible productivité. Enfin, contrairement à l'aquifère superficiel, la salinité de l'aquifère des cailloutis présente une grande stabilité saisonnière. Il semble donc peu probable que l'aquifère superficiel soit la source de la salinité observée actuellement dans l'aquifère des cailloutis.

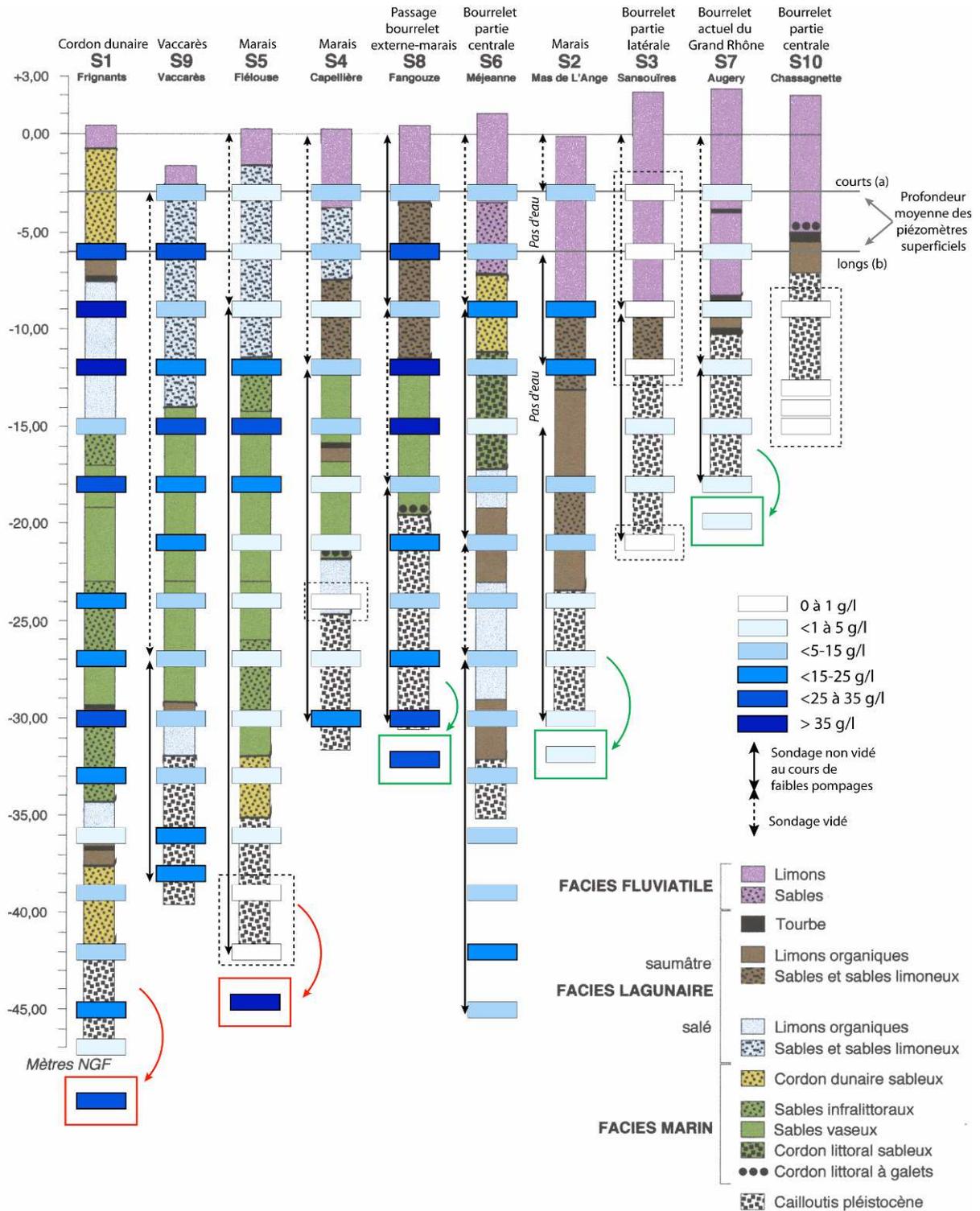


Fig. 31. Répartitions des salinités dans l'aquifère captif des cailloutis en fonction de la salinité des dépôts sus-jacents (d'après Arnaud-Fassetta, 1998; modifié). Les valeurs actuelles dans le cailloutis ont également été ajoutées lorsqu'elles étaient disponibles. Les forages pour lesquels la salinité a varié de manière importante par rapport à 1970 sont indiqués en rouge.

II.3.5. Apports récents de la géochimie

- Des travaux récents portant sur les pesticides en Camargue ont révélé la présence dans les eaux de surface de pesticides spécifiques de la riziculture et de leurs dérivés de dégradation à 90% mais également des eaux du Rhône à 10%. La variabilité temporelle des concentrations en pesticides se caractérise par deux pics de pollution majeure en avril et en juin.

- Dans l'aquifère superficiel, les analyses isotopiques (^{18}O , ^2H), réalisées par Ambrosy (2003) et Paul (2004) ont mis en évidence (i) l'importance des eaux douces rhodaniennes dans l'alimentation de l'aquifère superficiel (via l'irrigation) et (ii) l'influence de l'évaporation sur les eaux les plus salées. Les analyses chimiques confirment la répartition de la salinité en fonction de la géomorphologie, avec des eaux de type bicarbonaté calcique rhodanien dans les zones hautes (partie centrale des bourrelets) évoluant vers des eaux chlorurées sodiques marines dans les zones basses.

Compte tenu de la répartition des zones hautes principalement en Haute-Camargue, on observe globalement un gradient de salinité du nord au sud du delta. Dans le détail, la minéralisation de la nappe superficielle dépend de la position du réseau de surface et des parcelles irriguées. Dans les zones non irriguées (zones de marais) la nappe est principalement influencée par l'évaporation donnant lieu à des salinités élevées (> 100 g/l). Ces eaux sont de plus caractérisées par des fortes teneurs en HCO_3^- , et faibles en K^+ et SO_4^{2-} . Les processus d'évolution géochimique de ces eaux n'ont pas été déterminés précisément.

Enfin, des travaux sur les pesticides (Comoretto *et al.*, 2007) ont révélé une contamination de la nappe superficielle très élevée et quasi-permanente à la Bentazone confirmant l'influence du réseau de surface dans l'alimentation de la nappe superficielle. Le niveau de contamination est non conforme aux exigences de potabilité et de potabilisation (PNR Camargue, 200X).

- Dans l'aquifère captif, l'analyse des isotopes de la molécule d'eau (Ambrosy, 2003; Paul, 2004) a montré (i) l'existence d'un mélange entre de l'eau d'influence marine et de l'eau douce rhodanienne, (ii) une stabilité temporelle des teneurs isotopiques. Les analyses chimiques ont mis en évidence de faibles teneurs en SO_4^{2-} , et fortes en Ca^{2+} et HCO_3^- par rapport à l'eau de mer. Les processus d'évolution géochimique de ces ions n'ont pas été déterminés précisément.

CONCLUSION DE LA PARTIE 1

L'étude géologique a montré la présence dans le delta de dépôts de cailloutis de nature différente :

- au nord, des dépôts de cailloutis principalement calcaires fortement altérés et peu perméables,
- au sud, des cailloutis à dominante calcaire mais plus diversifiés, peu altérés et plus perméables.

La nature différente de ces dépôts peut avoir un impact sur la minéralisation de l'aquifère captif et sur les connexions hydrauliques (différence de perméabilité).

Pendant la transgression marine holocène, les cailloutis ont été recouverts à différentes époques de marais saumâtres à salés. Au sud du Vaccarès, les nombreux dépôts de tourbe témoignent d'arrêts prolongés du niveau marin pendant la transgression holocène. D'après la faune marine retrouvée au S₈, la salinité de ce dernier pourrait être héritée et pourrait provenir soit d'un remaniement des cailloutis par la mer soit d'un dépôt des cailloutis en milieu marin dans cette zone (Marinos, 1969). De plus d'après la carte piézométrique de cette époque, ce point ne semble pas être situé dans un axe d'écoulement préférentiel ce qui pourrait expliquer la conservation de cette salinité. Au S₁ la paléo-vallée du toit des cailloutis aurait permis une intrusion plus lointaine de la mer que sur le plateau incliné de la partie Est (aggradation plus prononcée).

L'étude des différents systèmes hydrogéologiques a permis de préciser les relations avec l'aquifère des cailloutis.

- Il existe une connexion directe entre le Rhône et l'aquifère captif des cailloutis au nord d'Arles et au seuil de Terrin (au niveau du piézomètre S₇). Cependant, les cailloutis étant consolidés en poudingue dans ces secteurs, l'alimentation par le Rhône doit être très faible.

- La carte piézométrique de l'aquifère de Crau montre très nettement un écoulement en direction de la nappe captive. Malgré une zone de débordement au niveau des marais du Rhône, il est très vraisemblable qu'une partie des écoulements se prolongent dans l'aquifère captif. Dans ce cas, la dynamique d'écoulement en régression constatée pour l'aquifère de Crau peut avoir des répercussions sur l'aquifère captif.

- La nappe superficielle est de faible extension et contient une nappe principalement limitée aux zones d'extension des dépôts sablo-limoneux des bras anciens et actuels du Rhône. La géomorphologie et donc l'histoire géologique conditionnent les écoulements de l'aquifère superficiel. Cette nappe demeure très près de la surface, et subit des phénomènes d'évaporation intense dans les

zones non irriguées induisant l'existence d'eaux sursalées par rapport à la mer. Des phénomènes de drainage de l'aquifère superficiel vers l'aquifère captif semblent peu plausibles en particulier pour les zones salées de l'aquifère superficiel.

- Dans les années 70, la partie la plus profonde de l'aquitard au contact des cailloutis était moins salée que les termes supérieurs, en particulier au piézomètre S_1 et S_5 , ce qui pourrait témoigner d'une drainage ascendante d'eau douce contenue dans l'aquifère des cailloutis. Une répartition similaire de la salinité a été observée sur l'aquitard du delta du Llobregat et interprétée de cette manière (Manzano *et al.*, 1990). Les dépôts salés semblent de plus contenir de faibles réserves.

- Enfin, la minéralisation de l'aquifère captif semble témoigner d'une influence marine mais avec une évolution particulière encore à préciser.

Les hypothèses concernant l'alimentation de l'aquifère captif, l'origine et l'évolution de sa minéralisation ainsi que ses conditions aux limites sont donc encore à préciser.

Dès les années 1970, les études hydrogéologiques menées par la DDA mentionnaient la faible qualité de l'eau de l'aquifère captif des cailloutis. Cependant, même si un forage présentait déjà de fortes salinités (S_8 ; Fig. 31), la salinité des deux forages les plus proches de la mer (S_1 et S_5) ne dépassait pas 2 g/l. Depuis 30 ans, la situation s'est fortement dégradée, et ces deux forages présentent maintenant les plus fortes salinités (38 g/l pour S_5 ; Fig. 31), ce qui soulève la question de l'origine de cette salinité et de la raison de cette augmentation.

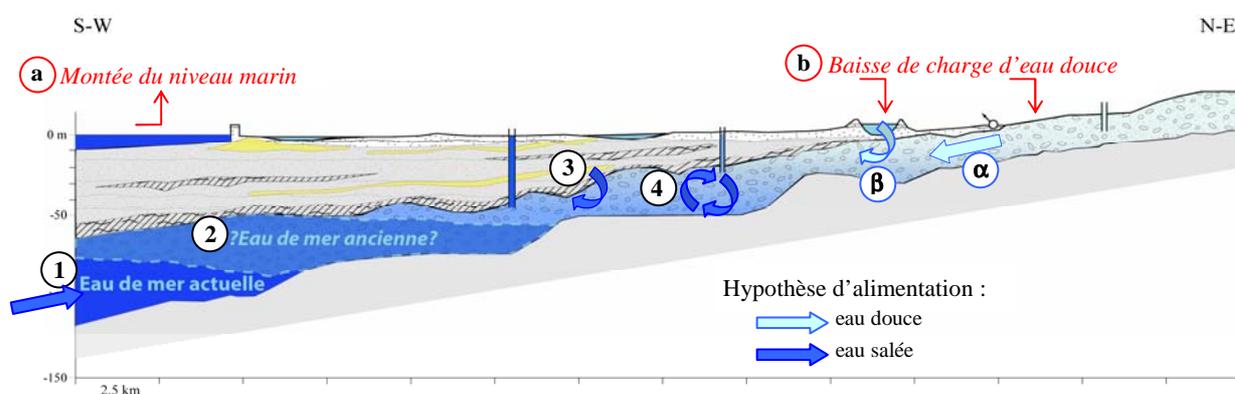


Fig. 32. Coupe schématique de l'aquifère des cailloutis présentant les hypothèses d'origine de la minéralisation

Ainsi, ce travail cherche à répondre à 3 questions principales, illustrées sur la Fig. 32 :

➤ (i) Comment s'explique la minéralisation de l'eau actuelle et quelle est l'origine de la salinité de l'aquifère profond ? La géologie n'ayant pas mentionnée la présence d'évaporites dans les formations, les hypothèses les plus probables de l'origine de la salinité sont :

- (1) une intrusion d'eau de mer « actuelle »

- (2) une avancée d'eau marine ancienne héritée de la dernière transgression marine poussée par effet piston par une intrusion d'eau de mer actuelle
- (3) des phénomènes de drainance descendante depuis l'aquitard
- (4) des interactions géochimiques avec la matrice et/ou l'aquitard

Les interactions géochimiques (4) ne sont pas directement liées aux conditions de charge dans l'aquifère et peuvent se surimposer aux 3 premiers processus qui correspondent à la rupture d'un équilibre préexistant entre la charge de l'aquifère et la charge de l'eau salée (marine et/ou de l'aquifère superficiel).

Rechercher les raisons de ce déséquilibre correspond à la deuxième question :

➤ (ii) Quelle est la raison de l'augmentation de salinité observée depuis les années 1970 ?
L'augmentation de la salinité indique une augmentation de la charge d'eau salée par rapport à celle d'eau douce. Deux cas sont possibles :

- (a) augmentation de la charge d'eau salée. Il s'agit dans ce cas d'évaluer si l'augmentation de salinité dans l'aquifère captif correspond à l'impact de la montée du niveau marin
- (b) baisse de la charge de l'aquifère par diminution de la recharge de la nappe. Il s'agit dans ce cas d'évaluer l'impacte de l'anthropisation du delta du Rhône sur la ressource en eau à la fois de surface (baisse des débits du Rhône, augmentation des prélèvements) et d'eau souterraine (augmentation des prélèvements dans la nappe de la Crau - *développement important des zones industrialo-portuaires et urbaines de Fos* ou baisse de la recharge - *diminution de l'agriculture irriguée ou baisse de la pluviométrie*).

Pour répondre à cette question il est donc primordial de rechercher :

- (iii) Quelle est la recharge de l'aquifère :
- (α) la partie libre de l'aquifère des cailloutis i.e. l'aquifère de Crau
 - (β) le Rhône.

Ainsi, à partir de l'exemple du delta du Rhône, cette étude cherche à apporter des éléments de réponse aux problématiques actuelles des zones côtières :

- Quels sont les impacts du changement climatique et plus particulièrement :
- de la montée du niveau marin sur les aquifères côtiers et deltaïques d'un point de vue qualitatif mais également quantitatif ?
 - du changement du régime pluviométrique sur la recharge d'eau douce des aquifères côtiers ?
- Quelles sont les conséquences de prélèvements importants dans les fleuves côtiers ou de détournements d'une partie de leur débit?
- Quelles sont les conséquences du développement important des zones industrielles, portuaires et urbaines sur la ressource en eau souterraine des aquifères côtiers et deltaïques d'un point de vue qualitatif et également quantitatif ?

PARTIE 2.

STRATEGIE D'ETUDE ET ACQUISITION DES DONNEES

I. METHODE ET INSTRUMENTATION

I.1. Méthode et objectifs

Dans ce travail, 2 approches ont été menées conjointement : (i) une approche hydrodynamique s'intéressant à l'équilibre des charges entre les différents hydrosystèmes pour préciser les conditions aux limites de l'aquifère captif et (ii) un suivi des traceurs naturels hydrochimiques et isotopiques pour identifier précisément l'origine des eaux de l'aquifère captif.

Le croisement de ces deux approches permet d'avoir une compréhension globale de l'origine et de l'évolution de la minéralisation des eaux de l'aquifère captif.

➤ L'approche hydrodynamique comprend 2 méthodes différentes de suivi :

- des mesures piézométriques mensuelles sur l'ensemble de l'aquifère captif pour déterminer les gradients de charges au sein de l'aquifère. Ces mesures doivent permettre de déterminer le sens et la vitesse de flux dans l'aquifère et de réaliser une comparaison avec les données antérieures à ce travail (carte piézométrique de 1970, données de Crau) ;

- un suivi en continu de la température, de la conductivité et des niveaux de l'aquifère captif, ainsi que des niveaux de l'aquifère libre de Crau, du Rhône et de la mer pour étudier les transferts de pression rapides entre ces différents systèmes.

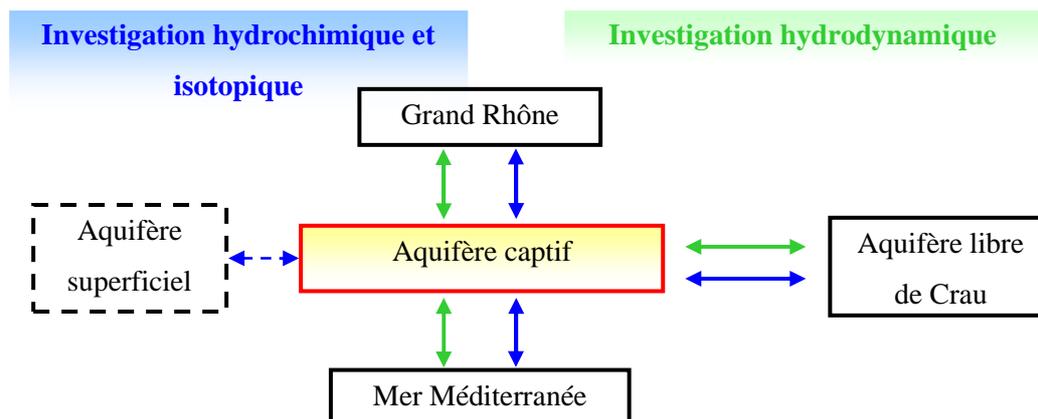


Fig. 33. Schéma des relations étudiées

➤ L'approche hydrochimique comprend :

- un suivi mensuel sur un cycle hydrologique des ions majeurs et du Carbone Organique Total (TOC) dans l'aquifère captif ;

- un suivi régulier des isotopes stables de la molécule d'eau (^{18}O , ^2H) et du carbone (^{13}C) dans l'aquifère captif et ponctuel dans les autres réservoirs (Rhône, mer, Crau).

Ces mesures doivent permettre d'estimer l'influence des différents hydrosystèmes sur la minéralisation de l'aquifère captif. En particulier, les isotopes de la molécule d'eau devront permettre de discriminer les eaux provenant du Rhône et/ou de la Durance, des eaux locales ou marines. Une attention particulière a été portée sur l'analyse du Cl^- et du Br^- en tant que marqueur spécifique des eaux de mer. De plus ces mesures doivent permettre de mettre en évidence des processus d'évolution géochimique et/ou temporelle au sein de l'aquifère. En particulier, le ^{13}C et le TOC doivent permettre d'estimer les interactions avec la matrice carbonatée et la matière organique ;

- une analyse ponctuelle de radioisotopes (^3H et ^{14}C) pour estimer les temps de séjour des eaux de l'aquifère captif. Des mesures de tritium ayant été réalisées dans les années 70, une nouvelle campagne de mesures en Camargue est donc intéressante pour identifier les circulations rapides depuis les eaux de surfaces et pour comparer ces résultats avec les mesures de 1970. Les mesures de ^{14}C devraient permettre de déterminer si la salinisation de l'aquifère captif résulte d'un processus moderne ou passé.

Compte tenu des nombreuses données existantes sur l'aquifère superficiel, ce dernier n'a pas fait l'objet de prélèvements réguliers. De plus, les piézomètres implantés dans l'aquifère superficiel ne donnent des informations que sur le fonctionnement en surface. Or il ne semble pas y avoir de lien entre la surface et la profondeur ni dans le fonctionnement ni dans la répartition de salinité. Il ne semblait donc pas pertinent d'échantillonner à nouveau et de manière régulière les premiers mètres de l'aquifère superficiel. Enfin, aucun piézomètre atteignant l'aquitard n'était disponible.

Les prélèvements et les analyses ont donc constitué une part non négligeable de ce travail de thèse.

I.2. Localisation des points de mesure et équipement du site

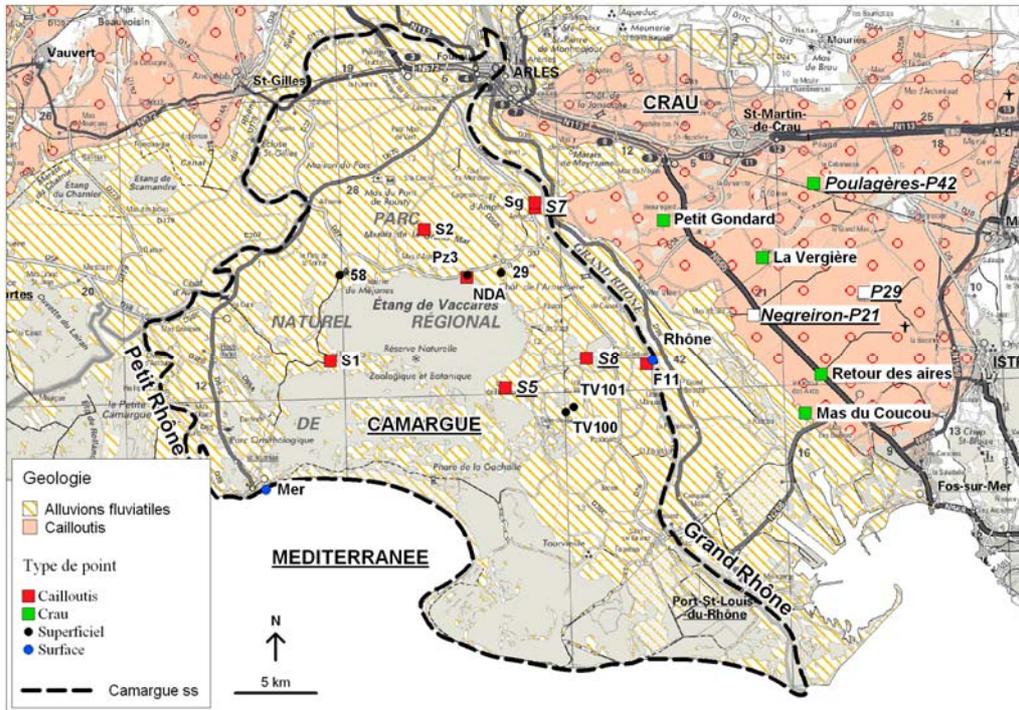


Fig. 34. Réseau de mesures. Les piézomètres ayant fait l'objet d'un suivi piézométrique en continu sont figurés en italique souligné. Les 2 piézomètres de Crau figurés en blanc n'ont pas été échantillonnés.

Localisation des points de prélèvement

Ce travail s'appuie sur le réseau de mesure mis en place dans les années 60 par la DDA des Bouches-du-Rhône pour l'étude de la Camargue (Rapport Camargue, 1970). Sur les 10 sondages profonds de ce réseau, 5 sont toujours opérationnels (S_1 , S_2 , S_5 , S_7 , S_8 ; Fig. 34). En complément, 3 nouveaux forages de particuliers (S_g , F_{11} , NDA) ont été utilisés pour cette étude. Tous ces forages sont situés entre 8 km et 20 km de la mer (Fig. 34). Les fiches descriptives de ces points de mesure sont en Annexe 1. Le Tableau 2 synthétise les cotes de référence de ces forages.

| Nom du sondage | Cote des cailloutis (m/NGF) | Cote du bas du tube (m/NGF) | Information crépine (m/NGF) |
|----------------|-----------------------------|--|-----------------------------|
| S_1 | -41.7 | -46.5 | de -41.7 à -46.5 |
| S_2 | -23.7 | -30.0 | de -23.7 à -30.0 |
| S_5 | -36.3 | -42.0 | de -36.3 à -42.0 |
| S_7 | -10.4 | -17.2 | de -10.4 à -17.2 |
| S_8 | -23.3 | -30.3 | de -23.3 à -30.3 |
| F_{11} | -20* | -37.7 d'après propriétaire (mesuré à - 31.7) | crépine de 1m |
| NDA | -25* | -32.4 d'après propriétaire | ? |
| S_g | -10* | -15.4 d'après propriétaire (mesuré à -5.7) | ? |

Tableau 2. Cotes de référence des forages profonds utilisés. * Cote estimée d'après la carte géologique

Dans l'aquifère superficiel, 5 piézomètres de salinité répartie entre 0.8 et 121 g/l ont fait l'objet d' 1 nouveau prélèvement (Fig. 34). Seuls 2 de ces piézomètres (29 et 58b) appartenaient au réseau de piézomètres superficiels de 1960.

En Crau, les prélèvements ont été effectués sur 5 piézomètres principalement répartis sur la bordure Est de la plaine, en amont de la zone d'émergence. 2 prélèvements sont situés dans la Crau sèche (Mas du coucou, Retours des Aires ; Fig. 34), les 3 autres sont situés dans la Crau irriguée.

Les prélèvements du Rhône ont été effectués à mi-distance entre Arles et l'embouchure du fleuve, au niveau du piézomètre F₁₁.

Pour la mer, 2 prélèvements ont été effectués depuis la côte (digue des Stes Maries) et un prélèvement a été effectué au large à une dizaine de kilomètres de l'embouchure du Rhône pour éviter les effets de dilution par le panache d'eau douce du fleuve.

Equipement du suivi hydrodynamique

Les relevés piézométriques manuels ont été réalisés sur tous les piézomètres de l'aquifère captif, à l'exception des piézomètres artésien S₂ et NDA.

Les piézomètres S₅, S₇ et S₈ ont été équipés de CTD Diver permettant de mesurer la pression, la conductivité et la température de l'eau. En parallèle, la pression atmosphérique a été suivie au piézomètre S₅. L'acquisition des données a été réalisée au pas de 20 minutes. Des mesures manuelles par rapport au haut du tube ont été réalisées à chaque transfert de données pour corriger la dérive éventuelle des capteurs. Une dérive de quelques centimètres a en effet été observée occasionnellement et corrigée linéairement.

Les niveaux repères des piézomètres utilisés dans cette étude ont été renivelés en 2007 (Tableau 3).

| Nom du piézomètre | Z sol (m/ NGF) | | Cote de référence (m/NGF) | | |
|-------------------|----------------|------|---------------------------|------|------|
| | 1970-1976 | 2007 | 1970 | 1976 | 2007 |
| S ₁ | 0.5 | 0.57 | 2.05 | 2.05 | 1.88 |
| S ₂ | 0 | 0.08 | 1.85 | 1.85 | 0.36 |
| S ₅ | 0.12 | 0.47 | 1.92 | 1.87 | 1.95 |
| S ₇ | 2.8 | 2.81 | 3.79 | 3.74 | 3.49 |
| S ₈ | 0.67 | 0.55 | 1.64 | 1.61 | 1.49 |
| F ₁₁ | | 2.30 | | | 2.70 |
| NDA | | 0.59 | | | |
| S _g | | 2.64 | | | 2.82 |
| S ₃ | <i>2.86</i> | | <i>3.41</i> | | |
| S ₄ | <i>0.27</i> | | <i>2.02</i> | | |
| S ₆ | <i>1.37</i> | | <i>2.32</i> | | |
| S ₉ | <i>-1.55</i> | | | | |
| S ₁₀ | <i>2.4</i> | | | | |

Tableau 3. Altitudes du sol et des niveaux repères des piézomètres de l'aquifère captif : comparaison avec les données de 1970 et 1976. Les piézomètres en italiques n'ont pas fait l'objet de mesure durant cette étude.

Dans chaque cas, le sommet du tube a été utilisé comme référence. Les résultats obtenus sont comparés aux valeurs utilisées en 1970 et 1976.

Le point S₅ présente des valeurs identiques à l'erreur de mesure près. Cependant certains points présentent en 2007 des cotes différentes de celles de 1970-1976, ce qui peut-être dû à :

- une erreur de nivellement
- une modification de la hauteur du tube (tube coupé)
- l'utilisation d'une autre référence que le sommet du tube (tubage pvc interne ou tubage métallique externe)
- une modification d'altitude due à des mouvements de subsidence associée à un tassement du terrain.

Aux piézomètres S₇ et S₂, les tubes pvc ont été coupés ou cassés, expliquant l'écart des valeurs. Pour les autres piézomètres, aucune information n'est disponible dans les anciens rapports pour déterminer l'origine de cette différence, ce qui ne permet pas de corriger rigoureusement ou de confirmer et/ou infirmer les données antérieures.

⇒ Dans la suite de l'étude les valeurs originales de niveaux piézométriques par rapport au NGF ont donc été utilisées.

I.3. Données acquises auprès d'organismes extérieurs

Suivi hydrodynamique du Rhône

Les données de niveau et de débit horaire du Rhône à la station d'Arles ont été obtenues auprès de la CNR. Ces enregistrements étaient fournis en heure locale et ont été convertis en heure TU.

Niveau marin

Le suivi des niveaux de la mer au port de Marseille a été fourni par SONEL (Système d'Observation du Niveau des Eaux Littorales, <http://www.sonel.org/>). Les données, en heure TU, ont été récupérées au pas de temps de 5 minutes.

Pluviométrie

Les données de pluie au pas de temps horaire proviennent de la station météorologique de la Tour du Valat.

Piézométrie et salinité

Les suivis piézométriques de l'aquifère de Crau (Fig. 34) ont été récupérés au pas de temps journalier sur le site de l'ADES.

Un suivi de la salinité et des niveaux piézométriques de l'aquifère captif depuis 1960 a pu être reconstitué durant ce travail de thèse. Ces données ont successivement été collectées par :

- 1968-1969 : DDA des Bouches-du-Rhône (dans le cadre du Rapport Camargue) & Université de Grenoble (Marinos, 1969)
- 1969 - 1976 : DDA des Bouches-du-Rhône, service d'Arles
- 1976 - 1989 puis 1993-1994: Service Régional de l'Aménagement des Eaux (SRAE PACA, 1988) et PNR de Camargue ; ces données ont été récupéré auprès de la DIREN PACA
- 2003 - 2004 : Laboratoire d'Hydrogéologie de l'Université d'Avignon et CEREGE ; données acquises dans le cadre de l'ORE-RESYST (Ambrosy, 2003; Paul, 2004).

Un récapitulatif de l'ensemble des suivis réalisés sur la Camargue est disponible sur le site de la Tour du Valat (<http://www.tourduvalat.org>).

II. PRELEVEMENTS ET ANALYSES

II.1. Stratégie de prélèvement

Dans l'aquifère captif, les relevés piézométriques et les prélèvements ont été réalisés mensuellement entre mai 2005 et mai 2006 et ponctuellement en novembre 2006 et avril 2007 pour l'analyse du ^3H et du ^{14}C respectivement. Pour la campagne de tritium, tous les points de mesure (Fig. 34) ont fait l'objet d'un prélèvement. Pour le ^{14}C seul le Rhône et un piézomètre de Crau ont été prélevés en plus de l'aquifère captif. Cet échantillonnage représente un total de 146 prélèvements répartis sur 18 campagnes. Le Tableau 4 récapitule le nombre de prélèvement effectué par point.

| Lieu | Nombre de prélèvements |
|----------------------|------------------------|
| S1 | 14 |
| S2 | 17 |
| S5 | 18 |
| S7 | 18 |
| S8 | 17 |
| F11 | 17 |
| NDA | 17 |
| Sg | 9 |
| Rhône | 4 |
| Mer | 3 (dont 1 au large) |
| Crau | 6 |
| Aquifère superficiel | 5 |

Tableau 4. Synthèse du nombre de prélèvements réalisés pour chaque hysrosystème

Avant chaque prélèvement, l'eau des piézomètres a été renouvelée par pompage à l'aide d'une pompe de surface avec un débit compris entre 10 et 60 l/s. Pour chaque piézomètre, le volume pompé pour assurer le renouvellement de l'eau a été de 2 à 3 fois le volume de la colonne d'eau du piézomètre, ce qui correspond à une durée de pompage comprise entre 6 min et 1 h (Tableau 5).

| Forage | V minimum à pomper calculé (en l) | Débit pompe (en l/min) et temps de pompage moyen |
|-----------------|-----------------------------------|--|
| S ₁ | 220 | 2.8 l/min – 6h |
| S ₅ | 183 | 6 à 60 l/min – 35 min à 1h |
| S ₇ | 58 | 6 à 12 l/min – 10 min à 1h |
| S ₈ | 119 | 60 l/min – 5 à 10 min |
| F ₁₁ | 1570 | 66 l/min – 45 min à 1h |
| S _g | 505 | 66 l/min – 35 min à 1 h |

Tableau 5. Volume et durée des pompages nécessaires au renouvellement de l'eau des forages.

En parallèle, un suivi régulier de la conductivité a permis de vérifier l'obtention d'un régime permanent. Au S₁, seule une pompe de faible diamètre a pu être utilisée. Le pompage a alors été effectué sur une plus grande durée (de 5 h à 12 h). L'obtention d'une eau limpide a permis de s'assurer de la représentativité du prélèvement. Les piézomètres artésiens S₂ et NDA ont été prélevés directement.

Pour les piézomètres échantillonnés en Crau, seule la conductivité a été utilisée pour estimer le renouvellement de l'eau. Les piézomètres de l'aquifère superficiels ont été vidés en totalité puis prélevés après leur recharge. Pour le Rhône, une passerelle en surplomb au dessus de l'eau a permis un prélèvement à distance du bord, dans une zone avec un bon écoulement, à une profondeur d'1 m environ.

Les prélèvements d'eau et les mesures physico-chimiques ont été réalisés à l'aide d'une pompe de faible débit (<6 l/min). La température, la conductivité électrique (à 25°C) et le pH ont été mesurés dans une cellule de mesure avec un multimètre WTW. Le potentiel rédox (Eh) a été mesuré après arrêt du flux et dans la mesure du possible à l'abri de la lumière. A chaque début de journée, la sonde pH a été étalonnée entre les pH 7 et 4 avec des solutions tampons à usage unique pour éviter les variations par évaporation.

Les prélèvements pour les ions majeurs ont été filtrés en pression pour limiter les phénomènes de précipitation de carbonate, avec un filtre en acétate de cellulose à 0.45 µm.

- Les bicarbonates ont été mesurés sur le terrain par titration colorimétrique à l'acide chlorhydrique HCl à 1.6 N. La mesure a été effectuée sur un échantillon d'eau de 50 ml. Pour augmenter la précision de la mesure, le volume d'échantillon a été prélevé avec une fiole jaugée.

- Les anions et les cations ont été échantillonnés séparément dans des flacons en polyéthylène de 50 ml. Les échantillons destinés aux cations ont été acidifiés avec HNO₃ pour éviter les phénomènes précipitations.

Les échantillons pour les isotopes stables, le TOC et le tritium ont été prélevés directement :

- l'¹⁸O et le ²H ont été prélevés dans un flacon en verre fumé de 20 ml
- le ³H a été prélevé dans un flacon en polyéthylène de 1 l
- le ¹³C a été prélevé dans un flacon en polyéthylène de 250 ml
- le TOC a été prélevé dans un flacon en verre fumé de 30 ml préalablement stérilisé à 550°C pendant 6h.

De l'acide mercurique a été ajouté aux échantillons de ¹³C et de TOC pour empêcher la dégradation du carbone organique par des bactéries.

Le matériel de prélèvement et tous les flacons ont été rincés 3 fois avec l'eau à prélever. Les échantillons ont été conservés dans des glacières jusqu'à leur retour au laboratoire.

Le ^{14}C a nécessité un échantillonnage spécifique. Le volume prélevé (entre 10 l et 80 l) a été déterminé en fonction de la teneur en HCO_3^- et en SO_4^{2-} . Le précipité a été réalisé par ajout de BaCl_2 après avoir élevé le pH par ajout de NaOH . Dans la mesure du possible, le précipité a été réalisé sur place à l'aide d'un précipitateur. Sinon, la séparation entre l'eau et le précipité a été réalisée au laboratoire.

II.2. Méthode analytique

Les analyses ont généralement été réalisées dans les 2 jours suivant le prélèvement.

- Les cations majeurs (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) ont été analysés par un spectromètre d'absorption atomique (VARIAN 640). L'incertitude relative incluant la précision de la mesure et l'erreur de répétabilité est inférieure à 5%.

Les anions majeurs (Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- , NO_3^-) ont été analysés par chromatographie ionique en phase liquide (DIONEX DX120). L'incertitude relative incluant la précision de la mesure et l'erreur de répétabilité est inférieure à 3%. Une attention particulière a été portée sur la bonne séparation des pics des différents ions.

Cependant, compte tenu des fortes minéralisations, les échantillons ont dû être dilués jusqu'à un facteur 250, à l'exception des échantillons du Rhône et de la Crau. L'incertitude totale, incluant l'incertitude relative à l'appareil et celle relative à la dilution est inférieure à 10% pour les ions dominants (Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+}) et inférieure à 5% pour les autres ions. L'erreur obtenue sur les balances ioniques est généralement inférieure à 5%.

Une vérification méticuleuse de chaque analyse a été réalisée en se basant sur la balance ionique et la comparaison de la conductivité calculée (par les conductivités molaires spécifiques) et la conductivité mesurée. Les analyses présentant des balances ioniques supérieures à 5% ont systématiquement été doublées. De plus, la relation $\text{Cl}^-/\text{Conductivité}$ a permis de vérifier les analyses de Cl^- (Fig. 35).

Enfin, il faut mentionner qu'un protocole analytique mal adapté à l'analyse des eaux fortement concentrées a été utilisé pour les 3 premières campagnes (fév05, avr05, juin05) conduisant notamment à une mauvaise estimation du Cl^- et du Br^- ; ces 3 premières campagnes n'ont donc pas été interprétées dans la suite de l'étude. De même, une différence importante a été constatée entre la minéralisation des prélèvements de mer effectués sur la côte et celle du prélèvement effectué en pleine mer. Seule la chimie de l'échantillon de pleine mer a donc été utilisée par la suite.

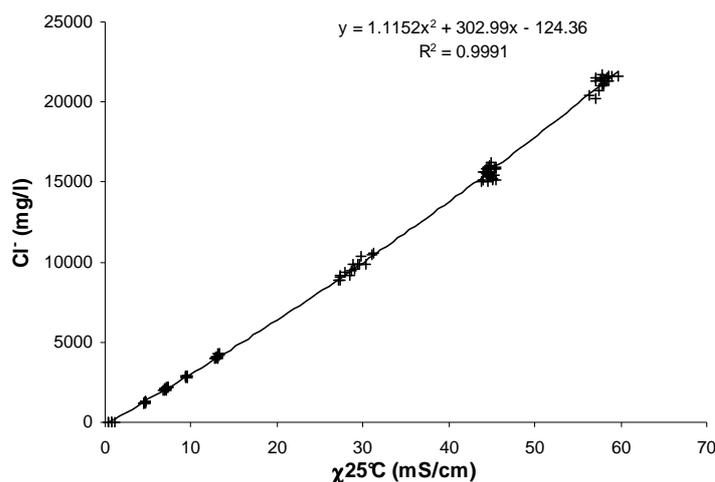


Fig. 35. Relation conductivité-chlorure des eaux analysées

- Le Carbone Organique Total (TOC) a été mesuré à l'aide du TOC Analyser Model 700 de BIORITECH. La précision est de $\pm 0,1$ mg/l.

- Les analyses en $^{13}\text{C}_{\text{CMTD}}$ ont été réalisées par un spectromètre de masse après extraction du CO_2 par attaque acide à l'acide orthophosphorique purifié. La précision de la mesure est de $\pm 0.2\text{‰}$ (Batiot, 2002). Les résultats sont exprimés dans la notation conventionnelle (δ), en déviation par rapport au standard de référence V-PDB.

Sur les quatre campagnes analysées en ^{13}C , la campagne de novembre 2006 n'a pas pu être analysée rapidement. L'enrichissement résultant a été de $\sim 1\text{‰}$ à l'exception des points S_1 , S_8 et S_7 qui ont présenté des enrichissements supérieurs atteignant 3‰ au S_1 . Cette campagne n'a donc pas été utilisée par la suite. Néanmoins ce résultat a permis de souligner l'importance d'effectuer une mesure rapide du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CMTD}}$ et plus particulièrement lorsque la P_{CO_2} des échantillons est élevée ($P_{\text{CO}_2} \sim 0.16$ atm au S_1). De plus ce résultat montre l'importance du choix d'un flacon en verre pour limiter les échanges avec l'atmosphère dans le cas où une conservation des échantillons s'avère nécessaire.

- Les analyses des isotopes stables de la molécule d'eau ont été effectuées par le CEREGE à l'aide d'un spectromètre de masse (Delta Plus) mesurant le CO_2 et l' H_2 après équilibration avec l'échantillon. La précision des mesures est de 0.05‰ et 1‰ pour le $\delta^{18}\text{O}$ et le $\delta^2\text{H}$ respectivement. Les résultats sont exprimés dans la notation conventionnelle (δ), en déviation par rapport au standard de référence V-SMOW.

- Les mesures de tritium et ^{14}C ont été réalisées par la technicienne du Laboratoire d'Hydrogéologie d'Avignon à l'aide d'un compteur à scintillation liquide. Le tritium est mesuré après distillation et enrichissement par électrolyse. Pour les échantillons les plus salés (S_5 , S_1 , S_8 , F_{11} , mer) une double distillation a été nécessaire. Cette mesure dépend du bruit de fond dû à la radioactivité naturelle de l'air lors du comptage. Par convention le seuil de mesure est pris égal à 4 fois le bruit de

fond qui est variable suivant la mesure. Les résultats sont donc exprimés en fonction du seuil de mesure (entre 0.8 et 1.4 UT). Le seuil analytique pour le ^{14}C est de 2,29 pcm.

La Fig. 36 présente la synthèse des analyses utilisées dans la suite de ce travail. L'ensemble des résultats est fourni en Annexe 2.

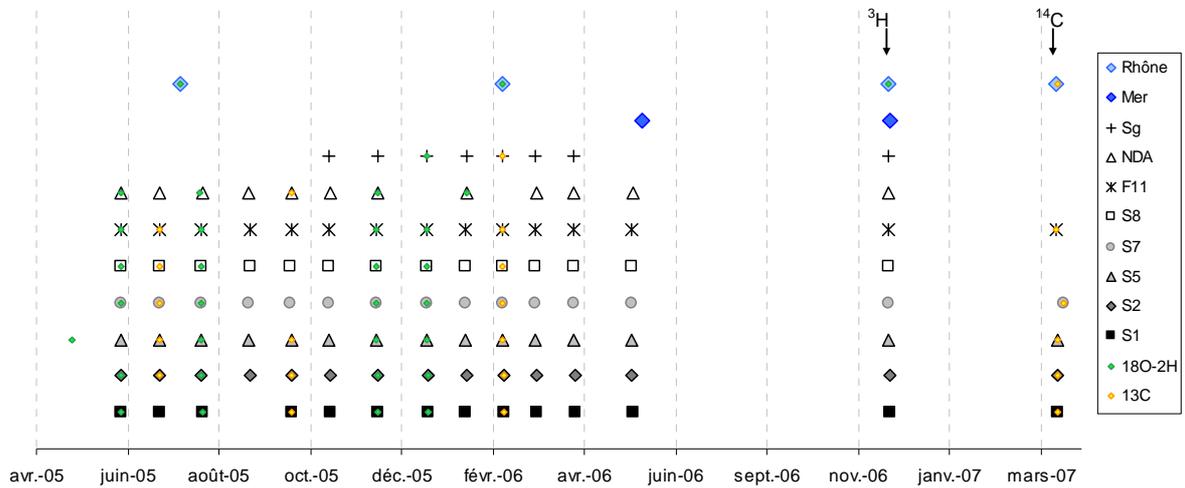


Fig. 36. Synoptique des analyses réalisées pour les cations et anions majeurs. Les échantillons analysés également en $^{18}\text{O}/^2\text{H}$ ou en ^{13}C sont indiqués par un point vert ou jaune respectivement. Les campagnes analysées en ^3H et ^{14}C sont signalées par une flèche.

PARTIE 3.

HYDRODYNAMIQUE D'UN AQUIFERE CÔTIER CAPTIF EN CONTEXTE DELTAÏQUE

L'étude de la piézométrie et de ses variations à court ou long terme permet de caractériser le fonctionnement hydrogéologique d'un aquifère. Dans le cas des aquifères côtiers, l'étude de l'équilibre des charges entre l'aquifère et la mer est primordiale pour comprendre et prévoir l'évolution de la salinité.

Deux approches sont successivement abordées. La première approche correspond à une étude de l'équilibre des charges des différents « réservoirs » en régime permanent, alors que la seconde s'intéresse à l'étude des variations naturelles de la piézométrie en régime transitoire.

I. PIEZOMETRIE D'UN AQUIFERE A DENSITE VARIABLE

« *Ce qui est simple est toujours faux ; ce qui ne l'est pas est inutilisable* »
Paul Valéry

Introduction

Dans la majeure partie des aquifères, la piézométrie est un outil simple qui permet de déterminer le sens des écoulements et l'intensité des flux. Généralement, la composante verticale de l'écoulement peut être négligée et on assimile la charge hydraulique au niveau piézométrique. Une simple comparaison des niveaux piézométriques en différents points permet alors de déterminer le sens de l'écoulement ; l'eau s'écoulant des niveaux piézométriques hauts vers les niveaux piézométriques bas. Dans les aquifères où la densité n'est pas constante en tout point, les niveaux piézométriques ne peuvent plus être comparés directement (e.g. Fetter, 1994). La variation de densité au sein d'un aquifère peut résulter de différences de température ou de pression (Bachu, 1995; Bachu et Michael, 2002), mais la cause la plus commune est sans doute la variation de salinité en particulier dans les aquifères côtiers (Post *et al.*, 2007). Ces variations affectent l'utilisation de la piézométrie pour représenter la caractéristique des écoulements et peuvent conduire à des interprétations erronées si elles ne sont pas prises en compte (Custodio, 1985; Fetter, 1994; Simmons, 2005; Post *et al.*, 2007). L'utilisation des mesures piézométrique dans un aquifère à densité variable est donc beaucoup plus complexe que pour les aquifères à densité constante.

De plus, il existe une fausse idée largement répandue selon laquelle la conversion de la mesure piézométrique à une densité de référence d'eau douce, « équivalent d'eau douce » (Luszczynski, 1961), est suffisante pour analyser les cartes piézométriques en milieu à densité variable. Cette correction bien que nécessaire génère une erreur généralement non négligeable dans le cas des aquifères côtiers où les gradients de charges sont faibles (Simmons, 2005; Post *et al.*, 2007). Ainsi, en dépit de son importance pour les hydrogéologues, il existe peu d'ouvrages ou de publications qui expliquent comment utiliser correctement les données de terrain pour évaluer les flux d'eau souterraine en milieu à densité variable. On peut cependant mentionner la parution récente d'un article clarifiant ce sujet (Post *et al.*, 2007). Souvent, le problème est approché par modélisation, ce qui enlève toute la simplicité de mise en oeuvre de l'approche piézométrique ! Aussi, est-il quand même utile de pouvoir déterminer une direction d'écoulement sans passer par une approche de modélisation.

I.1. La piézométrie en milieu à densité variable - Méthodologie

I.1.1. Notion de charge hydraulique et relation avec la piézométrie en milieu à densité variable

I.1.1.1. Expression de la charge hydraulique

L'énergie d'un fluide est définie par la somme des ses énergies cinétique, de potentiel et de pression. Ainsi, en mécanique des fluides, la charge hydraulique (h) en un point donné d'un fluide incompressible soumis à la seule gravité est donnée par la relation :

$$h = \frac{u^2}{2g} + \frac{P}{\rho g} + z \quad (1)$$

où : u est la vitesse du fluide au point considéré et z l'élévation ou cote de ce point ; P est la pression de l'eau (Pa) ; ρ est la densité (kg/m^3) ; et g est l'accélération gravitationnelle (m/s^2).

Dans les aquifères, et plus particulièrement dans les milieux poreux, le terme de vitesse est négligeable et la charge se résume alors à la charge statique :

$$h = \frac{P}{\rho g} + z \quad (2)$$

Sur le terrain, la charge représente la cote atteinte par l'eau à l'équilibre avec la pression atmosphérique dans un piézomètre (Fig. 37). Elle s'exprime généralement par rapport au NGF (Nivellement Général).

Généralement, les écoulements verticaux peuvent être négligés. Dans ce cas la charge hydraulique est indépendante de la profondeur de la mesure (*i.e.* de la profondeur de la crépine). Si la densité est égale en tout point de la colonne d'eau, la charge hydraulique en un point i (Fig. 37) peut être exprimée en fonction du niveau piézométrique z_p mesuré sur le terrain selon :

$$\begin{cases} h_i = \frac{P_i}{\rho g} + z_i \\ P_i = P_p + \rho g(z_p - z_i) \end{cases} \Rightarrow h_i = \frac{P_p + \rho g(z_p - z_i)}{\rho g} + z_i = z_p \quad (3)$$

avec $P_p = P_{atm}$ choisit comme référence égale à 0.

⇒ La charge hydraulique est donc constante selon la verticale ; elle est indépendante de la longueur du forage et correspond au niveau piézométrique.

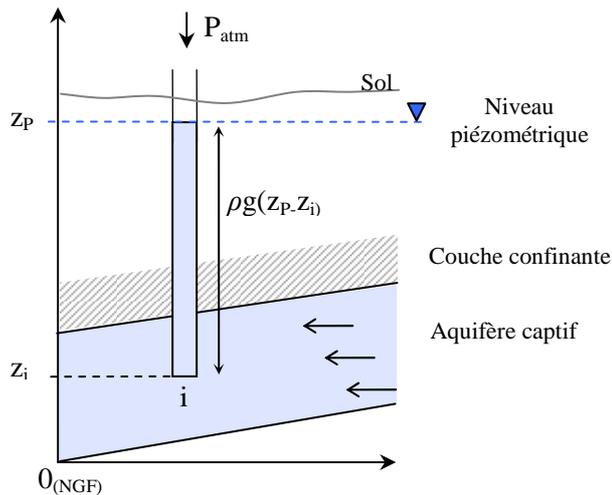


Fig. 37. Représentation schématique de la charge hydraulique ; exemple d'une nappe captive

En pratique, les aquifères ne contenant que de l'eau douce, les niveaux piézométriques mesurés sur le terrain reflètent directement les charges hydrauliques des différents points. Les niveaux piézométriques sont comparables entre eux et permettent donc de définir le sens des écoulements, des niveaux piézométriques hauts vers les niveaux piézométriques bas.

I.1.1.2. Concept d'équivalent eau douce

A la différence de la pression, la charge est dépendante de la densité (cf. Equation 2). Dans un système où la densité ρ varie spatialement, la charge (h) ne représente donc plus directement les variations de pression (P). En effet, pour une même valeur de pression, il peut correspondre des valeurs de charge différente en fonction de la densité de l'eau. Pour une eau parfaitement immobile, la non prise en compte d'une variation spatiale de densité entraîne l'apparition d'un gradient de charge fictif.

Dans les milieux à densité variable, il serait en fait préférable d'utiliser la pression de l'eau et sa densité plutôt que la charge hydraulique. Cependant, la mesure du niveau piézométrique demeure la mesure la plus facile à réaliser et la moins coûteuse expliquant la faible utilisation de la pression.

Définition de « l'équivalent eau douce »

Pour pouvoir comparer les charges hydrauliques de différents piézomètres d'un milieu à densité variable, une correction de densité est donc nécessaire. On se ramène alors au cas d'un milieu à densité constante en normalisant les charges par rapport à une densité de référence, identique pour tous les piézomètres. Bien que toutes les valeurs de densité puissent être utilisées, la densité de référence choisie est généralement la densité de l'eau douce ($\rho_f \sim 1000$) de manière à permettre une comparaison des niveaux avec les cartes piézométriques habituelles. On définit alors un « équivalent eau douce » ou « fresh water head » (Luszczynski, 1961).

La correction couramment préconisée repose sur le principe d'équilibre des pressions. Ainsi elle consiste à déterminer la hauteur d'une colonne d'eau douce fictive exerçant une pression équivalente à la pression exercée par la colonne d'eau salée de densité ρ_i (Fig. 38).

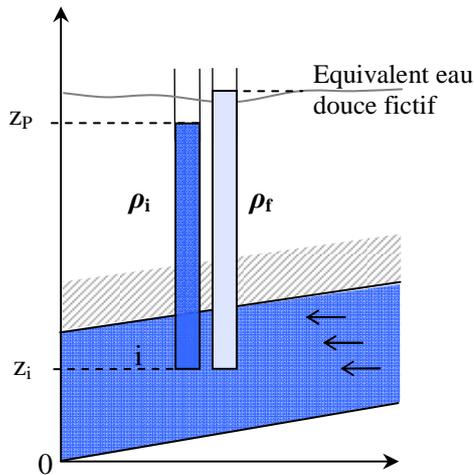


Fig. 38. Représentation schématique de la charge « équivalent eau douce »

Si ρ_f est la densité de référence, la charge « normalisée » s'exprime alors par :

$$h_{f,i} = \frac{P_i}{\rho_f g} + z_i \Rightarrow \frac{\rho_i}{\rho_f} (z_p - z_i) + z_i \quad (4)$$

L'équivalent eau douce peut également être facilement calculé à partir de la mesure piézométrique suivant :

$$h_{f,i} = \frac{\rho_i}{\rho_f} h_i - \frac{\rho_i - \rho_f}{\rho_f} z_i \quad (5)$$

avec $h_i = z_p$, niveau piézométrique mesuré sur le terrain (cf. Eq. 3)

Dans les aquifères côtiers l'augmentation de salinité entraîne une augmentation de la densité du fluide ($\rho_i > \rho_f$). Par conséquent, l'équivalent eau douce est toujours supérieur ou égal au niveau piézométrique.

Limite

D'après l'Equation 5, il apparaît clairement que la charge corrigée est étroitement dépendante de la profondeur du piézomètre. On peut, de plus, évaluer l'écart entre les équivalents eau douce calculés pour 2 profondeurs différentes d'un même piézomètre (Fig. 39).

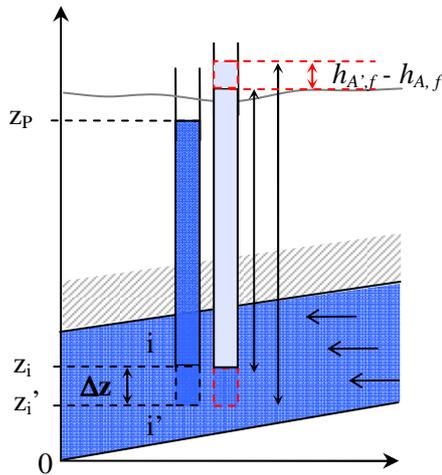


Fig. 39. Représentation schématique de l'écart entre les équivalents eau douce calculés pour 2 profondeurs différentes d'un même piézomètre

(i) Dans le cas d'un aquifère d'eau douce où la densité est constante, la charge est indépendante de la profondeur de la mesure (cf. Eq. 3). Donc $h_i = h_{i'} = z_p$.

(ii) Dans le cas d'un milieu à densité variable, l'équivalent eau douce au point i' est défini, d'après l'Equation 4, par :

$$h_{i'} = \frac{P_{i'}}{\rho_f g} + z_{i'} = \frac{\rho_i g (z_p - z_{i'})}{\rho_f g} + z_{i'} \quad (4')$$

Comme : $z_{i'} = z_i + \Delta z$

Il vient :

$$h_{i'} = \frac{\rho_i g (z_p - z_i + \Delta z)}{\rho_{ref} g} + z_i - \Delta z = h_i + \frac{\rho_i \Delta z}{\rho_{ref}} - \Delta z = h_i + \Delta z \left(\frac{\rho_i}{\rho_{ref}} - 1 \right) \quad (6)$$

$$\text{Donc : } h_{i'} = h_i + \Delta z \left(1 - \frac{\rho_i}{\rho_{ref}} \right)$$

⇒ Dans ce cas, la charge hydraulique n'est plus constante sur une même verticale et dépend de la profondeur du forage. Spatialement, la différence de profondeur des forages implique en elle-même une différence de charge hydraulique, même dans le cas d'un aquifère sans écoulement. L'utilisation de l'équivalent eau douce, dans le but d'estimer des gradients, nécessite donc que tous les piézomètres considérés aient la même profondeur, ce qui est rarement le cas.

En généralisant pour $h=0$ et d'après l'Equation 5, on obtient directement l'erreur faite sur la correction « équivalent eau douce » en fonction de la profondeur :

$$h_f = - \frac{\rho - \rho_f}{\rho_f} z \quad (7)$$

Post *et al.* (2007) ont évalué l'importance de cette erreur en fonction du contraste de densité et de la profondeur de la mesure (Fig. 40). Ils donnent ainsi un outil visuel permettant de quantifier l'erreur d'interprétation faite par le calcul de l'équivalent eau douce sur la pression du fluide dans la crépine.

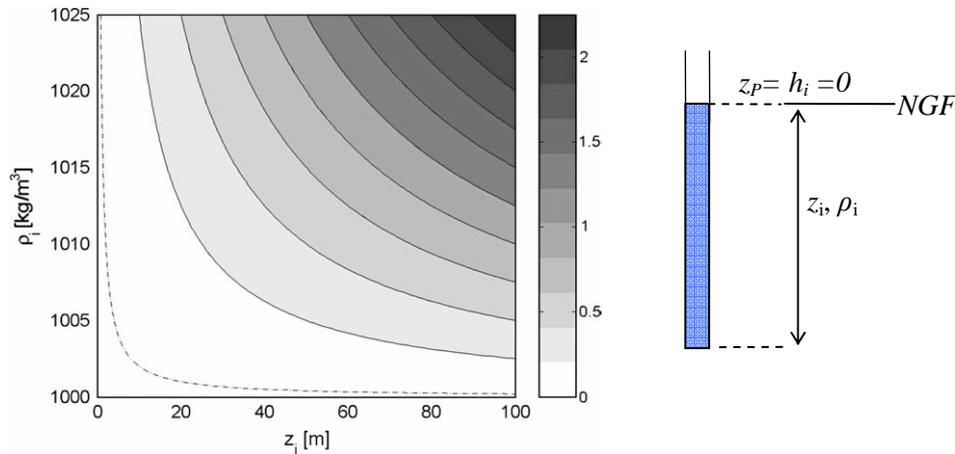


Fig. 40. Variation des valeurs de l'équivalent eau douce h_f (en m) calculé d'après l'Equation 5 pour $h = 0$ en fonction de ρ et z . La ligne en pointillé représente l'erreur minimum associée à la mesure piézométrique (0.20 m) ; d'après Post *et al.* (2007).

Pour de faibles profondeurs (jusqu'à 20 m), l'erreur reste faible et l'équivalent eau douce est peu influencé par les variations de densité. Pour des profondeurs importantes, h_f s'écarte jusqu'à plusieurs mètres de la valeur h (prise à 0). Cet écart est à considérer au regard des gradients mesurés dans les aquifères côtiers de faibles dénivelés (comme les deltas) qui sont plus généralement de l'ordre du décimètre.

En Camargue, pour les 2 piézomètres les plus salés ($\rho = 1028$ et 1030), d'une longueur de ~ 40 m, l'erreur est comprise entre 1 m et 1.5 m. Cette différence est non négligeable au regard des faibles différences de charge en Camargue. De plus, compte tenu de la géométrie de l'aquifère, les forages les plus salés sont également ceux qui présentent les plus longs tubages. L'erreur faite avec cette correction est donc « maximisée » dans le cas de l'aquifère captif.

Cette correction est pourtant préconisée dans de nombreux ouvrages sans mise en garde particulière quant à son utilisation, à l'exception du Fetter (1994) qui indique que « pour des raisons théoriques, l'équivalent d'eau douce, ne peut être utilisé pour déterminer le gradient hydraulique dans un aquifère où il existe des variations latérales de densité. En effet, le gradient de densité doit être considéré pour déterminer les flux latéraux autant que le gradient hydraulique ».

⇒ La correction de la charge hydraulique en équivalent eau douce ne peut donc pas être utilisée directement pour le calcul des gradients hydrauliques.

I.1.2. Flux dans un système à densité variable

I.1.2.1. Ecoulement en milieu poreux d'après la loi de Darcy

De manière générale, la loi de Darcy exprimée dans les 3 directions de l'espace s'écrit :

$$\vec{q} = -K\nabla h \Rightarrow \begin{cases} q_x = -K \frac{\partial h}{\partial x} \\ q_y = -K \frac{\partial h}{\partial y} \\ q_z = -K \frac{\partial h}{\partial z} \end{cases} \quad (8)$$

où : q représente le débit spécifique par unité de section appelé également vitesse de Darcy (en m/s) ; K représente la perméabilité ou conductivité hydraulique (en m/s) considérée ici comme constante dans toutes les directions.

Cependant, dans cette expression le débit spécifique est exprimé en fonction du gradient hydraulique. Or en milieu à densité variable, la charge hydraulique n'est plus directement représentative de la variation de pression. Il faut donc revenir à l'expression plus générale de l'écoulement des fluides en milieu poreux exprimé en terme de pression (Bear, 1972; Post *et al.*, 2007) :

$$\vec{q} = -\frac{k}{\mu} (\nabla P - \rho \vec{g}) \Rightarrow \begin{cases} q_x = -\frac{k}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} \\ q_y = -\frac{k}{\mu} \frac{\partial P}{\partial y} \\ q_z = -\frac{k}{\mu} \frac{\partial P}{\partial z} + \rho g \end{cases} \quad (9)$$

où : k est la perméabilité intrinsèque (m^2) ; μ est la viscosité dynamique de l'eau (kg/m/s) ; P est la pression de l'eau (Pa) ; ρ est la densité (kg/m^3) ; et g est l'accélération gravitationnelle (m/s^2).

L'influence de la densité selon la direction z apparaît ici clairement. Par contre les composantes horizontales de l'écoulement, x et y , ne sont pas affectées par le terme de densité. L'évaluation de la composante verticale du flux est donc différente de celle des composantes horizontales.

Dans l'hypothèse d'un écoulement strictement horizontal et en travaillant directement à partir des gradients de pression et il n'y a donc pas besoin de connaître la densité pour estimer le flux.

On peut cependant exprimer le flux en fonction du gradient de charge si l'on veut travailler avec les données piézométriques. Dans ce cas, il faut que les charges se réfèrent à la même densité, ce qui

revient à utiliser la normalisation de la charge par rapport à la densité définie précédemment (équivalent eau douce). En exprimant la pression P en fonction de h_f (Equation 4), puis en différenciant cette expression selon x , y et z et en l'insérant dans l'Equation 9, on obtient :

$$\left\{ \begin{array}{l} q_x = -\frac{k\rho_f g}{\mu_f} \cdot \frac{\mu_f}{\mu} \cdot \frac{\partial h_f}{\partial x} \\ q_y = -\frac{k\rho_f g}{\mu_f} \cdot \frac{\mu_f}{\mu} \cdot \frac{\partial h_f}{\partial y} \\ q_z = -\frac{k\rho_f g}{\mu_f} \cdot \frac{\mu_f}{\mu} \left[\frac{\partial h_f}{\partial z} + \left(\frac{\rho - \rho_f}{\rho_f} \right) \right] \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} q_x = -K_f \frac{\partial h_f}{\partial x} \\ q_y = -K_f \frac{\partial h_f}{\partial y} \\ q_z = -K_f \left[\frac{\partial h_f}{\partial z} + \left(\frac{\rho - \rho_f}{\rho_f} \right) \right] \end{array} \right. \quad (10)$$

où K_f est la conductivité hydraulique pour l'eau douce. Compte tenu des incertitudes liées à la détermination de ce paramètre, K_f est estimée égale à la conductivité hydraulique aux valeurs μ et ρ de terrain. De plus, on peut négliger l'effet de la salinité sur la viscosité de l'eau *i.e.* $\mu_f/\mu \approx 1$ (Post *et al.*, 2007).

Il apparaît donc suivant z un terme correctif qui permet de neutraliser l'erreur faite avec la correction « équivalent eau douce » en fonction de la profondeur, mise en évidence précédemment (Equation 7). Cette expression de la loi de Darcy est utilisée dans plusieurs codes de modélisation en milieux à densité variable (e.g. SEAWAT).

De ces équations, il apparaît donc que 2 formulations différentes doivent être envisagées pour le calcul des flux selon que les écoulements sont horizontaux ou verticaux.

I.1.2.2. Composante horizontale de l'écoulement

Dans le calcul d'un flux selon x , on considère un écoulement strictement horizontal. Par conséquent, les gradients de charge doivent être calculés sur une même horizontale, *i.e.* à une profondeur commune. La charge hydraulique étant représentative de la pression au milieu de la crépine, cette hypothèse suppose donc de ramener fictivement tous les piézomètres à une même profondeur.

- Pour les aquifères à densité constante, la charge est constante sur une verticale et cette transformation est donc faite de manière implicite.

- Pour un aquifère à densité variable, les charges ne peuvent être comparées que si elles ont été préalablement ramenées à une densité constante, identique en tout point, en général l'équivalent eau douce h_f . Or la charge équivalent eau douce, h_f , n'est plus constante sur une même verticale. Par

conséquent, pour des piézomètres implantés à différentes profondeurs, l'équivalent eau douce doit être recalculé par rapport à une profondeur de référence appropriée.

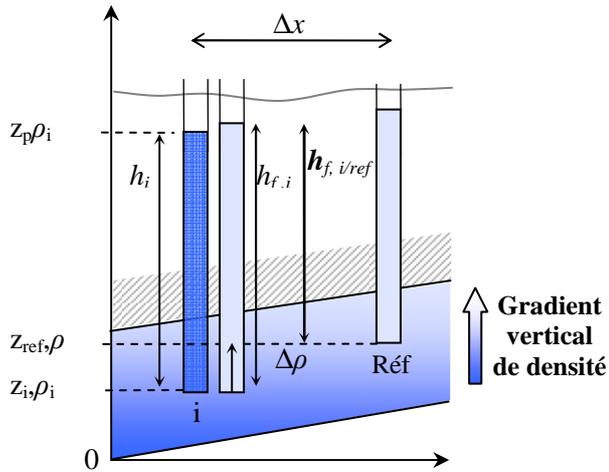


Fig. 41. Représentation schématique de la charge équivalente eau douce ramenée à une profondeur de référence $h_{f,i/ref}$

En un point i , la pression à la profondeur de référence $P_{i/ref}(z_{ref})$ exprimée en fonction de la pression mesurée dans la crépine P_i (Fig. 41) est donnée par :

$$P_{i/ref} = P_i - g \int_{z_i}^{z_{ref}} \rho(z) dz \quad (11)$$

Il faut donc connaître la loi de répartition de la densité entre la profondeur z_i et la profondeur de référence z_{ref} . Dans un aquifère à densité variable, les eaux de faibles densités « flottent » sur les eaux de plus fortes densités. Il existe donc une variation verticale de densité. En supposant une variation linéaire entre le point de mesure et le niveau de référence, l'intégrale de la densité correspond alors à la densité moyenne entre ces deux points. D'où :

$$P_{i/ref} = P_i - g(z_r - z_i) \frac{(\rho_{ref} + \rho_i)}{2} \quad (12)$$

La charge équivalente eau douce corrigée est alors donnée par (d'après Eq. 4) :

$$h_{f,r} = z_{ref} + \frac{P_{i/ref}}{\rho_f g} = z_{ref} + \frac{\rho_A}{\rho_f} (h_A - z_A) - \frac{(\rho_{ref} + \rho_A)}{2\rho_f} (z_{ref} - z_A) \quad (13)$$

La charge équivalente eau douce corrigée peut alors être utilisée pour calculer des gradients horizontaux.

Ainsi, cette méthode permet de corriger l'erreur faite sur les gradients par l'utilisation directe des équivalents eau douce. Il reste cependant de nombreuses sources d'incertitude. En effet, la

« normalisation » de l'équivalent eau douce par rapport à une profondeur de référence suppose de

connaître la loi de répartition de la densité suivant z ($\int_{z_i}^{z_{ref}} \rho(z) dz$).

Ainsi, l'établissement de la relation (13) repose sur des hypothèses fortes :

- la densité varie selon z .
- il existe une relation linéaire univoque entre la profondeur et la densité

Une relation non linéaire pourrait également être envisagée, mais dans tous les cas, il faut que cette relation soit vérifiée par tous les piézomètres de manière univoque.

Cette correction repose de plus sur le choix d'une référence appropriée. En effet, la hauteur du niveau équivalent eau douce $h_{f,r}$ normalisé par rapport à z_{ref} dépend du choix de la référence z_{ref} . Ainsi, les valeurs piézométriques recalculées sont fictives mais les gradients sont conservés. Cependant, si la profondeur de référence choisie correspond à un piézomètre d'eau douce, les niveaux recalculés correspondent alors à des niveaux piézométriques comparables aux autres cartes piézométriques. Le choix d'une référence d'eau douce, lorsque cela est possible, est donc le plus judicieux.

I.2. Application à l'aquifère captif de Camargue

Répartition de la salinité et variation de densité associée

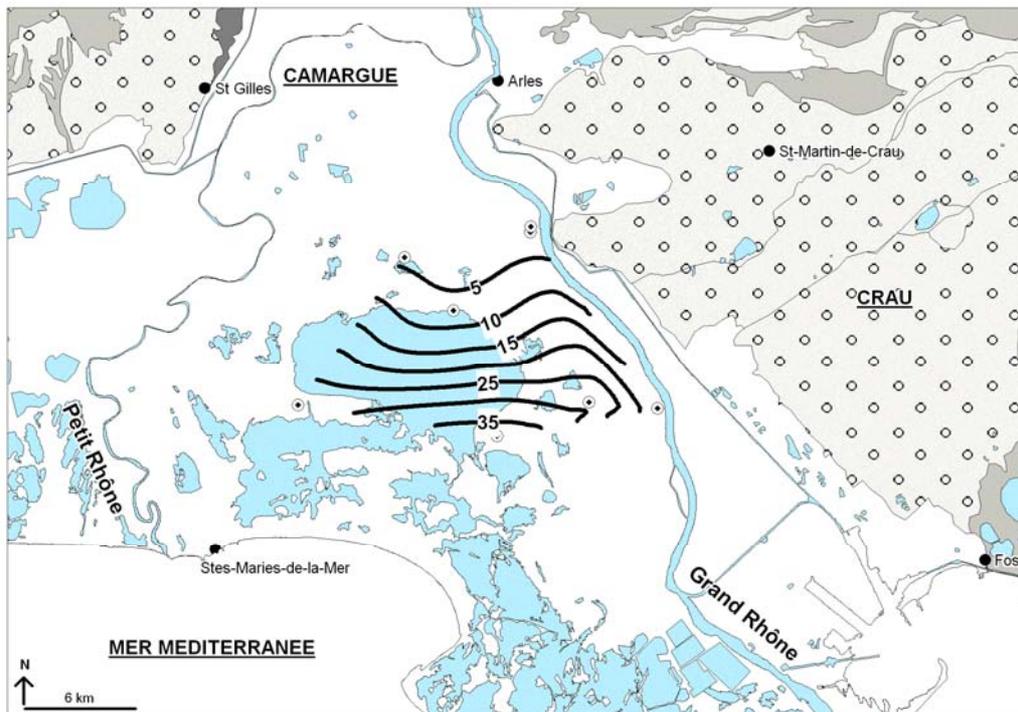


Fig. 42. Carte de répartition de la salinité (g/l) dans l'aquifère captif

L'aquifère captif présente une forte variation spatiale de salinité (Fig. 42). Les salinités sont croissantes du NE au SW en relation avec la proximité de la mer, de 2.4 g/l au Nord du delta (S_7) à 38 g/l à 8km de la côte (S_5). On est donc bien dans le cas d'un aquifère à densité variable. La piézométrie mesurée sur le terrain doit donc être corrigée de l'effet de la variation de salinité avant toute interprétation concernant les flux (sens, direction et intensité).

Pour chaque piézomètre, la densité de l'eau a été calculée à partir de la salinité (S) et de la température de l'eau (t) selon l'équation Internationale d'état de l'eau de mer IES 80 (UNESCO, 1981; Copin-Montégut, 2003) où l'effet de la pression a été négligé ($P=0$).

| | Température (°C) | Salinité (g/l) | Densité $\rho(S,t,P=0)$ |
|--------------|------------------|----------------|-------------------------|
| S_7 | 16.3 | 2.4 | 1000.9 |
| S_2 | 15.7 | 3.8 | 1002.2 |
| S_g | 15.3 | 5.3 | 1003.5 |
| NDA | 16.0 | 7.5 | 1005.0 |
| F_{11} | 15.7 | 17.5 | 1013.5 |
| S_8 | 16.1 | 28.4 | 1022.5 |
| S_1 | 16.4 | 28.4 | 1022.5 |
| S_5 | 16.5 | 37.8 | 1030.4 |
| Méditerranée | | 39.9 | 1032 |

Tableau 6. Densité de l'eau $\rho(S,t,0)$ pour les différents piézomètres de l'aquifère captif

Les niveaux piézométriques n'ayant pas pu être obtenus sur les piézomètres artésiens S_2 et NDA, ils ne seront donc pas considérés par la suite.

Géométrie de l'aquifère

Les densités se répartissant verticalement (moins dense « flottant » sur plus dense) et compte tenu du pendage de la formation des cailloutis, il est vraisemblable que la variation spatiale de densité traduise une variation verticale de salinité (Fig. 43). Le pendage est néanmoins faible ($\sim 2\%$) et n'influence donc pas de manière sensible la direction des écoulements. Par la suite, les écoulements verticaux seront donc négligés.

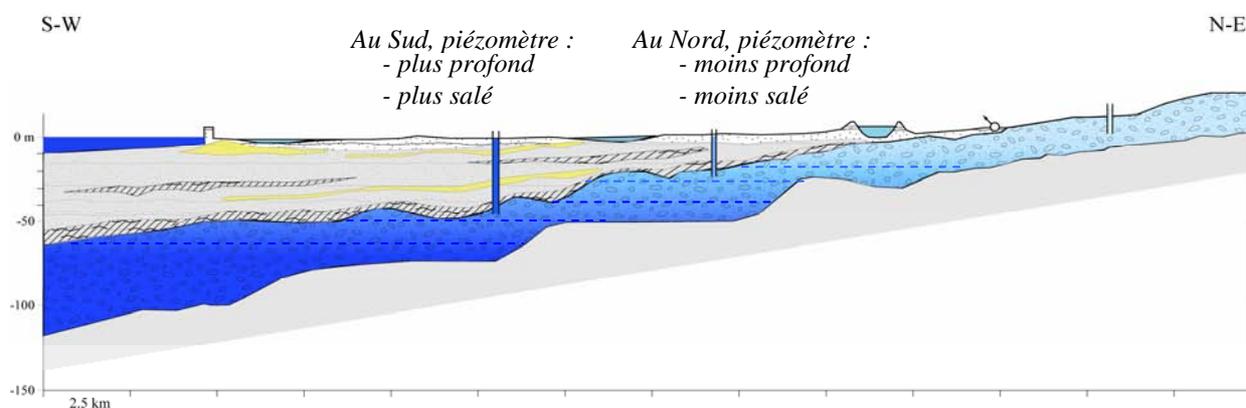


Fig. 43. Hypothèse de répartition de salinité dans l'aquifère captif

En effet, l'évolution de la densité dans l'aquifère vérifie globalement une relation linéaire en fonction de la profondeur, avec une augmentation de la densité pour les piézomètres les plus profonds (Fig. 44).

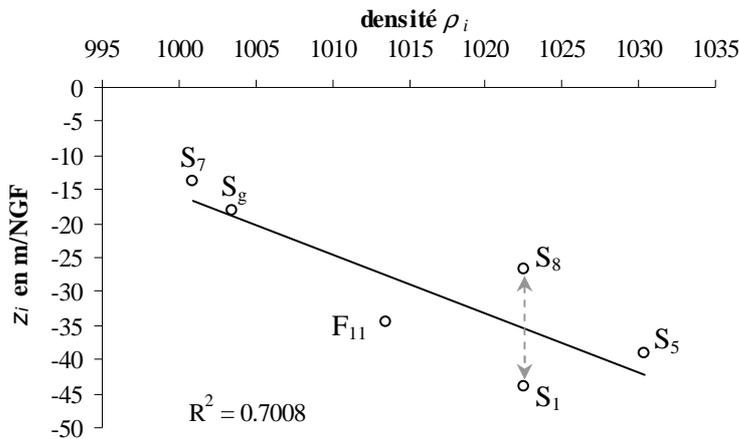


Fig. 44. Evolution de la densité de l'eau, ρ_i , en fonction de la profondeur atteinte par le piézomètre, z_i , (milieu de la crépine)

Dans le détail, on constate que cette loi n'est pas univoque. En effet, à une même densité peuvent correspondre 2 profondeurs différentes (S_8 et S_1). L'hypothèse de l'existence d'une relation verticale de densité commune pour tous les piézomètres n'est donc pas complètement vérifiée. Bien que la densité ρ dépende préférentiellement de z , elle ne semble pas indépendante de la position géographique des piézomètres (x, y). Une telle relation reflète l'existence d'hétérogénéités au sein de l'aquifère.

Les points S_7 et S_g vérifient néanmoins les conditions nécessaires à l'application de la correction

$$\text{précédemment proposée : } \forall i, \begin{cases} \rho_{ref} < \rho_i & \text{si } z_{ref} > z_i \\ \rho_{ref} < \rho_i & \text{sinon} \end{cases}$$

Or, le piézomètre S_7 a une densité très proche de celle de l'eau douce (1000.9), il est donc plus pertinent de choisir sa profondeur comme profondeur de référence pour pouvoir comparer les charges recalculées avec les charges mesurées en 1970 quand l'aquifère était encore peu salé.

Hypothèses considérées

Pour pouvoir interpréter les niveaux piézométriques, on considérera donc :

- les écoulements sont horizontaux
- la variation spatiale de salinité observée correspond à une variation verticale de densité. Par conséquent, on considère que la densité est constante sur une horizontale.
- la variation de densité entre 2 points suit une relation linéaire et peut être assimilée à la densité moyenne entre ces 2 points.
- la profondeur du piézomètre S_7 est choisie comme profondeur de référence.

On ne pourra cependant pas comparer les charges hydrauliques corrigées entre les points S_8 et F_{11} ni entre les points S_5 et S_1 puisque l'hypothèse d'évolution de la densité en fonction de la profondeur n'est pas respectée.

I.3. Résultats

I.3.1. Relation piézométrie - salinité dans l'aquifère des Cailloutis

Niveau piézométrique brut (h_i)

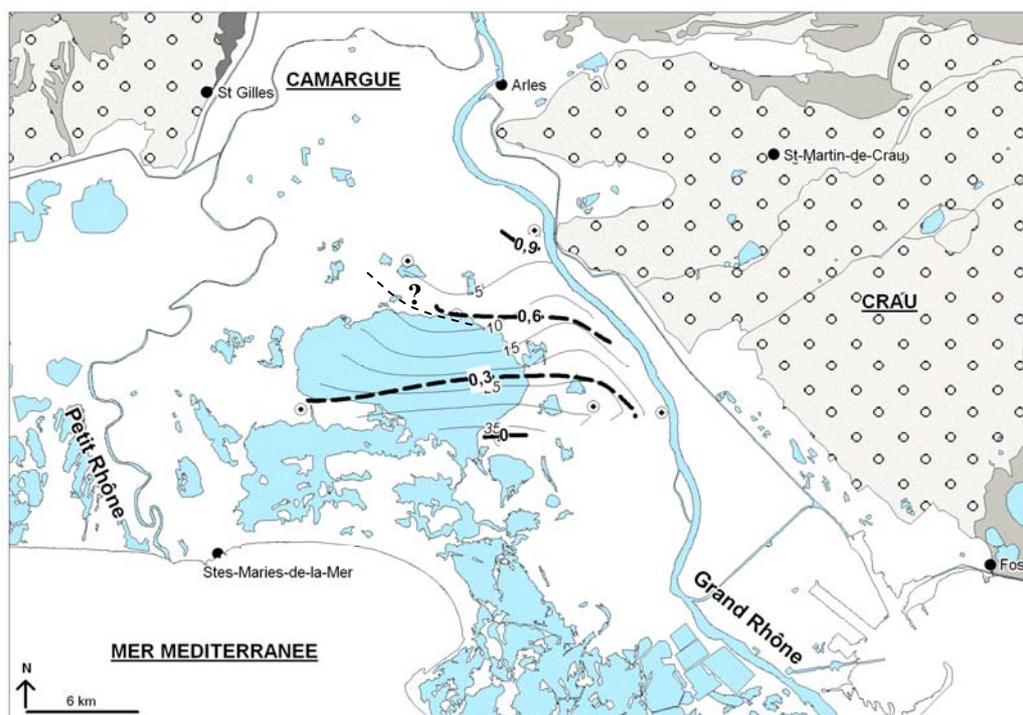


Fig. 45. Carte des niveaux piézométriques bruts (en m/NGF) de l'aquifère captif ; comparaison avec la répartition de la salinité (traits fins)

La piézométrie brute présente une répartition spatiale semblable à la répartition de salinité (Fig. 45). Les plus hauts niveaux piézométriques sont situés au NE (S_7 , S_2) où l'eau a une faible salinité tandis que les niveaux les plus bas, proches de 0 m/NGF (S_5) sont observés au SE du delta où l'eau a une salinité proche de celle de la mer (Fig. 46). Cette répartition est en accord avec un écoulement depuis les zones de recharge supposées (Crau et Rhône) vers la mer. Néanmoins, les variations de densité induites par l'augmentation de salinité du Nord au Sud accentuent vraisemblablement cette répartition et masquent peut-être d'autres phénomènes.

La relation entre le niveau piézométrique brut et la densité (Fig. 46) montre l'existence d'une bonne corrélation ($R^2 = 0.85$; Fig. 46). La forte variation de charge observée de S_7 - S_8 vers S_5 ($\Delta h \sim 1$ m) est

donc surestimée. Ce résultat confirme que dans le contexte de la Camargue, l'influence de la densité sur les niveaux piézométriques ne peut pas être négligée.

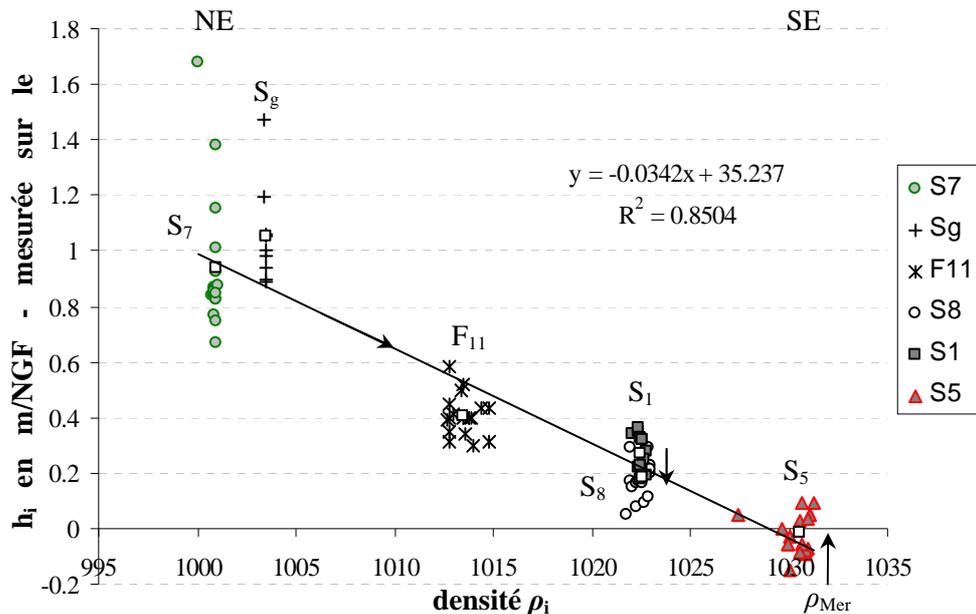


Fig. 46. Niveaux piézométriques bruts en fonction de la densité mesurée ρ_i . Les carrés blancs représentent les valeurs moyennes des mesures mensuelles.

L'eau des piézomètres S_1 et S_8 ayant la même densité, les niveaux piézométriques peuvent être directement comparés. On constate qu'en moyenne le piézomètre S_8 a une charge inférieure à celle du S_1 . Il existe donc une légère différence de charge entre ces 2 piézomètres de ~ 9 cm. Pour les autres points, aucune conclusion ne peut être tirée avant de corriger l'effet de la densité.

Equivalent eau douce ($h_{f,i}$), (Luszczynski, 1961)

L'intervalle de variation de charge équivalent eau douce est bien plus faible qu'avec les niveaux bruts (40 cm au maximum contre 1 m pour les niveaux bruts). De plus, on observe une inversion du sens du gradient par rapport aux niveaux bruts (flèche en tireté ; Fig. 47). Compte tenu de la géométrie de l'aquifère, les piézomètres S_5 et S_1 qui présentent les plus fortes salinités, présentent également les plus longs tubages. L'effet cumulé de la forte salinité et d'une grande longueur de tube entraîne une erreur plus importante sur le calcul de l'équivalent eau douce h_f (cf. I.1.1.2. Concept d'équivalent eau douce ; Limite). La correction appliquée à ces 2 piézomètres est donc largement supérieure à la correction appliquée aux autres piézomètres et plus particulièrement S_7 et S_g . Par conséquent, l'inversion du sens du gradient observée est vraisemblablement fictive. L'erreur commise avec la correction « équivalent eau douce » est particulièrement visible sur les piézomètres S_1 et S_8 dont la densité est similaire. La différence de charge constatée précédemment entre ces 2 piézomètres a été fortement amplifiée (de ~ 9 cm à 48 cm) et correspond à l'influence de la profondeur du forage (cf. Fig. 40 p 86).

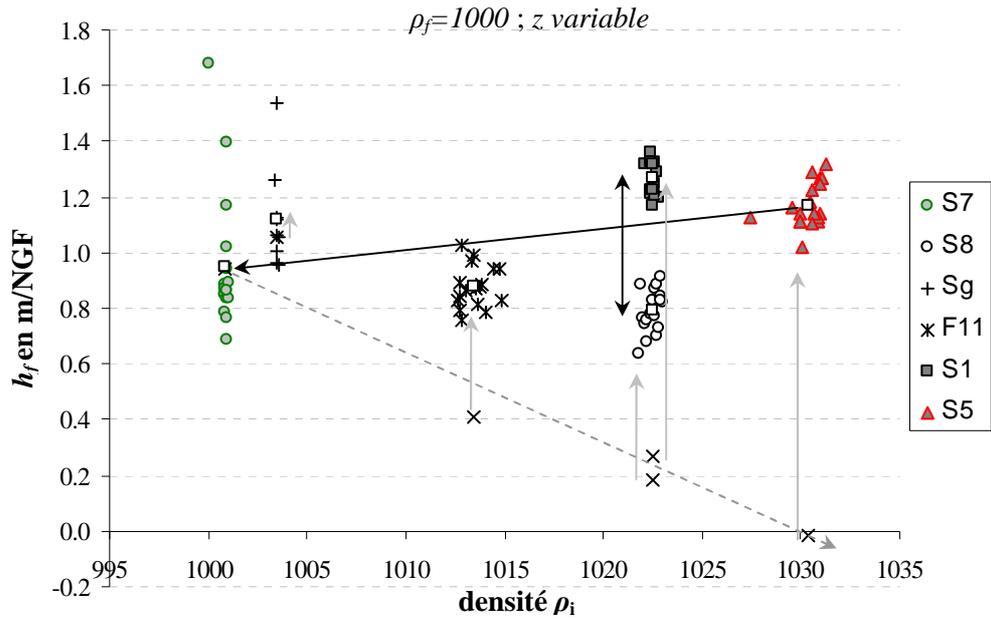


Fig. 47. Niveaux d'équivalent eau douce h_f ($\rho_f=1000$) en fonction de la densité mesurée (ρ_i). Les valeurs moyennes des niveaux piézométriques bruts sont indiquées par des croix.

La charge équivalent eau douce ne peut donc pas être utilisée directement pour déduire le sens des écoulements dans le contexte de la Camargue.

Equivalent eau douce rapporté à une profondeur de référence $h_{f,i/7}$ et carte piézométrique simplifiée

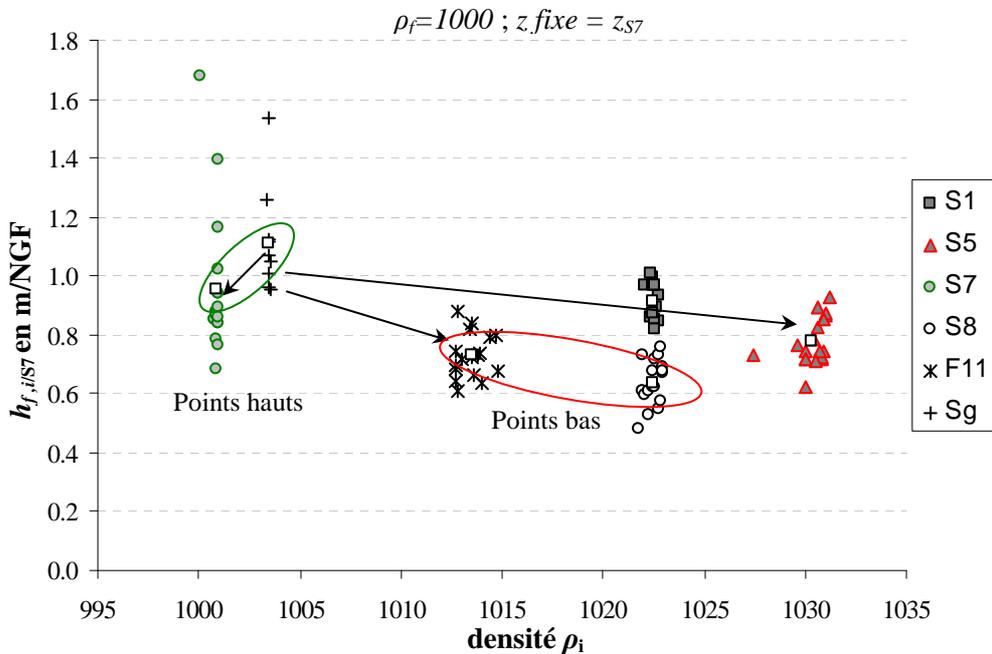


Fig. 48. Niveaux d'équivalent eau douce corrigés $h_{f,i/S7}$ ($\rho_f=1000 ; z_{S7} = 18 \text{ m}$) en fonction de la densité mesurée (ρ_i). Les carrés blancs représentent les valeurs moyennes des mesures mensuelles.

Suite à cette seconde correction, il apparaît donc que :

- les piézomètres S_g et S_7 constituent les points hauts de l'aquifère
- les piézomètres F_{11} et S_8 constituent les points bas de l'aquifère

Par contre, aucune relation ne peut être directement conclue entre les points S_8 et F_{11} ni entre les points S_5 et S_1 puisque l'hypothèse d'évolution de la densité en fonction de la profondeur n'est pas respectée. On considérera donc la différence de charge entre F_{11} et S_8 négligeable de même qu'entre S_1 et S_5 .

Les différences de charge sont faibles (50 cm au maximum) et représentent des gradients très faibles compte tenu des distances importantes entre les piézomètres (Tableau 7).

| | $h_{f, i/S7}$ (m/NGF) | Δh versus S_g (m) | Gradient |
|----------|-----------------------|-----------------------------|---------------------|
| S_7 | 0.95 | 0.16 | $8.0 \cdot 10^{-4}$ |
| S_g | 1.11 | - | |
| F_{11} | 0.73 | 0.38 | $3.2 \cdot 10^{-5}$ |
| S_8 | 0.64 | 0.47 | $4.7 \cdot 10^{-5}$ |
| S_1 | 0.92 | 0.19 | $1.2 \cdot 10^{-5}$ |
| S_5 | 0.78 | 0.33 | $2.8 \cdot 10^{-5}$ |

Tableau 7. Gradients de charge par rapport au piézomètre S_g obtenus à partir des charges équivalent eau douce rapportées à la profondeur du piézomètre S_7

Compte tenu du nombre réduit de niveaux piézométriques disponibles et des incertitudes rencontrées lors de la correction de ces niveaux, la réalisation d'une carte piézométrique reste sujette à caution. Néanmoins, on peut proposer la carte très simplifiée suivante (Fig. 49).

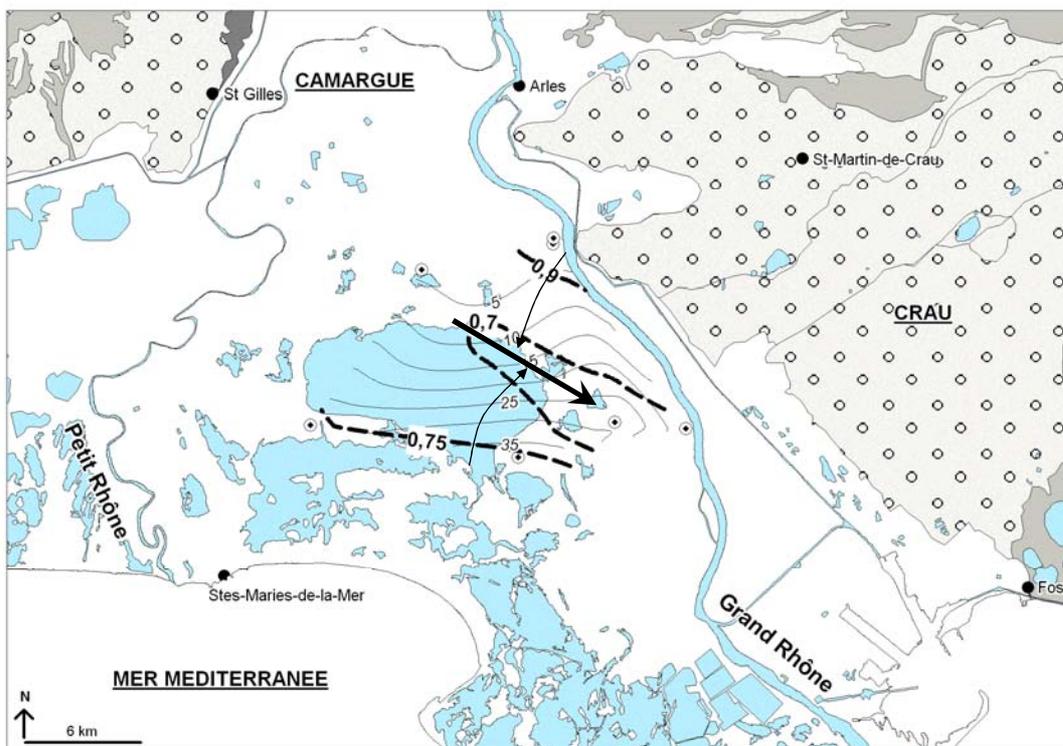


Fig. 49. Carte des niveaux piézométriques corrigés (en m/NGF) de l'aquifère captif ; comparaison avec la répartition de la salinité (traits fins)

Contrairement à ce que laissent supposer les niveaux piézométriques bruts, on n'observe pas un écoulement unique du Nord-Est vers le Sud. Ainsi, il semble exister 2 directions d'écoulement opposées, Nord-Sud et Sud-Nord, convergeant vers un axe de drainage principal en direction du SE vers les piézomètres F₁₁ et S₈. L'existence d'un axe d'écoulement vers le piézomètre S₈ est confortée par l'absence de rabattement du niveau d'eau en ce point lors des pompages (60 l/min) indiquant une bonne alimentation de ce point. Enfin, pour ces deux axes d'écoulement supposés et en estimant une perméabilité moyenne entre 10⁻⁴ et 10⁻³ m/s, on obtient des vitesses de Darcy très faibles, comprises entre 0.1 m et 1 m par an. Ces résultats confirment les faibles circulations dans l'aquifère captif.

La répartition temporelle des niveaux piézométriques corrigés est similaire à celle observée pour les niveaux moyens et on n'observe pas de différence notable entre hautes eaux et basses eaux. Seuls les piézomètres S₇ et S₈ présentent ponctuellement des hausses importantes de niveau, vraisemblablement en relation avec les crues du Rhône, qui augmentent ponctuellement les gradients de charge vers les points bas de l'aquifère. Ces variations temporelles sont discutées plus en détail dans le chapitre suivant (cf. II. Etude des variations naturelles du niveau piézométrique).

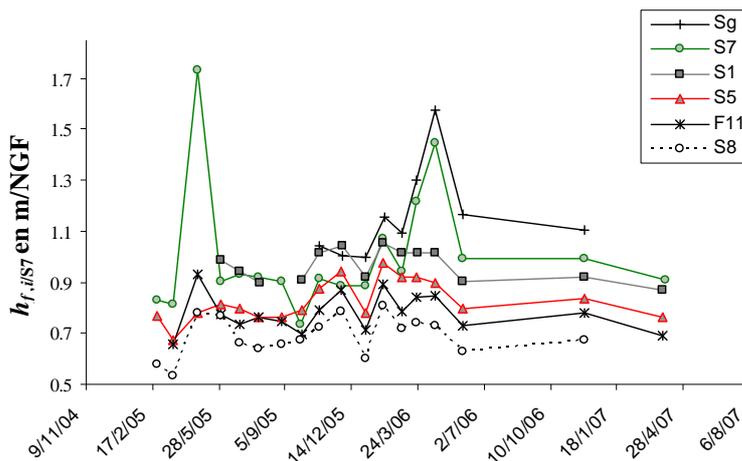


Fig. 50. Variations temporelles des niveaux piézométriques corrigés

Comparaison avec la carte piézométrique de 1969

La carte piézométrique de 1969 a vraisemblablement été réalisée avec les niveaux piézométriques bruts (Fig. 51). Cependant, l'aquifère captif présentait à cette époque une salinité peu élevée (cf. Partie 1 p 59 et Tableau 8) à l'exception de la partie Sud-Est de la carte (en particulier S₈ à 28 g/l). Dans ce secteur, les charges hydrauliques ont pu être sous estimées.

Dans la partie NE de la Camargue (Fig. 51), le sens des écoulements et le principal axe de drainage identifiés en 1969 semblent vraisemblablement avoir été conservés. Par contre, la direction des écoulements est modifiée. On observe actuellement un axe de drainage vers le SE en direction des piézomètre S₈ et F₁₁. De plus, on constate que la courbe isopièze 1 m actuelle, se situe en amont de

l'isopièze 1 m obtenue en 1969. Ce résultat prouve la baisse sensible de la charge de la nappe captive depuis 1969.

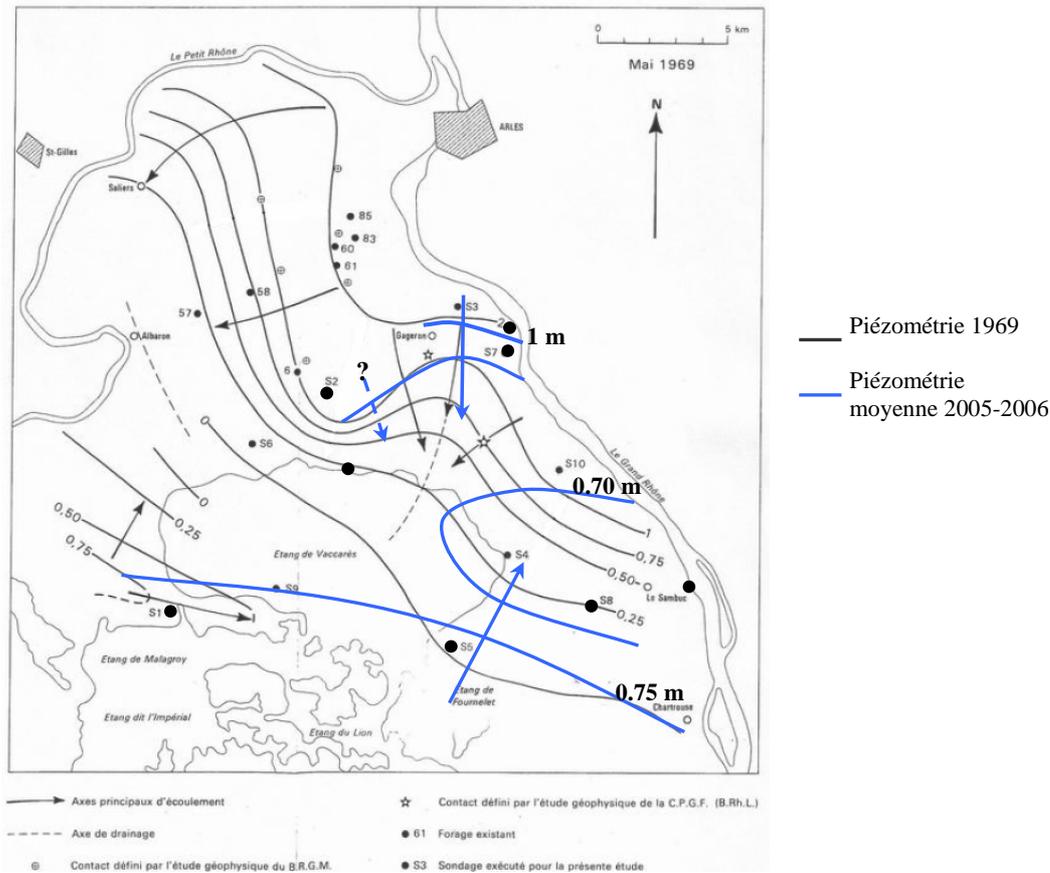


Fig. 51. Comparaison de la carte piézométrique actuelle avec la carte piézométrique de 1969

Dans la partie SE, le sens des écoulements est opposé à celui de 1969. Le point S_5 qui constituait un point bas (non salé à cette date) présente aujourd'hui une charge relativement élevée. Cette inversion s'accompagne d'une augmentation importante de salinité (de 0 à 38 g/l) et pourrait donc refléter l'influence d'une intrusion marine.

| | Salinité 1969 (g/l) (moyenne mars-juillet) | NP h_i (m/NGF) mai 1969 | Salinité 2005-2006 (g/l) | NP h_i (m/NGF) 2005-2006 | NP $h_{f,i/S7}$ (m/NGF) 2005-2006 |
|----------|---|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---|
| S_5 | 0.7 | 0.05 | 37.8 | -0.02 | 0.78 |
| S_1 | 1.3 | 0.71 | 28.4 | 0.27 | 0.92 |
| S_7 | 1.4 | 1.07 | 2.4 | 0.94 | 0.95 |
| S_2 | 1.4 | 1.15 | 3.8 | - | - |
| S_3 | 3.2 | 2.04 | - | - | - |
| S_4 | 5.2 | 0.31 | - | - | - |
| S_6 | 11.9 | 0.06 | - | - | - |
| S_8 | 27.3 | 0.15 | 28.4 | 0.18 | 0.64 |
| S_g | | | 5.3 | 1.1 | 1.11 |
| NDA | | | 7.5 | | |
| F_{11} | | | 17.5 | 0.41 | 0.73 |

Tableau 8. Salinités et niveaux piézométriques lors de l'établissement de la carte de 1969 (moyenne mars-juillet 1969) ; comparaison avec les valeurs de 2005-2006

I.3.2. Evolution comparée de la piézométrie et de la salinité depuis 1969

Les salinités et les niveaux piézométriques de la nappe captive ont été suivis par intermittence depuis la fin des années 60 (cf. Stratégie d'étude et acquisition des données p 72). Malgré l'ancienneté de certaines données et leur éparpillement dans les banques de données de divers organismes, la reconstitution d'une chronique depuis 1969 a pu être réalisée dans le cadre de ce travail (Fig. 52 ; Annexe 3).

A l'exception des piézomètres S_1 et S_5 , il ne ressort pas de tendance claire d'évolution des niveaux piézométriques. Par contre pour ces 2 derniers piézomètres, une baisse sensible du niveau est constatée entre 1969 et 2007. Il existe néanmoins des incertitudes sur ces données notamment sur la valeur de la cote NGF du repère de mesure, limitant leur interprétation aux tendances à long terme. L'amplitude des variations piézométriques est similaire à celle observées actuellement, notamment pour le piézomètre S_7 qui présente des sauts de piézométrie de l'ordre du mètre (Fig. 52).

Sur les variations de salinité, les tendances sont nettement plus prononcées. On observe:

- des salinités stables au S_8 , au S_6 et au S_7
- une augmentation de salinité, modérée au S_2 (doublement de la salinité) mais dramatique au S_1 et S_5 .

L'augmentation de salinité au S_5 est en accord avec les faibles niveaux piézométriques (≤ 0 m/NGF) à partir de 1972. Par contre, au S_1 , l'augmentation de salinité a d'abord été faible puis brutale et forte en 1978. Une nette baisse de piézométrie est également observée à cette date ((3), Fig. 52).

L'augmentation sur le long terme de la salinité s'est accompagnée de sauts de salinité. Or au début des années 70, la Basse Crau a fait l'objet d'importants aménagements et plus particulièrement la construction du port autonome de Fos. Une relation entre ces sauts de salinité et (i) des baisses de charge de l'aquifère de Crau ou (ii) les étapes d'aménagement de la Crau a donc été recherchée.

L'historique des niveaux piézométriques de la nappe en Basse Crau montre (CERIC HORIZON, 1993) :

- des basses eaux en 1959 et 1967
- des niveaux hauts de 1971 à 1978 (*H.N.* ; Fig. 52)
- des niveaux en baisse sur la période 1979 - 1993 avec un étiage sévère en 1989 (*B.N.*) du à une sécheresse prononcée.

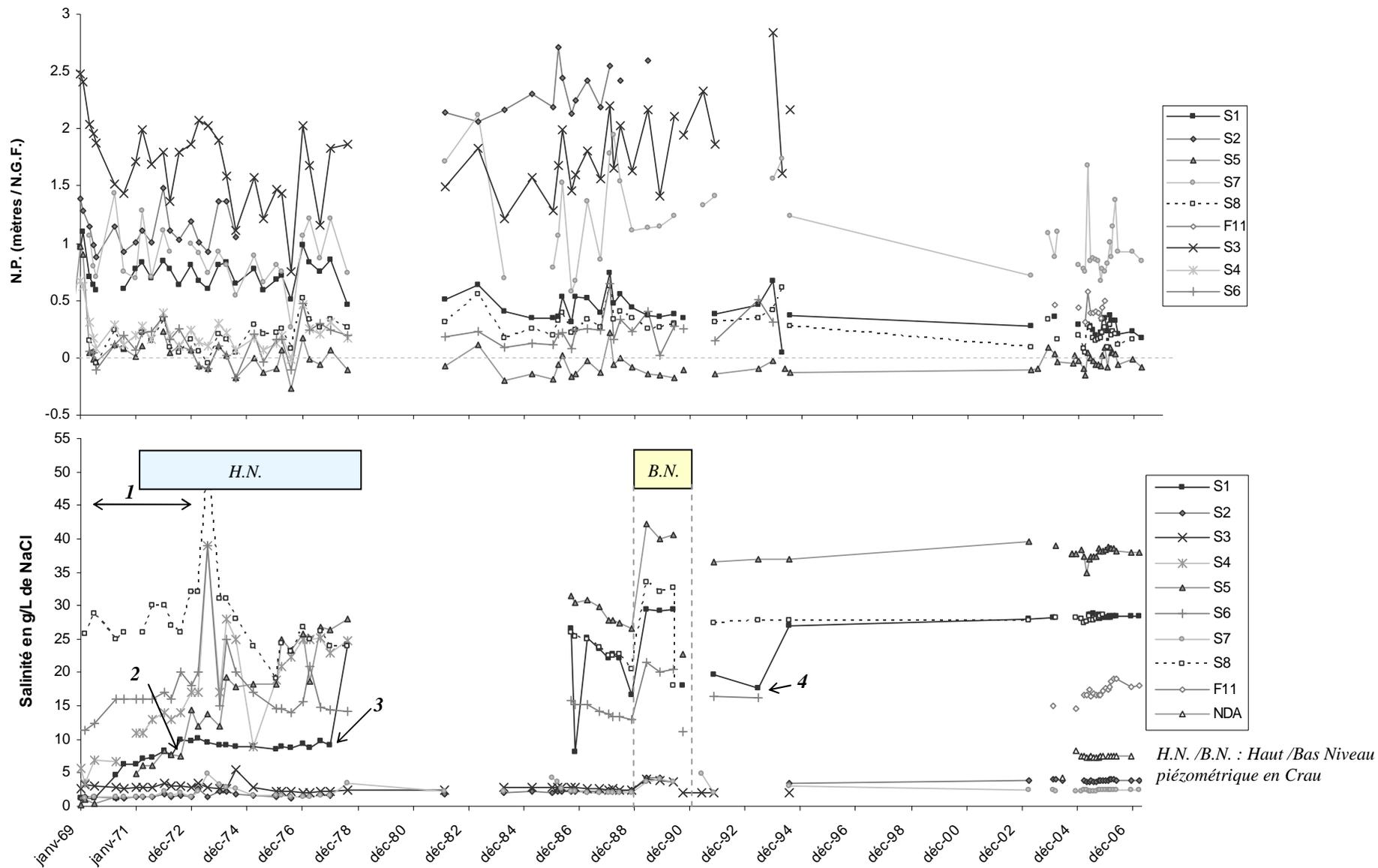


Fig. 52. Evolution des niveaux piézométriques (N.P.) et de la salinité de l'aquifère captif de Camargue de 1969 à 2007

De 1971 à 1979, malgré une période pluvieuse excédentaire, on observe une augmentation de salinité au S_1 et plus particulièrement au S_5 qui passe de 5 à 28 g/l. Cette augmentation de salinité peut correspondre à la baisse de gradient dans la partie Sud-Ouest de la nappe de Crau entre 1967 et 1977 (de 0.8‰ à 0.5‰). De plus, on constate que les bas niveaux de l'année 1989 ont eu une répercussion sur la salinité de tous les piézomètres de Camargue. Les baisses de charge importantes dans l'aquifère de Crau semblent donc avoir un impact direct et rapide sur la salinisation de l'aquifère captif.

De plus, 4 événements pouvant avoir un impact sur la nappe de la Crau et donc sur la salinité de l'aquifère captif ont pu être mis en relation avec des sauts de salinité (CERIC HORIZON, 1993) :

- (1) de 1969 à 1972 : travaux du port autonome (augmentation salinité S_1 et S_5)
 - (2) en 1972 : mise en eau d'une tranchée drainante au Sud-Ouest de la Crau (saut au S_5 fin 1972 et au S_8 en 1973)
 - (3) en 1977 : 2 piézomètres de Crau (X19 et X22) situés le long du canal d'Arles à Fos présentent une anomalie dans la profondeur de l'interface 20g/l qui est remontée jusqu'à -4 m NGF alors qu'elle se situait entre -10 et -20 m NGF sur la période 1971 à 1993. La cause de cette remontée de sel n'a pas pu être déterminée (saut important au S_1)
 - (4) en 1993 : la tranchée drainante a présenté un débit très faible (40 l/s) et sa ligne d'eau est descendue au dessous de la côte de sécurité de +1.20 m. La cause de cette forte baisse correspond à un pompage de l'entreprise Sollac qui provoquait un écoulement à contre-courant (saut au S_1).
- L'impact de l'ouverture du canal de liaison en 1982-1983 n'a pas pu être évaluée compte tenu d'un trou dans la chronique à cette période.

Il semble donc que l'aquifère captif de Camargue soit très sensible aux baisses de charge de la Crau (année 1989 par exemple). L'augmentation de la salinité au S_1 et S_5 depuis 1969 semble de plus être en relation avec l'aménagement de la Basse Crau. On constate notamment que les sauts de salinité du piézomètre S_1 sont étonnamment bien corrélés avec plusieurs événements de Crau. Cette observation suggère que l'alimentation de la nappe captive par l'Ouest (Petit Rhône) est négligeable voire inexistante.

Au S_8 , la salinité est restée relativement constante depuis les années 60. Les cailloutis dans cette zone renferment une faune marine qui pourrait indiquer que la salinité en ce point est en partie héritée. Cette stabilité peut également refléter un équilibre entre des flux d'eau douce et d'eau salée dans ce secteur. Enfin, depuis 1994, la salinité de l'aquifère semble avoir atteint un équilibre.

I.3.3. Comparaison avec la piézométrie et la salinité de Basse Crau

Les courbes d'isosalinité 35 g/l semblent être approximativement en continuité entre la Camargue et la Crau (Fig. 53-a) suggérant un même processus de salinisation qui pourrait vraisemblablement correspondre à une intrusion marine. Dans le détail, en Crau, la courbe 35 g/l s'enfonce plus loin à l'intérieur des terres, jusqu'à la hauteur du piézomètre F_{11} alors qu'en Camargue, la salinisation modérée de ce point déforme fortement les courbes d'isosalinité suggérant un apport d'eau douce dans ce secteur.

De plus, on remarque qu'en Crau l'isosalinité à 0.5 g/l est proche de celle à 35 g/l individualisant ainsi une zone de transition étroite (~2 km) qui témoigne de flux relativement importants capables de repousser les eaux salées. En Camargue, la zone de transition entre la salinité 35 g/l et 2 g/l s'étend sur une douzaine de kilomètres témoignant de flux très faibles, en accord avec les faibles vitesses de circulation calculées pour l'aquifère captif.

Les courbes piézométriques de Basse Crau et de Camargue présentent la même orientation NW-SE (Fig. 53-b). L'orientation générale des écoulements est donc conservée entre la Crau et la Camargue. On visualise bien le rôle de la tranchée drainante (*T.D.*) dans le soutien du niveau piézométrique ainsi que le net recul de la piézométrie des années 90 par rapport aux années 80 (recul de l'isopièze 0.5 m). Il est difficile d'interpréter plus précisément les évolutions piézométriques compte tenu des incertitudes liées aux méthodes de correction de la piézométrie en milieu à densité variable.

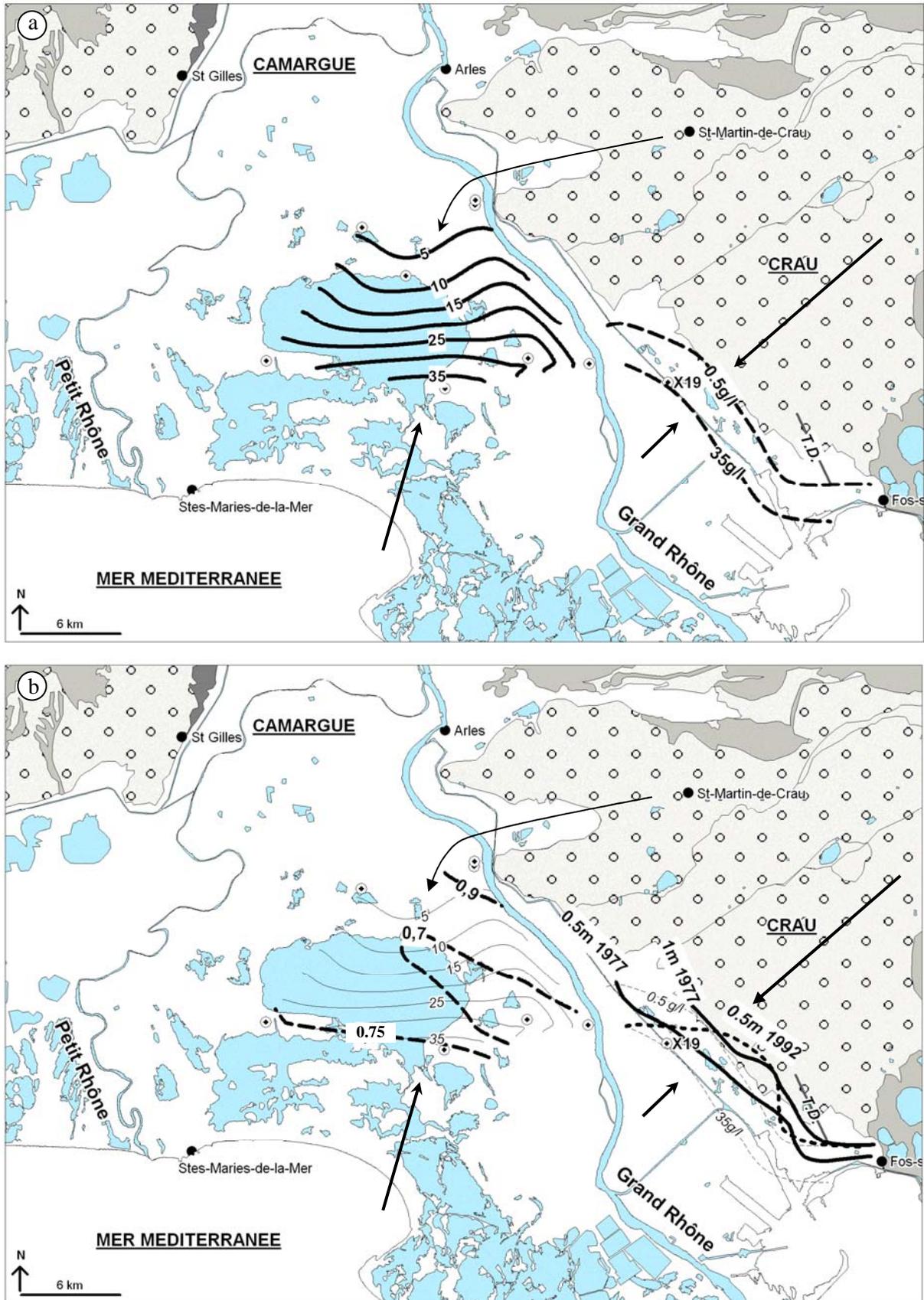


Fig. 53 Comparaison des isosalinités (a) et des isopiëzes (b) de Camargue et de Basse Crau réalisée à partir des données de CERIC HORIZON (1993).

Conclusion

Les fortes variations de salinité dans l'aquifère captif ne permettent pas d'utiliser directement les niveaux piézométriques mesurés sur le terrain. Comte tenu de la géométrie de l'aquifère où les fortes salinités sont associées aux fortes profondeurs, les erreurs commises avec la correction « équivalent eau douce » ne sont pas négligeables et conduisent à inverser le sens du gradient. Une correction adaptée au problème de densité variable a donc été réalisée en rapportant les piézomètres à une profondeur commune de référence. Malgré des incertitudes liées à la répartition de la densité en fonction de la profondeur, cette correction minimise les erreurs faites sur les gradients.

Ce travail a permis de réaliser une carte piézométrique très simplifiée mettant en évidence la présence d'un axe de drainage en direction du Sud-Est de la Camargue. Les gradients sont très faibles indiquant des faibles vitesses de circulation dans l'aquifère compatibles avec l'étendue importante de la zone de transition eau salée/eau douce. L'inflexion des courbes d'isosalinité à proximité du F₁₁ pourrait traduire un apport d'eau douce dans ce secteur.

Une forte augmentation de la salinité des piézomètres S₁ et S₅ situés à proximité de la côte a été mise en évidence. Cette augmentation s'accompagne d'une légère baisse du niveau piézométrique. L'augmentation sur le long terme de la salinité s'est accompagnée de sauts qui ont pu être reliés à des baisses de charge de l'aquifère de Crau (naturelles ou anthropiques). La tendance à la salinisation de l'aquifère est donc principalement une conséquence des baisses de charge hydraulique dans l'aquifère de Crau qui constitue une condition limite de potentiel (alimentation) pour l'aquifère captif.

Les faibles vitesses de circulation dans l'aquifère apparaissent cependant en contradiction avec la rapidité des augmentations de salinité en Camargue dans l'hypothèse d'une intrusion marine moderne rapide suite aux baisses de charge en Crau.

II. ETUDE DES VARIATIONS NATURELLES DU NIVEAU PIEZOMETRIQUE

Introduction

Les aquifères captifs sont caractérisés par des valeurs élevées de diffusivité témoignant de leur capacité à répondre et à transmettre les variations de pressions. La réponse des aquifères captifs à des impulsions naturelles est donc rapide et peut entraîner des variations de niveau piézométrique importantes. En contexte deltaïque captif, les variations naturelles de la piézométrie peuvent être influencées par la pression atmosphérique, les marées océaniques, les crues du fleuve, et les phénomènes de marée terrestre. Ce chapitre s'attache à déterminer l'origine des variations piézométriques de l'aquifère captif à deux échelles de temps : à moyen terme par une approche descriptive et à court terme par une approche fonctionnelle.

Enfin, l'analyse des variations naturelles et plus particulièrement l'étude de leur propagation dans l'aquifère permet, sous certaines conditions, d'obtenir une estimation des propriétés hydrodynamiques de l'aquifère (Marinos, 1969; Doan et Brodsky, 2006).

II.1. Etude des variations hydrodynamiques : approche descriptive

Bien que la conductivité ait fait l'objet d'un suivi en continu, les mesures n'ont pas pu être exploitées en raison de sauts aberrants induits par les pompes mensuelles et une dérive vraisemblablement due à un dépôt sur la cellule de mesure. Ces variations non naturelles n'ont pas pu être corrigées rendant les chroniques inexploitables.

II.1.1. Relations entre les différents réservoirs (mer - Rhône - Crau - aquifère captif)

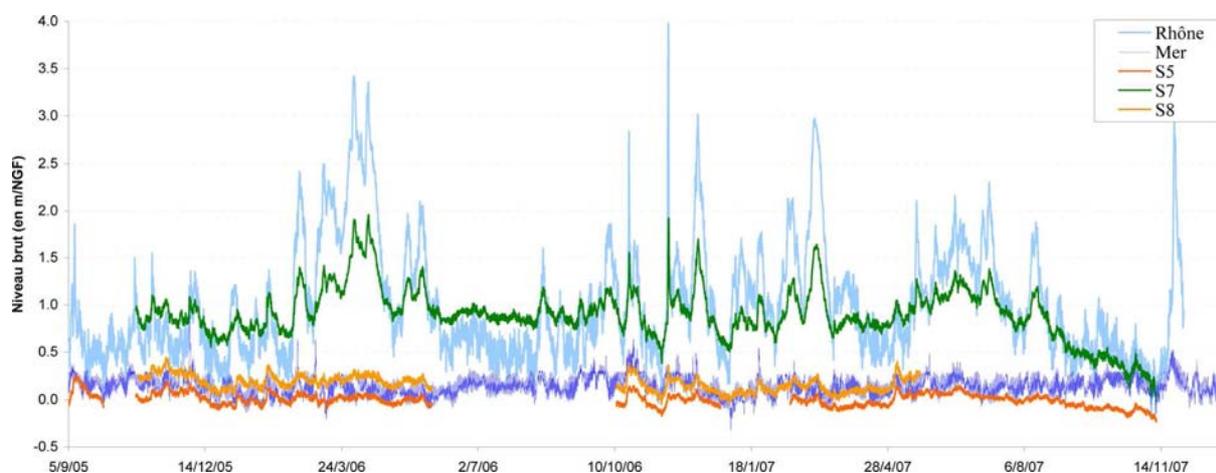


Fig. 54. Variation des niveaux (en m/NGF) du Rhône, de la mer et de l'aquifère captif (S₅, S₇, S₈) du 5 sept. 2005 au 30 nov. 2007 au pas de temps horaire

On observe une nette influence hydrodynamique du Rhône sur les niveaux d'eau du piézomètre S₇, situé dans la partie nord du delta à proximité du fleuve (550 m). L'absence de décalage de ces deux chroniques, bien visible pour la crue de novembre 2006, souligne la rapidité des transferts de pression du Rhône vers la nappe, en accord avec le caractère captif de l'aquifère. Les niveaux d'eau des deux autres piézomètres (S₅ et S₈), situés plus au sud, présentent des variations similaires, essentiellement influencées par les niveaux marins avec néanmoins une influence du Rhône nettement visible sur les très bas niveaux d'octobre 2007.

A la différence des piézomètres de Camargue qui présentent tous des variations de niveaux similaires, les piézomètres de Crau ont un comportement hydrodynamique très différent selon qu'ils sont implantés dans la Crau irriguée (Poulagère-P42 ; Fig. 55) ou la Crau sèche (Negreiron-P21, P29). Les irrigations dans la partie Nord de la Crau entraînent l'apparition des hautes eaux de la nappe en été, en décalage avec la Crau sèche qui présente à cette période des niveaux d'étiage. Les variations de niveau de ces piézomètres sont sensibles à la pluviométrie en accord avec le caractère libre de la nappe. Enfin, on n'observe pas d'influence des variations de niveau de la Crau sur les niveaux de l'aquifère captif. Les variations de niveau du Rhône semblent avoir un impact largement dominant qui pourrait masquer l'influence de la Crau.

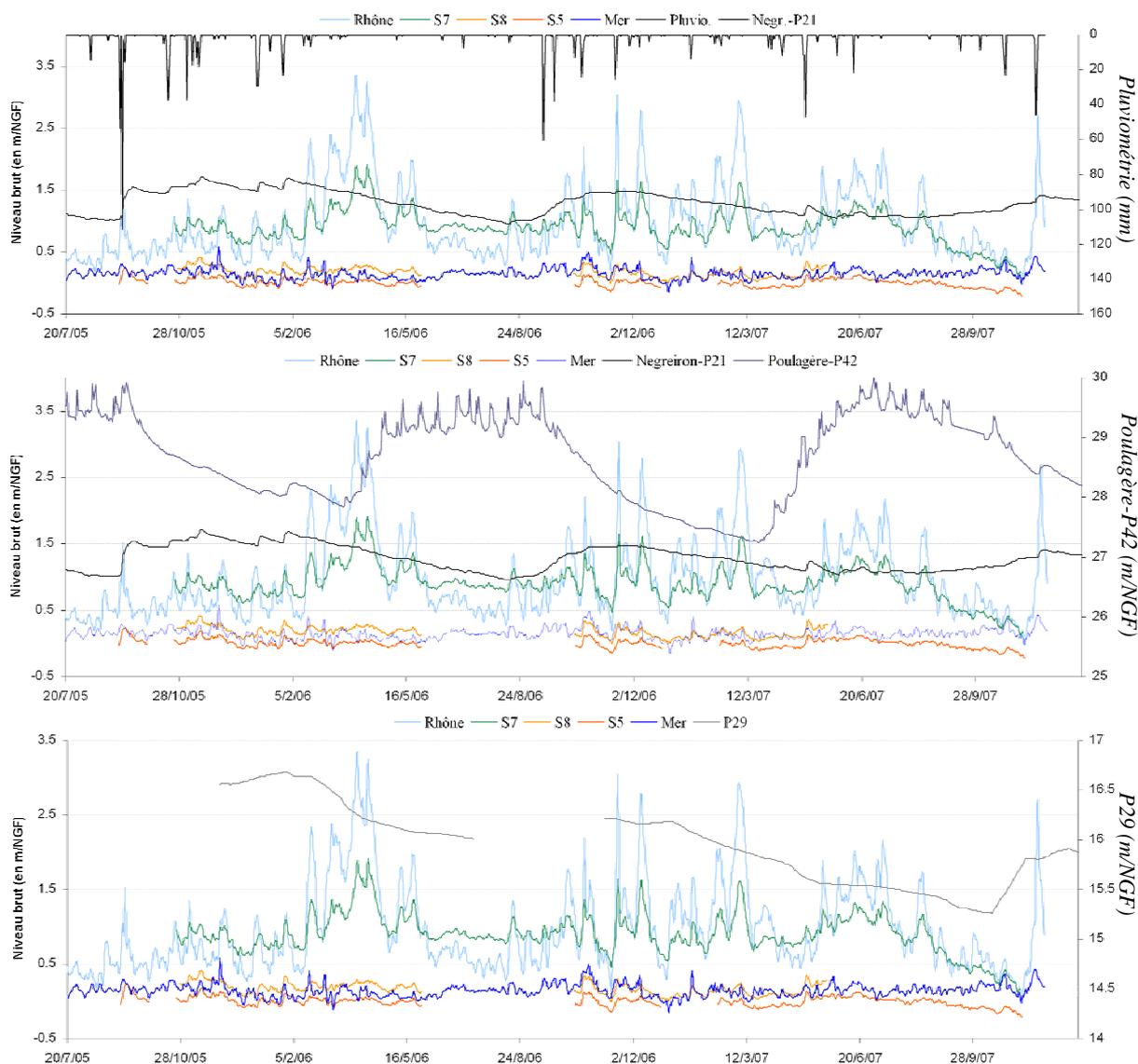


Fig. 55. Evolution comparée des niveaux de Camargue avec les niveaux de Crau, du Rhône, de la mer et la pluviométrie

Gradient hydraulique dans la zone salée

La salinité au S_5 étant du même ordre de grandeur que celle de la mer (~ 38 g/l), les niveaux peuvent être directement comparés. Sur la période étudiée, le niveau piézométrique au S_5 n'est supérieur au niveau marin que 39 jours sur 586 jours de chronique (Fig. 56). La décote de la nappe par rapport à la mer peut atteindre -0.74 m (2/12/2005) alors que la nappe n'est supérieure à la mer qu'au maximum de $+0.18$ m (31/01/2006).

Ce résultat montre que l'aquifère n'est pas en équilibre hydrostatique avec la mer. Cette configuration favorise la recharge de l'aquifère par la mer au sud.

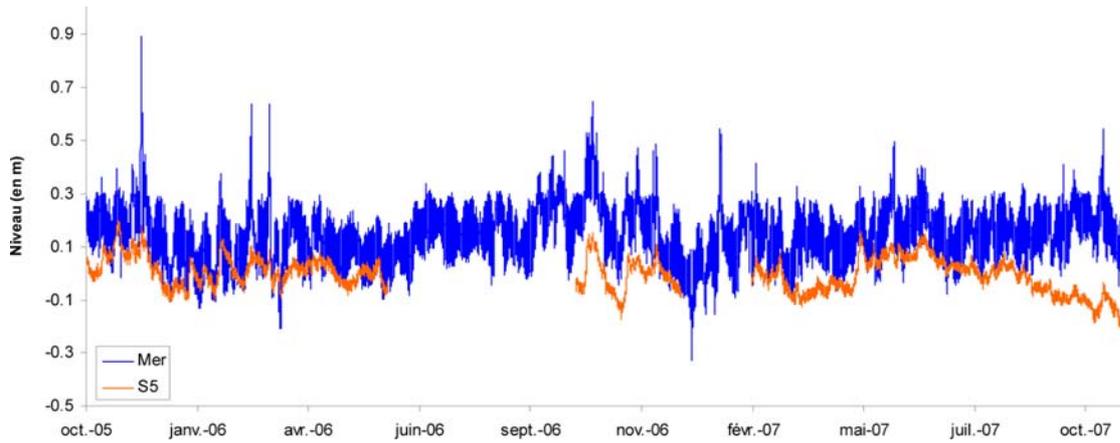


Fig. 56. Variation des niveaux moyens horaires dans la mer et le piézomètre S₅

Gradient hydraulique dans la zone d'eau douce

L'influence de la salinité sur les niveaux piézométriques du S₇ est négligeable. Une comparaison avec les niveaux du Rhône est donc directement possible (Fig. 57-a). Les niveaux piézométriques au S₇ sont inférieurs aux niveaux du Rhône en hautes eaux du fleuve mais supérieurs pendant les basses eaux.

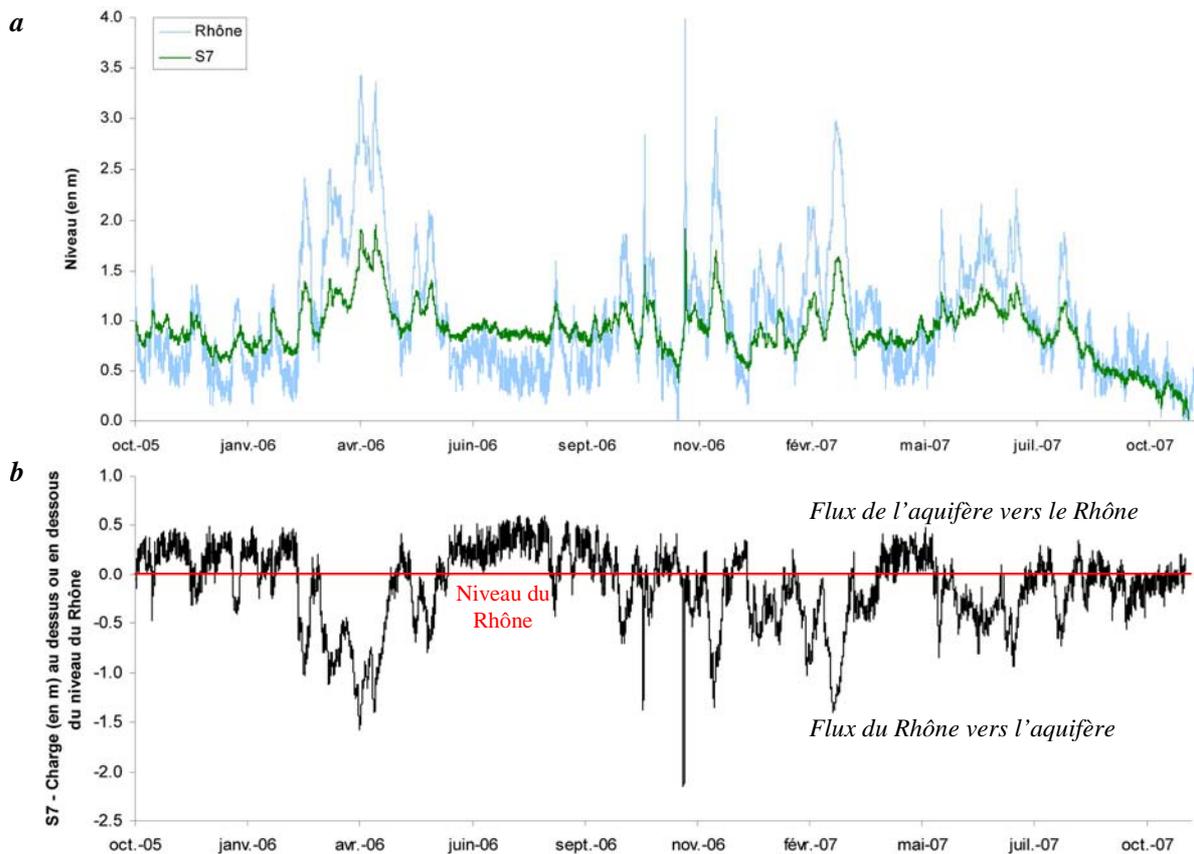


Fig. 57. Variation des niveaux moyens horaires dans le Rhône et le piézomètre S₇ : a- Niveaux moyens horaires au S₇ et dans le Rhône ; b- Charge moyenne horaire au S₇ comparée au niveau du Rhône

La différence de charge entre le point S₇ et le Rhône (Fig. 57-*b*) montre que la recharge de la nappe par le Rhône en S₇ ne peut donc être envisagée qu'en période de hautes eaux. En basses eaux, le gradient et donc les flux s'inversent, ce qui représente 332 jours sur 747 jours de chronique soit environ 162 jours/an. Ce résultat est vraisemblablement sous-estimé. En effet, les données du Rhône utilisées sont enregistrées à Arles où les niveaux d'eau sont plus hauts que vers le point S₇ situé à une dizaine de kilomètres en aval, d'une dizaine de centimètres en étiage jusqu'au mètre en crue (CNR, communication orale).

II.1.2. Détermination de la diffusivité de l'aquifère par l'étude des relations nappe/rivière

Compte tenu de la forte influence du Rhône sur les niveaux piézométriques de la nappe au S₇, une estimation de la diffusivité de l'aquifère peut être réalisée par l'étude de la propagation des ondes de crue du Rhône dans l'aquifère (Ferris, 1952; Ferris, 1963; Gilmore et F. A. Spane, 1993; Wurster *et al.*, 2003).

II.1.2.1. Description de la méthode

Cette méthode est basée sur la résolution de l'équation de diffusivité (Boussinesq, 1904) dans le cas d'un aquifère semi-infini en connexion avec une rivière. La diffusivité de l'aquifère, qui correspond au rapport de la transmissivité sur le coefficient d'emménagement ($D = T/S$), induit une variation d'amplitude et un décalage temporel lors du transfert de l'onde de crue dans l'aquifère.

Il existe plusieurs méthodes de résolution analytique de cette équation permettant d'estimer la diffusivité.

➤ Les méthodes « *Time-Lag* » et « *Stage Ratio* » développées par Ferris (1952; 1963) concernent initialement l'étude de la propagation de fluctuations périodiques du niveau d'un cours d'eau (onde de marée). Néanmoins, Ferris (1963) démontre qu'elles peuvent également s'appliquer à l'étude de la propagation d'un pic de crue en remplaçant la période des variations cycliques (τ) par la durée de la crue .

- La méthode *Time-Lag* s'intéresse au déphasage entre les maxima des pics dans la rivière et dans l'aquifère. La diffusivité s'exprime alors par :

$$\frac{T}{S} = \frac{x^2 \cdot \tau}{4 \cdot \pi \cdot \delta^2} \quad (14)$$

où : δ correspond au déphasage entre les maxima des pics dans la rivière et l'aquifère ; τ est la durée de la crue et x la distance qui sépare le piézomètre de la rivière.

- La méthode *Stage Ratio* utilise la modification de l'amplitude de l'onde de crue, notée *TE* (Tidal Efficiency) en relation avec l'utilisation initiale de ces méthodes pour l'étude des ondes de marées. La diffusivité s'exprime alors par :

$$\frac{T}{S} = \frac{x^2 \cdot \pi}{\tau \cdot (\ln(TE))^2} \quad (15)$$

Gilmore et F. A. Spane (1993) ont montré que ces 2 méthodes donnent des résultats comparables à ceux obtenus par des essais de pompages traditionnels.

➤ La méthode Pinder *et al.* (1969) correspond à la résolution de l'équation de diffusivité de manière discrète en utilisant à la fois le décalage du pic de crue et la modification de son amplitude. Pour un aquifère homogène semi infini, l'expression selon une dimension de la diffusivité en régime transitoire est donnée par (de Marsily, 2004) :

$$\frac{\partial^2 h}{\partial x^2} = \frac{S}{T} \cdot \frac{\partial h}{\partial t} \quad (16)$$

Pour tout instant t , la solution de cette équation est alors donnée par :

$$h = h_0 \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2} \sqrt{\frac{S}{T \cdot t}} \right) \quad (17)$$

où : h est l'augmentation de niveau dans le piézomètre situé à une distance x de la rivière ; h_0 est l'augmentation de niveau dans la rivière et t est le déphasage entre les maxima des pics dans la rivière et l'aquifère (= δ de la méthode de Ferris).

En discrétisant le calcul pour chaque pas de temps, et en sommant l'ensemble de ces variations unitaires sur la durée totale de la crue, l'évolution du niveau piézométrique dans l'aquifère (Δh) à une distance x de la rivière est alors donné par (Razac *et al.*, 1980) :

$$\Delta h = \Delta h_0 \cdot \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{2} \sqrt{\frac{S}{T \cdot t}} \right) \quad (18)$$

Toutes ces méthodes reposent sur l'hypothèse d'un milieu aquifère homogène où les paramètres hydrodynamiques sont invariants dans le temps et l'espace. De plus, les écoulements verticaux doivent être négligeables et les variations de charge faibles devant l'épaisseur de l'aquifère.

II.1.2.2. Résultat

L'utilisation de ces méthodes nécessite la détermination précise du pic de crue dans l'aquifère sans que d'autres variations parasites n'interfèrent. De plus, le pic provoqué dans l'aquifère ne doit pas être trop amorti de manière à pouvoir identifier un maximum. Il est donc important de sélectionner des crues qui se rapprochent le plus possible d'une impulsion unitaire ou dirac. Seules 2 crues, en octobre et novembre 2006, répondent à ce critère. De plus, l'amortissement important observé sur les niveaux des piézomètres S₅ et S₈ ne permettent pas l'utilisation de ces méthodes.

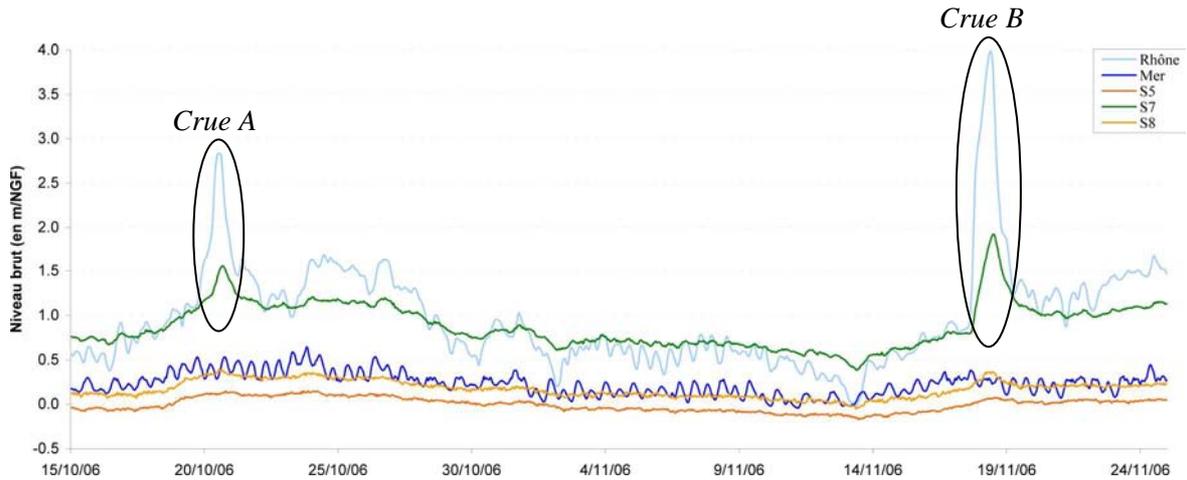


Fig. 58. Crues sélectionnées pour le calcul de la diffusivité au piézomètre S₇

Les informations nécessaires au calcul de la diffusivité sont reportées dans le Tableau 9 et illustrées dans la figure Fig. 59.

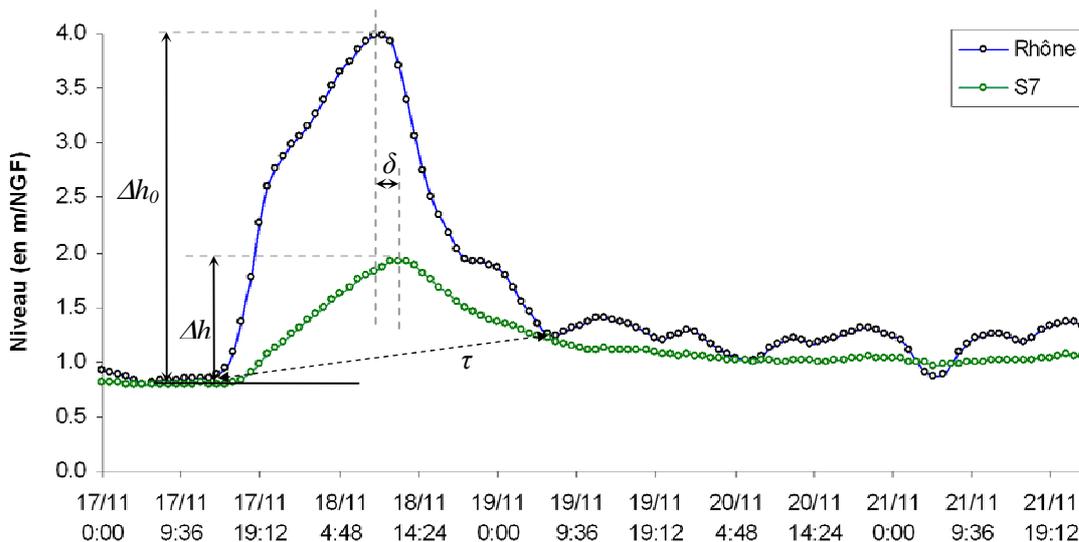


Fig. 59. Détermination du déphasage et de l'amortissement du pic de crue du Rhône au piézomètre S₇ ; exemple de la crue B

Les résultats obtenus pour les 2 crues et par les 3 méthodes sont très proches à l'exception du *Stage ratio* pour la crue B qui reste néanmoins du même ordre de grandeur. La diffusivité de l'aquifère au S₇ peut donc être estimée à 30 m²/s.

| | Durée de la crue τ (h) | Déphasage du pic δ (h) | Amortissement h/h_0 | Diffusivité | | |
|--------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|-----------------------|-----------------|--------------------|-------------|
| | | | | <i>Time Lag</i> | <i>Stage Ratio</i> | <i>erfc</i> |
| Crue A | | | | | | |
| 19 oct. à 18h00 au 21 oct. à 5h00 | 35 | 3 | 1.55/2.84 | 26.00 | 20.56 | 38.38 |
| Crue B | | | | | | |
| 17 nov. à 14h00 au 19 nov. à 6h00 | 40 | 3 | 1.92/3.98 | 42.79 | 12.42 | 34.06 |

Tableau 9. Calcul de la diffusivité pour les crues d'octobre et de novembre 2006 au piézomètre S₇

Le piézomètre S₇ est implanté dans les cailloutis jaunes dans un secteur faiblement perméable (poudingue). En prenant une perméabilité de 10⁻⁵ m/s (Marinos, 1969) et une épaisseur de 20 m de cailloutis, la transmissivité de l'aquifère en ce point peut être estimée à 2.10⁻⁴ m²/s. On en déduit donc un coefficient d'emmagasinement ($S = T/D$) de l'ordre de 7.10⁻⁶. Ce résultat est tout à fait en accord avec le caractère captif de l'aquifère et montre que l'estimation de la diffusivité réalisée est tout à fait cohérente. L'estimation du coefficient d'emmagasinement est cependant dépendante de la valeur de perméabilité, estimée par la bibliographie.

II.2. Etude de l'effet de marée sur un aquifère deltaïque captif

A une courte échelle d'observation, on constate que les variations du Rhône et de la mer sont souvent bien corrélées. L'influence de la mer sur les niveaux du Rhône est particulièrement visible pendant les basses eaux du fleuve (Fig. 60) dont les faibles débits favorisent la remontée d'une langue d'eau marine sur plusieurs kilomètres dans le lit de ce dernier (Davey, 2005). Les variations cycliques de la marée océanique se font alors ressentir sur les niveaux du Rhône jusqu'à Arles.

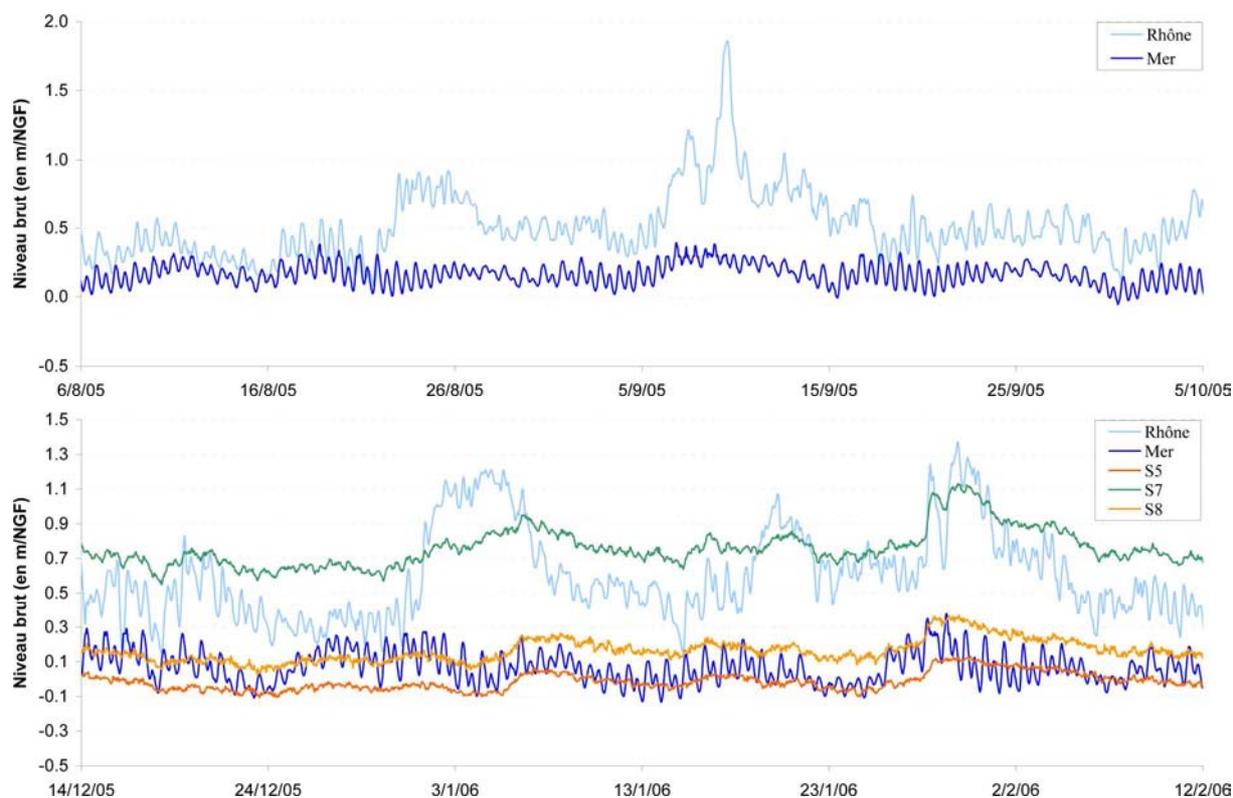


Fig. 60. Influence de la mer sur les variations du niveau du Rhône et de l'aquifère captif

De même, on observe des variations cycliques sur les chroniques des 3 piézomètres, correspondant vraisemblablement à des phénomènes de marée.

II.2.1. Origine du phénomène de marée

Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de variations cycliques des niveaux piézométriques d'un aquifère :

- (i) la marée océanique transmise directement par la mer ou indirectement via un fleuve côtier (Razac et al., 1980; Ataie-Ashtiani et al., 1999; Kim et al., 2006; Guo et al., 2007; Li et al., 2007).

Dans ce cas, on s'intéresse à la propagation des variations cycliques d'un plan d'eau libre (mer, fleuve) à un aquifère, à laquelle s'appliquent un déphasage et un amortissement fonction de la diffusivité de l'aquifère et de la distance au plan d'eau.

- (ii) la pression atmosphérique ou effet barométrique (Jacob, 1940; Rasmussen et Crawford, 1997)

- (iii) les marées terrestres (Melchior et Ducarme, 1989; Marsaud *et al.*, 1993).

Pour ces deux derniers cas, on s'intéresse à la variation piézométrique résultant d'une variation de pression sur l'ensemble « eau-matrice » en tout point (marée terrestre) ou en surface (effet barométrique) sous l'effet de l'influence des astres. Ces variations de pression s'appliquant sur l'ensemble de l'aquifère, il n'y a donc pas de déphasage par rapport aux ondes de marée. L'amplitude de la variation piézométrique résultant est fonction de l'emmagasinement de l'aquifère.

Dans le cas d'un aquifère côtier captif se prolongeant sous la mer, un dernier cas doit être considéré correspondant à la variation de pression sur l'ensemble « eau-matrice » sous l'effet de la variation de charge océanique.

Bien que l'ensemble de ces phénomènes s'appliquent sur tous les types d'aquifères, les variations de pression atmosphérique et les phénomènes de marée terrestre ne sont visibles que sur les aquifères captifs (Jacob, 1940; Marsaud *et al.*, 1993; Doan et Brodsky, 2006) à l'exception d'aquifères libres de très faible porosité (inférieure à 10^{-4}) et de grande épaisseur (supérieure à 100 m) (Bredehoeft, 1967).

Il existe de nombreuses ondes de marées mais seules les ondes de grande amplitude ont une influence sur les aquifères (Marsaud *et al.*, 1993). Le Tableau 10 résume les périodes de ces différentes composantes.

| Nom | Description de la composante | Période (h) | Fréquence (cpj - cycles par jour) |
|----------------|------------------------------|-------------|-----------------------------------|
| M ₂ | Lunaire principale | 12.42 h | 1.932 |
| S ₂ | Solaire principale | 12.00 h | 2.000 |
| N ₂ | Lunaire | 12.66 h | 1.896 |
| K ₂ | Lunisolaire | 11.97 h | 2.005 |
| K ₁ | Lunisolaire | 23.93 h | 1.003 |
| O ₁ | Lunaire | 25.82 h | 0.930 |
| P ₁ | Solaire | 24.07 h | 0.997 |

Tableau 10. Période et fréquence des principaux groupes d'ondes de marées

Compte tenu de l'influence de la marée sur les niveaux du Rhône, l'origine des variations périodiques de la piézométrie peut être soit (i) le transfert direct de l'onde de marée océanique vers l'aquifère, soit (ii) le transfert de l'onde de marée océanique via le Rhône. Enfin, l'aquifère étant captif, ces variations périodiques peuvent également s'expliquer par le phénomène de marée gravimétrique ou marée terrestre (Melchior *et al.*, 1963; Melchior et Ducarme, 1989). Il est donc nécessaire de déterminer

l'origine des phénomènes cycliques observés dans l'aquifère captif pour préciser ses conditions aux limites (connexion avec la mer).

II.2.2. Méthode d'étude

Il est difficile, si ce n'est impossible de différencier l'influence des phénomènes à l'origine des variations cycliques de l'aquifère par une analyse descriptive. Les ondes de marées étant caractérisées par leur période et leur fréquence, une analyse des chroniques dans le domaine fréquentiel (analyse spectrale) est par contre tout a fait adaptée pour discriminer les différents phénomènes. Deux types d'analyses peuvent être réalisées :

- une comparaison du spectre des chroniques piézométriques avec les spectres obtenus pour (i) la marée océanique, (ii) la pression atmosphérique et (iii) la marée terrestre permettant de déterminer l'origine des variations cycliques observées

- une étude du déphasage (fonction de phase) et de l'amortissement (fonction de gain) du signal de marée par une analyse spectrale croisée.

L'estimation des spectres simples et croisés est réalisée selon la méthode de Jenkins et Watts (1968) sur des chroniques différenciées. La différenciation des chroniques permet de supprimer les composantes à long terme et de centrer l'analyse sur les fluctuations de fréquences plus élevées (Tableau 10).

Les niveaux piézométriques dans l'aquifère ont été enregistrés au pas de 20 minutes. Cependant, compte tenu du bruit important observé à ce pas de temps, lié à un défaut du matériel, il était préférable de travailler sur des moyennes horaires. Le bruit a ainsi pu être filtré en partie. Pour les piézomètres S₅ et S₈, cette étude a été limitée par les nombreux trous existant dans la chronique dont le plus important (en été 2006) correspond à un renvoi du matériel pour corriger le problème de bruit... malheureusement sans succès. Les niveaux de la mer, disponibles au pas de 5 min, ont été convertis en moyennes horaires. Enfin, une chronique de marée terrestre au pas horaire a été reconstituée à l'aide du logiciel TSOFT (Van Camp et Vauterin, 2005).

Deux périodes d'analyse ont été sélectionnées, l'une en basses eaux du Rhône (BE : 10 août-10 novembre 2007) et l'autre en période de crue du Rhône (HE : 15 février-15 mai 2005). Une analyse horaire tronquée à 720 h (30 jours) a été choisie, ce qui correspond à une fréquence d'échantillonnage du spectre de $1.66.10^{-2}$ cpj.

II.2.3. Résultats des analyses : identification des signaux de marée

Les chroniques des 3 piézomètres présentent des variations cycliques de fréquence 2 j^{-1} , 1.933 j^{-1} , 1 j^{-1} , et 0.933 j^{-1} (Fig. 61) correspondant aux périodes 12 h, 12.4 h et 24 h, 25.7 h respectivement.

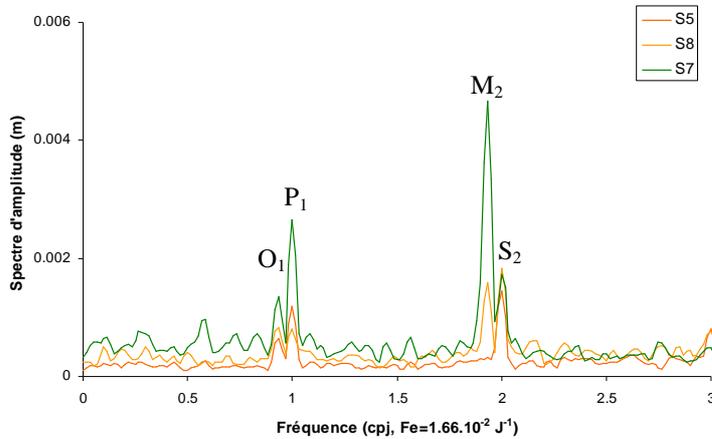


Fig. 61. Analyses spectrales comparées des chroniques différenciées des niveaux piézométriques (en m)

Ces fréquences mettent en évidence l'influence de phénomènes de marée dans l'aquifère (ondes S₂, M₂, P₁, O₁ respectivement) qui peuvent être liés soit à la marée terrestre (aquifère captif), soit à l'influence de la Méditerranée directement ou indirectement via le Rhône. En effet, les analyses montrent que les niveaux du Rhône sont également soumis à l'influence de la marée (Fig. 62) et plus particulièrement en période de basses eaux. La présence des composantes lunaires O₁ et M₂, qui n'existent pas pour les pressions atmosphériques (Fig. 62), montre que la barométrie n'est pas le seul processus responsable des variations cycliques observées sur la piézométrie. Au S₅, on n'observe qu'un épaulement pour la composante M₂ alors que la composante O₁ est bien visible (Fig. 61). Le bruit important sur cette chronique pourrait avoir masqué le pic M₂.

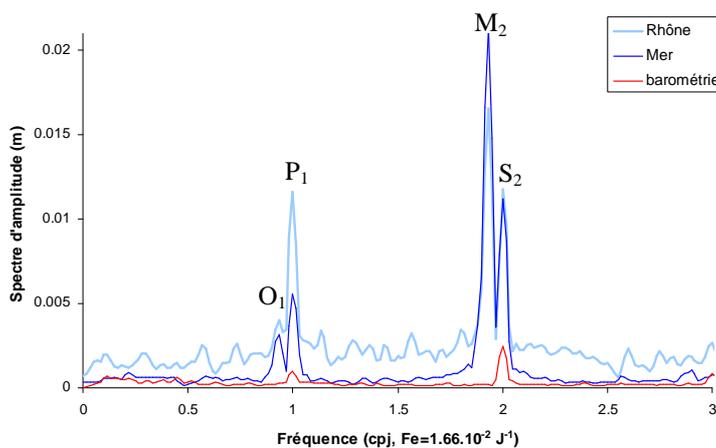


Fig. 62. Analyses spectrales comparées des chroniques différenciées des niveaux de la mer, du Rhône et de la pression atmosphérique (en m)

Les chroniques des piézomètres S_5 et S_8 étant fortement influencées par les variations du niveau marin de plus long terme (quelques jours), les variations à court terme (12h et 24h) du niveau d'eau dans l'aquifère correspondent essentiellement à la marée de la mer et non au seul phénomène de marée terrestre.

Le Rhône présente des variations cycliques plus marquées en basses eaux qu'en hautes eaux (rapport d'amplitude de 2.1 en moyenne ; Tableau 11) alors que l'amplitude de ces variations est constante pour la mer et les phénomènes de marée terrestre. L'existence d'une telle variation entre hautes eaux et basses eaux a donc été recherchée sur les chroniques piézométriques pour discriminer l'influence du Rhône.

| Fréquence | Gravimétrie | Marée | Rhône | S_7 | S_5 |
|-----------|-------------|-------|-------|-------|-------|
| 0.93 | 0.98 | 0.87 | 1.8 | 1.6 | 1.3 |
| 1 | 0.96 | 1.13 | 2.6 | 2.8 | 0.8 |
| 1.93 | 1.01 | 1.03 | 2.1 | 2.1 | 0.8 |
| 2 | 1.01 | 1.08 | 1.8 | 1.5 | 1.0 |
| moyenne | 1.0 | 1.0 | 2.1 | 2.0 | 1.0 |

Tableau 11. Rapport d'amplitude BE/HE des principales ondes de marées pour les marées terrestre et océanique, le Rhône et les piézomètres S_7 et S_5

La chronique de marée terrestre est issue d'un modèle et présente par conséquent une amplitude parfaitement constante (rapport de 1). Elle a cependant été utilisée pour contrôler que l'erreur commise par le calcul des spectres est faible. L'absence de données au S_8 en basses eaux n'a pas permis de mener cette analyse.

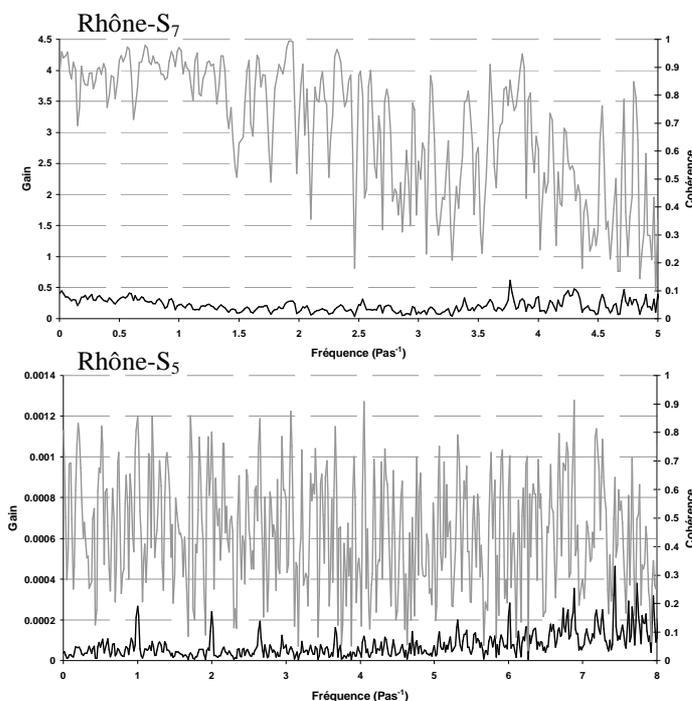


Fig. 63. Fonction de gain et de cohérence des analyses spectrales croisées entre les piézomètres de l'aquifère et le Rhône

Au piézomètre S_7 , l'amplitude des variations diurnes et semi-diurnes est variable entre les périodes de hautes eaux et de basses eaux (rapport d'amplitude de 2 en moyenne ; Tableau 11) indiquant que le phénomène de marée enregistré en ce point correspond préférentiellement à la marée de la mer transmise via le Rhône. Au S_5 , le rapport d'amplitude proche de 1 indique une influence de la mer et non du Rhône. De plus, on observe une très bonne cohérence (de 0.8 à 1 ; Fig. 63) entre S_7 et le Rhône pour les fréquences diurnes et semi-diurnes (jusqu'à 2.5) indiquant que les variations piézométriques au S_7 sont bien corrélées aux niveaux du Rhône. A l'opposé, au S_5 la mauvaise cohérence entre les niveaux du Rhône et de ce piézomètre confirme que ce point n'est pas influencé par les variations du Rhône.

Conclusion

Les piézomètres S_5 , S_7 et S_8 ont été équipés d'enregistreurs en continu (20 min) des variations du niveau de la nappe captive. Les chroniques obtenues en chacun des points ont été comparées aux niveaux du Rhône et de la mer. Les résultats montrent l'influence hydrodynamique forte du Rhône sur les niveaux d'eau de la nappe et plus particulièrement du piézomètre S_7 , situé dans la partie nord du delta à proximité du Rhône. Les niveaux d'eau des deux autres piézomètres (S_5 et S_8), situés plus au sud, présentent des variations similaires essentiellement influencées par les niveaux marins avec néanmoins une influence du Rhône lorsque ce dernier présente de très bas niveaux d'eau comme en octobre 2007. Pendant les basses eaux du Rhône, les bas niveaux du fleuve permettent l'intrusion d'une langue d'eau salée dans le lit du Rhône. De plus, on observe que dans la partie nord du delta les niveaux de la nappe sont supérieurs aux niveaux du Rhône. La recharge de la nappe par le Rhône en S_7 ne peut donc être envisagée qu'en période de hautes eaux. Dans la partie sud du delta, le point S_5 de salinité proche de celle de la mer, présente des niveaux piézométriques inférieurs à ceux de la mer. Ce résultat montre que l'aquifère n'est pas en équilibre hydrostatique avec la mer. Cette configuration favorise la recharge de l'aquifère par la mer au sud.

Une analyse spectrale des chroniques piézométriques a été réalisée afin de préciser le rôle du Rhône et de la mer sur les variations piézométriques de l'aquifère. Les 3 chroniques présentent un dédoublement des pics à 12 h et 24 h mettant en évidence l'influence de phénomènes de marée dans l'aquifère qui peuvent être liés soit à la marée terrestre (aquifère captif), soit à l'influence de la Méditerranée directement ou indirectement via le Rhône. En effet, les analyses montrent que les niveaux du Rhône sont également soumis à l'influence de la marée et plus particulièrement en période de basses eaux. Les chroniques des piézomètres S_5 et S_8 étant fortement influencées par les variations du niveau marin de plus long terme (quelques jours), les variations à court terme (12h et 24h) du

niveau d'eau dans l'aquifère correspondent donc essentiellement à la marée de la mer et non à un phénomène de marée terrestre au sein de l'aquifère. Au piézomètre S₇, l'amplitude des variations à 12h et 24h est variable entre les périodes de hautes eaux et de basses eaux indiquant que le phénomène de marée enregistré en ce point correspond préférentiellement à la marée de la mer transmise via le Rhône.

CONCLUSION DE LA PARTIE 3

En régime permanent, l'étude de l'équilibre des charges a permis de mettre en évidence le rôle de la Crau comme condition de potentiel pour l'aquifère captif. En régime transitoire, l'influence des variations hydrodynamiques du Rhône est prépondérante masquant vraisemblablement l'influence de la Crau.

De plus, cette étude a mis en évidence une dynamique différente entre la partie Nord du delta et la partie Sud :

- au Nord, les variations de niveaux sont de forte amplitude en réponse aux variations du niveau du Rhône,

- au Sud, les variations de niveaux sont très amorties et principalement sous l'influence marine.

La rapidité des transferts de pression mis en évidence ne semblent pas pouvoir s'accompagner de transfert de masse rapide compte tenu des faibles vitesses de circulation déterminées.

Ainsi l'étude couplée de la piézométrie en régime permanent et transitoire permet de bien caractériser les flux, les conditions aux limites et les propriétés hydrodynamiques de l'aquifère. Cependant, l'approche hydrodynamique ne permet pas de conclure sur les processus responsables de la salinisation de l'aquifère, en particulier sur son origine (mer/aquifère superficiel) et l'échelle de temps à considérer pour la salinisation de l'aquifère.

PARTIE 4.

TRAÇAGE NATUREL APPLIQUE A UN AQUIFERE CÔTIER CAPTIF EN CONTEXTE DELTAÏQUE

L'étude hydrochimique et isotopique à court ou long terme permet de déterminer l'origine de la minéralisation d'un aquifère. Dans le cas des aquifères côtiers, l'étude de l'origine de la salinité des eaux est essentielle pour gérer et protéger la ressource en eau.

Deux approches sont successivement abordées. La première approche correspond à une étude spatiale de l'origine et de l'évolution géochimique de la minéralisation de l'eau, alors que la seconde s'intéresse à l'étude temporelle de cette minéralisation.

I. ORIGINE DE LA SALINITE ET PROCESSUS HYDROGEOCHIMIQUES DANS UN AQUIFERE COTIER CAPTIF. CAS DU DELTA DU RHONE (SUD DE LA FRANCE) ORIGIN OF GROUNDWATER SALINITY AND HYDROGEOCHEMICAL PROCESSES IN A CONFINED COASTAL AQUIFER - CASE OF THE RHONE DELTA (SOUTHERN FRANCE)

Préambule

Ce chapitre a fait l'objet d'une publication (de Montety *et al.*, 2008), présentée ici dans sa version originale. Cependant, par souci de lisibilité, la description du site d'étude et des méthodes, déjà présentée dans les parties 1 et 2, a été enlevée. Une discussion a été ajoutée pour compléter cet article. L'intégralité de la publication est fournie en Annexe 4.

Enfin, les principes de base de l'hydrochimie, des interactions eau-roche et leur « adaptation » en milieu salé ne sont pas détaillés. Le lecteur pourra se référer à e.g. Appelo et Postma (2005), Post (2002) ainsi qu'à Clark et Fritz (1997) et Mook et Vries (2000) pour ce qui concerne les isotopes stables.

Introduction

Groundwater salinization in coastal areas occurs in many aquifers around the world (Barlow, 2003) and in numerous Mediterranean countries (Benavente *et al.*, 2004; Cost Environment Action 621, 2005). Understanding the origin and mechanisms of the salinization process is an important point for preventing further deterioration of groundwater resources. Many investigations have dealt with the origin of saltwater in coastal aquifer (Custodio, 1997; Bear *et al.*, 1999; Araguas Araguas, 2003; Ghabayen *et al.*, 2006) and several sources have been identified: evaporite dissolution (Pulido-Leboeuf *et al.*, 2003), downward leakage from surficial saline water through failed or improperly constructed wells (Aunay *et al.*, 2006), deep brines or upward flow from deep saline water (Vengosh *et al.*, 1999), fossil seawater (Yamanaka et Kumagai, 2006) or present seawater intrusion often due to excessive pumpings (Kim *et al.*, 2003). Seawater intrusion is frequently observed in the case of unconfined aquifer connected to the sea where a strong demand in water resources induced a decrease of piezometric level. In the case of confined aquifers like the deep aquifer of the Rhône delta, the process

is more complex since the aquifer is separated from seawater by a confining layer which limits the seawater intrusion. This work intends to evaluate the different sources of salinity which explain the high mineralization of the confined aquifer of the Rhône delta using chemical and isotopic groundwater compositions. Major ions and $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDC}}$ are also used to highlight hydrogeochemical processes occurring in the aquifer according to the degree of salinity, and to evaluate the consequences of the water-rock interaction.

I.1. Origin of groundwater salinity

I.1.1. General features of the confined aquifer water

Average data from monthly samples of the groundwater (May 2005 to May 2006 and November 2006) are given in Table 12. Seawater values and average data of the Rhône River and the Crau aquifer are also added as possible sources of recharge of the Camargue aquifer. The piezometers are relatively far from the coast (8 km at least), but the water is strongly mineralized. All the groundwater samples are of Na-Cl type (Fig. 64).

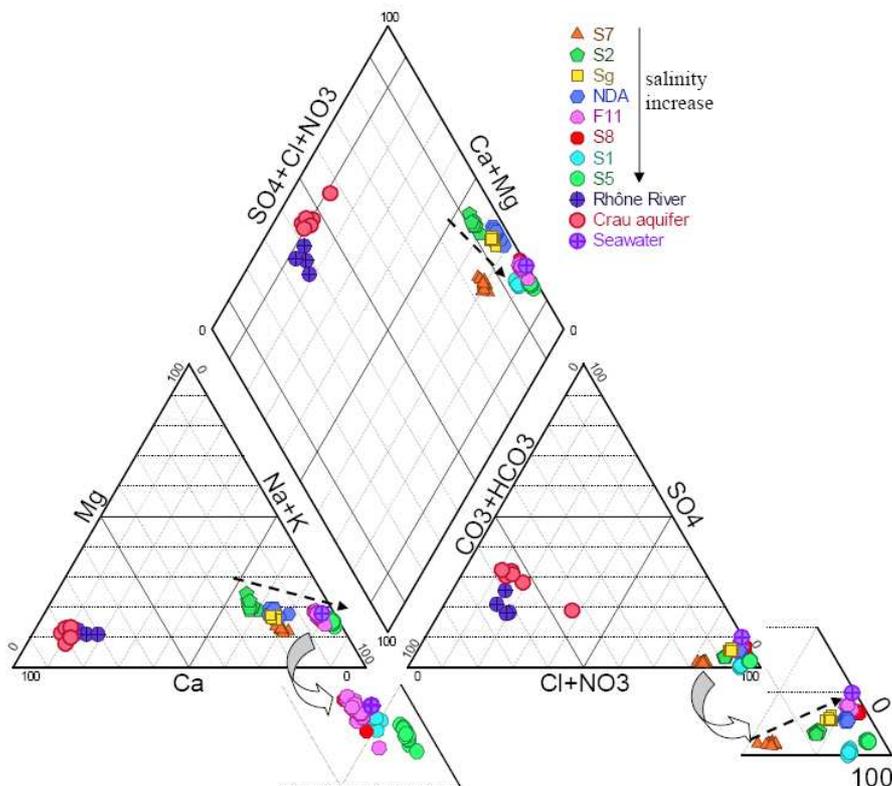


Fig. 64. Piper diagram showing the spatial evolution of the water chemistry in the confined aquifer (dashed arrows)

Table 12. Hydrochemical and isotopic parameters (average and standard deviation σ) of the groundwater, the Rhône River, the Crau aquifer and the Mediterranean Sea. The isotopic data are reported in δ (‰) as a deviation from the V-SMOW for ^{18}O and ^2H and from the V-PDB for ^{13}C .

| Sample | n | T | pH | Eh | EC | HCO ₃ ⁻ | Cl ⁻ | Br ⁻ | NO ₃ ⁻ | SO ₄ ²⁻ | Ca ²⁺ | Mg ²⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | Br ⁻ /Cl ⁻ | Na ⁺ /Cl ⁻ | n | $\delta^{18}\text{O}$ | $\delta^2\text{H}$ | n | $\delta^{13}\text{C}$ |
|----------------------|---------|------|------|------|-------|-------------------------------|-----------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------|------------------|------------------|-----------------|----------------|----------------------------------|----------------------------------|-------|-----------------------|--------------------|-------|-----------------------|
| | samples | °C | | mV | mS/cm | meq/l | meq/l | meq/l | meq/l | meq/l | meq/l | meq/l | meq/l | meq/l | molar | molar | samp. | ‰ | ‰ | samp. | ‰ |
| S ₁ mean | 13 | 16,4 | 6,81 | -119 | 44,7 | 25,3 | 438 | 0,74 | - | 2,6 | 18,3 | 75 | 346 | 5,7 | 0,00168 | 0,79 | 4 | -2,18 | -19,65 | 2 | -16,0 |
| σ | | 0,5 | 0,04 | 23 | 0,3 | 1,4 | 10 | 0,02 | | 1,5 | 2,0 | 3 | 9 | 0,3 | 0,0001 | 0,02 | | 0,02 | 0,82 | | 0,9 |
| S ₂ mean | 14 | 15,6 | 6,97 | 183 | 7,1 | 5,5 | 59 | 0,09 | - | 2,3 | 14,8 | 13 | 37 | 0,6 | 0,00161 | 0,63 | 4 | -7,49 | -52,83 | 3 | -13,4 |
| σ | | 0,2 | 0,06 | 28 | 0,2 | 0,2 | 2 | 0,005 | | 0,1 | 0,5 | 1 | 1 | 0,0 | 0,0001 | 0,01 | | 0,02 | 0,55 | | 0,4 |
| S ₅ mean | 14 | 16,3 | 7,17 | -23 | 57,9 | 13,6 | 600 | 0,99 | - | 13,7 | 12,2 | 93 | 501 | 8,9 | 0,00166 | 0,83 | 4 | -0,98 | -11,50 | 3 | -19,4 |
| σ | | 0,4 | 0,04 | 27 | 0,8 | 0,3 | 12 | 0,04 | | 0,5 | 0,7 | 5 | 17 | 0,3 | 0,0001 | 0,02 | | 0,04 | 0,40 | | 0,1 |
| S ₇ mean | 14 | 16,0 | 7,04 | 65 | 4,6 | 6,5 | 35 | 0,06 | - | 0,7 | 7,0 | 5 | 27 | 0,3 | 0,00163 | 0,79 | 4 | -9,04 | -66,30 | 2 | -6,7 |
| σ | | 0,2 | 0,06 | 58 | 0,1 | 0,3 | 1 | 0,002 | | 0,1 | 0,3 | 0 | 1 | 0,02 | 0,0001 | 0,02 | | 0,02 | 0,86 | | 0,2 |
| S ₈ mean | 14 | 16,2 | 7,04 | 184 | 44,8 | 5,8 | 439 | 0,73 | - | 31,9 | 23,3 | 80 | 350 | 6,7 | 0,00166 | 0,80 | 4 | -3,13 | -25,03 | 2 | -14,8 |
| σ | | 0,3 | 0,04 | 63 | 0,6 | 0,3 | 7 | 0,04 | | 0,7 | 2,0 | 4 | 10 | 0,3 | 0,0001 | 0,02 | | 0,04 | 0,74 | | 0,1 |
| F ₁₁ mean | 14 | 15,7 | 7,15 | 73 | 28,8 | 6,0 | 270 | 0,44 | - | 22,3 | 14,3 | 50 | 220 | 4,5 | 0,00163 | 0,82 | 4 | -5,88 | -45,95 | 2 | -13,9 |
| σ | | 0,2 | 0,12 | 44 | 1,4 | 0,3 | 15 | 0,02 | | 1,3 | 0,9 | 5 | 13 | 0,4 | 0,0001 | 0,03 | | 0,10 | 1,17 | | 0,3 |
| NDA mean | 12 | 17,2 | 7,05 | 52 | 13,1 | 4,3 | 117 | 0,19 | - | 7,0 | 20,9 | 23 | 80 | 1,4 | 0,00162 | 0,68 | 4 | -6,43 | -48,13 | 1 | -13,6 |
| σ | | 1,3 | 0,03 | 61 | 0,2 | 0,2 | 3 | 0,01 | | 0,2 | 1,9 | 2 | 2 | 0,1 | 0,0000 | 0,02 | | 0,02 | 0,55 | | |
| S _g mean | 8 | 15,2 | 6,97 | 90 | 9,5 | 5,0 | 80 | 0,13 | - | 5,0 | 15,9 | 15 | 56 | 0,3 | 0,00166 | 0,70 | 1 | -8,30 | -61,40 | 1 | -9,4 |
| σ | | 0,2 | 0,07 | 65 | 0,1 | 0,3 | 2 | 0,01 | | 0,3 | 0,4 | 1 | 3 | 0,1 | 0,0001 | 0,04 | | | | | |
| Rhône | 4 | 14,2 | 7,87 | 358 | 0,435 | 2,8 | 0,7 | - | 0,12 | 0,9 | 3,4 | 0,5 | 0,62 | 0,048 | 0,00169 | 0,74 | 3 | -9,52 | -69,27 | 1 | -11,3 |
| σ | | 7,1 | 0,28 | | 0,02 | 0,04 | 0,1 | | 0,0 | 0,2 | 0,2 | 0 | 0,1 | 0,01 | | 0,38 | | 0,93 | 9,18 | | |
| Crau Aquifer | 6 | 16,4 | 7,27 | 337 | 0,786 | 4,5 | 1,3 | - | 0,26 | 2,4 | 6,5 | 0,9 | 0,76 | 0,058 | 0,00117 | 0,72 | 5 | -8,16 | -59,42 | 3 | -13,2 |
| σ | | 1,1 | 0,12 | 44 | 0,04 | 0,25 | 0,9 | | 0,1 | 0,3 | 0,47 | 0,2 | 0,1 | 0,04 | 0,0002 | 0,23 | | 1,69 | 13,70 | | 1 |
| Mediterranean | | - | 8,16 | 215 | 59,7 | 2,7 | 610 | 0,96 | | 66,0 | 23,4 | 120 | 516 | 11,6 | 0,00157 | 0,85 | 1 | 1,12 | 7,10 | - | -2,0 |

The Cl⁻ content of the groundwater increases towards the south-west direction, in relation to the proximity of the coast, from 35 meq/l (S₇) to 600 meq/l (S₅), a value close to that of the Mediterranean seawater (~610 meq/l). This large spatial range of Cl⁻ variation contrasts with the temporal stability shown by the monthly analyses (Table 12, see standard deviations). The highly mineralized water samples seem to show stronger temporal variations (Table 12) but they mainly reflect a greater uncertainty due to dilution.

The δ¹⁸O and δ²H composition of groundwater show similar trends: (i) large spatial variations with a seawards enrichment (from -9.18‰ to -0.94‰ and from -66.2‰ to -6.7‰ respectively), and (ii) no temporal variation (the standard deviations obtained for each piezometer are lower than the analytical reproducibility). The δ¹³C shows an opposite trend with a strong depletion near the coast (from -6.7‰ near the Rhône River to -19.36‰ close to the coastline) where reducing environments have been identified (-20 mV to -120 mV).

The Rhône River and the Crau aquifer present typical features of fresh water. Both are from calcium bicarbonate water type (Fig. 64) and have very low chloride contents compared to the Camargue groundwater. Nevertheless, the Crau aquifer is slightly more mineralized than the Rhône River especially for Ca²⁺, HCO₃⁻ and SO₄²⁻ (Fig. 64). Moreover, a slight Cl⁻ increase has been observed in the most southern part of the Crau aquifer. The slight differences between these two possible sources of recharge of the confined aquifer are however negligible compared to seawater composition.

1.1.2. Hydrochemical evidence of seawater intrusion

The relationships between the major ions of the monthly water samples, the seawater and the freshwater end-members (Rhône River and Crau aquifer) are shown in Fig. 65.

Most of the ions (Na⁺, K⁺, Mg²⁺ and Br⁻) are well correlated with Cl⁻ (r²>0.90) indicating that they most likely derive from the same source of saline water (Fig. 65). Furthermore, the 8 groundwaters are aligned between the freshwater (Rhône River/Crau aquifer) and the Mediterranean seawater and could thus result from a two end-members mixing.

The Br/Cl ratio has often been used as a reliable indicator of the origin of salinity due to its specific composition in various saline sources. A contribution of evaporite dissolution leads to a low Br/Cl molar ratio (Cartwright *et al.*, 2006; Ghabayen *et al.*, 2006) whereas anthropogenic sources give a molar ratio around 0.0005 for wastewater seepages or around 0.02 for agriculture return flows (Andreasen et Fleck, 1997; Vengosh *et al.*, 1999; Ghabayen *et al.*, 2006). Finally, seawater and coastal rainwater have a similar ratio around 0.0015 in Mediterranean countries (Jones *et al.*, 1999; Vengosh *et al.*, 1999).

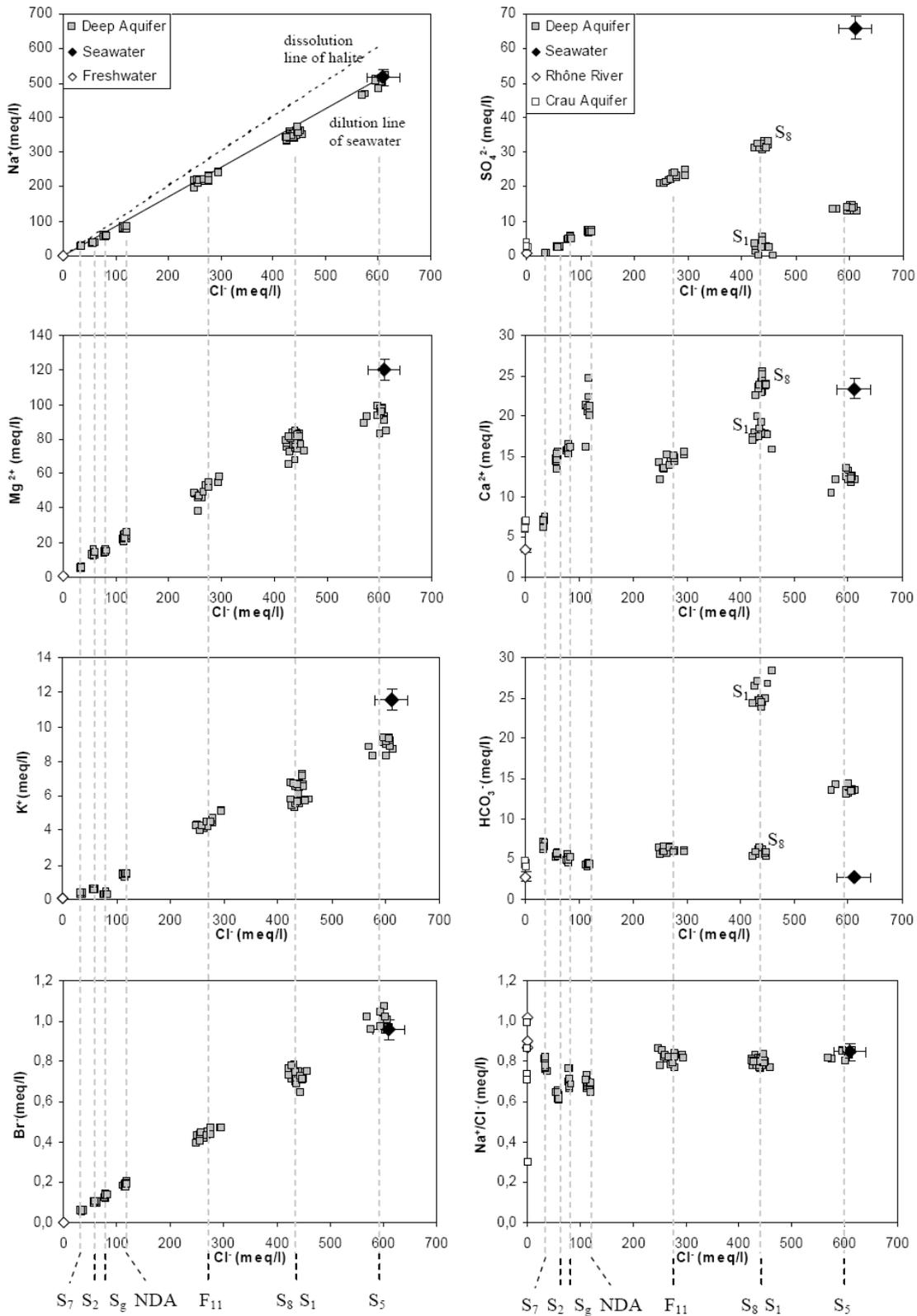


Fig. 65. Relationship between ions and Cl⁻ contents in the confined groundwater. The monthly analyses (from May 2005 to May 2006 and November 2006) have been reported for each piezometer. Seawater and freshwater end-members are also shown. Rhône River and Crau aquifer are reported separately only when sufficient differences exist between these two freshwater sources. For most of the samples, horizontal and vertical bars are smaller than the symbols.

In the Camargue confined aquifer, this ratio is constant (around 0.0016; Table 12) and very close to the seawater ratio which bears out the Mediterranean seawater contribution. The slight Br^- increase for the most saline samples could be explained by the degradation of organic matter which is known to be a source of Br^- (Martin *et al.*, 1993; Barbecot *et al.*, 2000).

Finally, the Na/Cl molar ratio also confirms the marine influence of the salt since the samples are clearly aligned under the dissolution line of the halite (dash line 1:1; Fig. 65), with a mean slope of 0.81 close to the Na/Cl molar ratio of the seawater (0.86) (Jones *et al.*, 1999; Vengosh *et al.*, 1999).

Freshwater/seawater mixing is however not the only process driving the hydrochemistry of the groundwaters. Indeed deviations from the mixing line are observed for Ca^{2+} , HCO_3^- and SO_4^{2-} , as well as Mg^{2+} and K^+ in the most saline samples.

1.1.3. Contribution of stable isotope analyses

The isotopic compositions of the 8 groundwaters are distributed between the Mediterranean Sea which is isotopically enriched ($\delta^{18}\text{O} \sim 1\text{‰}$; $\delta^2\text{H} \sim 7\text{‰}$), and an isotopically depleted continental end-member, intermediate between the Rhône River and the Crau aquifer (Fig. 66). Indeed, the two possible sources of recharge have different $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ compositions reflecting the different origin of the waters. The Rhône River ($\delta^{18}\text{O} \sim -10\text{‰}$; $\delta^2\text{H} \sim -70\text{‰}$) receives isotopically depleted waters coming from the northern Alps whereas the Crau aquifer has a dual source: (i) irrigation with the water of the Durance River, also an isotopically depleted alpine river, and (ii) local rainfall ($\delta^{18}\text{O} \sim -6\text{‰}$; $\delta^2\text{H} \sim -35\text{‰}$; Celle *et al.* (2000)). Thus, the Crau aquifer is isotopically more enriched than the Rhône River.

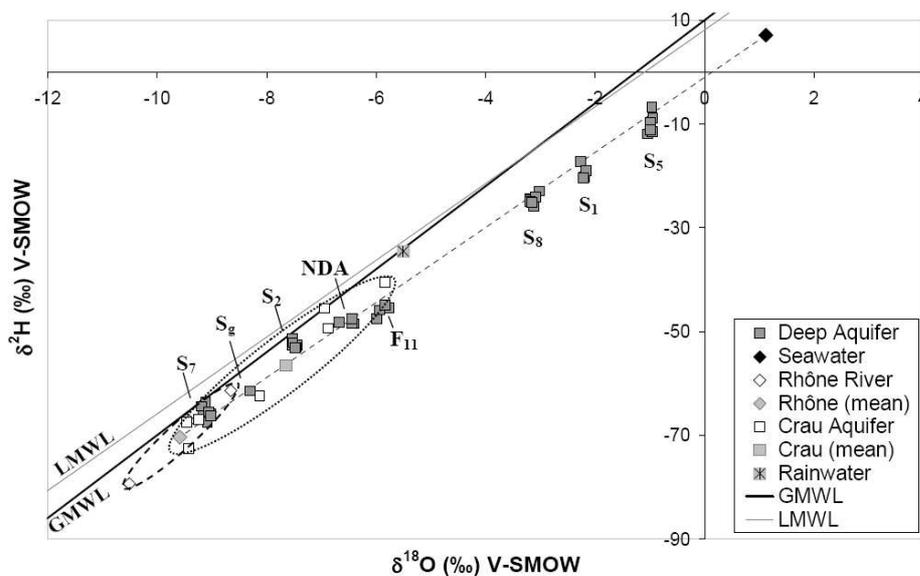


Fig. 66. Relationship between $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in the confined groundwater. The dotted circle delimits the Crau aquifer samples; the dashed circle delimits the Rhône River ones. The theoretical mixing line has also been reported (dashed line).

The Local Meteoric Water Line (LMWL; $\delta^2\text{H}=7.4\delta^{18}\text{O}+8.1$) described by Celle (2000) for the western Mediterranean is very close to the Global Meteoric Water Line (GMWL; $\delta^2\text{H}=8.\delta^{18}\text{O}+10$) (Fig. 66). However, the LMWL does not reflect the alpine recharge of the Rhône River and the Crau aquifer; thus the GMWL better describe the isotopic context of the confined aquifer. The groundwater samples plot along a line defined by $\delta^2\text{H}=7\delta^{18}\text{O}-0.7$ which is located beneath the GMWL (Fig. 66). Samples below the GMWL are usually attributed to evaporation, but the distribution of our samples along a high slope line between the depleted continental end-member and the Mediterranean seawater invalidates this assumption. As a result, it confirms the freshwater-seawater mixing highlighted by the hydrochemical analyses (cf. II.1.2).

Fig. 67 reports the relation between the two independent conservative tracers Cl^- and ^{18}O . Most of the samples are located in the mixing area, but differences appear within the low saline samples (S_2 , S_7 , S_g , NDA). The two artesian piezometers - S_2 and NDA - are slightly enriched in ^{18}O compared to S_7 and S_g . This enrichment corresponds to that observed in the Crau aquifer. Thus, isotopic compositions highlight that the recharge of the confined aquifer most likely varies in space between the Rhône River and the Crau aquifer.

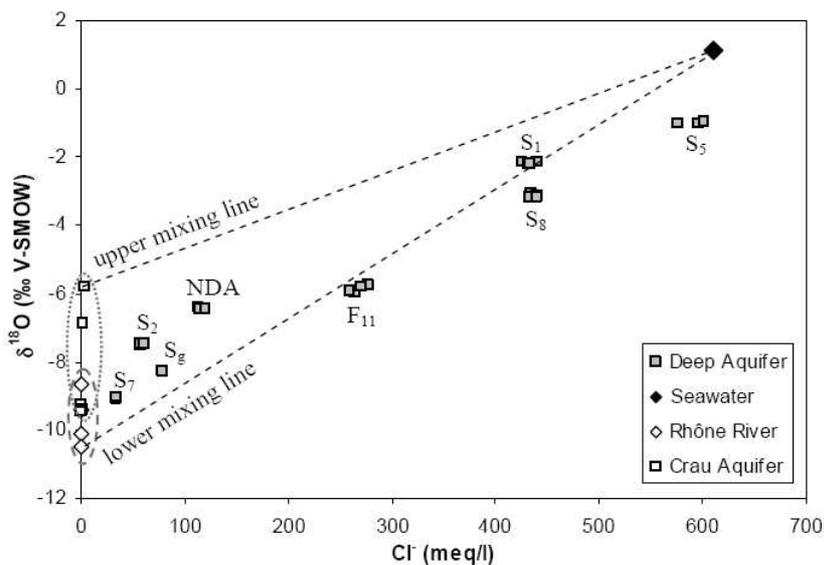


Fig. 67. Plot of Cl^- (in meq/l) vs. $\delta^{18}\text{O}$ -VSMOW (in ‰). The dotted circle delimits the Crau aquifer samples; the dashed circle delimits the Rhône River ones. The dashed lines delimit the furthest theoretical freshwater/seawater mixing.

Three of the saline groundwaters (F_{11} , S_8 , S_5) are slightly ^{18}O -depleted compared to the lowest theoretical mixing line (Fig. 67). It might reveal a leakage from the surficial aquifer which is over-saline and depleted in ^{18}O compared to the seawater ($\text{Cl}^- \sim 2000$ meq/l; $\delta^{18}\text{O} \sim -3\text{‰}$). However, the hydraulic head of the confined aquifer was higher than that of the surficial aquifer during the sampling period. The ^{18}O depletion could also be explained by the influence of old seawater inherited from the Holocene transgression. Indeed, Rohling and De Rijk (1999) have shown that at the end of the

Holocene transgression (7000/8000 BP) the Mediterranean seawater was depleted of about 1‰ compared to the present value.

I.1.4. Quantification of seawater intrusion

It is possible to estimate the seawater fraction of each piezometer using the following relation:

$$f_{sea} = \frac{m_{Cl^{-},sample} - m_{Cl^{-},fresh}}{m_{Cl^{-},sea} - m_{Cl^{-},fresh}} \quad (19)$$

Results show a very large range of seawater contribution (Table 13). The aquifer contains almost entirely seawater (95%-100%) in its southern part (S₅), whereas seawater proportion is only 5% in its northern part. The confined aquifer is thus subject to a significant marine intrusion.

I.2. Water-rock interactions

The consequences of such a marine intrusion on the groundwater chemistry can be evaluated by comparing the samples composition with the theoretical composition expected for a conservative mixing of Mediterranean water and freshwater (Andersen *et al.*, 2005; Appelo et Postma, 2005; Capaccioni *et al.*, 2005; Yamanaka et Kumagai, 2006).

Using seawater fraction (Eq. 1), the theoretical composition of each sample is given by:

$$m_{i,mix} = f_{sea} \times m_{i,sea} + (1 - f_{sea}) \times m_{i,fresh} \quad (20)$$

The average composition of the Rhône River and the Crau aquifer was used in the calculation as the freshwater end-member. The slight differences between these two end-member (namely for Ca²⁺) have low influence on the results.

For each ion, depletion (negative values) or enrichment (positive values) compared to a simple non-reactive mixing (Table 13) is calculated by:

$$m_{i,react} = m_{i,sample} - m_{i,mix} \quad (21)$$

Table 13. Average (in meq/l) and standard deviation (σ) of recalculated water analyses. See text for details.

| Sample | n_{samples} | SW_{fraction} | Na⁺_{mix} | Na⁺_{react} | Ca²⁺_{mix} | Ca²⁺_{react} | Mg²⁺_{mix} | Mg²⁺_{react} | K⁺_{mix} | K⁺_{react} | HCO₃⁻_{mix} | HCO₃⁻_{react} | SO₄²⁻_{mix} | SO₄²⁻_{react} |
|----------------------------|----------------------------|------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|--|--------------------------------------|--|------------------------------------|--------------------------------------|--|--|--|--|
| S₁ mean | 13 | 0,72 | 370,6 | -24,6 | 18,2 | 0,2 | 86,5 | -11,5 | 8,3 | -2,6 | 3,0 | 22,3 | 47,8 | -45,2 |
| σ | | 0,02 | 8,4 | 8,8 | 0,3 | 2,1 | 1,9 | 3,7 | 0,2 | 0,3 | 0,02 | 1,4 | 1,0 | 2,0 |
| S₂ mean | 14 | 0,10 | 50,6 | -13,6 | 6,7 | 8,0 | 12,3 | 1,2 | 1,2 | -0,6 | 3,6 | 2,0 | 7,9 | -5,5 |
| σ | | 0,003 | 1,4 | 1,1 | 0,1 | 0,5 | 0,3 | 1,1 | 0,03 | 0,04 | 0,003 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| S₅ mean | 14 | 0,98 | 507,8 | -7,0 | 23,1 | -10,8 | 118,3 | -25,5 | 11,4 | -2,4 | 2,7 | 10,8 | 64,9 | -51,3 |
| σ | | 0,02 | 10,4 | 10,0 | 0,4 | 0,6 | 2,4 | 5,4 | 0,23 | 0,34 | 0,019 | 0,3 | 1,3 | 1,4 |
| S₇ mean | 14 | 0,06 | 30,1 | -2,7 | 6,0 | 1,0 | 7,5 | -2,5 | 0,7 | -0,4 | 3,6 | 2,9 | 5,3 | -4,6 |
| σ | | 0,002 | 0,8 | 0,9 | 0,0 | 0,3 | 0,2 | 0,5 | 0,02 | 0,02 | 0,001 | 0,3 | 0,1 | 0,1 |
| S₈ mean | 14 | 0,72 | 371,9 | -22,2 | 18,2 | 5,1 | 86,8 | -6,4 | 8,3 | -1,7 | 3,0 | 2,8 | 48,0 | -16,1 |
| σ | | 0,01 | 6,3 | 6,8 | 0,2 | 1,9 | 1,5 | 4,3 | 0,14 | 0,29 | 0,011 | 0,3 | 0,8 | 0,9 |
| F₁₁ mean | 14 | 0,44 | 228,7 | -8,6 | 13,1 | 1,2 | 53,6 | -3,6 | 5,1 | -0,7 | 3,2 | 2,8 | 30,1 | -7,8 |
| σ | | 0,02 | 12,4 | 7,8 | 0,4 | 0,6 | 2,9 | 3,3 | 0,28 | 0,19 | 0,023 | 0,3 | 1,5 | 0,8 |
| NDA mean | 12 | 0,19 | 99,3 | -19,8 | 8,5 | 12,5 | 23,6 | -0,7 | 2,3 | -0,8 | 3,5 | 0,8 | 14,0 | -7,0 |
| σ | | 0,005 | 2,4 | 2,7 | 0,1 | 1,9 | 0,6 | 1,4 | 0,1 | 0,1 | 0,004 | 0,2 | 0,3 | 0,3 |
| S_g mean | 8 | 0,13 | 68,4 | -12,0 | 7,4 | 8,5 | 16,4 | -1,7 | 1,6 | -1,2 | 3,5 | 1,5 | 10,1 | -5,1 |
| σ | | 0,003 | 1,3 | 3,3 | 0,05 | 0,3 | 0,3 | 0,6 | 0,03 | 0,1 | 0,002 | 0,3 | 0,2 | 0,2 |

1.2.1. Redox processes

Regarding anions, all the samples are enriched in HCO_3^- (up to 25 meq/l for S₁) and depleted in SO_4^{2-} (between -4 meq/l for S₇ and -53 meq/l for S₅; Fig. 68). The SO_4^{2-} depletion is however stronger than the HCO_3^- enrichment (samples under the line 1:1) especially for S₈, S₁ and S₅.

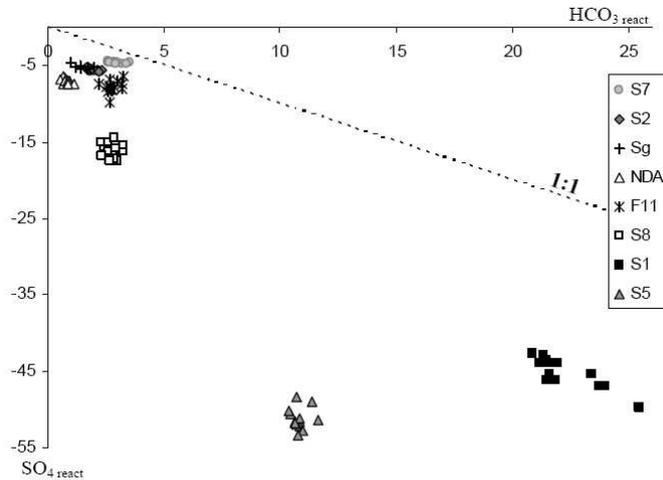


Fig. 68. Relationship between HCO_3^- enrichment ($\text{HCO}_{3\text{react}}$) and SO_4^{2-} depletion ($\text{SO}_{4\text{react}}$) in meq/l for each sample

Sulphate depletion is commonly observed in aquifers affected by seawater intrusion (Barker *et al.*, 1998; Barbecot *et al.*, 2000; Andersen *et al.*, 2005; Yamanaka et Kumagai, 2006). In most cases it can be attributed to sulphate reduction but in some cases gypsum precipitation has been observed (Gomis-Yagues *et al.*, 2000). Together with sulphate depletion, gypsum precipitation would have led to calcium depletion according to:



Only S₅ samples show a loss of calcium (Table 13) and thus present the required conditions for gypsum precipitation. To check if precipitation could occur, the average saturation index ($\text{SI} = \log(\text{IAP}/K)$, where IAP is the ion activity product) has been calculated using the geochemical code PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999). The SI of gypsum (Table 14) is very low and proves that the loss in sulphate can not be explained by gypsum precipitation. Thus sulphate reduction processes is likely to occur in the confined aquifer of Camargue in accordance with:



where CH_2O represents organic matter (Appelo et Postma, 2005).

This result agrees with the strong and typical smell of H₂S noted in the field in S₁ and sometimes S₅. Nevertheless, the SO₄²⁻ depletion is not balanced by the HCO₃⁻ enrichment (samples under the line 1: 1; Fig. 68) and suggests that the modification of the anion content is not due to a single process. ¹³C_{TDIC} analyses have been used to confirm the bacterial origin of the high HCO₃⁻ content in groundwater. Indeed, δ¹³C values vary widely in the different carbon reservoirs and provide relevant information about the origin and the evolution of the C in groundwater (Clark et Fritz, 1997). In the saturated zone of carbonate matrix aquifers, an evolution in closed system in contact with the soil CO₂ is expected. Such an evolution would lead to δ¹³C values of about -12.5‰ (Clark et Fritz, 1997).

The highly depleted values for S₈, S₁ and S₅ (-14.8‰, -16‰ and -19.4‰ respectively; Fig. 69) do not correspond to a closed system evolution regarding the soil CO₂ but reflects the influence of an organic source (δ¹³C ≈ -27‰ ±3) of DIC by microbial respiration (Clark et Fritz, 1997; Barker *et al.*, 1998; Izbicki *et al.*, 2005). Thus, δ¹³C_{TDIC} analyses confirm sulphate reduction processes in the most saline part of the aquifer. The supply of reactive organic carbon required for sulphate reduction presumably derives from the peaty part of the confining layer. Because bacterial activity needs time to occur, sulphate reduction is also an indicator of long residence time of the water in the aquifer.

S₁ and S₅ samples both show similar sulphate depletion but S₁ has a slightly lighter δ¹³C_{TDIC} than S₅ (-16‰ and -19.4‰ respectively). This slight δ¹³C enrichment in S₁ could indicate methanogenesis processes from fermentation of organic matter following:



This reaction leads to a strong δ¹³C enrichment of the dissolved inorganic carbon (δ¹³C_{DIC} ≈ +10‰) relative to the methane production (δ¹³C_{CH₄} ≈ -60‰) (Whiticar *et al.*, 1986; Clark et Fritz, 1997). Thus the influence of the sulphate reduction on the δ¹³C content of S₁ samples could be buffered by a low production of CH₄. This assumption is supported by the strong reductive context noted in S₁ (S₁ ≈ -110 mV << S₅ ≈ -20 mV) and the low sulphate content in S₁ samples.

S₂, NDA, and F₁₁ are less δ¹³C depleted (about -13.5‰). Consequently, an intermediate situation between closed system evolution and the influence of sulphate reduction has to be considered. Finally, the two least saline samples (S₇ and S_g) show another trend with highly δ¹³C enriched values. This enrichment could provide evidence of carbon exchanges between the groundwater and the δ¹³C enriched carbonate matrix during carbonate dissolution/re-precipitation under closed system conditions (Barbecot *et al.*, 2000).

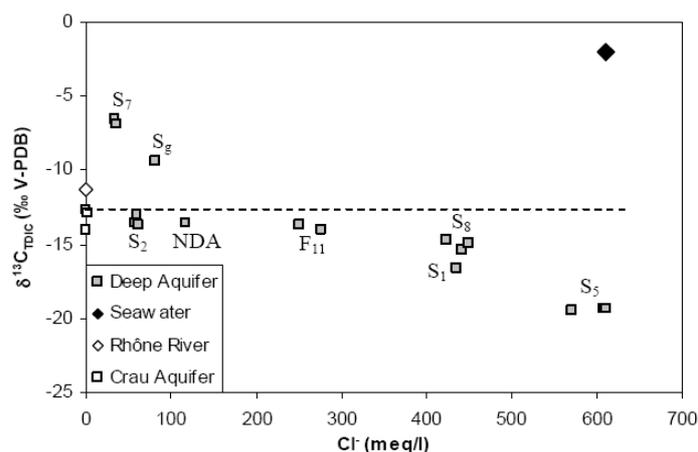


Fig. 69. Plot of $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ vs Cl^- . The dashed line stands for the expected value for a “fresh” closed system in equilibrium with soil CO_2 .

1.2.2. Exchange processes within the deep aquifer

Most of the samples show Na^+ deficiencies ($\text{Na}_{\text{react}} < 0$; Table 13) compared to a pure mixing model. Table 2 only shows the mean and standard deviation values but the depletion reaches up to 36 meq/l for S_1 sample. The depletion is low for S_7 (2.7 meq/l; Table 13) and variable for S_1 and S_5 (Table 13, see standard deviation) which occasionally show Na^+ enrichment. K^+ and Mg^{2+} depletion is observed together with the Na^+ depletion (up to -3 meq/l for K^+ and -36 meq/l for Mg^{2+}) except for S_2 samples which have low positive Mg^{2+} values (around 1.17 meq/l). On the other hand, Ca^{2+} values show a large range of enrichment ($\text{Ca}_{\text{react}} > 0$ up to 17 meq/l), except for S_5 samples which show a Ca^{2+} depletion (around -10 meq/l; Table 13).

The Ca^{2+} enrichment may result from dissolution of calcite derived from calcareous gravels of the confined aquifer, but this would not explain the Na^+ and K^+ depletion (Table 13). Cation exchange process, which is common in coastal aquifers intruded by seawater (Mercado, 1985; Martinez et Bocanegra, 2002; Kim *et al.*, 2003; Andersen *et al.*, 2005; Appelo et Postma, 2005; Capaccioni *et al.*, 2005; Sivan *et al.*, 2005) most likely explains the relative Ca^{2+} excess, the Na^+ and K^+ depletions and the low Na/Cl ratios observed for the low saline samples (S_7 , S_g , S_2 , NDA; Fig. 65). The sandy-clayish matrix of the gravel could be the cation exchanger, but organic matter which has a higher cation exchange capacity (Appelo et Postma, 2005), appears as a most likely exchanger in the Camargue aquifer context.

1.2.3. Influence of carbonate equilibrium

The cation evolution shows two different trends according to the increase of salinity (Fig. 70).

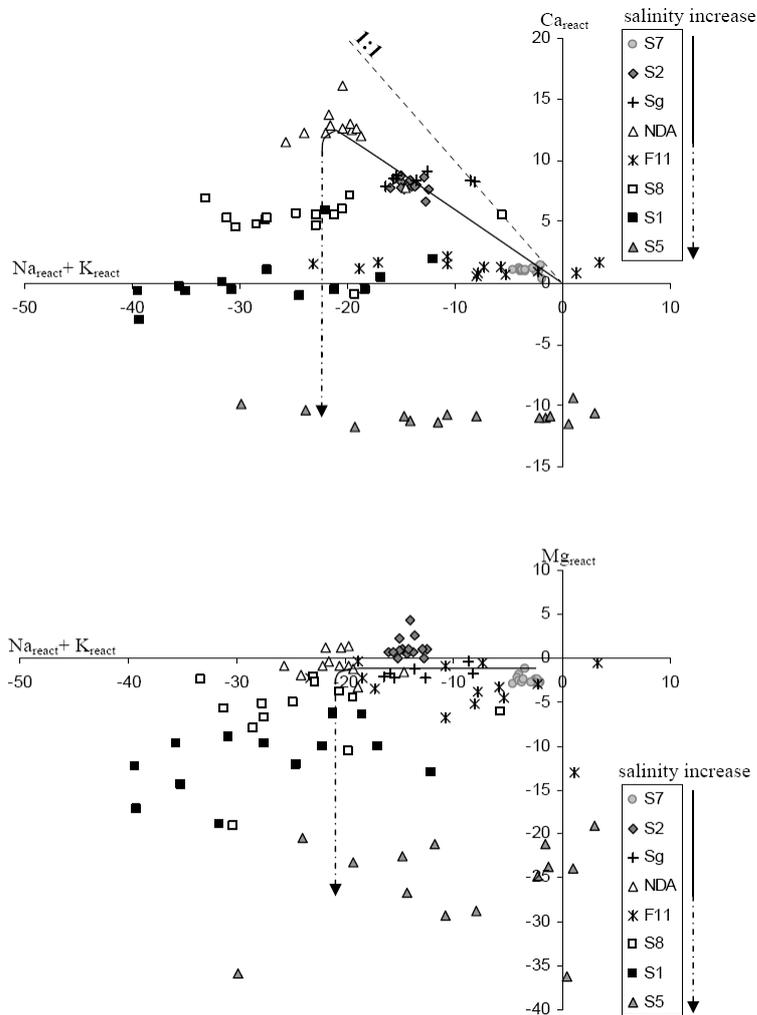
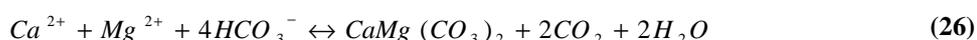
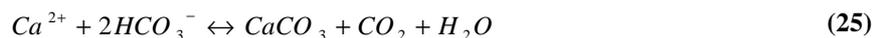


Fig. 70. The reactant Ca^{2+} and Mg^{2+} in meq/l are plotted versus the Na^+ and K^+ depletion ($\text{Na}_{\text{react}} + \text{K}_{\text{react}}$) for each sample. The down-gradient evolution according to the salinity increase is underlined by the arrow. The solid part of the arrow stands for the less saline samples, the dashed part of the arrow stands for the most saline samples.

For the samples containing less than 20% of seawater (S_7 , S_g , S_2 , NDA), the Mg^{2+} depletion is low ($\text{Mg}_{\text{react}}^{2+}$ around 0 meq/l) and the Na^+ and K^+ depletion is well correlated with the Ca^{2+} enrichment (Fig. 70; solid part of the arrow). It reveals an increase of cation exchange processes along the flow path. Nevertheless the Ca^{2+} enrichment is less important than the Na^+ and K^+ depletion (samples lined up below the dashed line 1:1; Fig. 70) and suggests that another process affect the Ca^{2+} content. Samples containing more than 20% of seawater (F_{11} , S_8 , S_1 , S_5) show more variable Na^+ and K^+ depletion (15 to 30 meq/l) according to the salinity. This variability could be linked to the analytical error in the Na^+ determination (estimated at almost 10% for the saline samples i.e. 40 to 60 meq/l). Moreover, the saline samples show an increase in Mg^{2+} depletion (up to about -25 meq/l for S_5

samples) and a decrease in Ca^{2+} excess (Fig. 70; dashed part of the arrow) according to the increase of salinity. Ca^{2+} depletion is even observed for the most saline sample (S_5). Thus, the Ca^{2+} enrichment seems to be limited and an obvious loss of Mg^{2+} is observed.

The Ca^{2+} contribution from the cation exchange, the Mg^{2+} increase due to seawater intrusion as well as the HCO_3^- increase from sulphate reduction should affect the carbonate equilibria causing supersaturation with regard to calcite and/or dolomite according to:



To check this assumption, the average saturation indices (SI) have been calculated for carbonate minerals (Table 14).

| Sample | % seawater | Gypsum | Calcite | Dolomite |
|----------|------------|--------|-------------|-------------|
| S_7 | 6 | -2,09 | -0,01 | -0,16 |
| S_g | 13 | -1,15 | 0,01 | -0,01 |
| S_2 | 10 | -1,44 | 0,07 | 0,12 |
| NDA | 19 | -1,01 | 0,10 | 0,27 |
| F_{11} | 44 | -0,92 | 0,02 | 0,63 |
| S_8 | 72 | -0,70 | 0,03 | 0,67 |
| S_1 | 72 | -2,07 | 0,37 | 1,40 |
| S_5 | 98 | -1,41 | 0,25 | 1,45 |

Table 14. Average saturation index for carbonated minerals and gypsum calculated with PHREEQC

For all the samples, the SI of calcite and dolomite are close or above 0 confirming that the calcium enrichment is due to cation exchange and not to carbonate dissolution. Moreover, the supersaturation of dolomite is manifest for the samples containing more than 20% of seawater ($SI_{dolomite} > 0.6$; Table 14). The two most saline samples (S_1 and S_5) also show slight calcite supersaturation ($SI_{calcite} \sim 0.3$). Thus dolomite or magnesian calcite precipitation is likely to occur in the confined aquifer.

For the low saline samples (seawater contribution <20%), carbonate equilibria limit calcium enrichment during cation exchange (samples under the line 1:1; Fig. 70). For the samples containing more than 20% of seawater, the calcium and magnesium consumption during dolomite or magnesian calcite precipitation could explain the decrease of Ca_{react} and Mg_{react} down-gradient (Fig. 70; dashed part of the arrow). Precipitation phenomena could also explain the limited enrichment in HCO_3^- compare to the depletion in SO_4^{2-} (samples strongly above the line 1:1; Fig. 68). Bicarbonate depletion in accordance with precipitation phenomena still exists but is masked by the bicarbonate production during sulphate reduction.

These results highlight that the system is highly constrained by carbonate equilibria. Precipitation phenomena most likely occur in the confined aquifer and more particularly where the seawater intrusion is the strongest.

Conclusion

This hydrochemical and isotopic investigation of the confined aquifer of Camargue reveals that the groundwater results from a mixing between the Mediterranean seawater and a freshwater end-member, intermediate between the Rhône River and the Crau aquifer. The respective influence of these two freshwater sources has to be specified in the future, especially because of possible increasing exploitation of the Crau aquifer for water supply. The calculated mixing percentage of seawater in the groundwater varies widely from north to south and reaches up to 98% in the most southern part of the aquifer, at about 8 km from the shoreline. The confined aquifer of Camargue is thus subject to a significant seawater intrusion. This evolution of the aquifer is recent. Indeed, the saline feature of the groundwater has strongly increased since 1970.

The seawater intrusion induces modifications of the groundwater chemistry by cation exchange or sulphate reduction due to the presence of fossil organic matter in the aquifer. These reactions increase Ca^{2+} and HCO_3^- contents in the water. Moreover the seawater intrusion brings a high amount of Mg^{2+} in groundwater. The increase of Ca^{2+} , Mg^{2+} and HCO_3^- shifts the carbonate equilibrium and leads to dolomite and/or magnesian calcite precipitation. Moreover, the $\delta^{13}\text{C}_{\text{T DIC}}$ and the major ions deviation regarding to a pure two end-member mixing highlight that different geochemical processes occur according to the degree of seawater contribution. In the part of the aquifer containing less than 20% of seawater, cation exchange seems to prevail while sulphate reduction and precipitation phenomena prevail in the most saline part of the aquifer (seawater contribution > 20%) and could influence the permeability. The evolution of the intrusion in the Camargue delta and especially its consequences on the permeability of the aquifer needs further monitoring in the context of sea level rise.

I.3. Synthèse et Discussion

I.3.2. Synthèse des processus mis en évidence

L'aquifère captif se caractérise par une grande stabilité chimique qui souligne l'absence de relation rapide avec la surface. En particulier, aucune évolution saisonnière de la chimie n'a pu être mise en évidence. En effet, les incertitudes liées à l'analyse des fortes concentrations limitent l'interprétation des faibles variations observées.

Les processus géochimiques mis en évidence dans ce travail concordent avec ceux identifiés dans de nombreux autres aquifères soumis à une intrusion marine (e.g. Magaritz et Luzier, 1985; Bear *et al.*, 1999) bien que la précipitation soit moins commune. Plus particulièrement, ce travail a permis d'identifier deux zones de fonctionnements géochimiques différents en fonction de la proportion d'eau de mer présente. La limite entre ces deux zones ne correspond pas à la limite géologique (et minéralogique) entre les cailloutis gris et les cailloutis jaunes mais pourrait correspondre à la limite d'extension de l'influence marine lors de la dernière remontée du niveau marin (transgression flandrienne). En effet, au Nord du delta, les dépôts plus récents sont restés sous l'influence fluviale. Cette répartition des processus géochimiques en 2 zones concorde avec d'autres observations faites en Méditerranée (Sivan *et al.*, 2005). Ainsi, il semble que la plupart des processus géochimiques aient lieu dans la partie la plus salée de l'aquifère, faiblement diluée par les eaux douces (jusqu'à 20% d'eau douce; Sivan *et al.*, 2005). Dans une logique d'intrusion marine, il faudrait donc considérer une eau marine évoluée (S_5 par exemple) comme pôle de mélange pour les eaux de la partie peu salée et non directement la mer. Cette observation pourrait notamment expliquer l'appauvrissement en sulfate observé sur tous les piézomètres de faible salinité. Ainsi cet appauvrissement reflèterait le mélange d'eau douce avec une eau marine évoluée, appauvrie en sulfates par réduction bactérienne dans les premiers kilomètres de l'aquifère.

Il faut également mentionner que les processus de diagenèse des silicates n'ont pas été considérés dans ce modèle d'évolution. De tels processus pourraient expliquer l'appauvrissement en Na^+ et K^+ dans la zone salée.

I.3.3. Phénomènes de précipitation en Camargue

I.3.2.1 Equilibre des carbonates dans l'aquifère captif

L'étude hydrochimique a mis en évidence le fort degré de saturation des eaux vis-à-vis des carbonates laissant supposer l'existence de phénomènes de précipitation dans la zone salée de l'aquifère. Les

indices de saturation calculés pour l'aquifère captif, et plus particulièrement pour les faibles proportions d'eau de mer dans le mélange, ne concordent pas avec la sous saturation théorique d'un mélange eau douce/eau de mer observée dans de nombreux aquifères carbonatés (Plummer *et al.*, 1976; Back *et al.*, 1979; Whitaker et Smart, 1997).

Deux principaux facteurs contrôlent l'état de saturation des minéraux carbonatés des aquifères soumis à une intrusion marine : (i) la force ionique, en relation avec l'augmentation de salinité du mélange et (ii) la pression partielle en CO_2 (P_{CO_2}) (Runnels, 1969; Wigley et Plummer, 1976; Sanford et Konikow, 1989; Whitaker et Smart, 1997; Singurindy *et al.*, 2004). La solubilité des minéraux ne varie pas linéairement avec l'augmentation de la salinité du mélange (Fig. 71) en raison de la relation non linéaire entre les coefficients d'activité, la force ionique et la distribution des espèces du carbone résultant du mélange (Wigley et Plummer, 1976). Ainsi, le mélange d'une eau douce à saturation vis-à-vis de la calcite avec de l'eau de mer légèrement sursaturée entraîne une sous-saturation du mélange vis-à-vis de la calcite, et plus particulièrement pour les faibles pourcentages d'eau de mer (Post, 2002; Appelo et Postma, 2005).

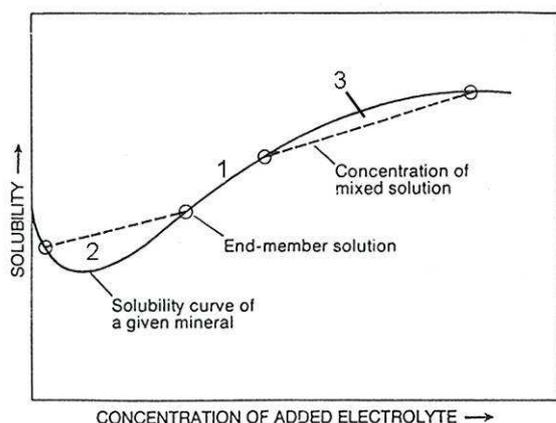


Fig. 71. Solubilité d'un minéral en fonction de l'ajout croissant d'électrolyte. 2-dissolution ; 3-précipitation (d'après Runnels, 1969)

Outre la variation de force ionique, l'augmentation de la P_{CO_2} accentue la sous saturation des eaux. Sanford et Konikow (1989) ont montré que jusqu'à une proportion de 70% d'eau de mer dans le mélange, de la calcite peut se dissoudre avec de forte P_{CO_2} ($10^{-1.5}$). A partir de ~70% d'eau de mer dans le mélange, l'augmentation de la P_{CO_2} ne semble plus suffisante pour contrecarrer la sursaturation de la solution vis-à-vis de la calcite.

L'aquifère captif étant soumis à une intrusion marine, le mélange d'eau de mer et d'eau douce, de salinités et de forces ioniques différentes, peut donc contrôler la dissolution/précipitation des carbonates dans l'aquifère. La variation des indices de saturation de la calcite et de la dolomite d'un mélange théorique a été calculée entre l'eau douce, de composition intermédiaire entre le Rhône et l'aquifère de Crau, et l'eau de Méditerranée. Les courbes obtenues (Fig. 72 a et b) présentent une allure similaire à celles proposées dans la littérature (concavité entre 5 et 30% d'eau de mer dans le

mélange pour la calcite notamment (e.g. Post, 2002)) mais avec des indices de saturation plus élevés. Ainsi, les forts taux de saturation vis-à-vis de la calcite des pôles de mélange ne permettent pas d'obtenir une sous-saturation du mélange théorique.

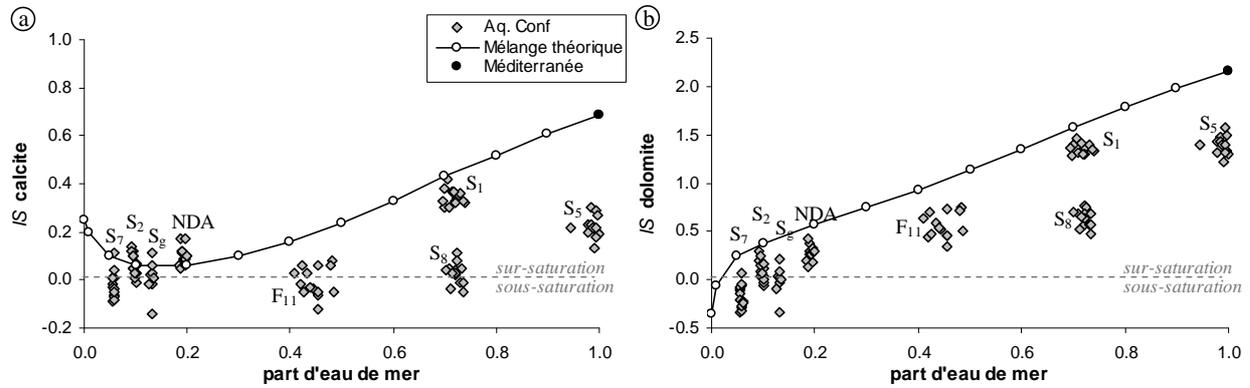


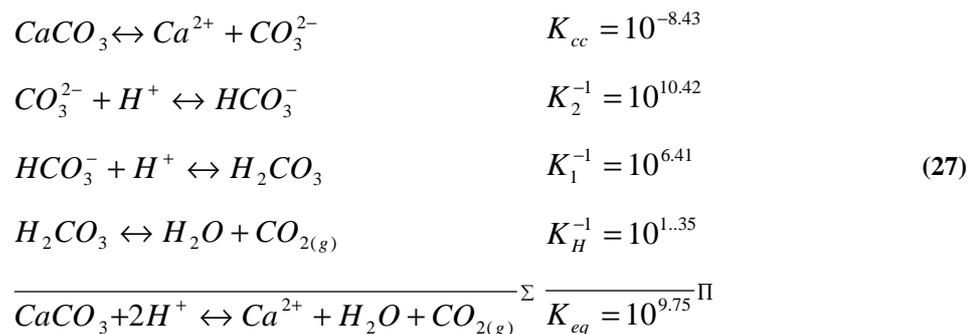
Fig. 72. Evolution de la sursaturation des eaux vis-à-vis de la calcite (a) et de la dolomite (b) lors d'un mélange avec des eaux de Méditerranée. Les indices de saturation des échantillons et du modèle de mélange ont été calculés avec PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999).

Pour la dolomite, les indices de saturation des échantillons sont toujours légèrement inférieurs à ceux du mélange théorique. Pour la calcite, la différence de comportement géochimique des eaux, mise en évidence précédemment en fonction du degré de salinité, est bien visible :

(i) A l'exception de S₇, les échantillons de faible salinité (S₂, S_g et NDA) s'alignent sur la courbe de saturation théorique. L'indice de saturation de la calcite est donc principalement contrôlé par le mélange eau douce/eau de mer dans la partie la moins salée de l'aquifère (proportion d'eau de mer <20%).

(ii) F₁₁, S₈, S₁ et S₅ présentent des indices de saturation inférieurs à celui attendu pour un mélange idéal. De plus, pour une même proportion d'eau de mer, S₁ et S₈ présentent des indices de saturation très différents. Ce résultat suggère que le mélange eau douce/eau de mer n'est pas responsable de l'état de saturation des échantillons les plus salés (proportion d'eau de mer >20%) et que la P_{CO_2} (qui limite la saturation) est peut-être le facteur prépondérant.

La teneur en Ca^{2+} des échantillons est reliée à la P_{CO_2} par la réaction de dissolution de la calcite (Eq. 27), obtenue à l'aide des réactions des différentes espèces du carbone minéral en solution :



Les constantes d'équilibre étant thermodépendantes, le calcul de K_{eq} a été effectué à la température moyenne de l'aquifère (15.8°C) à l'aide du logiciel DIAGRAMME (Simler, 2007) et des constantes d'équilibre de la base de données WATEQ4F (Ball et Nordstrom, 1991). La constante d'équilibre de cette réaction nous permet d'explicitier la relation directe de l'activité en Ca^{2+} et du pH en fonction de la P_{CO_2} :

$$K_{eq} = \frac{a_{Ca^{2+}} \cdot P_{CO_2}}{a_{H^+}^2} \Rightarrow \log \frac{a_{Ca^{2+}}}{a_{H^+}^2} = -\log P_{CO_2} + \log K_{eq} \quad (28)$$

$$\log a_{Ca^{2+}} + 2pH = -\log P_{CO_2} + \log K_{eq} \quad (29)$$

L'activité du Ca^{2+} ($a_{Ca^{2+}}$) et la P_{CO_2} ont été calculées avec le logiciel PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999) en tenant compte de la force ionique des échantillons. La Fig. 73 présente le résultat des calculs obtenus pour l'aquifère captif et les pôles du mélange eau douce/eau de mer.

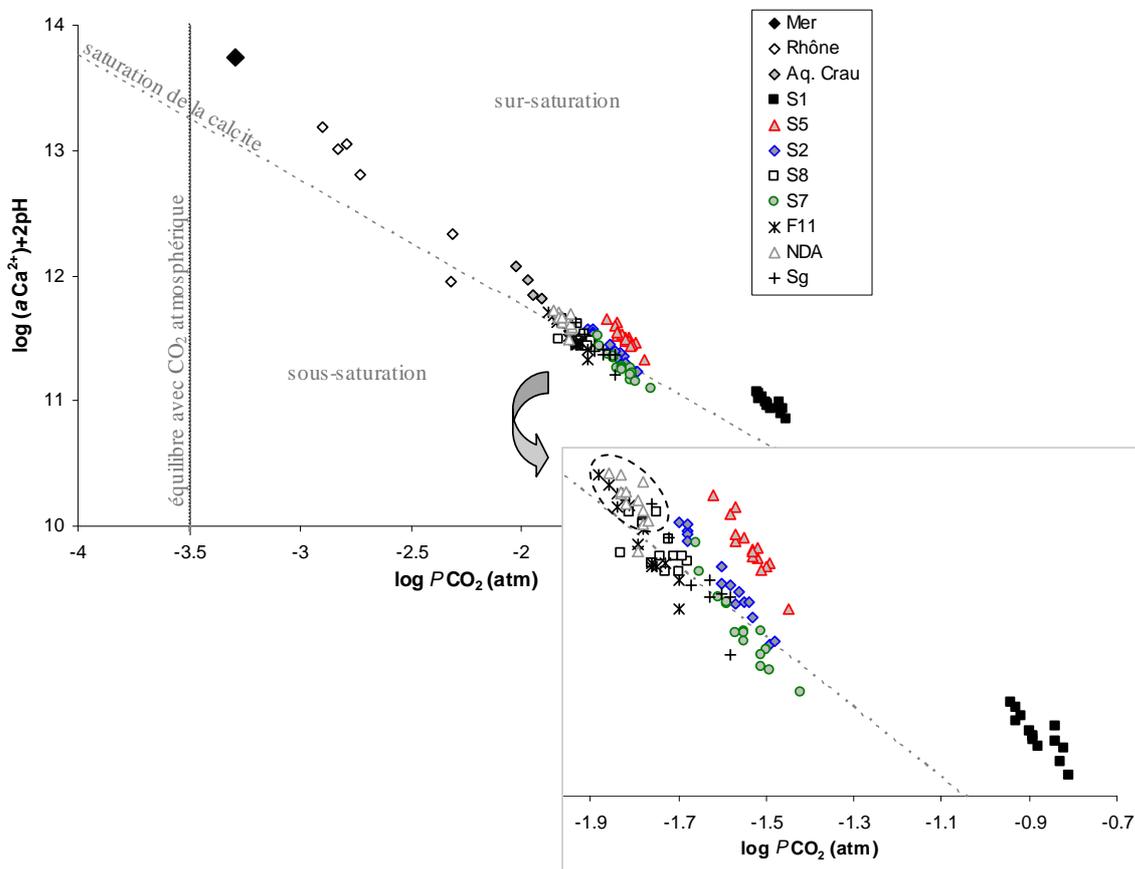


Fig. 73. Etat de saturation de la calcite en fonction de la pression partielle en CO_2 (PCO_2)

Les échantillons de l'aquifère captif présentent des P_{CO_2} élevées variant de -1.9 à -1.4 atm. Les échantillons du piézomètre S_1 se démarquent par une P_{CO_2} très élevée atteignant -0.8 atm. A l'exception des échantillons S_5 et S_1 , les activités en Ca^{2+} , le pH et la P_{CO_2} dans l'aquifère sont bien corrélés. On observe une légère sursaturation des échantillons présentant les plus faibles valeurs de P_{CO_2} (NDA, F_{11}) et une légère sous saturation pour les valeurs plus élevées de P_{CO_2} (S_7) suggérant que

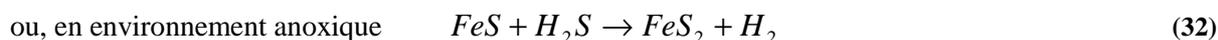
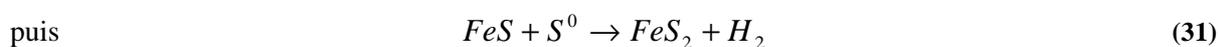
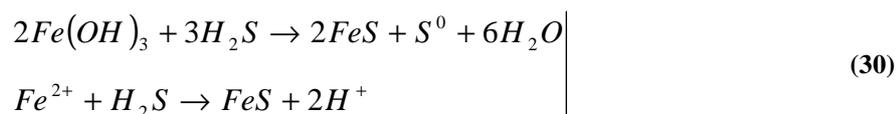
la variation de P_{CO_2} contrôle l'état de saturation de l'eau vis-à-vis de la calcite. Néanmoins, ce résultat ne s'applique pas aux échantillons S_5 et surtout S_1 . Malgré une P_{CO_2} élevée ($S_{5moy} = -1.5$ atm et $S_{1moy} = -0.9$ atm), ces échantillons présentent une sursaturation importante vis-à-vis de la calcite. L'état de saturation de l'eau vis-à-vis de la calcite n'est donc plus directement contrôlé par la P_{CO_2} . Pour ces deux piézomètres, l'étude hydrochimique précédente a mis en évidence l'existence de processus de minéralisation de la matière organique par sulfato-réduction produisant du carbone minéral dissous sous forme de HCO_3^- (cf. Eq. 23). Dans ce cas, l'augmentation de HCO_3^- associé à un pH tamponné à ~ 7 par l'accumulation de H_2S et HS^- (cf. Eq. 23) entraîne une sursaturation des carbonates et des phénomènes de précipitation (Bajjali *et al.*, 1997; Clark et Fritz, 1997).

Dans les aquifères karstiques et de nombreux aquifères carbonatés, la sous saturation entraînée par le mélange avec l'eau de mer est un des processus majeur de dissolution des carbonates et de formation des grottes (Plummer *et al.*, 1976; Back *et al.*, 1979; Appelo et Postma, 2005; Cost Environment Action 621, 2005). Cependant, dans les aquifères deltaïques comme l'aquifère captif de Camargue, la présence de matière organique en grande quantité et plus particulièrement sa minéralisation par des processus réducteurs affectent la composition du CMTD et modifient l'indice de saturation du mélange, ce qui peut conduire à des phénomènes de recristallisation de carbonate.

Les piézomètres les plus salés présentent une forte saturation vis-à-vis de la dolomite, supérieure à celle de la calcite ($IS_{dolomite} > 0.5$ pour une proportion d'eau de mer $> 40\%$) suggérant la précipitation préférentielle de dolomite ($MgCO_3$). Ces processus de précipitation pourraient être favorisés par l'activité bactérienne (Warren, 2000), ainsi que les processus de sulfato-réduction et les faibles teneurs en sulfates associées (Baker et Kastner, 1981; Shatkay et Magaritz, 1987; Moore, 1999).

I.3.2.2 Devenir du H_2S produit par sulfato-réduction

Lors de la réduction des sulfates par les bactéries, 1 mole de H_2S est produite pour 2 moles de HCO_3^- (Eq. 23). Les teneurs en H_2S peuvent donc être un indicateur de l'importance de la sulfato-réduction se produisant dans l'aquifère. Cependant, en présence d'oxydes de fer, H_2S peut précipiter sous forme de monosulfure de fer (FeS) puis sous forme de pyrite (FeS_2) (Jakobsen et Postma, 1999; Appelo et Postma, 2005), selon les équations :



La précipitation de FeS se traduit sur le terrain par la présence de dépôts noirs (Le Gal La Salle *et al.*, 1996; Appelo et Postma, 2005). La précipitation de pyrite ou de monosulfure de fer, associée à des phénomènes de sulfato-réduction est une des conséquences reconnues lors d'une intrusion marine (Magaritz et Luzier, 1985; Andersen *et al.*, 2005). Par conséquent, la quantité d'H₂S mesurée peut être fortement inférieure à la quantité réellement produite lors de la sulfato-réduction (Andersen *et al.*, 2005). Dans les aquifères riches en fer, la précipitation de FeS et/ou FeS₂ peut donc conduire à sous estimer l'importance des processus de dégradation de la matière organique par sulfato-réduction. Or, en Camargue, d'importants dépôts noirs ont été observés dans les piézomètres où des processus de sulfato-réduction ont été reconnus, notamment au S₁ comme en témoigne la photo ci-dessous.



Fig. 74. Dépôts noirs laissés par l'eau du piézomètre S₁ dans la cellule de mesure

Une étude de la minéralogie de ces dépôts a confirmé la présence de pyrite associée à de la calcite et du quartz (Rigaud, 2007). Des phénomènes de précipitation de FeS₂ et éventuellement de FeS sont donc avérés au S₁ et possibles dans le reste de l'aquifère, notamment au S₅.

1.3.4. Influence possible de l'aquifère superficiel

La relation $\delta^{18}\text{O}/\text{Cl}^-$ dans l'aquifère captif a montré l'existence d'un léger appauvrissement des échantillons F₁₁, S₈ et S₅ par rapport à un mélange eau douce/eau de mer. Compte tenu des contraintes de publication, les hypothèses avancées pour expliquer cette déviation (influence de l'aquifère superficiel par drainance, eau de mer ancienne) n'ont pas pu être discutées. L'hypothèse d'une influence de la nappe superficielle est donc discutée dans ce paragraphe. L'hypothèse d'une eau ancienne fait l'objet du chapitre suivant.

Quelques piézomètres superficiels ont été re-échantillonnés ponctuellement durant ce travail. Les résultats confirment l'influence marine de la minéralisation de l'aquifère superficiel (Na⁺ versus Cl⁻; Fig. 75). Pour K⁺ et Ca²⁺, on observe une évolution très différente de celle observée dans l'aquifère captif indiquant des processus de minéralisation et d'évolution géochimique différents dans ces deux

aquifères, en particulier pour K^+ . Les fortes teneurs en HCO_3^- sont dues à des phénomènes réducteurs (sulfato-réduction, réduction de fer). De plus les $\delta^{13}C$ appauvris, obtenus sur les quelques mesures réalisées, ont confirmé l'influence de la matière organique sur la minéralisation de l'aquifère superficiel. Les processus de minéralisation de l'aquifère superficiel n'ont pas été étudiés plus en détail dans ce travail.

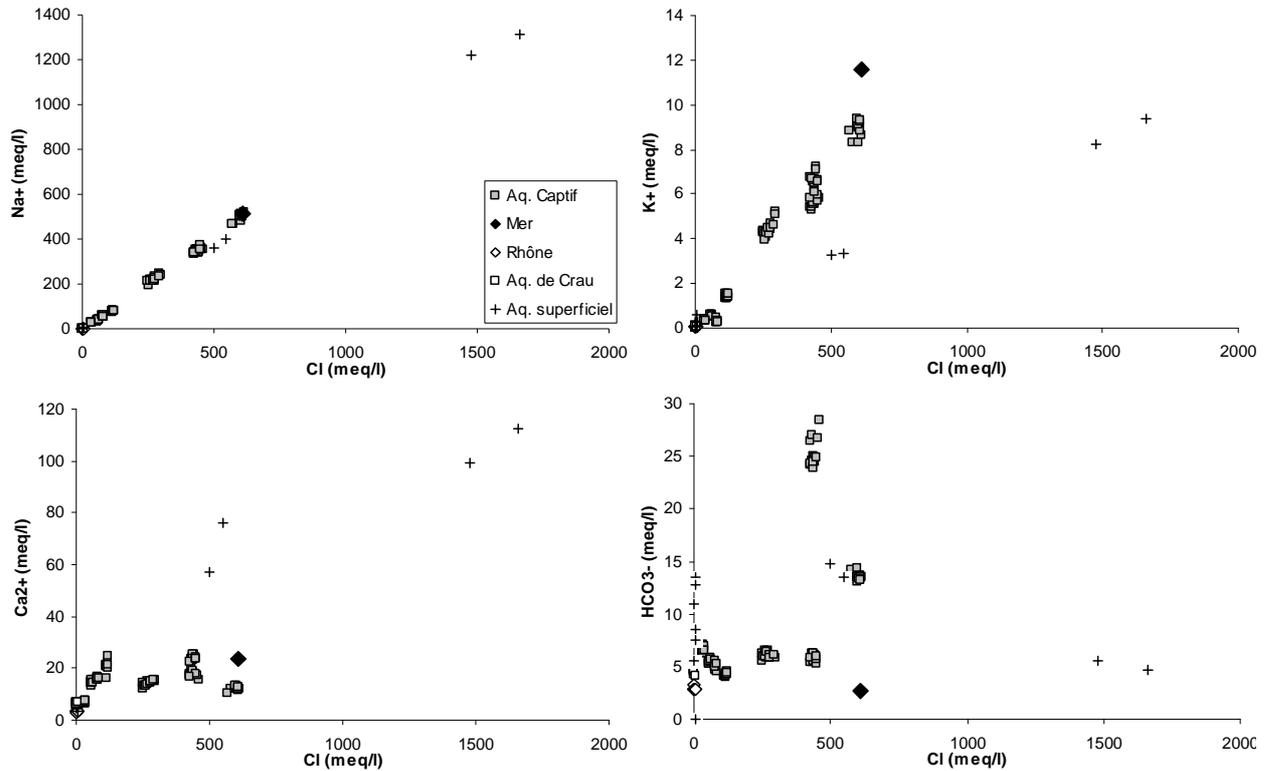


Fig. 75. Comparaison de l'évolution des ions majeurs en fonction du Cl dans l'aquifère captif et l'aquifère superficiel. Les évolutions du Mg^{2+} et du Br^- étant similaire à celle du Na^+ , elles n'ont pas été représentées.

Les teneurs en ^{18}O de l'aquifère superficiel montrent que les fortes concentrations en Cl^- des eaux ne s'expliquent pas par une évaporation d'eau de mer (Fig. 76) mais correspondent à une reconcentration par évaporation des eaux de pluies chargées d'embruns marins. Pour les eaux faiblement minéralisées, les $\delta^{18}O$ confirment l'influence du Rhône (par l'irrigation et/ou les canaux). Les salinités de la nappe superficielle et de l'aquifère captif résultent donc de processus différents : (i) un mélange eau douce/eau de mer pour l'aquifère captif et (ii) des phénomènes d'évaporation pour la nappe superficielle.

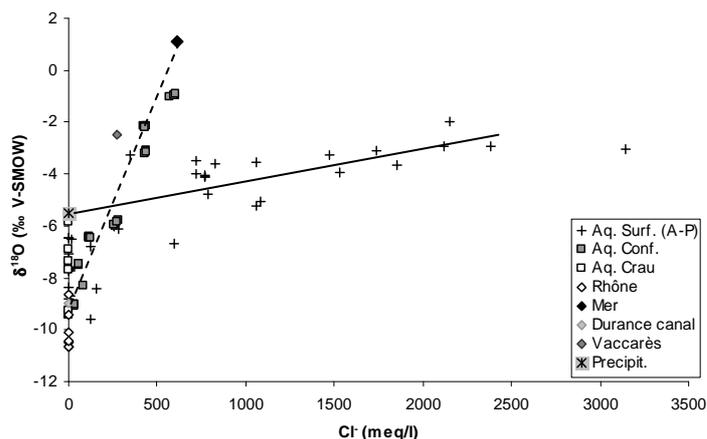


Fig. 76. Comparaison des teneurs en $\delta^{18}\text{O}$ dans l'aquifère captif, l'aquifère superficiel et les eaux de surface en fonction du Cl^- . Les données de l'aquifère superficiel proviennent de travaux antérieurs (Ambrosy, 2003; Paul, 2004) notées (A-P).

Le calcul de l'excès en deutérium ($d = \delta\text{D} - 8 \cdot \delta^{18}\text{O}$; Clark et Fritz, 1997) confirme les phénomènes d'évaporation dans l'aquifère superficiel (Fig. 77) : l'appauvrissement de l'excès en deutérium par rapport à la valeur de l'eau de pluie est proportionnel à l'augmentation en Cl^- .

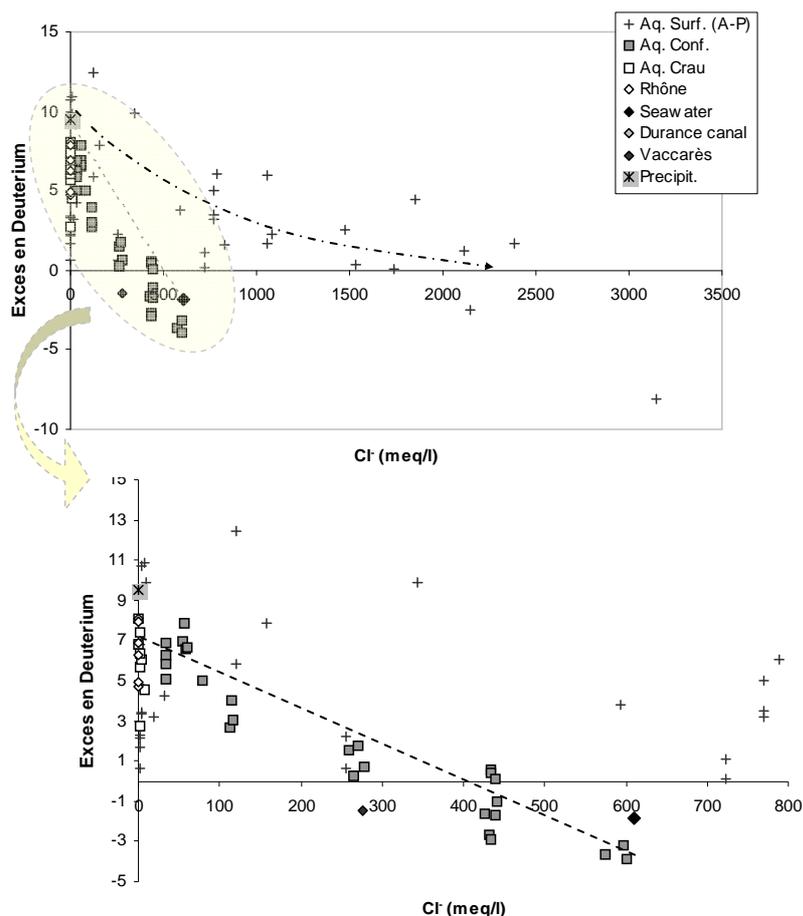


Fig. 77. Répartition de l'excès en deutérium dans les aquifères de Camargue en fonction des teneurs en chlorures. Les données du présent travail sont comparées à celles des précédents travaux (Ambrosy, 2003; Paul, 2004) notées (A-P).

L'évolution des échantillons de la nappe captive est très différente : on constate que les échantillons des 2 aquifères se répartissent de part et d'autre du mélange eau/douce eau de mer. La déviation des échantillons de l'aquifère captif par rapport à ce mélange ne semble donc pas pouvoir s'expliquer par une influence de l'aquifère superficiel.

Ces résultats concordent avec les observations des travaux récents sur la chimie de la nappe superficielle (Ambrosy, 2003; Paul, 2004) et confirment l'existence de 2 processus de minéralisation différents entre la nappe superficielle et l'aquifère captif. Enfin l'hypothèse d'une influence de la l'aquifère superficiel sur l'aquifère captif pour expliquer la déviation du rapport $^{18}\text{O}/\text{Cl}$ n'est pas vérifiée. L'appauvrissement des échantillons F₁₁, S₈ et S₅ par rapport à un mélange eau douce/eau de mer pourrait donc s'expliquer par une eau de mer ancienne.

II. APPORT DES RADIOISOTOPES : INFORMATIONS GEOCHIMIQUES ET TEMPORELLES

Introduction

Les différents traceurs naturels précédemment utilisés ont mis en évidence l'origine marine de la salinité et souligné l'importance des interactions de l'eau de l'aquifère avec la matrice. La question de la vitesse de progression de l'intrusion marine est un point important à prendre en considération pour estimer une possible aggravation de la situation. En effet, la vitesse de l'intrusion d'eau de mer joue un rôle important dans l'évaluation des conséquences d'une montée du niveau marin due aux changements climatiques globaux (Yechieli *et al.*, 2001). Il est donc important de bien distinguer une intrusion d'eau de mer active/actuelle d'une salinité marine ancienne correspondant à de l'eau de mer fossile piégée dans des parties non lessivées de l'aquifère.

Deux types d'approches sont principalement utilisés pour la datation des aquifères. Une évaluation indirecte du temps de séjour moyen de l'eau souterraine salée peut être réalisée par l'analyse hydrochimique (Edmunds et Smedley, 2000), l'utilisation de certains isotopes stables tel que l' ^{18}O et le ^2H (Siegel et Mandel, 1984; Jones *et al.*, 1999; Edmunds et Milne, 2001) ou le ^{34}S (e.g. Yamanaka et Kumagai, 2006) mais le plus souvent une datation directe est réalisée grâce à l'utilisation de la décroissance des radio-isotopes tel que le ^{14}C ou le ^3H (e.g. Le Gal La Salle *et al.*, 1996; Barbecot, 1999; Barbecot *et al.*, 2000; Yechieli *et al.*, 2001; Sivan *et al.*, 2005). Enfin, l'utilisation conjointe des isotopes stables de l'eau ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) et de la datation par le ^{14}C permet une bonne détermination des eaux infiltrées depuis le Pléistocène, avec des températures de recharge plus froides, jusqu'au début de l'Holocène ou « palaeowaters » (Darling *et al.*, 1997; Loosli *et al.*, 2001).

Dans le cas de l'aquifère profond de Camargue, une datation directe de l'eau a été envisagée pour compléter les informations apportées par l'hydrochimie et les isotopes stables.

II.1. La datation relative par le tritium

II.1.1 Principe

Le tritium (^3H) est un isotope radioactif naturel de l'hydrogène. C'est un traceur intrinsèque de la molécule d'eau qui ne subit pas d'interaction avec la matrice. En raison de son faible temps de demi-vie de $T=12,32 \pm 0,02$ ans (Lucas et Unterweger, 2000), le tritium est couramment utilisé pour identifier une recharge moderne des eaux souterraines. Les concentrations en ^3H sont exprimées en Unité Tritium (UT)³.

Le tritium est naturellement produit en faible quantité dans l'atmosphère -la teneur dans les précipitations avant 1951 était estimée à 3 UT pour la vallée du Rhône (Clark et Fritz, 1997)- mais la production la plus importante provient des activités nucléaires :

- de 1951 à 1963, les essais thermonucléaires aériens ont généré une importante quantité de tritium atmosphérique provoquant en 1963 un pic près de 1000 fois supérieur aux concentrations naturelles dans les précipitations de l'hémisphère nord (pic de 1963 ; Fig. 78) (Mook et Vries, 2000). Pour la vallée du Rhône, Griolet (1976) indique des teneurs moyennes en tritium dans les précipitations à Pierrelatte (100 km au Nord d'Arles) de l'ordre de 1450 UT en 1964 et 450 UT en 1970 (Fig. 78).

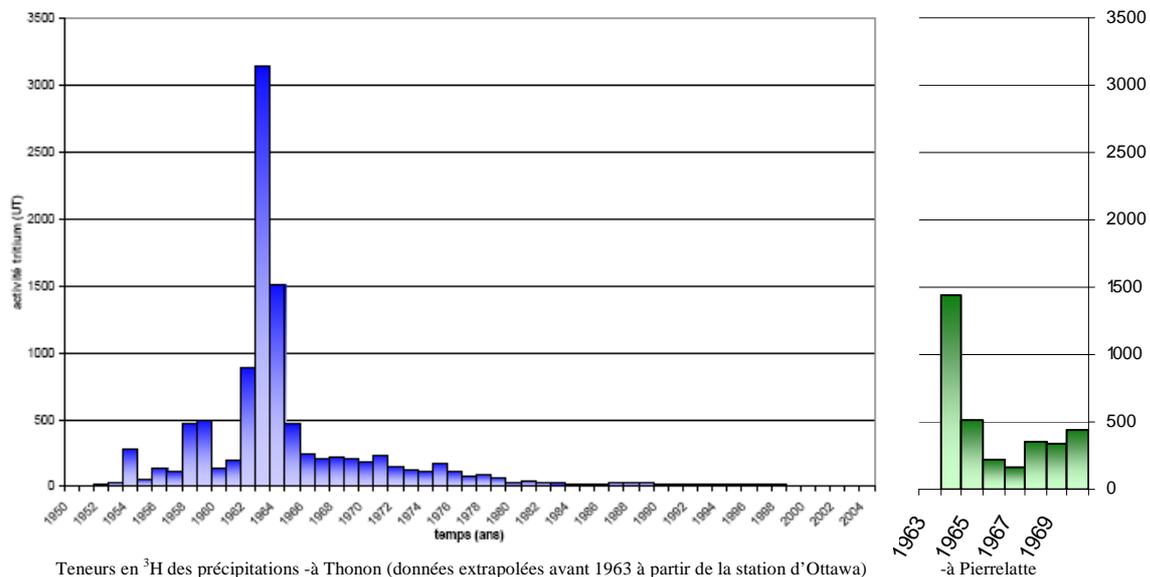


Fig. 78. Teneurs moyennes annuelles en tritium (UT) des précipitations à Thonon (d'après de la Vaissière, 2006) et à Pierrelatte entre 1964 et 1970 (d'après Griolet (1976))

Pour le Rhône, les teneurs en tritium mesurées dans les années 1970 étaient encore comprises entre 200 et 300 UT suivant les auteurs (Marinos, 1969; Griolet, 1976). Depuis les années 90, la majeure

³ Une unité tritium correspond à un rapport de $^3\text{H}/^1\text{H} = 10^{-18}$ et à une radioactivité de 0.118 Bq/L d'eau.

partie du tritium injecté artificiellement par les essais thermonucléaires a disparu de l'atmosphère et les teneurs en tritium dans les précipitations sont revenues à des valeurs proches des teneurs naturelles.

- de nos jours, des quantités moins importantes mais non négligeables de tritium sont rejetées par les centrales nucléaires⁴ et dans une moindre mesure par les usines utilisant des agents de scintillation (horlogerie par exemple). A la différence du tritium atmosphérique qui correspond à une production diffuse, le tritium issu des centrales nucléaires constitue un apport local dans les eaux de surface -ici le Rhône-, utilisable comme traceur pour la recharge des eaux souterraines. Sachant que 4 centrales nucléaires, équivalentes à 16 réacteurs, sont implantées le long de la vallée du Rhône en amont de la Camargue, une origine anthropique du tritium des eaux du Rhône doit être envisagée.

Il est important de mentionner ici que du fait de sa faible radioactivité, la présence de tritium dans l'eau ne constitue pas de menace radiologique pour la santé et ce même pour le pic de 1963. Une valeur seuil de 100 Bq (soit 847 UT) pour les eaux de consommation est néanmoins indiquée dans l'«Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine » en tant qu'indice de la présence éventuelle dans l'eau d'autres radionucléides artificiels plus dangereux.

Dans la mesure où la teneur en ³H des précipitations est presque revenue à son niveau naturel, son application en tant que traceur de l'infiltration directe n'est utilisée que dans une approche qualitative. Le tritium reste cependant un traceur adapté pour caractériser les infiltrations rapides d'eau dans les aquifères.

II.1.2 Le tritium en Camargue

Les résultats obtenus sont représentés Fig. 79 et reportés dans le Tableau 15.

| Nom | Tritium (UT) | | UT | | UT |
|-----------------|--------------|----------------|-----|----------------------------|------|
| Camargue | | Crau | | Eau de surface | |
| S ₁ | < 1.2 | Les Poulagères | 6.1 | Rhône | 43 |
| S ₂ | < 1.2 | Mas du Coucou | 5.7 | Mer aux Saintes | 1.5 |
| S ₅ | < 1.3 | Petit Gondard | 6.0 | Nappe Superficielle | |
| S ₇ | < 1.0 | | | PZ 3 | 47 |
| S ₈ | < 1.1 | | | N° 29 | 37 |
| F ₁₁ | 3.4 | | | 58 b | 35.4 |
| NDA | < 1.4 | | | TV 100 c | 3.6 |
| S _G | < 0.8 | | | TV 101 | 7 |

Tableau 15. Teneurs en tritium (en UT) des échantillons prélevés lors de la campagne de 2006

⁴ Production moyenne de tritium pour un réacteur de 900 MW : ~ 10 TBq/an ($\equiv 85.10^{12}$ UT/an) d'après la société française de radioprotection (SRFP, 2002).

Production annuelle atmosphérique : ~ 70000 TBq/an d'après le Comité Scientifique des Nations Unies sur les Effets des Radiations Atomiques (UNSCEAR, 1993).

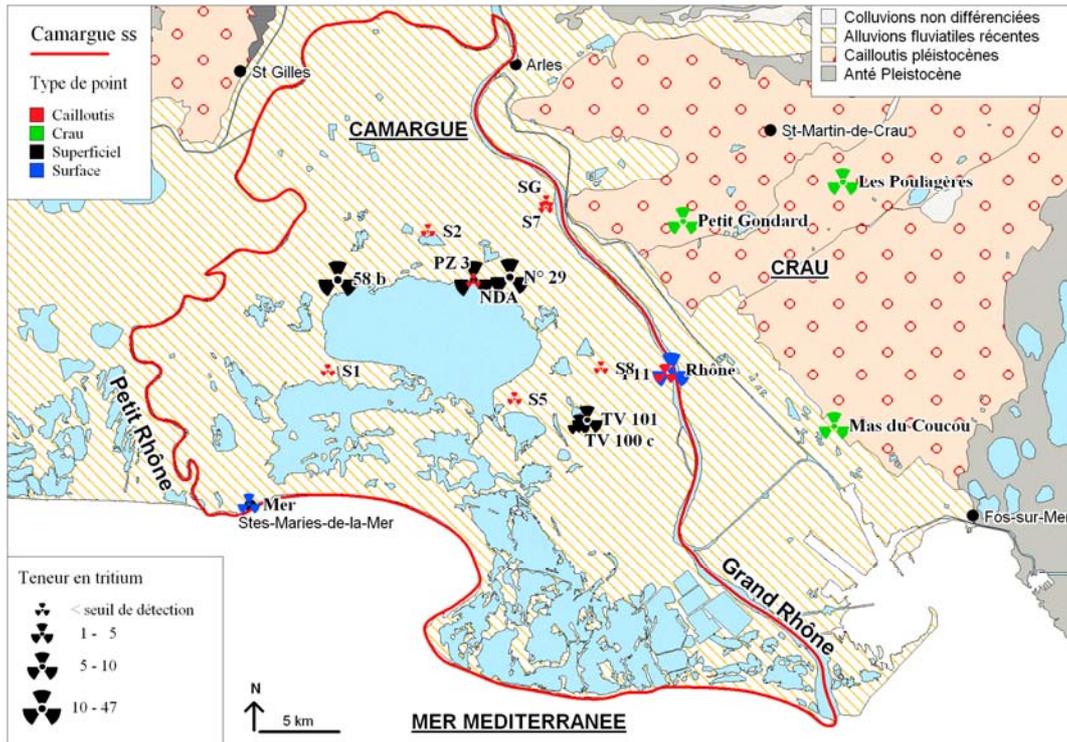


Fig. 79. Carte de répartition des teneurs en tritium (en UT) dans le delta du Rhône (campagne de novembre 2006)

➤ **Résultats des analyses tritium dans les différents réservoirs pouvant influencer l'aquifère captif des cailloutis**

Du tritium a été détecté dans tous les échantillons prélevés dans les eaux de surface et des aquifères libres (aquifère de Crau, aquifère superficiel de Camargue).

- Les eaux de surface :

Les eaux du Rhône ont une teneur importante en tritium (43 UT) témoignant de l'influence des centrales nucléaires situées le long du fleuve en amont hydraulique.

La mer présente une teneur en tritium faible (1.5 UT). Cette valeur, bien que légèrement inférieure, est du même ordre de grandeur que les valeurs mentionnées dans la littérature pour d'autre partie de la Méditerranée (~2.3 UT en Espagne (Araguas Araguas, 2003) ; 2.2 UT pour les côtes Israéliennes en 2000 (Sivan *et al.*, 2005)).

La pluie n'étant pas un signal d'entrée directe pour la nappe des cailloutis, aucune mesure n'a été faite sur cette dernière en Camargue. Par contre les mesures réalisées sur la pluie à Avignon montrent que ces teneurs sont très variables en fonction de l'origine des pluies, de 6 UT à plus de 20 UT, et traduisent une influence non négligeable des centrales nucléaires situées dans la vallée du Rhône.

- Les aquifères libres de Camargue et de Crau :

Les trois points échantillonnés dans l'aquifère de la Crau ont des teneurs en tritium homogènes, de l'ordre de 6 UT. Ces valeurs témoignent d'une eau actuelle en relation avec l'atmosphère. Ces résultats sont donc en accord avec le type d'alimentation de la Crau (1/3 par les précipitations et 2/3 par la Durance via l'irrigation ; cf. p 54).

Pour la nappe superficielle de Camargue, les teneurs en tritium se répartissent en 2 catégories. Les piézomètres PZ 3, 29 et 58b présentent des teneurs en tritium supérieures à 35 UT, indiquant une forte influence du Rhône, alors que les piézomètres TV100c et TV101 ont des teneurs en tritium inférieures ou égales à 7 UT. Ces faibles valeurs, comparées à celles précédemment décrites, révèlent une recharge par les précipitations et non par le Rhône. Cette différence s'explique par l'environnement dans lequel sont implantés les piézomètres. Les faibles teneurs en tritium sont obtenues pour les deux points situés dans des zones de sansouïres, à une distance importante de tout canal, où la pluie est la seule recharge possible. A l'opposé, les points riches en tritium sont tous situés à proximité de canaux alimentés en eau par des pompages dans le Rhône. Ainsi, les teneurs en tritium sont un bon indicateur du type de recharge de la nappe superficielle de Camargue. Pour les points situés à proximité d'un canal, la recharge préférentielle par les eaux du Rhône via les canaux d'irrigation est confirmée. Pour les autres points, la recharge est assurée par les précipitations.

Les points TV100c et TV101 présentent cependant une légère différence de teneurs en tritium (3.5 et 7 UT respectivement) alors qu'ils sont situés dans des environnements comparables. La profondeur de la crépine semble ici expliquer la différence observée. Le piézomètre TV101 est un piézomètre peu profond (1m) situé dans une petite dépression où se forme régulièrement une mare temporaire d'eau douce. La faible profondeur de la crépine ainsi que la surcharge créée occasionnellement par la mare peuvent expliquer une infiltration « rapide » (<1 demi-vie tritium) des eaux de surface vers la crépine du piézomètre, et ce, malgré la faible perméabilité du terrain. La crépine du piézomètre TV100c est, elle, positionnée à une profondeur légèrement supérieure (3m) à celle du piézomètre TV101. Or la teneur en tritium de ce point semble correspondre à la teneur au point TV101 atténuée d'une demi-vie ($7 \div 2 = 3.5$). La valeur plus faible du point TV100c pourrait donc s'expliquer par une faible vitesse d'infiltration au travers des terrains peu perméables des zones de marais. Ainsi, il faudrait plus de 12 ans aux précipitations pour traverser 3 m de terrain et atteindre la crépine du piézomètre TV100c. De ce résultat, on peut estimer une vitesse d'infiltration de 0.25 m par an soit $7.6 \cdot 10^{-9}$ m.s⁻¹. Cette valeur confirme la très faible perméabilité de ces terrains décrite dans la première partie (2.3.2 p 49).

Ces résultats montrent que les fortes teneurs en tritium sont un bon indicateur d'écoulement depuis le Rhône dans le contexte de la Camargue.

➤ Résultats des analyses tritium dans l'aquifère captif des cailloutis de Camargue

Alors que toutes les sources possibles d'alimentation de l'aquifère des cailloutis possèdent du tritium (Fig. 80), seul un forage de cette nappe présente une teneur en tritium supérieure au seuil de détection.

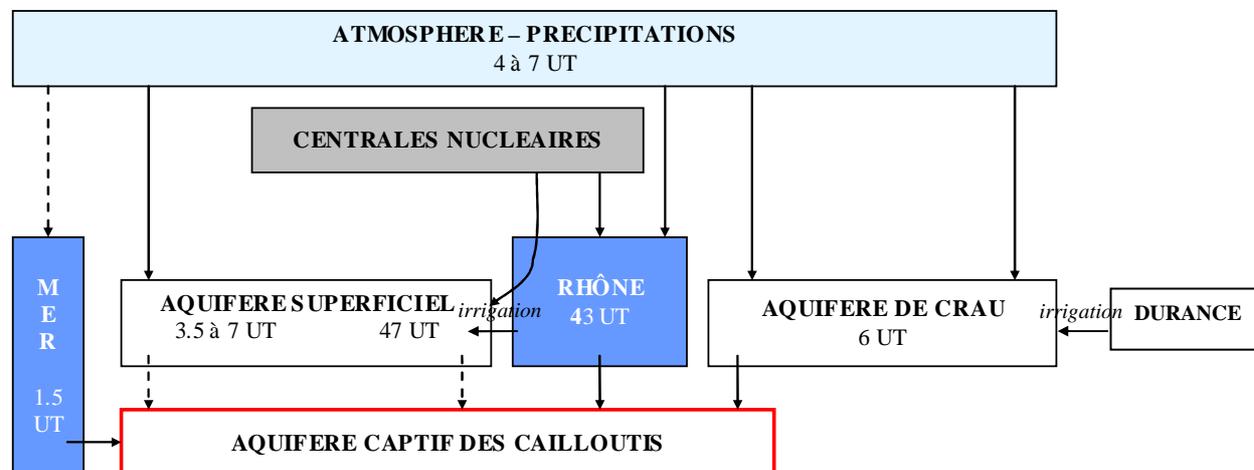


Fig. 80. Schéma synthétique des interactions possibles des différents réservoirs avec l'aquifère des cailloutis

Ce résultat est particulièrement surprenant pour les points S_7 et S_g situés à une centaine de mètres seulement du Rhône. L'absence de tritium dans la majeure partie de l'aquifère indique que :

- il n'y a pas de flux d'eau rapide en provenance de la zone de recharge et plus particulièrement du Rhône

- il n'y a pas d'infiltration rapide depuis la nappe superficielle vers la nappe captive, ce qui confirme la bonne étanchéité des forages.

Le temps de transit des eaux souterraines depuis les zones de recharge peut donc être estimé à une cinquantaine d'années au moins (recharge par des eaux en contact avec l'atmosphère avant les années 1960).

Seul le forage F_{11} , situé à proximité du Rhône, présente une valeur en tritium de l'ordre de 3.4 UT. Cette valeur peut s'expliquer soit par une recharge totale mais lente par des eaux actuelles (Crau, Rhône ou nappe superficielle) soit par un mélange d'eau actuelle d'infiltration rapide avec de l'eau de l'aquifère captif dépourvu de tritium. Suivant le réservoir impliqué, les proportions de mélange ou le temps d'infiltration sont très variables :

- mélange : 1/2 pour la Crau ; 1/12 à 1/2 pour la nappe superficielle et seulement 1/12 pour le Rhône,

- temps d'infiltration : ~12 ans pour la nappe de Crau (1/2 vie) à ~40 ans pour le Rhône ou la nappe superficielle (entre 3 et 4 demi-vie).

Les analyses de tritium ne permettent pas de trancher à ce stade.

➤ Comparaison avec les teneurs en tritium des années 60

Ces résultats sont en accord avec les mesures de tritium réalisées en 1969 (Fig. 81 et Tableau 16). A cette époque, compte tenu de l'influence des essais thermonucléaires, l'activité tritium des zones de recharges était beaucoup plus forte, atteignant 300 UT dans le Rhône. Néanmoins l'aquifère captif présentait des teneurs en tritium inférieures au seuil de détection (50 UT) à l'exception du piézomètre S₁ (Marinos, 1969; Griolet, 1976).

| Nom | Tritium (UT) 1969 | | UT 1969 | UT 1969 |
|-----------------|----------------------|--------------------|------------|-----------------------|
| Camargue | | Crau | | Eau de surface |
| S1 | 286 | Grosse du Couchant | 300 | Rhône |
| S2 | < 50 | Chanoines | 185 | > 300 |
| S3 | < 50 | Castelflaure | 325 | |
| S4 | < 50 | | | |

Tableau 16. Teneurs en tritium en 1969 ; à cette date les eaux d'activité tritium inférieure à 50 UT correspondent à des eaux « anté-nucléaire »

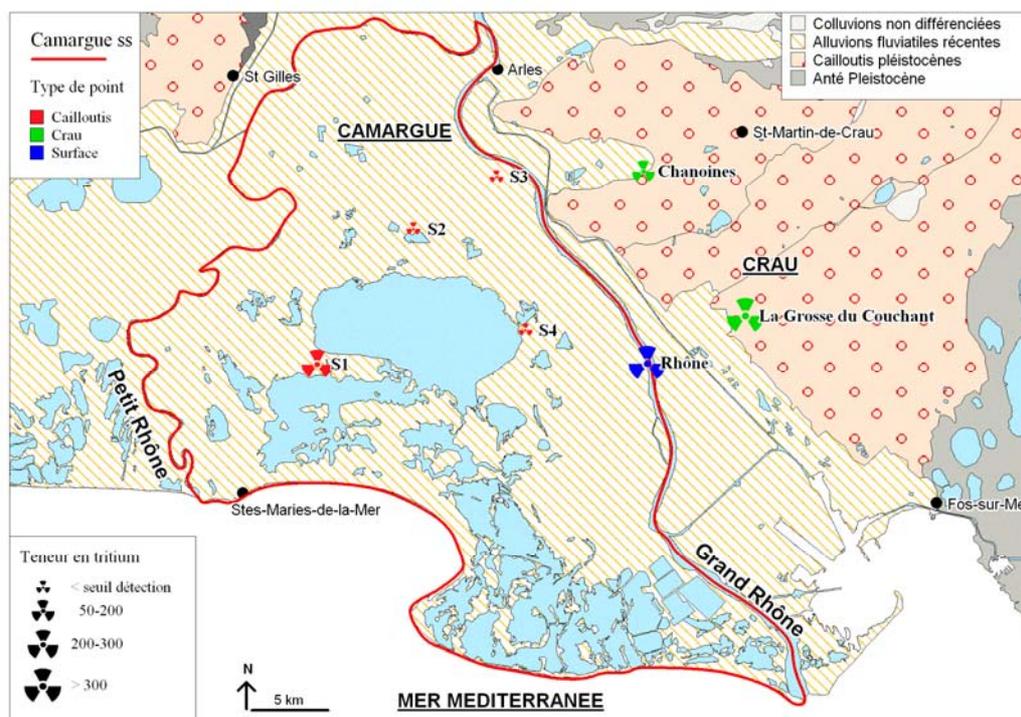


Fig. 81. Carte de répartition des teneurs en tritium (en UT) dans le delta du Rhône en 1969 (d'après Marinos, 1969; Griolet, 1976)

Au S₁, une teneur de 286 UT a été mesurée (Tableau 16). Compte tenu des très faibles gradients de l'aquifère captif en particulier dans ce secteur (cf. Partie 3) et du temps de demi vie du tritium (12.3 ans), des teneurs non négligeables en tritium devraient encore être détectées à l'heure actuelle (jusqu'à 34 UT sans dilution). Par conséquent, l'absence de tritium dans ce piézomètre suggère soit une pollution de l'échantillon de 1969 soit le remplacement total de l'eau de ce point, peu salée en 1969, par une eau salée dépourvue de tritium.

Concernant la mer, nous ne disposons pas d'information sur la teneur en tritium au droit de la Camargue à cette époque. Cependant, Sivan *et al.* (2005) indique que le pic de tritium de la mer en surface a atteint environ 38 UT dans le milieu des années 60. Compte tenu du temps de demi vie du tritium, l'intrusion d'une eau de mer au contact avec l'atmosphère à la fin des années 60, contient encore 2 à 3 UT (Sivan *et al.*, 2005). Ainsi, en Israël, la présence de faibles teneurs en tritium dans l'aquifère a permis de déterminer une intrusion d'eau de mer entre le milieu des années 60 et le milieu des années 80.

En Camargue, l'absence de tritium aux points S₁ et S₅ suggère une intrusion marine avant le pic de tritium des années 60. Ce résultat est à mettre au regard de la dynamique d'évolution de la salinité de ces 2 points depuis 1970 (cf. Fig. 52 p 100). Les brusques sauts de salinité observés en réponse à des baisses de charge de l'aquifère ne correspondent donc pas à une intrusion d'eau de mer de cette époque et conforte l'hypothèse d'une eau marine plus ancienne.

II. 1.3. Conclusion

L'analyse du tritium en Camargue montre que ce traceur constitue un bon marqueur des eaux d'infiltration du Rhône. Ainsi, le tritium permet de discriminer l'origine de la recharge des eaux de l'aquifère superficiel, entre la pluie de faible teneur en tritium et le Rhône. Les analyses en tritium confortent donc et précisent les résultats obtenus par les isotopes stables ¹⁸O, ²H : dans les zones basses des marais, à distance des canaux d'irrigation, la pluie est donc bien la seule recharge de la nappe superficielle. De plus, la forte décroissance du tritium dans les premiers mètres de sol souligne les très faibles vitesses de circulation au sein de l'aquifère superficiel.

Dans la majeure partie de l'aquifère captif, les analyses de tritium en 2007 et en 1969 démontrent l'absence de flux rapides depuis la zone de recharge. Ainsi, l'alimentation en eau douce de l'aquifère captif correspond à des eaux en contact avec l'atmosphère dans la zone de recharge avant les essais thermonucléaires des années 60. Le temps moyen de résidence des eaux souterraines est donc supérieur à 50 ans.

De plus, l'absence de tritium au S₁ et S₅ montre que la dynamique rapide et brutale de salinisation de ces points ne correspond pas à une intrusion d'eau de mer moderne. Ce résultat concorde avec les faibles vitesses de circulation dans l'aquifère qui apparaissent en contradiction avec l'hypothèse d'une intrusion marine moderne rapide (cf. Partie 3 p 104). La salinisation de l'aquifère captif pourrait donc témoigner d'une intrusion marine ancienne maintenue en aval des points S₁ et S₅ par la charge de l'aquifère jusque dans les années 60. Depuis 1970, les fortes baisses de charge au niveau de la zone de

recharge (Crau) auraient favorisé le déséquilibre du contact eau douce/eau de mer provoquant la remontée des eaux salées. Cette hypothèse expliquerait la vitesse de salinisation de ces points malgré les faibles vitesses de circulation.

Enfin, les teneurs positives de tritium au piézomètre F₁₁ indiquent l'influence d'une eau en contact avec l'atmosphère qui s'explique soit (i) par une recharge totale mais lente par de l'eau moderne (Rhône, partie libre de l'aquifère), soit (ii) par un mélange d'eau moderne avec une eau ancienne dépourvue de tritium. Ce résultat est en accord avec l'étude hydrodynamique où un apport d'eau douce dans ce secteur avait été suggéré pour expliquer l'inflexion des courbes d'isosalinité. La détermination de la présence ou non d'eau ancienne au F₁₁ par des mesures ¹⁴C est nécessaire pour conclure quant au type de recharge.

L'absence de tritium dans l'aquifère ne permet pas d'effectuer de datation de l'eau et donc d'avoir une idée précise de l'âge des eaux salées. Il semble donc intéressant d'effectuer une datation au ¹⁴C.

II.2. Le carbone-14 : Informations géochimiques et temporelles

II.2.1 Principe et méthodes

II.2.1.1. Principe de la datation des eaux par le ^{14}C

Le carbone-14 (radiocarbone) est un isotope radioactif naturel du carbone de demi-vie de 5730 ± 40 ans (Godwin, 1962). Il permet d'évaluer des temps moyens de séjour des eaux souterraines jusqu'à 30 000 ans au mieux en raison de facteurs géochimiques qui affectent la résolution et l'interprétation des âges (Fontes, 1985; Clark et Fritz, 1997). Le ^{14}C est donc bien adapté pour étudier de possibles influences de la période fini Pléistocène à l'Holocène (Clark et Fritz, 1997; Loosli *et al.*, 2001) soit en ce qui nous concerne, de la dernière transgression marine flandrienne.

L'estimation du temps moyen de séjour de l'eau se fait de manière indirecte par la datation du carbone minéral total dissous (CMTD), appelé également Carbone Inorganique Dissous (CID), contenu dans celle-ci. Le ^{14}C est caractérisé par son activité qui s'exprime en pourcentage de « carbone moderne » (pcm)⁵. Le standard « carbone moderne » a été fixé à 100% (100 pcm) par référence à l'activité d'un chêne vivant en 1950. Comme le tritium, le radiocarbone a une origine naturelle atmosphérique et une origine artificielle provenant des activités nucléaires. Par conséquent l'activité ^{14}C peut dépasser 100% dans les eaux contenant du tritium soit par mémoire des essais thermonucléaires des années 60 soit par influence d'une centrale nucléaire. L'âge radiocarbone est calculé à l'aide de l'équation de décroissance radioactive suivante :

$$a_t = a_0 \cdot e^{-\frac{\ln 2}{T}t} \Leftrightarrow t = \frac{T}{\ln 2} \ln \left(\frac{a_0}{a_t} \right)$$

avec t : temps moyen de séjour de l'eau

T : période de demi-vie du ^{14}C soit 5730 ans

a_0 : activité initiale en ^{14}C

a_t : activité résiduelle en ^{14}C *i.e.* activité mesurée

En réalité la datation ^{14}C se révèle plus complexe que ce que laisse supposer l'équation ci-dessus. En effet, cette équation suppose que :

⁵. 1pcm \equiv 13.56 désintégration par minute (dpm) par gramme de carbone.

- l'activité en ^{14}C du CMTD au moment de la recharge, a_0 , est connue et n'a pas varié au cours du temps

- la différence entre a_0 et a_t , c'est-à-dire la perte en ^{14}C , ne s'explique que par décroissance radioactive.

Or, à la différence du tritium, le ^{14}C est impliqué dans de nombreuses réactions géochimiques. En effet, le cycle du C est relativement complexe, impliquant les équilibres calco-carboniques, l'hydrolyse des silicates et la minéralisation de la matière organique. L'activité en ^{14}C a donc pu fortement varier au cours du temps ce qui peut par conséquent fausser l'estimation du temps moyen de séjour de l'eau. L'interprétation du ^{14}C nécessite donc une bonne connaissance des interactions eau/roche qui se produisent dans l'aquifère et qui affectent le système du carbone (Geyh, 2000). Les principaux processus ayant pu affecter le stock de carbone dans le contexte de la Camargue ainsi que leur impact sur le ^{14}C sont synthétisés dans le Tableau 17.

| Processus | Réaction chimique | Impact sur l'activité ^{14}C | Détection |
|--|--|---|---|
| Dissolution des Carbonates \rightarrow^d | $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xleftarrow{p} \xrightarrow{d} \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xleftarrow{p} \xrightarrow{d}$ | Dilution de a_0 par du ^{14}C inerte (pcm = 0) | - IS < 0 - $[\text{HCO}_3^-] \nearrow$ et $[\text{Ca}]$ et/ou $[\text{Mg}] \nearrow$ - $\delta^{13}\text{C}_{\text{CMD}} \nearrow$ |
| Précipitation des Carbonates \leftarrow^p | $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + 4\text{HCO}_3^-$ | Effet négligeable | - IS > 0 - $[\text{HCO}_3^-] \searrow$ et $[\text{Ca}]$ et/ou $[\text{Mg}] \searrow$ - $\delta^{13}\text{C}_{\text{CMD}} \searrow$ |
| Echange avec la matrice carbonatée | dissolution-précipitation de carbonates | Dilution de a_0 par du ^{14}C inerte (pcm = 0) | - IS = 0 - $\delta^{13}\text{C} \nearrow$ |
| Sulfato-réduction | $\text{SO}_4^{2-} + 2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$ | Dilution de a_0 : - si MO ancienne, pcm = 0 - si MO holocène, pcm \neq 0 et décroissance de l'activité de la MO à prendre en compte | - $[\text{SO}_4] \searrow$ et $[\text{HCO}_3^-] \nearrow$ - $\delta^{13}\text{C} \searrow$ |
| Méthanogénèse | $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$ ou $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ Et, si dissolution de calcite : $2\text{CH}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{HCO}_3^- + \text{Ca}^{2+}$ | Dilution de a_0 : - si MO ancienne, pcm = 0 - si MO holocène, pcm \neq 0 (+) Dilution de a_0 par dissolution de Carbonates | - $[\text{HCO}_3^-] \nearrow$ - $\delta^{13}\text{C} \nearrow$ (+) $[\text{Ca}]$ et/ou $[\text{Mg}] \nearrow$ |

Tableau 17. Synthèse des principales réactions géochimiques pouvant modifier l'activité ^{14}C et les conséquences sur l'estimation de l'âge de l'eau

Néanmoins, si la nécessité d'une correction des activités ^{14}C dans les aquifères en fonction des interactions eau/roche est reconnue, son application pose souvent problème.

II.2.1.2. Les modèles de correction

Il existe actuellement deux types d'approches pour corriger l'activité ^{14}C des interactions eau/roche (Tableau 17).

- (i) L'approche dite « traditionnelle » consiste à corriger l'activité initiale a_0 à l'aide de formulations mathématiques « simples » utilisant les concentrations des ions majeurs et/ou du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CMTD}}$. De nombreux modèles de corrections basés sur des processus de mélange ont été proposés dont le modèle de correction par le $\delta^{13}\text{C}$ d'*Ingerson et Pearson* (1964), par mélange chimique de *Tamers* (1975) et le modèle mixte de correction par la chimie et le $\delta^{13}\text{C}$ de *Fontes et Garnier* (1979). Une revue de l'ensemble des modèles existants et de leurs adaptations est proposée dans *Fontes* (1985), *Clark et Fritz* (1997), et *Mook et Vries* (2000). Les 3 modèles cités ci-dessus sont de plus expliqués avec une grande clarté dans *Kennedy* (2004). Ces modèles sont adaptés aux aquifères à matrice carbonatée où les processus géochimiques majeurs dépendent de l'équilibre des carbonates (dissolution de calcite, échange isotopique avec la matrice, échange de bases avec les argiles). Cependant, les conditions hydrogéochimiques en milieu souterrain étant extrêmement complexes, ces modèles constituent des approches raisonnables mais ne peuvent pas être considérés comme des méthodes de corrections précises (*Mook et Vries*, 2000). De plus, ces modèles ne prennent pas directement en compte les processus impliquant le carbone organique sédimentaire (sulfato-réduction, méthanogénèse) et peuvent par conséquent conduire à une surestimation importante des temps moyens de séjours (*Aravena et al.*, 1995; *Bajjali et al.*, 1997; *Clark et Fritz*, 1997; *Geyh*, 2000).

Dans de nombreux cas, l'apport de carbone mort par oxydation de la MO peut être pris en compte dans les modèles de correction en estimant la teneur en H_2S (sulfato-réduction) ou CH_4 (méthanogénèse) de l'eau souterraine (cf. équations Tableau 17), avec 1 mole de H_2S ou CH_4 produite pour 2 moles de HCO_3^- (*Bajjali et al.*, 1997; *Clark et Fritz*, 1997; *Boaretto et al.*, 1998; *Kattan*, 2002). Néanmoins, les teneurs en H_2S dans l'aquifère peuvent être fortement inférieures à la quantité réellement produite lors de la sulfato-réduction compte tenu des possibles phénomènes de précipitation de FeS et/ou FeS_2 (e.g. *Magaritz et Luzier*, 1985; *Andersen et al.*, 2005). Dans le contexte de l'aquifère captif de Camargue où de tels phénomènes sont avérés (cf. I.3.2.2 Devenir du H_2S produit par sulfato-réduction p 142), les teneurs en H_2S ne permettent donc pas d'estimer la dilution de a_0 par l'oxydation de la MO, ce qui rend impossible l'utilisation directe de cette méthode pour les points S_5 et S_1 .

- (ii) L'approche « globale » consiste à recalculer l'activité initiale a_0 par modélisation inverse en utilisant des codes géochimiques tel que NETPATH (*Plummer et al.*, 1994) ou PHREEQC (*Parkhurst et Appelo*, 1999). Ainsi, cette approche est dite globale car elle permet de prendre en compte l'ensemble des interactions hydrogéochimiques du système. Plus particulièrement, cette approche a

donné de bons résultats lorsque de la méthanogénèse et/ou de la sulfato-réduction ont été observées (Aravena *et al.*, 1995; Bajjali *et al.*, 1997; Plummer et Sprinkle, 2001; Kennedy, 2004; Post, 2004). Cependant, cette approche nécessite une bonne connaissance de la minéralogie de l'aquifère c'est-à-dire la valeur et la proportion des pôles intervenant dans les calculs (en particulier pourcentage, composition isotopique et fractionnement de la matière organique), autant d'informations qui font cruellement défaut dans le cas de l'aquifère de Camargue. Par conséquent, il était difficile de réaliser une modélisation géochimique représentative du fonctionnement de l'aquifère et il apparaissait nécessaire de préciser au préalable les hypothèses à prendre en compte dans un éventuel modèle.

Compte tenu de l'importance et de la variété des réactions géochimiques affectant le cycle du carbone dans l'aquifère captif, l'approche développée dans ce travail a donc pour but (i) de préciser les processus géochimiques affectant le CMTD à l'aide des isotopes du carbone et dans un deuxième temps (ii) d'estimer si possible l'ordre de grandeur de l'âge des eaux par une approche « traditionnelle ». Une modélisation géochimique pourrait par la suite être envisagée pour valider et/ou préciser ces résultats. Quelque soit le type d'approche considérée, il faut souligner l'importance du choix du ^{14}C initiale utilisé pour les corrections et le calcul d'âge. Il est donc nécessaire au préalable d'estimer les activités ^{14}C des différents réservoirs de carbone de Camargue et de préciser les conditions d'évolution du CMTD dans l'aquifère.

II.2.1.3. Variation de l'activité ^{14}C et du $\delta^{13}\text{C}$ dans les différents réservoirs de carbone - application au milieu deltaïque de Camargue

Le schéma ci-dessous rappelle la composition isotopique des principaux réservoirs de carbone. Les valeurs utilisées pour ce travail sont discutées ci-après.

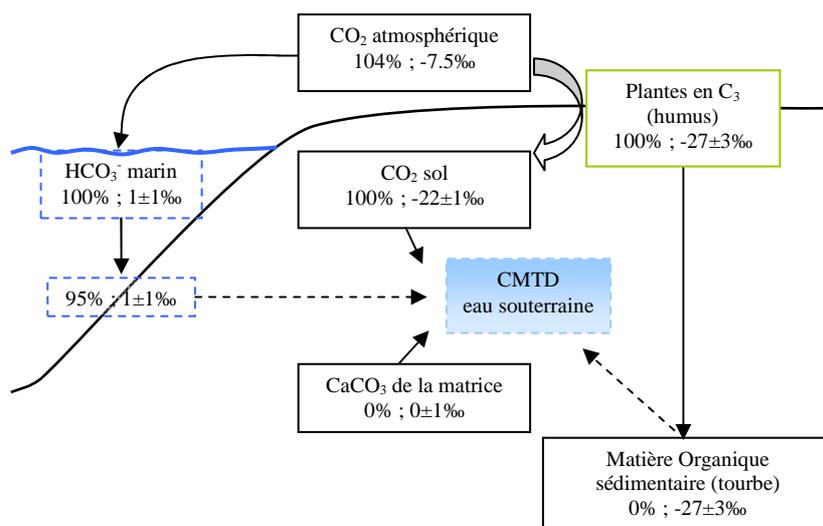


Fig. 82. Composition isotopique des principaux réservoirs de carbone. L'origine et les variations en ^{13}C et ^{14}C sont présentées en détail dans Clark et Fritz (1997) et Mook et Vries (2000)

Rappel sur les variations en ^{13}C dans les différents réservoirs de carbone

Les teneurs en ^{13}C présentent une large gamme de variations dans les différents réservoirs de carbone (Fig. 83).

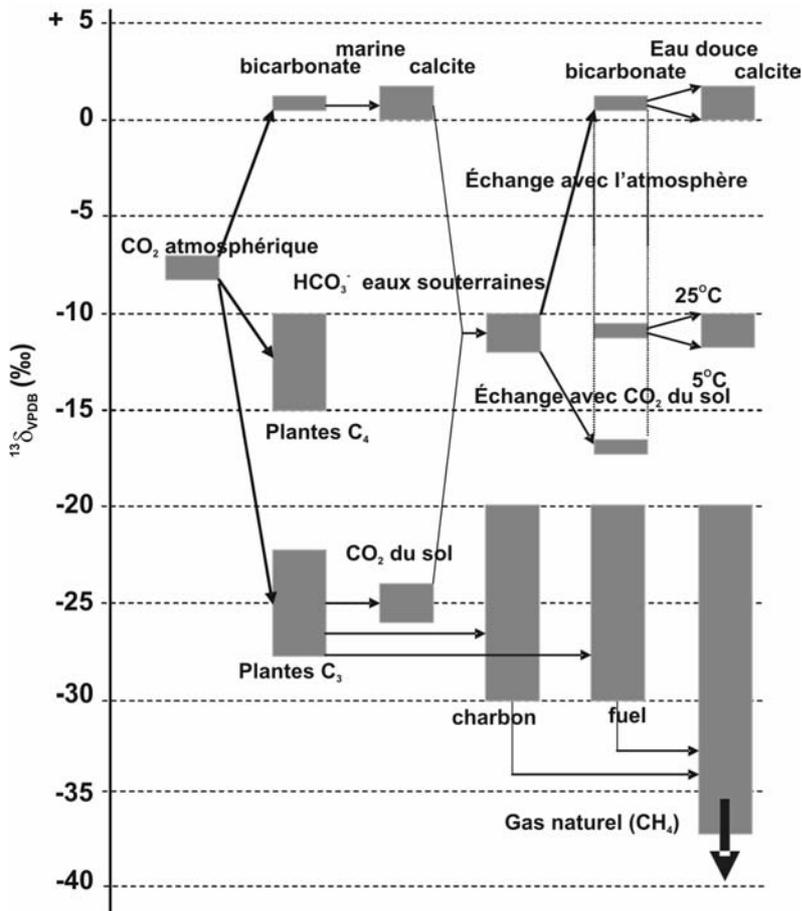


Fig. 83. Schéma des variations naturelles du $\delta^{13}\text{C}$ dans le cycle hydrologique (Mook et Vries, 2000)

Les carbonates marins ont des teneurs en ^{13}C proches de celle du standard de référence, le VPDB, également un carbonate marin ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3} = +2$ à -2‰ ; généralement pris égal à la référence soit $\delta^{13}\text{C}_{\text{CaCO}_3} \approx 0\text{‰}$).

Le $\delta^{13}\text{C}$ actuel du CO_2 atmosphérique est d'environ -8‰ alors que les plantes ont des teneurs en ^{13}C inférieures en raison de l'existence d'un fractionnement lors de la photosynthèse (Clark et Fritz, 1997; Mook et Vries, 2000). Selon le mode de photosynthèse, le $\delta^{13}\text{C}$ des plantes varie de $-12 \pm 3\text{‰}$ pour des plantes en C_4 à $-27 \pm 3\text{‰}$ pour les plantes en C_3 qui sont les plus répandues en climat tempéré (Vogel, 1993). L'accumulation dans le sol de ces végétaux à leur mort et leur dégradation par des bactéries aérobies est responsable des teneurs en CO_2 du sol. Le CO_2 produit par la respiration bactérienne a un $\delta^{13}\text{C}$ légèrement différent de celui de la végétation en raison d'un fractionnement d'environ 4‰ . Par conséquent le $\delta^{13}\text{C}$ du CO_2 du sol est généralement de $\sim -23\text{‰}$ ($= -27\text{‰} + 4\text{‰}$) dans les environnements riches en plantes en C_3 . Cependant, des mesures réalisées sur différents sites ont

montré des $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{-sol}}$ légèrement supérieurs compris entre -21‰ et -22‰ en moyenne (Rightmire, 1978; Emblanch, 1997; Batiot, 2002).

Les processus d'évolution de la matière organique en produit fossile (charbon, huiles et gaz naturel) impliquent des processus géochimiques complexes qui font varier la teneur en $\delta^{13}\text{C}$ dans une large gamme (Fig. 83) s'étendant à des valeurs très négatives, en particulier pour le méthane biogénique (Whiticar *et al.*, 1986; Clark et Fritz, 1997; Mook et Vries, 2000).

Le Carbone Minéral Dissous (CMD) des eaux souterraines provient généralement de la dissolution de carbonates ($\delta^{13}\text{C} \approx 0\text{‰}$) par le CO_2 dissous du sol ($\delta^{13}\text{C} \approx -22\text{‰}$) ; il présente donc généralement des $\delta^{13}\text{C}$ intermédiaires entre ces 2 pôles $\sim -12\text{‰}$.

Activité du carbone atmosphérique

Pendant l'Holocène, les teneurs naturelles en ^{14}C de l'atmosphère ont légèrement varié (de quelques pourcents à plus de 10% il y a ~ 7000 ans BP (Stuiver *et al.*, 1991; Clark et Fritz, 1997)) mais ces variations peuvent généralement être négligées et l'activité ^{14}C atmosphérique peut être estimée à une valeur constante de 100 pcm (Mook et Vries, 2000). Cette teneur a depuis fortement été influencée par l'homme. La combustion de combustible fossile dépourvue de ^{14}C depuis la révolution industrielle a tout d'abord entraîné une baisse de l'activité ^{14}C . Puis, depuis les années 50, les essais thermonucléaires dans l'atmosphère ont contribué à augmenter temporairement la teneur en ^{14}C atmosphérique de près d'un facteur 2 par rapport à la normale (Clark et Fritz, 1997; Mook et Vries, 2000). Ces teneurs seraient retombées à des valeurs légèrement supérieures à 100 pcm, proches des conditions naturelles (Clark et Fritz, 1997).

⇒ Les valeurs de tritium dans l'aquifère captif ayant révélé une origine anté-nucléaire des eaux, la valeur a_0 de l'atmosphère lors de la recharge est estimée à 100 ± 2 pcm.

Activité et $\delta^{13}\text{C}$ des carbonates

Dans l'aquifère, les cailloutis sont en majorité calcaires. L'activité des carbonates qui les composent peut être prise à 0 pcm (et $\delta^{13}\text{C} = 0 \text{‰}$) en accord avec une origine fossile dépourvue de ^{14}C . Néanmoins, les cailloutis sont en partie recouverts de calcite recristallisée dont la composition isotopique dépend de la composition du CMD de l'eau avant précipitation et des facteurs de fractionnement. N'ayant aucune information sur la période et le contexte dans lequel la calcite a pu précipiter, nous ne pouvons faire aucune hypothèse sur sa composition isotopique. On ne prendra donc pas en compte la présence de calcite secondaire.

⇒ Le pôle carbonaté sera donc pris à 0 pcm et 0‰.

Activité de l'eau de mer

A la différence des isotopes stables du carbone pour lesquels un équilibre isotopique existe avec l'atmosphère, des remontées d'eaux profondes « anciennes » abaissent l'activité ^{14}C de la mer à une valeur inférieure à celle de l'atmosphère (100 pcm). Pour la Méditerranée, Broecker et Gerard (1969) indiquent un renouvellement de 110 ± 80 ans pour la zone des Baléares (soit $\sim 98.7 \pm 1$ pcm) mais plus lent pour la zone Thyréénienne (250 ± 70 ans). Plus récemment, Siani *et al.* (2001) ont estimé un renouvellement actuel de la Méditerranée de ~ 390 ans (~ 95.4 pcm) relativement constant pendant les derniers 18 000 ans avec néanmoins des valeurs proches du double au début de la dernière déglaciation (13 000 à 15 000 BP) et de l'ordre de 530 ans (~ 94 pcm) autour de 8000-9000 ans BP.

⇒ Depuis l'intrusion marine holocène, on peut donc estimer que les eaux marines ont une activité d'au minimum 95 pcm dans la partie Est de la Méditerranée (zone des Baléares).

Activité et $\delta^{13}\text{C}$ de la Matière Organique (MO)

L'étude hydrochimique a montré l'importance du pôle de la matière organique sur la chimie des eaux dans un contexte deltaïque. Or si l'activité ^{14}C peut être estimée à 0 pcm pour la MO fossile, il n'en est pas de même dans les environnements quaternaires où l'activité ^{14}C est non nulle et variable en fonction de l'âge du dépôt.

En Camargue, la MO se présente sous forme de tourbe ou de limons organiques déposés lors de ralentissements de la transgression (cf. Partie 1, Edification holocène du delta du Rhône p 38). Des datations de plusieurs de ces niveaux ont été réalisées dans le cadre des travaux de reconstitution de la remontée du niveau marin à l'Holocène dans le delta du Rhône (Pons *et al.*, 1979; Arnaud-Fassetta, 1998; Vella *et al.*, 2005). Les âges de niveaux organiques les plus proches des cailloutis sont reportés dans le Tableau 18. Les activités ^{14}C correspondant à ces âges ont été recalculées avec le temps de demi-vie de 5568 ans utilisé pour le calcul des âges ^{14}C conventionnels.

| Lieu | Profondeur (en m) | Age ^{14}C conventionnel (en BP) | Age recalculé (en pcm) | Matériel | Source |
|--------------------------------|-------------------|---|------------------------|----------|---|
| Les Frignants – S ₁ | 36 | 10230 ± 130 | 28.0 ± 0.5 | tourbe | (Pons <i>et al.</i> , 1979) |
| Cacharel - SF | 39.1 | 9580 ± 50 | 30.3 ± 0.2 | tourbe | (Vella <i>et al.</i> , 2005) |
| Fangassier - FG | 41.65 | 9760 ± 50 | 29.7 ± 0.2 | tourbe | (Vella <i>et al.</i> , 2005) |
| Augery - S ₇ | ~10 | 6450 ± 100 | 45 ± 0.5 | | (Arnaud-Fassetta, 1998) recalculé à partir des âges BC |

Tableau 18. Datation radiocarbone des dépôts organiques (tourbe) au contact ou proche des cailloutis. NB : L'âge ^{14}C conventionnel au S₇ a été estimé à partir de l'intervalle des âges réels

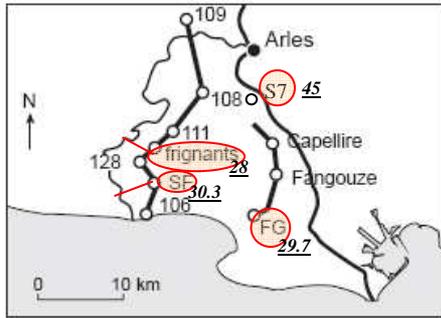


Fig. 84. Localisation des points de datation (d'après Vella *et al.* (2005) ; modifié)

⇒ En Camargue, l'activité de la matière organique varie de ~28 pcm au Sud-Ouest à plus de 40 pcm au Nord (Fig. 84), en accord avec l'évolution de la remontée marine. Il n'est donc pas possible de prendre une activité globale moyenne de MO pour l'ensemble du delta. Les éléments dont nous disposons nous permettent d'avoir une estimation de l'activité ^{14}C de la MO pour seulement 3 points de l'étude (S₁, S₅, S₇; Tableau 19). Aucune datation n'était disponible pour le S₅. L'activité ^{14}C de la MO a donc été estimée en prenant une activité supérieure à celle du piézomètre FG. Ces valeurs ne s'accompagnent malheureusement pas de mesure de ^{13}C et aucune mesure n'était disponible pour ces profondeurs. Néanmoins, des mesures effectuées dans le delta du Rhône à faibles profondeurs révèlent des $\delta^{13}\text{C}$ compris entre -25‰ et -29‰ (Vella *et al.*, 2005).

| Lieu | activité (pcm) | Profondeur du toit des cailloutis |
|----------------|----------------|-----------------------------------|
| S ₁ | 28±1 | 41.7 |
| S ₅ | 32±2 | 36.3 |
| S ₇ | 45±1 | 10.4 |

Tableau 19. Activité ^{14}C de la MO retenues pour 3 piézomètres de l'étude (S₁, S₅, S₇)

II.2.1.4. Notion de degré d'ouverture du système et influence sur les isotopes du Carbone

La signature isotopique du CMTD des eaux souterraines (^{14}a , $\delta^{13}\text{C}$) dépend de la répartition des espèces carbonatées (H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-}) suivant la relation :

$$a, \delta^{1X} C_{\text{CMTD}} = \frac{\text{H}_2\text{CO}_3}{\text{CMTD}} \times a, \delta^{1X} C_{\text{H}_2\text{CO}_3} + \frac{\text{HCO}_3^-}{\text{CMTD}} \times a, \delta^{1X} C_{\text{HCO}_3^-} + \frac{\text{CO}_3^{2-}}{\text{CMTD}} \times a, \delta^{1X} C_{\text{CO}_3^{2-}} \quad (33)$$

où les différentes espèces du CMTD sont reliées entre elles par des équilibres chimiques thermodépendants.

Les eaux de l'aquifère de Camargue, comme la majeure partie des eaux souterraines, ayant un pH < 8.3, la teneur en CO_3^{2-} et donc le dernier terme de l'équation peuvent être négligés.

Le passage d'une espèce à l'autre du CMTD entraîne un fractionnement (ϵ_{x-y}) entre les différents isotopes du carbone (Clark et Fritz, 1997; Mook et Vries, 2000). Les variations isotopiques en $^{13}\text{C}_{\text{CMTD}}$ entraînées par le fractionnement entre le $\text{CO}_2(\text{g})$, le CMTD et la calcite, exprimées en fonction de la température et calculées aux températures possibles de l'aquifère captif, sont présentées dans le Tableau 20. Le CO_3^{2-} étant considéré comme négligeable, son facteur de fractionnement n'est pas indiqué.

| Facteur de fractionnement | Equation | Référence | $t_{\text{min}} \text{ Aq.}$ 15.2°C | $t_{\text{moy}} \text{ Aq.}$ 15.8°C | $t_{\text{max}} \text{ Aq.}$ 16.4°C |
|--|--|--|--|--|--|
| $\epsilon_{\text{H}_2\text{CO}_3-\text{CO}_2(\text{g})}$ | $\epsilon_{\text{H}_2\text{CO}_3-\text{CO}_2(\text{g})} = -373/T + 0.19\text{‰}$ | (Vogel <i>et al.</i> , 1970) | -1.10 | -1.10 | -1.10 |
| $\epsilon_{\text{HCO}_3^--\text{CO}_2(\text{g})}$ | $\epsilon_{\text{HCO}_3^--\text{CO}_2(\text{g})} = 9483/T - 23.89\text{‰}$ | (Mook <i>et al.</i> , 1974) | 9.00 | 8.93 | 8.86 |
| $\epsilon_{\text{CaCO}_3-\text{HCO}_3^-}$ | $\epsilon_{\text{CaCO}_3-\text{HCO}_3^-} = -4232/T + 15.10\text{‰}$ | (Rubinson and Clayton, 1969 et Emrich <i>et al.</i> , 1970 dans Mook et Vries, 2000) | 0.42 | 0.45 | 0.48 |

Tableau 20. Facteurs de fractionnement du $\delta^{13}\text{C}$ entre le $\text{CO}_2(\text{g})$, le CMTD et la calcite en fonction de la température T (en degré Kelvin)

Les variations de température dans l'aquifère ayant un faible impact sur les facteurs de fractionnement, l'influence de la température sera négligée par la suite.

Pour des raisons thermodynamiques, la variation isotopique en ^{14}C par fractionnement est d'environ 2 fois celle du ^{13}C (en ‰) soit 0.2 en pcm (‰)(Saliege et Fontes, 1984; Fontes, 1985; Mook et Vries, 2000). Néanmoins, ce fractionnement est généralement négligé, car négligeable devant les autres sources d'incertitudes.

L'évolution du système calco-carbonique et donc des isotopes du carbone ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CMTD}}$ et ^{14}a) dans les eaux souterraines est étroitement liée à la disponibilité en CO_2 qui correspond au degré d'ouverture du système. Ainsi, on distingue deux types d'évolution selon que le système est ouvert ou fermé vis-à-vis du CO_2 .

Evolution en système ouvert sur une source de CO_2 (sol, production bactérienne, CO_2 profond,...)

Un système est considéré **ouvert** vis-à-vis d'une phase gazeuse, lorsque des échanges de matière et d'énergie sont possibles avec l'extérieur (Sigg *et al.*, 1994). Dans ce cas, la phase gazeuse est considérée comme un réservoir infini vis-à-vis de la phase liquide.

Pour les aquifères, la quantité de CO_2 est donc considérée comme infinie ($P_{\text{CO}_2} = \text{cste}$) : la source de CO_2 réapprovisionne en permanence le stock de CO_2 consommé par dissolution de calcite.

⇒ la concentration totale du CMTD peut varier et la signature isotopique du carbone minéral dissous ne dépend que de celle du CO_2 .

Or les différentes espèces du CMTD sont reliées à la source de $\text{CO}_2(\text{g})$ par les facteurs de fractionnement suivant :

$$\begin{aligned} a, \delta^{1X} C_{\text{H}_2\text{CO}_3} &= \varepsilon_{\text{H}_2\text{CO}_3-\text{CO}_2(\text{g})} + a, \delta^{1X} C_{\text{CO}_2(\text{g})} \\ a, \delta^{1X} C_{\text{HCO}_3^-} &= \varepsilon_{\text{HCO}_3^--\text{CO}_2(\text{g})} + a, \delta^{1X} C_{\text{CO}_2(\text{g})} \\ a, \delta^{1X} C_{\text{CO}_3^{2-}} &= \varepsilon_{\text{CO}_3^{2-}-\text{CO}_2(\text{g})} + a, \delta^{1X} C_{\text{CO}_2(\text{g})} \end{aligned} \quad (34)$$

En intégrant ces relations dans l'équation (33), et après simplification, il vient donc:

$$a, \delta^{1X} C_{\text{CMTD}} = a, \delta^{1X} C_{\text{CO}_2(\text{g})} + \frac{\text{H}_2\text{CO}_3}{\text{CMTD}} \times \varepsilon_{\text{H}_2\text{CO}_3-\text{CO}_2(\text{g})} + \frac{\text{HCO}_3^-}{\text{CMTD}} \times \varepsilon_{\text{HCO}_3^--\text{CO}_2(\text{g})} \quad (35)$$

Evolution en système fermé vis-à-vis de la source de CO_2

Un système est considéré comme **fermé** lorsqu'il n'y a plus d'échange de matière entre les phases liquide et gazeuse (Sigg *et al.*, 1994). Dans ce cas, la quantité de CO_2 est considérée comme finie. Un échange de matière peut avoir lieu avec la phase solide mais la concentration totale des carbonates reste constante.

⇒ la concentration totale du CMTD ne varie pas ; seule sa signature isotopique évolue.

Pour les aquifères, on considère généralement une évolution en deux étapes : (i) acquisition par l'eau d'une quantité finie de CO_2 lors de la recharge puis (ii) consommation de ce stock sans renouvellement de CO_2 . La signature isotopique du carbone minéral dissous dépend alors à la fois du CO_2 acquis lors de la fermeture du système mais aussi de la matrice carbonatée. Ainsi, le carbone inorganique dissous (CMTD) issu de la matrice carbonatée entraîne une baisse de l'activité en ^{14}C par apport d'un carbone « mort » ($^{14}\text{a}_{\text{carb}} = 0$ pcm) et une augmentation de la teneur en ^{13}C ($\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} = 0\text{‰}$). Lors de la dissolution de la calcite, la répartition stoechiométrique entre les HCO_3^- provenant de la mise en solution du $\text{CO}_2(\text{g})$ et ceux issus de CaCO_3 se traduit alors dans la relation (33) par :

$$a, \delta^{1X} C_{\text{CMTD}} = \frac{\text{H}_2\text{CO}_3}{\text{CMTD}} \times a, \delta^{1X} C_{\text{H}_2\text{CO}_3} + \frac{\text{HCO}_3^-}{\text{CMTD}} \times \frac{a, \delta^{1X} C_{\text{H}_2\text{CO}_3} + a, \delta^{1X} C_{\text{CaCO}_3}}{2} \quad (36)$$

En supposant que le carbone provenant de la matrice carbonatée est isotopiquement inerte ($^{14}\text{a}_{\text{carb}} = 0$ pcm ; $\delta^{13}\text{C}_{\text{carb}} = 0\text{‰}$) et en utilisant le facteur de fractionnement entre H_2CO_3 et le $\text{CO}_2(\text{g})$, il vient alors :

$$a, \delta^{1X} C_{\text{CMTD}} = \left(\delta^{1X} C_{\text{CO}_2(\text{g})} + \varepsilon_{\text{H}_2\text{CO}_3-\text{CO}_2(\text{g})} \right) \times \left(\frac{\text{H}_2\text{CO}_3}{\text{CMTD}} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\text{HCO}_3^-}{\text{CMTD}} \right) \quad (37)$$

Variation des teneurs en ^{13}C et ^{14}C lors du passage d'un système ouvert à un système fermé

En système ouvert, les échanges permanents entre la phase gazeuse du sol et le CO_2 atmosphérique maintiennent l'activité ^{14}C du CMTD à une valeur proche de celle du CO_2 atmosphérique. Lors de la fermeture du système (passage en aquifère captif dans le cas de la Camargue), le CO_2 n'est plus renouvelé et l'activité du CMTD évolue vers une valeur intermédiaire entre celle du CO_2 aqueux (H_2CO_3) issue du sol et celle de la matrice ($^{14}a_{\text{carb}} = 0$).

La contribution relative de la dissolution des carbonates et du CO_2 en fonction du modèle d'évolution du système (ouvert ou fermé) détermine donc la composition des isotopes du carbone dans les aquifères carbonatés non soumis à d'autres processus géochimiques. L'activité ^{14}C initiale varie généralement de 80 à 100 pcm pour une évolution de type système ouvert sur le CO_2 du sol, et de 50 à 80 pcm pour une évolution de type système fermé sur le CO_2 du sol avec des valeurs plus généralement proches de 60 pcm (Clark et Fritz, 1997; Geyh, 2000; Mook et Vries, 2000). La variation en $\delta^{13}\text{C}$ correspondante est de -16 à -17‰ et -12 à -13‰ respectivement (Clark et Fritz, 1997). Dans le cas d'aquifère captif, la fermeture du système se marque donc par une importante chute de l'activité ^{14}C . Cette chute est relativement rapide (quelques années) et entraîne un vieillissement apparent des eaux.

Un raisonnement similaire peut être appliqué à l'eau de mer pénétrant dans l'aquifère captif et évoluant dès lors en système fermé vis-à-vis du CO_2 atmosphérique. Ainsi, les teneurs en carbone isotopique du pôle marin de l'aquifère peuvent être sensiblement différentes de celle de l'eau de mer en surface. Yechieli *et al.* (2001) indiquent des valeurs de $\delta^{13}\text{C} \sim -10\text{‰}$ et $^{14}a < 80$ pcm. Cependant, il existe très peu de mesures et la composition isotopique du pôle marin est donc généralement très incertaine.

Ainsi, en fonction du type de système (ouvert, fermé), l'évolution du CMTD et de ses isotopes est très différente. La détermination de l'activité initiale a_0 et la détermination de l'âge radiocarbone nécessite donc de préciser les conditions d'évolution du CMTD dans l'aquifère captif de Camargue. Les systèmes ouverts ou fermés restent cependant des modèles théoriques idéaux et les eaux souterraines évoluent généralement dans des conditions intermédiaires.

II.2.2. Activité ^{14}C dans l'aquifère captif - résultats des mesures (de Montety *et al.*, *in Press*, cf. Annexe 5)

Le Rhône présente une activité en ^{14}C supérieure à l'activité du carbone moderne (pcm) définie à 100% (149 pcm ; Fig. 85) en raison de l'influence des centrales nucléaires situées le long du fleuve, en amont d'Arles. Cette valeur est du même ordre de grandeur que des mesures effectuées à proximité d'autres centrales nucléaires (Douville *et al.*, 2004).

En Crau, dans la partie libre de l'aquifère, on mesure une activité en ^{14}C de 100.5 pcm, en accord avec une origine moderne des eaux d'un aquifère libre évoluant en système ouvert vis-à-vis du CO_2 du sol (Clark et Fritz, 1997; Geyh, 2000; Mook et Vries, 2000).

| Nom | f_{sw} | ^{14}a (pcm) | $\delta^{13}\text{C}$ (‰) du précipité ^{14}C | Tritium (UT) |
|-----------------|-----------------|-----------------------|--|---------------|
| Rhône | 0 | 149.5 ± 0.7 | -10.62 | 43 |
| Petit Gondard | 0 | 100.5 ± 0.5 | -13.81 | 6 ± 0.6 |
| S ₇ | 0.06 | 45.6 ± 0.3 | -7.57 | n.d. |
| S ₂ | 0.1 | 55.9 ± 0.7 | -13.06 | n.d. |
| F ₁₁ | 0.44 | 73.2 ± 0.5 | -13.60 | 3.4 ± 0.6 |
| S ₁ | 0.72 | 29.2 ± 0.3 | -16.64 | n.d. |
| S ₅ | 0.98 | 34.4 ± 0.3 | -19.58 | n.d. |

Tableau 21. Résultats des mesures des isotopes du carbone ^{14}a et $\delta^{13}\text{C}$. Pour chacun des points, la contribution du pôle d'eau de mer et la teneur en tritium sont rappelées.

En Camargue, dans la partie captive de l'aquifère, les activités ^{14}C varient de 29 ± 0.3 pcm à 55.9 ± 0.7 pcm (Tableau 21). Ces activités sont relativement élevées et indiquent un âge peu ancien des eaux de l'aquifère compris entre l'Holocène (29 pcm = $\sim 10\,200$ ans ; début de l'Holocène) et l'actuel. L'hypothèse d'une salinisation lors de la transgression holocène est donc plausible. Le piézomètre F₁₁ présente une activité ^{14}C supérieure à celles des autres échantillons (73 pcm ; Tableau 21). Ce résultat concorde avec la présence de tritium en ce point : cette forte valeur peut indiquer soit une eau plus récente soit un mélange d'une eau ancienne avec une eau moderne (Crau, Rhône ; $^{14}\text{a} > 100$ pcm et $^3\text{H} > 0$).

L'augmentation de salinité dans l'aquifère est représentative de l'éloignement à la zone de recharge (Crau, Rhône). De plus le pôle d'eau de mer a été identifié comme pouvant être le pôle ancien du mélange d'après le rapport $\delta^{18}\text{O}/\text{Cl}^-$. Il devrait donc exister une relation entre la salinité et l'activité ^{14}C .

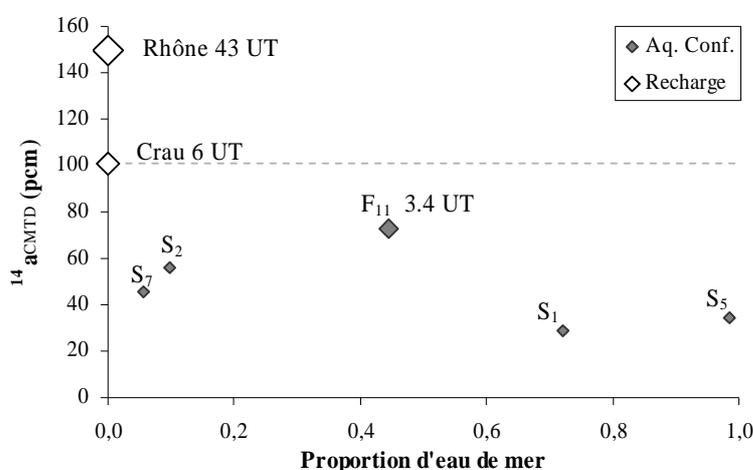


Fig. 85. Activité ^{14}C dans l'aquifère et les eaux de recharges potentielles en fonction de la salinité exprimée en proportion d'eau de mer (cf. II.1.4 Quantification of seawater intrusion)

Les plus faibles activités ^{14}C sont effectivement observées pour les 2 piézomètres les plus salés (S_1 et S_5), néanmoins il n'y a pas de corrélation claire entre l'augmentation de salinité dans l'aquifère et l'appauvrissement en ^{14}C (Fig. 85). Il n'y a donc pas une évolution linéaire simple d'un pôle d'eau douce récent à un pôle d'eau salée ancien.

II.2.3. Utilisation du ^{13}C pour préciser l'évolution du système

II.2.3.1. Relation ^{14}C - ^{13}C

Les processus géochimiques qui affectent le CMD (apport, consommation, échange de carbone) affectent les activités ^{14}C mais également la composition en isotope stable du carbone ($\delta^{13}\text{C}$). Comme le ^{13}C ne subit pas de décroissance radioactive, il est utilisé pour déterminer l'origine du CMD et quantifier la part de la baisse de l'activité ^{14}C provenant de la décroissance radioactive de celle provenant d'un mélange (Clark et Fritz, 1997).

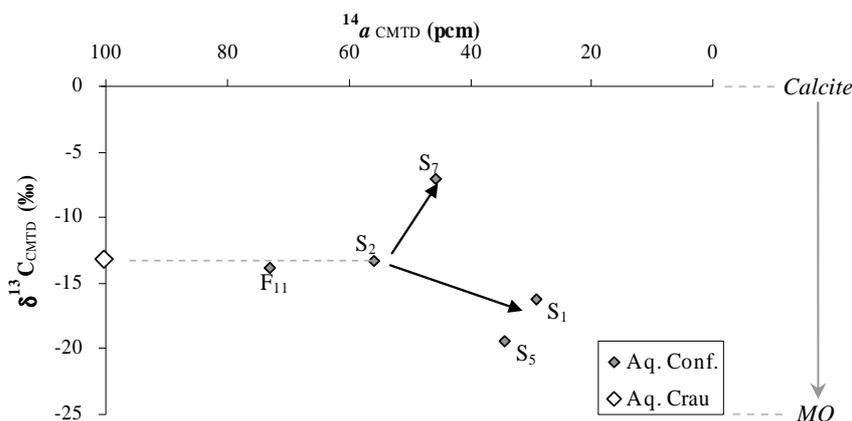


Fig. 86. Relation entre l'appauvrissement en ^{14}a et l'évolution du $\delta^{13}\text{C}$

Bien que les 2 isotopes du carbone soient affectés par les mêmes processus géochimiques, il n'existe pas de corrélation entre l'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ et l'activité ^{14}C dans l'aquifère captif (Fig. 86). Ce résultat suggère que l'appauvrissement en ^{14}C dans l'aquifère n'est pas dû à un processus unique et que des évolutions différentes doivent être envisagées en fonction du piézomètre considéré.

(i) S_2

L'échantillon présente une activité ^{14}C appauvrie (~56 pcm) mais un $\delta^{13}\text{C}$ proche de celui mesuré dans l'aquifère de Crau représentant la zone de recharge (-13.4‰). Dans ce cas, la baisse en ^{14}a reflète plus probablement une évolution en système fermé vis-à-vis du CO_2 du sol ($^{14}a = 50$ à 80 pcm ; $\delta^{13}\text{C} = -12$ à -14 ‰ ; (Clark et Fritz, 1997; Geyh, 2000)).

(ii) F₁₁

La valeur ¹⁴a, plus élevée en ce point (~73 pcm), est intermédiaire entre celle du S₂ et celle de la zone de recharge (Crau) alors que les δ¹³C de ces trois points sont similaires. Deux hypothèses peuvent expliquer cette activité élevée :

- une évolution du CMTD en système fermé vis-à-vis du CO₂ du sol (50 < ¹⁴a < 80 pcm)
- un mélange d'une eau de faible ¹⁴a avec une eau moderne (Crau, Rhône ; ¹⁴a > 100 pcm).

(iii) S₅ et S₁

Les valeurs appauvries en ¹⁴a et δ¹³C des échantillons témoignent de processus de sulfato-réduction (cf. I.2.1. Redox processes). On observe néanmoins des δ¹³C légèrement plus positifs au S₁ qu'au S₅ suggérant l'existence d'un processus supplémentaire au S₁.

(iv) S₇

La valeur appauvrie en ¹⁴a associée à un net enrichissement en δ¹³C_{CMD} pourrait s'expliquer par des échanges isotopiques (ou dissolution incongruente) entre le CMTD et la matrice carbonatée fossile enrichie en ¹³C (¹⁴a ~ 0 pcm et δ¹³C ~ 0‰) (e.g. Clark et Fritz, 1997; Kloppmann *et al.*, 1998; Gonfiantini et Zuppi, 2003). Dans ce cas, il existe une relation exponentielle entre l'enrichissement en δ¹³C_{CMD} et l'appauvrissement en ¹⁴a correspondant à l'effet combiné des échanges isotopiques avec la matrice carbonatée et la décroissance radioactive du ¹⁴C (Gonfiantini, 1988; Kloppmann *et al.*, 1998; Gonfiantini et Zuppi, 2003). La cinétique de ces échanges peut être rapide dans le cas de systèmes présentant une forte microporosité comme dans la craie du Bassin de Paris où le temps de demi-vie de ces échanges a été estimé à ~4000 ans (Gonfiantini et Zuppi, 2003). Néanmoins il s'agit plus habituellement d'un processus lent, de temps de demi-vie entre 10 000 et 40 000 ans (Gonfiantini et Zuppi, 2003). Seul le piézomètre S₇ présente un enrichissement en δ¹³C_{CMD}, il n'est donc pas possible de déterminer s'il existe une telle relation pour l'aquifère captif. Néanmoins, même dans le cas le plus défavorable (échanges rapides dans une matrice calcaire microporeuse), le fort enrichissement observé au S₇ devrait s'accompagner d'une baisse importante de l'activité ¹⁴C (¹⁴a < 25 pcm pour un δ¹³C_{CMTD} ~ -7‰ ; (Kloppmann *et al.*, 1998)) qui ne concorde pas avec l'appauvrissement relativement peu important en ¹⁴C mesuré en ce point (¹⁴a = 45.6 pcm). L'enrichissement du δ¹³C_{CMD} en ce point ne semble donc pas s'expliquer par des échanges isotopiques avec la matrice.

II.2.3.2. Validation par le δ¹³C_{CMTD} théorique des évolutions identifiées

Le ¹³C_{CMTD} a été utilisé pour valider les différents types d'évolution (ouvert ou fermé) du CMTD dans l'aquifère captif. Pour chaque piézomètre de Camargue et pour le puits de Crau (Petit Gondard), le δ¹³C_{CMTD} théorique a été calculé en considérant différentes hypothèses d'évolution du système,

discutées ci-après. Le type d'évolution du CMTD a ensuite été validé par la valeur mesurée. Les résultats sont reportés Fig. 87.

Evolution en système ouvert sur une source de CO₂ (P_{CO₂} fixe)

Cette hypothèse d'évolution suppose un renouvellement permanent du CO₂. Dans ce cas l'influence de la matrice carbonatée sur le δ¹³C_{CMTD} est négligeable (Clark et Fritz, 1997) et seuls le δ¹³C du CO₂ et les fractionnements entre les différentes espèces carbonatées sont pris en compte.

Le δ¹³C_{théorique} d'un système ouvert est donné par (d'après Eq. 35) :

$$\delta^{13}C_{théo} = \delta^{13}C_{CO_2} + \frac{H_2CO_3}{CMTD} \times -1.1 + \frac{HCO_3^-}{CMTD} \times 9 \quad (38)$$

où le terme en CO₃²⁻ a été négligé.

En fonction de l'origine du CO₂, plusieurs cas peuvent être considérés :

- ouvert sur le CO₂ du sol: ce type d'évolution caractérise l'évolution du CMTD dans la zone non saturée d'un aquifère libre. Il n'a donc été envisagé que pour l'aquifère libre de Crau. La valeur du pôle CO₂ est alors de :

$$\delta^{13}C_{CO_2(g)-sol} = -22 \langle \pm 1 \rangle$$

- ouvert sur le CO₂ organique : compte tenu de la forte influence des phénomènes de sulfato-réduction sur les piézomètres S₁ et S₅, le cas d'un système ouvert sur du CO₂ organique, produit dans l'aquifère, est envisagé. Dans ce cas, la valeur du pôle CO₂ correspond à celui de la matière organique qui est appauvrie par rapport à celle du sol :

$$\delta^{13}C_{CO_2(g)-sulfato} = -27 \langle \pm 3 \rangle$$

Evolution en système fermé sur une source de CO₂ avec apport de la matrice carbonatée

Ce cas correspond à l'apport d'une quantité finie de CO₂ qui réagit avec la matrice carbonatée. Le δ¹³C_{théorique} d'un tel système est donné par (d'après Eq. 37) :

$$\delta^{13}C_{théo} = \left(\frac{HCO_3^-}{2CMTD} + \frac{H_2CO_3}{CMTD} \right) \times (\delta^{13}CO_{2(g)} + -1.1) \quad (39)$$

où le terme issu de la calcite a été simplifié (δ¹³C_{carbonate} ~ 0‰).

En fonction de l'origine du CO₂, on distingue :

- fermé sur le CO₂ du sol : ce cas correspond à l'évolution du CMTD dans la zone saturée d'un aquifère carbonaté sans influence d'autres processus géochimiques que la dissolution de la calcite par le CO₂ acquis dans la zone non saturée, lors de la recharge. La valeur du pôle CO₂ est alors de :

$$\delta^{13}CO_{2(g)-sol} = -22 \langle \pm 1 \rangle$$

- apport limité de CO₂ organique : dans ce cas, la quantité de CO₂ produite par la réduction de la MO en profondeur peut être considérée comme finie. Ce cas rend compte d'une dissolution de carbonates induite par la sulfato-réduction. Cette hypothèse pourrait correspondre aux forages de la zone moins salée où un léger appauvrissement en sulfates a été constaté.

Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{théorique}}$ est alors donné par la relation 39 où la valeur du pôle CO₂ est de :

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_{2(g)}-MO} = -27 \langle \pm 3 \rangle$$

Résultats

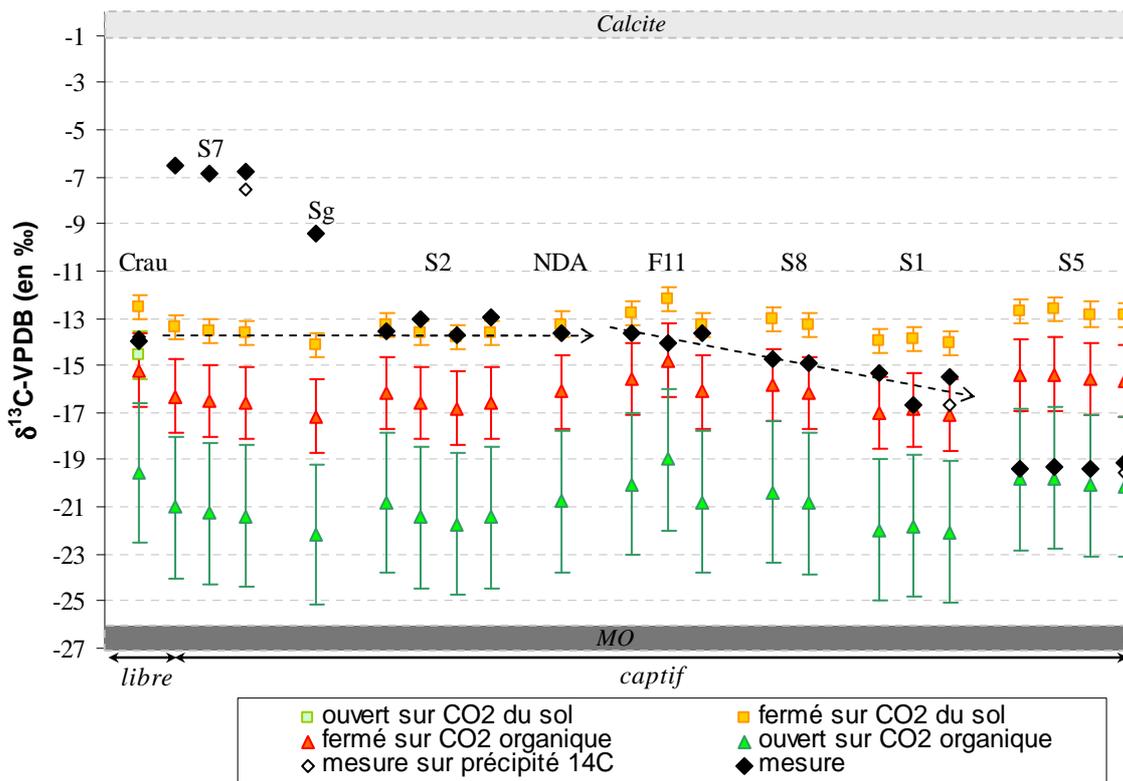


Fig. 87. Comparaison des valeurs des $\delta^{13}\text{C}_{\text{théorique}}$ calculés sous différentes hypothèses avec les valeurs mesurées. Le $\delta^{13}\text{C}$ mesuré sur le précipité de l'échantillon ¹⁴C a également été reporté.

A l'exception des points S₇ et S_g, on observe une évolution globale du système Crau-Camargue d'un milieu ouvert sur le CO₂ du sol vers un milieu ouvert sur le CO₂ de la matière organique sédimentaire (MO), dans laquelle 4 étapes peuvent être distinguées :

(i) En Crau, le système est **ouvert sur le CO₂ du sol** avec peut-être un début de tendance à la fermeture. Ce résultat est cohérent avec le caractère libre de l'aquifère dans cette zone et témoigne de l'influence de la zone non saturée

(ii) Puis le système se **ferme vis-à-vis du CO₂ du sol** lorsque l'aquifère passe en milieu captif comme en témoignent les points S₂ et NDA

(iii) Au F_{11} , S_8 et S_1 , les valeurs mesurées sont intermédiaires entre les valeurs théoriques d'un système fermé sur le CO_2 du sol (-22 ± 1) et d'un système fermé sur le CO_2 de la MO sédimentaire (-26 ± 2) témoignant du début de l'influence de la MO.

(iv) Enfin le point S_5 est marqué par un apport important de CO_2 issu de l'oxydation de la MO sédimentaire ; ce point peut donc être considéré comme un système **ouvert sur une source de CO_2 organique sédimentaire**.

Les points S_7 et S_g ne correspondent pas à ce schéma d'évolution globale et présentent des valeurs très enrichies par rapport aux valeurs théoriques, quelque soit l'hypothèse considérée.

Enfin, on constate que les points S_1 et S_7 présentent des valeurs de $\delta^{13}C$ mesurées sur le précipité du ^{14}C sensiblement plus négatives que celles mesurées sur l'échantillonnage spécifique (Fig. 87). La différence correspond vraisemblablement à un départ de CO_2 de l'échantillonnage spécifique dû à la forte P_{CO_2} de ces échantillons. Le précipité, effectué sur le terrain (cf. Partie 2, p 73), a limité les échanges entre le CO_2 atmosphérique et le CMD. La valeur mesurée sur le précipité est donc plus proche de la réalité.

II.2.3.3 Synthèse des résultats et discussion

(i) Au S_2

L'étude du $\delta^{13}C_{\text{théorique}}$ confirme l'évolution du CMD en système fermé vis-à-vis du CO_2 du sol au piézomètre S_2 . Ce piézomètre est donc représentatif de l'évolution du CMD dans l'aquifère sans interaction géochimique majeure (échanges isotopiques ou sulfato-réduction). Il peut donc être considéré comme l'état initial des autres piézomètres avant que des interactions géochimiques ne se produisent. De plus, la détermination d'une évolution en système fermé sur le CO_2 du sol indique que l'activité ^{14}C initiale à considérer avant interaction géochimique est inférieure à 100 pcm (cf. II.2.1.4. Notion de degré d'ouverture du système et influence sur les isotopes du Carbone).

⇒ *Détermination de l'activité initiale (a_0) avant interaction géochimique.*

Cette activité initiale (a_0) peut être déterminée à l'aide des modèles de correction couramment utilisés de *Tamers*, *Ingerson et Pearson* et *Fontes et Garnier* (décrit en détail dans Clark et Fritz, 1997; Mook et Vries, 2000; Kennedy, 2004) appliqué au point S_2 . L'utilisation de différents modèles permet de prendre en compte l'incertitude liée au choix du modèle.

➤ Pour un système fermé sur le CO_2 du sol, le **modèle de Tamers** (1975) correspond à l'équation utilisée précédemment pour le calcul du $\delta^{13}C_{\text{théorique}}$ en système fermé (Eq. 39) où les termes $\delta^{13}C$ sont remplacés par ^{14}a . Le facteur de fractionnement a été explicité dans l'expression

littérale mais a été négligé dans le calcul ($-1.1 \times 0.2 = -0.22$ ne modifie les résultat que de 0.1 pcm, ce qui est négligeable). Dans ce modèle, seule la chimie du CMD est prise en compte :

$${}^{14}a_0 = \left(\frac{HCO_3^-}{2CMTD} + \frac{H_2CO_3}{CMTD} \right) \times \left({}^{14}a_{CO_2(g)-sol} + \varepsilon_{H_2CO_3-CO_2(g)} \cdot 0.2 \right) \Leftrightarrow \left(\frac{HCO_3^-}{2CMTD} + \frac{H_2CO_3}{CMTD} \right) \times 100 \quad (40)$$

où le terme issu de la calcite a été simplifié (${}^{14}a_{carbonate} \sim 0$ pcm).

➤ Le **modèle de Ingerson et Pearson** (1964) utilise les $\delta^{13}C$ des différents pôles pour estimer l'activité initiale selon l'équation :

$${}^{14}a_0 = \frac{\delta^{13}C_{CMD-mesure} - \delta^{13}C_{carb}}{\delta^{13}C_{CO_2(g)-sol} - \delta^{13}C_{carb}} \times \left({}^{14}a_{CO_2(g)-sol} - {}^{14}a_{carb} \right) + {}^{14}a_{carb} \Leftrightarrow \frac{\delta^{13}C_{CMD-mesure}}{-22 \langle \pm 1 \rangle} \times 100 \quad (41)$$

avec pour les carbonates : ${}^{14}a_{carb} \sim 0$ pcm et $\delta^{13}C_{carbonate} = 0\%$

➤ Le **modèle de Fontes et Garnier** (1979) utilise à la fois la chimie et le $\delta^{13}C$. Ce calcul nécessite de déterminer le CMD issu de la dissolution des carbonates. Ce terme peut être calculé à partir des ions majeurs ou estimé égal à la moitié de l'alcalinité. Après simplification des termes liés aux carbonates (pris ici à 0) et en utilisant l'estimation par l'alcalinité du CMD provenant des carbonates, l'activité initiale est donnée par :

$${}^{14}a_0 = \left(1 - \frac{HCO_3^-/2}{CMTD} \right) \cdot {}^{14}a_{CO_2(g)-sol} + \left({}^{14}a_{CO_2(g)-sol} - 0.2\varepsilon_{CO_2(g)-CaCO_3} \right) \cdot \frac{\delta^{13}C_{CMD-mesure} - \left(1 - \frac{HCO_3^-/2}{CMTD} \right) \cdot \delta^{13}C_{CO_2(g)-sol}}{\delta^{13}C_{CO_2-sol} - \varepsilon_{CO_2(g)-CaCO_3}}$$

$$\Leftrightarrow {}^{14}a_0 = \left(1 - \frac{HCO_3^-/2}{CMTD} \right) \cdot 100 + (100 - 0.2 \cdot -9.5) \cdot \frac{\delta^{13}C_{CMD-mesure} - \left(1 - \frac{HCO_3^-/2}{CMTD} \right) \cdot -22 \langle \pm 1 \rangle}{-22 \langle \pm 1 \rangle - (-9.5)} \quad (42)$$

Les ${}^{14}a_0$ obtenus par les différents modèles sont très proches (Tableau 22). En moyenne, ${}^{14}a_0$ corrigée est de 59 pcm, en accord avec l'activité initiale attendue pour un système fermé sur le CO_2 du sol (e.g. Geyh, 2000). On remarque cependant une plus grande sensibilité du modèle de Fontes et Garnier au choix du $\delta^{13}C_{CO_2(g)-sol}$.

| Modèle | $^{14}a_0$ |
|---------|------------|
| Tamers | 58.4 |
| Pearson | 59.4±2.8 |
| F&G | 60.1±4.5 |
| moyenne | 59.3±2.4 |

Tableau 22. Comparaison des activités initiales ($^{14}a_0$) au S_2 calculées par les modèles de *Tamers*, *Ingerson* et *Pearson* (Pearson) et *Fontes et Garnier* (F&G)

⇒ Pour les autres piézomètres, on prendra l'activité initiale calculée au S_2 comme référence. On s'intéressera donc par la suite à l'écart entre l' ^{14}a mesurée et l'activité initiale d'un système fermé sans interaction géochimique (~59 pcm).

(ii) Au F_{II}

L'évolution du CMD en ce point est proche d'une évolution en système fermé malgré une légère influence de la MO. On devrait donc obtenir une ^{14}a proche de 59 pcm ou inférieure compte tenue de l'influence de la MO ($^{14}a_{MO} < 60$ pcm). L'activité très supérieure (73.2 pcm) mesurée en ce point ne peut donc pas s'expliquer par une évolution en système fermé. L'hypothèse d'un mélange avec une eau moderne est donc confirmée.

(iii) Aux S_5 et S_I

Le calcul du $\delta^{13}C_{\text{théorique}}$ confirme l'influence forte de la MO sur l'évolution du CMTD de ces 2 piézomètres. Plus précisément, au S_5 , l'identification d'une évolution en système ouvert indique que la signature isotopique du carbone ne dépend que du CO_2 issu de la dégradation de la matière organique et des facteurs de fractionnement (cf. II.2.1.4. Notion de degré d'ouverture du système et influence sur les isotopes du Carbone).

Au S_1 , les $\delta^{13}C$ légèrement plus positifs observés semblent correspondre à une évolution du CMD en système fermé sur le CO_2 issu de la dégradation de la matière organique sédimentaire. Cette hypothèse implique une P_{CO_2} finie et des processus de dissolution de carbonate. Or l'importance des phénomènes de sulfato-réduction en ce point (très fort appauvrissement en SO_4^{2-}) et la P_{CO_2} très élevée qui en résultent ($10^{-0.9}$) sont peu compatibles avec l'hypothèse d'une quantité finie de CO_2 issue de la dégradation de la MO sédimentaire. De plus, l'activité ^{14}C résultant d'une évolution en système fermé est intermédiaire entre l'activité du CO_2 et l'activité de la matrice carbonatée (0 pcm). Pour du CO_2 issu de la dégradation de la MO ($^{14}a_{CO_2(g)-MO} = 28 \pm 1$ pcm au S_1 ; $\delta^{13}C \sim -27\text{‰}$), et en reprenant les modèles de correction pour un système fermé (cf. Eq. 40, 41 et 42), on obtient en moyenne un $^{14}a_0$ de 18 pcm. Ce résultat est très inférieur à l'activité mesurée au S_1 (29.5 pcm) et confirme que l'enrichissement en ^{13}C observé ne s'explique pas par une évolution en système fermé sur le CO_2 organique.

Compte tenu du fort impact de la sulfato-réduction en ce point, l'évolution du CMD correspond plus vraisemblablement à un système ouvert sur la MO. Dans ce cas, les processus de dissolution ou précipitation de carbonates n'ont pas d'influence sur la teneur isotopique du CMD et ne peuvent donc pas expliquer l'enrichissement en ^{13}C par rapport à un système ouvert sur la MO. L'hypothèse d'un enrichissement par méthanogénèse est donc le plus plausible.

(iv) Aux S_7 et S_g

Les $\delta^{13}\text{C}_{\text{CMD}}$ mesurés sont très enrichis par rapport aux valeurs théoriques et ne correspondent donc pas à une évolution simple en système fermé quelque soit la source de CO_2 (Fig. 87). De plus, on peut vérifier par calcul si des processus d'échanges isotopiques avec la matrice carbonatée ($^{14}a \sim 0$ pcm et $\delta^{13}\text{C} \sim 0\text{‰}$) peuvent expliquer l'écart entre l' ^{14}a mesurée au S_7 et l'activité initiale déterminée pour un système fermé sans interaction géochimique (~ 59 pcm).

Au S_7 , l'évolution en système fermé sur le CO_2 du sol donnerait un $\delta^{13}\text{C}_{\text{CMD}}$ de -13.5‰ (Fig. 87). Le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CMD}}$ mesuré correspondrait donc à un apport de la matrice carbonatée de :

$$-13.5 \cdot (1 - x) + 0 \cdot x = -7.6 \Rightarrow x = 0.44 \text{ soit } 44\%$$

Par rapport au système fermé initial ($^{14}a = 59$ pcm), un tel apport par la matrice carbonatée donnerait une activité ^{14}C de :

$$59(\pm 2.5) * 0.56 + 0 * (1 - 0.56) = 33(\pm 1.5) \text{ pcm}$$

Or on mesure en ce point une ^{14}a très supérieur (45.6 pcm). Ce résultat confirme que l'enrichissement observé au S_7 ne s'explique pas par des échanges isotopiques avec la matrice. Seuls des processus de méthanogénèse, qui forment préférentiellement du $^{12}\text{CH}_4$ et entraînent un enrichissement du CMD en ^{13}C (Grossman *et al.*, 1989; Aravena *et al.*, 1995; Clark et Fritz, 1997; Bugna *et al.*, 2005; Darling et Gooddy, 2006) semblent donc pouvoir expliquer cet enrichissement.

Pour le piézomètre S_g , il est difficile de conclure n'ayant pas de mesure ^{14}C .

II.2.4. Utilisation du ^{14}C pour préciser les processus géochimiques affectant le cycle du carbone dans l'aquifère

II.2.4.1. Relation ^{14}C -Matière Organique : mise en évidence de l'influence de la dégradation anaérobie de la MO sédimentaire sur les isotopes du carbone

L'étude hydrochimique a souligné l'influence de l'oxydation de la matière organique sédimentaire sur le carbone minéral dissous (augmentation des teneurs en HCO_3^- et appauvrissement en $\delta^{13}\text{C}_{\text{CMD}}$; cf. I.2.1. Redox processes p 132). Il devrait donc exister une relation entre le ^{14}C et l'oxydation de la MO. L'évolution de l'activité ^{14}C a donc été étudiée en fonction des indicateurs de l'oxydation de la matière organique (teneur en HCO_3^- , Eh) et du Carbone Organique Total (TOC) (Tableau 23, Fig. 88).

| Nom | $^{14}a_{CMD}$ (pcm) | $\delta^{13}C$ moyen (‰) | HCO_3^- moyen (meq/l) | Eh moyen (min ; max) (mV) | TOC moyen (mg/l) | $^{14}a_{MO}$ estimée (pcm) |
|---------------|-------------------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------------------|---------------------|--------------------------------|
| Rhône | 149.5 ± 0.7 | -10.62 | 2.85 | - | - | |
| Petit Gondard | 100.5 ± 0.5 | -13.81 | 4.48 | 337 | 0.6 | |
| S7 | 45.6 ± 0.3 | -6.99 | 6.46 | 61 (-53 ; 119) | 0.92 | 45 ± 1 |
| S2 | 55.9 ± 0.7 | -13.35 | 5.52 | 185 (143 ; 223) | 0.54 | |
| F11 | 73.2 ± 0.5 | -13.77 | 6.00 | 69 (22 ; 145) | 0.51 | |
| S1 | 29.2 ± 0.3 | -16.21 | 25.28 | -118 (-155 ; -80) | 2.24 | 28 ± 1 |
| S5 | 34.4 ± 0.3 | -19.42 | 13.53 | -30 (-79 ; 6) | 1.37 | 32 ± 1 |

Tableau 23. Teneurs des isotopes du carbone (^{14}a et $\delta^{13}C_{CMD}$) comparées aux teneurs moyennes en HCO_3^- et TOC et aux valeurs de Eh

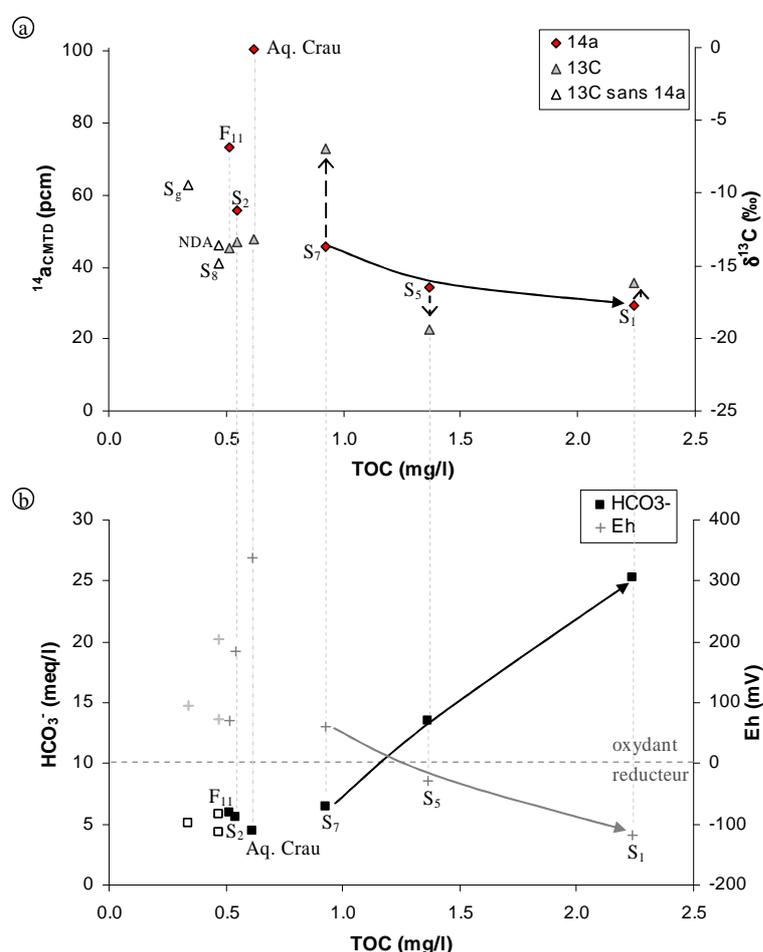


Fig. 88. Comparaison de l'évolution des isotopes du carbone (^{14}a , $\delta^{13}C$) et des indicateurs géochimiques de l'oxydation de la matière organique (teneurs moyennes en HCO_3^- , Eh moyen) en fonction des teneurs moyennes en Carbone Organique Total (TOC) de l'aquifère des cailloutis. Les piézomètres n'ayant pas fait l'objet de mesure ^{14}C ont également été représentés (triangle ou carré blanc et croix gris clair).

Les échantillons S₁, S₇, et S₅ qui ont les plus faibles ^{14}a (< 50 pcm ; Fig. 88 a) présentent également (i) des valeurs de TOC non négligeables (> 0.6 mg/l) atteignant 2.3 mg/l pour S₁, (ii) de faibles valeurs de

Eh (S₇ occasionnellement réducteur ; Tableau 23) et (iii) les teneurs moyennes en HCO₃⁻ les plus élevées (Fig. 88 b). Ainsi, pour ces 3 échantillons, il existe une bonne corrélation entre l'appauvrissement en ¹⁴a et les indicateurs de l'oxydation de la MO sédimentaire (Fig. 88). Ce résultat suggère que la faible activité ¹⁴C mesurée au S₇ correspond à un apport de carbone issu de la dégradation de la MO sédimentaire. Cette hypothèse est confortée par :

- (i) une forte teneur moyenne en HCO₃⁻ au S₇ (6.5 meq/l) supérieure aux teneurs du Rhône ou de la Crau (2.85 et 4.5 meq/l respectivement ; Fig. 88 b et Tableau 23) et supérieure à celle que prédit un mélange idéal eau douce/ eau de mer de même teneur en Cl⁻,

- (ii) une faible teneur en SO₄²⁻ (0.72 meq/l) inférieure aux teneurs du Rhône ou de la Crau (1.67 et 2.4 meq/l respectivement),

- (iii) des valeurs peu élevées de Eh (Tableau 23).

De plus, pour ces 3 échantillons l'activité ¹⁴C du CMD est similaire à celle estimée pour la MO en chacun de ces points (Tableau 23). Une telle similitude confirme l'apport de carbone organique sédimentaire au carbone minéral dissous (Aravena *et al.*, 1995).

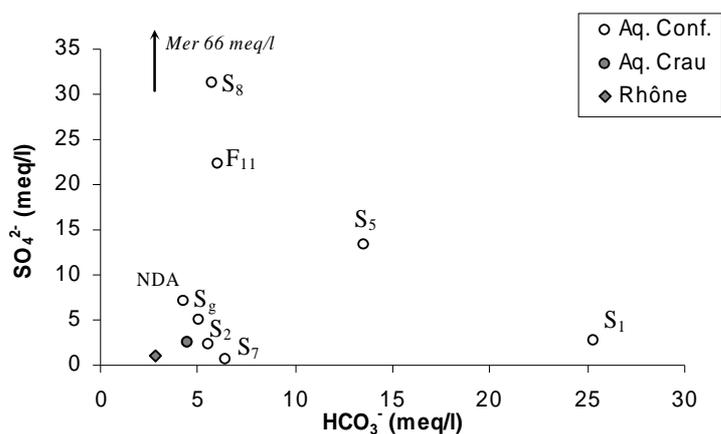


Fig. 89. Evolution des teneurs en SO₄²⁻ en fonction de l'augmentation des teneurs en HCO₃⁻ dans l'aquifère

Des processus de dégradation de la MO semblent donc vraisemblablement avoir lieu au S₇. Cependant, l'apport de carbone s'accompagne d'un net enrichissement en δ¹³C (Fig. 88 a) qui ne peut s'expliquer par de la sulfato-réduction seule (δ¹³C_{CO2} ~ -27‰) et confirme donc l'existence de processus de méthanogénèse. Enfin, l'enrichissement du δ¹³C_{CMD} par des processus de méthanogénèse est généralement associé à des valeurs élevées en CMD et faibles en SO₄²⁻ (Grossman *et al.*, 1989; Aravena *et al.*, 1995; Post, 2004; Darling et Goody, 2006), ce qui concorde avec la minéralisation de l'eau des piézomètres S₇ et S₁ (Fig. 89).

A la différence des trois échantillons discutés précédemment, l'échantillon S₂ présente des teneurs en TOC et en HCO₃⁻ faibles et un caractère fortement oxydant (Eh_{moyen} = +185 mV). La baisse de l'¹⁴a

observée pour ce point n'est donc pas imputable à l'influence de la MO et confirme l'hypothèse d'une évolution en système fermé vis-à-vis du CO₂ du sol.

Les $\delta^{13}\text{C}_{\text{CMD}}$ enrichis au S₁ et S₇ suggèrent donc que le CMD est influencé par des processus de méthanogénèse par voie biologique.

II.2.4.2. Discussion

Le méthane biogénique produit par l'activité bactérienne (par opposition au méthane thermogénique formé non biologiquement en profondeur) est le méthane le plus communément rencontré dans les eaux souterraines de faible profondeur (Barker et Fritz, 1981; Grossman *et al.*, 1989; Simpkins et Parkin, 1993; Clark et Fritz, 1997; Appelo et Postma, 2005). Sa présence est généralement associée à un environnement anoxique, ce qui concorde avec les très faibles valeurs d'O₂ mesurées dans l'aquifère captif.

Le méthane (CH₄) est produit par dégradation anaérobie de la matière organique sédimentaire suivant deux principaux processus (Whiticar *et al.*, 1986; Clark et Fritz, 1997; Appelo et Postma, 2005) :

- (i) réduction du CO₂ selon :



- (ii) fermentation de substrat carbonaté réduit (acétate, méthanol,...) appelée *acetate fermentation* selon :



Dans ces réactions, le CO₂ représente le carbone inorganique bien qu'au pH des eaux souterraines il passe sous forme hydratée et se dissocie en HCO₃⁻ (Clark et Fritz, 1997).

La méthanogénèse biogénique est associée à de la fermentation bactérienne de la MO qui réduit les structures organiques complexes et produit des substrats organiques simples (acétate), du CO₂ et de l'H₂. Ainsi, bien que du CO₂ soit consommé par réduction pour produire du CH₄, les 2 voies de formation du méthane entraînent (i) une augmentation de l'alcalinité notamment par les réactions précurseurs de fermentation de la MO (Grossman *et al.*, 1989; Clark et Fritz, 1997) et (ii) un enrichissement de la signature isotopique du CMD.

Existence du CH₄ pour des Eh peu réducteurs

La formation de méthane est le degré le plus réducteur dans la séquence d'occurrence des réactions rédox où O₂, NO₃⁻, Mn⁴⁺, Fe³⁺ et SO₄²⁻ sont utilisés successivement pour oxyder la matière organique sédimentaire (Berner, 1981; Appelo et Postma, 2005). La présence de méthane est donc traditionnellement associée à des environnements très réducteurs présentant des valeurs de Eh très faibles, à priori peu compatibles avec le Eh relativement élevé mesuré au S₇. De plus, dans le

diagramme pe/pH du carbone tracé à l'aide de la mesure Eh de terrain, tous les piézomètres de l'aquifère captif se situent au dessus de la zone de prédominance du méthane, semblant indiquer que même pour le point le plus réducteur (S_1), la formation de méthane n'est pas possible. Cependant, Darling et Gooddy (2006) ont montré que la présence de CH_4 dans les aquifères n'est pas directement corrélée aux très faibles valeurs de Eh. Ainsi, des teneurs non négligeables de CH_4 associées à des $\delta^{13}C_{CMD}$ enrichis (-6‰ en moyenne) ont été mesurées pour des Eh compris entre 30 et 120 mV ; valeurs similaires aux Eh peu réducteurs mesurés au S_7 . De plus les auteurs ont montré que le pe calculé avec les concentrations du couple HCO_3/CH_4 est toujours très inférieur au pe calculé à partir des valeurs Eh mesurées sur le terrain, confirmant que la mesure de terrain ne peut pas être utilisée pour déterminer de manière fiable l'existence ou l'absence de l'une des espèces d'un couple rédox dans un diagramme pe/pH (Appelo et Postma, 2005).

Concomitance des processus réducteurs

Une séparation des différentes zones réductrices (Fe-réduction suivie de SO_4 -réduction puis méthanogénèse) est généralement observée (Champ et al., 1979; Edmunds et al., 1984; Achtnich et al., 1995). En particulier, le SO_4^{2-} est décrit comme un inhibiteur des réactions de méthanogénèse. En Camargue, les 2 piézomètres où de la méthanogénèse est suspectée (S_1 et S_7), présentent des teneurs en sulfates faibles mais non négligeables. De plus, au S_1 , le $\delta^{13}C_{CMD}$ appauvri (-16.64‰) indique que des processus de sulfato-réduction ont lieu. Dans ce contexte et compte tenu du principe d'exclusion des processus rédox évoqués ci-dessus, il semblerait que des processus de méthanogénèse ne puissent pas avoir lieu dans l'aquifère captif.

En pratique, le principe d'exclusion n'est pas toujours effectif (Jakobsen et Postma, 1999) et différentes zones réductrices peuvent se chevaucher. Ainsi, différents processus réducteurs, notamment sulfato-réduction et méthanogénèse peuvent se produire de manière concomitante (Thebrath *et al.*, 1993; Jakobsen et Postma, 1999), notamment lorsque le taux de sulfato-réduction est faible. L'existence de plusieurs processus simultanés pourrait être favorisée par la forte réactivité de la MO (Jakobsen et Postma, 1999). Cette concomitance de processus à l'échelle de l'aquifère peut également correspondre à des microenvironnements plus réducteurs qui se développent autour de la MO et permettent l'existence de teneurs supérieures en H_2 et la formation de CH_4 à une échelle locale (Hansen *et al.*, 2001; Darling et Gooddy, 2006; Jakobsen, 2007).

Dans l'aquifère de Camargue, les deux piézomètres qui présentent un enrichissement en ^{13}C (S_1 et S_7) présentent également les plus faibles teneurs en SO_4^{2-} . Au S_5 , malgré un environnement plus réducteur qu'au S_7 , aucun processus de méthanogénèse ne semble avoir lieu vraisemblablement en raison de teneurs en SO_4^{2-} bien supérieures à celles aux S_7 et S_1 (Fig. 89). Ce résultat confirme que (i) de faibles teneurs en SO_4^{2-} favorisent l'existence de la méthanogénèse (Darling et Gooddy, 2006) mais que (ii)

leur présence en faible quantité (<130 mg/l) ne provoque pas une inhibition totale des processus de méthanogénèse. La répartition des processus réducteurs semble ainsi en étroite relation avec les teneurs en SO_4^{2-} . Au S₇ où les teneurs en SO_4^{2-} sont les plus faibles, les processus de méthanogénèse dominant entraînant un net enrichissement du $\delta^{13}\text{C}$, alors qu'au S₁, la dégradation de la MO semble se faire majoritairement par sulfato-réduction ce qui provoque un enrichissement moins important.

Origine de la MO et rôle de l'aquitard

La source de carbone organique semble vraisemblablement provenir des parties tourbeuses de l'aquitard en contact avec les cailloutis. Chapelle et McMahon (1991) suggère une séparation des processus de fermentation et de sulfato-réduction. Du formate et de l'acétate seraient produits par fermentation dans l'aquitard riche en MO, puis diffuseraient vers l'aquifère où ils seraient consommés par sulfato-réduction. Ainsi l'aquitard et plus particulièrement l'interface avec l'aquifère constitue une zone d'activité microbienne intense ayant un rôle important sur la composition chimique et isotopique des eaux (Back, 1986; McMahon et Chapelle, 1991).

Variations temporelles des processus rédox

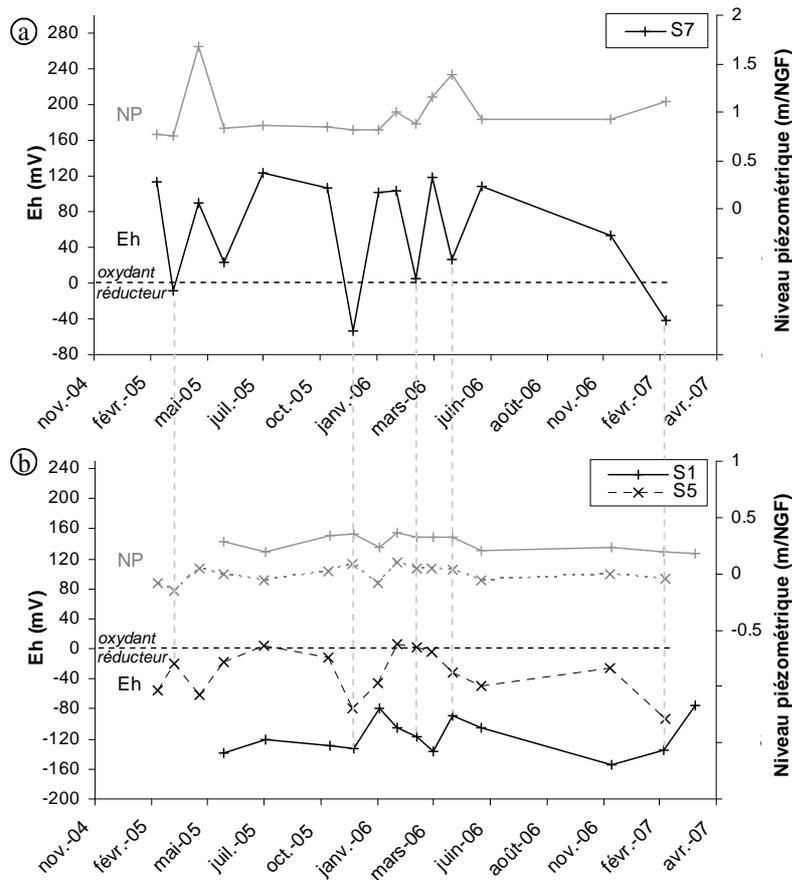


Fig. 90. Variation temporelle du Eh en relation avec la variation de niveau piézométrique aux piézomètres S₇ (a) S₁ et S₅ (b)

Le piézomètre S₇ présente des valeurs de Eh très variables (de -53 mV à +119 mV). Ces variations ne reflètent pas une évolution saisonnière (Fig. 90 a) mais peuvent témoigner de l'intermittence des processus de dégradation anaérobie de la matière organique (méthanogénèse et/ou sulfato-réduction) en ce point. Enfin, on constate qu'il n'y a pas de corrélation nette entre les variations de Eh des piézomètres S₁, S₇, et S₅ où l'influence de l'oxydation de la matière organique a été identifiée (Fig. 90 b). Ce résultat suggère que les processus d'oxydation de la matière organique doivent être considérés à une échelle locale. Les causes des variations du Eh dans les différents piézomètres ne sont pas encore clairement identifiées.

Synthèse

Les résultats obtenus dans l'aquifère captif de Camargue confirment donc que de fortes teneurs en HCO₃⁻ et un enrichissement en ¹³C associé à de faibles teneurs en SO₄²⁻ constituent un indicateur plus fiable de la présence de méthane que la mesure de Eh seule (Grossman *et al.*, 1989; Darling et Gooddy, 2006). De plus, on observe que les processus de méthanogénèse ont lieu avant disparition totale des SO₄²⁻ indiquant un chevauchement des processus réducteurs. Ce phénomène pourrait s'expliquer par un substrat organique de forte réactivité en raison de son âge relativement jeune (<10 000 ans).

L'écart entre les $\delta^{13}\text{C}$ théorique et mesuré au S₁ et S₇ correspond donc à l'influence de la méthanogénèse. Pour ces deux piézomètres, on peut donc considérer que le CMD évolue en système ouvert sur du CO₂ dont la signature isotopique dépend de la proportion relative des processus de méthanogénèse et de sulfato-réduction. N'ayant aucune mesure de gaz, et compte tenu du nombre d'incertitudes quant au mode de formation du méthane et la valeur du fractionnement isotopique associé, il n'a pas été possible d'envisager une estimation de la proportion de méthanogénèse pour ces piézomètres.

Ces résultats soulignent donc le rôle prépondérant de la dégradation anaérobie de la matière organique sédimentaire sur la baisse des activités ¹⁴C dans l'aquifère captif. En fonction du sens d'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ (enrichissement ou appauvrissement ; Fig. 91 Fig. 88), 2 voies d'oxydation de la matière organique sédimentaire peuvent être distinguées :

- (i) sulfato-réduction ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} \sim -26\%$) abaissant le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CMD}}$ de l'eau (S₅)
- (ii) méthanogénèse ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} > 0\%$) élevant le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CMD}}$ de l'eau (S₇)

Au S₁, une situation intermédiaire entre ces 2 pôles doit être envisagée.

De tels processus entraînent une augmentation de la P_{CO2} et expliquent ainsi les fortes P_{CO2} observées pour ces 3 piézomètres (cf. I.3.3. Phénomènes de précipitation en Camargue p 138).

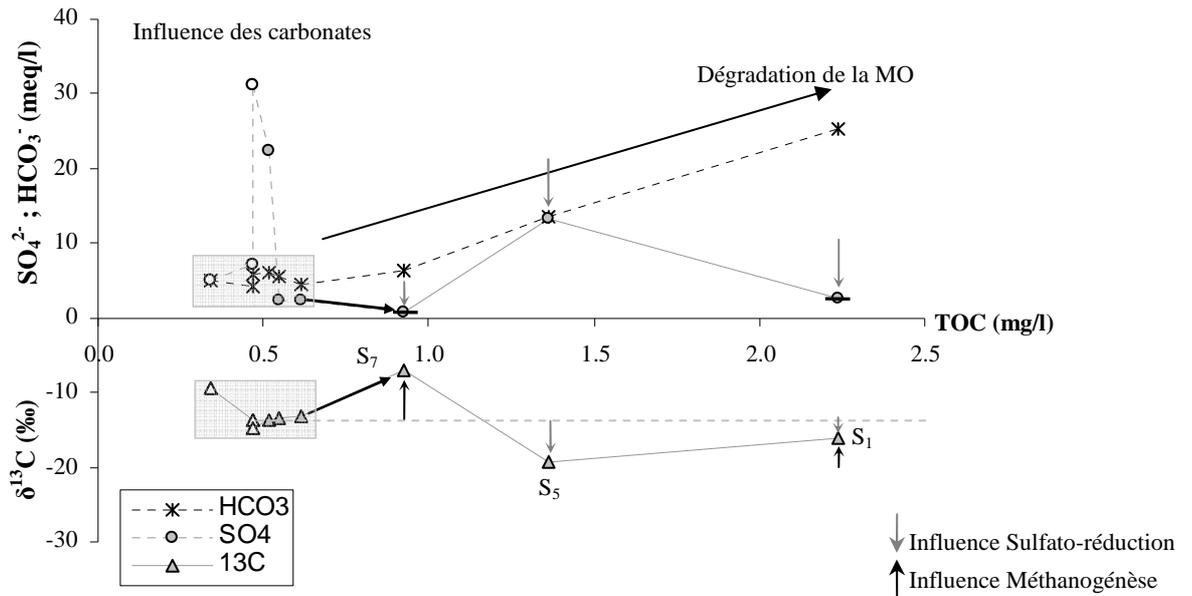


Fig. 91. Synthèse de l'influence de la dégradation de la MO sédimentaire

II.2.5. Estimation des temps moyens de séjour des eaux

Estimation du temps moyen de séjour de l'eau au S₂

L'étude détaillée des relations entre le TOC, le CMTD et les isotopes du carbone a montré que l'activité ^{14}C du piézomètre S₂ ne s'explique pas par la dégradation de la matière organique mais correspond à une évolution « simple » en système fermé vis-à-vis du CO_2 du sol. Les $^{14}a_0$ calculés précédemment par les modèles de correction de Tamers, Ingerson et Pearson, et Fontes et Garnier peuvent donc être utilisés pour estimer l'âge de l'eau en ce point. Ainsi, le a_0 corrigé de 59.3 ± 2.5 pcm correspond à un âge de 500 ± 350 ans BP. Compte tenu de la complexité du cycle du carbone dans les milieux deltaïques, ces âges restent incertains et constituent donc une limite inférieure. Des âges plus récents ne sont pas à exclure. De plus, compte tenu de la faible salinité de ce point (10%), cette estimation ne donne que peu d'information sur l'âge du pôle d'eau salée.

Information temporelle au S₁, S₅ et S₇

Pour ces 3 piézomètres, l'étude détaillée de l'évolution du carbone dans l'aquifère a mis en évidence une évolution en système ouvert sur du CO_2 organique sédimentaire. Dans ce cas, la signature isotopique du CMTD ne dépend que de la valeur de ce CO_2 et des facteurs de fractionnement entre les différentes espèces du CMD. Par conséquent, quelque soit l'activité ^{14}C du CMTD avant réaction, celle-ci tend alors vers l'activité ^{14}C de la MO (Fig. 92) ; l'information temporelle portée par le ^{14}C est donc perdue.

⇒ Aucun modèle de correction ne peut donc être établi dans ce contexte. Par conséquent, on ne peut pas proposer d'estimation de l'âge de l'eau des piézomètres S₁, S₅ et S₇.

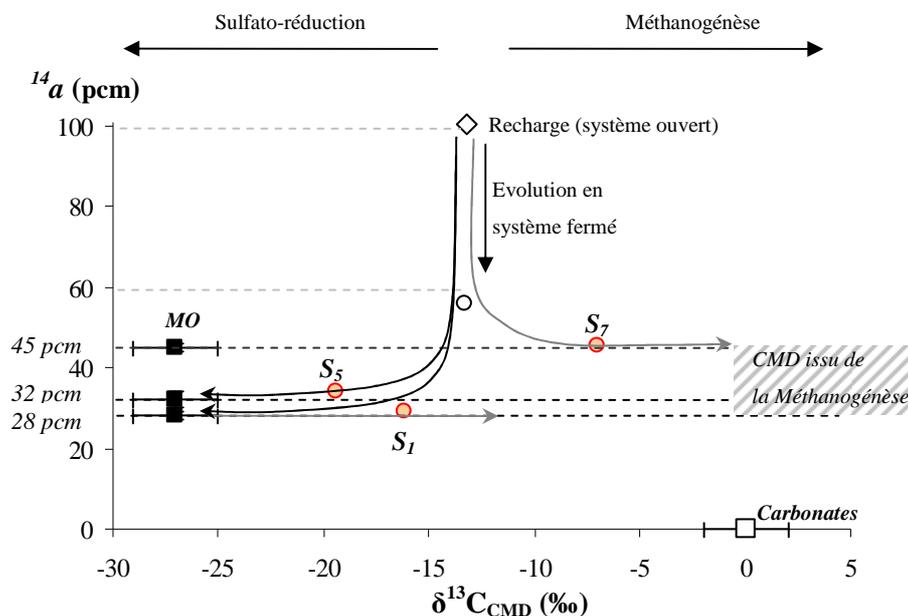


Fig. 92. Evolution de la signature isotopique du CMD dans l'aquifère de Camargue selon le type de processus de dégradation de la MO sédimentaire. Les évolutions tendent vers les activités ¹⁴C de la MO.

Conclusion

Ces résultats soulignent l'importance des mesures simultanées en ¹⁴C et ¹³C pour déterminer avec précision les processus géochimiques affectant le CMTD dans les milieux deltaïques riches en MO et plus particulièrement dans les zones où des processus de méthanogénèse ont lieu et où les résultats de ^δ¹³C seuls sont ambigus.

La richesse en MO des milieux deltaïques altère considérablement les valeurs de ¹⁴C et rend difficile leur interprétation. Le calcul du ^δ¹³C_{CMTD} théorique a permis de mettre en évidence le type de système (ouvert/fermé, CO_{2-sol}/CO_{2-MO}) qui représente au mieux l'évolution du CMTD pour chacun des piézomètres. Ainsi, l'évolution du CMTD au niveau des piézomètres S₁, S₅ et S₇ a été reconnue comme une évolution en système ouvert sur le CO₂ produit par dégradation de la MO sédimentaire. Dans ce cas, la signature isotopique du CMD est influencée uniquement par la signature isotopique du CO₂ et les facteurs de fractionnement. Quelque soit l'activité ¹⁴C du CMTD avant réaction, celle-ci tend alors vers l'activité ¹⁴C de la MO ; l'information temporelle portée par le ¹⁴C est donc perdue. Ce résultat a une conséquence majeure sur l'emploi du ¹⁴C en tant qu'outil de datation. En effet, en admettant que l'utilisation d'un modèle géochimique puisse parfaitement corriger l'influence de la MO sur le CMD, l'activité initiale recalculée aurait été proche de l'activité de la MO et donc de celle

du CMD. On aurait ainsi conclu qu'il n'y avait pas eu de décroissance naturelle du ^{14}C et que les eaux étaient donc actuelles. En réalité, on ne peut donner aucune information temporelle compte tenu de la présence d'un pôle de CO_2 qui peut être considéré comme infini et qui impose sa valeur de ^{14}C . Le ^{14}C n'est donc pas le traceur adapté pour la datation des eaux de systèmes deltaïques où la MO joue un rôle prépondérant sur la minéralisation des eaux. Par contre son utilisation en association avec le ^{13}C et les marqueurs de la dégradation de la MO permet d'identifier précisément les processus géochimiques affectant le CMD.

Un point de l'aquifère captif a été identifié comme pouvant correspondre à la recharge du système (S_2) rendant compte d'une évolution de type système fermé vis-à-vis du CO_2 du sol. L'utilisation des modèles classiques a permis d'estimer un temps moyen de séjour de l'ordre d'une centaine d'années confirmant les résultats des analyses tritium.

Enfin, le point S_8 n'a pas pu faire l'objet de datation. Il serait cependant intéressant de déterminer si en ce point l'absence d'évolution temporelle de la salinité témoigne d'une salinité héritée.

CONCLUSION DE LA PARTIE 4

L'étude des traceurs naturels a permis de confirmer l'origine marine de la salinité de l'aquifère captif et de déterminer les processus d'évolution géochimique au sein de l'aquifère : échanges de bases, processus de dégradation de la matière organique sédimentaire, phénomènes de précipitation. Les résultats montrent que la majorité de ces processus ont lieu dans la zone la plus salée de l'aquifère.

L'absence de relation rapide avec la surface, supposée par la stabilité temporelle des éléments chimiques, est confirmée par la datation tritium. En effet, la plupart des points ne contiennent pas de tritium et ont un temps de résidence supérieur à 50 ans. La recharge de la nappe par le Rhône ou la Crau est donc vraisemblablement un processus lent sur une échelle de temps supérieure à ces 50 ans. Ces résultats sont en accord avec les faibles vitesses de circulation dans l'aquifère déterminées par l'étude hydrodynamique.

Le ^{14}C ne peut malheureusement pas apporter de datation plus précise dans le contexte de la Camargue compte tenu de l'influence d'une MO jeune qui impose sa signature isotopique au CMD de l'eau et ne permet donc pas l'utilisation de modèle de correction. Néanmoins, le point S_2 a pu être daté et donne un âge d'une centaine d'années. Ce résultat indique que la salinisation des eaux de l'aquifère captif pourrait être associée à des intrusions pendant l'Holocène supérieur. Par la suite, ces eaux salées n'auraient pas été totalement repoussées de l'aquifère à cause de gradients hydrauliques trop faibles. La salinisation de l'aquifère captif pourrait alors témoigner d'une intrusion marine ancienne maintenue jusque dans les années 60 en aval des points S_1 et S_5 par la charge de l'aquifère. Depuis 1970, les fortes baisses de charge au niveau de la zone de recharge (Crau) auraient favorisé le déséquilibre du contact eau douce/eau de mer provoquant la remontée des eaux salées.

Enfin cette étude a souligné le rôle prépondérant des processus de dégradation de la matière organique sédimentaire sur l'évolution de la minéralisation de l'aquifère. Le rôle de l'interface entre l'aquifère et l'aquitard a également été souligné.

CONCLUSION GENERALE

« C'est la combinaison de temps longs de la géomorphologie et du temps court des aménagements effectués par les sociétés qui confère une grande complexité à l'analyse de l'évolution du delta, du fait de cette imbrication de rythmes radicalement différents sur un même espace. »
(Chauvelon et Mathevet, 2002)

Appliquée au cas de la Camargue, cette étude a permis de préciser l'équilibre des charges hydrauliques et l'origine de la minéralisation d'un aquifère côtier captif en contexte deltaïque.

La synthèse géologique a permis de différencier trois entités hydrogéologiques en Camargue : un aquifère superficiel, un aquitard puis un aquifère profond, objet de cette étude. Ce dernier aquifère est en continuité géologique avec les formations affleurantes en Crau. Ce travail a montré que cette continuité géologique constitue également une continuité hydrogéologique.

- Ainsi, les études hydrodynamiques ont mis en évidence le rôle prépondérant de l'aquifère de Crau sur l'équilibre des charges de l'aquifère captif. Plus précisément, l'organisation générale des écoulements de l'aquifère captif présente une continuité avec les écoulements de l'aquifère de Crau. Un axe de drainage en direction du Sud-Est de la Camargue a été identifié ainsi qu'un déséquilibre de charge entre la mer et le piézomètre S_5 témoignant d'une dynamique d'intrusion marine. Néanmoins, les gradients calculés pour l'aquifère captif sont très faibles (au maximum 50 cm) confirmant les très faibles vitesses de circulation dans l'aquifère. La réalisation d'une chronique de salinité depuis 1969 a permis de mettre en évidence une dynamique discontinue de salinisation des deux piézomètres les plus au sud (S_1 et S_5) en relation avec des baisses de charge de l'aquifère de Crau naturelles ou anthropiques. Ainsi, cette étude a souligné l'impact des aménagements en Basse Crau depuis la fin des années 60 sur la salinisation de l'aquifère captif. A court terme, des transferts de pression très rapides ont été identifiés entre le Rhône et la partie nord de l'aquifère permettant d'estimer la transmissivité de l'aquifère en ce point. L'influence des marées est également bien visible sur les variations de niveaux de l'aquifère provenant majoritairement de propagation d'onde de surface par la mer au Sud du delta et par le fleuve au Nord, et non de marées terrestres.

- Les études hydrochimiques ont confirmé que l'aquifère de Crau constitue une part importante de la recharge de l'aquifère captif. Dans le détail, la minéralisation de l'aquifère captif s'explique par un mélange eau douce/eau de mer auquel se surimposent d'importants phénomènes d'interactions avec la matrice : échanges de bases, précipitations, sulfato-réduction, méthanogénèse. La répartition de ces processus est principalement fonction de la salinité avec au Nord du delta des processus d'échanges de bases dominants, et au Sud une prédominance des processus de dégradation de la matière organique sédimentaire et de précipitation. Les mesures de tritium réalisées sur l'aquifère captif et leur comparaison avec les données antérieures ont confirmé les faibles vitesses de circulation depuis la zone de recharge à l'exception du piézomètre F_{11} où un mélange a été constaté. Le temps moyen de résidence des eaux souterraines a été estimé à plus de 50 ans. Ces mesures ont de plus révélé que la salinité en Camargue ne résulte pas d'une intrusion d'eau de mer dans les années 60. L'utilisation du ^{14}C a permis de préciser l'influence des processus de dégradation de la matière organique sédimentaire sur la minéralisation de l'aquifère. L'importance de ces processus, en relation avec la présence importante de matière organique en milieu deltaïque, altère l'information temporelle portée par le ^{14}C

qui tend alors vers la valeur de la matière organique. Un piézomètre de la partie peu salée de l'aquifère a néanmoins pu être daté indiquant des temps moyens de séjour d'une centaine d'années.

Dans le cas de la Camargue, l'utilisation couplée de ces deux approches a donc permis de préciser le fonctionnement de l'aquifère et de comprendre les processus responsables de la salinisation des eaux. Cette étude met donc en évidence l'influence de dynamiques à long et court terme sur les flux et la salinité de l'aquifère. Elle souligne de plus le rôle prépondérant des processus de dégradation de la matière organique sédimentaire sur l'évolution de la minéralisation de l'aquifère.

Au vu des résultats de ce travail, on peut donc proposer un historique d'évolution de la salinité dans l'aquifère captif :

Dans le delta du Rhône, la remontée du niveau marin à l'Holocène (transgression flandrienne) a entraîné l'intrusion d'eau de mer dans l'aquifère des cailloutis, élevant et déplaçant la zone de transition eau douce/eau de mer à l'intérieur des terres. Cette limite pourrait avoir été maintenue en aval des points S₁ et S₅ par la charge de l'aquifère jusque dans les années 60. Il est également possible que l'eau salée ait été repoussée à partir du XIX^{ème} siècle, lors du développement de l'irrigation en Crau augmentant la charge d'eau douce de l'aquifère. Les points non salés correspondraient alors à des axes d'écoulements préférentiels ayant favorisé le recul de l'eau salée.

Depuis 1970, les fortes baisses de charge au niveau de la zone de recharge (Crau) auraient favorisé le déséquilibre du contact eau douce/eau de mer provoquant une intrusion marine actuelle dans les premiers kilomètres de l'aquifère et la remontée des eaux salées anciennes par effet piston. Cette hypothèse expliquerait la vitesse de salinisation des points S₁ et S₅ malgré les faibles vitesses de circulation dans l'aquifère. Les faibles niveaux piézométriques observés au S₅ au début des années 70, associés à la présence d'eau douce reflétaient donc vraisemblablement une situation transitoire dont la stabilité n'a été atteinte que dans les années 80 avec la salinisation complète de ce piézomètre.

Ainsi, l'intrusion marine dans l'aquifère captif a vraisemblablement une origine « ancienne » mais relève d'un processus actuel. La montée attendue du niveau marin ne pourra donc qu'augmenter l'avancée de cette intrusion dans les terres.

D'un point de vue méthodologique, cette étude a permis de préciser l'utilisation de la piézométrie dans les aquifères à densité variable, en explicitant les différentes sources d'erreurs et leur impact sur l'estimation des gradients piézométriques. Ce travail a de plus montré l'intérêt des analyses de séries temporelles et l'étude des variations naturelles des niveaux piézométriques pour déterminer les paramètres hydrodynamiques d'un aquifère. Enfin ce travail a montré une limite de la datation ¹⁴C en présence d'importants processus de dégradation de la matière organique. Le ¹⁴C ne s'avère donc pas

un traceur adapté pour dater les eaux dans un contexte deltaïque où les fortes teneurs en matière organique déterminent la signature isotopique du carbone.

Plusieurs points pourraient être complétés par la suite. En particulier, ce travail constitue une base solide pour une approche de modélisation qui devra prendre en compte les phénomènes de diffusion non abordés dans ce travail. D'autre part, il semble intéressant de poursuivre le suivi hydrodynamique à pas de temps horaire, en particulier au piézomètre F₁₁. Il serait alors possible d'y préciser l'influence du Rhône et de déterminer les paramètres hydrodynamiques de l'aquifère captif à ce niveau.

D'un point de vue géochimique, l'analyse des données de strontium (Sr^{2+} , $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$; en cours) devra préciser les processus de précipitation et d'échanges de base. De plus, des travaux en cours au CEREGE (Rigaud, S., Claude, C) sur l'uranium et le radium devraient permettre de compléter les conclusions de ce travail en précisant les temps de séjour.

Enfin, en Crau, la généralisation des mesures d'isotopes stables de la molécule d'eau permettrait de déterminer précisément les proportions de la recharge par irrigation et par la pluie. Ces mesures permettraient de mieux connaître la dynamique d'alimentation de la nappe et ainsi de mieux prévoir les conséquences d'une modification des pratiques agricoles.

REFERENCES

- Achtnich, C., Bak, F. et Conrad, R., 1995. Competition for electron donors among nitrate reducers, ferric iron reducers, sulfate reducers, and methanogens in anoxic paddy soil. *Biology and Fertility of Soils*, 19(1): 65-72.
- Agence de l'eau RMC, 2007. Caractérisation des masses d'eau souterraine - 6104 Cailloutis de la Crau. http://www.rhone-mediterranee.eaufrance.fr/docs/dce/MES_V1/6104%20FIC.pdf.
- Ambrosy, M., 2003. Synthèse hydrogéologique et géochimique du delta de la Grande Camargue. Rapport de DEA, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, 66 pp.
- Andersen, M.S., Nyvang, V., Jakobsen, R. et Postma, D., 2005. Geochemical processes and solute transport at the seawater/freshwater interface of a sandy aquifer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(16): 3979-3994.
- Andreasen, D.C. et Fleck, W.B., 1997. Use of Bromid:Chloride ratios to differentiate potential sources of chloride in a shallow, unconfined aquifer affected by brackish-water intrusion. *Hydrogeology Journal*, 5(2): 17-26.
- Antonelli, C., 2002. Flux sédimentaires et morphogénèse récente dans le chenal du Rhône aval, Thèse. Université de Provence (Aix-Marseille I), 279 pp.
- Appelo, C.A.J. et Postma, D., 2005. *Geochemistry, Groundwater and Pollution - 2nd Edition*. Balkema, Rotterdam, 649 pp.
- Araguas Araguas, L.J., 2003. Identification of the mechanisms and origin of salinization of groundwater in coastal aquifers by isotope techniques. In: IGME (Editor), *Tecnologia de la intrusion de agua de mar en acuiferos costeros: paisas mediterraneos*, Alicante (Spain), pp. 365-371.
- Aravena, R., Wassenaar, L.I. et Plummer, L.N., 1995. Estimating ¹⁴C groundwater ages in a methanogenic aquifer. *Water Resources Research*, 31(9): 2307-2317.
- Arnaud-Fassetta, G., 1998. Dynamiques fluviales holocènes dans le delta du Rhône. Thèse, Université d'Aix-Marseille I, 329 pp.
- Ataie-Ashtiani, B., Volker, R.E. et Lockington, D.A., 1999. Tidal effects on sea water intrusion in unconfined aquifers. *Journal of Hydrology*, 216(1-2): 17-31.
- Aunay, B., Dörflinger, N., Duvail, C., Grelot, F., Le Strat, P., Montginoul, M. et Rainaud, J.-D., 2006. Hydro-socio-economic implications for water management strategies: the case of Roussillon coastal aquifer, International symposium - DARCY 2006 - Aquifer Systems Management, Dijon.
- Bachu, S., 1995. Flow of variable-density formation water in deep sloping aquifers: review of methods of representation with case studies. *Journal of Hydrology*, 164(1-4): 19-38.
- Bachu, S. et Michael, K., 2002. Flow of variable-density formation water in deep sloping aquifers: minimizing the error in representation and analysis when using hydraulic-head distributions. *Journal of Hydrology*, 259(1-4): 49-65.
- Back, W., 1986. Role of aquitards in hydrogeochemical systems: a synopsis. *Applied Geochemistry*, 1(3): 427-437.

- Back, W., Hanshaw, B.B., Pyle, T.E., Plummer, L.N. et Weidie, A.E., 1979. Geochemical significance of groundwater discharge and carbonate solution to the formation of Caleta Xel Ha, Quintana Roo, Mexico. *Water Resources Research*, 15(6): 1521-1535.
- Bajjali, W., Clark, I.D. et Fritz, P., 1997. The artesian thermal groundwaters of northern Jordan: insights into their recharge history and age. *Journal of Hydrology*, 192(1-4): 355-382.
- Baker, P.A. et Kastner, M., 1981. Constraints on the formation of sedimentary dolomite. *Science*, 213(4504): 214-216.
- Ball, J.W. et Nordstrom, D.K., 1991. User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic database and test cases for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters, U.S. Geol. Survey Open File Rept, 78-116 pp.
- Barbecot, F., 1999. Approche géochimique des mécanismes de salinisation des aquifères côtiers - Chronologies ^{14}C - ^{226}Ra . Thèse, Université Paris XI, 261 pp.
- Barbecot, F., Marlin, C., Gibert, E. et Dever, L., 2000. Hydrochemical and isotopic characterisation of the Bathonian and Bajocian coastal aquifer of the Caen area (northern France). *Applied Geochemistry*, 15(6): 791-805.
- Barker, A.P., Newton, R.J., Bottrell, S.H. et Tellam, J.H., 1998. Processes affecting groundwater chemistry in a zone of saline intrusion into an urban sandstone aquifer. *Applied Geochemistry*, 13(6): 735-749.
- Barker, J.F. et Fritz, P., 1981. The occurrence and origin of methane in some groundwater flow systems. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 18(12): 1802-1816.
- Barlow, P.M., 2003. Ground Water in Freshwater-Saltwater Environments of the Atlantic Coast, U.S. Geological Survey Circular 1262, 115 pp.
- Batiot, C., 2002. Etude expérimentale du cycle du carbone en régions karstiques. Apport du carbone organique et du carbone minéral à la connaissance hydrogéologique des systèmes. Thèse, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, 247 pp.
- Bear, J., 1972. Dynamics of Fluids in Porous Media Elsevier, Amsterdam, 764 pp.
- Bear, J., Cheng, A.H.-D., Sorek, S., Ouazar, D. et I., H., 1999. Seawater Intrusion in Coastal Aquifers- Concepts, Methods, and Practices. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, 625, 51-71 pp.
- Bear, J. et Verruijt, A., 1987. Modeling Groundwater Flow and Pollution. D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland, 414 pp.
- Benavente, J., Larabi, A. et El Mabrouki, K., 2004. Monitoring, modeling and management of coastal aquifers. Water Research Institute, University of Granada, 487 pp.
- Berner, R.A., 1981. A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal of Sedimentary Petrology*, 51(2): 359-366.
- Boaretto, E., Thorling, L., Sveinbjornsdotir, A.E., Yechieli, Y. et Heinemeier, J., 1998. Study of the effect of fossil organic carbon on ^{14}C in groundwater from Hvinningdal, Denmark. *Radiocarbon*, 40(2): 915-920.
- Boussinesq, J., 1904. Recherches théoriques sur l'écoulement des nappes d'eau infiltrées dans le sol et sur le débit des sources. *Journal de mathématiques pures et appliquées*, 10: 5-78.
- Bouteyre, G. et Toni, C., 1972. Géomorphologie et étude des sols sodiques des plaines alluviales - *Exemple de la Camargue*. *Science des sols*, 2: 32.
- Boyer, J., Duvail, C. et Le Strat, P., 2003. Le delta du Rhône: géodynamique postglaciaire. Rapport BRGM /RP-52179-FR, 99 pp.
- Boyer, J., Duvail, C., Le Strat, P., Gensous, B. et Tesson, M., 2005. High resolution stratigraphy and evolution of the Rhone delta plain during Postglacial time, from subsurface drilling data bank. *Marine Geology - Mediterranean Prodelta Systems*, 222-223: 267-298.
- Bredehoeft, J.D., 1967. Response of well-aquifer systems to Earth tides. *Journal of Geophysical Research* 72(12): 3075-3087.
- Broecker, W.S. et Gerard, R., 1969. Natural radiocarbon in the Mediterranean sea. *Limnology and Oceanography*, 14(6): 883-888.
- Bugna, G.C., Chanton, J.P., Stauffer, T.B., MacIntyre, W.G. et Libelo, E.L., 2005. Partitioning microbial respiration between jet fuel and native organic matter in an organic-rich long time-contaminated aquifer. *Chemosphere*, 60(2): 177-187.

- Capaccioni, B., Didero, M., Paletta, C. et Didero, L., 2005. Saline intrusion and refreshing in a multilayer coastal aquifer in the Catania Plain (Sicily, Southern Italy): dynamics of degradation processes according to the hydrochemical characteristics of groundwaters. *Journal of Hydrology*, 307(1-4): 1-16.
- Cartwright, I., Weaver, T.R. et Fifield, L.K., 2006. Cl/Br ratios and environmental isotopes as indicators of recharge variability and groundwater flow: An example from the southeast Murray Basin, Australia. *Chemical Geology*, 231(1-2): 38-56.
- Cary, L., 2005. Mobilité des éléments selon les alternances aérobie anaérobie dans un écosystème rizicole en Camargue. Thèse, Université d'Aix-Marseille III, 275 pp.
- Celle, H., 2000. Caractérisation des précipitations sur le pourtour de la Méditerranée Occidentale. Approche isotopique et chimique. Thèse, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, 222 pp.
- Celle, H., Daniel, M., Mudry, J. et Blavoux, B., 2000. Signal pluie et traçage par les isotopes stables en Méditerranée occidentale. Exemple de la région avignonnaise (Sud-Est de la France). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science*, 331(10): 647-650.
- CERH, 1965. Nappe alluviale de la Basse Durance et de la Crau. Centre d'Etudes et de Recherches Hydrogéologiques, Université de Montpellier.
- CERIC HORIZON, 1993. Nappe de Basse Crau - Niveau et salinité depuis 25 ans. Rapport de synthèse.
- Champ, D.R., Gulens, J. et Jackson, R.E., 1979. Oxidation-Reduction sequences in ground water flow systems. *Can J Earth Sci*, 16(1): 12-23.
- Chapelle, F.H. et McMahon, P.B., 1991. Geochemistry of dissolved inorganic carbon in a Coastal Plain aquifer. 1. Sulfate from confining beds as an oxidant in microbial CO₂ production. *Journal of Hydrology*, 127(1-4): 85-108.
- Chauvelon, P., 1996. Hydrologie quantitative d'une zone humide méditerranéenne aménagée : le bassin de fumemorte en grande Camargue, delta du Rhône. Thèse, Université Montpellier II.
- Chauvelon, P., 1998. A wetland managed for agriculture as an interface between the Rhône river and the Vaccarès lagoon (Camargue, France): transfers of water and nutrients. *Hydrobiologia*, 373/374: 181-191.
- Chauvelon, P. et Mathevet, R., 2002. Carrefour des eaux à l'interface nature-société : l'hydrosystème camarguais. *Faire-savoir*(2): 8.
- Chauvelon, P., Tournoud, M.G. et Sandoz, A., 2003. Integrated hydrological modelling of a managed coastal mediterranean wetland (Rhône delta, France) : initial calibration. *Hydrology & Earth system sciences*, 7(1): 123-131.
- Clark, I. et Fritz, P., 1997. *Environmental isotopes in hydrogeology*. Lewis Publishers, New-York, 328 pp.
- Clauzon, G., 1982. Le cañon messinien du Rhône: une preuve décisive du *dessiccated deep-basin model*. *Bull. Soc. Géol. France*, 24(3): 597-610.
- Colomb, E. et Roux, R.M., 1986. La Crau, histoire Plio-Pléistocène. *Méditerranée*, 58(3): 31-42.
- Comoretto, L., Arfib, B. et Chiron, S., 2007. Pesticides in the Rhone river delta (France): Basic data for a field-based exposure assessment. *Science of The Total Environment*, 380(1-3): 124-132.
- Conrad, 1994. Nappe d'eau souterraine de la Crau : définition des périmètres de protection des forages du Ventillon servant à l'alimentation en eau potable de la zone industrielle de Fos-sur-Mer. Rapport, Université d'Aix-Marseille III, 13 pp.
- Cooper, H.H., Kohout, F.A., Henry, H.R. et Glover, R.E., 1964. Sea water in coastal aquifers, U.S. Geological Survey, Water-Supply Paper 1613-C, 84 pp.
- Copin-Montégut, G., 2003. Propriétés physiques de l'eau de Mer, [www.obs-
vlfr.fr/Enseignement/enseignants/copin/Prophy_imp.pdf](http://www.obs-vlfr.fr/Enseignement/enseignants/copin/Prophy_imp.pdf), pp. 29.
- Cost Environment Action 621, 2005. Groundwater management of karstic coastal aquifers. European Communities, Luxembourg, 366 pp.
- Custodio, E., 1985. Saline Intrusion, Hydrogeology in the service of Man, 18th congress of the International Association of Hydrogeologists, Cambridge.

- Custodio, E., 1997. Seawater Intrusion in Coastal Aquifers. Guidelines for Study, Monitoring and Control, Water report n°11. Food and Agriculture Organization of the United Nation, Rome, Italie, 152 pp.
- Custodio, E., 2002. Coastal aquifers as important natural hydrogeological structures. In: Bocanegra, Martines and Massone (Editors), Groundwater and human development, pp. 1905-1918.
- Custodio, E., 2004. Myths about seawater intrusion in coastal aquifers, 18 SWIM proceedings. IGME, Cartagena 2004, pp. 599-608.
- Darling, W.G., Edmunds, W.M. et Smedley, P.L., 1997. Isotopic evidence for palaeowaters in the British Isles. Applied Geochemistry, 12(6): 813-829.
- Darling, W.G. et Gooddy, D.C., 2006. The hydrogeochemistry of methane: Evidence from English groundwaters. Chemical Geology, 229(4): 293-312.
- Davey, S., 2005. Phénomène du coin salé dans le Grand Rhône. Rapport de stage, Compagnie Nationale du Rhône, Avignon, 26 pp.
- DDA des Bouches du Rhône, 1970. Camargue - Etudes hydrogéologiques, pédologiques et de salinités. Rapport, Compagnie nationale d'aménagement de la région du Bas-Rhône et du Languedoc.
- de la Vaissière, R., 2006. Etude de l'aquifère néogène du Bas-Dauphiné - Apports de la géochimie et des isotopes dans le fonctionnement hydrogéologique du bassin de Valence (Drôme, Sud-Est de la France). Thèse, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, 332 pp.
- de Marsily, G., 2004. Cours d'hydrogéologie. Université Paris VI. UMR 7619 Sisyphe, 215 pp.
- de Montety, V., Radakovitch, O., Vallet-Coulomb, C., Blavoux, B., Hermitte, D. et Valles, V., 2008. Origin of groundwater salinity and hydrogeochemical processes in a confined coastal aquifer. Case of the Rhône delta (Southern France). Applied Geochemistry, Accepted Manuscript.
- de Montety, V., Radakovitch, O., Vallet-Coulomb, C., Blavoux, B. et Travi, Y., *in Press*. Geochemical evolution and timescale of seawater intrusion in a confined coastal aquifer: case of the Rhône delta, 13th World Water Congress, Global changes and water resources, Montpellier, pp. 11.
- Denizot, G., 1933. Sur l'âge des vieux poudingues de la Durance et de la Crau. C.R. Acad. Sci. Paris, 196: 1906-1908.
- Denizot, G., 1934. Note sur l'extension des cailloutis pliocènes dans le Sud-Est de la France. Bull. Soc. Géol. France, 5 (4): 613-647.
- Doan, M.L. et Brodsky, E.B., 2006. Quick-Start on Tidal analysis, University of California, Santa Cruz, 61 pp.
- Douville, E., Fievet, B., Germain, P. et Fournier, M., 2004. Radiocarbon behaviour in seawater and the brown algae *Fucus serratus* in the vicinity of the COGEMA La Hague spent fuel reprocessing plant (Goury)-France. Journal of Environmental Radioactivity, 77(3): 355-368.
- Edmunds, W.M., Hinsby, K., Marlin, C., de Melo Condesso, M.T., Manzano, M., Vaikmae, R. et Travi, Y., 2001. Evolution of groundwater systems at the European coastline. In: Edmunds, W.M. & Milne, C.J. (eds) *Palaeowaters in Coastal Europe: Evolution of groundwater since the Late Pleistocene*, Geological Society, London, Special Publication, pp. 289-311.
- Edmunds, W.M., Miles, D.L. et Cook, J.M., 1984. A comparative study of sequential redox processes in three British aquifers. Hydrochemical balances of freshwater systems. Proc. Uppsala symposium, 1984: 55-70.
- Edmunds, W.M. et Milne, C.J.e., 2001. Palaeowaters in coastal Europe: Evolution of groundwater since the late Pleistocene. Geological society, Special Publications, London, 189 pp.
- Edmunds, W.M. et Smedley, P.L., 2000. Residence time indicators in groundwater: the East Midlands Triassic sandstone aquifer. Applied Geochemistry, 15(6): 737-752.
- EEA, 2005. Sustainable use and management of natural resources, <http://www.eea.europa.eu> Copenhagen, 107 pp.
- Emblanch, C., 1997. Les équilibres chimiques et isotopiques du carbone dans les aquifères karstiques: étude en région méditerranéenne de montagne. Thèse, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, 195 pp.
- Ferris, J.G., 1952. Cyclic fluctuations of water level as a basis for determining aquifer transmissibility. U.S. Geological Survey, Ground-Water Hydraulics Section, 1.
- Ferris, J.G., 1963. Cyclic fluctuations of water level as a basis for determining aquifer transmissibility. U.S. Geological Survey, Water Supply Paper, 1536(1): 305-318.

- Fetter, C.W., 1994. Applied hydrogeology. M. C. P. Company, New York, 691 pp.
- Fontes, J.C., 1985. Some considerations on ground water dating using environmental isotopes. In: IAH (Editor), 18th Congress of the International Association of Hydrogeologists, Cambridge.
- Fontes, J.C. et Garnier, J.M., 1979. Determination of the initial ^{14}C activity of total dissolved carbon: a review of the existing models and a new approach. *Water Resour Research*, 15(2): 399-413.
- Geyh, M.A., 2000. An overview of ^{14}C analysis in the study of groundwater. *Radiocarbon*, 42(1): 99-114.
- Ghabayen, S.M.S., McKee, M. et Kemblowski, M., 2006. Ionic and isotopic ratios for identification of salinity sources and missing data in the Gaza aquifer. *Journal of Hydrology*, 318(1-4): 360-373.
- Ghyben, B.W., 1889. Nota in verband met de voorgenomen put boring nabij Amsterdam, The Hague. *K. Inst. Ing. Tydschrift*: 8-22.
- Gilmore, T.J. et F. A. Spane, J., 1993. Application of the Ferris test methods for estimating hydraulic properties near a river boundary, Environmental Remediation'93 Conference. US department of Energy, Augusta, Georgia.
- Godin, L., 1990. Impact de la riziculture sur l'hydrologie et la qualité des eaux en camargue. Thèse, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, 180 pp.
- Godwin, H., 1962. Radiocarbon dating. *Nature*, 195: 943-945.
- Gomis-Yagues, V., Boluda-Botella, N. et Ruiz-Bevia, F., 2000. Gypsum precipitation/dissolution as an explanation of the decrease of sulphate concentration during seawater intrusion. *Journal of Hydrology*, 228(1-2): 48-55.
- Gonfiantini, R., 1988. Carbon isotope exchange in karst groundwater, In: Proc. 21st IAH Congress on Karst Hydrogeology and Karst Environment Protection. IAHS-AISH Publication, Guilin, China, pp. 832-837.
- Gonfiantini, R. et Zuppi, G.M., 2003. Carbon isotope exchange rate of DIC in karst groundwater. *Chemical Geology*, 197(1-4): 319-336.
- Griolet, C., 1972. Etude Hydrogéologique de la costière du Gard et de la partie Nord du delta du Rhône. Thèse, Université des sciences et techniques du Languedoc, Montpellier.
- Griolet, C., 1976. Hydrodynamique et hydrochimie du complexe aquifère de haute et moyenne Camargue, Hydrogeology of great sedimentary Bassins Congress. IAH-IAHS Publication, Budapest, Hongrie, pp. 351-369.
- Grossman, E.L., Coffman, B.K., Fritz, S.J. et Wada, H., 1989. Bacterial production of methane and its influence on ground-water chemistry in east-central Texas aquifers. *Geology*, 17(6): 495-499.
- Guo, Q., Li, H., Boufadel, M.C., Xia, Y. et Li, G., 2007. Tide-induced groundwater head fluctuation in coastal multi-layered aquifer systems with a submarine outlet-capping. *Advances in Water Resources*, 30(8): 1746-1755.
- Hansen, L.K., Jakobsen, R. et Postma, D., 2001. Methanogenesis in a shallow sandy aquifer, Rømø, Denmark. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(17): 2925-2935.
- Herzberg, A., 1901. Die wasserversorgung einiger nordseebäder. *Jour. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung*, 44: 815-819, 842-844.
- Heurteaux, 1969. Recherche sur les rapports des eaux souterraines avec les eaux de surface (étangs, marais, rizières). Les sols halomorphes et la végétation en Camargue. Thèse, Université de Montpellier, 226 pp.
- Hubbert, M.K., 1940. The theory of groundwater motion *Journal of Geology* 48: 785-944.
- Ingerson, E. et Pearson, F.J., 1964. Estimation of age and rate of motion of groundwater by ^{14}C -method, Recent Researches in Field of Hydrosphere, Atmosphere and Nuclear Geochemistry, Tokyo, pp. 263-283.
- Izbicki, J.A., Christensen, A.H., Newhouse, M.W. et Aiken, G.R., 2005. Inorganic, isotopic, and organic composition of high-chloride water from wells in a coastal southern California aquifer. *Applied Geochemistry*, 20(8): 1496-1517.
- Jacob, C.E., 1940. On the flow of water in an elastic artesian aquifer. *Transactions American Geophysical Union*, 21: 574-586.
- Jakobsen, R., 2007. Redox microniches in groundwater: A model study on the geometric and kinetic conditions required for concomitant Fe oxide reduction, sulfate reduction, and methanogenesis. *Water Resources Research*, 43(12).

- Jakobsen, R. et Postma, D., 1999. Redox zoning, rates of sulfate reduction and interactions with Fe-reduction and methanogenesis in a shallow sandy aquifer, Romo, Denmark. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(1): 137-151.
- Jean, M., 1975. La maîtrise des plans d'eau en Camargue - Livre Blanc, DDA des Bouches du Rhône.
- Jean, M. et Tony, C., 197x. Influence des irrigations et du drainage sur le régime des eaux en Camargue. Rapport, DDA des Bouches du Rhône, Arles, 11 pp.
- Jenkins, G.M. et Watts, D.G., 1968. Spectral analyses and its applications. Holden-Day, San Francisco, 525 pp.
- Jones, B.F., Vengosh, A., Rosenthal, E. et Yechieli, Y., 1999. Geochemical investigations. In: Bear J., Cheng A.H.-D., Sorek S., Ouazar D., Herrera I. (1999), *Seawater Intrusion in Coastal Aquifers*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, pp. 51-71.
- Kattan, Z., 2002. Effects of sulphate reduction and geogenic CO₂ incorporation on the determination of ¹⁴C groundwater ages - A case study of the Palaeogene groundwater system in north-eastern Syria. *Hydrogeology Journal*, 10(4): 495-508.
- Kennedy, C.D., 2004. Pilot project on groundwater dating in confined aquifers of the north Carolina coastal plain. Master Thesis, North Carolina State University, 200 pp.
- Kim, K.-Y., Seong, H., Kim, T., Park, K.-H., Woo, N.-C., Park, Y.-S., Koh, G.-W. et Park, W.-B., 2006. Tidal effects on variations of fresh-saltwater interface and groundwater flow in a multilayered coastal aquifer on a volcanic island (Jeju Island, Korea). *Journal of Hydrology*, 330(3-4): 525-542.
- Kim, Y., Lee, K.-S., Koh, D.-C., Lee, D.-H., Lee, S.-G., Park, W.-B., Koh, G.-W. et Woo, N.-C., 2003. Hydrogeochemical and isotopic evidence of groundwater salinization in coastal aquifer: a case study in Jeju volcanic island, Korea. *Journal of Hydrology*, 270: 282-294.
- Kloppmann, W., Dever, L. et Edmunds, W.M., 1998. Residence time of Chalk groundwaters in the Paris Basin and the North German Basin: A geochemical approach. *Applied Geochemistry*, 13(5): 593-606.
- L'Homer, A., 1975. Notice de la carte géologique des Saintes-Maries-de-la-Mer au 1/50 000, Feuille 1018. BRGM, Orléans, 34 pp.
- L'Homer, A., avec la collaboration de Roux, M., Toni, C., Bazile, F., Damiani, L. et Durozoy, G., 1987. Notice de la carte géologique d'Arles au 1/50 000, Feuille 992. BRGM, Orléans, 72 pp.
- L'Homer, A., Bazile, A., Thommeret, J. et Thommeret, Y., 1981. Principales étapes de l'édification du delta du Rhône de 7000 BP à nos jours, variations du niveau marin. *Océanis*, 7(4): 389-408.
- Labeyrie, J., Lalou, C., Monaco, A. et Thommeret, J., 1976. Chronologie des niveaux eustatiques sur la côte du Roussillon de -33 000 ans BP à nos jours. *C.R. Académie des Sciences*, 282(4): 349-352.
- Le Gal La Salle, C., Marlin, C., Savoye, S. et Fontes, J.-C., 1996. Geochemistry and ¹⁴C dating of groundwaters from Jurassic aquifers of North Aquitaine Basin (France). *Applied Geochemistry*, 11(3): 433-445.
- Li, H., Li, L., Lockington, D., Boufadel, M.C. et Li, G., 2007. Modelling tidal signals enhanced by a submarine spring in a coastal confined aquifer extending under the sea. *Advances in Water Resources*, 30(4): 1046-1052.
- Loosli, H.H., Aeschbach-Hertig, W., Barbecot, F., Blaser, P., Darling, W.G., Dever, L., Edmunds, W.M., Kipfer, R., Purtschert, R. et Walraevens, K., 2001. Isotopic methods and their hydrogeochemical context in the investigation of palaeowaters. In: Edmunds, W.M. & Milne, C.J. (eds) *Palaeowaters in Coastal Europe: Evolution of groundwater since the Late Pleistocene*. Geological Society, London, Special Publications (189): 193-212.
- Lucas, L.L. et Unterweger, M.P., 2000. Comprehensive Review and Critical Evaluation of the Half-Life of Tritium. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 105 (4): 541-549.
- Luszczynski, N.J., 1961. Head and flow of ground water of variable density. *Journal of Geophysical Research*, 66 (12): 4247-4256.
- Magaritz, M. et Luzier, J.E., 1985. Water-rock interactions and seawater-freshwater mixing effects in the coastal dunes aquifer, Coos Bay, Oregon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(12): 2515-2525.

- Manzano, M., Custodio, E. et Jones, B.F., 1990. Progress in the understanding of groundwater flow through the aquitard of the Llobregat delta (Barcelona Spain), *Livro de Homenagen a Carlos Romariz*, Lisboa.
- Margat, J., 2004. L'eau des Méditerranéens : situation et perspectives, PNUE. PAM, Plan Bleu, 1-36 pp.
- Marinos, P., 1969. Etudes hydrogéologiques en Camargue (volume II). Thèse, Université de Grenoble, 139 pp.
- Marsaud, B., Mangin, A. et Bel, F., 1993. Estimation des caractéristiques physiques d'aquifères profonds à partir de l'incidence barométrique et des marées terrestres. *Journal of Hydrology*, 144(1-4): 85-100.
- Martin, J.B., Gieskes, J.M., Torres, M. et Kastner, M., 1993. Bromine and iodine in Peru margin sediments and pore fluids: Implications for fluid origins. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(18): 4377-4389.
- Martinez, D.E. et Bocanegra, E.M., 2002. Hydrochemistry and cation-exchange processes in the coastal aquifer of Mar Del Plata, Argentina. *Hydrogeology Journal*, 10: 393-408.
- McMahon, P.B. et Chapelle, F.H., 1991. Geochemistry of dissolved inorganic carbon in a Coastal Plain aquifer. 2. Modeling carbon sources, sinks, and $\delta^{13}\text{C}$ evolution. *Journal of Hydrology*, 127(1-4): 109-135.
- Melchior, P. et Ducarme, B., 1989. L'étude des phénomènes de marée gravimétrique. *Géodynamique*, 4(1): 3-14.
- Melchior, P., Sterling, A. et Wery, A., 1963. Effets de dilatations cubiques dues aux marées terrestres observés sous forme de variations de niveau dans un puits à Basècles (Hainaut). *Ciel et Terre*, 79: p. 353.
- Mercado, A., 1985. The use of hydrogeochemical patterns in carbonate sand and sandstone aquifers to identify intrusion and flushing of saline water. *Ground Water*, 23(5): 635-645.
- Monaco, A., Thommeret, J. et Thommeret, Y., 1972. L'âge des dépôts quaternaires sur le plateau continental du Roussillon (Golfe du Lion). *C.R. Acad. Sci. Paris*, 274: 2280-2283.
- Mook, W.G. et Vries, J.J.d., 2000. Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle -Principles and Applications. Technical Documents in Hydrology n°39, vol. 1-6. UNESCO/IAEA, Paris.
- Moore, W.S., 1999. The subterranean estuary: a reaction zone of ground water and sea water. *Marine Chemistry*, 65(1-2): 111-125.
- Oude Essink, G.H.P., 2001. Improving fresh groundwater supply - Problems and solutions. *Ocean and Coastal Management*, 44(5-6): 429-449.
- Parkhurst, D.L. et Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2)-A computer program for speciation, reactionpath, 1D-transport, and inverse geochemical calculations., U.S. Geol. Survey - Water Ressour. Inv. Rep., 99-4259. pp.
- Paul, M., 2004. Etude hydrogéologique et géochimique des aquifères de Camargue. Rapport de DEA, Université d'Aix-Marseille III, 30 pp.
- Pinder, G.F., D., B.J. et H., C.J.H., 1969. Determination of aquifer diffusivity from aquifer response to fluctuations in river stage. *Water Resources Research*, 5(4): 850-855.
- Plummer, L.N., Prestemon, E.C. et Parkhurst, D.L., 1994. An interactive code (NETPATH) for modeling NET geochemical reactions along a flow PATH version 2.0, Vol. Water Resources Investigation Report 94-4169. U.S. Geological Survey, Reston, Virginia, USA.
- Plummer, L.N. et Sprinkle, C.L., 2001. Radiocarbon dating of dissolved inorganic carbon in groundwater from confined parts of the Upper Floridan aquifer, Florida, USA. *Hydrogeology Journal*, 9(2): 127-150.
- Plummer, L.N., Vacher, H.L., Mackenzie, F.T., Bricker, O.P. et Land, L.S., 1976. Hydrogeochemistry of Bermuda: a case history of groundwater diagenesis of biocalcarenes. *Geological Society of America* (87): 301-1316.
- PNR Camargue, 200X. Diagnostic territorial du Parc naturel régional de Camargue - 3. Les eaux continentales et les milieux aquatiques.
- Pons, A., Toni, C. et Triat, H., 1979. Edification de la Camargue et histoire holocène de sa végétation. *Terre et vie, Rev. Ecol., suppl. 2*: 14-29.
- Post, V., Kooi, H. et Simmons, C., 2007. Using hydraulic head measurements in variable-density ground water flow analyses. *Ground Water*, 45(6): 664-671.

- Post, V.E.A., 2002. 'Chemistry for modellers': Aqueous geochemistry in coastal areas, Proc. SWIM 17, The Netherlands, pp. 3-12.
- Post, V.E.A., 2004. Groundwater salinization processes in the coastal area of the Netherlands due to transgressions during the Holocene. Ph.D. thesis, Vrije University, Amsterdam, 138 pp.
- Pulido-Leboeuf, P., Pulido-Bosch, A., Calvache, M.L., Vallejos, A. et Andreu, J.M., 2003. Strontium, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ and $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ ratios as tracers for the evolution of seawater into coastal aquifers: the example of Castell de Ferro aquifer (SE Spain). *Comptes Rendus Geosciences*, 335(14): 1039-1048.
- Rasmussen, T.C. et Crawford, L.A., 1997. Identifying and removing barometric pressure effects in confined and unconfined aquifers. *Ground Water*, 35(3): 502-511.
- Razac, M., Drogue, C., Romariz, C. et Almeida, C., 1980. Etude de l'effet de marée océanique sur un aquifère côtier (Miocène de l'Algarve - Portugal). *Journal of Hydrology*, 45: 57-69.
- Reilly, T.E. et Goodman, A.S., 1985. Quantitative analysis of saltwater-freshwater relationships in groundwater systems--A historical perspective. *Journal of Hydrology*, 80(1-2): 125-160.
- Réserve Nationale de Camargue, 2006. Suivit scientifique 2005 - www.reserve-camargue.org.
- Rigaud, S., 2007. Comportement des éléments de la série de ^{238}U dans un contexte d'intrusion salée, nappe profonde de Camargue, France. Rapport de Master 2 SET, Université Aix-Marseille III, 39 pp.
- Rightmire, C., 1978. Seasonal variations in P_{CO_2} and ^{13}C content of soil atmosphere *Water Resources Research*, 14(4): 691-692.
- Rohling, E.J. et De Rijk, S., 1999. Holocene Climate Optimum and Last Glacial Maximum in the Mediterranean: the marine oxygen isotope record. *Marine Geology*, 153(1-4): 57-75.
- Roure, S., Duvail, C., Aunay, B. et Le Strat, P., 2004. Géodynamique des systèmes plio-quadernaires des nappes alluviales de la plaine de la Crau. BRGM report RP-53088-FR, 69 pp.
- Runnels, D.D., 1969. Diagenesis, chemical sediments, and the mixing of natural waters. *Journal of Sedimentary Petrology*, 39: 1188-1201.
- Sabatier, F. et Provansal, M., 2002. La Camargue sera-t-elle submergée? *La recherche*, 355: 72-73.
- Sakr, S.A., 1999. Validity of a sharp-interface model in a confined coastal aquifer. *Hydrogeology Journal*, 7(2): 155-160.
- Saliege, J.F. et Fontes, J.C., 1984. Essai de détermination expérimentale du fractionnement des isotopes ^{13}C et ^{14}C du carbone au cours de processus naturels. *International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, 35(1): 55-62.
- Sanford, W.E. et Konikow, L.F., 1989. Simulation of calcite dissolution and porosity changes in saltwater mixing zones in coastal aquifers. *Water Resources Research*, 25(4): 655-667.
- Shatkay, M. et Magaritz, M., 1987. Dolomitization and sulfate reduction in the mixing zone between brine and meteoric water in the newly exposed shores of the Dead Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 51(5): 1135-1141.
- Siani, G., Paterne, M., Michel, E., Sulpizio, R., Sbrana, A., Arnold, M. et Haddad, G., 2001. Mediterranean sea surface radiocarbon reservoir age changes since the last glacial maximum. *Science*, 294(5548): 1917-1920.
- Siegel, D.I. et Mandle, R.J., 1984. Isotopic evidence for glacial meltwater recharge to the Cambrian-Ordovician aquifer, north-central United States. *Quaternary Research*, 22(3): 328-335.
- Sigg, L., Stumm, W. et Behra, P., 1994. Chimie des milieux aquatiques. Chimie des eaux naturelles et des interfaces dans l'environnement. Masson, 391 pp.
- Simler, R., 2007. D i a g r a m m e s. Laboratoire d'Hydrogéologie d'Avignon, Université d'Avignon, Logiciel d'hydrochimie multilingue en distribution libre.
- Simmons, C.T., 2005. Variable density groundwater flow: From current challenges to future possibilities. *Hydrogeology Journal*, 13(1): 116-119.
- Simpkins, W.W. et Parkin, T.B., 1993. Hydrogeology and redox geochemistry of CH_4 in a Late Wisconsinan till and loess sequence in central Iowa. *Water Resources Research*, 29(11): 3643-3658.
- Singurindy, O., Berkowitz, B. et Lowell, R.P., 2004. Carbonate dissolution and precipitation in coastal environments: Laboratory analysis and theoretical consideration. *Water Resources Research*, 40(4).

- Sivan, O., Yechieli, Y., Herut, B. et Lazar, B., 2005. Geochemical evolution and timescale of seawater intrusion into the coastal aquifer of Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(3): 579-592.
- SRAE PACA, 1988. Suivi piézométrique et de salinité des nappes de Camargues - *Synthèse des résultats obtenus de 1976 à 1988*. Rapport, 61 pp.
- Stuiver, M., Braziunas, T.F., Becker, B. et Kromer, B., 1991. Climatic, solar, oceanic, and geomagnetic influences on late-glacial and holocene atmospheric $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ change. *Quaternary Research*, 35(1): 1-24.
- Suarez, S., Prosper-Laget, V. et Provansal, M., 1997. Variations relatives du niveau marin dans le delta du Rhone et a Marseille. Implications tectoniques et/ou climatiques. *Comptes Rendus - Academie des Sciences, Serie II: Sciences de la Terre et des Planetes*, 324(8): 639-646.
- Tamers, M.A., 1975. Validity of radiocarbon dates on groundwater. *Geophysical Survey*, 2: 217.
- Thebrath, B., Rothfuss, F., Whiticar, M.J. et Conrad, R., 1993. Methane production in littoral sediment of Lake Constance. *FEMS Microbiology Letters*, 102(3-4): 279-289.
- UNESCO, 1981. Tenth report of the joint panel on oceanographic tables and standards. *Unesco technical papers in Marine Sciences*, 36: 26.
- Van Camp, M. et Vauterin, P., 2005. Tsoft: graphical and interactive software for the analysis of time series and Earth tides. *Computers & Geosciences*, 31(5): 631-640.
- Vella, C., Fleury, T.-J., Raccasi, G., Provansal, M., Sabatier, F. et Bourcier, M., 2005. Evolution of the Rhone delta plain in the Holocene. *Marine Geology - Mediterranean Prodelta Systems*, 222-223: 235-265.
- Vengosh, A., Spivack, A.J., Artzi, Y. et Ayalon, A., 1999. Geochemical and boron, strontium, and oxygen isotopic constraints on the origin of the salinity in groundwater from the Mediterranean coast of Israel. *Water Resources Research*, 35(6): 1877-1894.
- Vogel, J.C., 1993. Variability of carbon isotope fractionation during photosynthesis. *Water Relations*: 29-38.
- Warren, J., 2000. Dolomite: occurrence, evolution and economically important associations. *Earth-Science Reviews*, 52(1-3): 1-81.
- Whitaker, F.F. et Smart, P.L., 1997. Groundwater circulation and geochemistry of a karstified bank-marginal fracture system, South Andros Island, Bahamas. *Journal of Hydrology*, 197(1-4): 293-315.
- Whiticar, M.J., Faber, E. et Schoell, M., 1986. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO_2 reduction vs. acetate fermentation--Isotope evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(5): 693-709.
- Wigley, T.M.L. et Plummer, L.N., 1976. Mixing of carbonate waters. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 40(9): 989-995.
- Wurster, F.C., Cooper, D.J. et Sanford, W.E., 2003. Stream/aquifer interactions at Great Sand Dunes National Monument, Colorado: influences on interdunal wetland disappearance. *Journal of Hydrology*, 271(1-4): 77-100.
- Yamanaka, M. et Kumagai, Y., 2006. Sulfur isotope constraint on the provenance of salinity in a confined aquifer system of the southwestern Nobi Plain, central Japan. *Journal of Hydrology*, 325(1-4): 35-55.
- Yechieli, Y., Sivan, O., Lazar, B., Vengosh, A., Ronen, D. et Herut, B., 2001. Radiocarbon in seawater intruding into the Israeli mediterranean coastal aquifer. *Radiocarbon*, 43(2 PART II): 773-781.

LISTE DES FIGURES

| | |
|--|----|
| Fig. 1. Position de l'interface selon le modèle de Ghyben-Herzberg (d'après Custodio (2002) ; modifié) et détermination de la profondeur de l'interface. L'échelle verticale a été exagérée par rapport à l'échelle horizontale..... | 18 |
| Fig. 2. Conditions de flux « réel » près de la côte (d'après Custodio (2002) ; modifié) : contrairement au cas précédent, les composantes verticales de l'écoulement ne sont plus négligées..... | 18 |
| Fig. 3. Vue en coupe d'une zone de transition eau douce/eau de mer et de l'organisation des écoulements dans un aquifère côtier homogène (d'après Cooper et al., 1964; dans Barlow, 2003) | 19 |
| Fig. 4. Extension de la zone de transition en régime permanent dans un aquifère côtier homogène présentant de faibles gradients hydrauliques (d'après Custodio, 2002)..... | 20 |
| Fig. 5. Zones de transition dans un système aquifère côtier multicouche (d'après Custodio, 2002; modifié)..... | 20 |
| Fig. 6. Exemple et conséquences des différentes pressions s'exerçant sur un aquifère côtier | 22 |
| Fig. 7. Surexploitation de l'eau souterraine et intrusion marine en Europe (EEA, 2005)..... | 23 |
| Fig. 8. Aquifères deltaïques dans le bassin méditerranéen (d'après Margat, 2004; modifié). Les zones d'intrusion marine et les sources littorales majeures ont été reportées. | 26 |
| Fig. 9. Le delta du Rhône (image LANDSAT TM7, CRIGE PACA)..... | 26 |
| Fig. 10. Pluviométrie (cumul mensuel) et température moyenne mensuelle mesurée à la Tour du Valat pendant la période d'étude | 28 |
| Fig. 11. Localisation du réseau de mesure mis en place en 1970..... | 29 |
| Fig. 12. Esquisse du soubassement pliocène et interprétation de la topographie pontienne (d'après L. Beaufort, J. Bruneau, A. Grepin et Y. Jullian (1954), in L'Homer <i>et al.</i> (1987))..... | 30 |
| Fig. 13. Affleurement des cailloutis dans la basse vallée du Rhône | 31 |
| Fig. 14. Localisation des dépôts de cailloutis du 1 ^{er} et 2 ^{ème} cycle. La limite d'extension sous la Camargue des cailloutis de la Jeune Crau a été figurée en pointillé (d'après Marinou, 1969). 32 | |

| | |
|--|----|
| Fig. 15. Carte des isohypses du toit des cailloutis plio-pléistocènes de la Crau et du delta du Rhône (d'après Roure <i>et al.</i> , 2004; complété). Les principales vallées du toit des cailloutis ont été figurées par des flèches. | 35 |
| Fig. 16. Les étapes de l'édification holocène du delta du Rhône (d'après le Rapport Camargue (1970), in Arnaud-Fassetta (1998))..... | 37 |
| Fig. 17. Géomorphologie (en coupe) du delta du Rhône entre 11500 BP et 6500 BP (d'après Pons <i>et al.</i> (1979), in Arnaud-Fassetta (1998))..... | 38 |
| Fig. 18. Géomorphologie (en coupe) du delta du Rhône entre 6500 BP et l'époque romaine (d'après Pons <i>et al.</i> (1979), in Arnaud-Fassetta (1998)) | 39 |
| Fig. 19. Evolution du delta du Rhône (vue aérienne) : édification des différents lobes deltaïques (d'après L'Homer <i>et al.</i> (1981) dans Vella <i>et al.</i> (2005); modifié)..... | 40 |
| Fig. 20. Coupes Nord-Sud dans l'axe du Petit et du Grand Rhône (d'après Boyer <i>et al.</i> , 2005; modifié) | 41 |
| Fig. 21. Comparaison de la progradation des lobes deltaïques avec les isobathes du toit des cailloutis (dans Vella <i>et al.</i> (2005))..... | 44 |
| Fig. 22. Localisation respective des différents systèmes hydrogéologiques | 45 |
| Fig. 23. Profil longitudinal du Grand Rhône d'Arles à Port St Louis (d'après les données de la CNR, dans Antonelli (2002); complété)..... | 46 |
| Fig. 24. Débits moyens journaliers du Rhône à Arles entre janvier 2005 et décembre 2007 (données de la CNR) | 47 |
| Fig. 25. Fonctionnement hydrologique simplifié des eaux de surface en Camargue (d'après Chauvelon <i>et al.</i> (2003) ; modifié) | 48 |
| Fig. 26. Répartition latérale de la perméabilité des sol en fonction de la géomorphologie (morphologie d'après L'Homer (1975) ; modifié)..... | 50 |
| Fig. 27. Répartition des salinités de l'aquifère superficiel obtenues lors du forage des sondages profonds. La profondeur moyenne des piézomètres superficiels a également été reportée (Arnaud-Fassetta, 1998; modifié)..... | 53 |
| Fig. 28. Surface piézométrique de la nappe de la Crau (CERH, 1965; modifié) | 55 |
| Fig. 29. Limite eau salée/eau saumâtre (en bleu) en haute Camargue (dans DDA des Bouches du Rhône, 1970; Ambrosy, 2003) | 57 |
| Fig. 30. Représentation schématique de la surface piézométrique de la nappe des cailloutis en mai 1969 (dans L'Homer <i>et al.</i> (1987) ; modifié)..... | 58 |
| Fig. 31. Répartitions des salinités dans l'aquifère captif des cailloutis en fonction de la salinité des dépôts sus-jacents (d'après Arnaud-Fassetta, 1998; modifié). Les valeurs actuelles dans le cailloutis ont également été ajoutées lorsqu'elles étaient disponibles. Les forages pour lesquels la salinité a varié de manière importante par rapport à 1970 sont indiqués en rouge..... | 60 |

| | |
|--|-----|
| Fig. 32. Coupe schématique de l'aquifère des cailloutis présentant les hypothèses d'origine de la minéralisation..... | 63 |
| Fig. 33. Schéma des relations étudiées..... | 67 |
| Fig. 34. Réseau de mesures. Les piézomètres ayant fait l'objet d'un suivi piézométrique en continu sont figurés en italique souligné. Les 2 piézomètres de Crau figurés en blanc n'ont pas été échantillonnés..... | 69 |
| Fig. 35. Relation conductivité-chlorure des eaux analysées..... | 76 |
| Fig. 36. Synoptique des analyses réalisées pour les cations et anions majeurs. Les échantillons analysés également en $^{18}\text{O}/^2\text{H}$ ou en ^{13}C sont indiqués par un point vert ou jaune respectivement. Les campagnes analysées en ^3H et ^{14}C sont signalées par une flèche. | 77 |
| Fig. 37. Représentation schématique de la charge hydraulique ; exemple d'une nappe captive..... | 83 |
| Fig. 38. Représentation schématique de la charge « équivalent eau douce »..... | 84 |
| Fig. 39. Représentation schématique de l'écart entre les équivalents eau douce calculés pour 2 profondeurs différentes d'un même piézomètre..... | 85 |
| Fig. 40. Variation des valeurs de l'équivalent eau douce h_f (en m) calculé d'après l'Equation 5 pour $h = 0$ en fonction de ρ et z . La ligne en pointillé représente l'erreur minimum associée à la mesure piézométrique (0.20 m) ; d'après Post <i>et al.</i> (2007). | 86 |
| Fig. 41. Représentation schématique de la charge équivalent eau douce ramenée à une profondeur de référence $h_{f, i/ref}$ | 89 |
| Fig. 42. Carte de répartition de la salinité (g/l) dans l'aquifère captif..... | 90 |
| Fig. 43. Hypothèse de répartition de salinité dans l'aquifère captif..... | 91 |
| Fig. 44. Evolution de la densité de l'eau, ρ_i , en fonction de la profondeur atteinte par le piézomètre, z_i , (milieu de la crépine)..... | 92 |
| Fig. 45. Carte des niveaux piézométriques bruts (en m/NGF) de l'aquifère captif ; comparaison avec la répartition de la salinité (traits fins) | 93 |
| Fig. 46. Niveaux piézométriques bruts en fonction de la densité mesurée ρ_i . Les carrés blancs représentent les valeurs moyennes des mesures mensuelles. | 94 |
| Fig. 47. Niveaux d'équivalent eau douce h_f ($\rho_f=1000$) en fonction de la densité mesurée (ρ_i). Les valeurs moyennes des niveaux piézométriques bruts sont indiquées par des croix. | 95 |
| Fig. 48. Niveaux d'équivalent eau douce corrigés $h_{f, i/S7}$ ($\rho_f=1000$; $z_{S7} = 18$ m) en fonction de la densité mesurée (ρ_i). Les carrés blancs représentent les valeurs moyennes des mesures mensuelles. . | 95 |
| Fig. 49. Carte des niveaux piézométriques corrigés (en m/NGF) de l'aquifère captif ; comparaison avec la répartition de la salinité (traits fins) | 96 |
| Fig. 50. Variations temporelles des niveaux piézométriques corrigés | 97 |
| Fig. 51. Comparaison de la carte piézométrique actuelle avec la carte piézométrique de 1969 | 98 |
| Fig. 52. Evolution des niveaux piézométriques (N.P.) et de la salinité de l'aquifère captif de Camargue de 1969 à 2007 | 100 |

| | |
|--|-----|
| Fig. 53 Comparaison des isosalinités (a) et des isopièzes (b) de Camargue et de Basse Crau réalisée à partir des données de CERIC HORIZON (1993)..... | 103 |
| Fig. 54. Variation des niveaux (en m/NGF) du Rhône, de la mer et de l'aquifère captif (S ₅ , S ₇ , S ₈) du 5 sept. 2005 au 30 nov. 2007 au pas de temps horaire | 106 |
| Fig. 55. Evolution comparée des niveaux de Camargue avec les niveaux de Crau, du Rhône, de la mer et la pluviométrie..... | 107 |
| Fig. 56. Variation des niveaux moyens horaires dans la mer et le piézomètre S ₅ | 108 |
| Fig. 57. Variation des niveaux moyens horaires dans le Rhône et le piézomètre S ₇ : <i>a</i> - Niveaux moyens horaires au S ₇ et dans le Rhône ; <i>b</i> - Charge moyenne horaire au S ₇ comparée au niveau du Rhône | 108 |
| Fig. 58. Crues sélectionnées pour le calcul de la diffusivité au piézomètre S ₇ | 111 |
| Fig. 59. Détermination du déphasage et de l'amortissement du pic de crue du Rhône au piézomètre S ₇ ; exemple de la crue B | 111 |
| Fig. 60. Influence de la mer sur les variations du niveau du Rhône et de l'aquifère captif | 113 |
| Fig. 61. Analyses spectrales comparées des chroniques différenciées des niveaux piézométriques (en m) | 116 |
| Fig. 62. Analyses spectrales comparées des chroniques différenciées des niveaux de la mer, du Rhône et de la pression atmosphérique (en m) | 116 |
| Fig. 63. Fonction de gain et de cohérence des analyses spectrales croisées entre les piézomètres de l'aquifère et le Rhône | 117 |
| Fig. 64. Piper diagram showing the spatial evolution of the water chemistry in the confined aquifer (dashed arrows) | 124 |
| Fig. 65. Relationship between ions and Cl ⁻ contents in the confined groundwater. The monthly analyses (from May 2005 to May 2006 and November 2006) have been reported for each piezometer. Seawater and freshwater end-members are also shown. Rhône River and Crau aquifer are reported separately only when sufficient differences exist between these two freshwater sources. For most of the samples, horizontal and vertical bars are smaller than the symbols. | 127 |
| Fig. 66. Relationship between $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in the confined groundwater. The dotted circle delimits the Crau aquifer samples; the dashed circle delimits the Rhône River ones. The theoretical mixing line has also been reported (dashed line). | 128 |
| Fig. 67. Plot of Cl ⁻ (in meq/l) vs. $\delta^{18}\text{O}$ -VSMOW (in ‰). The dotted circle delimits the Crau aquifer samples; the dashed circle delimits the Rhône River ones. The dashed lines delimit the furthest theoretical freshwater/seawater mixing. | 129 |
| Fig. 68. Relationship between HCO ₃ ⁻ enrichment (HCO _{3react}) and SO ₄ ²⁻ depletion (SO _{4react}) in meq/l for each sample | 132 |

| | |
|--|-----|
| Fig. 69. Plot of $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDC}}$ vs Cl^- . The dashed line stands for the expected value for a “fresh” closed system in equilibrium with soil CO_2 . | 134 |
| Fig. 70. The reactant Ca^{2+} and Mg^{2+} in meq/l are plotted versus the Na^+ and K^+ depletion ($\text{Na}_{\text{react}} + \text{K}_{\text{react}}$) for each sample. The down-gradient evolution according to the salinity increase is underlined by the arrow. The solid part of the arrow stands for the less saline samples, the dashed part of the arrow stands for the most saline samples. | 135 |
| Fig. 71. Solubilité d'un minéral en fonction de l'ajout croissant d'électrolyte. 2-dissolution ; 3-précipitation (d'après Runnels, 1969). | 139 |
| Fig. 72. Evolution de la sursaturation des eaux vis-à-vis de la calcite (a) et de la dolomite (b) lors d'un mélange avec des eaux de Méditerranée. Les indices de saturation des échantillons et du modèle de mélange ont été calculés avec PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999). | 140 |
| Fig. 73. Etat de saturation de la calcite en fonction de la pression partielle en CO_2 (PCO_2) | 141 |
| Fig. 74. Dépôts noirs laissés par l'eau du piézomètre S_1 dans la cellule de mesure. | 143 |
| Fig. 75. Comparaison de l'évolution des ions majeurs en fonction du Cl^- dans l'aquifère captif et l'aquifère superficiel. Les évolutions du Mg^{2+} et du Br^- étant similaire à celle du Na^+ , elles n'ont pas été représentées. | 144 |
| Fig. 76. Comparaison des teneurs en $\delta^{18}\text{O}$ dans l'aquifère captif, l'aquifère superficiel et les eaux de surface en fonction du Cl^- . Les données de l'aquifère superficiel proviennent de travaux antérieurs (Ambrosy, 2003; Paul, 2004) notées (A-P). | 145 |
| Fig. 77. Répartition de l'excès en deutérium dans les aquifères de Camargue en fonction des teneurs en chlorures. Les données du présent travail sont comparées à celles des précédents travaux (Ambrosy, 2003; Paul, 2004) notées (A-P). | 145 |
| Fig. 78. Teneurs moyennes annuelles en tritium (UT) des précipitations à Thonon (d'après de la Vaissière, 2006) et à Pierrelatte entre 1964 et 1970 (d'après Griolet (1976)). | 148 |
| Fig. 79. Carte de répartition des teneurs en tritium (en UT) dans le delta du Rhône (campagne de novembre 2006). | 150 |
| Fig. 80. Schéma synthétique des interactions possibles des différents réservoirs avec l'aquifère des cailloutis | 152 |
| Fig. 81. Carte de répartition des teneurs en tritium (en UT) dans le delta du Rhône en 1969 (d'après Marinos, 1969; Griolet, 1976) | 153 |
| Fig. 82. Composition isotopique des principaux réservoirs de carbone. L'origine et les variations en ^{13}C et ^{14}C sont présentées en détail dans Clark et Fritz (1997) et Mook et Vries (2000). | 159 |
| Fig. 83. Schéma des variations naturelles du $\delta^{13}\text{C}$ dans le cycle hydrologique (Mook et Vries, 2000) | 160 |
| Fig. 84. Localisation des points de datation (d'après Vella <i>et al.</i> (2005) ; modifié) | 163 |
| Fig. 85. Activité ^{14}C dans l'aquifère et les eaux de recharges potentielles en fonction de la salinité exprimée en proportion d'eau de mer (cf. II.1.4 Quantification of seawater intrusion) | 167 |

| | |
|--|-----|
| Fig. 86. Relation entre l'appauvrissement en ^{14}a et l'évolution du $\delta^{13}\text{C}$ | 168 |
| Fig. 87. Comparaison des valeurs des $\delta^{13}\text{C}_{\text{théorique}}$ calculés sous différentes hypothèses avec les valeurs mesurées. Le $\delta^{13}\text{C}$ mesuré sur le précipité de l'échantillon ^{14}C a également été reporté. | 171 |
| Fig. 88. Comparaison de l'évolution des isotopes du carbone (^{14}a , $\delta^{13}\text{C}$) et des indicateurs géochimiques de l'oxydation de la matière organique (teneurs moyennes en HCO_3^- , Eh moyen) en fonction des teneurs moyennes en Carbone Organique Total (TOC) de l'aquifère des cailloutis. Les piézomètres n'ayant pas fait l'objet de mesure ^{14}C ont également été représentés (triangle ou carré blanc et croix gris clair). | 176 |
| Fig. 89. Evolution des teneurs en SO_4^{2-} en fonction de l'augmentation des teneurs en HCO_3^- dans l'aquifère | 177 |
| Fig. 90. Variation temporelle du Eh en relation avec la variation de niveau piézométrique aux piézomètres S_7 (a) S_1 et S_5 (b) | 180 |
| Fig. 91. Synthèse de l'influence de la dégradation de la MO sédimentaire | 182 |
| Fig. 92. Evolution de la signature isotopique du CMD dans l'aquifère de Camargue selon le type de processus de dégradation de la MO sédimentaire. Les évolutions tendent vers les activités ^{14}C de la MO..... | 183 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|--|-----|
| Tableau 1. Cotes atteintes par les sondages profonds. Les forages ont été crépinés sur toute la hauteur du cailloutis rencontré..... | 29 |
| Tableau 2. Cotes de référence des forages profonds utilisés. *Cote estimée d’après la carte géologique | 69 |
| Tableau 3. Altitudes du sol et des niveaux repères des piézomètres de l’aquifère captif : comparaison avec les données de 1970 et 1976. Les piézomètres en italiques n’ont pas fait l’objet de mesure durant cette étude. | 70 |
| Tableau 4. Synthèse du nombre de prélèvements réalisés pour chaque hysrosystème | 73 |
| Tableau 5. Volume et durée des pompages nécessaires au renouvellement de l’eau des forages..... | 73 |
| Tableau 6. Densité de l’eau $\rho(S,t,0)$ pour les différents piézomètres de l’aquifère captif..... | 91 |
| Tableau 7. Gradients de charge par rapport au piézomètre S_g obtenus à partir des charges équivalent eau douce rapportées à la profondeur du piézomètre S_7 | 96 |
| Tableau 8. Salinités et niveaux piézométriques lors de l’établissement de la carte de 1969 (moyenne mars-juillet 1969) ; comparaison avec les valeurs de 2005-2006..... | 98 |
| Tableau 9. Calcul de la diffusivité pour les crues d’octobre et de novembre 2006 au piézomètre S_7 . | 112 |
| Tableau 10. Période et fréquence des principaux groupes d’ondes de marées..... | 114 |
| Tableau 11. Rapport d’amplitude BE/HE des principales ondes de marées pour les marées terrestre et océanique, le Rhône et les piézomètres S_7 et S_5 | 117 |
| Table 12. Hydrochemical and isotopic parameters (average and standard deviation σ) of the groundwater, the Rhône River, the Crau aquifer and the Mediterranean Sea. The isotopic data are reported in δ (‰) as a deviation from the V-SMOW for ^{18}O and ^2H and from the V-PDB for ^{13}C | 125 |
| Table 13. Average (in meq/l) and standard deviation (σ) of recalculated water analyses. See text for details..... | 131 |

| | |
|--|-----|
| Table 14. Average saturation index for carbonated minerals and gypsum calculated with PHREEQC | 136 |
| Tableau 15. Teneurs en tritium (en UT) des échantillons prélevés lors de la campagne de 2006..... | 149 |
| Tableau 16. Teneurs en tritium en 1969 ; à cette date les eaux d'activité tritium inférieure à 50 UT correspondent à des eaux « anté-nucléaire »..... | 153 |
| Tableau 17. Synthèse des principales réactions géochimiques pouvant modifier l'activité ^{14}C et les conséquences sur l'estimation de l'âge de l'eau..... | 157 |
| Tableau 18. Datation radiocarbone des dépôts organiques (tourbe) au contact ou proche des cailloutis. NB : L'âge ^{14}C conventionnel au S_7 a été estimé à partir de l'intervalle des âges réels.. | 162 |
| Tableau 19. Activité ^{14}C de la MO retenues pour 3 piézomètres de l'étude (S_1 , S_5 , S_7) | 163 |
| Tableau 20. Facteurs de fractionnement du $\delta^{13}\text{C}$ entre le $\text{CO}_2(\text{g})$, le CMTD et la calcite en fonction de la température T (en degré Kelvin)..... | 164 |
| Tableau 21. Résultats des mesures des isotopes du carbone ^{14}a et $\delta^{13}\text{C}$. Pour chacun des points, la contribution du pôle d'eau de mer et la teneur en tritium sont rappelées. | 167 |
| Tableau 22. Comparaison des activités initiales ($^{14}\text{a}_0$) au S_2 calculées par les modèles de <i>Tamers</i> , <i>Ingerson et Pearson</i> (Pearson) et <i>Fontes et Garnier</i> (F&G) | 174 |
| Tableau 23. Teneurs des isotopes du carbone (^{14}a et $\delta^{13}\text{C}_{\text{CMTD}}$) comparées aux teneurs moyennes en HCO_3^- et TOC et aux valeurs de Eh..... | 176 |

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 : Fiches descriptives des points de mesure

Annexe 2 : Données

Annexe 3 : Niveaux piézométriques et salinités de l'aquifère captif de Camargue de 1969 à 2007

Annexe 4 : Origin of groundwater salinity and hydrogeochemical processes in a confined coastal aquifer: Case of the Rhône delta (Southern France)

Annexe 5 : Geochemical evolution and timescale of seawater intrusion in a confined coastal aquifer: case of the Rhône delta

ANNEXES

ANNEXE 1 : FICHES DESCRIPTIVES DES POINTS DE MESURE

Ces fiches ont été réalisées par Daniel Hermite du CEREGE dans le cadre de l'ORE RESYST.

Contact : hermitte@cerege.fr

ORE - RESYST

Plateforme S1

Identification de l'ouvrage

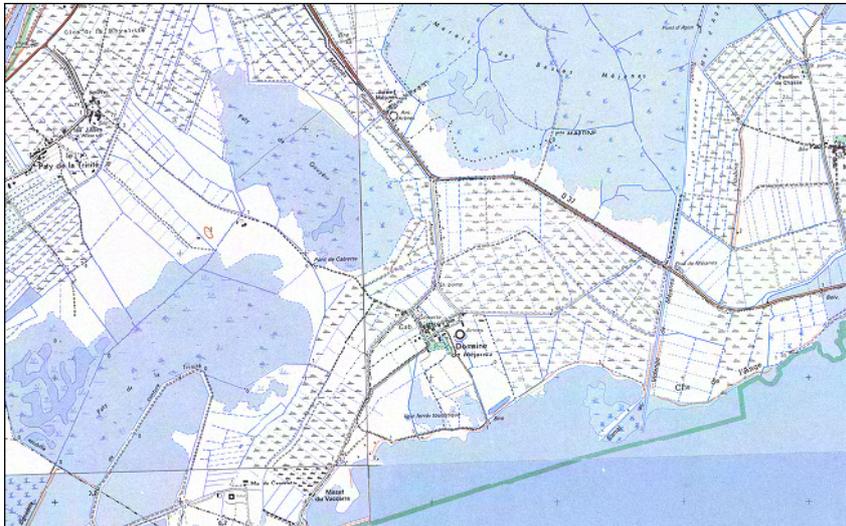
Nom ORE : S1 Ancien nom : S1
Site : Les Frignants
Nature de l'ouvrage : Piézomètre nappe profonde
Année de réalisation : 1969
Propriétaire actuel :
Contact(s) : Mr Ribeiro Christian : Mas Michel - 04 90 97 10 63

Localisation de l'ouvrage

Commune : Stes MARIES DE LA MER Département : 13
Lieu dit : Les Frignants
Coordonnées : X : 4.490071
Y : 43.522253
Z sol : 0.50 m

Plan d'accès

N° carte IGN (1/25000) : 2943E et 2944O



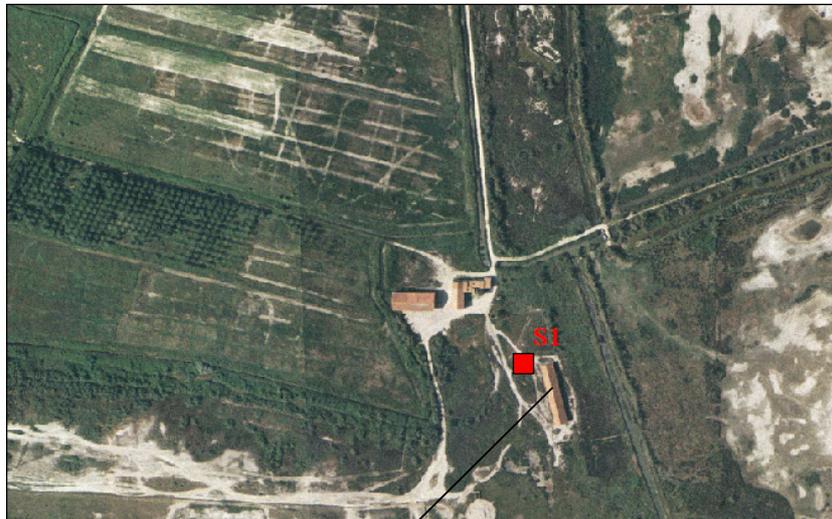
A partir de la D37 (Albaron - Villeneuve), prendre la route qui mène au Domaine de Méjanes. Avant l'entrée du Domaine, prendre sur la droite la piste (grands arbres) qui passe par le Mazet du Vaccarès et longe l'étang à l'Ouest. Continuer la piste jusqu'au Mas Michel.



!!! Autorisation d'accès à demander au Mas Michel

A partir du Mas Michel, 2 itinéraires possibles en fonction de la présence de troupeaux sur certaines parcelles.

Localisation précise de l'ouvrage



1 – Localisation du piézomètre S1 sur une orthophotographie (1998). Contourner les bâtiments principaux et se diriger vers la bergerie (bâtiment très allongé).

Le piézomètre, situé dans une zone de végétation rase est bien visible.



2 – Vue du piézomètre S1

Description de l'ouvrage

Structure : Tube hors sol métallique. Tube intérieur en PVC

Diamètre intérieur du tube :

Point de repère pour la mesure du niveau d'eau : Haut du tube

Hauteur au-dessus du sol : 1.32m

Profondeur du forage : 41.70m

Matériel nécessaire pour l'échantillonnage : utiliser de préférence un tuyau de petit diamètre raccordé sur la pompe (piézomètre partiellement obstrué).

Remarques lors de la visite du site

Le piézomètre est partiellement obstrué, mais la mesure et l'échantillonnage restent possibles.

ORE - RESYST

Plateforme S2

Identification de l'ouvrage

Nom ORE : S2

Ancien nom : S2

Site : Pont du Mas de l'Ange

Nature de l'ouvrage : Piézomètre nappe profonde

Année de réalisation : 1969

Propriétaire actuel : Hôpital d'Arles ?

Contact(s) : Mr Jalabert – Mas de la Chassagne

Localisation de l'ouvrage

Commune : ARLES

Département : 13

Lieu dit : Ste Cécile

Coordonnées :

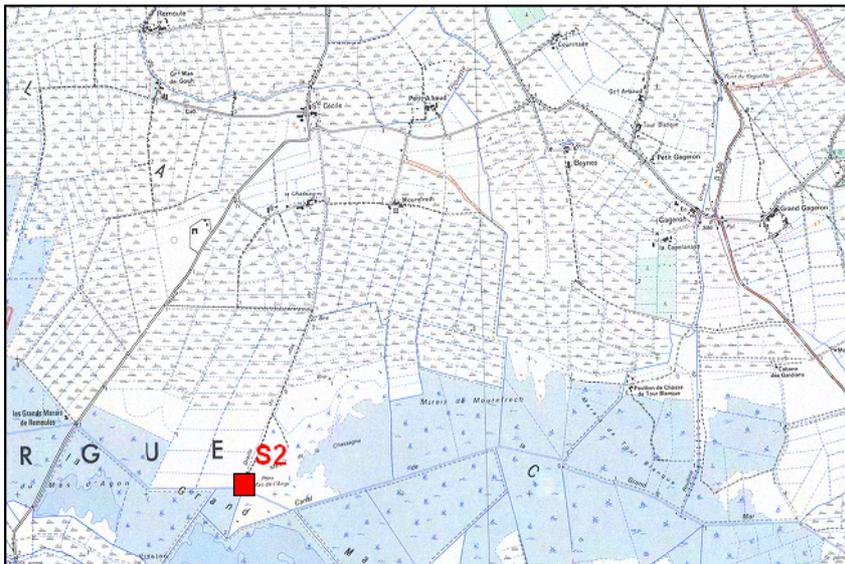
X : 4.564227

Y : 43.593585

Z sol : 0.00 m

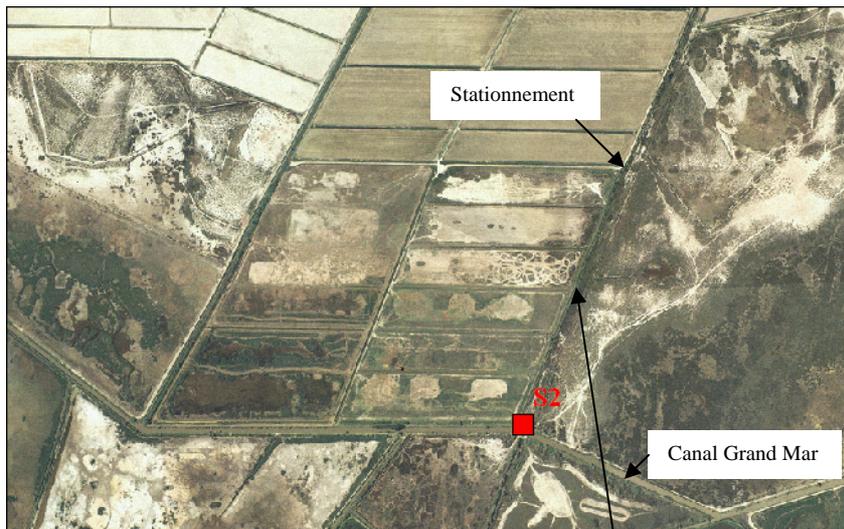
Plan d'accès

N° carte IGN (1/25000) : 2943E



Rejoindre le lieu-dit Sainte Cécile. Prendre la route en direction de Gageron et dès la sortie du hameau, emprunter la Draille du Mas de l'Ange. Continuer jusqu'à un carrefour de pistes et emprunter le sentier central carrossable qui longe le canal. Continuer jusqu'à un 2^e carrefour : stationnement du véhicule.

Localisation précise de l'ouvrage



1 - Localisation du piézomètre S2 sur une orthophotographie (1998)

Au point de stationnement, franchir un portail et continuer à pied le long du canal qui rejoint celui de la Grand Mar (environ 10mn).

Arrivé au canal de la Grand Mar (ne pas le franchir), le piézomètre se trouve à gauche.



2 - Vue du piézomètre S2

Voir plus bas la nouvelle configuration.

Description de l'ouvrage

Structure : PVC

Diamètre intérieur du tube :

Point de repère pour la mesure du niveau d'eau : artésien

Hauteur au-dessus du sol :

Profondeur du sondage : 23.19m

Matériel nécessaire pour l'échantillonnage :

Remarques lors de la visite du site



Visite du 22/05/2005 :

La configuration du piézomètre a été modifiée (comparer les 2 photos). L'accès est plus difficile : installation de barrières et portails successifs. Le site sert d'abreuvoir pour le bétail.

ORE - RESYST

Plateforme S5

Identification de l'ouvrage

Nom ORE : S5

Ancien nom : S5

Site : Fiélouse chemin

Nature de l'ouvrage : Piézomètre nappe profonde

Année de réalisation : 1969

Propriétaire actuel : Mr GROSSI

Contact(s) : Mr Grossi : 04 90 97 20 92

Mr Joua : 04 90 97 25 95

Mr Pauc : 04 90 97 22 77

Localisation de l'ouvrage

Commune : ARLES

Département : 13

Lieu dit : Mas de Fiélouse

Coordonnées :

X : 4.622449

Y : 43.504525

Z sol : 0.12 m

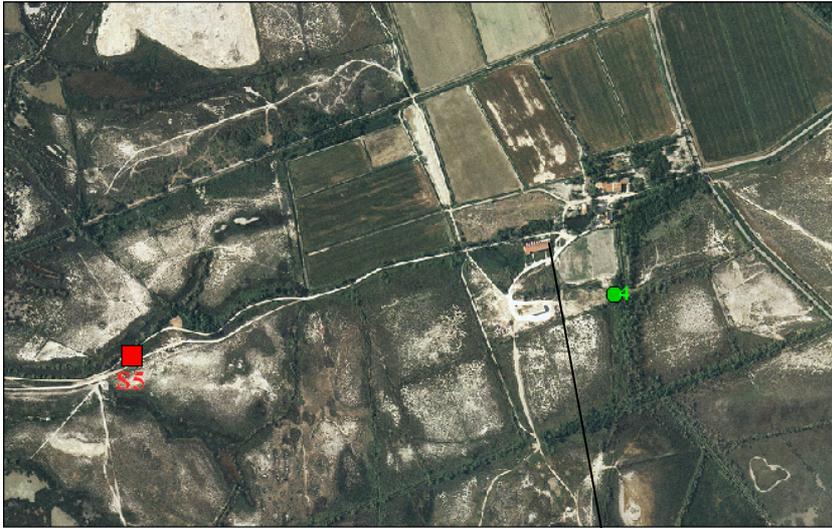
Plan d'accès

N° carte IGN (1/25000) : 2944E



Accès par la D36b qui longe le Vaccarès sur sa rive Est.

Localisation précise de l'ouvrage



!! Demander l'autorisation d'accès au site

1 – Localisation du piézomètre S5 sur une orthophotographie (1998)

A partir de la route D36b, entrer dans le Mas de Fiérouse, passer devant le bâtiment principal, puis contourner le petit étang (résurgence d'eau douce). Emprunter la piste au nord du garage. Au dédoublement de la piste, prendre préférentiellement le tracé de droite (N). Le piézomètre est situé entre les deux tracés de la piste, à proximité de l'endroit où ils se rejoignent.

2 – Vue du piézomètre S5
Situé dans une zone de sansouire et végétation d'ajoncs au S et à l'O.
Zone de cultures au NE.

Description de l'ouvrage

Structure : Tube hors sol métallique. Tube intérieur en PVC

Diamètre intérieur du tube :

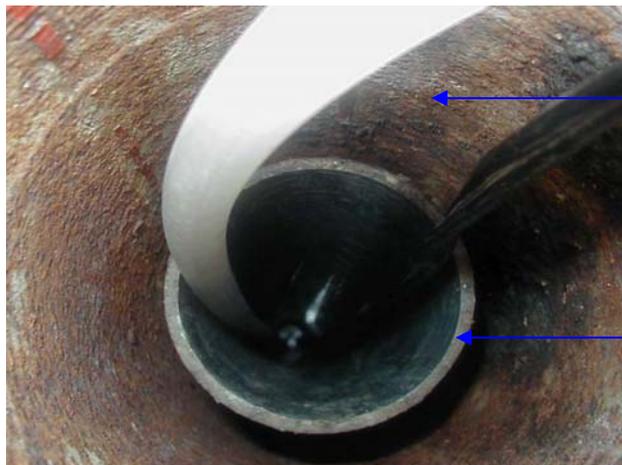
Point de repère pour la mesure du niveau d'eau : Haut du tube

Hauteur au-dessus du sol : 1.42 m

Profondeur du forage : 42.12 m

Matériel nécessaire pour l'échantillonnage :

- Pompe électrique à immersion (diamètre maximal 60mm) ou pompe thermique



Vue de l'intérieur du piézomètre.

Tube extérieur métallique

Tube intérieur en PVC ?

Remarques lors de la visite du site

ORE - RESYST

Plateforme S7

Identification de l'ouvrage

Nom ORE : S7

Ancien nom : S7

Site : Mas Augery des Sansouïres

Nature de l'ouvrage : Piézomètre – nappe profonde

Année de réalisation : 1969

Propriétaire actuel :

Contact(s) : Mr Michel

Tel : 04 90 97 00 71

Localisation de l'ouvrage

Commune : ARLES

Département : 13

Lieu dit : Azegat

Coordonnées :

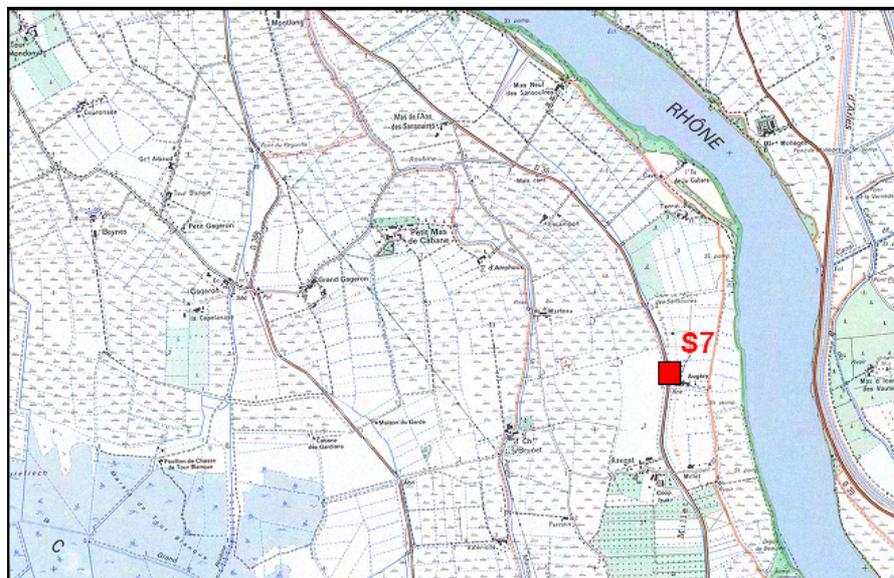
X : 4.648858

Y : 43.603947

Z sol : 2.80 m

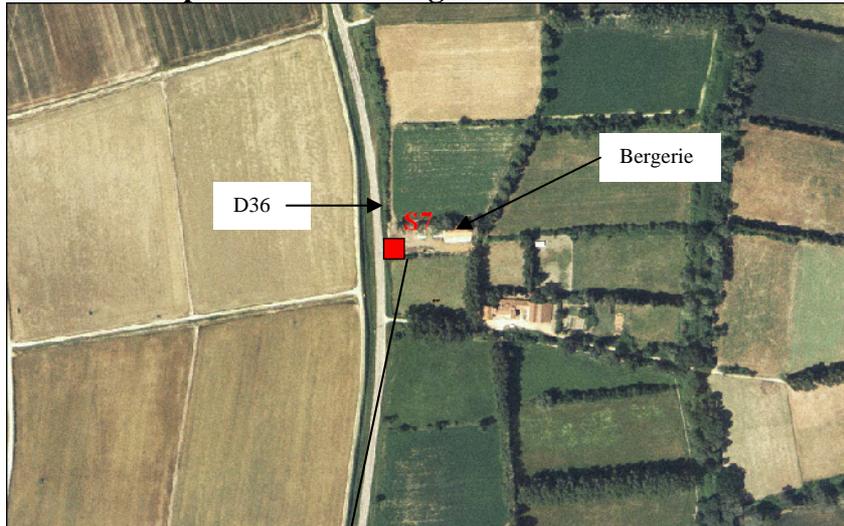
Plan d'accès

N° carte IGN (1/25000) : 2943E



Situé en bordure de la D36, près du lieu-dit Azegat.
Le Mas Augery des Sansouïres est signalé par un panneau.

Localisation précise de l'ouvrage



1 – Localisation du piézomètre S7 sur une orthophotographie (1998). Sur la D36 (route d'Arles à Salins de Giraud), l'entrée du Mas est indiquée par un panneau « Mas Augery des Sansouïres ». Emprunter le chemin de terre jusqu'au Mas. Tourner à gauche au niveau du bâtiment et avancer jusqu'à la bergerie. Le piézomètre est situé à proximité de la D36.



2 – Vue du piézomètre S7
Situé dans une zone de prairies et rizières au-delà de la D36.

Description de l'ouvrage

Structure : PVC

Diamètre intérieur du tube :

Point de repère pour la mesure du niveau d'eau : Haut du tube

Hauteur au-dessus du sol : 0.61m - **!!** 0.68m (depuis le 29 09 2005).

Profondeur du forage : 9.80m

Matériel nécessaire pour l'échantillonnage :

Remarques lors de la visite du site

La partie hors sol du tube a été modifiée (hauteur ajoutée : 7cm) lors de l'installation d'une sonde permanente CTD (mesures de conductivité, niveau, température) le 29 septembre 2005.

ORE - RESYST

Plateforme S8

Identification de l'ouvrage

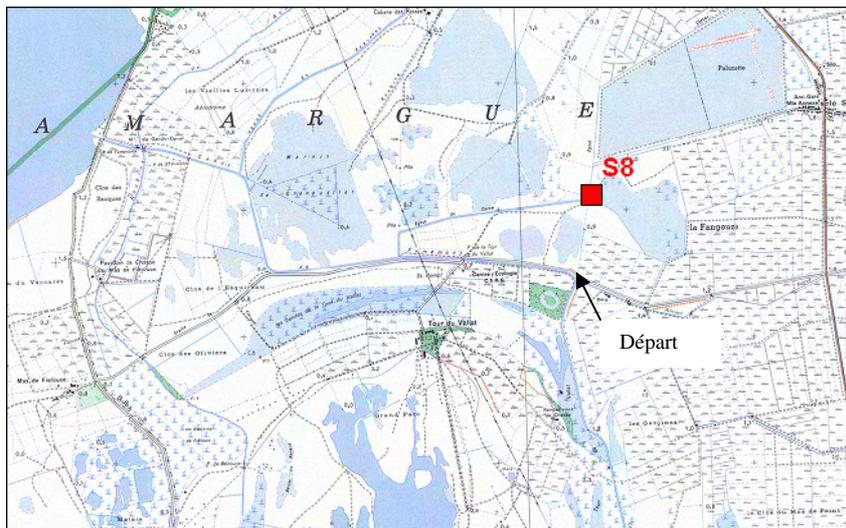
Nom ORE : S8
Ancien nom : S8
Site : Fangouze - Egout de Cazeau
Nature de l'ouvrage : Piézomètre nappe profonde
Année de réalisation : 1969
Propriétaire actuel : Fondation Sansouire (Tour du Vallat)
Contact(s) : Marc Pichaud
Philippe Chauvelon

Localisation de l'ouvrage

Commune : ARLES
Département : 13
Lieu dit : La Tour du Vallat
Coordonnées : X : 4.684845
Y : 43.519596
Z sol : 0.67 m

Plan d'accès

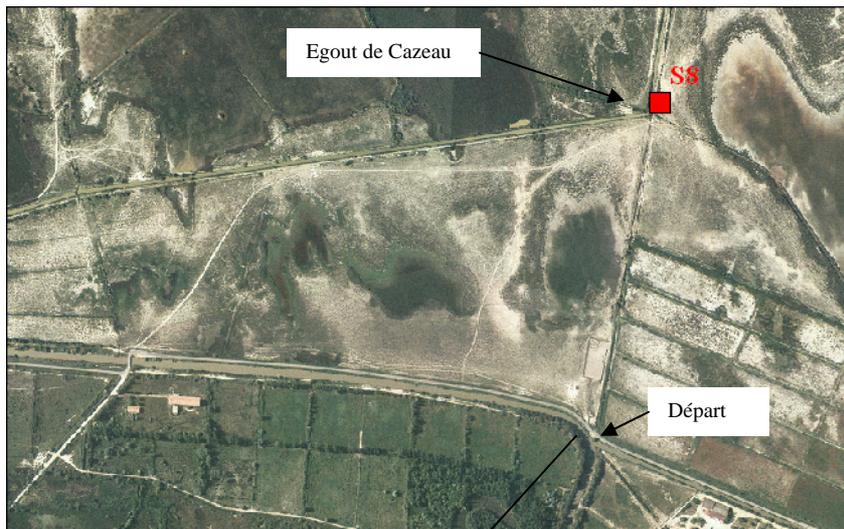
N° carte IGN (1/25000) : 2944E



!! Autorisation à demander à la Fondation Sansouire (Tour du Vallat)

A partir de la route qui relie la D36 (au S du Sambuc) à la D36b (Mas de Fiérouse), environ 15mn à pied.

Localisation précise de l'ouvrage



Description de l'ouvrage

Structure : partie hors sol métallique

Diamètre intérieur du tube :

Point de repère pour la mesure du niveau d'eau : haut du tube

Hauteur au-dessus du sol : 0.92m

Profondeur du forage : 18.53m

Matériel nécessaire pour l'échantillonnage :

Remarques lors de la visite du site

ORE - RESYST

Plateforme F11

Identification de l'ouvrage

Nom ORE : F11

Ancien nom : nouveau forage (particulier)

Site : Bergerie de la Commanderie

Nature de l'ouvrage : forage

Année de réalisation :

Propriétaire actuel : Mr Bernard LAFFORGUE

Contact(s) : Mr Bernard Lafforgue - La Commanderie – tel : 04 90 97 20 49

Localisation de l'ouvrage

Commune : ARLES

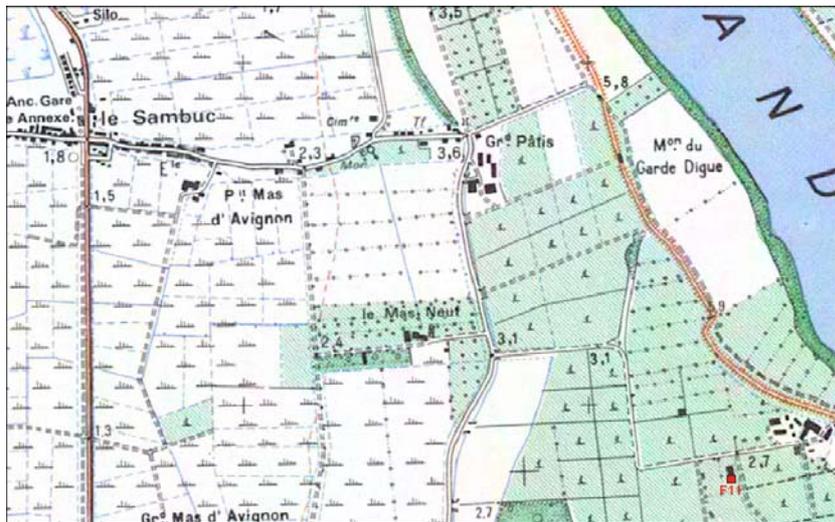
Département : 13

Lieu dit : Le Grand Pâtis

Coordonnées :
X : 4.595748
Y : 43.566690
Z sol : 2.70 m

Plan d'accès

N° carte IGN (1/25000) : 2944E



Rejoindre le hameau Le Sambuc sur la D36. Au feu tricolore, prendre vers l'Est, la rue qui mène au Grand Pâtis. Prendre la draille du Beurre noir sur la droite. Parcourir environ 700m. Sur la gauche, à l'entrée de la piste qui mène aux bâtiments se trouve la panneau qui indique le « Mas de la Commanderie ».

Localisation précise de l'ouvrage



1 – Localisation du forage F11 (orthophotographie, 1998).

A partir du panneau à l'entrée de la piste, après 2 coubes à 90°, continuer jusqu'à la bergerie (premier bâtiment aperçu sur la droite).



2 – Vue du forage F11.

Il est situé en bordure du chemin qui longe la bergerie.

Description de l'ouvrage

Structure : métal

Diamètre intérieur du tube : 0.25 m

Point de repère pour la mesure du niveau d'eau : Haut du tube

Hauteur au-dessus du sol : 0.38 m

Profondeur du forage : 40 m

Matériel nécessaire pour l'échantillonnage : pompe à fort débit de préférence

Remarques lors de la visite du site

ORE - RESYST

Plateforme F27 : NDA

Identification de l'ouvrage

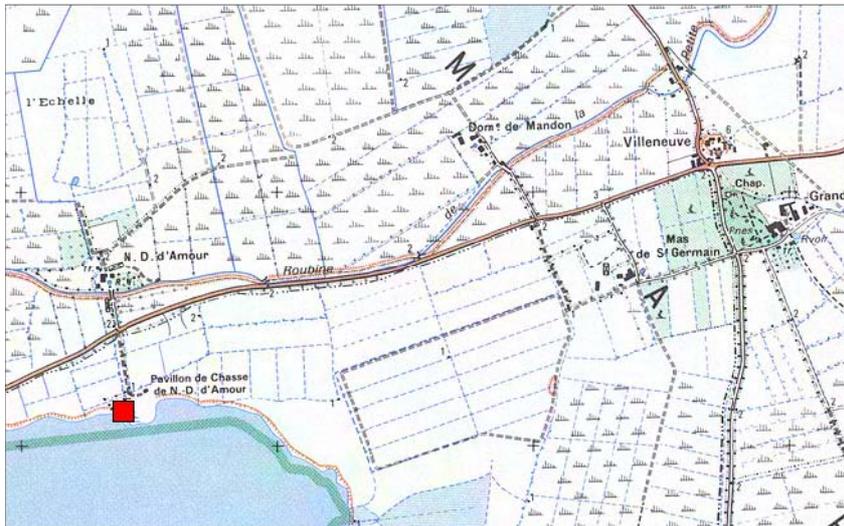
Nom ORE : F27 / NDA Ancien nom : nouveau forage (particulier)
Site : Notre Dame d'Amour – Pavillon de chasse
Nature de l'ouvrage : forage
Année de réalisation :
Propriétaire actuel : Mr ARSAC
Contact(s) : Mas de Notre Dame d'Amour – Tel : 04 90 97 00 24

Localisation de l'ouvrage

Commune : ARLES Département : 13
Lieu dit : Notre Dame d'Amour
Coordonnées : X : 4.595748
Y : 43.566690
Z sol : 0.90 m

Plan d'accès

N° carte IGN (1/25000) : 2943E



Pour y accéder, prendre la D37 qui longe le Vaccarès au Nord.. Prendre le chemin qui mène au Pavillon de chasse (panneau indicateur à l'entrée).
Stationner dans la cour devant les bâtiments.

Localisation précise de l'ouvrage



1 – Localisation du forage F27 (orthophotographie, 1998).

Le forage (artésien) est situé en bordure de l'étang. Il est protégé par une petite cabane. L'eau est amenée vers l'extérieur par un tuyau souple.



2 – Vue du forage F27.

Description de l'ouvrage

Structure :

Diamètre intérieur du tube :

Point de repère pour la mesure du niveau d'eau : artésien

Hauteur au-dessus du sol :

Profondeur du forage : 33m

Matériel nécessaire pour l'échantillonnage :

Remarques lors de la visite du site

Le forage est situé dans un petit local. Un tuyau amène l'eau à l'extérieur où peut se faire l'échantillonnage.

ORE - RESYST

Plateforme SG

Identification de l'ouvrage

Nom ORE : SG

Ancien nom :

Site : Augery Nord

Nature de l'ouvrage : Forage profond

Année de réalisation :

Propriétaire actuel : Mr Gazan

Contact(s) : Mr Gazan

Localisation de l'ouvrage

Commune : Arles

Département : 13

Lieu dit : Azegat

Coordonnées :

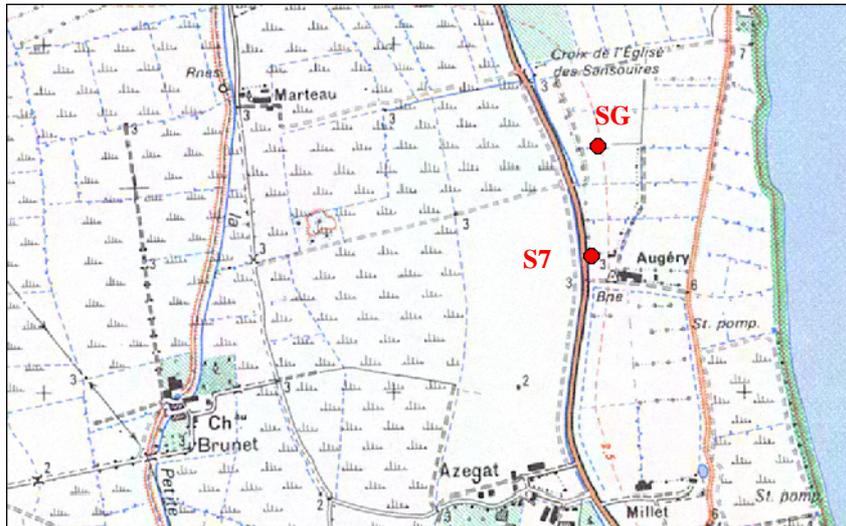
X : 4.64863853

Y : 43.60575512

Z sol : 2.80 m

Plan d'accès

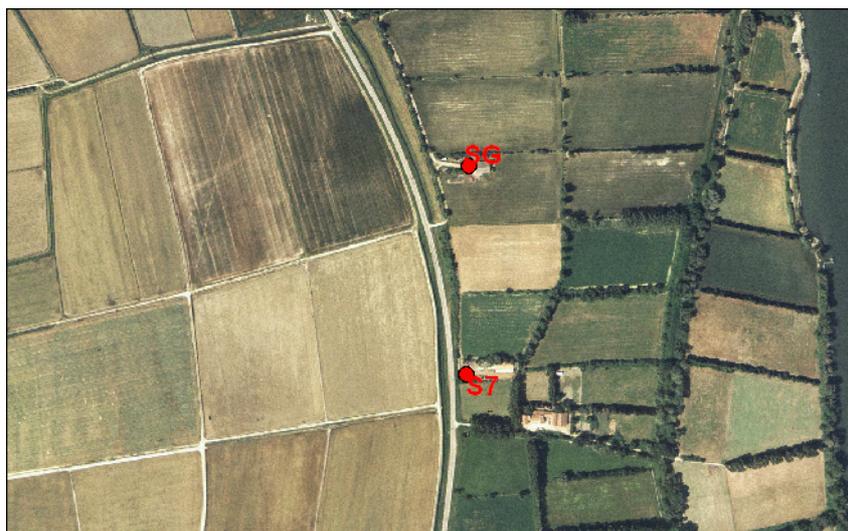
N° carte IGN (1/25000) : 2943E



Situé en bordure de la D36, près du lieu-dit Azegat.

L'accès se fait par un chemin situé environ à 300m au N du Mas Augery des Sansouires est signalé par un panneau.

Localisation précise de l'ouvrage



1 – Localisation du forage SG sur une orthophotographie (1998) Sur la D36 (route d'Arles à Salins de Giraud), emprunter le chemin de terre situé à environ 300m au Ndu Mas Augery des Sansouires.

Le forage est situé à l'angle NW du bâtiment.

Description de l'ouvrage

Structure :

Diamètre intérieur du tube : 0.20 m

Point de repère pour la mesure du niveau d'eau : Haut du tube

Hauteur au-dessus du sol : 0.19 m

Profondeur du forage :

Matériel nécessaire pour l'échantillonnage :

ANNEXE 2 : DONNEES

| Nom des échantillons | Date | Niveau (m/NGF) | T °C | pH | c25°C mS/cm | Salinité g/l | densité | eH mV | HCO ₃ ⁻ mg/l | Cl ⁻ mg/l | Br ⁻ mg/l | NO ₃ ⁻ mg/l | PO ₄ ²⁻ mg/l | SO ₄ ²⁻ mg/l | Ca ²⁺ mg/l | Mg ²⁺ mg/l | Na ⁺ mg/l | K ⁺ mg/l | Fe ²⁺ mg/l | Sr ²⁺ mg/l | Mn ²⁺ mg/l | TOC mg/l | SiO ₂ mg/l | BJ | ¹⁸ O ‰ | ² H ‰ | ¹³ C ‰ | ¹⁴ C ppm | H ₂ CO ₃ meq/l | CMTD meq/l | P _{CO2} atm | |
|----------------------|------------|----------------|------|------|-------------|--------------|---------|-------|------------------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------|-----------------------|-----|-------------------|------------------|-------------------|---------------------|--------------------------------------|------------|----------------------|-------|
| S1 | 31-mai-05 | 0,28 | 16,4 | 6,76 | 45,1 | 28,7 | 1,02 | -138 | 1613,5 | 15106,1 | 59,14 | < | < | 53,81 | 346,95 | 912,75 | 7647,50 | 211,50 | 1,13 | 6,72 | 0,22 | 2,73 | 3,01 | -3% | -2,16 | -18,90 | | | 6,09 | 32,53 | -0,81 | |
| S1 | 28-juin-05 | 0,25 | 16,7 | 6,83 | 44,9 | 28,6 | 1,02 | | 1734,8 | 16241,3 | 60,07 | < | < | 5,12 | 316,05 | 890,25 | 8077,50 | 227,50 | | | | 4,08 | 2,73 | -4% | | | | | 5,51 | 33,94 | -0,84 | |
| S1 | 28-juil-05 | 0,19 | 17,4 | 6,8 | 45,2 | 28,9 | 1,02 | -120 | 1647,0 | 15283,8 | 59,85 | < | < | 4,51 | 400,10 | 877,25 | 8180,49 | 207,63 | | | | 4,08 | 2,73 | -1% | -2,19 | -20,20 | | | 5,52 | 32,51 | -0,84 | |
| S1 | 30-sept-05 | 0,22 | 16,7 | 6,82 | 44,5 | 28,3 | 1,02 | | 1491,0 | 15651,2 | 59,51 | < | < | 102,08 | 353,30 | 909,57 | 7750,00 | 217,75 | | | | 4,08 | 2,73 | -4% | | | -15,33 | | 4,85 | 29,29 | -0,90 | |
| S1 | 27-oct-05 | 0,34 | 17,2 | 6,85 | 44 | 28 | 1,02 | -129 | 1478,6 | 15153,1 | 56,54 | < | < | 133,59 | 360,23 | 797,16 | 7653,81 | 212,63 | | | | 4,08 | 2,73 | -4% | | | | | 4,53 | 28,76 | -0,93 | |
| S1 | 30-nov-05 | 0,35 | 16,3 | 6,81 | 44,4 | 28,3 | 1,02 | -133 | 1522,6 | 15587,6 | 59,46 | < | < | 189,84 | 358,85 | 937,88 | 7796,58 | 226,63 | | | | 4,08 | 2,73 | -3% | -2,16 | -19,00 | | | 5,09 | 30,04 | -0,89 | |
| S1 | 5-janv-06 | 0,23 | 16 | 6,8 | 44,6 | 28,3 | 1,02 | -80 | 1503,0 | 15348,1 | 59,18 | < | < | 162,17 | 349,54 | 963,03 | 8000,86 | 217,25 | | | | 4,08 | 2,73 | -1% | -2,20 | -20,50 | | | 5,15 | 29,78 | -0,88 | |
| S1 | 31-janv-06 | 0,37 | 16,1 | 6,84 | 44,4 | 28,2 | 1,02 | -105 | 1517,7 | 15787,9 | 59,29 | < | < | 120,92 | 355,75 | 894,63 | 7921,61 | 225,63 | | | | 4,08 | 2,73 | -3% | | | | | 4,76 | 29,64 | -0,92 | |
| S1 | 28-fevr-06 | 0,32 | 15,8 | 6,85 | 44,7 | 28,4 | 1,02 | -116 | 1500,6 | 15452,6 | 55,59 | < | < | 104,53 | 370,65 | 923,82 | 8154,59 | 221,03 | | | | 4,08 | 2,73 | -1% | | | -16,67 | | 4,60 | 29,19 | -0,94 | |
| S1 | 23-mars-06 | 0,33 | 16,1 | 6,84 | 44,6 | 28,3 | 1,02 | -137 | 1486,0 | 15045,3 | 61,22 | < | < | 168,44 | 344,85 | 940,95 | 7889,84 | 227,14 | | | | 4,08 | 2,73 | -1% | | | | | 4,66 | 29,01 | -0,93 | |
| S1 | 20-avr-06 | 0,32 | 16,1 | 6,79 | 44,7 | 28,4 | 1,02 | -88 | 1454,2 | 15579,0 | 57,03 | < | < | 249,94 | 386,63 | 935,75 | 7968,75 | 254,59 | | | | 4,08 | 2,73 | -2% | | | | | 5,09 | 28,92 | -0,89 | |
| S1 | 31-mai-06 | 0,21 | 16,5 | 6,73 | 44,8 | 28,5 | 1,02 | -104 | 1493,3 | 15513,7 | 59,57 | < | < | 199,02 | 483,52 | 927,50 | 8058,65 | 241,50 | | | | 4,08 | 2,73 | -1% | | | | | 5,92 | 30,39 | -0,82 | |
| S1 | 30-nov-06 | 0,23 | 16,4 | 6,78 | 44,7 | 28,4 | 1,02 | -155 | 1629,9 | 16018,9 | 57,05 | < | < | 113,12 | 352,10 | 936,25 | 8295,47 | 223,66 | | | | 4,08 | 2,73 | -2% | | | | | 5,78 | 32,50 | -0,83 | |
| S1 | 29-mars-07 | 0,18 | 16,2 | 6,81 | 44,6 | 28,4 | 1,02 | | 1520,1 | 15911,3 | 56,86 | < | < | 186,67 | 360,80 | 947,75 | 8082,15 | 232,05 | | | | 4,08 | 2,73 | -3% | | | -16,64 | 29,2 | 5,06 | 29,97 | -0,89 | |
| S2 | 31-mai-05 | 0,18 | 15,6 | 7,04 | 6,89 | 3,7 | 1,00 | 144 | 324,1 | 2069,8 | 7,24 | < | < | 6,83 | 110,43 | 296,25 | 154,60 | 836,30 | 20,83 | 0,33 | 4,32 | 1,11 | 0,66 | -1% | -7,46 | -53,10 | | | 0,91 | 6,22 | -1,68 | |
| S2 | 28-juin-05 | 0,16 | 16,7 | 6,94 | 6,94 | 3,8 | 1,00 | | 330,6 | 2068,5 | 7,51 | < | < | 106,25 | 269,40 | 147,14 | 871,80 | 21,97 | | | | 0,66 | 0,80 | -2% | | | | | 0,88 | 6,29 | -1,70 | |
| S2 | 27-juil-05 | 0,19 | 15,9 | 7,05 | 6,86 | 3,7 | 1,00 | 174 | 331,8 | 2013,6 | 7,44 | < | < | 3,57 | 108,84 | 294,30 | 174,10 | 820,11 | 20,67 | | | | 1,02 | 0% | -7,51 | -52,20 | | | 0,91 | 6,35 | -1,68 | |
| S2 | 31-août-05 | 0,18 | 15,8 | 7,04 | 6,79 | 3,7 | 1,00 | | 324,5 | 1998,9 | 7,92 | < | < | 110,52 | 287,15 | 154,31 | 840,10 | 21,29 | | | | 0,66 | 0,72 | 0% | | | | | 0,92 | 6,24 | -1,68 | |
| S2 | 30-sept-05 | 0,16 | 15,6 | 6,97 | 6,93 | 3,8 | 1,00 | | 329,4 | 2080,7 | 7,47 | < | < | 108,60 | 289,15 | 160,20 | 831,30 | 21,29 | | | | 0,66 | 0,36 | -2% | | | | | 1,10 | 6,50 | -1,60 | |
| S2 | 27-oct-05 | 0,16 | 15,6 | 7,03 | 7,04 | 3,8 | 1,00 | 183 | 319,6 | 2039,8 | 8,13 | < | < | 123,56 | 292,20 | 198,14 | 823,70 | 24,39 | | | | 0,66 | 0,34 | 1% | | | | | 0,92 | 6,16 | -1,68 | |
| S2 | 30-nov-05 | 0,16 | 15,2 | 6,94 | 7,13 | 3,9 | 1,00 | 213 | 348,9 | 2056,0 | 7,35 | < | < | 108,28 | 293,15 | 155,68 | 841,62 | 21,55 | | | | 0,66 | 0,40 | -1% | -7,49 | | | | 1,26 | 6,98 | -1,55 | |
| S2 | 5-janv-06 | 0,15 | 15,4 | 6,88 | 7,22 | 3,9 | 1,00 | 201 | 348,9 | 2160,5 | 7,36 | < | < | 114,21 | 293,06 | 162,02 | 848,26 | 21,23 | | | | 0,66 | 0,36 | -3% | -7,48 | -53,20 | | | 1,44 | 7,16 | -1,49 | |
| S2 | 1-fevr-06 | 0,15 | 15,3 | 6,88 | 7,26 | 3,9 | 1,00 | 205 | 358,7 | 2154,6 | 7,14 | < | < | 116,74 | 302,20 | 163,18 | 865,38 | 22,44 | | | | 0,66 | 0,35 | -2% | | | | | 1,48 | 7,36 | -1,48 | |
| S2 | 28-fevr-06 | 0,15 | 15,3 | 6,93 | 7,29 | 4 | 1,00 | 223 | 346,5 | 2168,9 | 7,38 | < | < | 115,49 | 311,20 | 154,93 | 873,36 | 20,84 | | | | 0,66 | 0,39 | -2% | | | -13,74 | | 1,27 | 6,95 | -1,54 | |
| S2 | 23-mars-06 | 0,15 | 15,7 | 6,95 | 7,345 | 4 | 1,00 | 168 | 346,5 | 2172,7 | 8,17 | < | < | 118,87 | 304,49 | 167,42 | 895,69 | 23,00 | | | | 0,66 | 0,40 | -1% | | | | | 1,20 | 6,88 | -1,56 | |
| S2 | 20-avr-06 | 0,15 | 15,7 | 6,93 | 7,33 | 4 | 1,00 | 203 | 327,0 | 2157,2 | 7,53 | < | < | 125,64 | 306,55 | 162,46 | 853,80 | 22,80 | | | | 0,66 | 0,39 | -2% | | | | | 1,19 | 6,55 | -1,57 | |
| S2 | 30-mai-06 | 0,15 | 15,7 | 6,98 | 7,1 | 3,9 | 1,00 | 159 | 339,2 | 2059,1 | 7,29 | < | < | 107,22 | 308,61 | 159,02 | 861,83 | 23,15 | | | | 0,66 | 0% | 0% | | | | | 1,10 | 6,66 | -1,60 | |
| S2 | 30-nov-06 | 0,15 | 15,5 | 6,92 | 6,96 | 3,8 | 1,00 | 143 | 351,4 | 2101,7 | 8,18 | < | < | 103,22 | 290,80 | 175,78 | 837,56 | 20,94 | | | | 0,66 | 0,34 | -1% | | | | | 1,32 | 7,07 | -1,53 | |
| S2 | 29-mars-07 | 0,15 | 15,6 | 6,97 | 7,15 | 3,9 | 1,00 | | 348,9 | 2186,5 | 7,86 | < | < | 111,81 | 288,85 | 182,38 | 864,44 | 21,94 | | | | 0,66 | 0,34 | -2% | | | -13,06 | 55,9 | 1,16 | 6,88 | -1,58 | |
| S5 | 31-mai-05 | 0,00 | 16,3 | 7,15 | 56,4 | 36,9 | 1,03 | -17,3 | 864,7 | 20447,9 | 76,68 | < | < | 645,58 | 240,90 | 1132,50 | 10730,00 | 324,25 | 1,48 | 3,71 | 2,62 | 1,39 | 2,25 | -2% | -1,03 | -11,90 | | | 1,21 | 15,38 | -1,49 | |
| S5 | 28-juin-05 | -0,03 | 16,4 | 7,21 | 57,1 | 37,4 | 1,03 | | 824,7 | 20225,3 | 81,23 | < | < | 648,37 | 209,10 | 1084,25 | 10700,00 | 344,50 | | | | 1,39 | 1,45 | -2% | | | | -19,42 | | 1,01 | 14,53 | -1,57 |
| S5 | 27-juil-05 | -0,06 | 16,8 | 7,21 | 57 | 37,4 | 1,03 | 4 | 817,4 | 21324,7 | 80,53 | < | < | 645,76 | 264,25 | 1005,38 | 11085,36 | 325,38 | | | | 1,39 | 1,69 | -4% | -0,95 | -11,50 | | | 0,99 | 14,39 | -1,57 | |
| S5 | 30-août-05 | -0,06 | 16,7 | 7,25 | 57 | 37,4 | 1,03 | | 829,6 | 21491,4 | 76,09 | < | < | 638,98 | 236,85 | 1194,40 | 11580,15 | 353,00 | | | | 1,39 | 1,78 | -1% | | | | | 0,90 | 14,49 | -1,62 | |
| S5 | 30-sept-05 | -0,07 | 16,5 | 7,22 | 58,5 | 38,5 | 1,03 | | 836,9 | 21575,1 | 76,42 | < | < | 629,13 | 241,18 | 1132,62 | 11568,75 | 352,25 | | | | 1,39 | 1,30 | -2% | | | | | 0,98 | 14,69 | -1,58 | |
| S5 | 26-oct-05 | 0,02 | 16,5 | 7,17 | 57,9 | 38,1 | 1,03 | -12 | 824,7 | 21748,7 | 76,98 | < | < | 621,30 | 240,74 | 1028,70 | 12012,10 | 338,25 | | | | 1,39 | 1,20 | -1% | | | | | 1,09 | 14,61 | -1,53 | |
| S5 | 29-nov-05 | 0,09 | 16,2 | 7,18 | 58 | 38,1 | 1,03 | -79 | 827,2 | 21145,9 | 77,88 | < | < | 624,12 | 247,65 | 1197,50 | 11723,24 | 353,50 | 0,85 | 8,33 | 2,52 | 1,25 | 0% | 0% | -0,99 | -11,10 | | | 1,06 | 14,61 | -1,55 | |
| S5 | 4-janv-06 | -0,08 | 15,7 | 7,17 | 58,3 | 38,3 | 1,03 | -46 | 878,4 | 21300,5 | 80,30 | < | < | 653,90 | 241,98 | 1181,99 | 11707,59 | 349,88 | | | | 1,39 | 1,15 | 0% | -0,94 | | | | 1,17 | 15,56 | -1,52 | |
| S5 | 31-janv-06 | 0,09 | 15,8 | 7,15 | 59 | 38,8 | 1,03 | 6 | 824,7 | 21576,7 | 77,57 | < | < | 671,21 | 249,50 | 1107,13 | 11709,81 | 358,75 | | | | 1,39 | 1,17 | -1% | | | | | 1,15 | 14,67 | -1,52 | |
| S5 | 27-fevr-06 | 0,05 | 15,3 | 7,15 | 58,6 | 38,5 | 1,03 | 2 | 817,4 | 21621,3 | 77,30 | < | < | 668,01 | 251,60 | 1104,93 | 11676,99 | 346,36 | | | | 1,39 | 1,17 | -1% | | | | | 1,15 | 14,55 | -1,53 | |
| S5 | 22-mars-06 | 0,05 | 16,2 | 7,19 | 58,6 | 38,6 | 1,03 | -3 | 805,2 | 21346,8 | 85, | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

| Nom des échantillons | Date | Niveau (m/NGF) | T °C | pH | c25°C mS/cm | Salinité g/l | densité | eH mV | HCO ₃ ⁻ mg/l | Cl ⁻ mg/l | Br ⁻ mg/l | NO ₃ ⁻ mg/l | PO ₄ ²⁻ mg/l | SO ₄ ²⁻ mg/l | Ca ²⁺ mg/l | Mg ²⁺ mg/l | Na ⁺ mg/l | K ⁺ mg/l | Fe ²⁺ mg/l | Sr ²⁺ mg/l | Mn ²⁺ mg/l | TOC mg/l | SiO ₂ mg/l | BI | ¹⁸ O ‰ | ² H ‰ | ¹³ C ‰ | ¹⁴ C ppm | H ₂ CO ₃ meq/l | CMTD meq/l | P _{CO2} atm |
|----------------------|------------|----------------|------|------|-------------|--------------|---------|-------|------------------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|---------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------|-----------------------|-----|-------------------|------------------|-------------------|---------------------|--------------------------------------|------------|----------------------|
| S8 | 31-mai-05 | 0,26 | 16,3 | 6,99 | 44,8 | 28,5 | 1,02 | 210 | 334,0 | 15408,7 | 59,93 | < | < | 1524,68 | 474,55 | 1016,88 | 7971,25 | 257,38 | 0,48 | 4,10 | 6,30 | 0,46 | | -1% | -3,08 | -24,10 | | 0,72 | 6,20 | -1,73 | |
| S8 | 28-juin-05 | 0,17 | 16,3 | 7,09 | 43,8 | 27,8 | 1,02 | | 327,0 | 15041,9 | 58,48 | < | < | 1502,69 | 338,25 | 963,25 | 7843,75 | 265,63 | | | | 0,62 | | -2% | | -14,73 | | 0,57 | 5,93 | -1,83 | |
| S8 | 27-juil-05 | 0,15 | 16,6 | 7,06 | 43,9 | 27,9 | 1,02 | 30 | 373,3 | 15638,3 | 57,78 | < | < | 1542,34 | 509,00 | 931,13 | 8175,45 | 253,00 | | | | 0,91 | | -2% | -3,11 | -25,90 | | 0,69 | 6,80 | -1,75 | |
| S8 | 31-août-05 | 0,16 | 16,6 | 7,09 | 44,1 | 28,1 | 1,02 | | 341,6 | 15672,8 | 59,67 | < | < | 1590,97 | 488,95 | 1014,17 | 8170,48 | 263,00 | | | | 0,56 | | -1% | | | | 0,58 | 6,18 | -1,82 | |
| S8 | 29-sept-05 | 0,17 | 16,3 | 7,08 | 44,4 | 28,3 | 1,02 | | 339,2 | 15608,8 | 59,90 | < | < | 1526,04 | 461,70 | 958,87 | 7953,75 | 258,50 | | | | 0,27 | | -3% | | | | 0,60 | 6,16 | -1,81 | |
| S8 | 26-oct-05 | 0,22 | 16,4 | 7,02 | 44,7 | 28,4 | 1,02 | 141 | 363,6 | 15583,4 | 54,78 | < | < | 1470,52 | 457,10 | 823,17 | 7908,47 | 238,63 | | | | 0,28 | | -4% | | | | 0,75 | 6,71 | -1,71 | |
| S8 | 29-nov-05 | 0,27 | 15,9 | 7,04 | 44,9 | 28,6 | 1,02 | 236 | 380,6 | 15356,1 | 62,30 | < | < | 1498,38 | 466,80 | 969,38 | 7751,19 | 256,38 | 0,19 | 8,76 | 5,33 | 0,31 | | -3% | -3,18 | -25,00 | | 0,75 | 6,98 | -1,72 | |
| S8 | 4-janv-06 | 0,09 | 15,9 | 6,99 | 45 | 28,6 | 1,02 | 187 | 380,6 | 15608,4 | 60,05 | < | < | 1525,28 | 504,75 | 1027,79 | 7847,40 | 253,63 | | | | 0,29 | | -2% | -3,15 | -25,10 | | 0,83 | 7,07 | -1,68 | |
| S8 | 31-janv-06 | 0,29 | 15,9 | 7,01 | 45,3 | 28,8 | 1,02 | 238 | 383,1 | 15482,0 | 59,37 | < | < | 1544,29 | 477,80 | 986,00 | 7967,55 | 258,38 | | | | 0,34 | | -2% | | | | 0,80 | 7,08 | -1,69 | |
| S8 | 27-févr-06 | 0,20 | 15,6 | 7 | 45,4 | 28,9 | 1,02 | 225 | 324,5 | 15903,3 | 56,09 | < | < | 1543,46 | 481,72 | 998,93 | 8288,59 | 258,16 | | | | | | -1% | | -14,90 | | 0,69 | 6,01 | -1,76 | |
| S8 | 22-mars-06 | 0,23 | 16 | 7,07 | 45,4 | 28,9 | 1,02 | | 358,7 | 15166,7 | 61,99 | < | < | 1554,94 | 450,99 | 993,71 | 7834,98 | 260,85 | | | | 0,33 | | -2% | | | | 0,65 | 6,53 | -1,78 | |
| S8 | 19-avr-06 | 0,21 | 16 | 7,06 | 45,4 | 28,9 | 1,02 | 210 | 356,2 | 15851,3 | 51,84 | < | < | 1516,56 | 472,31 | 1009,84 | 8095,00 | 283,11 | | | | 0,32 | | -2% | | | | 0,66 | 6,49 | -1,78 | |
| S8 | 30-mai-06 | 0,12 | 16,2 | 7,01 | 45,3 | 28,8 | 1,02 | 203 | 344,0 | 15817,1 | 58,04 | < | < | 1497,31 | 479,51 | 996,13 | 8585,41 | 278,25 | | | | | | 0% | | | | 0,71 | 6,34 | -1,74 | |
| S8 | 29-nov-06 | 0,17 | 16,3 | 6,99 | 44,7 | 28,5 | 1,02 | 160 | 361,1 | 15906,8 | 56,56 | < | < | 1593,45 | 476,25 | 993,75 | 8146,52 | 256,07 | | | | 0,31 | 9,68 | -2% | | | | 0,78 | 6,70 | -1,70 | |
| F11 | 31-mai-05 | 0,40 | 15,7 | 7,08 | 28,8 | 17,5 | 1,01 | 102 | 355,3 | 9845,3 | 36,54 | < | < | 1077,60 | 297,50 | 642,10 | 4897,00 | 173,10 | 1,97 | 2,91 | 4,66 | 0,53 | | -4% | -5,76 | -45,40 | | 0,72 | 6,55 | -1,76 | |
| F11 | 28-juin-05 | 0,39 | 15,9 | 7,53 | 27,2 | 16,5 | 1,01 | | 334,3 | 8912,3 | 34,64 | < | < | 1000,68 | 242,95 | 579,30 | 4486,00 | 169,50 | | | | 0,61 | | -4% | | -13,64 | | 0,24 | 5,72 | -2,23 | |
| F11 | 27-juil-05 | 0,41 | 15,8 | 7,16 | 27,8 | 16,9 | 1,01 | 120 | 351,4 | 9381,6 | 33,24 | < | < | 1043,16 | 303,95 | 556,80 | 4930,46 | 160,25 | | | | 1,16 | | -2% | -5,98 | -47,60 | | 0,60 | 6,36 | -1,84 | |
| F11 | 31-août-05 | 0,40 | 16 | 7,14 | 27,4 | 16,6 | 1,01 | | 383,1 | 8838,2 | 31,46 | < | < | 1002,02 | 285,10 | 596,16 | 4947,07 | 167,95 | | | | 0,63 | | 1% | | | | 0,68 | 6,96 | -1,78 | |
| F11 | 30-sept-05 | 0,35 | 15,9 | 7,19 | 27,4 | 16,6 | 1,01 | | 395,3 | 9133,5 | 34,89 | < | < | 1030,53 | 267,10 | 557,49 | 4852,50 | 164,70 | | | | 0,62 | | -2% | | | | 0,63 | 7,11 | -1,81 | |
| F11 | 26-oct-05 | 0,44 | 15,9 | 7,13 | 27,3 | 16,6 | 1,01 | 42 | 361,1 | 9076,8 | 32,24 | < | < | 998,01 | 270,80 | 461,10 | 5038,83 | 155,10 | | | | 0,36 | | -2% | | | | 0,67 | 6,59 | -1,79 | |
| F11 | 29-nov-05 | 0,50 | 15,5 | 7,12 | 28,4 | 17,3 | 1,01 | 31 | 361,1 | 9210,0 | 35,52 | < | < | 1026,86 | 270,30 | 571,80 | 4956,62 | 166,45 | | | | 0,38 | | -1% | -5,93 | -45,90 | | 0,68 | 6,60 | -1,79 | |
| F11 | 4-janv-06 | 0,34 | 15,5 | 7,07 | 29 | 17,6 | 1,01 | 85 | 395,3 | 9606,3 | 36,09 | < | < | 1141,99 | 288,00 | 648,74 | 4868,69 | 164,00 | | | | 0,34 | | -3% | -5,83 | -44,90 | | 0,83 | 7,31 | -1,70 | |
| F11 | 31-janv-06 | 0,52 | 15,5 | 7,1 | 28,6 | 17,4 | 1,01 | 110 | 392,8 | 9496,0 | 34,65 | < | < | 1050,72 | 277,35 | 599,30 | 5054,08 | 174,75 | | | | 0,44 | | -2% | | | | 0,77 | 7,21 | -1,73 | |
| F11 | 27-févr-06 | 0,40 | 15,5 | 7,03 | 29,5 | 17,9 | 1,01 | 145 | 366,0 | 9834,3 | 35,02 | < | < | 1085,99 | 286,06 | 633,74 | 5368,44 | 179,00 | | | | | | 0% | | -14,08 | | 0,84 | 6,83 | -1,70 | |
| F11 | 22-mars-06 | 0,43 | 15,6 | 7,2 | 30,4 | 18,6 | 1,01 | | 370,9 | 9839,2 | 37,67 | < | < | 1107,71 | 294,43 | 663,12 | 5252,36 | 183,99 | | | | 0,40 | | -1% | | | | 0,57 | 6,65 | -1,86 | |
| F11 | 19-avr-06 | 0,43 | 15,8 | 7,21 | 31,1 | 19 | 1,01 | 37 | 363,6 | 10449,8 | 37,64 | < | < | 1180,63 | 304,45 | 669,40 | 5620,00 | 203,65 | | | | 0,35 | | -1% | | | | 0,54 | 6,49 | -1,88 | |
| F11 | 30-mai-06 | 0,31 | 15,8 | 7,08 | 31,2 | 19,1 | 1,01 | 33 | 358,7 | 10510,8 | 37,26 | < | < | 1111,90 | 309,79 | 703,50 | 5542,12 | 199,70 | | | | | | -1% | | | | 0,71 | 6,59 | -1,76 | |
| F11 | 29-nov-06 | 0,40 | 15,7 | 7,08 | 29,3 | 17,8 | 1,01 | 29 | 358,7 | 9828,3 | 34,80 | < | < | 1160,23 | 301,20 | 625,40 | 5024,24 | 175,10 | | | | 0,34 | 9,64 | -3% | | | | 0,73 | 6,61 | -1,75 | |
| F11 | 28-mars-07 | 0,30 | 15,5 | 7,18 | 29,7 | 18,1 | 1,01 | | 373,3 | 10360,1 | 37,06 | < | < | 1199,38 | 307,75 | 664,10 | 5364,03 | 181,40 | | | | | | -3% | | -13,60 | 73,2 | 0,60 | 6,71 | -1,84 | |
| NDA | 31-mai-05 | | 17,7 | 7,01 | 12,88 | 7,4 | 1,00 | 44 | 255,4 | 3997,7 | 14,62 | < | 8,28 | 332,42 | 426,25 | 272,30 | 1729,50 | 53,18 | 1,28 | 5,07 | 1,31 | 0,35 | | -2% | -6,40 | -48,50 | | 0,67 | 4,86 | -1,78 | |
| NDA | 28-juin-05 | | 18,3 | 7,03 | 13,01 | 7,5 | 1,00 | | 253,8 | 4005,9 | 14,83 | < | < | 346,10 | 324,30 | 258,40 | 1891,00 | 59,03 | | | | 0,54 | | -1% | | | | 0,65 | 4,81 | -1,79 | |
| NDA | 28-juil-05 | | 19,6 | 7,06 | 12,86 | 7,4 | 1,00 | 70 | 246,4 | 4101,3 | 15,32 | < | < | 342,73 | 420,25 | 299,60 | 1832,61 | 52,50 | | | | 0,94 | | 0% | -6,43 | -48,40 | | 0,57 | 4,60 | -1,83 | |
| NDA | 30-août-05 | | 19,2 | 7,08 | 12,815 | 7,4 | 1,00 | | 261,1 | 4032,3 | 14,23 | < | < | 333,04 | 428,75 | 268,13 | 1790,59 | 56,00 | | | | 0,53 | | -1% | | | | 0,58 | 4,86 | -1,83 | |
| NDA | 30-sept-05 | | 16,9 | 7,05 | 12,92 | 7,4 | 1,00 | | 270,8 | 4126,1 | 14,90 | < | < | 333,34 | 414,75 | 275,27 | 1788,75 | 55,23 | | | | 0,20 | | -2% | | -13,59 | | 0,67 | 5,11 | -1,79 | |
| NDA | 27-oct-05 | | 17,1 | 7,09 | 13,13 | 7,5 | 1,01 | 65 | 251,3 | 4125,5 | 14,08 | < | < | 315,03 | 411,45 | 246,18 | 1866,87 | 51,95 | | | | 0,25 | | -2% | | | | 0,57 | 4,69 | -1,86 | |
| NDA | 30-nov-05 | | 15,2 | 7,04 | 13,19 | 7,5 | 1,01 | -81 | 263,5 | 4066,4 | 15,10 | < | 21,2 | 327,39 | 422,80 | 266,85 | 1820,34 | 57,35 | | | | 0,27 | | -1% | -6,44 | -47,50 | | 0,66 | 4,98 | -1,82 | |
| NDA | 1-févr-06 | | 16,3 | 7,02 | 13,25 | 7,6 | 1,01 | 117 | 266,0 | 4254,1 | 15,34 | < | < | 341,56 | 418,45 | 270,10 | 1815,08 | 56,18 | | | | 0,43 | | -3% | -6,43 | | | 0,71 | 5,07 | -1,77 | |
| NDA | 23-mars-06 | | 17,2 | 7,02 | 13,22 | 7,6 | 1,01 | 131 | 258,6 | 4170,9 | 15,80 | < | < | 334,81 | 447,63 | 303,36 | 1821,91 | 55,26 | | | | 0,29 | | 0% | | | | 0,68 | 4,91 | -1,78 | |
| NDA | 19-avr-06 | | 17,1 | 7,07 | 13,305 | 7,6 | 1,01 | 29 | 263,5 | 4264,4 | 16,04 | < | 11,6 | 351,08 | 402,35 | 283,86 | 1783,00 | 55,97 | | | | 0,26 | | -4% | | | | 0,61 | 4,93 | -1,83 | |
| NDA | 31-mai-06 | | 15,9 | 7,04 | 13,27 | 7,6 | 1,01 | 41 | 280,6 | 4233,9 | 15,50 | < | < | 325,66 | 494,48 | 281,15 | 1883,68 | 59,08 | | | | | | 0% | | | | 0,72 | 5,31 | -1,78 | |
| NDA | 29-nov-06 | | 16 | 7,06 | 13,13 | 7,5 | 1,01 | 53 | 266,0 | 4281,5 | 15,06 | < | < | 334,29 | 425,75 | 310,25 | 1911,62 | 60,07 | | | | 0,29 | 11,10 | 0% | | | | 0,65 | 5,01 | -1,82 | |
| Sg | 26-oct-05 | 0,94 | 15,5 | 6,97 | 9,49 | 5,3 | 1,00 | 107 | 290,4 | 2835,3 | 9,54 | < | 2,39 | 231,17 | 315,52 | 194,24 | 1400,91 | 10,49 | | | | 0,28 | | 2% | | | | 0,93 | 5,69 | -1,67 | |
| Sg | 30-nov-05 | 0,90 | 15,2 | 6,95 | 9,43 | 5,3 | 1,00 | -57 | 302,6 | 2743,2 | 10,12 | < | < | 222,32 | 313,20 | 170,78 | 1360,84 | 11,23 | | | | 0,33 | | 1% | | | | 1,04 | 6,00 | -1,63 | |
| Sg | 4-janv-06 | 0,89 | 14,9 | 6,95 | 9,48 | 5,3 | 1,00 | 140 | 339,2 | 2797,2 | 10,34 | < | < | 233,73 | 316,90 | 180,91 | 1264,55 | 10,75 | | | | 0,32 | | -2% | -8,30 | -61,40 | | 1,17 | 6,73 | -1,58 | |
| Sg | 1-févr-06 | 1,05 | 15,2 | 6,97 | 9,54 | 5,3 | 1,00 | 120 | 319,6 | 2877,2 | 10,77 | < | < | 238,57 | 323,60 | 173,36 | 1268,25 | 12,20 | | | | 0,39 | | -3% | | | | 1,05 | 6,28 | -1,63 | |
| Sg | 27-févr-06 | 0,99 | 14,9 | 6,86 | 9,48 | 5,3 | 1,00 | 120 | 278,2 | 2856,2 | 11,67 | < | < | 266,33 | 330,69 | 172,82 | 1321,17 | 12,28 | | | | | | -1% | | -9,39 | | 1,18 | 5,74 | -1,58 | |
| Sg | 22-mars-06 | 1,20 | 15,2 | 7,04 | 9,4 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

ANNEXE 3 : NIVEAUX PIÉZOMÉTRIQUES ET SALINITÉS DE
L'AQUIFÈRE CAPTIF DE CAMARGUE DE 1969 À 2007

Niveaux piézométriques en m/NGF

| Date | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 | S6 | S7 | S8 | F11 |
|-------------|------|------|------|-------|-------|-------|------|-------|------|
| oct-68 | 0.80 | 1.20 | 1.69 | 0.29 | 0.43 | | | | |
| janv-69 | 0.96 | 1.39 | 2.48 | 0.67 | 0.97 | | | | |
| févr-69 | 1.10 | 1.28 | 2.41 | 0.62 | 0.90 | | | | |
| mai-69 | 0.71 | 1.15 | 2.04 | 0.31 | 0.05 | 0.06 | 1.07 | 0.15 | |
| juil-69 | 0.64 | 0.98 | 1.96 | 0.17 | -0.01 | 0.05 | 0.80 | 0.05 | |
| août-69 | 0.59 | 0.88 | 1.88 | 0.08 | -0.04 | -0.11 | 0.71 | -0.05 | |
| avr-70 | | 1.14 | 1.52 | 0.29 | 0.12 | 0.12 | 1.44 | 0.24 | |
| août-70 | 0.60 | 0.93 | 1.43 | 0.12 | 0.08 | 0.19 | 0.75 | 0.08 | |
| janv-71 | 0.77 | 1.01 | 1.71 | 0.19 | 0.01 | 0.07 | 0.69 | | |
| avr-71 | 0.83 | 1.11 | 1.99 | 0.28 | 0.10 | 0.22 | 1.28 | 0.22 | |
| août-71 | 0.69 | 1.01 | 1.69 | 0.16 | | 0.23 | 0.70 | 0.15 | |
| janv-72 | 0.84 | 1.48 | 1.80 | 0.39 | 0.23 | 0.36 | 1.11 | 0.33 | |
| avr-72 | 0.78 | 1.11 | 1.37 | 0.20 | 0.04 | 0.16 | 0.92 | 0.09 | |
| août-72 | 0.63 | 1.03 | 1.80 | 0.10 | 0.10 | 0.25 | | 0.04 | |
| janv-73 | 0.81 | 1.19 | 1.86 | 0.24 | 0.07 | 0.07 | 0.99 | 0.16 | |
| avr-73 | 0.67 | 1.01 | 2.07 | 0.14 | -0.07 | -0.07 | 0.91 | 0.06 | |
| août-73 | 0.60 | 0.92 | 2.03 | 0.10 | -0.10 | -0.10 | 0.74 | -0.05 | |
| janv-74 | 0.81 | 1.37 | 1.90 | 0.30 | 0.10 | 0.10 | 0.93 | 0.21 | |
| avr-74 | 0.83 | 1.37 | 1.59 | 0.22 | 0.02 | 0.02 | 0.81 | 0.16 | |
| août-74 | 0.65 | 1.05 | 1.11 | 0.07 | -0.18 | -0.18 | 0.54 | 0.05 | |
| avr-75 | 0.77 | | 1.57 | 0.17 | 0.00 | 0.21 | 0.89 | 0.29 | |
| août-75 | 0.59 | | 1.22 | 0.07 | -0.13 | -0.04 | 0.66 | 0.21 | |
| 26/01/1976 | 0.68 | | 1.47 | 0.13 | -0.10 | 0.17 | 0.81 | 0.22 | |
| 06/04/1976 | 0.72 | | 1.43 | 0.19 | 0.07 | 0.16 | 0.75 | 0.25 | |
| 27/07/1976 | 0.51 | | 0.75 | -0.01 | -0.27 | -0.11 | 0.27 | 0.08 | |
| 11/01/1977 | 0.98 | | 2.03 | 0.46 | 0.17 | 0.48 | 1.07 | 0.52 | |
| 06/04/1977 | 0.83 | | 1.68 | 0.25 | -0.01 | 0.24 | 1.22 | 0.33 | |
| 23/08/1977 | 0.75 | | 1.16 | 0.21 | -0.06 | 0.30 | 0.87 | 0.26 | |
| 03/01/1978 | 0.86 | | 1.83 | 0.31 | 0.07 | 0.25 | 1.22 | 0.34 | |
| 22/08/1978 | 0.46 | | 1.87 | 0.17 | -0.11 | 0.20 | 0.74 | 0.27 | |
| 23/02/1982 | 0.51 | 2.14 | 1.49 | | -0.07 | 0.19 | 1.71 | 0.31 | |
| 26/04/1983 | 0.63 | 2.06 | 1.83 | | 0.11 | 0.23 | 2.12 | 0.56 | |
| 17/04/1984 | 0.40 | 2.16 | 1.22 | | -0.20 | 0.09 | 0.69 | 0.17 | |
| 17/04/1985 | 0.35 | 2.31 | 1.58 | | -0.14 | 0.13 | | 0.25 | |
| 14/01/1986 | 0.35 | 2.19 | 1.29 | | -0.19 | 0.12 | 0.79 | 0.19 | |
| 25/03/1986 | 0.36 | 2.71 | 1.68 | | -0.06 | 0.21 | 1.06 | 0.32 | |
| 20/05/1986 | 0.53 | 2.44 | 1.99 | | 0.02 | 0.22 | 1.53 | 0.39 | |
| 09/09/1986 | 0.31 | 2.13 | 1.46 | | -0.16 | 0.08 | 0.58 | 0.22 | |
| 04/11/1986 | 0.53 | 2.25 | 1.60 | | -0.14 | 0.24 | 0.67 | 0.24 | |
| 14/04/1987 | 0.52 | 2.42 | 1.81 | | -0.03 | 0.25 | 1.37 | 0.34 | |
| 22/09/1987 | 0.39 | 2.19 | 1.56 | | -0.13 | 0.24 | 0.86 | 0.27 | |
| 26/01/1988 | 0.74 | 2.55 | 2.20 | | 0.22 | 0.65 | 1.78 | 0.62 | |
| 22/03/1988 | 0.47 | | 1.66 | | -0.06 | 0.16 | 1.94 | 0.34 | |
| 14/06/1988 | 0.56 | 2.42 | 2.03 | | 0.00 | 0.34 | 1.54 | 0.40 | |
| 15/11/1988 | 0.44 | | 1.63 | | -0.08 | 0.23 | 1.11 | 0.35 | |
| 06/06/1989 | 0.37 | 2.60 | 2.17 | | -0.14 | 0.41 | 1.13 | 0.25 | |
| 21/11/1989 | 0.36 | | 1.41 | | -0.15 | 0.03 | 1.15 | 0.27 | |
| 18/05/1990 | 0.38 | | 2.11 | | -0.17 | 0.28 | 1.24 | 0.30 | |
| 21/05/1990 | | | | | | | | 0.29 | |
| 20/09/1990 | 0.35 | | 1.94 | | -0.11 | 0.26 | | | |
| 09/06/1991 | | | 2.33 | | | | 1.33 | | |
| 07/11/1991 | 0.38 | | 1.87 | | -0.14 | 0.15 | 1.41 | 0.31 | |
| 10/06/1993 | 0.46 | | | | -0.09 | 0.51 | | 0.35 | |
| 15/12/1993 | 0.67 | | 2.84 | | -0.03 | 0.32 | 1.56 | 0.41 | |
| 13/04/1994 | 0.05 | | 1.61 | | | | 1.74 | 0.61 | |
| 25/05/1994 | | | | | -0.10 | | | | |
| 25/07/1994 | 0.37 | | 2.16 | | -0.13 | | 1.24 | 0.28 | |
| 04/04/2003 | 0.28 | | | | -0.11 | | 0.72 | 0.10 | |
| 03/07/2003 | | | | | -0.09 | | | | |
| 20/11/2003 | | | | | 0.09 | | 1.09 | 0.33 | |
| 12/02/2004 | 0.36 | | | | 0.03 | | 0.88 | | 0.46 |
| 18/03/2004 | | | | | -0.04 | | 1.10 | 0.16 | |
| 11/10/2004 | | | | | -0.05 | | | | |
| 22/10/2004 | | | | | 0.02 | | | | |
| 16/12/2004 | 0.29 | | | | -0.03 | | 0.81 | 0.19 | 0.44 |
| 25-févr.-05 | | | | | -0.09 | | 0.77 | 0.08 | |
| 21-mars-05 | | | | | -0.15 | | 0.75 | 0.05 | 0.31 |
| 26-avr.-05 | | | | | 0.05 | | 1.68 | 0.29 | 0.58 |
| 31-mai-05 | 0.28 | | | | 0.00 | | 0.84 | 0.26 | 0.40 |
| 28-juin-05 | 0.25 | | | | -0.03 | | 0.87 | 0.17 | 0.39 |
| 27-juil.-05 | 0.19 | | | | -0.06 | | 0.86 | 0.15 | 0.41 |
| 30-août-05 | | | | | -0.06 | | 0.84 | 0.16 | 0.40 |
| 30-sept.-05 | 0.22 | | | | -0.07 | | 0.67 | 0.17 | 0.35 |
| 26-oct.-05 | 0.34 | | | | 0.02 | | 0.78 | 0.22 | 0.44 |
| 29-nov.-05 | 0.35 | | | | 0.09 | | 0.75 | 0.27 | 0.50 |
| 04/01/2006 | 0.23 | | | | -0.08 | | 0.82 | 0.09 | 0.34 |
| 31/01/2006 | 0.37 | | | | 0.09 | | 1.01 | 0.29 | 0.52 |
| 27/02/2006 | 0.32 | | | | 0.05 | | 0.88 | 0.20 | 0.40 |
| 22/03/2006 | 0.33 | | | | 0.05 | | 1.15 | 0.23 | 0.43 |
| 19/04/2006 | 0.32 | | | | 0.03 | | 1.38 | 0.21 | 0.43 |
| 30/05/2006 | 0.21 | | | | -0.06 | | 0.93 | 0.12 | 0.31 |
| 29/11/2006 | 0.23 | | | | -0.01 | | 0.93 | 0.17 | 0.40 |
| 29/03/2007 | 0.18 | | | | -0.09 | | 0.85 | | 0.30 |

Salinité en g/l de NaCl

| Date | S1 | S2 | S3 | S4 | S5 | S6 | S7 | S8 | F11 | NDA |
|------------|------|-----|-----|------|------|------|-----|------|------|-----|
| oct-68 | 1.2 | 1.2 | 0.2 | 5.0 | 0.1 | | | | | |
| janv-69 | 1.2 | 1.2 | 2.7 | 5.7 | 0.2 | | | | | |
| mars-69 | 1.3 | 1.4 | 3.3 | 3.4 | 1.0 | 11.3 | 1.3 | 25.7 | | |
| juil-69 | 1.3 | 1.4 | 3.1 | 6.9 | 0.4 | 12.4 | 1.4 | 28.8 | | |
| avr-70 | 4.7 | 1.3 | 2.8 | 6.6 | 1.4 | 16.0 | 1.4 | 25.0 | | |
| août-70 | 6.3 | 1.3 | 2.7 | | | 16.0 | 1.4 | 26.0 | | |
| janv-71 | 6.3 | 1.4 | 2.8 | 11.0 | 4.9 | 16.0 | 1.4 | | | |
| avr-71 | 7.1 | 1.4 | 2.8 | 11.0 | 6.1 | 16.0 | 1.5 | 26.0 | | |
| août-71 | 7.3 | 1.4 | 2.9 | 13.0 | 6.0 | 16.0 | 1.4 | 30.0 | | |
| janv-72 | 8.3 | 1.8 | 3.5 | 14.0 | 8.3 | 17.0 | 2.2 | 30.0 | | |
| avr-72 | 7.5 | 1.5 | 3.0 | 13.0 | 7.7 | 16.0 | 1.6 | 27.0 | | |
| août-72 | 10.0 | 1.6 | 3.0 | 14.0 | 7.5 | 20.0 | 2.0 | 26.0 | | |
| janv-73 | 9.8 | 1.4 | 2.9 | 17.0 | 14.5 | 18.0 | 1.5 | 32.0 | | |
| avr-73 | 10.2 | 2.6 | 3.5 | 17.0 | 11.9 | 20.0 | 2.3 | 32.0 | | |
| août-73 | 9.5 | 1.5 | 2.8 | 39.0 | 13.9 | 39.0 | 4.8 | 51.0 | | |
| janv-74 | 9.1 | 2.3 | 2.7 | 17.0 | 11.9 | 15.0 | 3.3 | 31.0 | | |
| avr-74 | 9.2 | 2.2 | 2.7 | 28.0 | 19.3 | 25.0 | 2.8 | 31.0 | | |
| août-74 | 8.9 | 1.8 | 5.4 | 25.0 | 17.9 | 20.0 | 2.6 | 28.0 | | |
| avr-75 | 8.9 | 1.6 | 2.8 | 9.0 | 18.3 | 17.0 | 1.6 | 24.0 | | |
| 26/01/1976 | 8.5 | 1.4 | 2.3 | 18.8 | 18.3 | 14.6 | 1.7 | 19.1 | | |
| 06/04/1976 | 8.9 | | 2.2 | 20.9 | 25.0 | 14.5 | 1.6 | 24.4 | | |
| 27/07/1976 | 8.8 | 1.2 | 2.1 | 22.3 | 23.4 | 14.0 | 1.4 | 23.1 | | |
| 11/01/1977 | 9.3 | | 2.1 | 25.0 | 25.8 | 15.7 | 1.5 | 26.7 | | |
| 06/04/1977 | 8.7 | | 2.1 | 24.9 | 18.7 | 20.9 | 1.5 | 25.0 | | |
| 23/08/1977 | 9.7 | 1.8 | 2.1 | 25.2 | 26.7 | 14.8 | 1.6 | 26.1 | | |
| 03/01/1978 | 9.2 | 1.6 | 2.2 | 22.9 | 26.4 | 14.5 | 1.6 | 24.0 | | |
| 22/08/1978 | 24.1 | | 2.5 | 24.8 | 28.0 | 14.2 | 3.6 | 24.0 | | |
| 23/02/1982 | > | 1.9 | 2.5 | | > | > | 2.2 | > | | |
| 26/04/1983 | | | | | | | | | | |
| 17/04/1984 | > | 2.0 | 2.8 | | > | > | 2.2 | > | | |
| 17/04/1985 | > | 2.2 | 2.9 | | > | > | | > | | |
| 14/01/1986 | > | 2.1 | 2.9 | | > | > | 4.3 | > | | |
| 25/03/1986 | > | 2.2 | 2.9 | | > | > | 3.6 | > | | |
| 20/05/1986 | > | 2.3 | 2.9 | | > | > | 2.7 | > | | |
| 09/09/1986 | 26.5 | 2.3 | 2.8 | | 31.4 | 15.8 | 2.3 | 25.9 | | |
| 04/11/1986 | 8.1 | 2.2 | 2.8 | | 30.4 | 15.3 | 2.3 | 25.3 | | |
| 14/04/1987 | 25.1 | 2.3 | 2.7 | | 30.9 | 15.2 | 2.1 | 24.9 | | |
| 22/09/1987 | 23.6 | 2.2 | 2.6 | | 29.9 | 14.1 | 2.1 | 23.8 | | |
| 26/01/1988 | 22.1 | 2.5 | 2.5 | | 27.8 | 13.8 | 2.1 | 22.6 | | |
| 22/03/1988 | 22.7 | | 2.6 | | 27.8 | 13.4 | 2.1 | 22.5 | | |
| 14/06/1988 | 22.2 | 2.2 | 2.5 | | 27.3 | 13.4 | 2.0 | 22.7 | | |
| 15/11/1988 | 16.6 | 2.5 | 2.5 | | 26.5 | 13.0 | 2.0 | 20.5 | | |
| 06/06/1989 | 29.4 | 4.3 | 4.0 | | 42.2 | 21.5 | 3.6 | 33.5 | | |
| 21/11/1989 | 29.2 | 4.3 | 3.8 | | 39.9 | 20.1 | 4.0 | 32.1 | | |
| 18/05/1990 | 29.5 | | 3.8 | | 40.6 | 20.5 | 3.6 | 32.6 | | |
| 21/05/1990 | | | | | | | | 18.1 | | |
| 20/09/1990 | 18.1 | | 2.1 | | 22.7 | 11.2 | | | | |
| 09/06/1991 | | | 2.0 | | | | 4.9 | | | |
| 07/11/1991 | 19.6 | | 2.0 | | 36.5 | 16.4 | 2.0 | 27.3 | | |
| 10/06/1993 | 17.7 | | | | 36.9 | 16.2 | | 27.9 | | |
| 25/07/1994 | 27.0 | 3.5 | 2.0 | | 37.0 | | 3.1 | 27.8 | | |
| 04/04/2003 | 28.0 | 3.8 | | | 39.5 | | 2.5 | 27.9 | | |
| 12/02/2004 | 28.3 | | | | | | | | | |
| 19/02/2004 | | 4.0 | | | | | 2.4 | | 15.0 | |
| 18/03/2004 | | 4.0 | | | 39.0 | | 2.3 | 28.3 | | |
| 08/06/2004 | | 3.8 | | | | | | | | 4.3 |
| 11/10/2004 | | | | | 37.8 | | | | | |
| 22/10/2004 | | | | | 37.7 | | | | | |
| 16/12/2004 | | | | | 37.7 | | 2.3 | 28.2 | 14.7 | 8.3 |
| 25/02/2005 | | | | | 38.3 | | 2.3 | 28.0 | | 7.5 |
| 21/03/2005 | | 3.8 | | | 37.4 | | 2.4 | 27.5 | 16.6 | 7.5 |
| 26/04/2005 | | 3.7 | | | 34.9 | | 2.4 | 27.7 | 16.7 | 7.4 |
| 31/05/2005 | 28.7 | 3.7 | | | 36.9 | | 2.3 | 28.5 | 17.5 | 7.4 |
| 28/06/2005 | 28.6 | 3.8 | | | 37.4 | | 2.3 | 27.8 | 16.5 | 7.5 |
| 27/07/2005 | 28.9 | 3.7 | | | 37.4 | | 2.3 | 27.9 | 16.9 | 7.4 |
| 30/08/2005 | | 3.7 | | | 37.4 | | 2.3 | 28.1 | 16.6 | 7.4 |
| 30/09/2005 | 28.7 | 3.8 | | | 38.5 | | 2.4 | 28.3 | 16.6 | 7.4 |
| 26/10/2005 | 28.0 | 3.8 | | | 38.1 | | 2.4 | 28.4 | 16.6 | 7.5 |
| 29/11/2005 | 28.3 | 3.9 | | | 38.1 | | 2.4 | 28.6 | 17.3 | 7.5 |
| 04/01/2006 | 28.3 | 3.9 | | | 38.3 | | 2.4 | 28.6 | 17.6 | |
| 31/01/2006 | 28.2 | 3.9 | | | 38.8 | | 2.4 | 28.8 | 17.4 | 7.6 |
| 28/02/2006 | 28.4 | 4.0 | | | 38.5 | | 2.4 | 28.9 | 17.9 | |
| 22/03/2006 | 28.3 | 4.0 | | | 38.6 | | 2.4 | 28.9 | 18.6 | 7.6 |
| 19/04/2006 | 28.4 | 4.0 | | | 38.5 | | 2.4 | 28.9 | 19.0 | 7.6 |
| 30/05/2006 | 28.5 | 3.9 | | | 38.2 | | 2.4 | 28.8 | 19.1 | 7.6 |
| 29/11/2006 | 28.4 | 3.8 | | | 37.9 | | 2.4 | 28.5 | 17.8 | 7.5 |
| 28/03/2007 | 28.4 | 3.9 | | | 38.0 | | 2.4 | | 18.1 | |

ANNEXE 4 : ORIGIN OF GROUNDWATER SALINITY AND
HYDROGEOCHEMICAL PROCESSES IN A CONFINED
COASTAL AQUIFER: CASE OF THE RHÔNE DELTA
(SOUTHERN FRANCE)



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Geochemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/apgeochem

Origin of groundwater salinity and hydrogeochemical processes in a confined coastal aquifer: Case of the Rhône delta (Southern France)

Veronique de Montety^{a,*}, Olivier Radakovitch^b, Christine Vallet-Coulomb^b, Bernard Blavoux^a, Daniel Hermitte^b, Vincent Valles^a

^a Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse – INRA, UMR 1114 EMMAH, F-84000 Avignon, France

^b CEREGE, Aix-Marseille Université, CNRS-CDF-IRD, Europôle Méditerranéen de L'Arbois, BP 80, 13545 Aix en Provence, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 23 September 2007

Accepted 17 March 2008

Available online 23 April 2008

Editorial handled by W.M. Edmunds

ABSTRACT

The Rhône delta, South of France (Camargue, 750 km²) is a coastal saline wetland located along the Mediterranean Sea. The confined aquifer of this delta shows high values of electrical conductivity rising from the north (4 mS/cm) to the shoreline (58 mS/cm). This work aims to identify the origin of groundwater salinity and the geochemical processes occurring in this coastal confined aquifer according to the degree of salinity. A natural tracing approach is considered using monthly sampling in 8 piezometers for chemical and isotopic analyses (¹⁸O, ²H, ¹³C_{TDIC}). Ionic and isotopic ratios demonstrate that strong salinities are due to a simple mixing between Mediterranean seawater and freshwater; seawater contribution reaches up to 98% at 8 km from the shoreline. Seawater intrusion induces a particular groundwater chemistry which varies with the degree of seawater contribution: (1) In the less saline part of the aquifer (seawater contribution <20%), the intrusion induces an increase of Na⁺ in groundwater leading to Ca²⁺/Na⁺ exchange processes. The $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ analyses show that matrix exchange processes most likely occur for the less saline samples. (2) In the saline part of the aquifer (seawater contribution >20%), the intrusion induces SO₄ reduction which is confirmed by highly depleted $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ values (up to –19‰). The $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ also reveals that methanogenesis processes may occur in the most reductive part of the aquifer. Due to SO₄ reduction, the intrusion induces a shift in carbonate equilibrium leading to supersaturation with respect to dolomite and/or magnesian calcite. Thus carbonate precipitation may occur in the area strongly influenced by seawater.

© 2008 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Groundwater salinization in coastal areas occurs in many aquifers around the world (e.g. Barlow, 2003; Bear et al., 1999) and in numerous Mediterranean countries (e.g. Benavente et al., 2004; Cost Environment Action 621, 2005). Understanding the origin and mechanisms of the salinization process is an important point for preventing further deterioration of groundwater resources.

Many investigations have dealt with the origin of saltwater in coastal aquifer (Araguas Araguas, 2003; Bear et al.,

1999; Custodio, 1997; Ghabayen et al., 2006) and several sources have been identified: evaporite dissolution (e.g. Pulido-Leboeuf et al., 2003), downward leakage from surficial saline water through failed or improperly constructed wells (e.g. Aunay et al., 2006), deep brines or upward flow from deep saline water (e.g. Vengosh et al., 1999), fossil seawater (e.g. Yamanaka and Kumagai, 2006) or present seawater intrusion often due to excessive pumping (e.g. Kim et al., 2003). Seawater intrusion is frequently observed in the case of unconfined aquifer connected to the sea where a strong demand in water resources induced a decrease of piezometric level. In the case of confined aquifers like the deep aquifer of the Rhône delta, the process is more complex since the aquifer is separated from seawater by a confining layer which limits the seawater intrusion.

* Corresponding author. Tel.: +33 4 90 14 44 92; fax: +33 4 90 14 44 89.
E-mail address: veronique.de-montety@univ-avignon.fr (V. de Montety).

This work intends to evaluate the different sources of salinity which explain the high mineralization of the confined aquifer of the Rhône delta using chemical and isotopic groundwater compositions. Major ions and $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ are also used to highlight hydrogeochemical processes occurring in the aquifer according to the degree of salinity, and to evaluate the consequences of the water–rock interaction.

2. Hydrogeological settings

The investigated area is located in the SE France along the Mediterranean coast (Fig. 1). The Rhône River divides into two branches 40 km upstream from the coast and delimits a saline wetland of 750 km² called “Camargue”. This low lying alluvial plain has a mean slope of 0.17‰ from the north to the shoreline and is bordered in its eastern part by the Crau plain.

The geology of the Camargue consists of Quaternary deposits over-lying a marly marine substratum of Pliocene age. At the end of the Pliocene, the sequence became continental: fluvial sediments of gravels coming from the erosion of the Alps were deposited by the Durance River in the Crau and the Camargue area. These gravels presently outcrop in the Crau plain, and dip progressively southwestwards to 50 m below sea-level on the coastline (Fig. 2); their thickness varies from 10 m to 70 m (Boyer et al., 2005; DDA des Bouches du Rhône, 1970; Marinos, 1969). Two levels of deposits are distinguished within the gravels.

The first deposit (Lower Pleistocene, Fig. 1) is mainly made of highly altered gravels of quartzite and limestone with a yellow matrix of sand and sometimes marls or clay (mainly montmorillonite). The second deposit (Upper Pleistocene) is absent in the north of the Camargue; the gravels are not altered and are more diversified (including green rocks, variolites and crystalline rocks; Marinos, 1969).

The sea level rise during the Holocene induced the deposition of fluvial and marine sediments that can be subdivided into two main members (Boyer et al., 2005):

- a lower member, overlying the Pleistocene gravels, made of clay and silt with brackish to fresh water fauna and interbedded peat and sand layers (Fig. 2);
- an upper member of clay with marine fauna, horizontally bedded sands and, in the uppermost part, modern continental deposits.

In terms of geomorphology, the Camargue can be divided into two main parts. The northern Camargue (from Arles to the north of the main central lagoon, Fig. 1) has a morphology dominated by fluvial coastal plain and lacustrine deposits (Boyer et al., 2005). This area is used for fruit-growing and irrigated culture (rice mainly). The Southern Camargue results both from marine and continental origin (fluvial, lagunal, eolian or littoral sediments; Boyer et al., 2005). This area contains numerous lagoons of brackish waters (from 14 g/L in winter up to 50 g/L in summer) and the soils are highly saline.

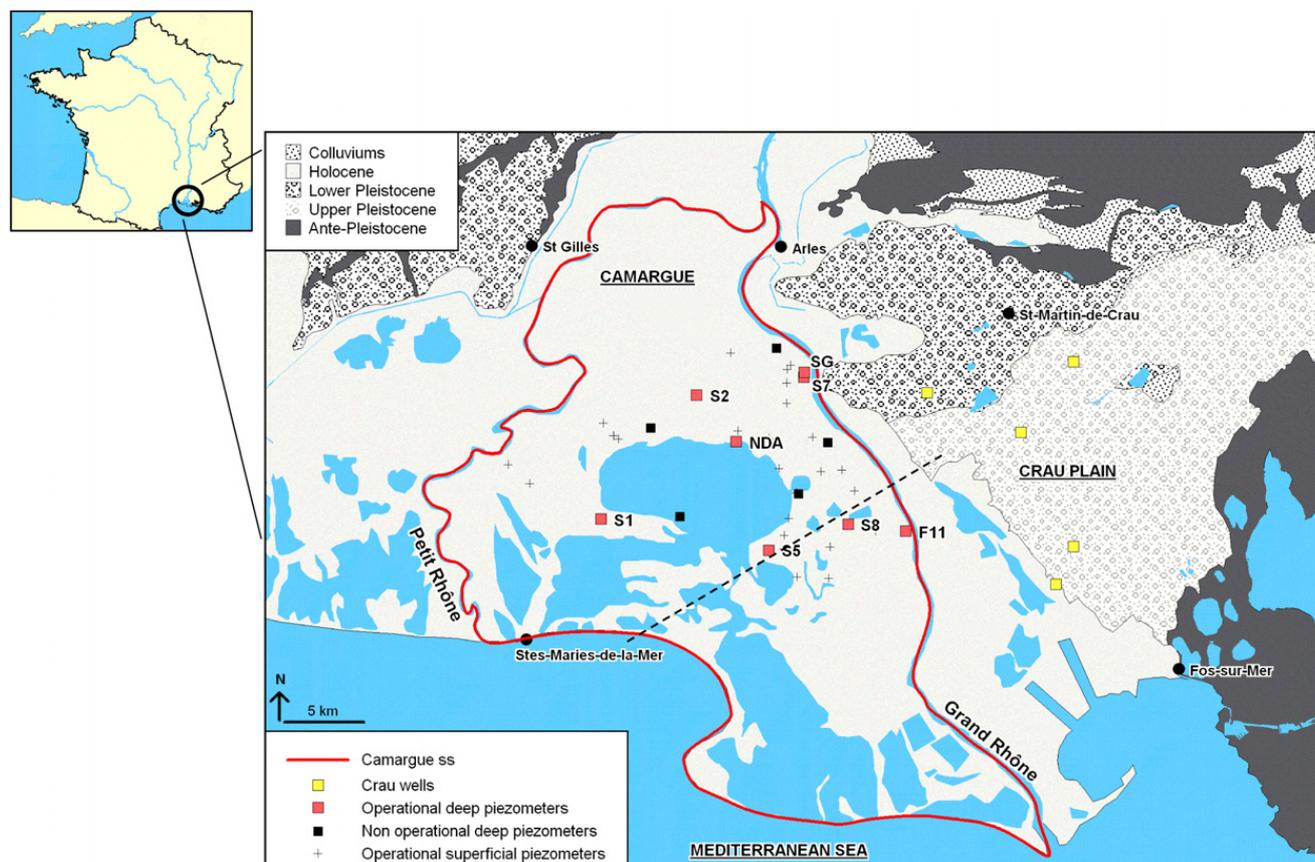


Fig. 1. Location of the investigated area and its monitoring network. The dashed line indicates the cross-section (Fig. 2).

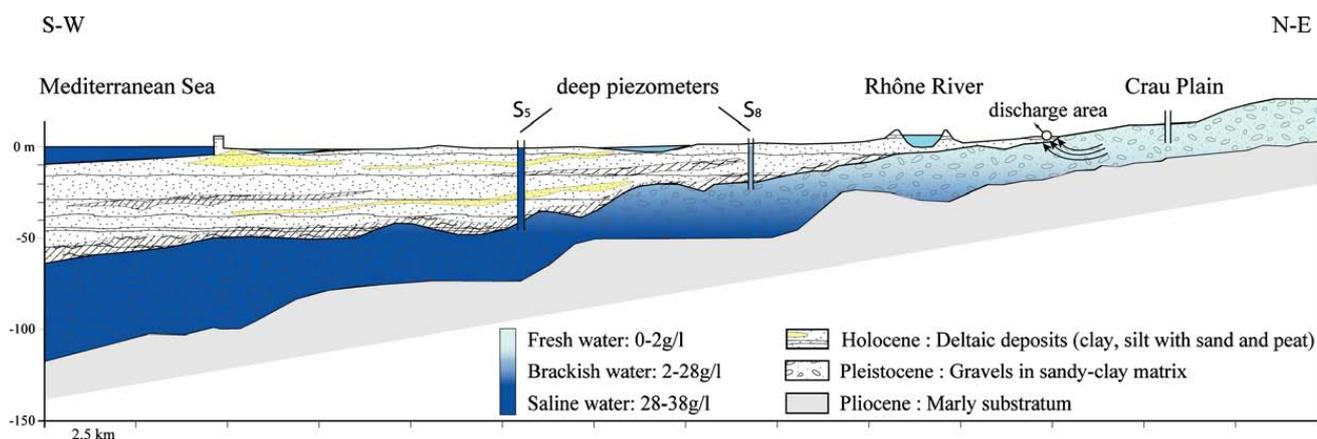


Fig. 2. Schematic cross-section of the investigated area.

The Camargue has been subject to strong human influence. In particular, the canalisation of the two branches of the Rhône River and the construction of a seawall at the end of the 19th century cut off the area from its natural water supply (DDA des Bouches du Rhône, 1970; Sabatier et al., 2006). The Camargue is now protected from marine invasions but it is also deprived of fresh flushing floodwater from the Rhône River. The surface flows are also highly controlled by an important canal network bringing Rhône water for agriculture and returning the waste water to the Rhône River or the main central lagoon (Chauvelon et al., 2003).

Two aquifers are identified within the Quaternary deposits of the delta. The surficial aquifer is found in the Holocene deposits. It is a low permeable, heterogeneous and unconfined aquifer. These surficial groundwater range from freshwater to saline or hypersaline waters (up to 100 mS/cm). Water table and salinity maps have shown the predominant role of surface waters and more particularly of irrigation in the aquifer recharge (DDA des Bouches du Rhône, 1970; Marinos, 1969). The bottom of this aquifer is more clayey and corresponds to a confining layer for the second aquifer.

This second aquifer is constituted by the fluvial Pleistocene gravels. (i) East of the Rhône River, in the Crau plain, it is a fresh unconfined aquifer greatly exploited for drinking water and industries (Fig. 2). It has two main sources of recharge: 2/3 from irrigation excess with water from the Durance River and 1/3 from rainfall. In addition to its exploitation, this aquifer has a natural discharge which corresponds to a swampy area in the eastern border of the Rhône River, where the formation dips under the confining layer (Fig. 2).

(ii) West of the Rhône River, in Camargue, the aquifer is confined and artesian in places. The end of the aquifer under the sea could be located around the continental shelf edge (around 30 km from the shoreline; Boyer et al., 2005). Previous studies found various permeabilities for the gravels between 10^{-5} m/s and 10^{-2} m/s. The groundwater electrical conductivity (EC) rises from NE to SW from 4 mS/cm up to 58 mS/cm. Hydrogeological studies carried out at the beginning of the 1970s have previously mentioned the poor water quality of the confined aquifer (DDA des Bouches du Rhône, 1970; Marinos, 1969). However, even if

one piezometer of this confined aquifer was already saline, the salinity in the two closest piezometers from the coast-line did not exceed 2 g/l in 1969. Over 30a, the situation has worsened, and now, these two points show high salinity up to 38 g/l. The rapid increase of salinity in the confined aquifer raised the question of the origin of the salt.

3. Methods

This work uses a monitoring network set up in Camargue in the 1960s by the Departmental Direction of the Agriculture (DDA des Bouches du Rhône, 1970; Marinos, 1969). Ten piezometers were drilled into the confined aquifer, but none of them fully penetrated the aquifer due to the hardness of the gravels. Five of these piezometers (S₁, S₂, S₅, S₇, S₈) are still operational. They have been used for this study in addition to three new private piezometers (S_g, F₁₁, NDA). They are all located between 8 km and 20 km from the coast (Fig. 1).

Monthly sampling was carried out in the piezometers from May 2005 to May 2006 and in November 2006. In addition, the Rhône River, the Crau aquifer and the Mediterranean Sea were sampled. The seawater sample was taken 10 km far away from the Rhône River mouth in order to avoid any dilution by the fresh Rhône River plume. Groundwater samples were collected with a low flow rate (less than 6 L/min) after having purged the piezometers. Direct measurements of water temperature, electrical conductivity (EC), pH and Eh were performed in a flow cell. Bicarbonate was determined in the field by colorimetric methods with a 1 N HCl acid after a 0.45 µm filtration. Two water samples were also filtered through a 0.45 µm cellulose acetate membrane and collected in polyethylene bottles for cation and anion analyses; HNO₃ were added to the cation samples to prevent precipitation. Two water samples were collected without filtration for the analysis of stable isotopes (¹⁸O, ²H), and ¹³C_{TDIC}. Three drops of mercuric chloride were added to the ¹³C_{TDIC} samples to prevent degradation of organic C. The samples were kept refrigerated until analysis.

Analyses of cations (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺) were carried out with atomic absorption spectrometry. The anions (Cl⁻, SO₄²⁻, Br⁻, NO₃⁻) were analysed by liquid phase ionic

chromatography. The relative uncertainty including the measurement accuracy and the repeatability error is less than 3% whatever the ion. Nevertheless, except for the Rhône River and the Crau aquifer, the samples are strongly mineralized and thus have been diluted up to a factor of 250. The total uncertainty including the dilution process was estimated to be less than 10% for the dominant species (Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+}) and less than 5% for the other ions. The errors in the charge balances were less than 5% for all samples.

The $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ analyses were performed by mass spectrometry on CO_2 extracting from water sample by adding H_3PO_4 . The data accuracy is 0.2‰. The stable isotopes of the water molecule were analysed on a dual inlet Delta Plus MS, by measuring CO_2 and H_2 equilibrated with water samples. The data accuracy is 0.05‰ and 1‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$, respectively. The isotopic data are reported in the conventional delta (‰) notation as a deviation from the V-SMOW for water and from the V-PDB for C.

4. Origin of groundwater salinity

4.1. General features of the confined aquifer water

Average data from monthly samples of the groundwater (from May 2005 to May 2006 and November 2006) are given in Table 1. Seawater values and average data of the Rhône River and the Crau aquifer are also added as possible sources of recharge of the Camargue aquifer.

The piezometers are relatively far from the coast (8 km at least), but the water is strongly mineralized. All the groundwater samples are of Na–Cl type (Fig. 3). The Cl^- content of the groundwater increases towards the SW, in relation to the proximity of the coast, from 35 meq/L (S_7) to 600 meq/L (S_5), a value close to that of Mediterranean seawater (~610 meq/L). This large spatial range of Cl^- variation contrasts with the temporal stability shown by the monthly analyses (Table 1, see standard deviations). The highly mineralized water samples seem to show stronger temporal variations (Table 1) but they mainly reflect a greater uncertainty due to dilution.

The $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ composition of groundwater show similar trends: (i) large spatial variations with a seawards enrichment (from -9.18‰ to -0.94‰ and from -66.2‰ to -6.7‰ , respectively), and (ii) no temporal variation (the standard deviations obtained for each piezometer are lower than the analytical reproducibility). The $\delta^{13}\text{C}$ shows an opposite trend with a strong depletion near the coast (from -6.7‰ near the Rhône River to -19.36‰ close to the coastline) where reducing environments have been identified (-20 mV to -120 mV).

The Rhône River and the Crau aquifer have typical features of fresh water. Both are from Ca- HCO_3 water type (Fig. 3) and have very low Cl^- contents compared to the Camargue groundwater. Nevertheless, the Crau aquifer is slightly more mineralized than the Rhône River especially for Ca^{2+} , HCO_3^- and SO_4^{2-} (Fig. 3). Moreover, a slight Cl^- increase has been observed in the most southern part of the Crau aquifer. The slight differences between these two possible sources of recharge of the confined aquifer are however negligible compared to seawater composition.

4.2. Hydrochemical evidence of seawater intrusion

The relationships between the major ions of the monthly water samples, the seawater and the freshwater end-members (Rhône River and Crau aquifer) are shown in Fig. 4.

Most of the ions (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} and Br^-) are well correlated with Cl^- ($r^2 > 0.90$) indicating that they most likely derive from the same source of saline water (Fig. 4). Furthermore, the eight groundwaters are aligned between the freshwater (Rhône River/Crau aquifer) and the Mediterranean seawater and could thus result from a two end-members mixing.

The Br/Cl ratio has often been used as a reliable indicator of the origin of salinity due to its specific composition in various saline sources. A contribution of evaporite dissolution leads to a low Br/Cl molar ratio (Cartwright et al., 2006; Ghabayen et al., 2006) whereas anthropogenic sources give a molar ratio around 0.0005 for wastewater seepages or around 0.02 for agriculture return flows (Andreasen and Fleck, 1997; Ghabayen et al., 2006; Vengosh et al., 1999). Finally, seawater and coastal rainwater have a similar ratio around 0.0015 in Mediterranean countries (Jones et al., 1999; Vengosh et al., 1999). In the Camargue confined aquifer, this ratio is constant (around 0.0016; Table 1) and very close to the seawater ratio which bears out the Mediterranean seawater contribution. The slight Br^- increase for the most saline samples could be explained by the degradation of organic matter which is known to be a source of Br^- (Barbecot et al., 2000; Martin et al., 1993).

Finally, the Na/Cl molar ratio also confirms the marine influence of the salt since the samples are clearly aligned under the dissolution line of the halite (dashed line 1:1; Fig. 4), with a mean slope of 0.81 close to the Na/Cl molar ratio of the seawater (0.86) (Jones et al., 1999; Vengosh et al., 1999).

Freshwater/seawater mixing is however not the only process driving the hydrochemistry of the groundwaters. Indeed deviations from the mixing line are observed for Ca^{2+} , HCO_3^- and SO_4^{2-} , as well as Mg^{2+} and K^+ in the most saline samples.

4.3. Contribution of stable isotope analyses

The isotopic compositions of the eight groundwaters are distributed between the Mediterranean Sea which is isotopically enriched ($\delta^{18}\text{O} \sim 1\text{‰}$; $\delta^2\text{H} \sim 7\text{‰}$), and an isotopically depleted continental end-member, intermediate between the Rhône River and the Crau aquifer (Fig. 5). Indeed, the two possible sources of recharge have different $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ compositions reflecting the different origin of the waters. The Rhône River ($\delta^{18}\text{O} \sim -10\text{‰}$; $\delta^2\text{H} \sim -70\text{‰}$) receives isotopically depleted waters coming from the northern Alps whereas the Crau aquifer has a dual source: (i) irrigation with the water of the Durance River, also an isotopically depleted alpine river, and (ii) local rainfall ($\delta^{18}\text{O} \sim -6\text{‰}$; $\delta^2\text{H} \sim -35\text{‰}$; Celle et al., 2000). Thus, the Crau aquifer is isotopically more enriched than the Rhône River.

Table 1
Hydrochemical and isotopic parameters (average and standard deviation σ) of the groundwater, the Rhône River, the Crau aquifer and the Mediterranean Sea

| Sample | n_{samples} | T (°C) | pH | Eh (mV) | EC (mS/cm) | HCO ₃ ⁻ (meq/L) | Cl ⁻ (meq/L) | Br ⁻ (meq/L) | NO ₃ ⁻ (meq/L) | SO ₄ 2 ⁻ (meq/L) | Ca ²⁺ (meq/L) | Mg ²⁺ (meq/L) | Na ⁺ (meq/L) | K ⁺ (meq/L) | Br ⁻ /Cl ⁻ molar | Na ⁺ /Cl ⁻ molar | n_{samples} | $\delta^{18}\text{O}$ ‰ | $\delta^2\text{H}$ ‰ | n_{samples} | $\delta^{13}\text{C}$ (‰) |
|----------------------|----------------------|-------------|------|------------|---------------|--|----------------------------|----------------------------|---|---|-----------------------------|-----------------------------|----------------------------|---------------------------|---|---|----------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|------------------------------|
| S ₁ mean | 13 | 16.4 | 6.81 | -119 | 44.7 | 25.3 | 438 | 0.74 | - | 2.6 | 18.3 | 75 | 346 | 5.7 | 0.00168 | 0.79 | 4 | -2.18 | -19.65 | 2 | -16.0 |
| σ | | 0.5 | 0.04 | 23 | 0.3 | 1.4 | 10 | 0.02 | - | 1.5 | 2.0 | 3 | 9 | 0.3 | 0.0001 | 0.02 | | 0.02 | 0.82 | | 0.9 |
| S ₂ mean | 14 | 15.6 | 6.97 | 183 | 7.1 | 5.5 | 59 | 0.09 | - | 2.3 | 14.8 | 13 | 37 | 0.6 | 0.00161 | 0.63 | 4 | -7.49 | -52.83 | 3 | -13.4 |
| σ | | 0.2 | 0.06 | 28 | 0.2 | 0.2 | 2 | 0.005 | - | 0.1 | 0.5 | 1 | 1 | 0.0 | 0.0001 | 0.01 | | 0.02 | 0.55 | | 0.4 |
| S ₃ mean | 14 | 16.3 | 7.17 | -23 | 57.9 | 13.6 | 600 | 0.99 | - | 13.7 | 12.2 | 93 | 501 | 8.9 | 0.00166 | 0.83 | 4 | -0.98 | -11.50 | 3 | -19.4 |
| σ | | 0.4 | 0.04 | 27 | 0.8 | 0.3 | 12 | 0.04 | - | 0.5 | 0.7 | 5 | 17 | 0.3 | 0.0001 | 0.02 | | 0.04 | 0.40 | | 0.1 |
| S ₇ mean | 14 | 16.0 | 7.04 | 65 | 4.6 | 6.5 | 35 | 0.06 | - | 0.7 | 7.0 | 5 | 27 | 0.3 | 0.00163 | 0.79 | 4 | -9.04 | -66.30 | 2 | -6.7 |
| σ | | 0.2 | 0.06 | 58 | 0.1 | 0.3 | 1 | 0.002 | - | 0.1 | 0.3 | 0 | 1 | 0.02 | 0.0001 | 0.02 | | 0.02 | 0.86 | | 0.2 |
| S ₉ mean | 14 | 16.2 | 7.04 | 184 | 44.8 | 5.8 | 439 | 0.73 | - | 31.9 | 23.3 | 80 | 350 | 6.7 | 0.00166 | 0.80 | 4 | -3.13 | -25.03 | 2 | -14.8 |
| σ | | 0.3 | 0.04 | 63 | 0.6 | 0.3 | 7 | 0.04 | - | 0.7 | 2.0 | 4 | 10 | 0.3 | 0.0001 | 0.02 | | 0.04 | 0.74 | | 0.1 |
| F ₁₁ mean | 14 | 15.7 | 7.15 | 73 | 28.8 | 6.0 | 270 | 0.44 | - | 22.3 | 14.3 | 50 | 220 | 4.5 | 0.00163 | 0.82 | 4 | -5.88 | -45.95 | 2 | -13.9 |
| σ | | 0.2 | 0.12 | 44 | 1.4 | 0.3 | 15 | 0.02 | - | 1.3 | 0.9 | 5 | 13 | 0.4 | 0.0001 | 0.03 | | 0.10 | 1.17 | | 0.3 |
| NDA mean | 12 | 17.2 | 7.05 | 52 | 13.1 | 4.3 | 117 | 0.19 | - | 7.0 | 20.9 | 23 | 80 | 1.4 | 0.00162 | 0.68 | 4 | -6.43 | -48.13 | 1 | -13.6 |
| σ | | 1.3 | 0.03 | 61 | 0.2 | 0.2 | 3 | 0.01 | - | 0.2 | 1.9 | 2 | 2 | 0.1 | 0.0000 | 0.02 | | 0.02 | 0.55 | | |
| S ₉ mean | 8 | 15.2 | 6.97 | 90 | 9.5 | 5.0 | 80 | 0.13 | - | 5.0 | 15.9 | 15 | 56 | 0.3 | 0.00166 | 0.70 | 1 | -8.30 | -61.40 | 1 | -9.4 |
| σ | | 0.2 | 0.07 | 65 | 0.1 | 0.3 | 2 | 0.01 | - | 0.3 | 0.4 | 1 | 3 | 0.1 | 0.0001 | 0.04 | | | | | |
| Rhône | 4 | 14.2 | 7.87 | 358 | 0.435 | 2.8 | 0.7 | - | 0.12 | 0.9 | 3.4 | 0.5 | 0.62 | 0.048 | 0.00169 | 0.74 | 3 | -9.52 | -69.27 | 1 | -11.3 |
| σ | | 7.1 | 0.28 | | 0.02 | 0.04 | 0.1 | | 0.0 | 0.2 | 0.2 | 0 | 0.1 | 0.01 | | 0.38 | | 0.93 | 9.18 | | |
| Crau Aquifer | 6 | 16.4 | 7.27 | 337 | 0.786 | 4.5 | 1.3 | - | 0.26 | 2.4 | 6.5 | 0.9 | 0.76 | 0.058 | 0.00117 | 0.72 | 5 | -8.16 | -59.42 | 3 | -13.2 |
| σ | | 1.1 | 0.12 | 44 | 0.04 | 0.25 | 0.9 | | 0.1 | 0.3 | 0.47 | 0.2 | 0.1 | 0.04 | 0.0002 | 0.23 | | 1.69 | 13.70 | | 1 |
| Mediterranean | - | - | 8.16 | 215 | 59.7 | 2.7 | 610 | 0.96 | - | 66.0 | 23.4 | 120 | 516 | 11.6 | 0.00157 | 0.85 | 1 | 1.12 | 7.10 | - | -2.0 |

The isotopic data are reported in δ (‰) as a deviation from the V-SMOW for ¹⁸O and ²H and from the V-PDB for ¹³C.

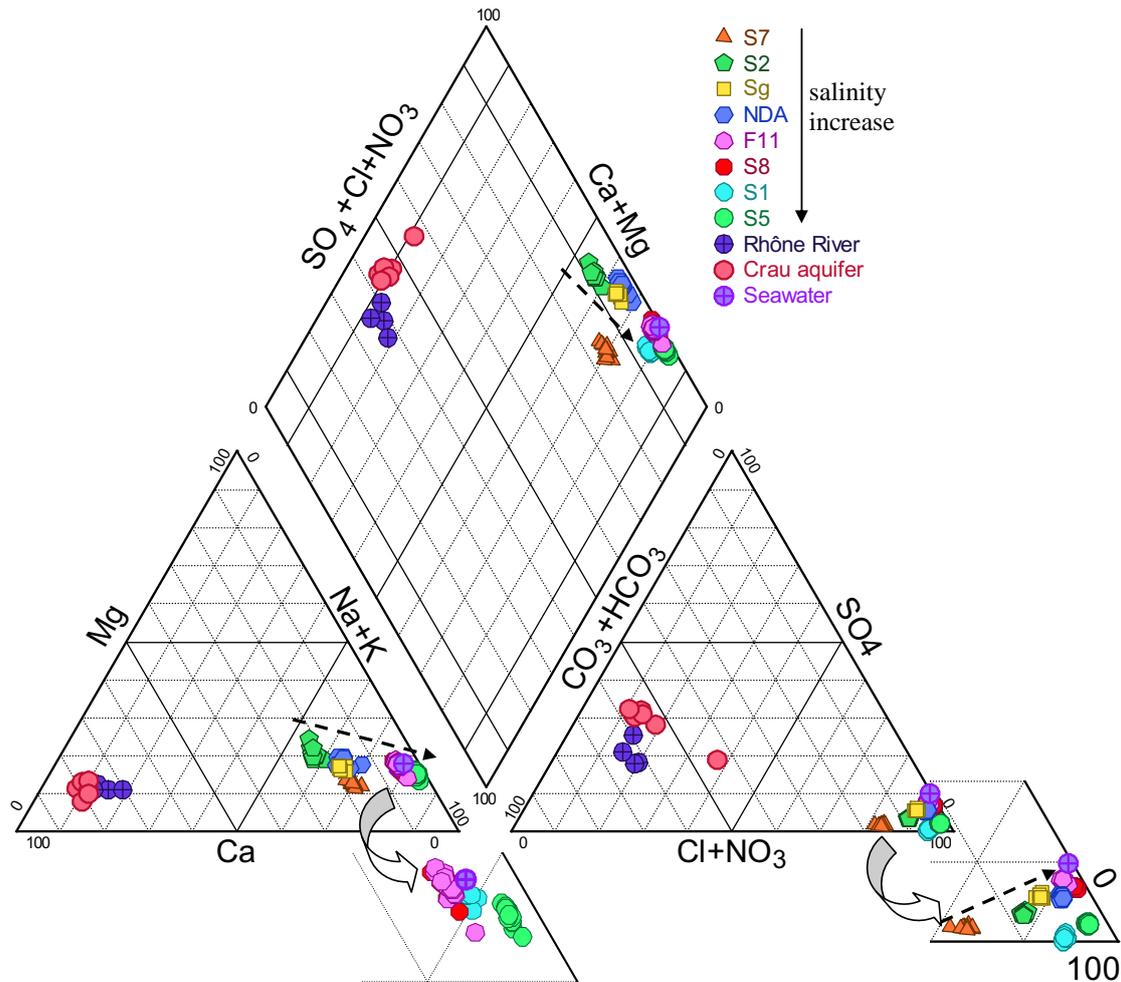


Fig. 3. Piper diagram showing the spatial evolution of the water chemistry in the confined aquifer (dashed arrows).

The local meteoric water line (LMWL; $\delta^2\text{H} = 7.4\delta^{18}\text{O} + 8.1$) described by Celle (2000) for the western Mediterranean is very close to the global meteoric water line (GMWL; $\delta^2\text{H} = 8\delta^{18}\text{O} + 10$; Fig. 5). However, the LMWL does not reflect the alpine recharge of the Rhône River and the Crau aquifer; thus the GMWL better describe the isotopic context of the confined aquifer. The groundwater samples plot along a line defined by $\delta^2\text{H} = 7\delta^{18}\text{O} - 0.7$ which is located beneath the GMWL (Fig. 5). Samples below the GMWL are usually attributed to evaporation, but the distribution of the samples along a high slope line between the depleted continental end-member and the Mediterranean seawater invalidates this assumption. As a result, it confirms the freshwater/seawater mixing highlighted by the hydro-chemical analyses (cf. 4.2).

Fig. 6 shows the relationship between the two independent conservative tracers Cl^- and ^{18}O . Most of the samples are located in the mixing area, but differences appear within the low saline samples ($S_2, S_7, S_g, \text{NDA}$). The two artesian piezometers – S_2 and NDA – are slightly enriched in ^{18}O compared to S_7 and S_g . This enrichment corresponds to that observed in the Crau aquifer. Thus, isotopic compositions highlight that the recharge of the confined aquifer most likely varies in space between the Rhône River and the Crau aquifer.

Three of the saline groundwaters (F_{11}, S_8, S_5) are slightly ^{18}O -depleted compared to the lowest theoretical mixing line (Fig. 6). This might reveal a leakage from the surficial aquifer which is over-saline and depleted in ^{18}O compared to the seawater ($\text{Cl}^- \sim 2000 \text{ meq/L}$; $\delta^{18}\text{O} \sim -3\text{‰}$). However, the hydraulic head of the confined aquifer was higher than that of the surficial aquifer during the sampling period. The ^{18}O depletion could also be explained by the influence of old seawater inherited from the Holocene transgression. Indeed, Rohling and De Rijk (1999) have shown that at the end of the Holocene transgression (7000/8000 BP) Mediterranean seawater was depleted by about 1‰ compared to the present value.

4.4. Quantification of seawater intrusion

It is possible to estimate the seawater fraction of each piezometer using the following relationship:

$$f_{\text{sea}} = \frac{m_{\text{Cl}^-, \text{sample}} - m_{\text{Cl}^-, \text{fresh}}}{m_{\text{Cl}^-, \text{sea}} - m_{\text{Cl}^-, \text{fresh}}} \quad (1)$$

Results show a very large range of seawater contribution (Table 2). The aquifer contains almost entirely seawater (95%–100%) in its southern part (S_5), whereas the

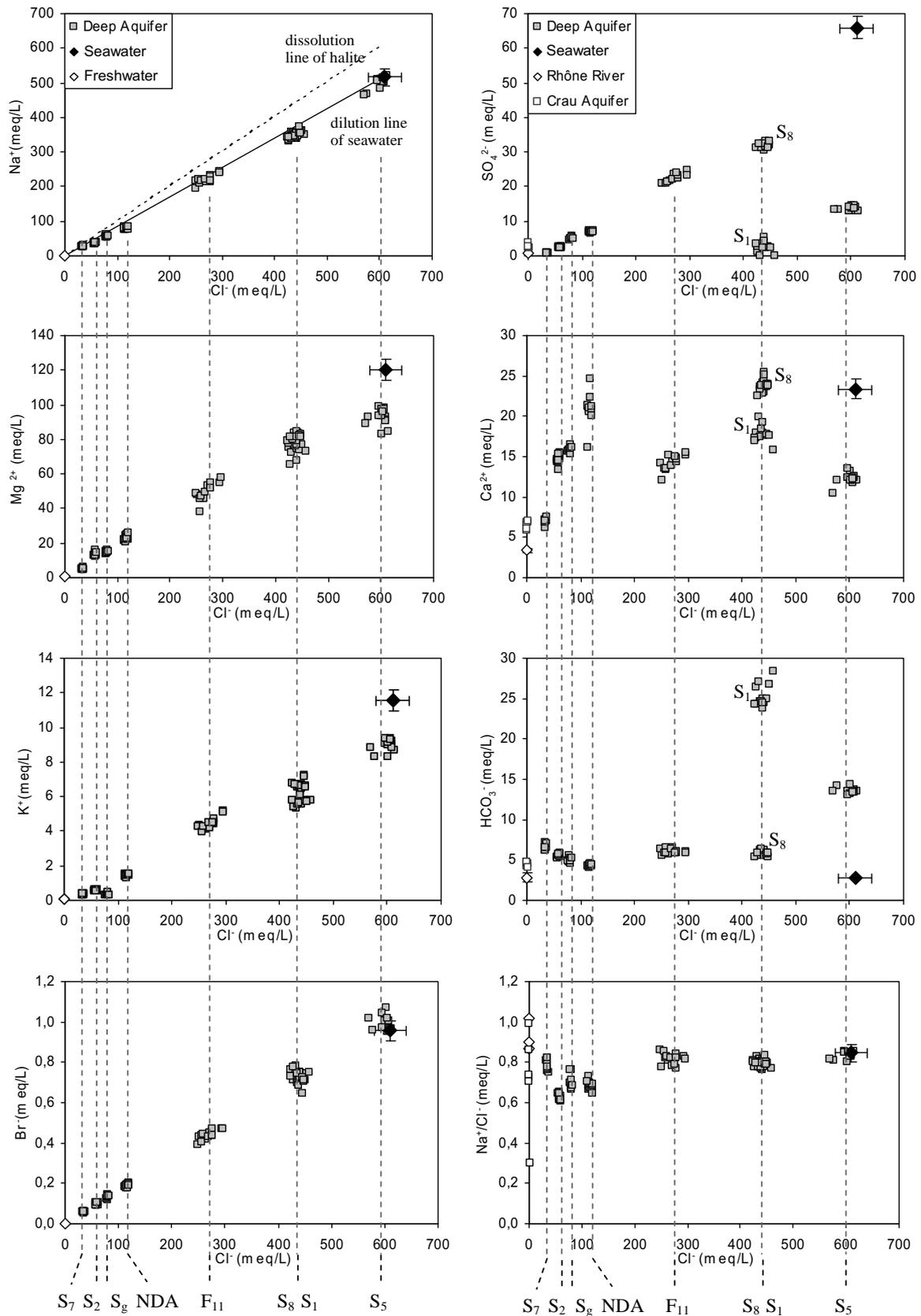


Fig. 4. Relationship between ions and Cl^- contents in the confined groundwater. The monthly analyses (from May 2005 to May 2006 and November 2006) have been reported for each piezometer. Seawater and freshwater end-members are also shown. The Rhône River and Crau aquifer are reported separately only when sufficient differences exist between these two freshwater sources. For most of the samples, horizontal and vertical bars are smaller than the symbols.

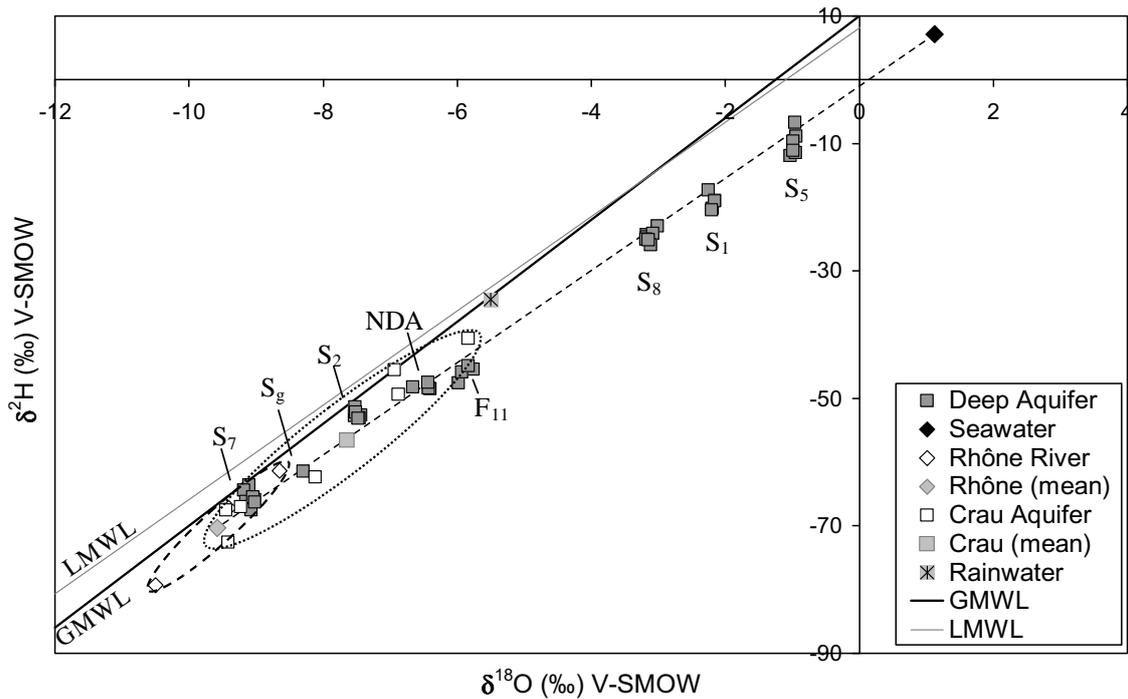


Fig. 5. Relationship between $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in the confined groundwater. The dotted circle delimits the Crau aquifer samples; the dashed circle delimits the Rhône River ones. The theoretical mixing line has also been reported (dashed line).

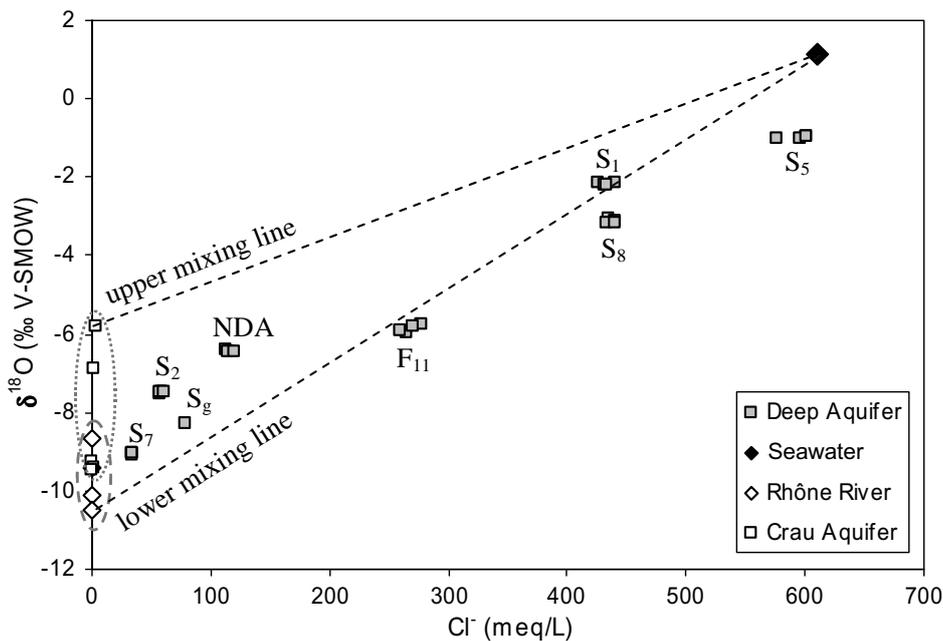


Fig. 6. Plot of Cl^- (in meq/L) vs. $\delta^{18}\text{O}$ -VSMOW (in ‰). The dotted circle delimits the Crau aquifer samples; the dashed circle delimits the Rhône River ones. The dashed lines delimit the furthest theoretical freshwater/seawater mixing.

seawater proportion is only 5% in its northern part. The confined aquifer is thus subject to a significant marine intrusion.

5. Water–rock interaction

The consequences of such a marine intrusion on the groundwater chemistry can be evaluated by comparing the

sample composition with the theoretical composition expected for a conservative mixing of Mediterranean water and freshwater (Andersen et al., 2005; Appelo and Postma, 2005; Capaccioni et al., 2005; Yamanaka and Kumagai, 2006).

Using the seawater fraction (Eq. (1)), the theoretical composition of each sample is given by

$$m_{i,\text{mix}} = f_{\text{sea}} \times m_{i,\text{sea}} + (1 - f_{\text{sea}}) \times m_{i,\text{fresh}} \quad (2)$$

Table 2
Average (in meq/L) and standard deviation (σ) of recalculated water analyses

| Sample | n_{samples} | SW _{fraction} | Na ⁺ _{mix} | Na ⁺ _{react} | Ca ²⁺ _{mix} | Ca ²⁺ _{react} | Mg ²⁺ _{mix} | Mg ²⁺ _{react} | K ⁺ _{mix} | K ⁺ _{react} | HCO ₃ ⁻ _{mix} | HCO ₃ ⁻ _{react} | SO ₄ ²⁻ _{mix} | SO ₄ ²⁻ _{react} |
|----------------------|----------------------|------------------------|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|--|--|--|--|
| S ₁ mean | 13 | 0.72 | 370.6 | -24.6 | 18.2 | 0.2 | 86.5 | -11.5 | 8.3 | -2.6 | 3.0 | 22.3 | 47.8 | -45.2 |
| σ | | 0.02 | 8.4 | 8.8 | 0.3 | 2.1 | 1.9 | 3.7 | 0.2 | 0.3 | 0.02 | 1.4 | 1.0 | 2.0 |
| S ₂ mean | 14 | 0.10 | 50.6 | -13.6 | 6.7 | 8.0 | 12.3 | 1.2 | 1.2 | -0.6 | 3.6 | 2.0 | 7.9 | -5.5 |
| σ | | 0.003 | 1.4 | 1.1 | 0.1 | 0.5 | 0.3 | 1.1 | 0.03 | 0.04 | 0.003 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| S ₅ mean | 14 | 0.98 | 507.8 | -7.0 | 23.1 | -10.8 | 118.3 | -25.5 | 11.4 | -2.4 | 2.7 | 10.8 | 64.9 | -51.3 |
| σ | | 0.02 | 10.4 | 10.0 | 0.4 | 0.6 | 2.4 | 5.4 | 0.23 | 0.34 | 0.019 | 0.3 | 1.3 | 1.4 |
| S ₇ mean | 14 | 0.06 | 30.1 | -2.7 | 6.0 | 1.0 | 7.5 | -2.5 | 0.7 | -0.4 | 3.6 | 2.9 | 5.3 | -4.6 |
| σ | | 0.002 | 0.8 | 0.9 | 0.0 | 0.3 | 0.2 | 0.5 | 0.02 | 0.02 | 0.001 | 0.3 | 0.1 | 0.1 |
| S ₈ mean | 14 | 0.72 | 371.9 | -22.2 | 18.2 | 5.1 | 86.8 | -6.4 | 8.3 | -1.7 | 3.0 | 2.8 | 48.0 | -16.1 |
| σ | | 0.01 | 6.3 | 6.8 | 0.2 | 1.9 | 1.5 | 4.3 | 0.14 | 0.29 | 0.011 | 0.3 | 0.8 | 0.9 |
| F ₁₁ mean | 14 | 0.44 | 228.7 | -8.6 | 13.1 | 1.2 | 53.6 | -3.6 | 5.1 | -0.7 | 3.2 | 2.8 | 30.1 | -7.8 |
| σ | | 0.02 | 12.4 | 7.8 | 0.4 | 0.6 | 2.9 | 3.3 | 0.28 | 0.19 | 0.023 | 0.3 | 1.5 | 0.8 |
| NDA mean | 12 | 0.19 | 99.3 | -19.8 | 8.5 | 12.5 | 23.6 | -0.7 | 2.3 | -0.8 | 3.5 | 0.8 | 14.0 | -7.0 |
| σ | | 0.005 | 2.4 | 2.7 | 0.1 | 1.9 | 0.6 | 1.4 | 0.1 | 0.1 | 0.004 | 0.2 | 0.3 | 0.3 |
| S _g mean | 8 | 0.13 | 68.4 | -12.0 | 7.4 | 8.5 | 16.4 | -1.7 | 1.6 | -1.2 | 3.5 | 1.5 | 10.1 | -5.1 |
| σ | | 0.003 | 1.3 | 3.3 | 0.05 | 0.3 | 0.3 | 0.6 | 0.03 | 0.1 | 0.002 | 0.3 | 0.2 | 0.2 |

See text for details.

The average composition of the Rhône River and the Crau aquifer was used in the calculation as the freshwater end-member. The slight differences between these two end-member (namely for Ca²⁺) have low influence on the results.

For each ion, depletion (negative values) or enrichment (positive values) compared to a simple non-reactive mixing (Table 2) is calculated by

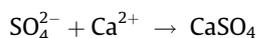
$$m_{i,\text{react}} = m_{i,\text{sample}} - m_{i,\text{mix}} \quad (3)$$

5.1. Redox processes

For anions, all the samples are enriched in HCO₃⁻ (up to 25 meq/L for S₁) and depleted in SO₄²⁻ (between -4 meq/L for S₇ and -53 meq/L for S₅; Fig. 7). The SO₄²⁻ depletion is

however stronger than the HCO₃⁻ enrichment (samples under the 1:1 line) especially for S₈, S₁ and S₅.

Sulphate depletion is commonly observed in aquifers affected by seawater intrusion (Andersen et al., 2005; Barbecot et al., 2000; Barker et al., 1998; Yamanaka and Kumagai, 2006). In most cases it can be attributed to SO₄ reduction but in some cases gypsum precipitation has been observed (Gomis-Yagues et al., 2000). Together with SO₄²⁻ depletion, gypsum precipitation would have led to Ca depletion according to



Only S₅ samples show a loss of Ca (Table 2) and thus show the required conditions for gypsum precipitation. To check if precipitation could occur, the average saturation index (SI = log(IAP/K), where IAP is the ion activity

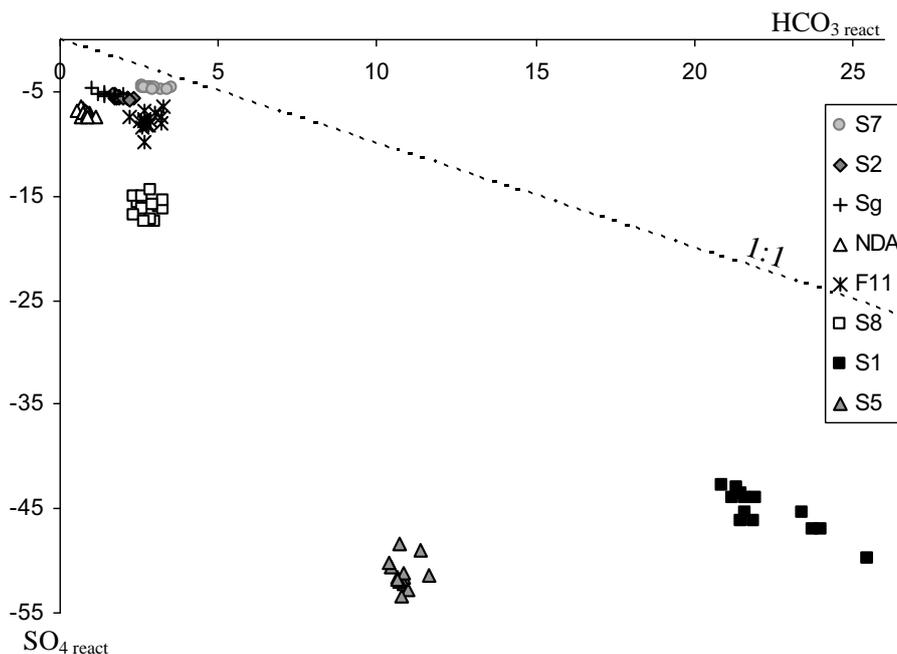
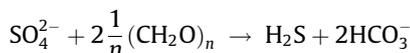


Fig. 7. Relationship between HCO₃⁻ enrichment (HCO₃_{react}) and SO₄²⁻ depletion (SO₄_{react}) in meq/L for each sample.

product) has been calculated using the geochemical code PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 1999). The SI of gypsum (Table 3) is very low and proves that the loss of SO_4^{2-} can not be explained by gypsum precipitation. Thus SO_4 reduction processes are likely to occur in the confined aquifer of Camargue in accordance with



where CH_2O represents organic matter (Appelo and Postma, 2005). This result agrees with the strong and typical smell of H_2S noted in the field in S_1 and sometimes S_5 . Nevertheless, the SO_4^{2-} depletion is not balanced by the HCO_3^- enrichment (samples under the line 1:1; Fig. 7) and suggests that the modification of the anion content is not due to a single process.

$^{13}\text{C}_{\text{T DIC}}$ analyses have been used to confirm the bacterial origin of the high HCO_3^- content in groundwater. Indeed, $\delta^{13}\text{C}$ values vary widely in the different C reservoirs and provide relevant information about the origin and the evolution of the C in groundwater (Clark and Fritz, 1997). In the saturated zone of carbonate matrix aquifers, an evolution in a closed system in contact with the soil CO_2 is expected. Such an evolution would lead to $\delta^{13}\text{C}$ values of about -12.5‰ (Clark and Fritz, 1997).

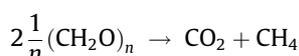
Table 3

Average saturation index for carbonate minerals and gypsum calculated with PHREEQC

| Sample | (%) Seawater | Gypsum | Calcite | Dolomite |
|----------|--------------|--------|---------|----------|
| S_7 | 6 | -2.09 | -0.01 | -0.16 |
| S_g | 13 | -1.15 | 0.01 | -0.01 |
| S_2 | 10 | -1.44 | 0.07 | 0.12 |
| NDA | 19 | -1.01 | 0.10 | 0.27 |
| F_{11} | 44 | -0.92 | 0.02 | 0.63 |
| S_8 | 72 | -0.70 | 0.03 | 0.67 |
| S_1 | 72 | -2.07 | 0.37 | 1.40 |
| S_5 | 98 | -1.41 | 0.25 | 1.45 |

The highly depleted values for S_8 , S_1 and S_5 (-14.8‰ , -16‰ and -19.4‰ , respectively; Fig. 8) do not correspond to a closed system evolution with regard to the soil CO_2 but reflect the influence of an organic source ($\delta^{13}\text{C} \approx -27\text{‰} \pm 3$) of DIC by microbial respiration (Barker et al., 1998; Clark and Fritz, 1997; Izbicki et al., 2005). Thus, $\delta^{13}\text{C}_{\text{T DIC}}$ analyses confirm SO_4 reduction processes in the most saline part of the aquifer. The supply of reactive organic C required for SO_4 reduction presumably derives from the peaty part of the confining layer. Because bacterial activity needs time to occur, SO_4 reduction is also an indicator of long residence time of the water in the aquifer.

S_1 and S_5 samples both show similar SO_4^{2-} depletion but S_1 has a slightly lighter $\delta^{13}\text{C}_{\text{T DIC}}$ than S_5 (-16‰ and -19.4‰ , respectively). This slight $\delta^{13}\text{C}$ enrichment in S_1 could indicate methanogenesis processes from fermentation of organic matter following:



This reaction leads to a strong $\delta^{13}\text{C}$ enrichment of the dissolved inorganic C ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}} \approx +10\text{‰}$) relative to CH_4 production ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4} \approx -60\text{‰}$) (Clark and Fritz, 1997; Whiticar et al., 1986). Thus the influence of the SO_4 reduction on the $\delta^{13}\text{C}$ content of S_1 samples could be buffered by a low production of CH_4 . This assumption is supported by the strong reductive context noted in S_1 ($S_1 \approx -110 \text{ mV} \ll S_5 \approx -20 \text{ mV}$) and the low SO_4^{2-} content of S_1 samples.

S_2 , NDA, and F_{11} are less $\delta^{13}\text{C}$ depleted (about -13.5‰). Consequently, an intermediate situation between closed system evolution and the influence of SO_4 reduction has to be considered. Finally, the two least saline samples (S_7 and S_g) show another trend with highly $\delta^{13}\text{C}$ enriched values. This enrichment could provide evidence of C exchanges between the groundwater and the $\delta^{13}\text{C}$ enriched carbonate matrix during carbonate dissolution/re-precipitation under closed system conditions (Barbecot et al., 2000).

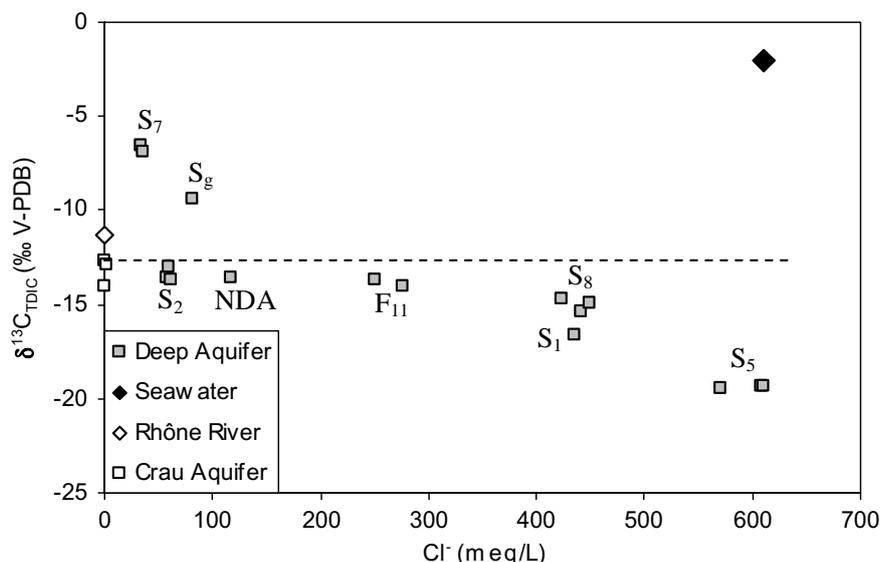


Fig. 8. Plot of $\delta^{13}\text{C}_{\text{T DIC}}$ vs. Cl^- . The dashed line stands for the expected value for a “fresh” closed system in equilibrium with soil CO_2 .

5.2. Exchange processes within the deep aquifer

Most of the samples show Na⁺ deficiencies (Na_{react} < 0; Table 2) compared to a pure mixing model. Table 2 only shows the mean and standard deviation values but the depletion extends up to 36 meq/L for the S₁ sample. The depletion is low for S₇ (2.7 meq/L; Table 2) and variable for S₁ and S₅ (Table 2, see standard deviation) which occasionally show Na⁺ enrichment. Potassium and Mg²⁺ depletion is observed together with Na⁺ depletion (up to –3 meq/L

for K⁺ and –36 meq/L for Mg²⁺) except for S₂ samples which have low positive Mg²⁺ values (around 1.17 meq/L). On the other hand, Ca²⁺ values show a large range of enrichment (Ca_{react} > 0 up to 17 meq/L), except for S₅ samples which show a Ca²⁺ depletion (around –10 meq/L; Table 2).

The Ca²⁺ enrichment may result from dissolution of calcite derived from calcareous gravels of the confined aquifer, but this would not explain the Na⁺ and K⁺ depletion (Table 2). The cation exchange process, which is common in coastal aquifers intruded by seawater (Andersen

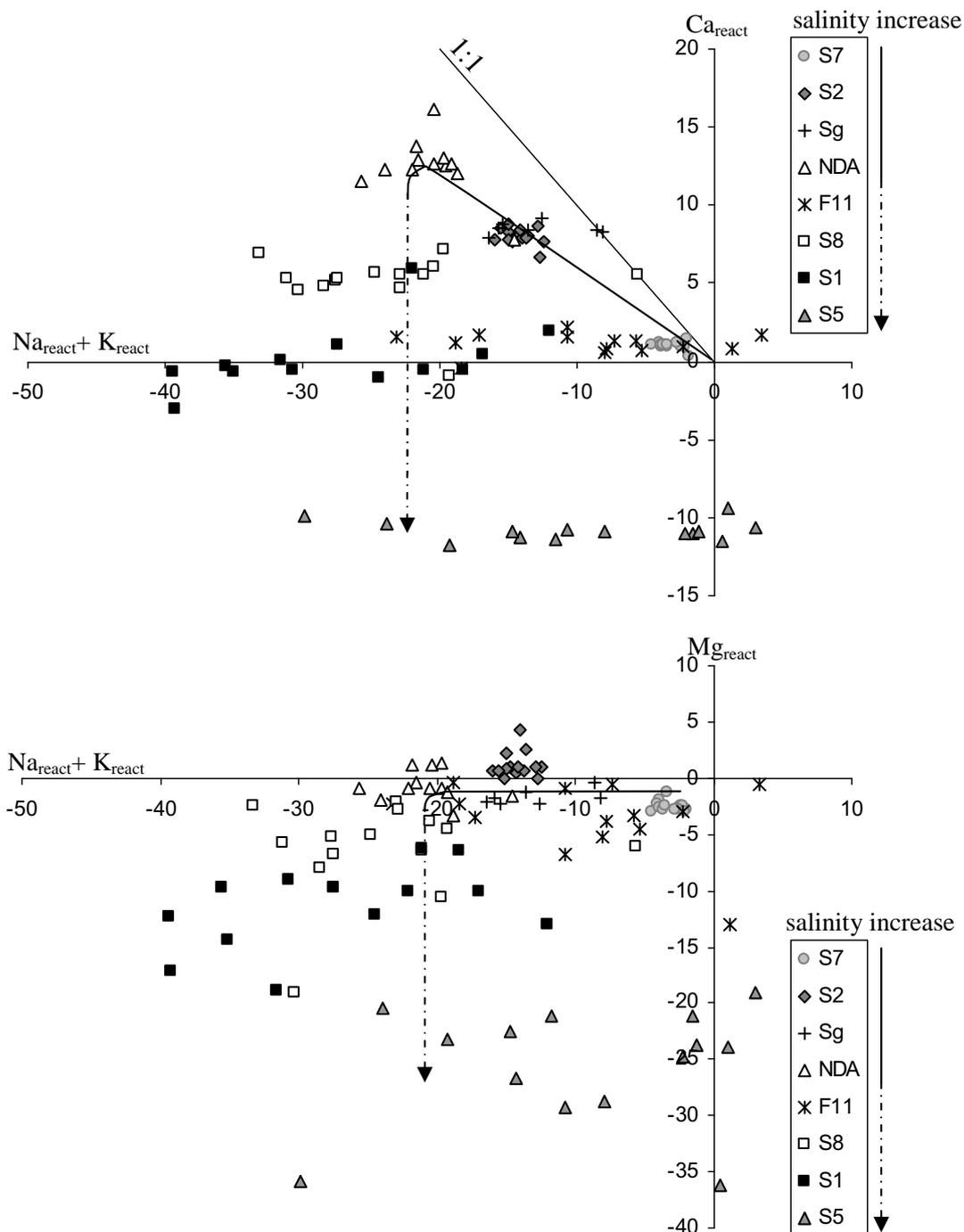


Fig. 9. The reactant Ca²⁺ and Mg²⁺ in meq/L are plotted vs. the Na⁺ and K⁺ depletion (Na_{react} + K_{react}) for each sample. The down-gradient evolution according to the salinity increase is underlined by the arrow. The solid part of the arrow stands for the less saline samples, the dashed part of the arrow stands for the most saline samples.

et al., 2005; Appelo and Postma, 2005; Capaccioni et al., 2005; Kim et al., 2003; Martinez and Bocanegra, 2002; Mercado, 1985; Sivan et al., 2005) most likely explains the relative Ca^{2+} excess, the Na^+ and K^+ depletions and the low Na/Cl ratios observed for the low saline samples (S_7 , S_g , S_2 , NDA; Fig. 4). The sandy–clayey matrix of the gravel could be the cation exchanger, but organic matter which has a higher cation exchange capacity (Appelo and Postma, 2005), appears as the most likely exchanger in the Camargue aquifer context.

5.3. Influence of carbonate equilibrium

The cation evolution shows two different trends according to the increase of salinity (Fig. 9). For the samples containing less than 20% seawater (S_7 , S_g , S_2 , NDA), Mg^{2+} depletion is low ($\text{Mg}^{2+}_{\text{react}}$ around 0 meq/L) and Na^+ and K^+ depletion is well correlated with the Ca^{2+} enrichment (Fig. 9; solid part of the arrow). It reveals an increase of cation exchange processes along the flow path. Nevertheless the Ca^{2+} enrichment is less important than the Na^+ and K^+ depletion (samples lined up below the dashed line 1:1; Fig. 9) and suggests that another process affects the Ca^{2+} content.

Samples containing more than 20% seawater (F_{11} , S_8 , S_1 , S_5) show more variable Na^+ and K^+ depletion (15–30 meq/L) according to the salinity. This variability could be linked to the analytical error in the Na^+ determination (estimated at almost 10% for the saline samples i.e., 40–60 meq/L). Moreover, the saline samples show an increase in Mg^{2+} depletion (up to about –25 meq/L for S_5 samples) and a decrease in Ca^{2+} excess (Fig. 9; dashed part of the arrow) according to the increase of salinity. Calcium depletion is even observed for the most saline sample (S_5). Thus, the Ca^{2+} enrichment seems to be limited and an obvious loss of Mg^{2+} is observed.

The Ca^{2+} contribution from the cation exchange, the Mg^{2+} increase due to seawater intrusion as well as the HCO_3^- increase from SO_4 reduction should affect the carbonate equilibria causing supersaturation with regard to calcite and/or dolomite according to



To check this assumption, the average saturation indices (SI) have been calculated for carbonate minerals (Table 3).

For all the samples, the SI of calcite and dolomite are close to or above 0 confirming that the Ca enrichment is due to cation exchange and not to carbonate dissolution. Moreover, the supersaturation of dolomite is manifest for the samples containing more than 20% seawater ($\text{SI}_{\text{dolomite}} > 0.6$; Table 3). The two most saline samples (S_1 and S_5) also show slight calcite supersaturation ($\text{SI}_{\text{calcite}} \sim 0.3$).

Thus dolomite or magnesian calcite precipitation is likely to occur in the confined aquifer. For the low saline samples (seawater contribution <20%), carbonate equilibria limit Ca enrichment during cation exchange (samples under the 1:1 line; Fig. 9). For the samples containing more than 20% seawater, the Ca and Mg consumption during

dolomite or magnesian calcite precipitation could explain the decrease of Ca_{react} and Mg_{react} down-gradient (Fig. 9; dashed part of the arrow).

Precipitation phenomena could also explain the limited enrichment in HCO_3^- compared to the depletion in SO_4^{2-} (samples well above the line 1:1; Fig. 7). Bicarbonate depletion in accordance with precipitation phenomena still exists but is masked by HCO_3^- production during SO_4 reduction.

These results highlight that the system is highly constrained by carbonate equilibria. Precipitation phenomena most likely occur in the confined aquifer and more particularly where seawater intrusion is greatest.

6. Conclusions

This hydrochemical and isotopic investigation of the confined aquifer of Camargue reveals that the groundwater results from a mixing between Mediterranean seawater and a freshwater end-member, intermediate between the Rhône River and the Crau aquifer. The respective influence of these two freshwater sources has to be specified in the future, especially because of possible increasing exploitation of the Crau aquifer for water supply. The calculated mixing percentage of seawater in the groundwater varies widely from north to south and reaches up to 98% in the most southern part of the aquifer, at about 8 km from the shoreline. The confined aquifer of Camargue is thus subject to significant seawater intrusion. This evolution of the aquifer is recent. Indeed, the salinity of the groundwater has strongly increased since 1970.

The seawater intrusion induces modifications of the groundwater chemistry by cation exchange or SO_4 reduction due to the presence of fossil organic matter in the aquifer. These reactions increase Ca^{2+} and HCO_3^- contents in the water. Moreover seawater intrusion causes high Mg^{2+} in groundwater. The increase of Ca^{2+} , Mg^{2+} and HCO_3^- shifts the carbonate equilibrium and leads to dolomite and/or magnesian calcite precipitation. Moreover, the $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ and the major ion deviation regarding a pure two end-member mixing highlight that different geochemical processes occur according to the degree of seawater contribution. In the part of the aquifer containing less than 20% of seawater, cation exchange seems to prevail while SO_4 reduction and precipitation phenomena prevail in the most saline part of the aquifer (seawater contribution >20%) and could influence the permeability. The evolution of the intrusion in the Camargue delta and especially its consequences on the permeability of the aquifer needs further monitoring in the context of sea level rise.

Acknowledgements

We are grateful to the owners in Camargue for the generous access to the wells, to the Tour du Valat and the Natural Reserve of Camargue for the data they have provided, and to all the people who have help us with the sampling. The cation, anion and $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ analyses were performed in the Hydrogeology laboratory of the University of Avignon (LHA). We thank Corinne Sonzogni for her important

contribution to the isotopic analyses performed in CEREGE. We sincerely thank J.B. Martin (University of Florida) for constructive discussion about this work. This paper has benefited considerably from comments of M. Edmunds and an anonymous reviewer. The PhD Grant of V. de Montety was supported by the Regional Council of Provence-Alpes-Cote d'azur, and the study is part of the ORE-RESYST national program.

References

- Andersen, M.S., Nyvang, V., Jakobsen, R., Postma, D., 2005. Geochemical processes and solute transport at the seawater/freshwater interface of a sandy aquifer. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 3979–3994.
- Andreasen, D.C., Fleck, W.B., 1997. Use of Bromide:chloride ratios to differentiate potential sources of chloride in a shallow, unconfined aquifer affected by brackish-water intrusion. *Hydrogeol. J.* 5, 17–26.
- Appelo, C.A.J., Postma, D., 2005. *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, second ed. Balkema, Rotterdam.
- Araguas Araguas, L.J., 2003. Identification of the mechanisms and origin of salinization of groundwater in coastal aquifers by isotope techniques. In: IGME (Ed.), *Tecnología de la intrusión de agua de mar en acuíferos costeros: paisajes mediterráneos*. Alicante, Spain, pp. 365–371.
- Aunay, B., Dörfliker, N., Duvail C., Grelot, F., Le Strat, P., Montginoul, M., Rinaudo, J.-D., 2006. Hydro-socio-economic implications for water management strategies: the case of Roussillon coastal aquifer. In: *International Symposium – DARC Y 2006, Aquifer Systems Management*, Dijon.
- Barbecot, F., Marlin, C., Gibert, E., Dever, L., 2000. Hydrochemical and isotopic characterisation of the Bathonian and Bajocian coastal aquifer of the Caen area (northern France). *Appl. Geochem.* 15, 791–805.
- Barker, A.P., Newton, R.J., Bottrell, S.H., Tellam, J.H., 1998. Processes affecting groundwater chemistry in a zone of saline intrusion into an urban sandstone aquifer. *Appl. Geochem.* 13, 735–749.
- Barlow, P.M., 2003. *Ground Water in Freshwater–Saltwater Environments of the Atlantic Coast*, US Geological Survey.
- Bear, J., Cheng, A.H.-D., Sorek, S., Ouazar, D.H.I., 1999. *Seawater Intrusion in Coastal Aquifers—Concepts, Methods, and Practices*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London.
- Benavente, J., Larabi, A., El Mabrouki, K., 2004. Monitoring, modeling and management of coastal aquifers. Water Research Institute, University of Granada.
- Boyer, J., Duvail, C., Le Strat, P., Gensous, B., Tesson, M., 2005. Resolution stratigraphy and evolution of the Rhone delta plain during Postglacial time, from subsurface drilling data bank. *Mar. Geol. – Mediterranean Prodelta Systems* 222/223, 267–298.
- Capaccioni, B., Didero, M., Paletta, C., Didero, L., 2005. Saline intrusion and refreshing in a multilayer coastal aquifer in the Catania Plain (Sicily, Southern Italy): dynamics of degradation processes according to the hydrochemical characteristics of groundwaters. *J. Hydrol.* 307, 1–16.
- Cartwright, I., Weaver, T.R., Fifield, L.K., 2006. Cl/Br ratios and environmental isotopes as indicators of recharge variability and groundwater flow: an example from the southeast Murray Basin, Australia. *Chem. Geol.* 231, 38–56.
- Celle, H., 2000. Caractérisation des précipitations sur le pourtour de la Méditerranée Occidentale. Approche isotopique et chimique. Thèse. Univ. Avignon.
- Celle, H., Daniel, M., Mudry, J., Blavoux, B., 2000. Signal pluie et tracage par les isotopes stables en Méditerranée occidentale. Exemple de la région avignonnaise (Sud-Est de la France). *Compt. Rend. l'Académie des Sciences – Series IIA – Earth Planet. Sci.* 331, 647–650.
- Chauvelon, P., Tournoud, M.G., Sandoz, A., 2003. Integrated hydrological modelling of a managed coastal Mediterranean wetland (Rhône delta, France): initial calibration. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 7, 123–131.
- Clark, I., Fritz, P., 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Lewis Publishers, New York.
- Cost Environment Action 621, 2005. *Groundwater management of karstic coastal aquifers*. European Communities, Luxembourg.
- Custodio, E., 1997. *Seawater Intrusion in Coastal Aquifers, Guidelines for Study, Monitoring and Control*, Water Report No. 11. Food and Agriculture Organization of the United Nation, Rome, Italy.
- DDA des Bouches du Rhône, 1970. *Camargue – Etudes hydrogéologiques, pédologiques et de salinités*, Compagnie nationale d'aménagement de la région du Bas-Rhône et du Languedoc.
- Ghabayen, S.M.S., McKee, M., Kemplowski, M., 2006. Ionic and isotopic ratios for identification of salinity sources and missing data in the Gaza aquifer. *J. Hydrol.* 318, 360–373.
- Gomis-Yagues, V., Boluda-Botella, N., Ruiz-Bevia, F., 2000. Gypsum precipitation/dissolution as an explanation of the decrease of sulphate concentration during seawater intrusion. *J. Hydrol.* 228, 48–55.
- Izbicki, J.A., Christensen, A.H., Newhouse, M.W., Aiken, G.R., 2005. Inorganic, isotopic, and organic composition of high-chloride water from wells in a coastal southern California aquifer. *Appl. Geochem.* 20, 1496–1517.
- Jones, B.F., Vengosh, A., Rosenthal, E., Yechieli, Y., 1999. Geochemical investigations. In: Bear, J., Cheng, A.H.-D., Sorek, S., Ouazar, D., Herrera, I. (Eds.), *Seawater Intrusion in Coastal Aquifers*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, pp. 1–71.
- Kim, Y., Lee, K.-S., Koh, D.-C., Lee, D.-H., Lee, S.-G., Park, W.B., Koh, G.-W., Woo, N.-C., 2003. Hydrogeochemical and isotopic evidence of groundwater salinization in coastal aquifer: a case study in Jeju volcanic island, Korea. *J. Hydrol.* 270, 282–294.
- Marinos, P., 1969. *Etudes hydrogéologiques en Camargue*, vol. II. Thèse, Univ. Grenoble.
- Martin, J.B., Gieskes, J.M., Torres, M., Kastner, M., 1993. Bromine and iodine in Peru margin sediments and pore fluids: implications for fluid origins. *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 4377–4389.
- Martinez, D.E., Bocanegra, E.M., 2002. Hydrochemistry and cation-exchange processes in the coastal aquifer of Mar Del Plata, Argentina. *Hydrogeol. J.* 10, 393–408.
- Mercado, A., 1985. The use of hydrogeochemical patterns in carbonate sand and sandstone aquifers to identify intrusion and flushing of saline water. *Ground Water* 23, 635–645.
- Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J., 1999. User's guide to PHREEQC (Version 2) – a computer program for speciation, reactionpath, 1D-transport, and inverse geochemical calculations. *US Geol. Surv. Water Resour. Invest. Rep.* 99-4259.
- Pulido-Leboeuf, P., Pulido-Bosch, A., Calvache, M.L., Vallejos, A., Andreu, J.M., 2003. Strontium, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ and $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ ratios as tracers for the evolution of seawater into coastal aquifers: the example of Castell de Ferro aquifer (SE Spain). *Compt. Rend. Geosci.* 335, 1039–1048.
- Rohling, E.J., De Rijk, S., 1999. Climate optimum and last glacial maximum in the Mediterranean: the marine oxygen isotope record. *Mar. Geol.* 153, 57–75.
- Sabatier, F., Maillet, G., Provansal, M., Fleury, T.-J., Suanez, S., Vella, C., 2006. Sediment budget of the Rhône delta shoreline since the middle of the 19th century. *Mar. Geol.* 234, 143–157.
- Sivan, O., Yechieli, Y., Herut, B., Lazar, B., 2005. Geochemical evolution and timescale of seawater intrusion into the coastal aquifer of Israel. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 579–592.
- Vengosh, A., Spivack, A.J., Artzi, Y., Ayalon, A., 1999. Geochemical and boron, strontium, and oxygen isotopic constraints on the origin of the salinity in groundwater from the Mediterranean coast of Israel. *Water Resour. Res.* 35, 1877–1894.
- Whiticar, M.J., Faber, E., Schoell, M., 1986. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO_2 reduction vs. acetate fermentation—Isotope evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta* 50, 693–709.
- Yamanaka, M., Kumagai, Y., 2006. Sulfur isotope constraint on the provenance of salinity in a confined aquifer system of the southwestern Nobi Plain, central Japan. *J. Hydrol.* 325, 35–55.

ANNEXE 5 : GEOCHEMICAL EVOLUTION AND TIMESCALE
OF SEAWATER INTRUSION IN A CONFINED COASTAL
AQUIFER: CASE OF THE RHÔNE DELTA

GEOCHEMICAL EVOLUTION AND TIMESCALE OF SEAWATER INTRUSION IN A CONFINED COASTAL AQUIFER: CASE OF THE RHONE DELTA

V. de Montety^(1,*), O. Radakovitch⁽²⁾, C. Vallet-Coulomb⁽²⁾, B. Blavoux⁽¹⁾, Y. Travi⁽¹⁾

(1) *Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse - INRA, UMR 1114 EMMAH, F-84000 Avignon, France*

(2) *CEREGE, Aix-Marseille Université, CNRS-CDF-IRD, Europôle Méditerranéen de L'Arbois, BP 80, 13545 Aix en Provence, France*

* Corresponding author : veronique.de-montety@univ-avignon.fr

Abstract

Since the last decades, coastal areas are subject to two main hazards: important anthropization and sea level rise; two points which have a strong impact on the groundwater resource and more particularly on its quality. Located between the two arms of the Rhône River, the Camargue delta provides a good example of such issues: the human pressure since the end of the nineteenth century has led to a strong modification of the delta and its vicinity (huge industrial and harbour area on the other side of the Rhône River). Moreover, this low deltaic plain is particularly sensitive to the acceleration of the sea level rise estimated at 2mm/year since 1905 in this area.

Within the framework of the ORE RESYST (Environment Research Observatory: Response of a delta system to external forcing), an affiliated LOICZ programme (Liaison with Land-Ocean Interactions in the Coastal Zone), a hydrochemical and isotopic study of the saline confined aquifer of the Rhône delta has been carried out to better assess the consequence of these issues on the groundwater. Understanding the origin and mechanisms of the salinization process of the confined aquifer is an important point for preventing further deterioration of this groundwater resource.

Groundwater presents strong values of electric conductivity (up to 58 mS/cm) rising from the north of the delta to the Mediterranean Sea. Chemical and isotopic (¹⁸O, ²H, and ¹³C) analyses performed on monthly samples from 8 boreholes revealed that seawater intrusion occurs in the aquifer. The seawater contribution varies in the groundwater from about 6% to 98%. However, the ideal two end-members mixing between freshwater and Mediterranean seawater is strongly modified by water/rock interactions. Two different zones have been identified within the aquifer: (i) in the less saline part of the aquifer (up to 20% of seawater), cation exchanges prevail whereas (ii) in the most saline part of the aquifer sulphates reduction processes and precipitation phenomena occur.

In order to date the seawater intrusion, new samples have been taken for ³H and ¹⁴C analyses in the confined aquifer and its potential recharge sources (Mediterranean Sea, unconfined Crau aquifer, Rhône River). Except for one sample, groundwaters contain no tritium suggesting that groundwaters have a mean residence time higher than 50 years ago and that the freshwater recharge from the Rhône River and the Crau aquifer is a slow process. The low ¹⁴C activities measured in groundwater seem to confirm the non-recent origin of groundwater. However the high water/rock interactions have to be taken into account to correct the apparent groundwater ageing.

This paper discuss the geochemical reactions which have to be accounted to correct apparent ¹⁴C water ages in a deltaic aquifer where the sedimentary organic matter has a strong influence on the water chemistry. The results will have important consequences in the hazard assessment of a sea level rise due to climatic changes.

Keywords: Rhône delta, confined aquifer, seawater intrusion, 14C, Tritium, organic matter oxidation

1. Introduction

The Camargue wetland (Rhône delta), located along the Mediterranean Sea, is a sedimentary fluvial formation of Pleistocene to recent age. Since the first works carried out in the 70's, the saline feature of the Pleistocene confined aquifer of this delta was pointed out (DDA des Bouches du Rhône, 1970). But, over thirty years, the situation has worsened and now, one point shows high salinity close to that of seawater. A previous work has demonstrated the marine origin of the salt but has also pointed out the possible old origin of the seawater. The saline water could correspond to unflushed

water from the last marine Holocene transgression when the Pleistocene sediments were encroached by seawater (Edmunds et al., 2001). New samples for Tritium and $^{14}\text{C}_{\text{TDIC}}$ analyses were taken to investigate this assumption.

Carbon-14 (^{14}C) and Tritium are the most commonly used environmental radioisotopes for dating groundwater. Tritium has a short half life (12.3 yrs) which allows to date young groundwater and to identify quick flows from surficial waters. The ^{14}C , has a longer half life (5730 yrs) and is a useful tool for dating groundwater up to 30000 years (Clark and Fritz, 1997). It is thus appropriated to evaluate the influences of the last Holocene marine transgression on groundwaters (Loosli et al., 2001).

The $^{14}\text{C}_{\text{TDIC}}$ activity (^{14}a) of dissolved inorganic carbon (DIC) decreases due to radioactive decay which depends on the time elapsed since groundwater was cut off from recharge. Due to the various water-rock interactions in the unsaturated and saturated zones, dilution by “dead carbon” lowers the initial ^{14}C activity (a_0) and consequently increases artificially the mean residence time of groundwater (Clark and Fritz, 1997; Geyh, 2000; Mook and Vries, 2000). The main difficulty of the ^{14}C dating is thus to identify the water-rock interactions occurring in the aquifer and to quantify their influence on the ^{14}C activity decrease (Clark and Fritz, 1997; Geyh, 2000).

In this study, the tritium and the ^{14}C are used to precise the recharge area and to specify the geochemical reactions occurring in the confined aquifer of Camargue. The well knowledge of the Carbon evolution in groundwater is indeed a basic statement for a further groundwater dating.

2. Methods

In the Rhone delta, few data are available on the Pleistocene confined aquifer since only a small number of boreholes have reached the Pleistocene unit. 8 piezometers mainly bored in the 60's and located between 8 km and 20 km from the coast (Fig. 1) have been used for this study.

A monthly chemical and isotopic monitoring of the 8 piezometers have been carried out during one year (May 2005 to May 2006)(de Montety et al., in Press) in order to constrain the geochemical system of the confined aquifer,. Major ions and stable isotopes of the water molecule (^{18}O , ^2H) and the Carbon (^{13}C) were analysed; temperature, electrical conductivity (EC), pH, redox potential (Eh) and alkalinity were measured in situ.

For the present study, 8 new samples have been taken in November 2006 for tritium analyses and 5 samples (S_1 , S_2 , S_5 , S_7 , F_{11}) in March 2007 for $^{14}\text{C}_{\text{TDIC}}$ analyses. Samples from surface waters (Rhône River, Mediterranean Sea) and surficial waters (Camargue unconfined aquifer and Crau aquifer) were also included.

3. Hydrogeological settings

The investigated area of the Camargue is a saline wetland of 750 km² located south-east of France along the Mediterranean coast (Fig. 1). The Camargue is delimited by the two branches of the Rhône River which divides 40 km upstream from the coastline and is bordered in its eastern part by the Crau plain. The Camargue represents the major part of the Rhône delta.

The Rhône delta formed mainly during the Quaternary. The very low Mediterranean sea level during the Last Glacial Maximum (~-120 m, 18000 yr BP; (Edmunds et al., 2001)), allowed the deposition of continental sediments (fluvial terraces and deltaic sedimentary bodies). The rapid rise of sea level during the Holocene (Flandrian transgression) and its progressive deceleration since 6000 yr BP favoured the formation of the Rhône delta *s.s.*, with the progradation of sedimentary bodies under the influence of riverine sediment fluxes (Boyer et al., 2005; Vella et al., 2005).

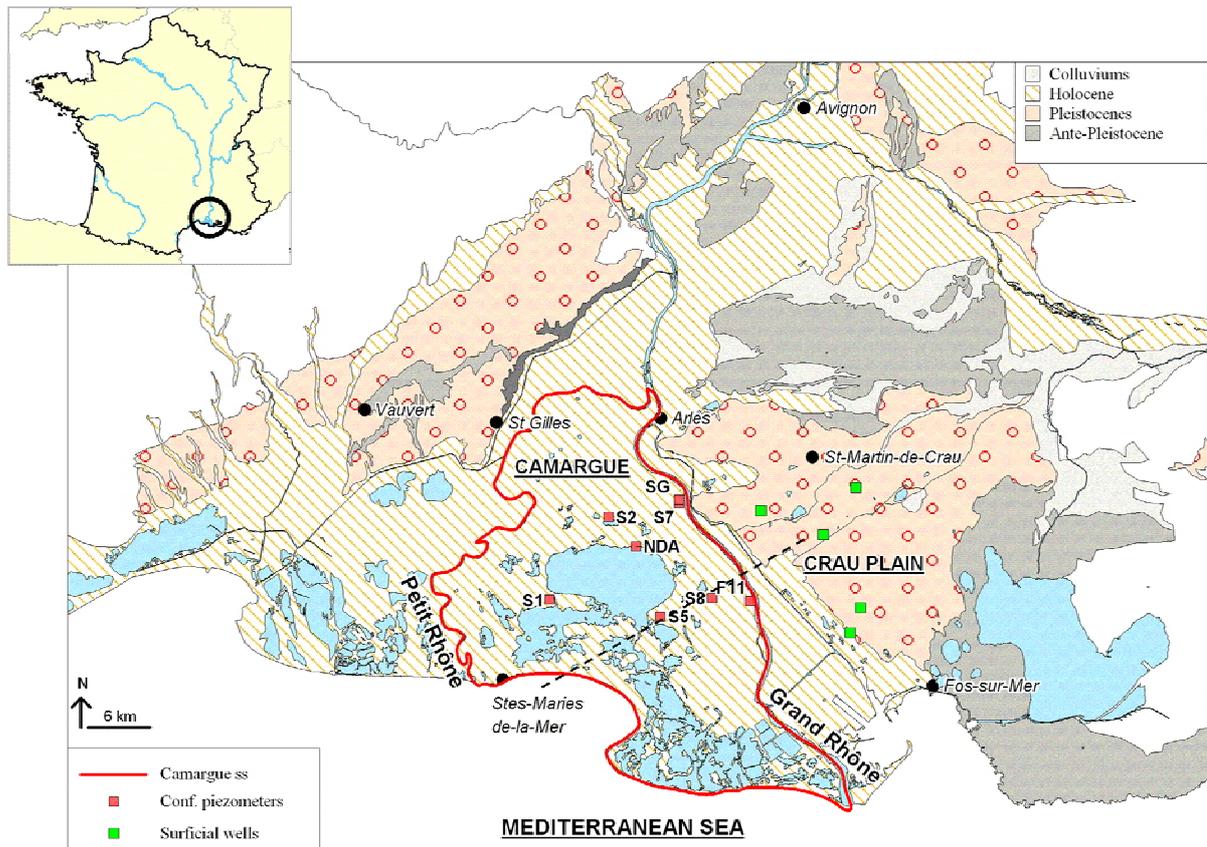


Fig. 1. Location of the investigated area and its monitoring network. The dashed line stands for the cross-section (Fig.2).

This geological context induced the formation of a three-unit structure overlying a thick marly marine substratum of Pliocene age. From bottom to top, the following units are observed:

(i) Pleistocene gravels which presently outcrop in the Crau plain, and dip gently southwestwards to 50 m below sea-level on the coastline; their thickness varies from 10 m to 70 m (Boyer et al., 2005; DDA des Bouches du Rhône, 1970; Marinos, 1969). The gravels are mainly made of limestone with some quartzite and granulose rocks in a sandy-clay matrix. This unit contains the investigated aquifer.

(ii) The former gravels are covered by 2 to 30 m thick marine clays and silts with sand interlayers (Boyer et al., 2005) deposited during the early stage of the transgression (18000 to 6000 yr BP). Numerous peat interlayers formed during the main stops or decelerations of the sea level rise are also identified. This low permeable unity behaves as an aquitard and corresponds to a confining layer for the previous deep aquifer.

(iii) The uppermost unit (up to 10 m thick) is made of Holocene to present-day clays with marine fauna, horizontally bedded sands and, at the uppermost part, modern continental deposits. It contains a low permeable, heterogeneous surficial aquifer with fresh to saline or hypersaline waters (up to 100 mS/cm) (DDA des Bouches du Rhône, 1970; Marinos, 1969).

This three-unit structure of the Rhône delta is similar to those observed for other Mediterranean deltas like Pô and Nile deltas or the Llobregat and Ebro deltas for the western Mediterranean (Boyer et al., 2005; Edmunds et al., 2001).

The investigated aquifer, located in the Pleistocene gravels, is found on both sides of the Rhône River but with different hydrodynamic features:

(i) East of the Rhône River, in the Crau plain where the gravels unit outcrops, it is a fresh unconfined aquifer (Fig. 2) highly exploited for drinking water and industries. It has two main sources of recharge: 2/3 from irrigation excess with water from the Durance River and 1/3 from rainfall. In

addition to its exploitation, this aquifer has a natural discharge which corresponds to a swampy area in the eastern border of the Rhône River, where the formation dips under the confining layer (Fig. 2).

(ii) West of the Rhône River, in Camargue, the aquifer is confined and artesian in places. The end of the aquifer under the sea could be located around the continental shelf edge (around 30 km from the shoreline; Boyer et al. (2005)). The groundwater electrical conductivity (EC) rises from north-east to south-west from 4 mS/cm up to 58 mS/cm.

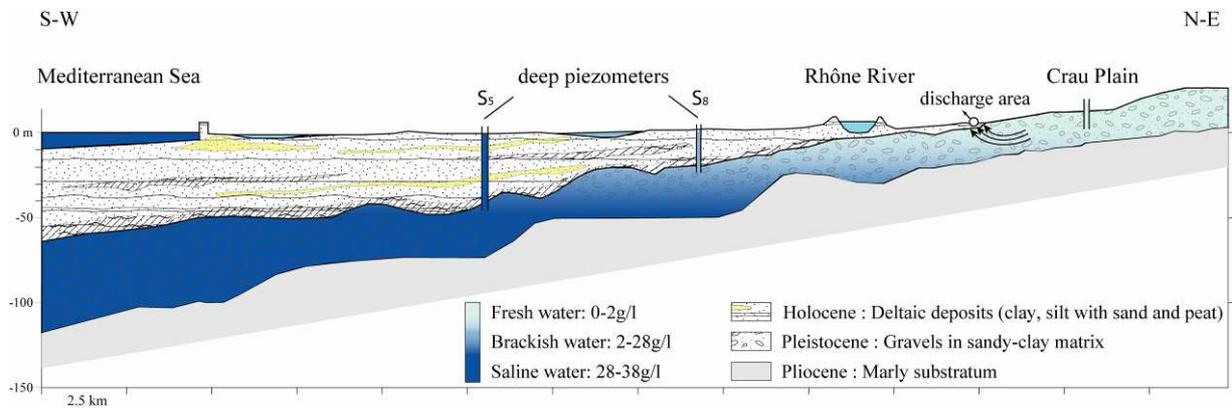


Fig. 2. Schematic cross-section of the investigated area.

4. Hydrochemistry of the confined aquifer

The piezometers are relatively far from the coast (8 km at least), but the water is strongly mineralized (from 4 mS/cm to 58mS/cm). All the groundwater samples are of Na-Cl type (Fig. 3). The Cl⁻ content of the groundwater increases towards the south-west direction, in relation to the proximity of the coastline, from 35 meq/l (S₇) to 600 meq/l (S₅), a value close to that of the Mediterranean seawater (~610 meq/l).

Typical ionic ratios of seawater (Na/Cl and Br/Cl) and the stable isotopes (¹⁸O, ²H) demonstrate that the groundwater chemistry results from a two end-member mixing between the Mediterranean seawater and a continental freshwater end-member (Crau aquifer, Rhône River) (de Montety et al., in Press). Using the Cl⁻ content of the groundwaters, the seawater contribution in the aquifer has been evaluated at 6% near the fresh recharge area (S₇) up to 98% at 8 km from the shoreline (S₅).

Significant deviations compared to an ideal two end-members mixing (Fig. 3) have been identified for non conservative elements and 3 main water-rock interactions have been highlighted according to the degree of seawater contribution (arrow a, b and c; Fig. 3) (de Montety et al., in Press):

(i) In the less saline part of the aquifer (S₇, S_g, S₂, NDA: seawater contribution < 20%), the intrusion mainly induces an increase of Na⁺ in groundwater leading to Ca²⁺/Na⁺ exchange processes (arrow a; Fig. 3). Moreover, enriched δ¹³C_{TDIC} value indicates that in the less saline sample (S₇), isotopic exchanges could occur with the carbonated matrix.

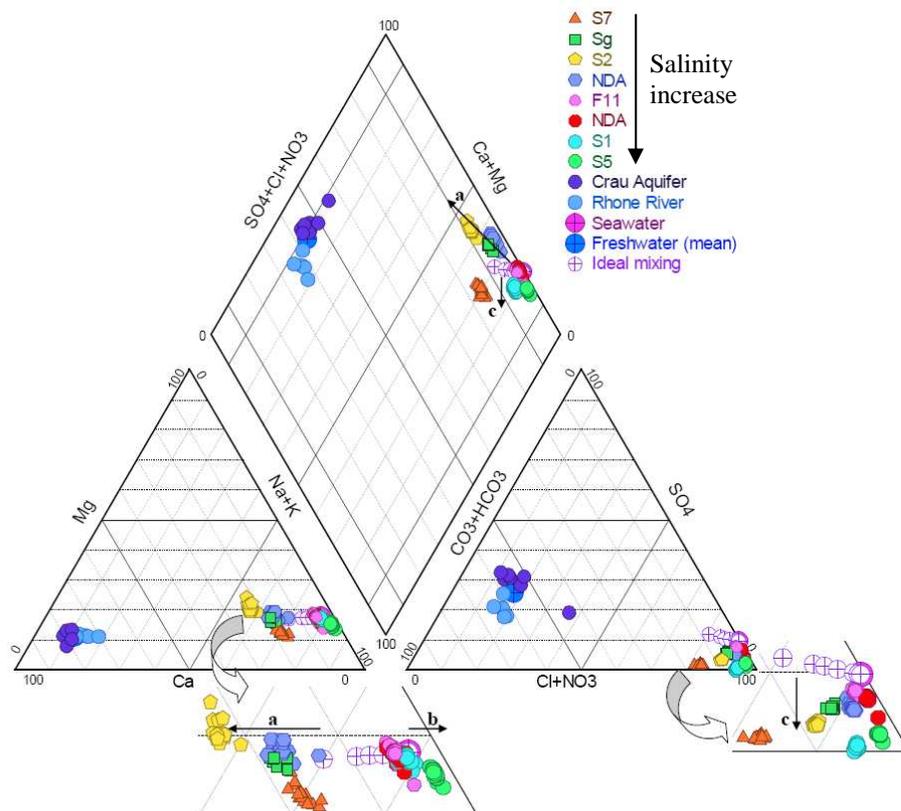


Fig. 3. General features of the confined aquifer groundwater. The main geochemical evolutions are shown by the arrows (a, b, c). See text for details.

(ii) In the saline part of the aquifer (F₁₁, S₈, S₁, S₅: seawater contribution > 20%), the intrusion mainly induces sulphate reduction (arrow c) due to the presence of fossil organic matter (OM) which is confirmed by highly depleted $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDC}}$ values (up to -19‰). The increasing content of HCO_3^- from the oxidation of OM shifts the carbonate equilibrium and leads to dolomite and/or magnesian calcite precipitation (arrow b).

Finally, the monthly chemical and isotopic analyses of the confined groundwater show very low temporal variations (de Montety et al., in Press) which underline the absence of quick flow within the aquifer and the low connexion of the aquifer with surficial waters.

5. Use of Tritium to assess the groundwater age

All the surface water and surficial groundwater (Crau aquifer, surficial Camargue aquifer) show measurable tritium activities. Rhône River sample has a high tritium activity (43 UT) due to the influence of nuclear plants settled upstream along the River. Surficial Camargue groundwaters have high tritium content due to the main contribution of irrigation from the Rhône River to the aquifer recharge whereas Crau aquifer samples have lower values close to that of the rainwater (~6 UT). Seawater sample shows low tritium activity (1.5 UT) similar to other measurements in Mediterranean sea (~2.3 UT in Spain (Araguas Araguas, 2003) ; 2.2 UT in Israël (Sivan et al., 2005)).

Thus high tritium value in the context of the Camargue is a good indicator of flow from the Rhône River.

In the confined aquifer, almost all the samples have tritium contents below detection limit (Fig. 4) which is particularly surprising for S₇ and S_g located at only 500 m from the River. One sample of the confined aquifer located close to the Rhône River (F₁₁) shows significant tritium activity (3.4 UT).

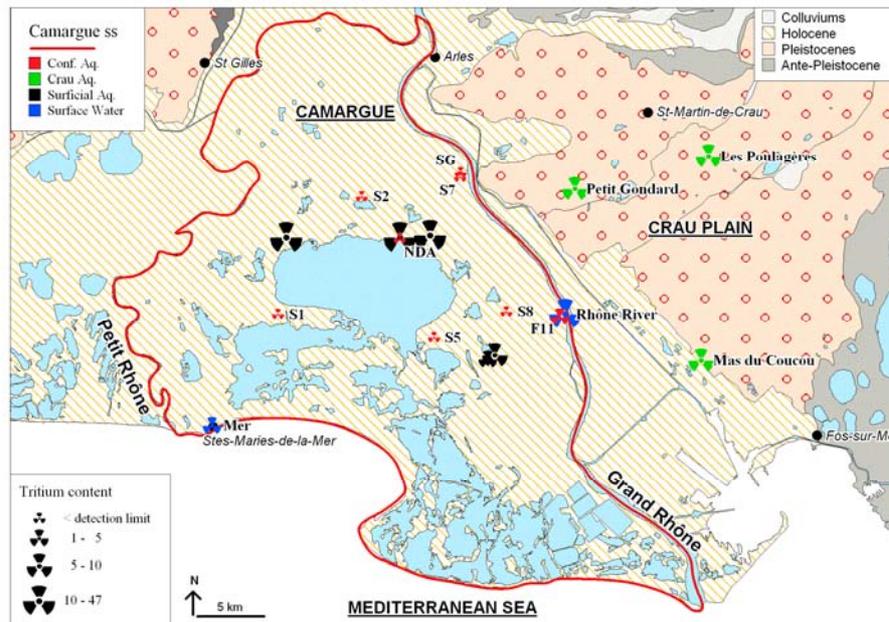


Fig. 4. Tritium distribution in the Rhône delta

The low tritium values in the confined aquifer indicate that except for one sample (F_{11}) no quick flows occur from the recharge area. This result is in agreement with tritium samplings carried out in 1969. At this time, the tritium activity in the recharge was much higher due to atmospheric testing of nuclear weapons and reached more than 300 UT in the Rhône River, but no measurable tritium activity was detected in the confined aquifer except in S_1 (Griolet, 1976; Marinou, 1969). For this latter piezometer, activity up to 286 UT was measured in 1969. Since there are very low flows in the confined aquifer (gradients close to zero), and according to the 12.3 yrs half life of the tritium, we should find now measurable tritium activities in this sample (up to 34 UT if no dilution occurred). Thus, the absence of tritium in this point suggests a pollution of the 1969 sample.

These results indicate that the water recharge of the confined aquifer was in contact to the atmosphere before the nuclear testing in the 60's. The mean residence time of groundwater is thus more than 50 years. The positive tritium value measured in the F_{11} sample could be explained by a total slow recharge from surficial water or by mixing between modern water and old water. Finally, due to low tritium activities of seawater, the absence of tritium in the two most saline samples (S_1 and S_5) does not evidence an old seawater intrusion. Thus, the tritium is not a determining element for dating the marine intrusion.

6. Use of ^{14}C activities to identify geochemical reactions

The Rhône River shows higher ^{14}C activity (149 pcm; Fig. 5) than the defining 100 percent of modern carbon (pcm) due to the influence of nuclear plants. This high value is in agreement with other measurements done in the vicinity of nuclear plants (Douville et al., 2004).

In the unconfined part of the aquifer (Crau), groundwater has ^{14}C activity of 100.5 pcm in accordance with a modern origin of unconfined groundwater evolving in open system conditions (Clark and Fritz, 1997; Geyh, 2000; Mook and Vries, 2000).

In the confined part of the aquifer, the ^{14}C activities of the dissolved inorganic carbon vary from 29 ± 0.3 pcm to 55.9 ± 0.7 pcm. The lowest ^{14}C activities are found in the two closest piezometers from the coastline. Nevertheless no clear correlation has been identified between the salinity increase in groundwater and the ^{14}C depletion although the seawater end-member has been identified as the possible old source (Fig. 5).

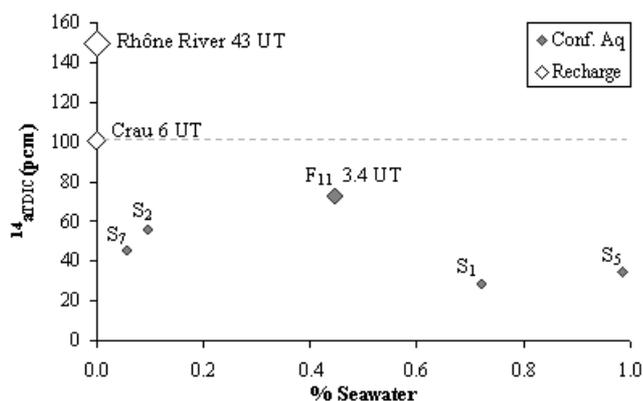


Fig. 5. ^{14}C activity in the groundwater and the freshwater recharges versus salinity expressed in contribution of seawater (cf. 4. Hydrochemistry of the confined aquifer)

F₁₁ sample, which shows a positive tritium value, have a slightly higher ^{14}C activity than the other samples (around 73 pcm) but lower than the ^{14}C activity of a modern water (100 pcm). This value most likely reflects a mixing process between “old” groundwater and recharge water.

All the geochemical processes which increase, decrease or exchange carbon from the TDIC will affect the ^{14}C activity but also the stable carbon isotopic composition ($\delta^{13}C$). As $\delta^{13}C$ has no radioactive decay, it can be used to identify the source of DIC and to quantify the part of the ^{14}C decrease due to a mixing and not to the radioactive decay.

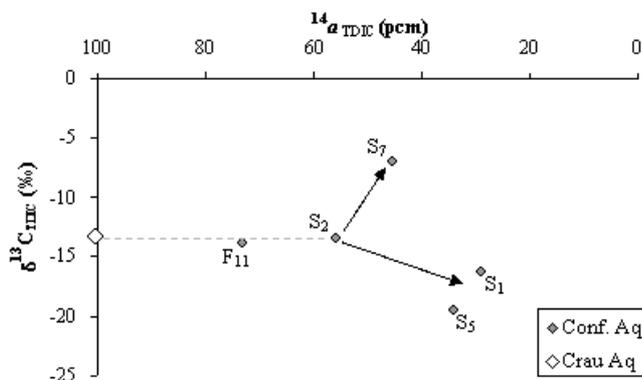


Fig. 6. Relationship between ^{14}a depletion and $\delta^{13}C$ evolution

There is no correlation between the ^{14}a depletion and the $\delta^{13}C$ evolution in the groundwater (Fig. 6). It suggests that the ^{14}a depletion is not due to a single process and different evolutions depending on the sample have to be considered. The depleted ^{14}a and $\delta^{13}C$ values in S₅ and S₁ suggest sulphate reduction processes, whereas ^{14}a depletion coupled with $\delta^{13}C$ enrichment in S₇ could be explained by isotope exchanges between dissolved inorganic carbon and the fossil $\delta^{13}C$ enriched carbonate matrix ($\delta^{13}C \sim 0\text{‰}$ and $^{14}a \sim 0$ pcm) (e.g. Clark and Fritz, 1997; Gonfiantini and Zuppi, 2003). Finally, S₂ sample shows a depleted ^{14}a value (~ 56 pcm) but a $\delta^{13}C$ value close to that of the recharge water of the Crau aquifer (-13.4‰). This depletion most likely reflects the evolution of a carbonated system in closed conditions which leads to ^{14}a between 50 and 80 pcm with $\delta^{13}C$ values between -12 and -14‰ (Clark and Fritz, 1997; Geyh, 2000).

The hydrochemical study has underlined the prominent role of the sedimentary Organic Matter oxidation on the carbon system, especially on HCO_3^- content and $\delta^{13}C$ depletion (de Montety et al., in Press). The correlation between ^{14}a depletion, the chemical indicators of organic matter oxidation (HCO_3^- content, Eh) and the Total Organic Carbon (TOC) has thus been studied (Fig. 7).

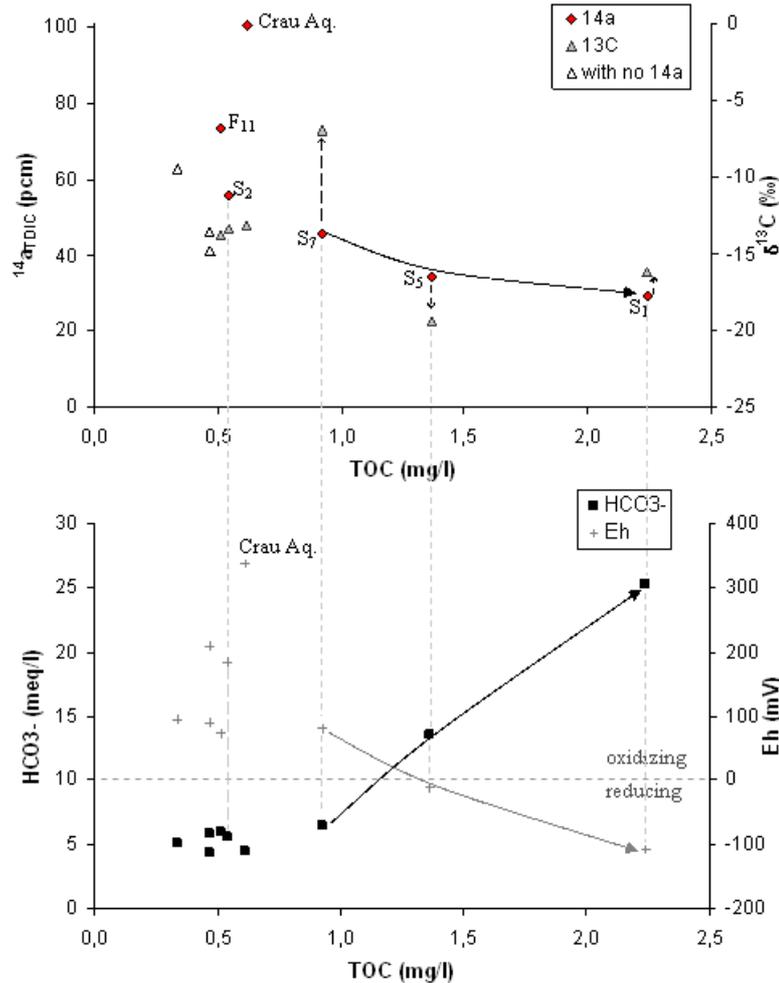


Fig. 7. Comparative evolution of the carbon isotopes (^{14}a , $\delta^{13}C$) and the chemical indicators of the organic matter oxidation (HCO_3^- content, Eh) versus the Total Organic Carbon (TOC) content of groundwater

Three samples (S_7 , S_5 , S_1) show measurable values of TOC (>0.6 mg/l) up to a mean of 2.3 mg/l for S_1 sample. For these three samples, Fig. 7 shows a good correlation between the ^{14}a depletion and the chemical indicators of the OM oxidation. This result suggests that the low ^{14}a value in S_7 do not correspond to isotopic exchange and is most likely due to organic matter oxidation. Thus, it highlights the prominent role of the organic matter on the ^{14}a depletion. According to the evolution way of $\delta^{13}C$ (dashed arrows; Fig. 7), two different OM oxidation pathways are distinguished:

- (i) Sulphate reduction ($\delta^{13}C_{CO_2} \sim -26\% \pm 1$) lowers the groundwater $\delta^{13}C_{TDIC}$ (S_5)
- (ii) Methanogenesis ($\delta^{13}C_{CO_2} \sim +10$ ‰ from acetate fermentation pathway; (Clark and Fritz, 1997; Whiticar et al., 1986)) raises the groundwater $\delta^{13}C_{TDIC}$ (S_7).

An intermediate situation has to be considered in S_1 sample.

S_2 sample also shows low ^{14}a but has low TOC and HCO_3^- contents. Moreover, this sample shows a highly oxidizing feature (close to 200 mV). Consequently, this ^{14}a depletion can not be explained by the organic matter oxidation and confirm the evolution in closed system conditions. The widely used correction models of Pearson, Tamers and Fontes and Garnier (described in Clark and Fritz, 1997; Mook and Vries, 2000) have been applied to correct the initial ^{14}C activity of this sample. The corrected a_0 is found to be 59.6 ± 0.2 pcm which correspond to an estimated age of 530 ± 131 years BP.

7. Conclusion

Tritium measurements in the low saline samples of the Camargue confined aquifer have shown that no quick flows occur from the recharge area and that the mean residence time of fresh groundwater is more than 50 years. But due to low tritium activity in the seawater, tritium is not a relevant element for dating the marine intrusion in the Camargue confined aquifer.

Groundwaters show low ^{14}C activity (<100 pcm). This ^{14}C depletion is neither correlated with the salinity increase nor with $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$. Furthermore the results highlight the prominent role of the organic matter oxidation on the ^{14}C depletion.

Moreover, this work shows the usefulness of the jointly use of ^{14}C and ^{13}C analyses to identify the geochemical processes which affect the dissolved inorganic carbon in OM-riche deltaic environment. The $\delta^{13}\text{C}$ enriched values in S_1 and especially S_7 samples show that in zones where methanogenesis processes occur, $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ measurements alone are ambiguous.

The high OM content of deltaic aquifers highly affects the ^{14}C activities. In these complex systems, the conversion of the measured ^{14}C activity into time information is thus difficult. The usual correction models can not be used and an appropriate correction has to be done to take account of the dilution by the OM oxidation.

One sample is less influenced by OM and corresponds to the evolution of a carbonate system in closed conditions. An age of about 500 years has been estimated. Thus, groundwaters of the Camargue confined aquifer do not correspond to modern water and most likely reflect marine intrusion during the upper Holocene. The saline water would not have been totally flushed by fresh water due to low gradients in this area.

Acknowledgements

The cation, anion, $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$, ^{14}C and tritium analyses were performed in the Hydrogeology laboratory of the University of Avignon (LHA). The ^{18}O and ^2H analyses were performed in CEREGE. We are grateful to the owners in Camargue for the generous access to the wells, to the Tour du Valat and the Natural Reserve of Camargue for the data they have provided. We thank Milanka Babic for the ^{14}C and tritium analyses and for her help during the numerous samplings. The PhD grant of V. de Montety was supported by the Regional Council of Provence-Alpes-Cote d'azur, and the study is part of the ORE-RESYST national program.

References

- Araguas Araguas, L.J., 2003. Identification of the mechanisms and origin of salinization of groundwater in coastal aquifers by isotope techniques. In: IGME (Editor), *Tecnologia de la intrusion de agua de mar en acuíferos costeros: países mediterráneos*, Alicante (Spain), pp. 365-371.
- Boyer, J., Duvail, C., Le Strat, P., Gensous, B. and Tesson, M., 2005. High resolution stratigraphy and evolution of the Rhone delta plain during Postglacial time, from subsurface drilling data bank. *Marine Geology - Mediterranean Prodelta Systems*, 222-223: 267-298.
- Clark, I. and Fritz, P., 1997. *Environmental isotopes in hydrogeology*. Lewis Publishers, New-York, 328 pp.

- DDA des Bouches du Rhône, 1970. Camargue - Etudes hydrogéologiques, pédologiques et de salinités, Compagnie nationale d'aménagement de la région du Bas-Rhône et du Languedoc.
- de Montety, V. et al., in Press. Origin of groundwater salinity and hydrogeochemical processes in a confined coastal aquifer. Case of the Rhône delta (Southern France). *Applied Geochemistry*.
- Douville, E., Fievet, B., Germain, P. and Fournier, M., 2004. Radiocarbon behaviour in seawater and the brown algae *Fucus serratus* in the vicinity of the COGEMA La Hague spent fuel reprocessing plant (Goury)--France. *Journal of Environmental Radioactivity*, 77(3): 355-368.
- Edmunds, W.M. et al., 2001. Evolution of groundwater systems at the European coastline. In: Edmunds, W.M. & Milne, C.J. (eds) *Palaeowaters in Coastal Europe: Evolution of groundwater since the Late Pleistocene*, Geological Society, London, Special Publication, pp. 289-311.
- Geyh, M.A., 2000. An overview of ¹⁴C analysis in the study of groundwater. *Radiocarbon*, 42(1): 99-114.
- Gonfiantini, R. and Zuppi, G.M., 2003. Carbon isotope exchange rate of DIC in karst groundwater. *Chemical Geology*, 197(1-4): 319-336.
- Grioulet, C., 1976. Hydrodynamique et hydrochimie du complexe aquifère de haute et moyenne Camargue, Acte de colloque: Hydrogeology of great sedimentary Bassins. IAH-IAHS, Budapest, Hongrie, pp. 351-369.
- Loosli, H.H. et al., 2001. Isotopic methods and their hydrogeochemical context in the investigation of palaeowaters. In: Edmunds, W.M. & Milne, C.J. (eds) *Palaeowaters in Coastal Europe: Evolution of groundwater since the Late Pleistocene*. Geological Society, London, Special Publications (189): 193-212.
- Marinos, P., 1969. Etudes hydrogéologiques en Camargue (volume II), Thèse, Université de Grenoble, Grenoble, 139 pp.
- Mook, W.G. and Vries, J.J.d., 2000. *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle -Principles and Applications*. Technical Documents in Hydrology n°39, vol. 1-6. UNESCO/IAEA, Paris.
- Sivan, O., Yechieli, Y., Herut, B. and Lazar, B., 2005. Geochemical evolution and timescale of seawater intrusion into the coastal aquifer of Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(3): 579-592.

- Vella, C. et al., 2005. Evolution of the Rhone delta plain in the Holocene. *Marine Geology - Mediterranean Prodelta Systems*, 222-223: 235-265.
- Whiticar, M.J., Faber, E. and Schoell, M., 1986. Biogenic methane formation in marine and freshwater environments: CO₂ reduction vs. acetate fermentation--Isotope evidence. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 50(5): 693-709.

Salinisation d'un aquifère captif côtier en contexte deltaïque - Cas de la Camargue (delta du Rhône, France) -

L'objectif de ce travail est de préciser les processus responsables de la salinisation des aquifères côtiers captifs en réponse aux variations du niveau marin (passées, futures) et aux pressions anthropiques.

Cette étude a été réalisée sur l'aquifère profond captif de Camargue dans le cadre de l'ORE RESYST. Cet aquifère présente des salinités élevées atteignant celle de la Méditerranée à proximité de la côte. Deux approches ont été menées conjointement : (i) une étude hydrodynamique en régime permanent et transitoire pour préciser le fonctionnement hydrogéologique de l'aquifère (flux, conditions aux limites, propriétés hydrodynamiques) et (ii) un suivi des traceurs naturels hydrochimiques et isotopiques (^{18}O , ^2H , $^{13}\text{C}_{\text{CMDT}}$, ^3H et $^{14}\text{C}_{\text{CMDT}}$) permettant de déterminer l'origine de la salinité de l'aquifère.

Ce travail a mis en évidence le rôle de la partie libre de l'aquifère (aquifère de Crau) dans l'alimentation de l'aquifère captif. La forte augmentation de la salinité de l'aquifère captif depuis 1969 est ainsi principalement reliée à des baisses de charge naturelles ou anthropiques de l'aquifère de Crau. L'aquifère captif est soumis à des transferts de pression rapide depuis la mer mais également le Rhône qui s'accompagnent de transferts de masse très lents. En s'appuyant sur les rapports ioniques et isotopiques, ce travail a permis de démontrer que les fortes salinités de l'aquifère captif s'expliquent par un mélange eau douce/eau de mer fortement modifié par des interactions géochimiques : échanges de bases, processus de dégradation de la matière organique sédimentaire (sulfato-réduction, méthanogénèse), phénomènes de précipitations. Le temps moyen de séjour des eaux, supérieur à une cinquantaine d'année, témoigne de l'influence d'une intrusion marine ancienne en relation avec la dernière transgression marine (Holocène supérieur).

Mots Clés : Hydrogéologie, aquifère côtier captif, intrusion marine, géochimie, isotopes, datation, Camargue

Salinization of a coastal confined aquifer in deltaic environment - Case of the Camargue (Rhône delta, France) -

This study deals with the salinization of confined coastal aquifers in relation with sea level variations (past, future) and human pressures.

The deep confined aquifer of Camargue has been studied in the framework of the ORE RESYST. This aquifer shows high salinities reaching that of the Mediterranean Sea near the shoreline. Two approaches have been jointly carried out: (i) an hydrodynamic study in steady and transient flow to understand the hydrogeological behaviour of the aquifer (flows, boundary conditions, hydrodynamic properties) and (ii) a monitoring of hydrochemical and isotopic natural tracers (^{18}O , ^2H , $^{13}\text{C}_{\text{CMDT}}$, ^3H and $^{14}\text{C}_{\text{CMDT}}$) to determine the origin of the salinity of the aquifer.

This work highlights the influence of the unconfined part of the aquifer (Crau aquifer) on the recharge of the confined aquifer. Thus, the high increase of salinity in the aquifer since 1969 is mainly due to natural or anthropogenic head depletion within the Crau aquifer. The confined aquifer shows rapid pressure transfers both from the Sea and the Rhone River whereas mass transfers are very low. Ionic and isotopic ratios highlight that strong salinities of the aquifer are due to a freshwater/seawater mixing, which is highly modified by geochemical interactions: cationic exchange, sedimentary organic matter degradation (sulphate reduction, methanogenesis), precipitation phenomena. The mean residence time of water is higher than fifty years and reflects the influence of a former marine intrusion related to the last marine transgression (upper Holocene).

Keywords : Hydrogeology, confined coastal aquifer, marine intrusion, geochemistry, isotopes, dating, Camargue

www.lha.univ-avignon.fr ; <http://tel.archives-ouvertes.fr>