HAL
open science

Etude hydrochimique du système aquifère de la basse vallée du Var Apport des éléments traces et des isotopes (Sr, Pb, δ18O, 226, 228Ra)

Cécile Potot

To cite this version:

Cécile Potot. Etude hydrochimique du système aquifère de la basse vallée du Var Apport des éléments traces et des isotopes (Sr, Pb, δ18O, 226, 228Ra). Autre. Université Nice Sophia Antipolis, 2011. Français. NNT : . tel-00586806

HAL Id: tel-00586806

https://theses.hal.science/tel-00586806v1

Submitted on 18 Apr 2011

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.

UNIVERSITE DE NICE-SOPHIA ANTIPOLIS - UFR Sciences
Ecole Doctorale Sciences Fondamentales et Appliquées

THESE

pour obtenir le titre de
Docteur en Sciences
de l'UNIVERSITE de Nice-Sophia Antipolis

Discipline : Chimie

Présentée et soutenue par

Cécile POTOT

Etude hydrochimique du système aquifère de la basse vallée du Var

Apport des éléments traces et des isotopes (Sr, Pb, $\delta^{18}O$, $^{226, 228}Ra$)

Thèse dirigée par Gilbert FERAUD
et soutenue le 1er mars 2011

Composition du jury :

Gilbert FERAUD	DR, CNRS-Université Nice Sophia Antipolis	Directeur de thèse
Stéphane MOUNIER	MC, Université du Sud Toulon-Var	Rapporteur
Giovanni Maria ZUPPI	Pr, Université Ca'Foscari, Venise	Rapporteur
Urs SCHÄRER	Pr, Université Nice Sophia Antipolis	Président
Jan SCHOLTEN	Chercheur, IAEA Monaco	Examinateur
Yves TRAVI	Pr, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse	Examinateur
Patrick LAURAS	Ingénieur, Véolia Eau, Nice	Invité
Christian MANGAN	Hydrogéologue, Nice	Invité

Etude hydrochimique du système aquifère de la basse vallée du Var

Résumé : L'objectif principal de cette étude est d'améliorer les connaissances sur le système aquifère de la basse vallée du Var, principale ressource d'eau potable dans une région soumise à des influences méditerranéennes et alpines. La composition des éléments majeurs et traces, des isotopes de l'O, du Pb et du Sr a été déterminée à différentes périodes hydrologiques dans les eaux du fleuve Var, de ses affluents, de la nappe alluviale de la basse vallée, et des aquifères des calcaires jurassiques et des poudingues pliocènes, qui constituent le substratum des alluvions.

Les concentrations mesurées sont souvent proches du fond géochimique naturel, ce qui fournit pour chaque type d'eaux un point de référence de la qualité et permet, grâce à la sensibilité de la mesure des traces, de détecter la moindre pollution émergente. Des pollutions agricoles et/ou domestiques ont été détectées, en particulier dans les eaux des poudingues, ceci même en profondeur.

Le fleuve constitue la principale source d'alimentation de la nappe alluviale, essentiellement à l'amont de la vallée. La recharge de la nappe par l'aquifère des poudingues représente 20% environ, ce qui est inférieur aux estimations précédentes. L'utilisation conjointe des éléments traces et majeurs met en évidence l'hétérogénéité des eaux des poudingues, et permet d'évaluer les proportions de mélange. L'alimentation de la nappe par les calcaires semble faible.

La forte influence chimique des évaporites triasiques limite l'utilisation des isotopes du Sr comme marqueur d'origine des eaux. Les isotopes du Pb ont fourni des résultats complexes qui semblent montrer une origine à la fois naturelle et anthropique, cette dernière apparemment liée aux pluies.

Les isotopes du Ra ont été utilisés afin d'estimer le temps de parcours dans la nappe alluviale. La faisabilité analytique de la méthode semble acquise. Malgré d'importants échanges avec le milieu traversé, l'utilisation des rapports isotopiques semble s'affranchir de certains processus complexes.

Mots-clés : éléments traces, eau souterraine, fond géochimique, isotopes du plomb, du strontium, de l'oxygène, du radium, nappe alluviale, temps de parcours, basse vallée du Var, calcaires jurassiques, poudingues pliocènes.

Hydrochemical study of the aquifer system in the Lower Var Valley

Abstract: The main goal of this study is to improve the knowledge of the Lower Var Valley aquifers, under both Mediterranean and Alpine influences. Majors, trace elements, and O, Sr and Pb isotopes have been analysed under various hydrological conditions in water of the Low Var Valley including the alluvial aquifer, the Var River, its tributaries and groundwaters from Jurassic limestones and Pliocene conglomerates, which are the substrate of alluvia.

Concentrations of most majors and trace elements are often close to the natural background, which gives a baseline quality for waters. High sensitivity in trace element measurement may allow to early detect contamination in any water body. Agricultural and/or residential contaminations have been detected in limestone and above all in conglomerate groundwater.

The Var River is the main source of water for the alluvial aquifer, especially in upstream part. Conglomerate groundwater inputs stand for about 20% of alluvial water recharge, which is lower than previously estimated. The use of both major and trace elements gives evidences of high heterogeneity in conglomerate groundwater and leads to estimate the proportions of inputs to the alluvial aquifer. Recharge of the alluvial aquifer by Jurassic limestones seems to be insignificant.

Strong influence of Triassic evaporites in most samples gives limitation to the use of strontium isotopes as tracers of water origin. Pb isotopes gave complex results, which could suggest both a natural origin and an anthropogenic one that could be related to rainwater.

Radium isotopes were used to estimate the flow velocity in the alluvial aquifer. Several techniques demonstrate the analytical feasibility of this approach and despite important exchanges with aquifer matrix, the use of isotopic ratios apparently minimizes the effect of complex processes.

Keywords: trace elements, groundwater, baseline quality, lead isotopes, strontium isotopes, oxygen isotopes, radium isotopes, alluvial aquifer, flow velocity, Low Var Valley, Jurassic limestone, Pliocene conglomerate.

Remerciements

Je tiens, tout d'abord, à remercier les nombreux partenaires financiers : le Conseil Général des Alpes Maritimes, l'Agence de l'Eau Rhône-Méditerranée-Corse, la Région Provence Alpes Côte d'Azur, l'ancien Syndicat Mixte d'Etudes de la Basse Vallée du Var (SMEBVV) ainsi que le Ministère de l'Enseignement Supérieur. Je remercie également Véolia Eau qui a entièrement financé la bourse de thèse et notamment Xavier Joseph, ancien directeur de l'agence de Nice pour avoir accepté de s'engager dans ce projet ainsi que Frédéric Neveu et Paul Emile Roblez, de la nouvelle équipe de direction, qui ont poursuivi ce partenariat. Je remercie également Marc Lafaurie, Pierre Charles Maria et Jean-Marc Guérin pour leur soutien dans l'élaboration initiale du projet. Merci également à Yves Guglielmi qui a bien voulu au début de la thèse me donner quelques clés afin de poursuivre son étude.

Ce travail s'est effectué au sein du Laboratoire de Radiochimie, Sciences Analytiques et Environnement et je remercie Geneviève Barci, directrice du LRSAE, de m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire et de l'équipe radiochimie. Je remercie très chaleureusement Gilbert Féraud pour m'avoir guidée au cours de ce travail en étant toujours très disponible. Merci à Jean-François Fabretti qui m'a initié à l'art de l'ICP-MS, et à Aurélie Barats pour tout plein de choses. Merci à Hervé Michel pour la chimie en grand, à Vittorio Barci pour les mesures et ses calculs de physicien. Merci à toute l'équipe du LRSAE, notamment Violaine, Philippe, Patricia et les doctorants : Jamal, Yannick, Omar, Salomé, Amélie, Brice. Je remercie le laboratoire Géoazur qui a mis à ma disposition le TIMS ainsi que la salle blanche, et plus particulièrement Urs Schärer qui m'a enseigné les délicatesses du TIMS et Jean-Pierre Goudour pour son aide.

Pour leur soutien technique et scientifique, je remercie chaleureusement Marc Fiquet du Conseil Général, ainsi que Christian Mangan, Alexandre Emily et Guillaume Tennevin.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui m'ont donné accès à de nombreux documents : notamment Patrick Lauras de Véolia Eau, Katia Souriguère et Caroline Céraulo du SMEBVV, Françoise Creuly du service Eau et Energie de la communauté urbaine de Nice Côte d'Azur (NCA), Jean-Marc Unia de l'Aéroport Nice Côte d'Azur.

Merci à tous les personnes qui m'ont permis de réaliser les prélèvements, notamment tous les employés de Véolia Eau, de RUAS, du SILRDV, qui m'ont ouvert les portes des champs de captage (et même parfois laissé les clés !) : Philippe Bonnin, Matthieu Lafuste, Félix Di Gregorio, Jean-Claude Damiano, Philippe Daissemin, Hugues Tacconi, et bien d'autres encore. Je remercie les personnes du SIEVI, ainsi que tous les particuliers ou encore les maraîchers ou pépiniéristes qui m'ont ouvert leur porte et leur forage, en particulier MM. Auda et Maccario chez qui je me suis rendue toutes les semaines pendant un an. Merci à tous ceux du laboratoire qui m'ont accompagnée pendant ces prélèvements, et presque tout le monde y est passé !

Un très très grand merci aux Toulonnais du laboratoire PROTEE, en particulier à Christophe le Poupon du laboratoire PROTEE pour les très très nombreuses analyses et à Gaël Durrieu pour les prélèvements et les analyses du COD. Merci à Roland Simler du laboratoire d'Hydrogéologie d'Avignon (UMR EMMAH) pour ses conseils pratiques sur les prélèvements mais également pour les analyses du Br^-. Je remercie aussi Michel Daniel qui s'est chargé des analyses de $\delta^{18}O$. Un grand merci à Yves Travi pour ses conseils scientifiques avisés. Merci à Elise Fourré qui a réalisé les analyses $^3H/^3He$ et qui est descendue nous voir à plusieurs reprises. Merci à Jan Scholten pour son aide sur le radium.

Merci à Giovanni Maria Zuppi et à Stéphane Mounier d'avoir accepté de rapporter mon travail. Merci également aux autres membres du jury qui ont bien voulu participer à ce jury.

Enfin, merci à ma famille et tout particulièrement à Simon et Corto, mes hommes, qui m'ont permis de faire sereinement ce travail.

Table des matières

Introduction 15
I. La basse vallée du Var : milieu naturel vulnérable 15
II. Le projet Var 16
III. Présentation de la thèse 16

Chapitre 1. Les éléments traces dans l'environnement 19
I. Généralités sur les éléments traces 19
II. Propriétés des éléments étudiés 20
II.1. Famille des métaux alcalins 20
II.2. Famille des métaux alcalino-terreux 21
II.3. Famille des métaux de transition 22
II.4. Métaux du bloc p 24
II.5. Famille des métalloïdes 25
II.6. Famille des actinides 25
III. Utilisation des éléments traces, des isotopes du strontium, du plomb et du radium en hydrogéologie 26
III.1. Les éléments traces 26
III.2. Les isotopes du strontium 26
III.3. Les isotopes du plomb 27
III.4. Les isotopes du radium 28

Chapitre 2. Caractéristiques géographiques, géologiques et hydrogéologiques de la basse vallée du Var 31
I. Géographie 31
II. Hydrologie du fleuve Var 32
III. Géologie 33
III.1. Le bassin versant du Var : 33
III.2. La basse vallée du Var : 35
IV. Hydrogéologie 38
IV.1. Description des différents réservoirs 38
IV.2. Aménagement de la basse vallée du Var 39
IV.3. Analyse des données piézométriques 40
V. Synthèse 47

Chapitre 3 : Prélèvements et analyses 49
I. Prélèvements 49
I.1. Choix des sites de prélèvement 49
I.2. Matériels utilisés, échantillonnage et conditionnement 52
I.3. Dates de prélèvements 53
I.4. Prélèvements pour la mesure de temps de parcours des eaux souterraines 53

II. Analyses 55
II.1. Spectrométrie de masse à plasma inductif (ICP-MS) 55
II.2. Spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS) 60
II.3. Spectrométrie gamma 64
II.4. Autres techniques analytiques 69

Chapitre 4 : Fond hydrogéochimique dans les eaux souterraines et les eaux de surface de la basse vallée du Var 71

Résumé 71

Article : *Groundwater and river baseline quality using major, trace elements, organic carbon and Sr-Pb-O isotopes in a Mediterranean catchment: the case of the Var Valley (SE France)*, C. Potot, G. Féraud, U. Schärer, A. Barats, G. Durrieu, C. Le Poupon, Y. Travi and R. Simler, soumis à Journal of Hydrology (07/02/11) ……..……73

I. Introduction 74
II. Local settings 75
II.1. Geology 75
II.2. Hydrogeology 77
III. Sampling and analytical methods 81
IV. Hydrochemical data 83
IV.1. Physical parameters, DOC and $\delta^{18}O$ 83
IV.2. Major elements 87
IV.3. Trace elements 89
IV.4. Isotopic data to constrain natural and anthropogenic sources 92
V. Interpretations 96
V.1. Comparison with rainwater chemistry 96
V.2. Statistical tool to constrain hydrochemistry 97
V.3. Geochemical controls 100
V.4. Comparison between the Var River and its alluvial aquifer: contribution into recharge process 105
V.5. Natural vs. anthropogenic concentrations: 105
VI. Conclusions 107
Rappel des conclusions 110

Chapitre 5 : Etude du fonctionnement du système aquifère de la basse vallée du Var 113

Résumé 113

Article : *Tracing dynamic and boundary conditions using major and trace elements on a Mediterranean groundwater system: the Lower Var Valley, SE France*, C. Potot, G. Féraud, A. Barats, Y. Travi, C. Le Poupon et G. Durrieu, soumis à Hydrological Processes (11/02/11)……..……..……....115

I. Introduction 116
II. Main geological features 117
III. Hydrogeology 120

III.1. Main aquifer characteristics 120
III.2. Exchanges deduced from piezometry.....121
III.3. Hydrogeochemistry 125
IV. Sampling and analytical methods..... 127
V. Results..... 128
V.1. Chemistry of limestone and conglomerate aquifers 128
V.1. Spatial variations along the alluvial GW.....132
V.2. Chemical variations versus time.....136
VI. Discussion and interpretations..... 138
VI.1. Statistical analysis 138
VI.2. Water mixing modelling by graphical method.....141
VI.1. Detailed quantitative and qualitative exchanges in the LVV 145
VI.2. Bugdet 148
VI.3. Deep resources 148
VII. Synthesis and conclusions..... 149
Rappel des principales interprétations et conclusions 162
VIII. Un site en zone industrielle : le canal de la ZI de Carros-le Broc 171

Chapitre 6 : Mesure du temps de parcours et du temps de résidence des eaux souterraines 173
I. Description du modèle utilisé pour le radium 173
II. Choix des sites de prélèvements 175
III. Présentation des résultats du radium 176
III.1. Activités et rapports d'activités dans les échantillons.....178
III.2. Rapport (^{232}Th)/(^{238}U) dans les alluvions et les roches.....180
IV. Discussion 182
IV.1. Comparaison des données de radium avec celles de la littérature.....182
IV.2. Variations spatiales de l'activité du Ra.....183
IV.3. Effet de l'adsorption du radium sur le calcul de la vitesse.....186
IV.4. Comparaison des vitesses obtenues par d'autres méthodes 187
V. Conclusion 191

Conclusion Générale 195

Perspectives 200

Annexes 203
Annexe 1 : Données disponibles sur les sites de prélèvements..... 204
Annexe 2 : Tests analytiques sur l'ICP-MS 216
Annexe 3 : Protocoles de préparation des échantillons 222
Annexe 4 : Spéciation des espèces en solution par le code WinHumicV 228

Bibliographie : 233

Liste des Figures

Figure 1. 1 : Ordre de grandeur des concentrations naturelles des éléments traces dans la charge dissoute des rivières.....19

Figure 1. 2: Spéciation du cuivre dans les eaux naturelles.....22

Figure 1. 3 : Spéciation du zinc dans les eaux naturelles 23

Figure 1. 4 : Diagramme fractionnaire des espèces aqueuses de Cd en fonction du pH du système. 24

Figure 1. 5 : Spéciation du Pb dans les eaux naturelles 25

Figure 1. 6 : Courbe de variation du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans l'eau de mer pendant le Phanérozoïque.....27

Figure 2. 1 : Carte d'altitude sur le bassin versant du Var. 31

Figure 2. 2: Carte de la basse vallée du Var. 32

Figure 2. 3: Carte géologique simplifiée du bassin versant du Var.....34

Figure 2. 4 : Carte géologique de la basse vallée du Var 37

Figure 2. 5: Profil interprétatif de la nappe alluviale à l'aval de la basse vallée du Var.....38

Figure 2. 6 : Carte de localisation des piézomètres du réseau ANV 42

Figure 2. 7 : Variations piézométriques de 1970 à janvier 2010 pour les piézomètres P02 et P16.....42

Figure 2. 8 : Variations piézométriques de janvier 2007 à janvier 2010 de l'ensemble des piézomètres de la basse Vallée du Var.. 43

Figure 2. 9 : Carte piézométriques de avril (hautes eaux) et octobre 1975 (Basses eaux) 45

Figure 2. 10 : Cartes piézométriques de mars 1994 et d'octobre 1999.....46

Figure 2. 11: Piézométrie de la nappe profonde au droit de la plate-forme aéroportuaire 47

Figure 3. 1 : Localisation des sites de prélèvement sur le champ de captage de Carros et sur le captage de Plan-du-Var 50

Figure 3. 2 : Concentrations en éléments traces dans plusieurs échantillons d'un même site prélevés à partir de différents équipements.....50

Figure 3. 3 : Carte de localisation des points de prélèvements.....51

Figure 3. 4 : Prélèvement pour l'analyse des isotopes du radium,.....54

Figure 3. 5 : Schéma de principe de l'ICP-M.....55

Figure 3. 6 : ICP-MS du laboratoire, Elan DRC II (Perkin Elmer).....57

Figure 3. 7 : TIMS du laboratoire, VG Sector.....61

Figure 3. 8 : Résultats obtenus sur le standard Sr NBS-987.....63

Figure 3. 9 : Résultats obtenus sur le Standard Pb NBS-981 64

Figure 3. 10 : Spectromètres gamma (Ortec) utilisés au laboratoire LRSAE 65

Figure 3. 11 : Schéma de désintégration radioactive des familles naturelles de l'U et du Th 66

Figure 3. 12: Courbe d'efficacité du spectromètre gamma pour une géométrie donnée.....67

Figure 4. 1: Simplified geological map of catchment area of the Var River and location of some analysed rocks samples.. 76

Figure 4. 2: Synthetic geological map of the Var Valley River, with main tectonic structures. 78

Figure 4. 3 : Location of water sampling sites 80

Figure 4. 4: Piper diagram on complete campaign samples. 87

Figure 4. 5: Boxplots of major element composition in the different investigated aquifer types and the Var River ; comparison with rainwater composition and Drinking water quality (DWQ) limits. 88

Figure 4. 6: Boxplots of trace element composition in the different aquifer types and the Var River ; comparison with rainwater composition and DWQ limits. 90

Figure 4. 7: Cumulative frequency plots of trace elements concentrations in the different aquifer types and the Var River. 91

Figure 4. 8: $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios in waters and rocks. 93

Figure 4. 9: $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ and $^{208}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ plot of water and rocks samples, compared to literature data and Pb-growth models. 94

Figure 4. 10: $^{206}Pb/^{204}Pb$ vs. Pb concentration plot.....95

Figure 4. 11: Principal Component Analysis using both major and trace elements.....99

Figure 4. 12: Ca^{2+} vs. HCO_3^- plot of water samples 104

Figure 4. 13: SO_4^{2-} vs. Sr plot of water samples.....104

Figure 4. 14: Br^- vs. Cl^- plot of water samples. 104

Figure 4. 15: DOC vs. NO_3^- plot of waters samples.....106

Figure 4. 16: Br^- vs. NO_3^- plot of waters samples. 106

Figure 5. 1: Interpretative geological map of the alluvial valley of the Var River.....118

Figure 5. 2: Geological cross sections of the Var Valley 119

Figure 5. 3: Piezometric map of the alluvial aquifer in the Var Valley, October 1999.....122

Figure 5. 4: Location of sampling sites 123

Figure 5. 5: Daily variation of water level at the 12 monitored piezometers on the LVV during Jan2007-Jan2010 period. 124

Figure 5. 6: Major and trace element concentrations normalised to the average composition of Var River, in groundwater from sites sampled several times for limestone GW samples and conglomerate GW samples. 129

Figure 5. 7: Major and trace element concentrations in groundwater normalised to the average Var River concentration in various samples of limestone GW samples and conglomerate GW samples. .131

Figure 5. 8: Concentration profiles for selected elements along the flow path 133

Figure 5. 9: Comparison of concentration profiles between the different sampling dates, in the alluvial aquifer.....134

Figure 5. 10: Weekly monitoring of 5 selected sites from Jan. 2009 to Jan. 2010.....137

Figure 5. 11: Principal Component Analysis (PCA) with major and trace elements. 140

Figure 5. 12: Theoretical mixing graph and application to surface water mixing: case the Var and Tinée River confluence. 141

Figure 5. 13: Variations of electrical conductivity, Rb and Ba concentrations in 7 wells in catchment field of Pugets / Saint-Laurent and in the Var River 143

Figure 5. 14: Water mixing graph used to detect and quantify suspected river infiltration for the Pugets/Saint-Laurent catchment field.....143

Figure 5. 15: Water mixing graph used for tentatively detect and quantify an unknown groundwater source in a two component mixture.....144

Figure 5. 16. Synthetic map of connections between the alluvial aquifer and the Var River, the conglomerate aquifer and the limestone aquifer.....146

Figure 5. 17 : Concentrations en éléments traces et majeurs normalisés par la composition moyenne du Var dans les échantillons *va10* 172

Figure 6. 1 : Schéma de la nappe alluviale et des prélèvements effectués pour la mesure des isotopes du radium.....173

Figure 6. 2 : Carte de localisation des points de prélèvement. 175

Figure 6. 3 : Comparaison des mesures obtenues sur l'échantillon (200L) traité par co-précipitation, analysé au LRSAE, sur l'échantillon prélevé (600L) avec les fibres imprégnées de MnO_2 analysé au LRSAE et analysé à l'IAEA.. 177

Figure 6. 4: Profils d'activité du ^{226}Ra et du ^{228}Ra 179

Figure 6. 5 : Profils de rapport d'activité ^{228}Ra/ ^{226}Ra.....179

Figure 6. 6 : Comparaison de la gamme de valeurs des activités du ^{226}Ra, ^{228}Ra et des rapports d'activité ^{226}Ra/ ^{228}Ra dans les eaux souterraines de notre étude et de plusieurs études précédentes ..182

Figure 6. 7 : Concentrations en éléments traces dans les échantillons prélevés en août 2010. 183

Figure 6. 8 : Profils de la concentration en baryum et de la conductivité électrique dans la nappe alluviale du Var. 184

Figure 6. 9 : Profils des rapports (^{226}Ra)/Ba et de (^{228}Ra)/Ba. 185

Figure 6. 10 : Limite d'extension de la nappe profonde captive et localisation des puits P35 et P27 de l'aéroport de Nice 189

Figure 6. 11 : Expérience de traçage sur le champ de captage de la Manda 190

Liste des tableaux

Tableau 3. 1 : Liste des isotopes analysés et interférences principales correspondantes. 58

Tableau 3. 2 : Limites de détection et de quantification des différents éléments analysés 59

Tableau 3. 3 : Résultats obtenus sur l'eau certifiée SLRS4 60

Tableau 3. 4: caractéristiques des pics utilisés pour la mesure de l'activité des isotopes ^{226}Ra et ^{228}Ra 68

Tableau 3. 5: Conditions opératoires utilisées pour les analyses en chromatographie ionique.....69

Table 4. 1: Location and description of sampling sites: GPS coordinates, distance from the mouth, the Var river-side.....79

Table 4. 2: Results obtained on the River water reference material SLRS-4 and comparison with reference values.....82

Table 4. 3: Statistical features of parameters: pH, electrical conductivity, temperature, dissolved oxygen content, isotopic signature of oxygen, and dissolved organic carbon.....84

Table 4. 4: Statistical parameters on concentrations for major and trace elements and comparison with literature data.....85

Table 4. 5: Lead and strontium data: concentrations in water samples and isotopic ratios in selected water and rock samples. 95

Table 4. 6: Composition of rainwater from literature data.....97

Table 4. 7: Correlation matrix for samples in Principal Component Analysis.....99

Table 4. 8: Saturation indexes with respect to various minerals in groundwater samples 101

Table 4. 9: Composition of outcropping rocks in the Var River Valley.....103

Table 5. 1: Description of sampling sites.....126

Table 5. 2: Physical and chemical data on complete campaigns.....152

Table 5. 3: Physical and chemical data on weekly monitoring. 158

Table 5. 4: Physical and chemical data on specific sampling on the catchment field of the Pugets/St. Laurent. 161

Tableau 6. 1 : Activités du ^{226}Ra et ^{228}Ra, rapports d'activité R = (^{228}Ra)/(^{226}Ra) dans les différents échantillons, vitesses V_{A-B} calculées entre les points A et B et temps t calculé pour parcourir une distance de 15km.....178

Tableau 6. 2 : Concentrations mesurées en U et Th, activités calculées en ^{232}Th et ^{238}U et rapport d'activité ^{232}Th/^{238}U dans les sédiments alluvionnaires de la basse vallée du Var et les roches du bassin versant 181

Tableau 6. 3 : Teneurs en ^{3}H et âges apparents ^{3}H/^{3}He des eaux souterraines de la nappe alluviale...188

Tableau 6. 4 : Teneurs en ^{3}H et âges apparents ^{3}H/^{3}He des eaux des aquifères profonds.....190

Introduction

I. La basse vallée du Var : milieu naturel vulnérable

La basse vallée du Var fait le lien entre deux territoires : les reliefs montagneux encore très préservés et la frange littorale de la Côte d'Azur, très attractive où l'urbanisation et l'industrialisation se développent fortement. Les espaces disponibles en bord de mer sont de plus en plus rares et la basse vallée fait donc l'objet de convoitises. Une Opération d'Intérêt National (OIN), appelée Eco-Vallée, a été lancée dans ce sens en 2008 afin de favoriser le développement de la vallée, avec des critères de développement durable.

La principale ressource en eau potable du département est la nappe libre de l'aquifère des alluvions récentes du Var. Cette ressource est alimentée non seulement par le Var mais également par des apports du substratum des alluvions (Guglielmi, 1993). Cette ressource est abondante et généralement de bonne qualité comme le montre la présente étude, du fait d'une alimentation par des eaux issues des montagnes du Mercantour garantissant un débit élevé, et de l'absence d'importants bassins d'industries et d'agriculture intensive.

Cependant, le développement des activités industrielles, de l'urbanisation, des réseaux routiers et autoroutiers sont autant de menaces pour la pérennité de la qualité de cette ressource. D'autre part, le bassin versant du Var se situe dans une région sous influence méditerranéenne et l'analyse des chroniques pluviométriques a montré que les périodes extrêmes, fortement déficitaires ou excédentaires, sont de plus en plus fréquentes (Fandel et al., 2009). Les conditions d'alimentation de la nappe peuvent varier en fonction des conditions hydrologiques, et des périodes extrêmes peuvent menacer à la fois la qualité et la quantité de la ressource.

Pour une meilleure gestion de la ressource alluviale, la connaissance du système aquifère intéresse vivement les gestionnaires de l'eau et les collectivités territoriales. Plusieurs travaux ont été réalisés sur la géologie et l'hydrogéologie de la basse vallée du Var, notamment la thèse d'Yves Guglielmi en 1993. En plus d'une description de la structure des aquifères, il a utilisé l'outil de l'hydrochimie pour étudier cet aquifère en analysant les éléments majeurs, ainsi que les isotopes stables de l'oxygène. Des études récentes ont été réalisées par divers bureaux d'études sur la modélisation des aquifères et la simulation d'un épisode sec (Hydratec, 2008), sur la recherche d'espaces disponibles en vue de l'implantation d'un nouveau captage (Eaucéa, 2010) et sur l'étude des aquifères profonds (H2EA et Mangan, 2010). Le SAGE (Schéma d'Aménagement et de Gestion des Eaux) adopté en juin 2007 et bientôt le Contrat de Rivière « Basse Vallée du Var » possèdent un volet important sur l'étude des ressources en eaux souterraines. Les élus locaux et de nombreux partenaires publics et privés y sont impliqués au sein de la CLE Var (Commission Locale de l'Eau) dans laquelle sont prises toutes les décisions concernant le SAGE. Au-delà de l'enjeu politique, ces actions montrent

une volonté de faire face à des enjeux environnementaux majeurs. C'est dans ce contexte que le projet Var a pu voir le jour.

II. Le projet Var

Le projet Var a été initié en 2006 à l'initiative de Gilbert Féraud et de Pierre-Charles Maria du Laboratoire de Radiochimie Sciences Analytiques et Environnement (LRSAE) de l'Université de Nice Sophia-Antipolis. Le projet global comprend l'étude géochimique des eaux et des sédiments sur l'ensemble du bassin versant, avec une attention particulière sur la basse vallée du Var. Les principaux objectifs de ce projet sont :

- Etudier le fond géochimique dans les différents compartiments, notamment en relation avec la géologie,
- Evaluer la contribution anthropique au sein du bassin versant dans les eaux et les sédiments.
- Comprendre les processus de transport et d'échange des éléments entre phase dissoute et phase solide.
- Contribuer à améliorer la connaissance sur le système aquifère de la Basse Vallée du Var en étudiant les relations entre les différents réservoirs, et tenter d'accéder au temps de résidence au sein de la nappe alluviale et dans certains aquifères profonds.

L'originalité de ce projet réside dans la grande diversité des outils utilisés comprenant une large gamme d'éléments traces (Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cs, Cu, Li, Mo, Pb, Rb, Sr, U, Zn), les radionucléides (^{137}Cs, ^{210}Pb, les isotopes du radium ^{226}Ra et ^{228}Ra), le couple tritium-hélium, les isotopes du strontium et du plomb, les isotopes de l'oxygène, ainsi que les ions majeurs (appelés éléments majeurs par abus de langage dans le reste du texte). L'un des objectifs de ce projet est également d'évaluer l'apport de ces approches pour la connaissance des aquifères

III. Présentation de la thèse

Au sein du projet Var, ma thèse se focalise sur l'étude du système aquifère de la basse vallée, depuis la confluence du Var et de la Vésubie jusqu'à l'embouchure du Var.

Les objectifs

L'objectif principal est de **mieux comprendre le fonctionnement des aquifères de la basse vallée du Var**, à la suite du travail déjà ancien de Guglielmi (1993), avec l'outil de la chimie. En plus des éléments majeurs, du carbone organique et des isotopes de l'oxygène, classiquement utilisés en hydrogéologie, les éléments traces, les isotopes du plomb et du strontium sont utilisés comme traceurs des différents réservoirs. La nappe alluviale repose sur un substratum aux structures complexes, constitué de différentes roches aux propriétés aquifères : les calcaires jurassiques, vaste et complexe aquifère karstique, et les poudingues pliocènes, un puissant aquifère poreux très hétérogène.

L'alimentation de la nappe dépend à la fois des relations entre ces différents aquifères et bien évidemment de l'infiltration du Var. Les contributions relatives de ces différents apports vers l'aquifère alluvial doivent être étudiées dans différentes conditions hydrologiques, pour estimer les conséquences en termes qualitatif et quantitatif sur l'eau de la nappe.

Le but est donc de caractériser les écoulements au sein des différents aquifères, de localiser les relations entre eux et si possible de les quantifier. La comparaison avec l'étude d'Y. Guglielmi peut nous permettre d'une part de mettre en évidence des changements dans le fonctionnement de la nappe 20 ans après cette première étude, mais aussi d'apporter des éléments complémentaires grâce à ces nouveaux outils que sont les éléments traces. Enfin, de nombreux prélèvements sont effectués pour estimer la variabilité face aux diverses conditions hydrologiques notamment dans le but d'entrevoir les évolutions possibles en cas de changement climatique.

Comme pour l'ensemble du projet Var, il s'agit ici aussi de tester l'intérêt de ces approches relativement originales en hydrochimie. Dans quelle mesure permettent-elles d'aller plus loin dans la connaissance des aquifères que les approches plus classiques?

Cet important système aquifère est particulièrement préservé si on le compare aux ressources de certaines régions, mais des pollutions, notamment par les nitrates, ont été signalées précédemment (Gugliemi, 1993). Un état des lieux sur les contributions anthropiques dans les différents aquifères est réalisé ainsi qu'une réflexion sur l'origine de ces éléments menée en lien avec la géologie locale et en utilisant en particulier les données isotopiques du strontium et du plomb. Ce travail est donc l'occasion d'**établir le fond géochimique actuel** dans les eaux souterraines de la nappe alluviale, mais également des autres ressources aquifères plus profondes : aquifères des calcaires jurassiques et des poudingues pliocènes. Dans la zone d'étude, les eaux de surface du Var sont également étudiées ainsi que celles des principaux affluents : la Vésubie et l'Estéron. La synthèse des résultats obtenus pour les nombreux échantillons permet d'évaluer si ce fond géochimique est essentiellement naturel ou en partie affecté par des pollutions soit industrielles, soit agricoles, soit urbaines. Cette approche est importante car les données peuvent servir de base pour d'une part détecter des pollutions accidentelles, et d'autre part mettre en évidence une éventuelle pollution chronique naissante, avec une grande sensibilité grâce aux éléments traces.

Ces deux aspects de l'étude, qui demandent à être complétés par l'acquisition d'autres données, devraient permettre aux acteurs locaux de mieux réagir en cas de pollution accidentelle affectant l'un des compartiments.

Profitant des techniques de radiochimie mises en œuvre au LRSAE, un dernier volet abordé concerne une tentative de **mesurer les temps de parcours des eaux souterraines** grâce aux isotopes du radium. Ce paramètre est également indispensable pour la compréhension des écoulements au sein

de l'aquifère alluvial et en particulier pour la gestion des risques de pollution accidentelle vis-à-vis des ouvrages de captage d'eau potable. Cette approche, délicate à mettre en œuvre, sera traitée dans une optique de prospective, afin d'évaluer sa faisabilité en termes d'application sur ce type d'aquifère dans lesquels les concentrations en radium sont très basses. Parallèlement, les temps de résidence de certains aquifères profonds, ont été également abordés grâce à l'utilisation du système tritium-hélium. Cette dernière approche a été traitée par Elise Fourré (LSCE, Gif-sur-Yvette).

Organisation du manuscrit

Un premier chapitre rappelle le comportement chimique des éléments traces, en particulier dans les eaux souterraines, et propose une brève bibliographie de leur utilisation en hydrogéologie, ainsi que celle des isotopes du strontium, du plomb et du radium. Les caractéristiques géographiques, géologiques et hydrogéologiques de la basse vallée du Var sont présentées et synthétisées au Chapitre 2. Le Chapitre 3 expose les techniques de prélèvement et les méthodes analytiques employées. Les deux objectifs présentés précédemment, établissement du fond géochimique et amélioration des connaissances sur le fonctionnement des aquifères, sont traités respectivement aux Chapitres 4 et 5. Ceux-ci sont tous deux présentés sous forme d'articles scientifiques rédigés en anglais, avec toutefois le résumé, les principaux résultats, les principales interprétations et conclusions rappelés en français pour faciliter la compréhension de tous. Le Chapitre 6 présente la partie concernant la mesure du temps de parcours des eaux souterraines.

Partenaires financiers

L'agence Véolia-Eau Nice a financé la totalité de la bourse de thèse. Ce projet a également bénéficié d'un soutien technique et financier de nombreux partenaires publics. Le fonctionnement et les équipements ont été financés par le Conseil Général (CG) 06, le Syndicat Mixte d'Etudes de la Basse Vallée du Var, (SMEBVV, dont les compétences ont été transférées au CG06 depuis sa dissolution), l'Agence de l'Eau Rhône Méditerranée Corse et, en collaboration avec d'autres laboratoires (laboratoire PROTEE - PROcessus de Transferts et d'Echanges dans l'Environnement - à Toulon et le Département Hydrogéologie du laboratoire EMMAH - Environnement Méditerranéen et Modélisation des Agro-Hydrosystèmes – en Avignon), la Région Provence Alpes Côte d'Azur et le ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche (financement PPF : Plan Pluri-Formations).

Chapitre 1. Les éléments traces dans l'environnement

I. Généralités sur les éléments traces

Conventionnellement, les éléments traces sont les éléments chimiques, constituants de la croûte terrestre, dont la concentration est, pour chacun d'entre eux, inférieure à 1g kg^{-1} dans les roches. Dans la croûte continentale supérieure, ils ne représentent à eux tous que 0,6 % de la masse totale, alors que les 11 éléments majeurs interviennent pour 99,4 %. Les éléments majeurs sont (par ordre d'abondance décroissante) : l'oxygène, le silicium, l'aluminium, le fer, le calcium, le potassium, le sodium, le magnésium, le titane, l'hydrogène, le carbone (ADEME, 2010). Cependant, les éléments en trace dans les roches ne sont pas nécessairement ceux en trace dans les eaux, selon l'altérabilité des minéraux et leur mobilité. En effet, l'aluminium, le fer ou encore le titane font partie des éléments majeurs de la croûte terrestre mais sont présents à l'état de traces dans les eaux. Dans les eaux de surface naturelles la concentration des éléments traces est inférieure à 1 $mg.L^{-1}$ (Figure 1. 1, Gaillardet et al., 2003)

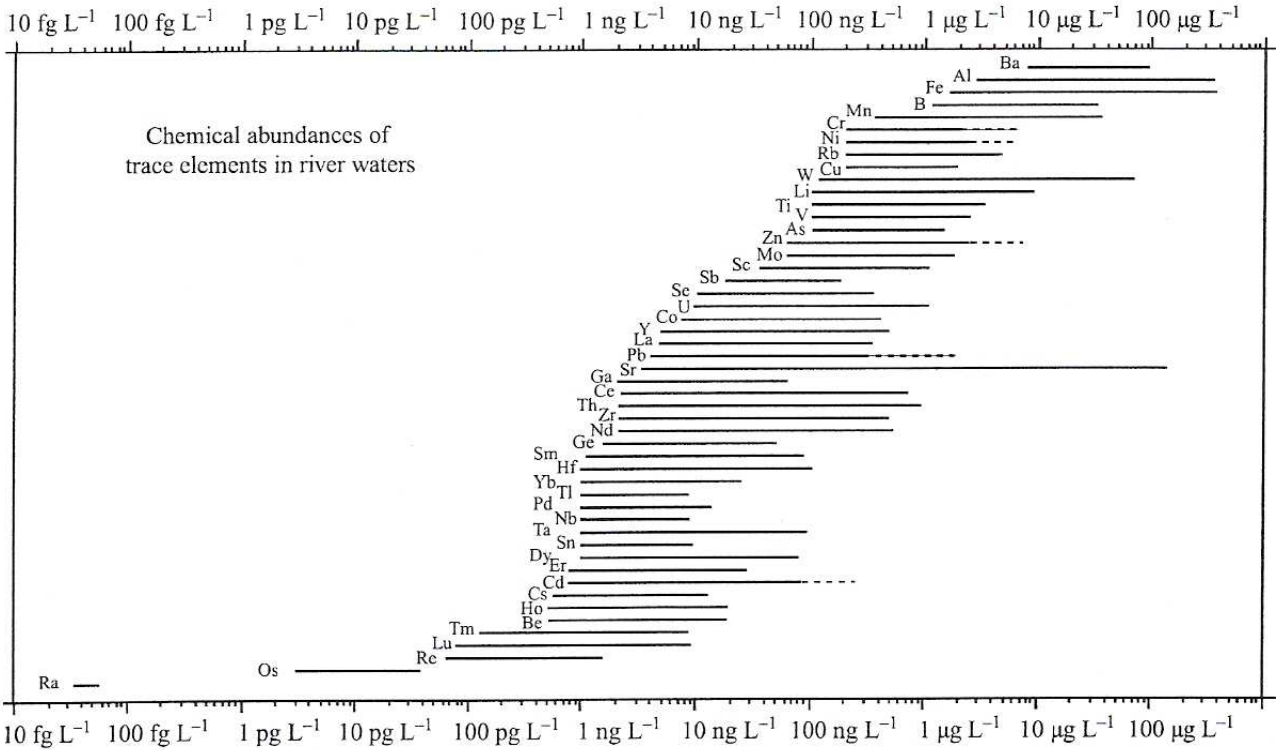

Figure 1. 1 : Ordre de grandeur des concentrations naturelles des éléments traces dans la charge dissoute des rivières. (Gaillardet et al., 2003)

La notion d'éléments traces métalliques (ETM) est parfois utilisée, elle tend à remplacer celle de métaux lourds qui est un concept mal défini. Dans le droit européen, dans le cadre des directives sur les déchets, on trouve la définition suivante : « *par «métal lourd», on entend tout composé d'antimoine, d'arsenic, de cadmium, de chrome (VI), de cuivre, de plomb, de mercure, de nickel, de*

sélénium, de tellure, de thallium et d'étain ainsi que ces matériaux sous forme métallique, pour autant qu'ils soient classés comme substances dangereuses » (Décision 2000/532/EC, 2000).

La notion d'éléments traces utilisée dans le cadre de notre étude correspond à la 1ère définition donnée, car, si on s'intéressera à distinguer les contributions naturelles et anthropiques des éléments étudiés, ce n'est pas leur caractère toxique sur lequel se focalise ce travail mais plus leur aptitude à être utilisés en tant que traceurs des différents réservoirs étudiés.

II. Propriétés des éléments étudiés

Les propriétés principales des éléments traces étudiés sont présentées dans ce paragraphe afin d'introduire leurs caractéristiques, les paramètres physiques et les processus qui vont principalement contrôler leur comportement dans les eaux souterraines étudiées. Les éléments sont classés selon leur famille chimique.

II.1. Famille des métaux alcalins

La famille des métaux alcalins correspond aux éléments de la 1ère colonne du tableau périodique : lithium, sodium, potassium, rubidium, césium et francium. Ils sont très réactifs, réagissent facilement avec les halogènes pour former des sels ioniques, et avec l'eau pour former des hydroxydes fortement basiques. Ils sont très facilement dissous et forment très facilement des cations mono-. Parmi la famille des alcalins, les éléments Li, Rb et Cs ont été étudiés.

Le **lithium** (Li) est un composé mineur de toutes les roches ignées et de nombreuses roches évaporitiques. Il est abondant dans les eaux naturelles. Il est très mobile dans la phase dissoute (Millot et al., 2010). Son comportement dans certains aquifères semble lié à celui du Na ou du Mg (Fruchart et Pinta, 1975).

Le **rubidium** (Rb) est présent dans les minéraux potassiques (par exemple feldspaths, biotites), car il peut se substituer au potassium. Comme la plupart des alcalins, il se dissout facilement dans l'eau.

La plupart des composés du **césium** (Cs) sont aussi facilement dissous dans l'eau. En solution aqueuse, le césium ne participe pas aux réactions d'oxydoréduction et n'est pas hydrolysé même à pH élevé. Il ne forme généralement pas de complexes sauf avec certains ligands organiques macrocycliques. Le césium est fortement retenu sur les argiles et se trouve sous forme non échangeable. Les matières organiques présentes jouent un rôle important dans cette rétention, car elles entrent en compétition avec le césium pour se fixer sur les argiles. Dans un sol non perturbé, le césium présente une distribution inversement exponentielle avec la profondeur, qui dépend de la composition du sol en argile, sable et matière organique (Dumat et al., 1997).

II.2. Famille des métaux alcalino-terreux

Cette famille correspond aux éléments de la 2ème colonne du tableau périodique : béryllium, magnésium, calcium, strontium, baryum, radium. Ils sont également très réactifs et forment des cations doublement chargés. Les éléments traces analysés appartenant à la famille des alcalino-terreux sont le strontium et le baryum ; le radium a été étudié pour l'estimation du temps de parcours des eaux souterraines.

Le **strontium** (Sr) dérive principalement des minéraux riches en calcium, tels que la calcite, les feldspaths calciques et le gypse/anhydrite. Bien que le Sr se comporte de façon similaire au Ca dans les eaux souterraines, il n'est pas limité par des phénomènes de saturation aux concentrations habituelles, comme peut l'être le Ca avec la saturation de la calcite. Le strontium, comme le Mg est relâché par des réactions incongruentes, et peut augmenter avec le temps de résidence. Le strontium est un élément typiquement dérivé des processus d'interaction eau/roche, il est donc un bon indicateur des processus qui ont lieu dans l'aquifère (Shand et Edmunds, 2008).

Le strontium possède 4 isotopes stables (Weast, 1974) : ^{84}Sr (0,56%), ^{86}Sr (9,86%), ^{87}Sr (7,02%) et le ^{88}Sr (82,56%). Seul le ^{87}Sr est radiogénique, provenant de la désintégration du ^{87}Rb (avec une période de 4,7 milliards d'années) : le rapport ^{87}Sr/^{86}Sr varie donc en fonction du contenu initial en ^{87}Rb et de l'âge du matériel étudié. Ce rapport peut donc être utilisé pour distinguer différentes roches. En ce qui concerne l'eau souterraine, les rapports isotopiques seront identiques à ceux des minéraux altérés au sein de l'aquifère.

Les sources de **baryum** (Ba) sont les minéraux riches en K, tels que les feldspaths potassiques et les biotites, ainsi que la barite ($BaSO_4$). La solubilité est largement contrôlée par la saturation de la baryte. En conséquence, lorsque les concentrations en sulfates sont élevées, les concentrations en Ba^{2+} sont maintenues à des niveaux relativement faibles (Shand et Edmunds, 2008).

Le **radium** (Ra) est très peu concentré dans les eaux naturelles (Figure 1. 1). Son comportement est proche du baryum, qui est souvent utilisé comme analogue et traceur (Vandenhove et al., 2005). Dans les eaux à faible salinité, la forme prédominante est le Ra^{2+}, alors que les formes complexées $RaSO_4$, $RaCO_3$ et $RaCl^+$ sont significatives dans les eaux salées (Porcelli, 2008). Le radium est fortement contrôlé par l'adsorption, mais celle-ci varie beaucoup selon le type de substrat, la composition de l'eau et des paramètres tels que la température, le pH.

Le radium possède 4 isotopes naturels. Le ^{226}Ra (temps de demi-vie $T_{1/2}$= 1600 ans) appartient à la famille de l'uranium ^{238}U, le ^{228}Ra ($T_{1/2}$= 5,75 ans) et le ^{224}Ra ($T_{1/2}$= 3,66 jours) appartiennent à la famille du ^{232}Th et le ^{223}Ra ($T_{1/2}$= 11,44 jours) appartient à la famille de l'^{235}U.

II.3. Famille des métaux de transition

Contrairement aux deux premiers groupes du tableau périodique (les métaux alcalins et les métaux alcalino-terreux), les métaux de transition peuvent parfois former des ions avec une grande variété d'états d'oxydation.

Le **cobalt** (Co) est un élément présent naturellement, avec le nickel et l'arsenic, dans tous les compartiments environnementaux. Le cobalt dérive principalement de l'altération des minéraux ferromagnésiens (par exemple olivine, pyroxène, biotite). Les concentrations sont largement contrôlées par des réactions de désorption/dissolution impliquant des phases oxydes/hydroxydes.

Le **cuivre** (Cu) est un métal habituellement associé aux sulfures, comme le plomb et le zinc. Le cuivre, comme le plomb est adsorbé de manière importante par les sols, plus que les autres métaux étudiés (INERIS, 2006).

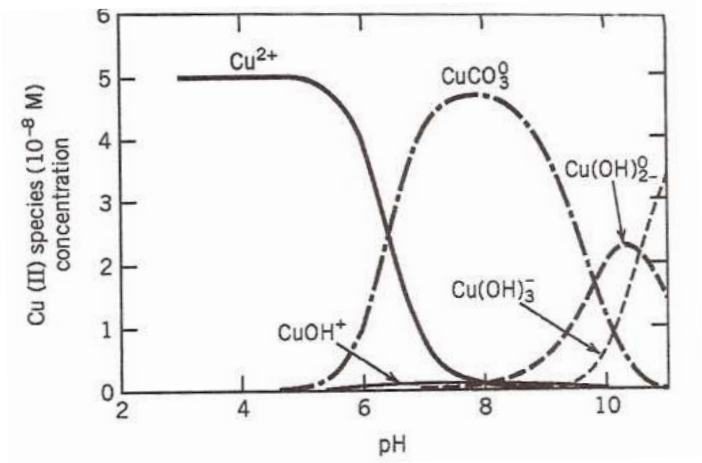

Figure 1. 2**: Spéciation du cuivre dans les eaux naturelles (Sigg et al., 2006)**

Les modèles chimiques pour les eaux naturelles montrent que le cuivre reste à l'état d'ion 2+ jusqu'à un pH de 6. Pour la plupart des eaux neutres, $Cu(CO_3)_2^{2-}$ et $CuCO_3$ sont également importants, le carbonate du cuivre $CuCO_3$ est plus important entre pH 7 et 8. Le complexe de dihydroxide de cuivre prédomine à pH au-dessus de 8 (Sigg et al., 2006).Cependant, le cuivre a également une affinité élevée pour les ligands organiques solubles et la formation de ces complexes peut augmenter très fortement la mobilité de cet élément (INERIS, 2006).

Le cuivre est très présent dans les tuyauteries et la robinetterie, il est donc susceptible de contaminer l'eau de certains sites de prélèvement. Il est également utilisé en agriculture et jardinage.

Habituellement le **zinc** (Zn) est rencontré en association avec le plomb, le cuivre, l'or et l'argent. Le principal minerai est la sphalérite (ZnS), présente fréquemment en association avec la galène PbS (Cotton et Wilkinson, 1980), mais peut aussi être relargué par les phases secondaires telles que les sulfates et les carbonates.

L'état d'oxydation unique du zinc est 2+ (appelé ion zincique), ainsi la géochimie du zinc est relativement peu complexe. Le cation libre Zn^{2+} prévaut dans les eaux de surface pour les conditions environnementales de pH au-dessous 8 (Figure 1. 3), tandis que l'espèce neutre $ZnCO_3$ (smithsonite) est abondante dans les eaux à pH supérieur à 8 (Stumm et Morgan, 1996).

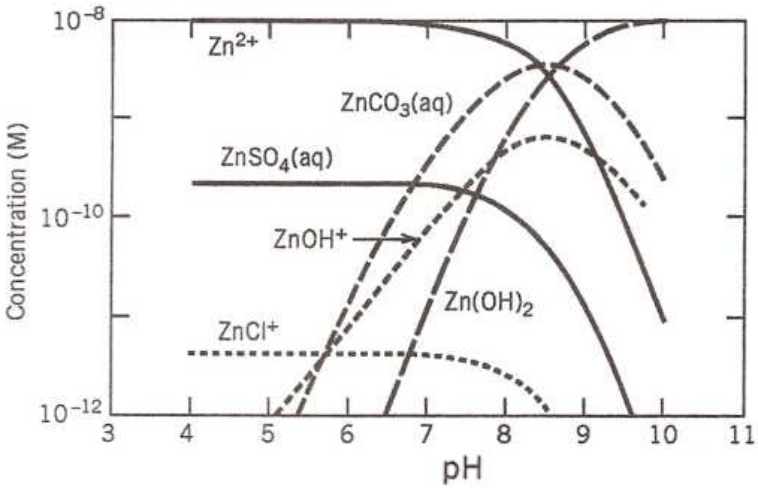

Figure 1. 3 : Spéciation du zinc dans les eaux naturelles (Stumm et Morgan, 1996)

La principale utilisation du zinc est la galvanisation des aciers, et notamment pour les composants des pompes ou des crépines utilisées dans les forages. De plus, le zinc est largement utilisé pour les toitures. Il est aussi utilisé en agriculture, comme apport d'oligo-élément, essentiellement en zone de sols fortement calcaires. Ces utilisations courantes sont autant de sources de pollutions.

Le **molybdène** (Mo) est présent dans la nature sous forme de sulfure de molybdène : molybdénite (MoS_2) et de molybdate de plomb : wulfénite ($PbMoO_4$) (Cotton et Wilkinson, 1980; Michel et Bernard, 1964). Au pH des eaux naturelles, la forme prédominante du molybdène est le MoO_4^- (Pourbaix, 1963). En conditions oxydantes dans les eaux souterraines, le molybdène semble être conservatif (Hodge et al., 1996). Le molybdène est utilisé dans la fabrication de certaines graisses pour robinetterie.

Le **cadmium** (Cd) est principalement présent dans les roches sédimentaires et plus particulièrement dans celles riches en carbone, sulfures et phosphates (Baize, 1997). Comme pour tous les métaux cationiques, le comportement du cadmium est fortement contrôlé par le pH. Au pH des eaux naturelles étudiées (entre 7 et 8,5), le Cd^{2+} libre est l'espèce prédominante (Figure 1. 4, INERIS, 2006). Cependant, les concentrations dans la plupart des eaux souterraines sont limitées par des phénomènes d'adsorption sur la surface des oxydes de Fe ou de Mn. Le cadmium peut également être adsorbé à la surface ou être incorporé dans la calcite par chimisorption (Shand et Edmunds, 2008).

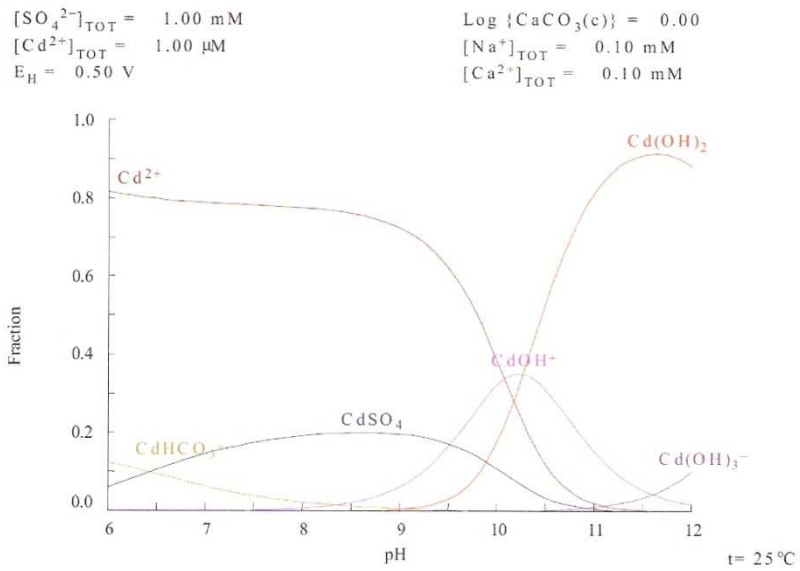

Figure 1. 4 : Diagramme fractionnaire des espèces aqueuses de cadmium en fonction du pH du système. Calculé en l'absence d'espèces sulfurées dans les eaux, [CO_3^{2-}] en équilibre avec la calcite, [Ca^{2+}]=0,10 mM, [Cd^{2+}]=1 µM, [SO_4^{2-}]=1 mM (INERIS, 2006)

II.4. Métaux du bloc p

L'**aluminium** (Al) fait partie des éléments majeurs qui composent la croûte terrestre. L'aluminium est soluble dans des conditions acides, sous la forme la plus toxique, Al^{3+}. Malgré l'abondance dans les roches, les concentrations sont faibles dans les eaux souterraines à cause de la faible solubilité des phases minérales qui contiennent de l'aluminium au pH quasi neutre de la plupart des eaux. Al peut cependant exister sous forme colloïdale.

Le **plomb** (Pb) est concentré dans les gisements de sulfures où il est communément rencontré sous forme de galène (PbS). Il peut être également rencontré sous la forme d'anglésite ($PbSO_4$) et de cérusite ($PbCO_3$). Le plomb soluble réagit avec des argiles, phosphates, sulfates, carbonates, hydroxydes et la matière organique, si bien que la concentration du plomb en phase aqueuse est généralement assez basse. Pour des pH supérieurs à 6, le plomb est soit adsorbé à la surface des argiles soit précipité sous forme de carbonate de plomb (INERIS, 2006).

Les apports naturels de plomb dans l'environnement ne représentent qu'environ 4% des émissions totales et se font essentiellement sous forme inorganique (Fergusson, 1990). Les émissions de cet élément sont donc notamment liées à des activités anthropiques comme l'industrie minière, la métallurgie et la sidérurgie. En Europe, la norme pour l'eau potable est de 10 microgrammes par litre (Conseil Européen, 1998).

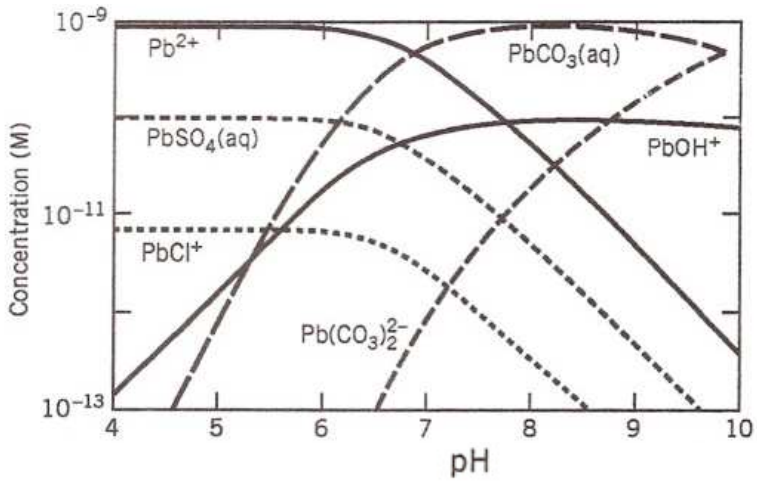

Figure 1. 5 : Spéciation du Pb dans les eaux naturelles (Stumm et Morgan, 1996)

Le plomb possède également 4 isotopes stables : ^{204}Pb (1,48%), ^{206}Pb (23,6%), ^{207}Pb (22,6%) et ^{208}Pb (52,3%). Seul le ^{204}Pb n'est pas radiogénique, tandis que les isotopes ^{206}Pb, ^{207}Pb et ^{208}Pb proviennent respectivement de la chaîne de désintégration de ^{238}U, ^{235}U et ^{232}Th.

II.5. Famille des métalloïdes

L'**arsenic** (As) fait partie des métalloïdes. Plus de 200 minéraux contenant de l'arsenic ont été identifiés. Le minéral le plus commun contenant de l'arsenic est l'arsénopyrite (FeAsS). Les principaux minéraux exploités pour extraire l'arsenic ont été, outre l'arsénopyrite, l'orpiment (As_2S_3), le réalgar (AsS) et l'énargite (Cu_3AsS_4).

Dans les eaux souterraines, l'arsenic tend à former des oxyanions ($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$) dans des conditions alcalines à neutres et est très sensible aux variations de potentiels redox. Pour des potentiels oxydants, à pH alcalins, il est habituel de rencontrer l'As(V) alors que l'As(III) est le degré d'oxydation prédominant pour des potentiels plus réducteurs.

L'arsénite (As(III), AsO_2^-) est la forme la plus toxique. L'exposition chronique à l'arsenic est un facteur de risque de cancer du poumon. L'exposition prolongée à l'arsenic est aussi l'origine de cancer de la peau, de la vessie et du rein. En 1998, l'Union Européenne a fixé la concentration limite dans les eaux potables à 10 $\mu g.L^{-1}$ (Conseil Européen, 1998), alors qu'elle était auparavant à 50 $\mu g.L^{-1}$.

II.6. Famille des actinides

L'**uranium** (U) est présent dans l'uraninite (UO_2) ou la forme oxydée : pechblende (U_3O_8), mais aussi dans de nombreux minéraux secondaires. L'uranium a quatre degré d'oxydation possibles (+III à +VI), il est sensible aux variations de potentiels redox. Dans les eaux souterraines, la forme dominante est U(VI). La forme U(VI) est insoluble dans les eaux réductrices et les concentrations sont généralement inférieures à 0,06 $\mu g.L^{-1}$. Dans les conditions oxydantes, les concentrations sont plus élevées, car l'uranium est stabilisé sous la forme d'oxyanion (Shand et Edmunds, 2008).

III. Utilisation des éléments traces, des isotopes du strontium, du plomb et du radium en hydrogéologie

III.1. Les éléments traces

De nombreuses précédentes études portent sur les éléments traces dans les eaux naturelles. Cependant, une grande partie d'entre elles concerne les eaux de surface, traitant notamment du transport des éléments traces et du partitionnement entre particules solides et/ou colloïdales et phase dissoute comme par exemple pour les bassins de l'Amazone (Elbaz-Poulichet et al., 1999), du Congo (Dupré et al., 1999), de l'Hérault (Luck et Ben Othman, 1998) ou encore de la Garonne (Audry et al., 2004; Baqué, 2006). Ces études concernent surtout les phénomènes d'érosion ou bien des phénomènes de contaminations.

Parmi les études qui se focalisent sur les eaux souterraines, la majorité d'entre elles s'attache à définir le fond géochimique dans les eaux potables au niveau national afin de le comparer aux normes de qualité mises en place soit dans le pays soit au niveau mondial (norme de l'OMS). Parmi de nombreux exemples, on peut citer les études réalisées en Norvège (Banks et al., 1998; Frengstad et al., 2000), aux Etats-Unis (Lee et Helsel, 2005), au Nigéria (Asubiojo et al., 1997) ou encore dans les principaux aquifères de l'Europe (Edmunds et Shand, 2008, Kilchmann et al., 2004). Une autre part importante des études traite des problèmes de contamination plus locaux (par exemple Rabiet et al., 2005, Leung et Jiao, 2006; Looser et al., 1999) ou bien comme le cas de l'arsenic au Bangladesh (par exemple Karim, 2000). De la même façon que les études portant sur les eaux de surface, certaines études sont également centrées sur la distribution des éléments entre les phases dissoute, colloïdale et solide (par exemple Pourret et al., 2007). Seules quelques études utilisent les éléments traces comme traceurs naturels des eaux : on peut citer notamment les études réalisées sur le bassin versant de l'Hérault par Pane-Escribe (1997) qui utilise les éléments traces afin de mieux caractériser les circulations dans les aquifères karstiques et par Petelet (1998) qui caractérise différents aquifères à partir de quelques éléments traces (Rb, Sr, Ba, Pb and U) et des isotopes du Sr.

III.2. Les isotopes du strontium

Comme il a été précisé précédemment, le ^{87}Sr est un isotope radiogénique, issu de la désintégration du ^{87}Rb. Les isotopes du strontium sont très fréquemment utilisés en hydrologie et en hydrogéologie, on peut citer, parmi de nombreux exemples, les études de Négrel et al. (1993), Semhi et al. (2000), Wood et Macpherson (2005), Nisi (2008). Tous utilisent le fait que la composition isotopique (rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$) des eaux reflète celle des roches traversées ou plutôt des minéraux qui sont altérés (Voerkelius et al., 2010). Aucun fractionnement n'a été observé, ce qui fait du Sr un candidat idéal pour étudier les origines et les mélanges d'eaux souterraines (Mook, 2000).

Il existe de très grandes différences de rapports isotopiques selon les roches. Par exemple, les roches silicatées présentent des rapports $^{87}Sr/^{86}Sr$ élevés, car ce sont souvent des roches âgées et/ou riches en Rb et même parmi les roches sédimentaires carbonatées, il existe de grandes variations selon l'âge de la formation (Burke et al., 1982; Koepnick et al., 1990; Veizer et Compston, 1974). On peut ainsi retracer l'évolution du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans les carbonates marins au cours du temps (Figure 1. 6).

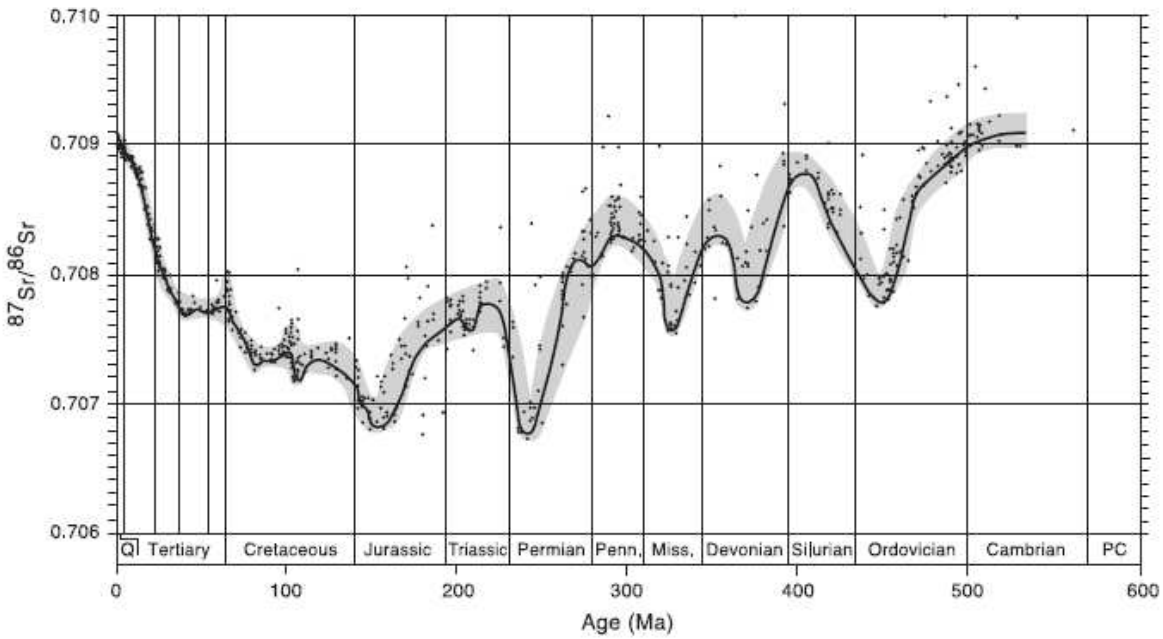

Figure 1. 6 : Courbe de variation du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ dans l'eau de mer pendant le Phanérozoïque, basée sur l'analyses des carbonates marins, des roches évaporitiques et des fossiles (Burke et al., 1982).

III.3. Les isotopes du plomb

Les isotopes du plomb ont souvent été utilisés dans les études environnementales pour tracer les sources de pollution (Komárek et al., 2008). Les rapports isotopiques utilisés sont parfois les rapports des isotopes radiogéniques 206, 207 et 208 sur l'isotope 204 présentés sur des graphiques $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ ou $^{208}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$. Les valeurs actuelles de ces rapports dépendent des rapports initiaux de la roche étudiée, de sa composition et notamment du rapport U/Th et de son âge de l'isotope. Les compositions dans les eaux reflètent la composition de la phase altérée. On trouve également les rapports isotopiques reportés sous forme de graphique $^{208}Pb/^{206}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{207}Pb$. Cependant, Ellam (2010) recommande l'utilisation des rapports avec l'isotope 204, car les diagrammes avec le rapport $^{206}Pb/^{207}Pb$ montrent une colinéarité pour la plupart des échantillons qui ne reflète pas forcément un mélange binaire (étant donnée l'évolution plus lente du ^{207}Pb que celle du ^{206}Pb) , mais peut masquer des mélanges plus complexes.

Dans les eaux de pluie, les aérosols, les eaux de surface ou encore les sédiments, plusieurs études ont utilisé les isotopes du plomb afin d'identifier des pollutions (par exemple Monna et al., 1995;

Monna et al., 1997; Roy et Négrel, 2001; Teutsch et al., 2001; Vilomet et al., 2003). Les signatures isotopiques du plomb naturel ont également été utilisées dans les eaux souterraines comme traceurs des circulations d'eau (Petelet-Giraud et al., 2003) ou encore de l'interaction eau-roche (Négrel et al., 2010).

III.4. Les isotopes du radium

La connaissance du temps de résidence ou de la vitesse des eaux souterraines est indispensable pour une gestion efficace des ressources, autant pour l'aspect de quantité qu'en terme de qualité. De nombreuses techniques, plus ou moins précises et fiables, permettent d'estimer ce temps de résidence. L'une d'entre elles se base sur les paramètres hydrauliques. La vitesse de Darcy q (en $m.s^{-1}$) est calculée selon l'équation suivante :

$$q = K . i$$

avec K = conductivité hydraulique ($m.s^{-1}$)

i = gradient hydraulique (pente piézométrique)

La vitesse effective v_{eff} de l'eau est liée à la porosité n_e du milieu traversé selon la relation suivante :

$$v_{eff} = q / n_e.$$

Cependant, cette technique est inadéquate pour refléter les hétérogénéités, qui sont un problème fondamental en hydrologie. D'autres techniques utilisent soit des traceurs environnementaux soit des chronomètres avec des propriétés radioactives. Les isotopes radioactifs (^{36}Cl, ^{39}Ar, ^{81}Kr) sont des chronomètres d'origine cosmique qui sont utilisés pour dater les eaux souterraines anciennes. L'utilisation des CFC, SF_6, du ^{85}Kr, ou encore du couple $^{3}H/^{3}He$ permet des datations de l'ordre de la dizaine d'années : ce sont des traceurs liés à la production des gaz anthropiques (CFC et SF_6) ou liés aux bombes et aux essais nucléaires. Le ^{22}Rn, issu de la chaîne de désintégration du ^{238}U (parmi lesquels se trouve également le ^{226}Ra) permet d'estimer des temps de parcours très courts (de l'ordre de quelques jours).

Dans ce travail, les isotopes du radium ont été utilisés pour tenter d'estimer le temps de résidence des eaux souterraines, en utilisant la décroissance radioactive entre 2 points.

Dans les études précédentes, les isotopes du radium sont fréquemment utilisés pour étudier les arrivées sous-marines d'eau souterraine (par exemple Burnett et al., 2008; Lamontagne et al., 2008; Loveless et al., 2008; Moore, 2006; Swarzenski et al., 2007). L'activité des isotopes du Ra est corrélée avec la salinité : ceci peut être interprété comme une compétition entre le radium et les autres cations pour les sites d'adsorption (Almeida et al., 2004), ce qui induit une augmentation de la solubilité du Ra en milieu à forte salinité.

Cependant, les isotopes du Ra sont encore peu utilisés dans les eaux souterraines pour l'estimation du temps de résidence ou des vitesses d'écoulement des nappes, à cause d'une part des basses teneurs rencontrées et d'autre part des échanges probables entre l'eau et le milieu traversé. On trouve néanmoins quelques exemples, notamment dans l'étude d'Added et al. (2005) sur un aquifère d'une région semi-aride de Tunisie, dans laquelle le temps de résidence est calculé à partir des rapports d'activité $^{228}Ra/^{226}Ra$, et dans l'étude de Rapaglia et al. (2010), où le temps de résidence des eaux du lagon de Venise est calculé à partir des rapports $^{224}Ra/^{228}Ra$. Dans les eaux souterraines continentales, si les isotopes du radium ont parfois fait l'objet d'études dans le but d'étudier les niveaux de radioactivité (Hakam et al., 2001; Rihs et Condomines, 2002; Vengosh et al., 2009) ou d'étudier le transport de ces isotopes (Krishnaswami et al., 1982; Luo et al., 2000, Tricca et al., 2000), on ne trouve pas d'exemple de l'utilisation du radium pour mesurer les temps de résidence dans les eaux souterraines jeunes à faible salinité, et donc à faible activité en radium.

Chapitre 2. Caractéristiques géographiques, géologiques et hydrogéologiques de la basse vallée du Var

I. Géographie

Le Var est un fleuve de 110 km prenant sa source à 2600 m d'altitude, au-dessous du col de la Cayolle (Figure 2. 1). Le bassin versant, principalement situé dans le département des Alpes-Maritimes, a une surface de 2800 km². C'est un espace intermédiaire influencé à la fois par les territoires très montagneux des Alpes du Sud dont les sommets s'élèvent à plus de 3000m d'altitude dans le massif de l'Argentera-Mercantour et le climat méditerranéen. La zone étudiée est la basse vallée du Var qui s'étend sur 25km depuis le village de Plan-du-Var, au niveau de la confluence avec la Vésubie, jusqu'à l'embouchure du Var entre Nice et Saint-Laurent du Var, au niveau de l'aéroport international de la Côte d'Azur. En sortie de gorges profondes appelées le défilé du Chaudan, la largeur de la vallée passe de 300 m à 1.2 km en moyenne. Cette plaine alluviale étroite est entourée par des coteaux hauts de 300m, eux-mêmes dominés par des reliefs marqués jusqu'à 800 et 900 m d'altitude.

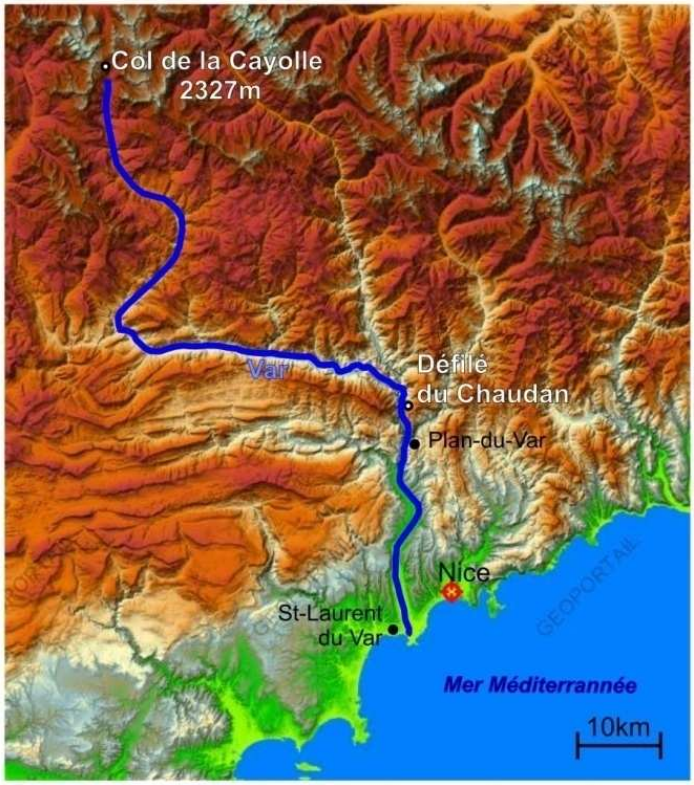

Figure 2. 1 : Carte d'altitude sur le bassin versant du Var (modifiée d'après carte Géoportail).

Cette situation géographique particulière de la plaine du Var lui donne un caractère favorable à l'installation des activités industrielles, agricoles, d'une importante urbanisation, en lien avec le développement de l'agglomération niçoise et de la Côte d'Azur.

II. Hydrologie du fleuve Var

Le Var est l'un des principaux cours d'eau méditerranéens. Il circule à travers des gorges et des vallées encaissées, et sa forte pente lui confère un caractère de rivière torrentielle. Le lit est en tresse avec un ou plusieurs bras actifs. Les alluvions sont principalement constituées de galets et de graviers dans le lit majeur. De l'amont vers l'aval, les principaux affluents sont le Coulomp, le Cians, la Tinée, la Vésubie et l'Estéron.

Le régime du Var est de type pluvio-nival, avec des crues à l'automne dues aux fortes pluies et des crues de printemps surtout pendant la fonte des neiges. Etant donnée la forte mobilité du lit et la multiplicité des bras, la mesure des débits est délicate. Néanmoins 4 stations limnimétriques sont actuellement suivies le long du Var, dont deux dans la basse vallée : au Pont de la Manda (Figure 2. 2) et au pont Napoléon III vers l'aéroport de Nice (données accessibles sur le site internet de la banque HYDRO : http://www.hydro.eaufrance.fr). Pour la station de Nice, le module interannuel calculé est de 50.9 m^3/s, les débits moyens mensuels (Q_{moy}) sont les plus forts en mai (Q_{moy} = 77.8 m^3/s) et en octobre (Q_{moy} = 63.6 m^3/s). Les débits les plus faibles sont enregistrés à la fin de l'hiver (Q_{moy} autour de 44 m^3/s) et de juillet à septembre (Q_{moy} entre 25 et 35 m^3/s). Malgré la pluviométrie déficitaire pendant l'étiage estival, les débits du Var restent élevés grâce à l'influence du bassin versant montagneux. Lors de la crue de novembre 1994 qui fut très dévastatrice, cette station a enregistré un débit journalier de 1430 m^3/s (données banque HYDRO/MEDD/DE,).

Figure 2. 2: Carte de la basse vallée du Var (relief, réseau routiers, principaux cours d'eau). Les champs de captage sont localisés par un losange blanc (modifié d'après carte Géoportail).

III. Géologie

III.1. Le bassin versant du Var :

L'ensemble du bassin versant du Var possède une géologie très variée (Figure 2. 3), qui donne à chaque cours d'eau des caractères spécifiques différents :

Au nord-est du bassin versant, le massif de l'Argentera-Mercantour correspond au socle cristallin de la chaîne hercynienne, avec des roches granitiques et métamorphiques. La Tinée et la Vésubie traversent ces terrains.

Au Permien, le démantèlement de la chaîne hercynienne entraine une érosion importante. Un phénomène de rifting continental entraine une activité volcanique dont un des indices majeurs est le massif de l'Estérel. Des dépôts très épais jusqu'à 1000 m d'épaisseur sont constitués d'un mélange de cendres volcaniques et de sédiments détritiques. Ces terrains forment notamment le dôme du Barrot, traversé par le Var au niveau des Gorges du Daluis et par le Cians. On retrouve également les pélites permiennes autour du massif cristallin, où elles sont recoupées par la Tinée et la Vésubie.

Les terrains sédimentaires du Trias au Crétacé représentent la majorité des roches du haut bassin versant du Var. Ils sont constitués de calcaires parfois dolomitisés, de séries marno-calcaires, d'argilites et, parmi les terrains triasiques, on peut noter la présence de nombreux affleurements de gypse. Une formation détritique particulière appelée les grès d'Annot occupe également un espace important dans le bassin versant du Var. Ce sont des flyschs formés d'une succession de bancs gréseux et silteux dont l'ensemble fracturé forme un réservoir d'eau important. Ils sont très présents dans le Haut-Var, notamment au-dessus des terrains crétacés desquels sortent les sources du Var, le Coulomp traverse également cette formation que l'on retrouve aussi vers la confluence Tinée-Var. L'Estéron traverse uniquement les terrains calcaires et marneux.

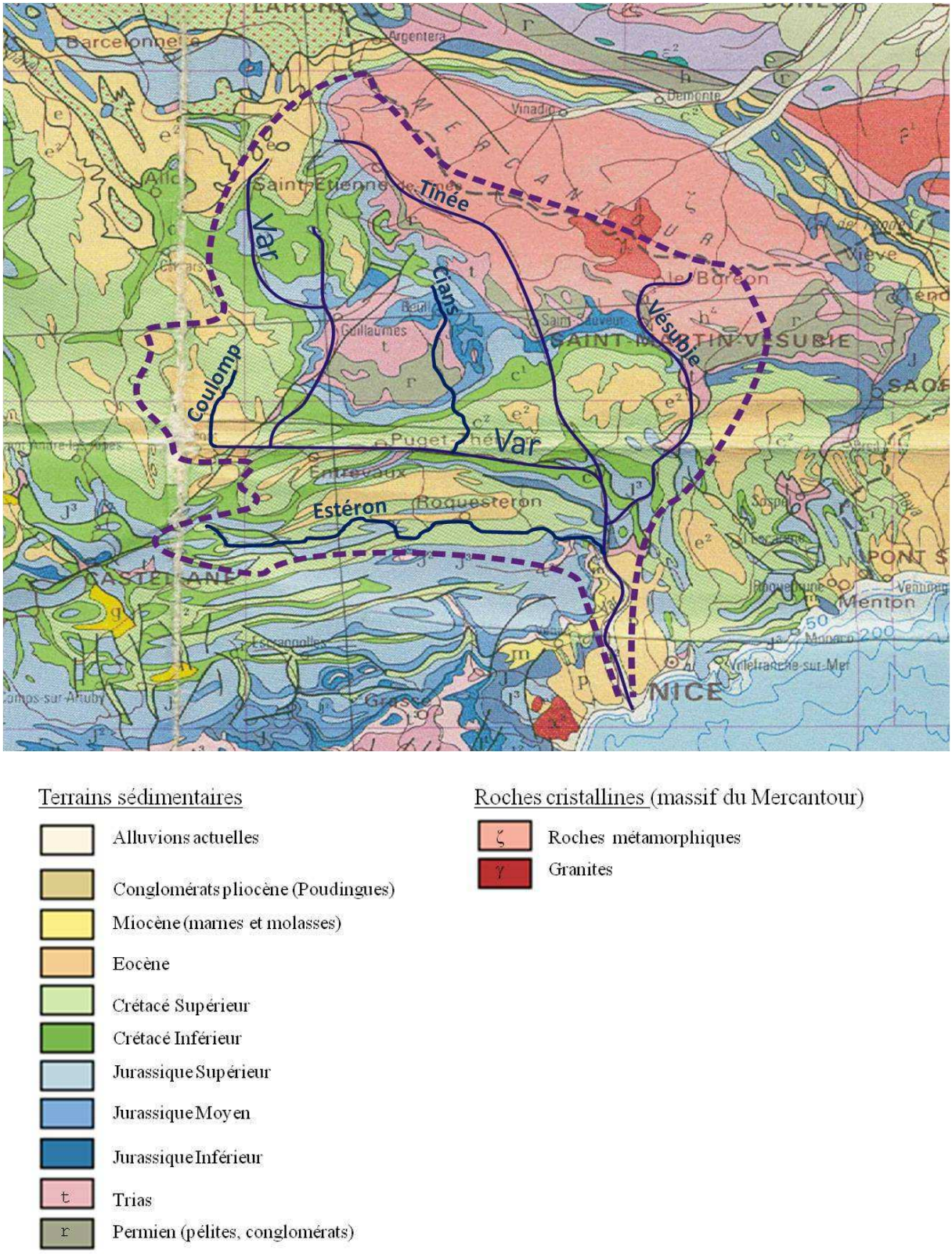

Figure 2. 3: Carte géologique simplifiée du bassin versant du Var (modifiée d'après de la carte géologique de la France à l'échelle 1/1000000000^{e} , BRGM, 1968).

III.2. La basse vallée du Var :

La thèse d'Yves Guglielmi (1993) donne une synthèse détaillée de la structure géologique complexe de la basse vallée du Var. Une étude récente (H2EA et Mangan, 2010), réalisée à la demande du Conseil Général des Alpes-Maritimes par le bureau d'études H2EA (A. Emily et G. Tennevin) et le cabinet Mangan, a permis de compléter et de modifier en partie les connaissances existantes, notamment sur la géométrie du toit du substratum des alluvions. La carte géologique issue de cette étude est présentée dans la Figure 2. 4. Certaines des coupes géologiques localisées sur la carte sont présentées dans le chapitre 5 (Figure 5. 2).

La zone étudiée est située à la charnière de 2 zones structurales :

- A l'ouest de la vallée, l'avant-pays provençal est constitué de séries tabulaires de calcaires jurassiques qui reposent sur les marnes triasiques. Des molasses et des marnes miocènes les recouvrent dans la région de Vence et de Gattières. Cet ensemble est chevauché au nord par l'arc subalpin de Castellane. A la base du chevauchement, on trouve une semelle triasique avec des affleurements de gypse. Les séries supérieures de calcaires et dolomies jurassiques sont affectées par des plis et écailles d'axe E-W.

- A l'est de la vallée, l'arc subalpin de Nice, contemporain du précédent, est constitué d'écailles chevauchantes intensément plissées en bordure, d'axe NW-SE. Les calcaires jurassiques et crétacés affleurent majoritairement, affectés par de nombreuses failles. Des lentilles triasiques affleurent dans les secteurs de la Roquette sur Var, Levens, St-Blaise et à Nice.

La basse vallée du Var se situe au niveau d'une zone de failles normales d'axe NE-SW qui correspond au passage tectonique entre deux entités structurales. La structure en horsts et grabens qui façonne l'avant-pays provençal est bien visible sur les coupes géologiques.

Lors de la régression du Messinien liée à la fermeture de la mer Méditerranée, une vallée profonde se creuse (Clauzon, 1978). La transgression pliocène entraîne le dépôt de marnes que l'on retrouve jusqu'à La Roquette-sur-Var. Des sondages électriques ont montré les variations importantes d'épaisseur de ces marnes (Irr, 1984) : elles peuvent atteindre 150m d'épaisseur sous la plaine du Var à La Manda ou dans la vallée de la Cagne, et dans certaines zones, être totalement absentes. Leur faciès peut varier fortement avec des intercalations de matériel détritique voire bréchique comme la Brèche de Carros, qui correspond à un paléo-éboulis en bordure de bassin. Au Pliocène, dans un contexte deltaïque, des conglomérats se déposent. Le remplissage peut atteindre une épaisseur de 500m au niveau des zones basses, dans les grabens. Ces conglomérats, appelés poudingues du Var, montrent de fortes variations de faciès, avec des passages plus marneux.

Au cours du Quaternaire, les alternances des phases glaciaires et interglaciaires ont entraîné la mise en place de terrasses étagées (Dubar et al., 1992). La stratigraphie du remplissage alluvial de la basse vallée du Var a été étudiée par M. Dubar : la phase de dépôt correspond à une remontée eustatique post-glaciaire et Holocène. Les sédiments constitutifs, correspondant aux décharges des rivières, montrent un granoclassement rigoureux d'amont en aval : galets à l'amont seulement, sables, limons et vases étalés vers l'aval. Les biseaux régressent jusqu'au point d'ennoiement maximum (vers 12 000 ans pour le Var). A partir de ce moment, il y a inversion de l'équilibre par fléchissement de la vitesse de remontée marine. C'est le début de la progradation des biseaux vers l'aval qui constituent les plaines alluviales actuelles dans lesquelles les matériaux grossiers progressent vers l'embouchure des rivières (Dubar, 2003). Les dépôts alluvionnaires sont donc constitués de galets de taille centimétrique à décimétrique issus des roches du bassin versant (gneiss, granites, pélites, calcaires, grès). La matrice varie latéralement et avec la profondeur : elle est de nature argilo-sableuse à sableuse, avec un ciment calcaire.

La nature du substratum des alluvions varie d'amont vers l'aval et diffère également d'une rive à l'autre. La zone étudiée commence à la confluence du Var avec la Vésubie, à Plan-du-Var. Les grandes falaises y sont constituées de calcaires jurassiques sur lesquels reposent directement les alluvions. En descendant vers l'aval, en rive gauche, seul le Jurassique affleure, tandis qu'en rive droite, on recoupe plusieurs écailles du front de chevauchement. Le Trias affleure entre la confluence de la Vésubie et le pont Charles-Albert. A l'amont immédiat du Bec de l'Estéron, les alluvions sont en contact avec les calcaires jurassiques, puis la semelle de brèche tectonique, et à nouveau du Trias.

A la confluence de l'Estéron, en rive gauche, les marnes pliocènes affleurent : elles constituent la base des poudingues qui sont présents de façon continue sur cette rive jusqu'au littoral, surmontés localement par des terrasses alluviales. Du fait du jeu des failles qui ont surélevé les compartiments W et de la paléo-topographie du delta pliocène dont l'axe était situé plus à l'est, la formation des poudingues est beaucoup moins développée en rive droite qu'en rive gauche. On retrouve les séries de l'avant-pays provençal (Miocène, Crétacé et Jurassique) surmontées par les compartiments chevauchants de l'arc de Castellane. Les poudingues sont présents uniquement vers Carros et dans la partie aval sur un vaste espace qui s'étend au-delà de la vallée de la Cagne et même jusqu'à la vallée du Loup dans sa partie sud.

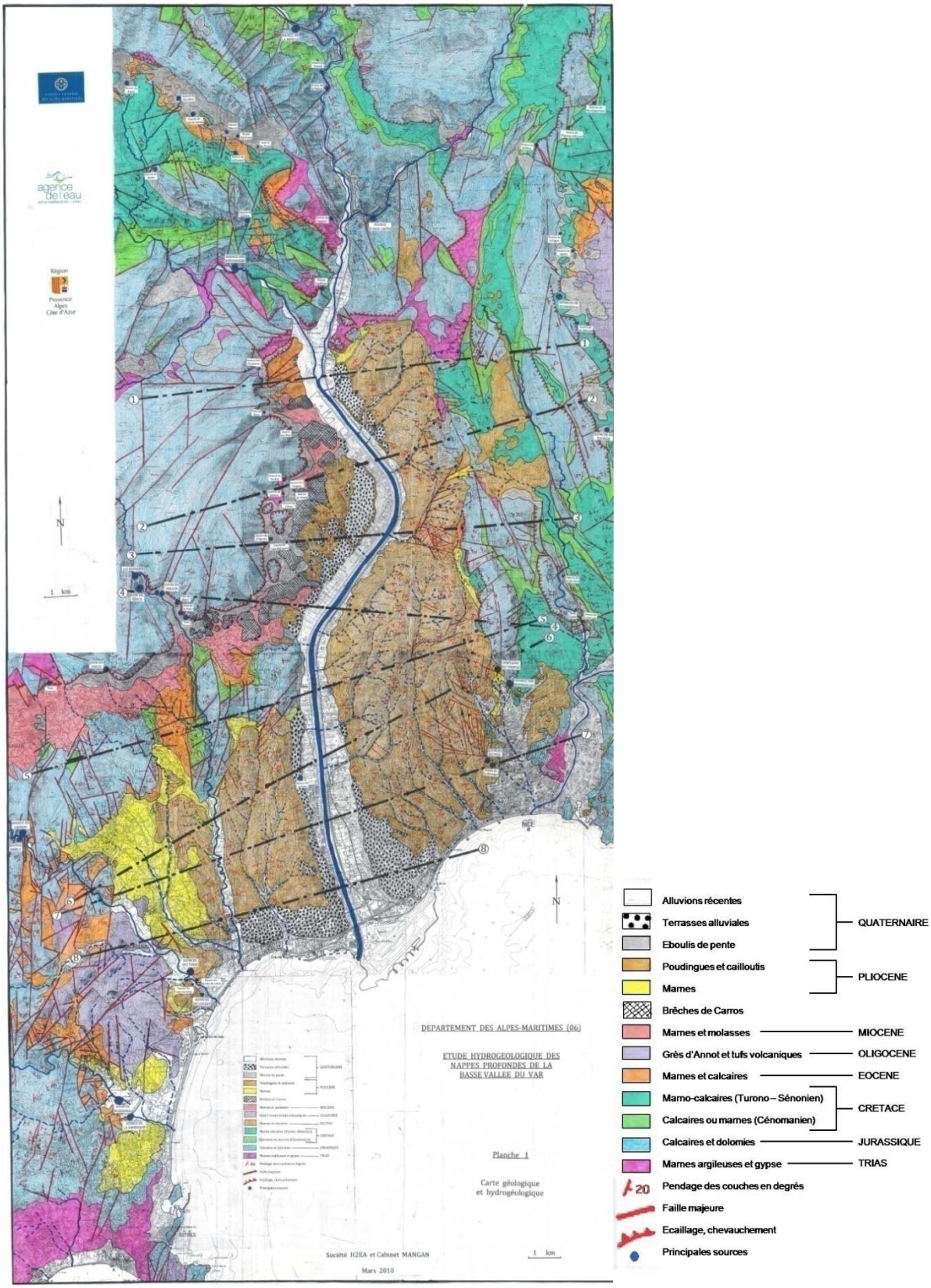

Figure 2. 4 : Carte géologique de la basse vallée du Var (tirée de l'étude hydrogéologique des nappes profondes de la basse vallée du Var, H2EA et Cabinet Mangan, Conseil général Alpes Maritimes).

IV. Hydrogéologie

IV.1. Description des différents réservoirs

IV.1.1. La nappe alluviale du Var

La nappe alluviale du Var occupe la quasi-totalité du remplissage de la basse vallée, sur une largeur moyenne de 1.2 km. Une étude géophysique réalisée par le BRGM en 1965 en donne des profondeurs de l'ordre de 20 m en amont et 60 m en aval. Certains forages ont montré des profondeurs plus importantes. Les sondages électriques réalisés dans le cadre de la thèse d'Y. Guglielmi ont permis de mettre en évidence un surcreusement d'une profondeur moyenne de 100m. Ceci correspond à un paléo-lit du Var et peut constituer un axe drainant (Guglielmi, 1993).

Malgré les variations locales de faciès, la perméabilité des alluvions est généralement forte, avec des valeurs de l'ordre de 10^{-2} à 10^{-3} m.s^{-1} (Guglielmi, 1993). Dans la partie amont, l'aquifère alluvial est constitué d'une nappe unique libre. A partir du secteur de Saint-Isidore, des couches argileuses divisent la nappe : tout d'abord on trouve des niveaux semi-captifs, puis à partir environ du champ de captage des Sagnes (Figure 2. 2), le niveau argileux devient continu et isole une nappe profonde captive jusqu'à l'embouchure (Figure 2. 5).

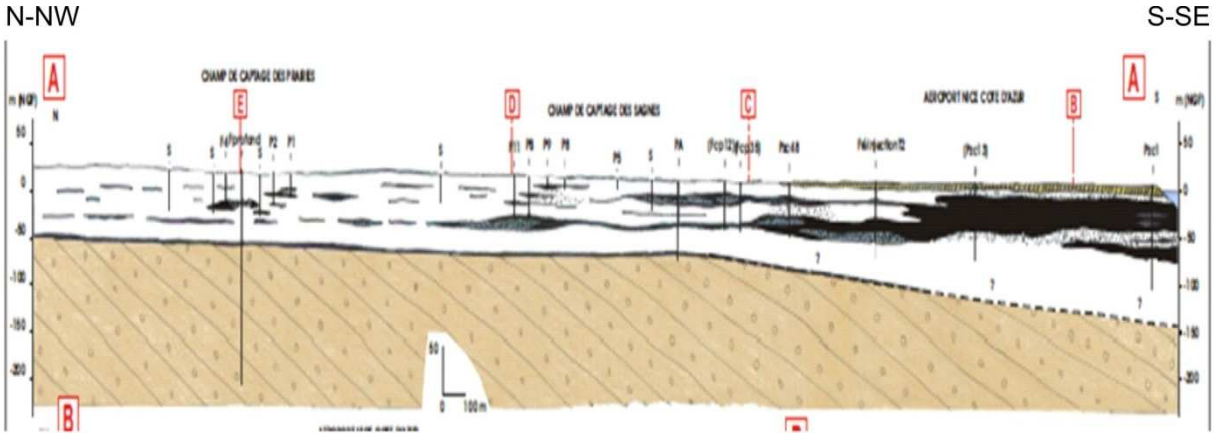

Figure 2. 5: Profil interprétatif de la nappe alluviale à l'aval de la basse vallée du Var (tiré de H2EA et Mangan, 2010).

IV.1.2. L'aquifère des calcaires

Les calcaires jurassiques sont karstifiés. De nombreuses sources sont connues avec pour certaines des débits importants, les principales étant notées sur la carte géologique (Figure 2. 4). Les calcaires sont directement en contact avec les alluvions au Nord du Bec de l'Estéron et au milieu de la vallée alluviale, au-dessous du village de la Gaude.

IV.1.3. L'aquifère des poudingues

Les poudingues pliocènes représentent un réservoir très important dont les limites inférieures ne sont pas encore partout bien définies. Cet aquifère possède à la fois des propriétés d'aquifère poreux

mais certaines zones sont très fracturées en particulier dans la partie Est, ce qui peut mettre en jeu des circulations d'eau de nature très différente. La perméabilité est beaucoup plus faible que celles des alluvions quaternaires : un essai de pompage dans l'aquifère des poudingues réalisé pendant la thèse de Y. Guglielmi a donné une conductivité hydraulique de $K=2.6.10^{-6}$ $m.s^{-1}$. Cette formation constitue le substratum direct des alluvions sur une surface très importante. Les marnes basales sont considérées comme imperméables et constituent une barrière hydraulique avec les calcaires jurassiques. Néanmoins, Irr (1984) a montré que ces marnes étaient très discontinues à l'est ou avec une épaisseur faible dans le secteur de la ville de Nice, voire même elles étaient parfois absentes, notamment au sud du village de La Gaude, laissant un contact direct entre les calcaires et les poudingues. Les formations bréchiques possèdent elles aussi un caractère poreux et une légère karstification. L'hypothèse que les poudingues jouent parfois le rôle d'aquifère relais entre les calcaires et la nappe alluviale a été émise par Guglielmi (1993).

IV.2. Aménagement de la basse vallée du Var

Les eaux du Var dans la vallée alluviale s'écoulaient initialement dans un vaste lit, d'une largeur de 600 à 1000 m, entièrement occupé lors des crues ou à l'intérieur duquel le fleuve divaguait en étiage. L'endiguement progressif de son cours entre les années 1850 et 1970 a réduit la largeur d'écoulement du fleuve à une valeur moyenne de 250m, permettant de soustraire une partie des terres aux inondations et de créer de nouvelles surfaces cultivables et aménageables. Cependant, ces aménagements ont favorisé l'érosion et l'abaissement du fil d'eau par l'accroissement de la vitesse d'écoulement. Parallèlement, d'importantes extractions de matériaux alluvionnaires ont été menées dans de profondes gravières pour répondre au besoin d'infrastructures lié à l'essor démographique de la région, ce qui a entraîné une accélération rapide des reprises d'érosion du fleuve et, par conséquence, une importante baisse du niveau piézométrique de la nappe, en particulier entre 1965 et 1978. De nombreux puits se sont asséchés et les captages d'eau potable étaient menacés. Depuis 1972, les extractions ont été interdites mais n'ont réellement cessées que progressivement. De 1972 à 1986, 11 seuils ont été construits dans le but de relever le niveau de la nappe. Ces aménagements, s'ils ont effectivement permis de stabiliser l'érosion du Var et la baisse piézométrique de la nappe, ont aussi modifiés les conditions de transport solide. Par conséquent, dans certaines zones, l'érosion s'est aggravée par manque de dépôts, et dans d'autres zones, l'alimentation de la nappe par le fleuve a diminué par colmatage de son lit et des berges (Gilli et al., 2008).

Plusieurs champs de captage exploitent actuellement la ressource alluviale pour l'alimentation en eau potable des zones urbaines littorales principalement. Le captage de Plan-du-Var se situe dans la zone amont, à la confluence entre la Vésubie et le Var (Figure 2. 2). Les captages du Bastion, de Carros et de la Manda sont situées dans une zone intermédiaire. C'est néanmoins dans la partie aval que sont effectués les principaux prélèvements au niveau des captages des Pugets et de St Laurent-du-

Var en rive droite et de ceux des Prairies et des Sagnes en rive gauche. Aux prélèvements pour la production d'eau potable s'ajoutent les prélèvements industriels et agricoles qui, d'après l'étude du bureau d'études Hydratec (2008), représentent environ un quart du volume d'eau total exploité. L'aéroport constitue le principal utilisateur industriel, mais beaucoup d'autres prélèvements sont mal connus.

Les aménagements du lit de fleuve (seuils, digues), l'imperméabilisation des surfaces due à l'urbanisation croissante de la basse vallée et l'augmentation des prélèvements d'eaux dans la ressource souterraine ont pu modifier les relations entre les différents compartiments. D'autre part, la qualité de la ressource est menacée par les activités industrielles et la densification du trafic routier.

En résumé, nous avons une nappe alluviale avec de fortes perméabilités. Cet aquifère repose en grande partie sur les conglomérats pliocènes qui représentent un réservoir très important mais avec des perméabilités beaucoup plus faibles, à l'exception de quelques zones fracturées. La nappe alluviale peut donc drainer l'aquifère des poudingues. Les contacts directs entre les alluvions et les calcaires karstifiés sont limités, mais des relations peuvent exister localement. Les connexions entre calcaires et conglomérats sont possibles dans les zones où les marnes pliocènes imperméables sont inexistantes ou peu épaisses, c'est-à-dire dans le secteur de Plans-de-Gattières en rive droite (Figure 2. 2), ou encore par l'intermédiaire des brèches de Carros.

IV.3. Analyse des données piézométriques

De nombreux documents, la plupart non publiés, décrivent la piézométrie de la nappe alluviale du Var. Ils fournissent des informations complémentaires aux données structurales, notamment sur l'aspect quantitatif des relations entre la nappe, la rivière et le substratum.

IV.3.1. Chroniques piézométriques

Un réseau de piézomètres dans la basse vallée du Var a été mis en place en 1970. Le suivi a malheureusement été interrompu en 1994 sur la plupart des appareils (sauf le piézomètre P2). Actuellement, 13 piézomètres sont suivis quotidiennement le long de la vallée du Var (carte de localisation : Figure 2. 6). Ce réseau est équipé par le Conseil Général des Alpes-Maritimes et l'Association de la Nappe du Var (ANV) centralise les informations relevées par le Bureau de Recherche Géologique et Minière (BRGM).

On remarque très nettement que l'écart entre hautes et basses eaux est beaucoup plus fort à l'amont que dans les zones intermédiaires et aval (Figure 2. 7 et 5). Au niveau du piézomètre P2 (en amont), elles sont de l'ordre de 10m, tandis qu'au P16 (en aval) elles sont environ de 2m (Figure 2. 7). Cette différence est attribuée au fait qu'à l'aval, les apports latéraux atténuent les variations, mais aussi au rôle régulateur des seuils. Cependant, on voit sur la Figure 2. 7 que cet écart est déjà visible avant

1972, début de la construction du 1er seuil, et que le seuil 16 mis en place à partir de 1985 n'a pas diminué significativement les variations au piézomètre P2. Sur cette figure, on voit également une période de baisse piézométrique depuis le début des mesures jusqu'en 94, qui peut être reliée à la baisse de la nappe lié au surcreusement du lit du Var ainsi qu'à la période de sécheresse de 1980-1990 (Fandel et al., 2009). Un rapport du BRGM conclut que la recharge liée à la crue de novembre 1994 et à l'épisode pluvieux qui l'a précédée (de fréquence centennale) n'ont pas eu une influence très importante sur la recharge de la nappe, avec un gain résiduel un an après de + 2,2m au piézomètre P02 et de+ 0,4m au P04 (Bel, 1995). Cependant, on note sur la chronique du P16 (Figure 2. 7), une remontée significative après 1994. Celle-ci pourrait être due à une réalimentation par le Var, suite à la disparition des seuils 2 et 3, mais cette remontée apparaissant après une interruption des mesures pendant 1 an, on peut plutôt supposer que le nivellement du piézomètre a été refait ce qui décalerait l'ensemble des valeurs.

La Figure 2. 8 présente la chronique pour l'ensemble des piézomètres de la basse vallée du Var disponibles pendant la période de janvier 2007 à janvier 2010. Les précipitations sont mesurées à Nice (station MétéoFrance Nice Aéroport). Les variations piézométriques suivent la pluviométrie et l'évolution du débit. Tous les piézomètres suivent des évolutions parallèles. Cependant, comme sur la Figure 2. 7, nous voyons nettement la différence entre la zone amont (piézomètres P37, P2, P38) avec un battement entre l'étiage et les hautes eaux de 5 à 10 m, et le reste de la vallée. Les piézomètres P33bis et P40bis, localisés respectivement en rives droite et gauche au niveau de la zone artisanale de Carros, montrent des variations plus faibles de l'ordre de 1m, tandis qu'à l'aval de cette zone, les variations annuelles de piézométrie sont de l'ordre de 2 à 2,5 m. A l'aval, on voit deux périodes de hautes eaux : à la fin du printemps et pendant l'hiver et deux périodes de basses eaux : au début du printemps et pendant l'été.

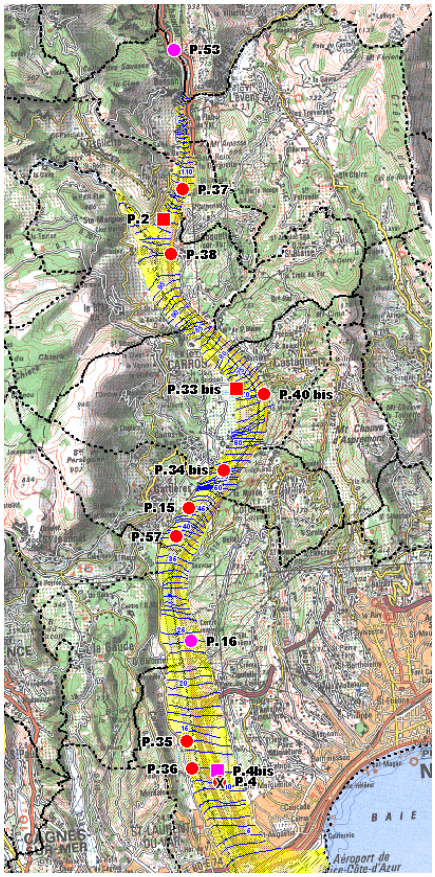

Figure 2. 6 : Carte de localisation des piézomètres du réseau ANV (document BRGM)

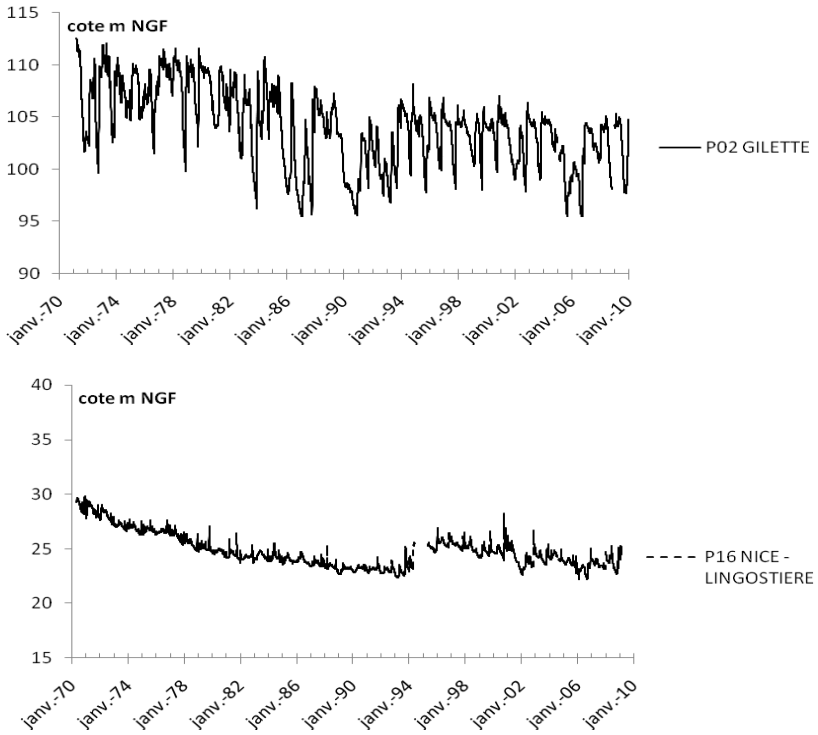

Figure 2. 7 : Variations piézométriques de 1970 à janvier 2010 pour les piézomètres P02 - secteur amont et P16-secteur aval, en m NGF (Données Conseil Général 06, Association Nappe du Var).

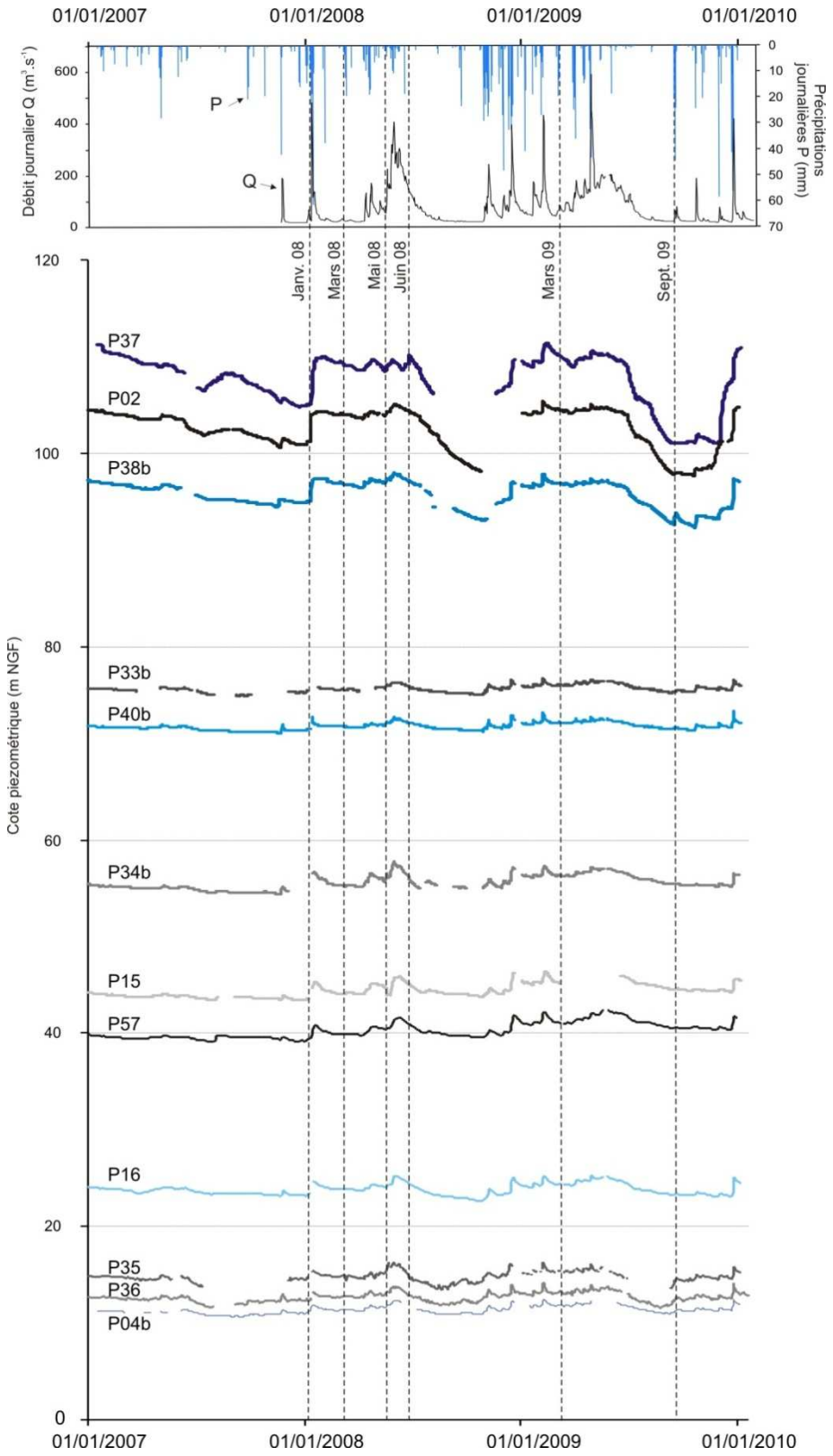

Figure 2. 8 : Variations piézométriques de janvier 2007 à janvier 2010 de l'ensemble des piézomètres de la basse Vallée du Var. Les courbes en noir correspondent aux piézomètres de la rive droite, et celles en bleu aux piézomètres de la rive gauche. (Données Conseil Général 06, Association Nappe du Var). Les dates des campagnes de prélèvement sont indiquées en bas. Cette figure est également présentée dans la publication du chapitre 5 - Figure 5. 5.

IV.3.2. Cartes piézométriques

Des cartes piézométriques ont été établies dans la basse vallée du Var à différentes périodes. Sont présentées les cartes d'avril 1975 et d'octobre 1975 (réalisées par la CIPALM) à partir du confluent Var Estéron, sur la Figure 2. 9, et les cartes d'avril 1994 (réalisée par Yves Guglielmi pour le compte de la DDE des Alpes Maritimes) et d'octobre 1999 (réalisée par Magalie Hochart pour la DDAF), présentées en Figure 2. 10, à partir du confluent Var-Vésubie. L'objectif est de comparer la piézométrie de la nappe alluviale en étiage et en hautes eaux, à différentes époques.

En 1975, seuls les seuils 1 à 7 étaient construits. D'après la CIPALM, la situation d'avril correspond à une période de hautes eaux, et celle d'octobre, une période de basses eaux. Cependant, sur le suivi piézométrique du piézomètre P16, on voit que les côtes sont identiques aux deux dates. La comparaison des deux cartes piézométriques de 1975 ne montre pas de différence significative des écoulements souterrains entre la période dite de hautes eaux et celle d'étiage. Les courbes proposées par les auteurs permettent les interprétations suivantes. Au niveau du confluent Var Estéron, le Var alimente la nappe en rive droite, tandis que celle-ci est drainée en rive gauche. Des apports latéraux sont localisés en rive droite au pied du village de Carros et en amont du seuil 7, et dans une moindre mesure en rive gauche à Castagniers, vers l'arrivée du vallon de Porquier. Ces apports semblent légèrement plus importants en période de hautes eaux. La circulation des eaux entre les seuils 7 et 2 est très influencée par les seuils qui viennent alors d'être construits. En aval, vers Lingostière, le Var alimente la nappe, de façon encore plus importante en hautes eaux. Un apport latéral en rive gauche semble alimenter la nappe dans le secteur de St-Isidore, ainsi que sur la bordure sud des poudingues. Un drain parallèle au Var situé plus à l'est est clairement visible, ce qui correspondrait à l'axe de surcreusement de la vallée.

Les seuils 8, 9 et 10 ont été construits en 1980 et le seuil 16 en 1987. La carte de mars 1994 a été réalisée pendant une période de basses eaux (Guglielmi, 1994). En octobre 1999, la carte a été réalisée après la période d'étiage, pendant la remontée automnale (Figure 2. 10). On peut comparer cette situation avec la précédente, tout en sachant qu'à l'automne 94, une crue importante a détruit les seuils 2 et 3 et a modifié le lit du fleuve.

Les différences entre les cartes de 1994 et 1999 portent sur l'importance des apports latéraux. En hautes eaux (septembre 1999), l'alimentation par les poudingues à l'amont du pont de la Manda et le long de la route de la Baronne semble plus important. En étiage, on remarque un apport latéral au sud des Plans-de-Gattières où les calcaires affleurent, et dans la partie aval en rive gauche, l'arrivée latérale semble plus marquée. Par rapport aux cartes de 1975, on ne retrouve pas l'arrivée en rive droite au pied de Carros : les seuils ont pu favoriser l'alimentation par le Var ou bien l'aménagement de la zone d'activité de Carros a entraîné une imperméabilisation des surfaces diminuant ainsi les apports par le ruissellement ou les écoulements de subsurface en provenance des coteaux.

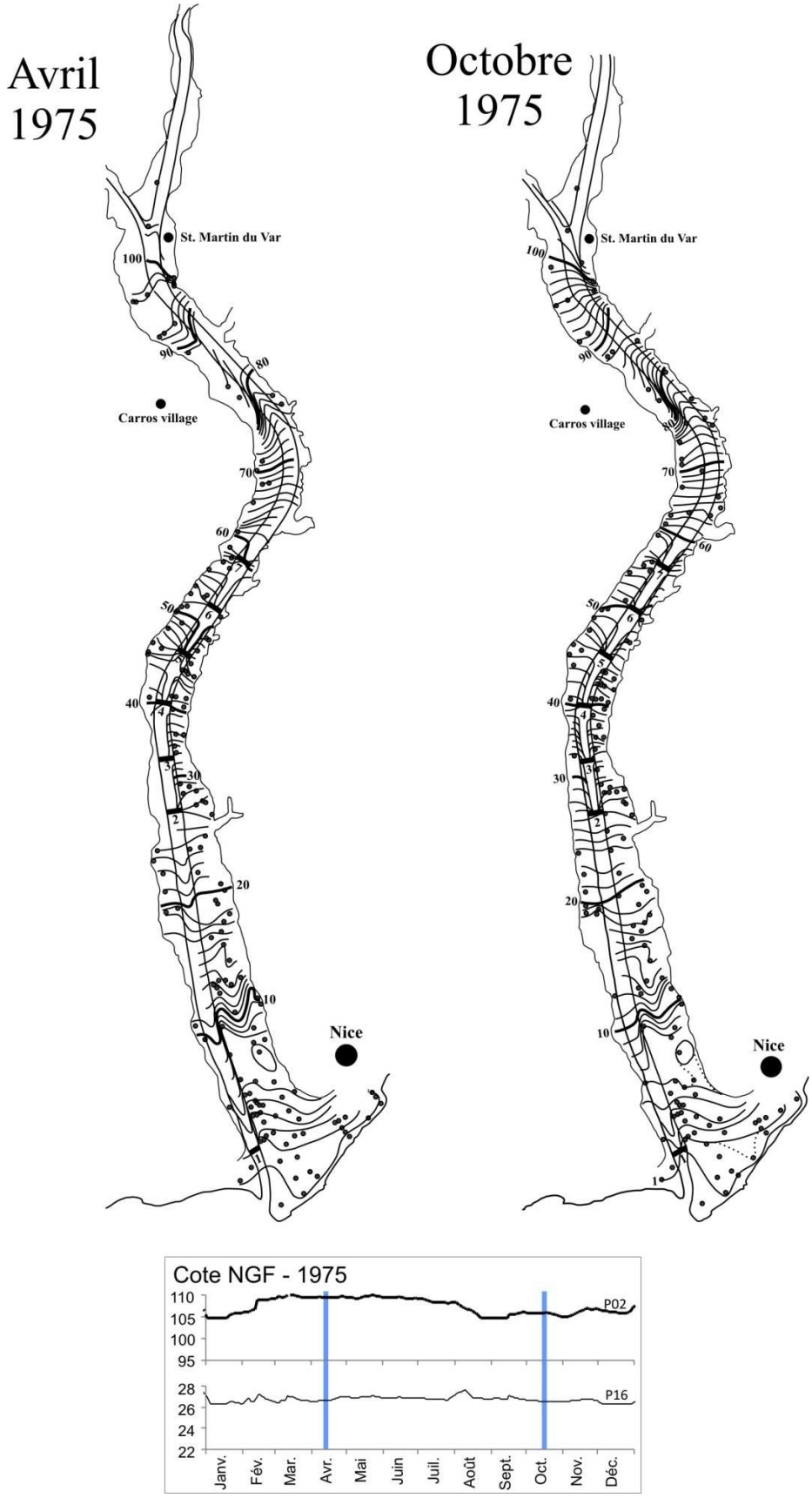

Figure 2. 9 : Carte piézométriques de avril (hautes eaux selon la CIPALM) et octobre 1975 (Basses eaux) (numérisées d'après document les cartes réalisées par la CIPALM). Les sites de mesure sont marqués par les points noirs.

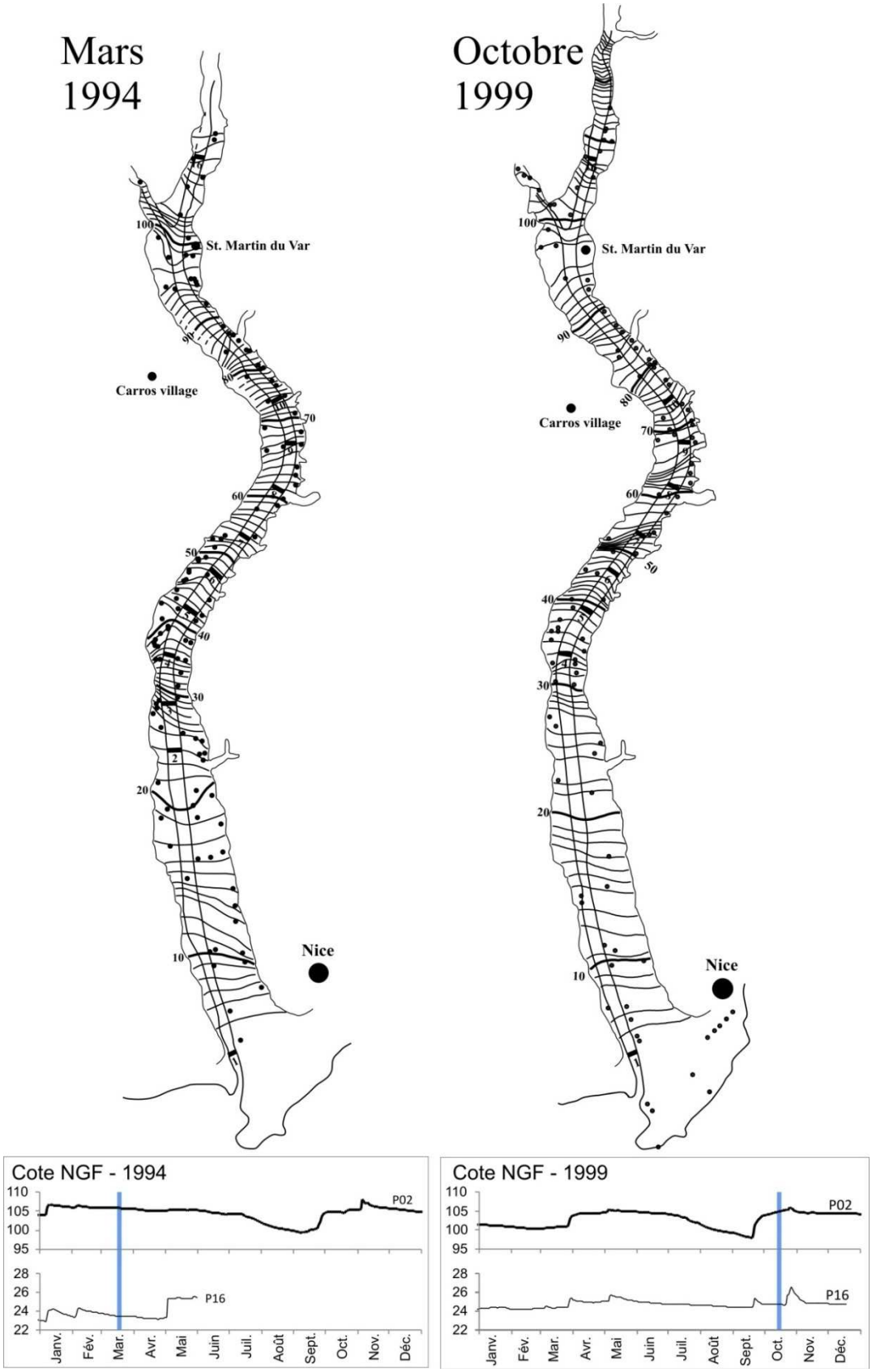

Figure 2. 10 : Cartes piézométriques de mars 1994 et d'octobre 1999, réalisées respectivement par Y. Guglielmi et M. Hochart (DDAF). Les sites de mesure sont marqués par les points noirs. La carte d'octobre 1999 est également insérée dans la publication du chapitre 5 : Figure 5. 3

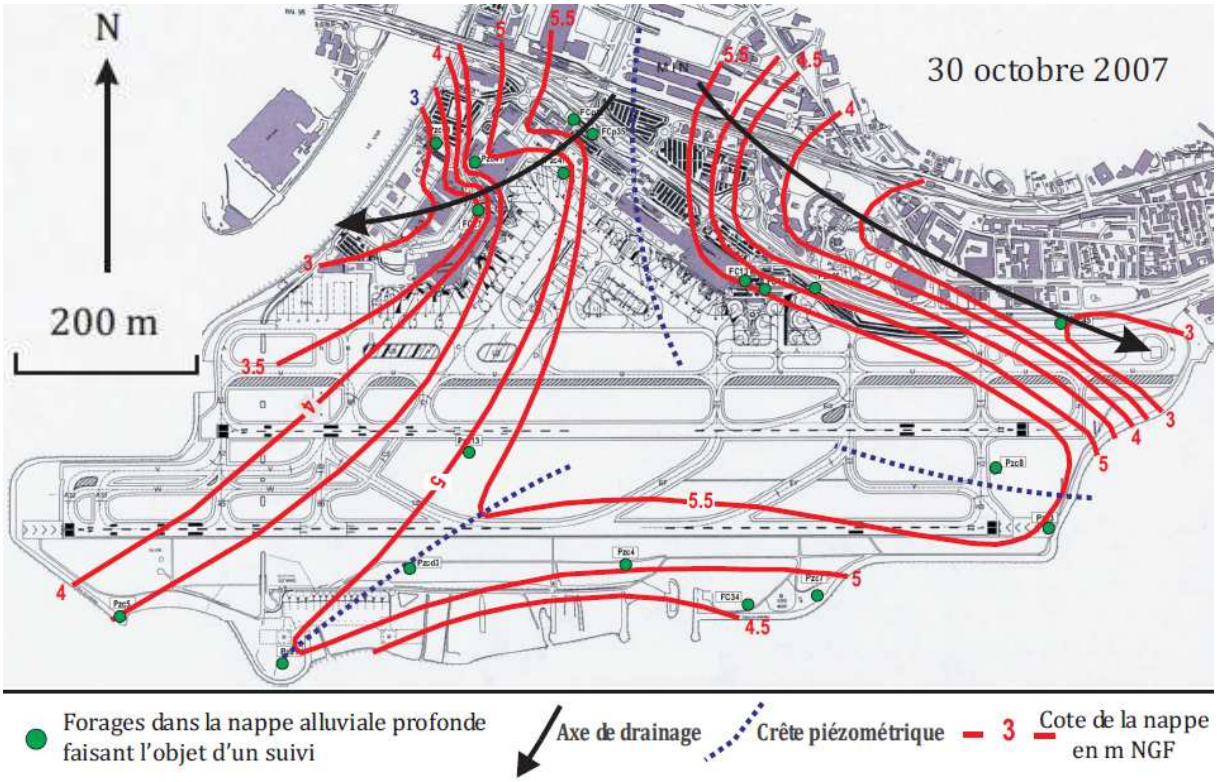

Figure 2. 11: Piézométrie de la nappe profonde au droit de la plate-forme aéroportuaire (tiré de H2EA et Mangan, 2010)

Des cartes piézométriques de la nappe profonde au niveau de l'aéroport (Figure 2. 11) montrent un bombement piézométrique au centre de la plate-forme qui suggère un apport d'eau par la nappe des poudingues. La nappe profonde est intensément exploitée et d'ores et déjà des indices de contamination marine ont été détectés, notamment une augmentation de la conductivité électrique de l'eau. Si l'apport par les poudingues peut limiter la propagation du biseau salé, la nappe profonde reste tout de même très vulnérable.

V. Synthèse

La comparaison et l'analyse de ces différents documents permettent de distinguer plusieurs biefs aux caractéristiques particulières. Ces données et interprétations seront comparées aux apports de la chimie dans le cadre de ce travail de thèse (Chapitre 5).

Dans la zone amont jusqu'au Bec de l'Estéron : le Var alimente la nappe. Les variations piézométriques y sont très importantes, entre 5 et 10 m avec un étiage de juillet à octobre, et une période de hautes eaux de novembre à juin. Les fortes variations s'expliquent par les fortes perméabilités des alluvions ainsi que par l'alimentation presque uniquement par le Var.

A l'amont, la piézométrie ne montre pas d'apport par les calcaires. Au niveau du confluent Var Estéron, des terrains imperméables empêchent toute relation entre la nappe alluviale et le substratum.

Entre le Bec de l'Estéron et la zone industrielle de Carros : le lit du Var semble colmaté et entraîne une déconnection entre le Var et sa nappe alluviale. Le Var apparaît perché par rapport à la nappe. Localement, l'alimentation de la nappe par le Var est donc possible. En rive droite, la piézométrie ne met pas en évidence d'apports latéraux.

De la zone industrielle de Carros jusqu'à Lingostière : la piézométrie est perturbée par les seuils. En rive droite, on observe un apport latéral sur toutes les cartes piézométriques. L'origine de cet apport n'est pas encore bien déterminée car ce secteur correspond à une zone surélevée par le jeu des failles: en amont, les poudingues relativement peu épais reposent directement sur les calcaires situés à une faible profondeur, qui dans la partie aval, sous le château de la Gaude, constituent le substratum direct des alluvions. En rive gauche, on ne voit aucun indice d'apport latéral des poudingues, qui sont sur cette rive très épais, à l'exception de l'aval, vers Lingostière.

De Lingostière à l'embouchure : la nappe est alimentée par le Var, notamment au niveau de la ZI des Iscles, à l'aval des champs de captage à Saint Laurent du Var. Plusieurs documents montrent l'alimentation par les poudingues vers le quartier de la Plaine, en rive gauche.

Depuis St-Isidore, des horizons argileux divisent la nappe. Au niveau de l'aéroport, on a un aquifère libre, des niveaux semi-captifs et une nappe profonde captive.

Chapitre 3 : Prélèvements et analyses

I. Prélèvements

L'étude portant en grande partie sur les éléments traces, un soin particulier a été apporté afin d'éviter toute contamination lors du prélèvement et du conditionnement des échantillons.

I.1. Choix des sites de prélèvement

Tout d'abord les sites d'échantillonnage ont été sélectionnés dans la mesure du possible avec les critères suivants :

- un accès direct à l'eau, c'est-à-dire avec le moins possible de longueur de tuyau en évitant les cuves de stockage,
- des installations fréquemment utilisées afin de garantir un renouvellement optimal de l'eau dans les forages,
- la possibilité sur place de laisser couler l'eau pour purger le forage et prélever l'eau représentative de la nappe.

Lors de la première campagne de janvier 2008, plusieurs prélèvements ont été réalisés au sein d'un même site mais avec des types d'ouvrage différents : puits, forage, robinet. Ceci a permis d'évaluer l'impact éventuel de l'ouvrage lui-même. Ces tests ont été réalisés sur le champ de captage d'eau potable de Carros et le captage de Plan du Var (Figure 3. 1). Dans le champ de captage de Carros, les 3 puits (appelés puits 6, 4 et 5 de l'amont vers l'aval et codés respectivement *ca6*, *ca4* et *ca5*) ont été échantillonnées ainsi que l'eau alimentant la station d'alerte (codé *cat*), celle-ci provenant d'un forage situé plus en amont, sur le site d'Arkopharma. Dans le champ de captage de Plan-du-Var, il n'y a pas de puits avec un accès direct à l'eau : les prélèvements ont donc été réalisés sur la vanne quart de tour en tête du forage et au niveau du robinet d'eau brute provenant du même forage, situé à 100m du forage.

Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 3. 2. A Plan-du Var, les 2 prélèvements – forage et robinet – ont des concentrations similaires, à l'exception du cuivre (Cu) dont la concentration est nettement supérieure au niveau du robinet (13,2 contre 0,28 µg/L au niveau du forage). Dans le champ de captage de Carros, le cuivre est légèrement plus fort dans l'échantillon de la station d'alerte (0,62 µg/L alors que les teneurs dans les puits sont comprises entre 0,42 et 0,47). D'autres éléments ont également des concentrations plus fortes (Sr, Ba, Li, Mo) mais la distance entre le forage et les puits peuvent expliquer une différence de composition chimique réelle et non pas simplement due à l'installation elle-même.

Figure 3. 1 : Localisation des sites de prélèvement sur le champ de captage de Carros (à gauche) et sur le captage de Plan-du-Var (à droite) (*source des images* : Géoportail).

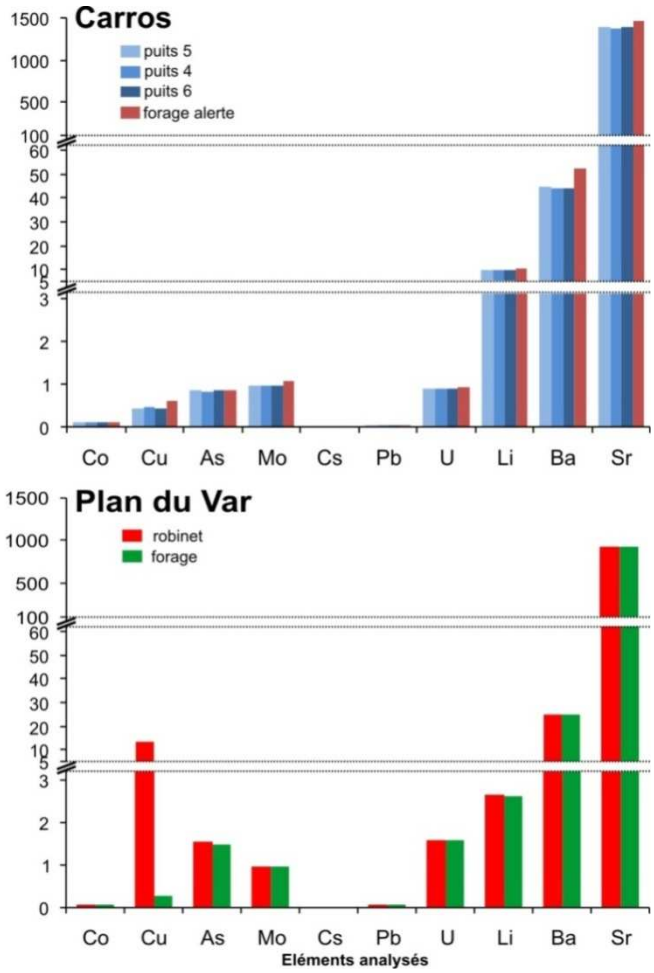

Figure 3. 2 : Concentrations en éléments traces dans plusieurs échantillons d'un même site prélevés à partir de différents équipements (Carros et Plan-du-Var)

D'après ces résultats, nous pouvons supposer que malgré les installations métalliques, les concentrations mesurées sont bien représentatives de l'eau souterraine et non dues à une contamination par l'ouvrage lui-même.

La localisation de l'ensemble des sites de prélèvements est présentée dans la Figure 3. 3. Cependant tous les sites n'ont pas été échantillonnés lors de toutes les campagnes de prélèvements.

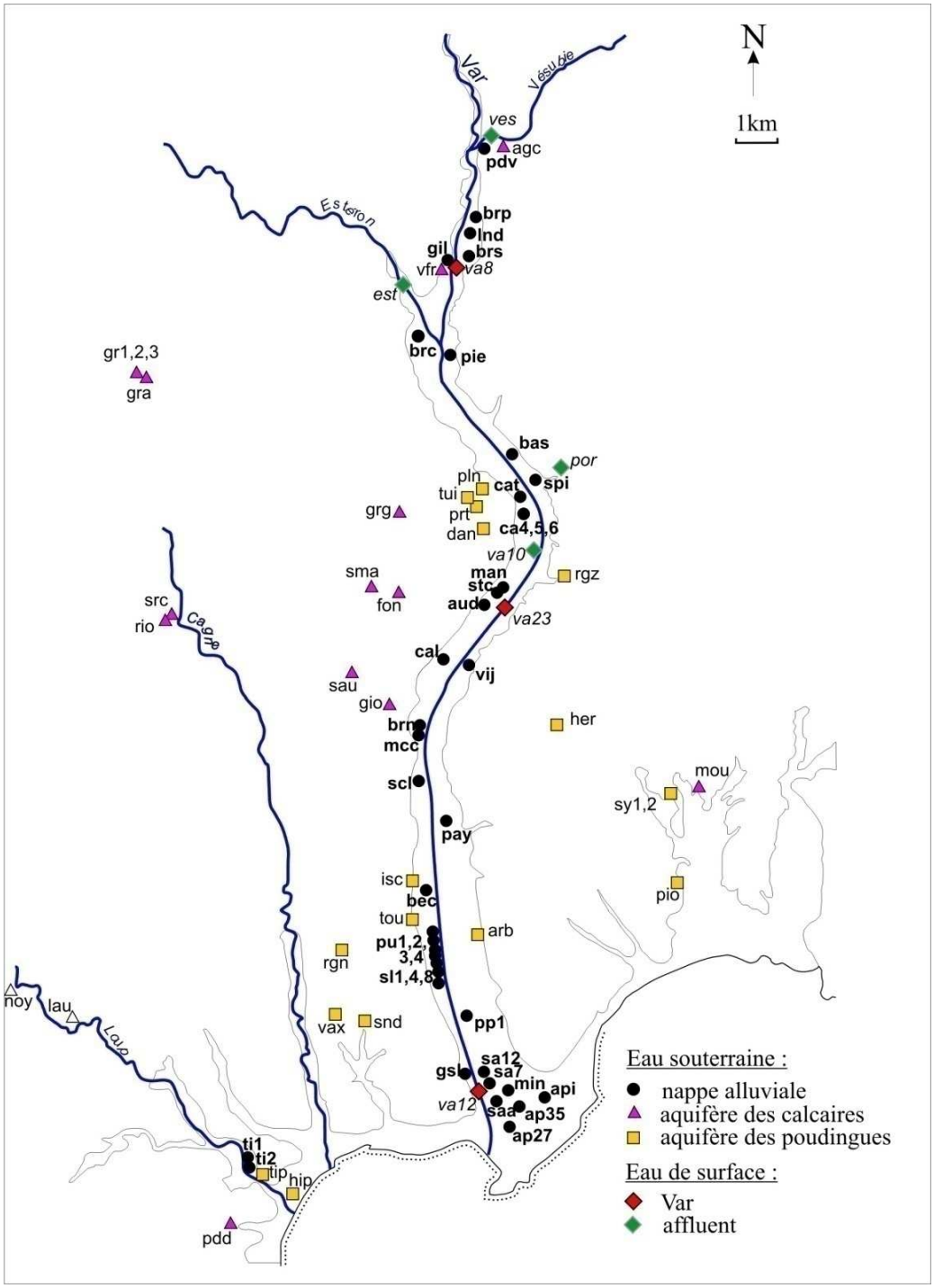

Figure 3. 3 : Carte de localisation des points de prélèvements

Nous avons essayé de recueillir le plus d'informations sur les forages échantillonnés. Cependant, à l'exception de la plupart des ouvrages des champs de captage et de quelques forages récents, les données sont mal connues ou peu fiables. Les données disponibles sont présentées en annexe 1, avec les coordonnées GPS de l'ensemble des sites. Ces caractéristiques sont également présentées dans les tableaux 4.1 et 5.1, insérés dans les 2 publications présentées.

I.2. Matériels utilisés, échantillonnage et conditionnement

Les flacons destinés aux échantillons pour l'analyse des éléments traces et des isotopes sont des flacons de 125 mL, en polypropylène (PP) de marque Nalgène®. En salle blanche, ils sont préalablement lavés pendant au moins 48h à l'acide nitrique HNO_3 10% (v/v), solution préparée à partir d'acide nitrique 65% PA-ISO (PANREAC®) et d'eau ultra-pure (obtenue par un appareil de purification UHQ Elga®). Les flacons sont ensuite rincés 2 fois avec l'eau ultra-pure.

Les flacons destinés aux échantillons pour les analyses d'éléments majeurs et de carbone organique sont des flacons de 60 mL en polyéthylène de marque Nalgène. Ils sont préalablement lavés dans un bain d'HNO_3 10%, solution préparée avec de l'acide nitrique 65% PA-ISO et d'eau déminéralisée (obtenue par des cartouches de filtration Aquadem®). Les flacons sont ensuite rincés 2 fois avec l'eau déminéralisée.

Avant le prélèvement, les forages sont purgés. Sur le site *aud* (Figure 3. 3), la conductivité et la température ont été suivies à cause d'un plus long délai apparent d'accès à l'eau de la nappe : ce test a montré que 20 minutes sont nécessaires pour stabiliser ces paramètres, car deux grands ballons surpresseurs sont placés en amont du robinet de prélèvement. Dans tous les autres sites, en fonction de l'installation, du débit en sortie de forage mais malheureusement aussi en fonction de la possibilité de laisser couler l'eau, les forages sont purgés un temps variable (au minimum 5 min.). Les forages profonds prélevés en décembre 2009 ont été échantillonnés avec une pompe immergée prêtée par le Conseil Général. Ils ont été purgés pendant 3 heures.

Sur le terrain, le prélèvement se fait avec une seringue (en polypropylène, Terumo®) directement dans l'eau quand cela est possible (pour les eaux de surface et les sources) ou bien à l'aide d'un seau de polypropylène en sortie de forage rincé avec l'eau à échantillonner. Les échantillons sont filtrés sur place avec un filtre-seringue (seuil 0,45µm, Minisart-RC, Sartorius®). Les flacons sont rincés avec l'eau filtrée, remplis puis stockés dans une glacière jusqu'au laboratoire.

Le pH, la conductivité et la température sont mesurés avec un appareil de terrain Multi 340i (WTW®) dans le seau de prélèvement (ou directement dans l'eau) après avoir préalablement rincé les électrodes avec l'eau brute. L'étalonnage du pH-mètre est effectué chaque jour de prélèvement, en début de journée. La calibration de la constante de cellule du conductimètre est effectuée moins fréquemment avec une solution neuve, elle varie peu. La teneur en oxygène dissous (en mg/L et

pourcentage de saturation) a été mesurée uniquement à partir de mi mars 2009, elle est mesurée avec un oxymètre portatif HI 9147 (Hanna®). La calibration faite avant chaque mesure consiste uniquement à régler la valeur de saturation à 100% dans l'air ambiant.

Le jour même ou au plus tard le lendemain, les échantillons sont acidifiés en salle blanche avec de l'acide HNO_3% ultra-pur (TraceSELECT® Ultra, Fluka) avec 2mL d'acide concentré 65% dans un flacon de 125mL. Les échantillons pour le carbone organique dissous sont empoisonnés avec du NaN_3 (1M, 50µL dans 60mL).

Un blanc de terrain est réalisé lors de chaque campagne de prélèvement : 1L d'eau ultra-pure est utilisé pour rincer le seau noir, puis 1L est versé dans le seau dans lequel on prélève avec la seringue et le filtre-seringue, de la même façon que pour les échantillons. Les concentrations mesurées dans ces blancs de terrains sont données dans l'annexe 2.

I.3. Dates de prélèvements

6 campagnes complètes ont été effectuées pendant la période de la thèse :

1) 20 décembre 2007, 10-11 et 15 janvier 2008,

2) 3-4 mars 2008 + prélèvements dans les poudingues et les calcaires 10-11 avril 2008,

3) 5-6 mai 2008,

4) 23-24 juin 2008,

5) 3-4 mars 2009,

6) 23-24 septembre 2009 + prélèvements dans les poudingues et les calcaires 7-8-9 décembre 2009.

Les périodes de prélèvements sont notées sur la Figure 2. 8 qui présente les variations piézométriques et les précipitations afin de replacer ces dates dans un contexte hydrologique.

Des prélèvements lors d'un essai de pompage sur le champ de captage des Pugets et de St-Laurent du Var (Figure 2. 2) ont eu lieu les 7, 11 et 14 août 2008.

Un suivi hebdomadaire ou bi-hebdomadaire a été réalisé du 23 janvier 2009 au 22 janvier 2010 sur 5 sites sélectionnés, supposés représentatifs des principaux compartiments: 3 sites dans la nappe alluviale (*aud*, *mcc*, dans la région de Gattières, supposés situés sur des apports latéraux et *pu2*, au captage des Pugets, plus franchement représentatif de la nappe), 1 site dans le Var (au pont de la Manda, *va23*) et 1 dans l'aquifère des poudingues (source de la Tour: *tou*). (Figure 3. 3).

I.4. Prélèvements pour la mesure de temps de parcours des eaux souterraines

Plusieurs campagnes de prélèvement ont été effectuées pour la mesure du temps de parcours des eaux souterraines par les isotopes du Radium (carte de localisation des prélèvements présentée au Chapitre 6 : Figure 6. 2)

1) Septembre 2006 (avant le début de la thèse) : entre Carros (*ca4*) et Pugets (*pu4*), L = 10,3 km

2) 23 avril 2008 : entre Beccaria (*bec*) et le gymnase de St Laurent du Var (*gsl*), L = 4,0 km

3) 29 mai 2008 : entre Carros (*cat*) et Gymnase St Laurent (*gsl*), L = 13,3 km

4) 19 juin 2009 : à Carros (*cat*)

5) 1 et 15 octobre 2009 : Carros (*cat*) et Tennis de Carros (*stc*), L = 2,2 km

6) 31 août et 1er septembre 2010 : Carros (captage du SIEVI : *cat*), et Carros (captage de la Manda : *man*) et Tennis de Carros (*stc*)

Les quantités de radium dans les eaux douces naturelles étant très faibles, nous avons dû prélever de gros volumes. Pour les échantillons qui subissent la chimie de co-précipitation dans le tank (présentée au paragraphe II.3.3), un volume de 200 L par échantillon est prélevé dans des bidons de 35 L, rincés au laboratoire avec de l'eau déminéralisée et sur le terrain avec l'échantillon. Le prélèvement de juin 2009 avait pour objectif de comparer les compositions isotopiques de l'eau non-filtrée et de celle filtrée. La filtration s'est faite en branchant en sortie de robinet une cartouche en nylon avec un seuil de porosité à 0,45µm (Figure 3. 4).

Une autre technique de prélèvement a été testée en octobre 2009 avec des fibres imprégnées d'oxyde de manganèse (MnO_2), en parallèle de celle précédemment utilisée (Figure 3. 4). Ces fibres fixent le radium, mais de façon non sélective (Moon et al., 2003; Moore et Reid, 1973). L'intérêt est de faire passer à travers de ces fibres un volume important, sans avoir à prélever de gros volumes et surtout sans avoir à réaliser la chimie sur un tel volume. Pour que la fixation du Ra soit efficace, le débit à travers la fibre doit être inférieur environ de $1L.s^{-1}$; on choisit donc de faire passer 600L (soit 10h de prélèvement).

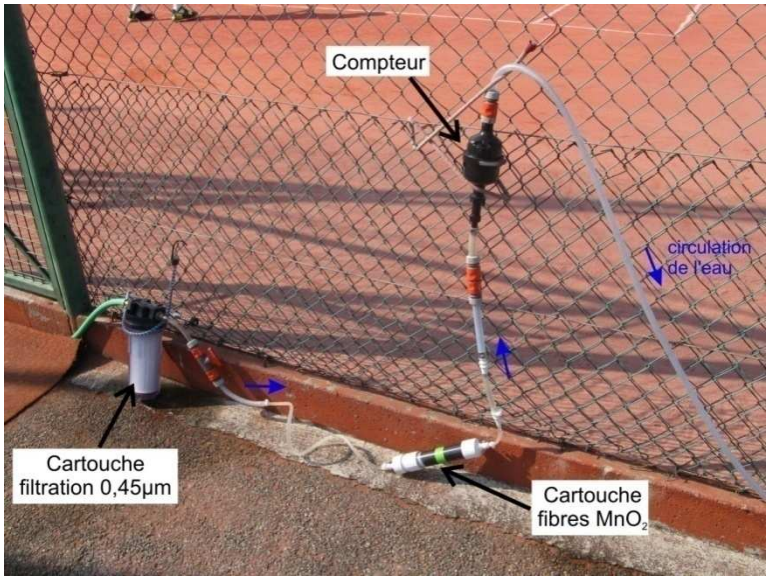

Figure 3. 4 : Prélèvement (15/10/09) pour l'analyse des isotopes du radium, avec filtration sur cartouche nylon et passage sur des fibres imprégnées de MnO_2 (photo : V. Barci).

Des prélèvements ont également été faits avec Elise Fourré du LSCE (Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Gif-sur-Yvette, UMR 8212) le 10 juin 2008 et les 7 et 8 décembre 2009, pour des datations avec la méthode du $^{3}H/^{3}He$, sur la nappe alluviale et des forages profonds.

II. Analyses

II.1. Spectrométrie de masse à plasma inductif (ICP-MS)

L'analyse des éléments traces a été réalisée par spectrométrie de masse à plasma inductif (ICP-MS signifie *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*). Cette technique permet de mesurer simultanément les concentrations d'un grand nombre d'éléments sans avoir à réaliser de chimie au préalable sur les échantillons (dans les cas des eaux douces naturelles). Les limites de détection (LD) sont faibles (souvent inférieures à 0,1 ppb). J'ai effectué l'ensemble des opérations pour l'analyse des éléments traces.

II.1.1. Principe de l'ICP-MS

La Figure 3. 5 présente schématiquement les différentes parties d'un ICP-MS.

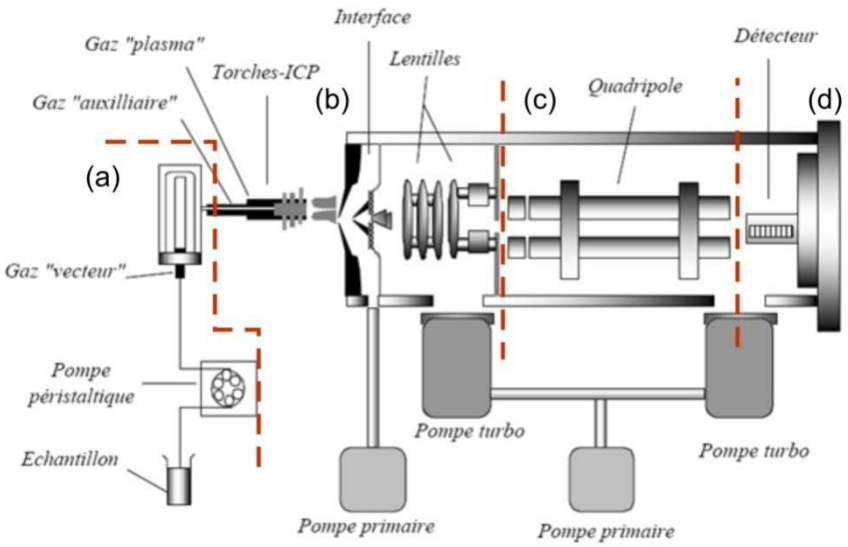

Figure 3. 5 : Schéma de principe de l'ICP-MS. Les lettres a, b, c et d se rapportent au texte

L'analyse se déroule en 4 étapes :

<u>(a) introduction et nébulisation de l'échantillon</u>

L'échantillon est introduit sous forme liquide (échantillons filtrés et acidifiés dans le cas des eaux naturelles) à l'aide d'une pompe péristaltique. Il est transformé sous forme d'aérosol au niveau du nébuliseur : un fin capillaire où arrive un gaz vecteur (Argon Ar : débit proche de 0.9 L/min, qui peut varier selon l'optimisation de l'appareil).

(b) ionisation des éléments

Dans la chambre de nébulisation, les plus grosses gouttes sont évacuées et seules les plus fines sont introduites dans la torche où un second flux d'Ar arrive. Là, le plasma à très haute température (plus de 5000K), ionise l'échantillon. Ce plasma électriquement neutre associant électrons et éléments ionisés envoie un faisceau d'ions, transféré par différence de pression (P atmosphérique dans la torche, 10^{-6} à 10^{-7} torr après l'interface grâce aux pompes primaire et turbo-moléculaire). Le faisceau traverse l'interface qui se compose de 2 cônes successifs : le cône échantillonneur (*Sampler*), et le cône écrémeur (*Skimmer*) qui ne garde que la partie centrale du faisceau. Le faisceau traverse ensuite une lentille électronique qui permet d'améliorer la focalisation du faisceau alors envoyé dans le spectromètre de masse quadripôle.

(c) séparation par la masse et la charge

Le faisceau traverse ensuite le quadripôle, constitué de 4 barreaux métalliques auxquels sont appliquées des tensions créant ainsi un champ électrique. Les ions sont déviés dans ce champ électrique en fonction de leur rapport masse/charge (m/z).

(d) détection

Après la séparation, les ions sont détectés et comptés par un multiplicateur d'électrons. Il existe 2 modes de détection : le mode « Pulse » pour les intensités inférieures à environ 2 000 000 coups par seconde (cps) qui utilise le courant électronique issu de l'ensemble du multiplicateur ; et le mode dit « Analog » pour les intensités supérieures.

II.1.2. Description de l'ICP-MS utilisé au laboratoire

L'ICP-MS utilisé au laboratoire est un modèle Elan DRC II de la marque Perkin Elmer (Figure 3. 6). Il a été acheté en 2004 en commun entre le LRSAE (EA 1175) et le laboratoire GéoAzur (UMR 6526) ; il est installé dans les locaux de GéoAzur. Le passeur automatique est placé sous une hotte à flux laminaire pour éviter la contamination des échantillons lors de l'analyse.

Le nébuliseur est de type Meinhard et la chambre de nébulisation est une chambre cyclonique. Ces derniers ainsi que la torche sont en quartz. Les cônes utilisés sont en platine avec une base en nickel, ils sont nettoyés après chaque journée de mesure avec une solution de HNO_3 1% (v/v) et rincé à l'eau milliQ. Une solution multi-élémentaire à 1ppb est utilisée en début et fin de séance d'analyse pour vérifier les performances de l'appareil (intensité du signal, taux d'd'oxydes et de doubles charges créés par le plasma <3%, bruit de fond < 2cps) et pour optimiser si besoin les réglages de l'appareil (en modifiant le débit du gaz nébuliseur, la tension appliquée à la lentille électronique, la position de la torche ou du nébuliseur, la résolution en masse, …).

Figure 3. 6 : ICP-MS du laboratoire, Elan DRC II (Perkin Elmer), avec le passeur automatique positionné sous une hotte à flux laminaire (photo G. Féraud).

II.1.3. Conditions expérimentales

Interférences

Les principaux inconvénients des analyses par ICP-MS sont les interférences qui conduisent à des surestimations des concentrations ainsi qu'à de mauvaises répétabilités. Il existe différents types d'interférences mais les principales sont les interférences isobariques ou polyatomiques : un autre ion ou une molécule qui a le même rapport masse/charge et donc est détecté comme étant l'espèce étudiée (Tableau 3. 1).

L'effet de l'interférence dépend de la concentration de l'élément interférent dans l'échantillon. Une étude a montré les concentrations minimales des éléments majeurs interférents à partir desquelles l'interférence est significative (Epov et al., 2004, cf. Tableau 3. 1 pour les éléments analysés). Les éléments suivants – Cr, Ni, Fe, V, Cu, Mn – sont fortement interférés à de faibles concentrations de l'élément majeur qui induit l'interférence, à partir de 100 voire 10 $\mu g.L^{-1}$. Pour diminuer ces interférences, une cellule de collision/réaction (DRC) est parfois utilisée. La DRC est une cellule constituée d'un quadripôle situé entre la lentille et le quadripôle de l'ICP-MS. Cette cellule est pressurisée par un gaz qui peut réagir chimiquement ou simplement casser les assemblages polyatomiques interférents. Différents gaz sont utilisés parmi lesquels NH_3, du H_2 ou encore parfois un mélange Ar/H_2. J'ai effectué des tests avec la cellule de collision (DRC, Perkin), installée sur l'ICP-MS (annexe 2) avec des solutions synthétiques dont les concentrations sont proches de celles des eaux naturelles étudiées. Al ne semble pas interféré et les corrections apportées par la DRC pour la mesure de Co et Ni ne se sont pas avérées satisfaisantes. Pour la mesure de l'arsenic (As), l'utilisation d'une équation de correction $- 3.127 * {}^{77}(ArCl) + 2.733 * {}^{82}Se$ semble suffisante et donne des résultats similaires à ceux obtenus par DRC (voir annexe 2).

Les isotopes utilisés dans nos mesures et les interférences correspondantes principales sont indiqués dans le Tableau 3. 1. Al, Si, Co et Zn ont été mesurés sans correction supplémentaire car la concentration de l'élément majeur responsable de l'interférence principale (respectivement Mg, C, K et Ca, et Mg) est inférieure dans nos échantillons à la concentration minimale (C_{moy} = concentration moyenne, Tableau 3. 1) à partir de la quelle l'interférence est significative (Epov et al., 2004, Tableau 3. 1). Seul le Cu est susceptible d'être interféré par le Na^+. Les résultats sur l'eau certifiée (présentés ultérieurement dans le Tableau 3. 3) sont néanmoins satisfaisants.

Tableau 3. 1 : Liste des isotopes analysés selon l'élément et interférences principales correspondantes. Sont présentées également la concentration minimale de l'élément majeur responsable de l'interférence à partir de laquelle celle-ci est significative (Epov et al., 2004) et la concentration moyenne de cet élément dans nos échantillons.

Elément	Isotope analysé	Interférences principales	C_{min} interférent (Epov et al., 2004)	C_{moy} dans les échantillons
Li	7	-		
B	10	-		
Al	27	$^{12}C^{15}N$; $^{26}Mg^{1}H$	nd ; 1000	- ; 12
Si	29	$^{12}C^{16}O^{1}H$	100	41
Co	59	$^{41}K^{18}O$; $^{43}Ca^{16}O$	1000	1,6 ; 89
Cu	63	$^{23}Na^{40}Ar$	<10	15
Zn	66	$^{26}Mg^{40}Ar$	100	12
As	75	$^{35}Cl^{40}Ar$	1000	21
Sr	84 - 86	-		
Rb	85	-		
Mo	98	-		
Cd	111	-		
Cs	133	-		
Ba	138	-		
W	184	-		
Pb	208	-		
U	238	-		

Utilisation des étalons internes

Un autre inconvénient majeur de l'analyse par ICP-MS est la grande instabilité du signal au cours du temps. Elle est liée à différents paramètres physiques (électronique, variations de la température de l'appareil malgré la climatisation de la salle) mais surtout à des effets de matrices, souvent très importants pour nos mesures sur des échantillons de compositions variables. Pour limiter au mieux la dérive du signal, des étalons internes ont été utilisés. Ils sont introduits avec les échantillons à partir d'une solution reliée en continu au tube d'alimentation de la solution de l'échantillon. L'indium (In) est l'élément le plus couramment utilisé pour les analyses d'eaux naturelles. Cependant des tests ont été réalisés afin de préciser le choix des étalons internes (annexe 2), à la suite desquels nous avons décidé

d'utiliser le terbium (Tb) et le germanium (Ge), car les variations de signal mesuré de ces éléments au cours du temps sont plus représentatives de celles des éléments analysés.

Limite de détection et limite de quantification

Les limites de détection (LD) et limite de quantification (LQ) sont calculées de la façon suivante :

LD [ppb] = 3 * SD_{blanc} [cps] / pente d'étalonnage [cps/ppb]

LQ [ppb] = 10 * SD_{blanc} [cps] / pente d'étalonnage [cps/ppb]

Avec SD_{blanc} = écart-type, en cps, dans le blanc d'étalonnage

Les valeurs moyennes des différentes limites obtenues par jours d'analyse sont reportées dans le Tableau 3. 2.

Tableau 3. 2 : Limites de détection (LD) et de quantification (LQ) des différents éléments analysés (valeurs moyennes calculées à partir des valeurs obtenues par jours d'analyses)

	LD	**LQ**
	(en $\mu g.L^{-1}$)	
Li	0,0071	0,024
B	3,8477	12,826
Al	1,2104	4,035
Co	0,0029	0,010
Cu	0,0107	0,036
Zn	0,5740	1,913
As	0,0461	0,154
Rb	0,0123	0,041
Zr	0,0016	0,005
Mo	0,0043	0,014
Cd	0,0025	0,008
Cs	0,0009	0,003
Ba	0,0066	0,022
Pb	0,0040	0,013
U	0,0015	0,005
Sr	0,0024	0,008

Contrôle de la qualité des mesures, justesse des mesures

Afin de contrôler la justesse des mesures effectuées par ICP-MS, une eau de référence avec des concentrations certifiées – l'eau de surface SLRS-4, CNRC (Conseil national de Recherches Canada) – a été analysée, à plusieurs reprises, lors de chaque jour d'analyse. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3. 3.

Tableau 3. 3 : Résultats obtenus sur l'eau certifiée SLRS4 (ce tableau est à nouveau présenté dans l'article du Chapitre 4 : Table 4. 2)

(in µg.L^{-1})		Valeur de référence	+/-	Valeur mesurée moyenne	Ecart-type	Recouvrement %	n
Valeurs certifiées (SLRS-4 NRC)	Cd	0,012	0,002	0,009	0,004	62	13
	Sr	0,0263	0,0032	0,028	0,000	100	2
	Co	0,033	0,006	0,041	0,005	63	38
	U	0,05	0,003	0,047	0,003	90	40
	Pb	0,086	0,007	0,084	0,015	98	40
	Mo	0,21	0,02	0,20	0,02	100	40
	As	0,68	0,06	0,77	0,13	87	54
	Zn	0,93	0,1	0,95	0,16	88	17
	Cu	1,81	0,08	1,77	0,12	88	40
	Ba	12,2	0,6	12,63	0,38	100	13
	Al	54	4	56,4	9,6	86	29
Valeurs non certifiées (Yeghicheyan, 2001)	Cs	0,009	0,001	0,007	0,001	55	40
	W	0,013	0,001	0,012	0,016	88	32
	Li	0,54	0,07	0,49	0,05	96	26
	Rb	1,53	0,05	1,60	0,22	85	34

D'autre part, les solutions utilisées pour les étalonnages externes ont parfois été analysées parmi la série d'échantillons, afin de vérifier la concentration mesurée. En cas de forts écarts, une correction a été réalisée sur l'ensemble des échantillons, en se basant sur l'hypothèse d'une dérive linéaire dans le temps.

Répétabilité

En plus des nombreuses analyses effectuées sur l'eau de référence SLRS-4, des réplicats étaient régulièrement réalisés sur certains échantillons, afin d'estimer la répétabilité des mesures sur la matrice correspondant à nos échantillons.

II.2. Spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS)

Les rapports isotopiques du plomb et du strontium ont été mesurés par spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS pour *Thermo Ionisation Mass Spectrometry*). Cette technique permet de mesurer les rapports isotopiques avec une très grande précision. J'ai effectué l'ensemble des opérations d'analyse isotopique.

II.2.1. Principe du TIMS

Le TIMS est composé d'une source où sont introduits les échantillons sous forme de dépôts sur un filament métallique (ici le rhénium) prédégazé (fabriqué par nos soins). Une fois la source mise sous vide, un courant électrique traverse les filaments qui sont ainsi chauffés ; ceci provoque l'ionisation des éléments présents dans le dépôt. Une haute tension (autour de 8kV) crée un champ électromagnétique qui permet la formation et l'accélération d'un faisceau d'ions dans le tube du

spectromètre. Les ions passent dans l'entrefer d'un électro-aimant où ils sont déviés selon leur rapport m/z, sur un détecteur. Il existe 2 types de détecteurs : un multiplicateur d'électron ou une cage de Faraday selon l'intensité du signal. Le faisceau d'ions doit être soigneusement focalisé pour optimiser la taille et la forme du pic observé au niveau du détecteur. Pour cela, on règle la tension appliquée sur une série de plaques situées en sortie de la source. La haute tension, la valeur du champ magnétique et le rayon de courbure du faisceau sont reliés par les relations suivantes :

$$\vec{r} = \frac{143{,}95}{\vec{B}} \sqrt{\frac{mV}{e}}$$

Avec $\vec{r}$: rayon de courbure
m : masse de l'ion
V : tension
$\vec{B}$: champ magnétique
e : charge de l'ion

II.2.2. Description du TIMS utilisé au laboratoire

L'appareil utilisé est un TIMS VG Sector multi-collecteur (Figure 3. 7). Il appartient au laboratoire GéoAzur. Dans la source, 6 filaments peuvent être installés sur un barillet.

Figure 3. 7 : TIMS du laboratoire, VG Sector

II.2.3. Conditions expérimentales

Préparation de l'échantillon

Initialement, tous les acides utilisés lors des manipulations décrites ci-après ont été bi-distillés, par sub-boiling dans des bouteilles en Teflon, en salle blanche au laboratoire (symbole **).

- **Echantillon d'eau**

La plupart des échantillons analysés sont des eaux souterraines, et quelques uns sont des eaux de surface. Les échantillons d'eau analysés sont les mêmes que ceux prélevés pour les éléments traces : nous disposons donc d'un volume de 100 mL environ. Afin de garantir une précision optimale, l'élément étudié doit être déposé en quantité suffisante sur le filament : au moins 10ng de Pb et 50µg de Sr. Pour obtenir 10ng de Pb avec 100mL, la concentration en Pb doit au moins être de $0.1 \mu g.L^{-1}$. Les échantillons ont donc dû être ainsi sélectionnés en fonction de leur concentration en plomb. Pour le strontium, les concentrations sont largement supérieures dans nos échantillons : pour obtenir 50µg de Sr avec 100mL, la concentration en Sr doit être supérieure à $0,5 mg.L^{-1}$, ce qui est vrai pour tous les échantillons concernés.

En salle blanche, les échantillons sont évaporés à sec sur plaque chauffante, dans des tubes en Teflon de la marque Savillex®, préalablement lavés à l'HCl 6N et rincés à l'eau ultra-pure (UHQ). Quelques gouttes d'eau oxygénée H_2O_2 sont ajoutées pour détruire les produits organiques. L'échantillon est à nouveau évaporé à sec.

- **Echantillon solide**

Quelques échantillons de sédiments et de roche (calcaire, gypse) ont été analysés. Les sédiments sont attaqués de 2 façons : une attaque partielle (½ HNO_3 7,5N et ½ HCl 6N, 1h sur plaque chauffante) et une attaque totale (HF concentré + quelques gouttes de HNO_3, plusieurs heures sur plaque chauffante). Les échantillons de calcaires ont été cassés au mortier d'Abich. Ensuite ces derniers, ainsi que les échantillons de gypse, sont triés sous loupe binoculaire, puis laissés quelques minutes dans un bain à ultra-sons dans H_2O** et quelques gouttes d'HCl. Après rinçage, ils sont ensuite dissous dans HCl 6N**. Après dissolution, tous les échantillons sont évaporés à sec.

Purification

Afin d'éviter les interférences lors de l'ionisation, il est indispensable de réaliser un traitement spécifique préalable afin de purifier l'échantillon. Pour la plupart des échantillons sélectionnés, les deux séries d'isotopes du Pb et du Sr ont été analysées, à partir de la même solution initiale. Les protocoles sont décrits dans l'annexe 3.

Après les dépôts, les filaments sont rapidement placés sur le barillet dans la source, qu'il faut ensuite remettre sous vide. La mesure ne peut commencer qu'après avoir atteint un vide correct, au moins après 2h de pompage.

Mesures

Les filaments sont chauffés graduellement pour ne pas brûler le dépôt. Les mesures des rapports isotopiques du strontium sont faites avec le détecteur Faraday. Afin d'obtenir une bonne précision, une vingtaine de blocs de données (avec 12 lectures des intensités de chaque pic) est mesurée. La moyenne pondérée est ensuite calculée à partir de la moyenne de chaque bloc et de son erreur. Les rapports isotopiques du plomb sont calculés à partir des intensités mesurées par le multiplicateur d'électrons, auquel on applique une haute tension généralement égale à 1,5kV (parfois moins si l'intensité est trop forte).

La thermo-ionisation entraîne une discrimination de masse, car les éléments les plus légers sont ionisés en premier. Le rapport $^{88}Sr/^{86}Sr$ est un rapport primordial constant, ces 2 isotopes ne sont pas radiogéniques. La discrimination de masse sur le rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ peut alors être corrigée par celle obtenue sur le rapport $^{88}Sr/^{86}Sr$. La précision obtenue est de l'ordre de 10^{-5}, sachant que les valeurs des rapports mesurés sont comprises entre 0.70800 et 0.71100. En ce qui concerne le plomb, comme seul le ^{204}Pb n'est pas radiogénique, il n'existe pas de rapports primordiaux et donc aucune normalisation ne peut être faite pour corriger de la discrimination de masse. Par conséquent, la précision obtenue sur les rapports mesurés ($^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$ et $^{208}Pb/^{204}Pb$) est au mieux de 10^{-3}. Chaque mesure dure environ 2 à 3 heures pour un échantillon.

Solution standard NBS

La précision des mesures est vérifiée avec une solution standard : NBS-987 pour le strontium et NBS-981 pour le plomb.

Pour le strontium, les différentes valeurs du rapport $^{87}Sr/^{86}Sr$ mesurées pour le standard NBS-987 (Figure 3. 8) sont dans la gamme de valeurs certifiées du standard : 0,71034 +/- 0,00026 (2SE : erreur standard). La valeur moyenne obtenue est 0,71026 +/- 0,00001.

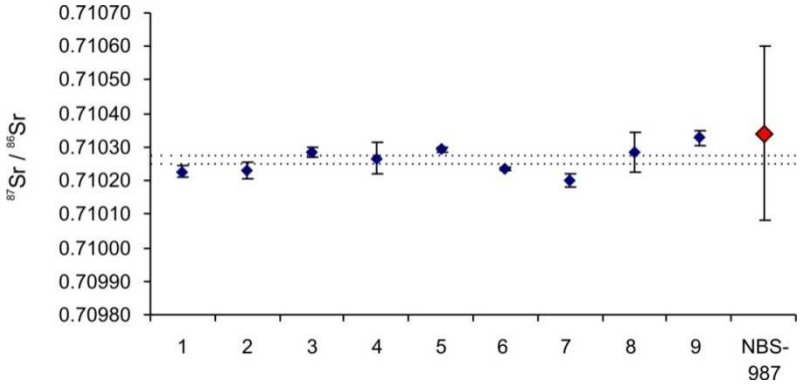

Figure 3. 8 : Résultats obtenus sur le standard Sr NBS-987

Pour le plomb, la différence entre les rapports isotopiques du standard (valeurs de référence : $^{206}Pb/^{204}Pb$ = 16,937 +/- 0,011 ; $^{207}Pb/^{204}Pb$ = 15,492 +/- 0,017 et $^{208}Pb/^{204}Pb$ = 36,721 +/- 0,03) et la

valeur moyenne mesurée est supposée due à la discrimination de masse (Figure 3. 9). D'après les résultats, l'écart par unité de masse est de 1,5 ‰ +/- 0,5. Cette valeur sert de correction pour l'ensemble des échantillons analysés.

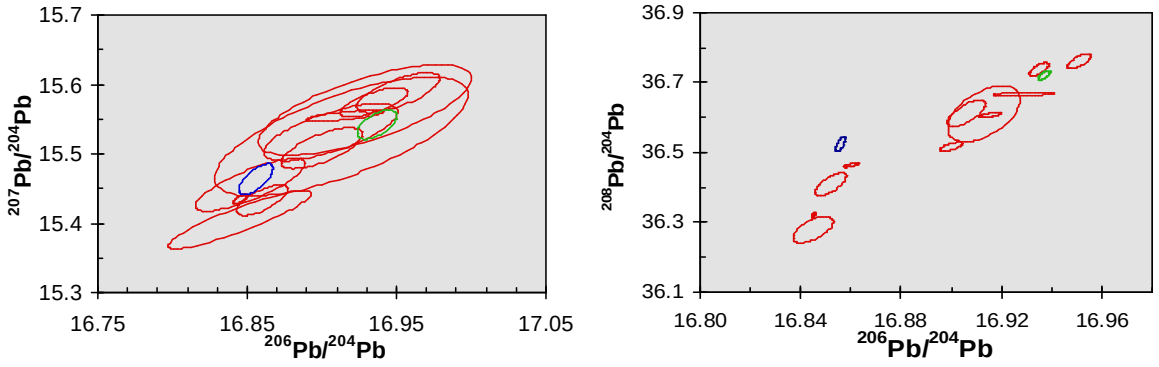

Figure 3. 9 : Résultats obtenus sur le Standard Pb NBS-981. Les ellipses rouges correspondent aux différentes mesures, l'ellipse bleue aux valeurs moyennes pondérées et la verte aux valeurs certifiées du Standard NBS-981

Estimation de la contamination lors de la préparation des échantillons

Afin de vérifier une éventuelle contamination en Pb pendant l'étape de préparation de l'échantillon, 3 blancs ont été réalisés, pour lesquels l'ensemble de la chimie est réalisée en ajoutant un traceur (spike) : le ^{205}Pb. La quantité de plomb est calculée à partir des rapports ^{207}Pb/^{205}Pb et ^{208}Pb/^{205}Pb : on trouve respectivement 16, 36 et 30 pg de Pb lors des 3 mesures. On peut donc considérer que la contamination lors de la préparation des échantillons est négligeable par rapport aux 10ng issus de l'échantillon.

II.3. Spectrométrie gamma

Les mesures d'activité du radium ont été réalisées sur un spectromètre Gamma. Il s'agit d'une technique d'analyse multi-élémentaire pour les radioéléments, qui a pour avantage d'être non destructive. J'ai réalisé la préparation des échantillons et les mesures ont été effectuées par Vittorio Barci.

II.3.1. Principe :

Les éléments radioactifs se désintègrent en émettant des rayonnements α ou β selon l'élément. L'émission de rayonnement γ suit généralement une désintégration α ou β, ce qui correspond à un réarrangement à l'intérieur du noyau. Le spectromètre Gamma permet de détecter ces rayons γ. Cette détection est basée sur l'interaction entre les rayons γ, particules neutres, et la matière du détecteur produisant un signal électrique. Ce signal est ensuite amplifié et mis en forme pour obtenir une impulsion dont la hauteur est proportionnelle à l'énergie déposée par la particule γ. La hauteur de cette impulsion est ensuite convertie en valeur numérique par le convertisseur analogique/digital puis

enregistrée dans la mémoire de l'analyseur multicanaux. Le spectre est construit en comptant le nombre d'évènements dans chaque canal, auquel correspond une énergie.

En sortie de ce détecteur, on obtient donc un spectre qui donne l'intensité (en coups par seconde) en fonction de l'énergie. Chaque pic défini par son énergie est caractéristique d'un élément, mais il peut exister des interférences. Les intensités des pics sont traduites ensuite en activité (unité Bq : becquerel) que l'on ramène à la masse ou au volume de l'échantillon (Bq/L ou Bq/kg).

II.3.2. Description du spectromètre gamma utilisé :

Les mesures des émetteurs gamma ont été réalisées avec une chaine de spectrométrie nucléaire afin de détecter les signaux et traiter les données.

Figure 3. 10 : Spectromètres gamma (Ortec) utilisés au laboratoire LRSAE

La chaine de comptage utilisée dans cette étude (placée dans une pièce climatisée à 18°C) est constituée par :

- un détecteur coaxial au germanium de type HPGe EG & G Ortec, refroidi par un cryostat alimenté en azote liquide,
- un préamplificateur
- un amplificateur linéaire conventionnel de type 572 EG & G Ortec,
- un codeur ou convertisseur analogique – numérique (analyseur multicanaux de type Spectrum Master Ortec 919),
- un ordinateur pour le traitement et le stockage des données.

Un château de plomb (5cm d'épaisseur) recouvert à l'intérieur d'une plaque de cuivre (2mm d'épaisseur) constitue une enceinte autour du détecteur dans lequel est placé l'échantillon pendant la mesure

II.3.3. Conditions expérimentales

Nous nous sommes principalement intéressés aux isotopes ^{226}Ra et ^{228}Ra : le ^{226}Ra pouvant être considéré comme stable aux échelles de temps mises en jeu lors des transferts d'eau souterraines et le ^{228}Ra pouvant décroitre sur cette période. Les deux isotopes appartiennent aux deux chaînes de désintégrations de l'^{238}U et du ^{232}Th.

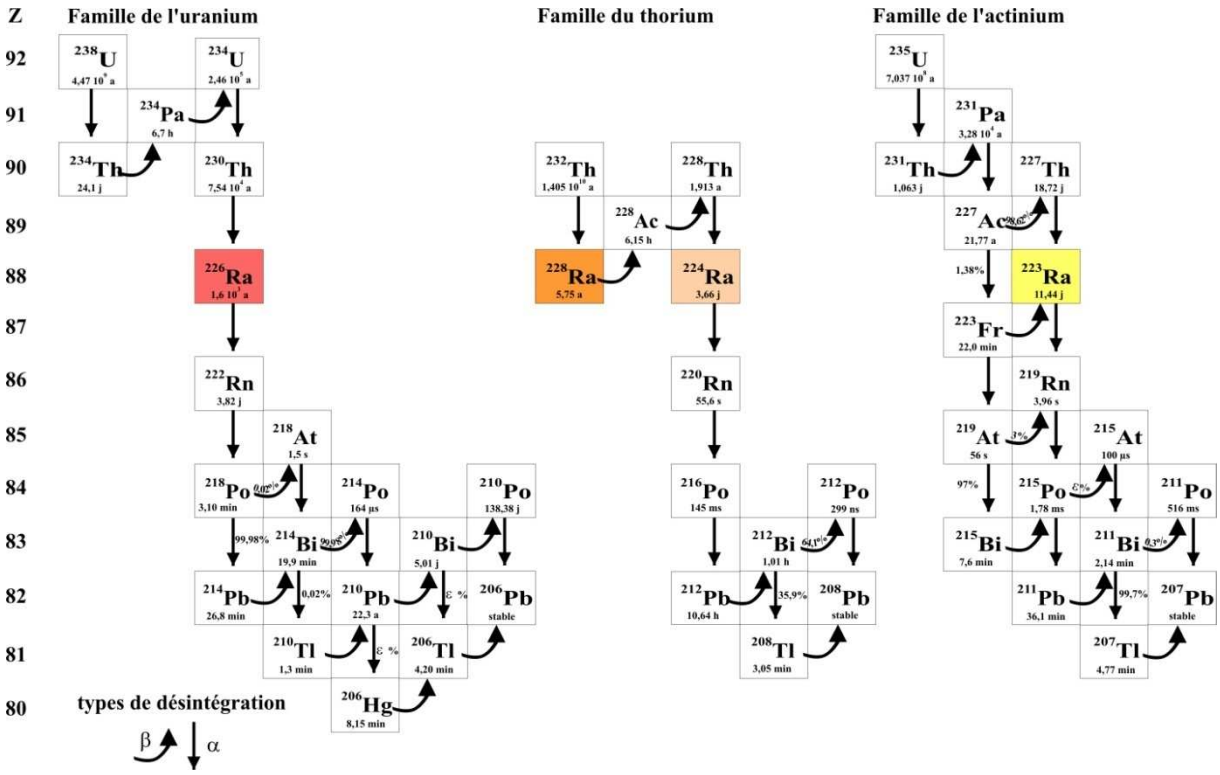

Figure 3. 11 : Schéma de désintégration radioactive des familles naturelles de l'uranium et du thorium (données banque de données NuDat, disponible sur Internet)

<u>Préparation des échantillons</u>

Etant données les faibles concentrations dans les eaux naturelles (de l'ordre de quelques fg.L^{-1}, Figure 1.1), une pré-concentration est nécessaire.

Deux méthodes ont été testées : la technique de co-précipitation en laboratoire et celle présentée au paragraphe I.4 avec les fibres de nylon imprégnées de MnO_2.

La première méthode se déroule en 2 étapes : une co-précipitation non sélective avec le MnO_2, puis une co-précipitation sélective du Ra avec le sulfate de baryum $BaSO_4$. Elle est présentée en annexe 3.

Etalonnage

L'étalonnage en énergie de la spectrométrie gamma consiste à établir la relation entre l'énergie et les numéros de canaux. Il est réalisé en utilisant une source standard de ^{152}Eu. Ce radio-isotope permet un étalonnage de 40 à 1408 keV (Petit, 2002).

Bruit de fond

Le bruit de fond est mesuré en absence de tout échantillon, dans les mêmes conditions (même détecteur, même géométrie du château de plomb et du cuivre, durée de comptage). Le bruit de fond a pour origine le rayonnement cosmique et la radioactivité naturelle ou artificielle, présente dans les matériaux constituant le spectromètre et son entourage. Le château de plomb et de cuivre a pour objectif de diminuer le bruit de fond.

Efficacité

La mesure d'une source étalon avec des activités connues de nature et de forme semblables à celles de l'échantillon, permet de déterminer l'efficacité d'un détecteur gamma. Le calcul de l'efficacité est donné par la formule suivante :

$$\varepsilon_i = \frac{S_i}{t \times I_i \times A \times m}$$

ε_i : efficacité de détection du pic du radionucléide standard à une énergie donnée E_i,

S_i : surface nette du pic de ce radionucléide,

t : temps de comptage (s),

I_i : intensité du pic du radionucléide standard,

A : activité massique du radionucléide standard (Bq.g^{-1}),

m : masse de la source (g).

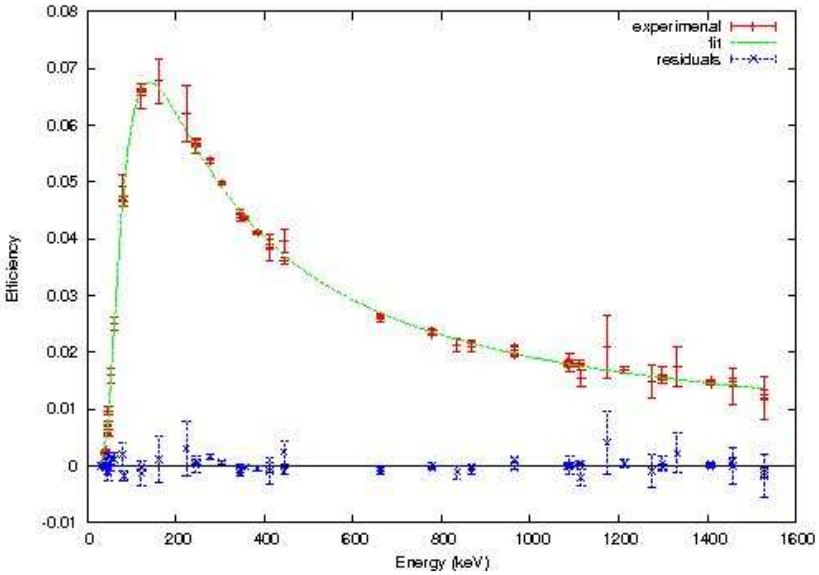

Figure 3. 12: Courbe d'efficacité du spectromètre gamma pour une géométrie donnée (dans cet exemple, boîte '4913' : 49 mm diamètre x 13 mm d'épaisseur).

La courbe d'efficacité pour une gamme d'énergie de 50 à 1500 keV (Figure 3. 12) est construite en interpolant les différentes valeurs d'efficacité mesurées aux divers pics visibles dans l'étalon. L'efficacité du détecteur est fonction de la géométrie de l'échantillon.

Calcul de l'activité

Les pics obtenus sur un spectre gamma ont des surfaces proportionnelles aux activités des radioéléments correspondants. Le calcul de l'activité volumique du radioélément est déterminé par la formule ci-dessous :

$$A_e = \frac{S_e - S_{bdf}}{t \times I \times \varepsilon_i \times V}$$

A_e : activité massique du radionucléide considéré ($Bq.L^{-1}$)

S_e : surface du pic de radionucléide dans l'échantillon,

S_{bdf} : surface du pic de radionucléide dans le spectre de bruit de fond,

t : temps de comptage (s), qui est identique pour l'échantillon et le bruit de fond

I : intensité de la raie du radionucléide,

ε_i : efficacité à l'énergie du pic correspondant,

V : volume de l'échantillon (L).

Pour la mesure de l'activité des isotopes ^{226}Ra et ^{228}Ra, les caractéristiques des pics utilisés sont résumées dans le Tableau 3. 4. La mesure peut être (i) directe si l'isotope émet des rayons γ ou (ii) sur les descendants si l'isotope n'émet pas de rayons γ ou si ceux-ci sont trop faibles. Dans ce dernier cas, l'équilibre doit être atteint, il faut donc attendre environ 10 fois la période la plus longue parmi les descendants, c'est-à-dire environ 1 mois dans le cas du ^{226}Ra ($T_{1/2}$= 3,8 jours pour le ^{222}Rn) en s'assurant toutefois que l'échantillon est scellé dans une boîte hermétique, pour éviter la perte du Rn, présent sous forme gazeuse. ^{228}Ac est le descendant direct du ^{228}Ra. Sa période est de 6,15h, l'équilibre est donc atteint au bout de 2 jours environ.

Tableau 3. 4: caractéristiques des pics utilisés pour la mesure de l'activité des isotopes ^{226}Ra et ^{228}Ra

Isotope	mesure	Emetteur Gamma utilisé	Intensité (%)	Energie (keV)
^{226}Ra	directe	^{226}Ra	0,035	186,1
	descendant	^{214}Pb	0,371 0,192	352 295
^{228}Ra	descendant	^{228}Ac	0,290 0,1746	911 969

II.4. Autres techniques analytiques

Les techniques présentées ci-après ont été utilisées pour analyser les échantillons mais les mesures ayant été effectuées par d'autres laboratoires, nous n'en donnerons qu'une brève description.

II.4.1. Chromatographie ionique

Les concentrations en cations et anions majeurs (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, NH_4^{+}, Cl^{-}, NO_2^{-}, NO_3^{-}, SO_4^{2-}et PO_4^{3-}) ont été mesurées par Christophe Le Poupon au laboratoire PROTEE (Toulon), par chromatographie ionique DX-120 (Dionex). Le système d'analyse est constitué d'une pompe, de colonnes (Anionique : IonPacAS9-HC, 4x250mm et cationique : CS12A, 4x250mm) de surpresseurs, d'une cellule de détection (CDM-3) par conductimétrie munis d'un stabilisateur de détection (DS4). Le montage analytique est alimenté par un passeur d'échantillons (AS40 Automated Sampler). Le pilotage des analyses et le traitement des données se font par le programme PeakNet 5.11. Les éluents sont délivrés sous pression d'air sec. La colonne de séparation, est protégée par une colonne de garde pour éviter les problèmes de colmatage et de contamination. Le blanc réalisé avec de l'eau Milli-Q et dans les mêmes conditions permet d'apporter des renseignements sur d'éventuelles contaminations lors de la préparation des échantillons. Les conditions opératoires et la composition des éluents utilisés par le système de chromatographie ionique pour les analyses sont résumées dans le Tableau 3. 5. Les seuils de détection sont de 0,5 mg/L pour Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+} et K^{+}, de 0,3 mg/L pour SO_4^{2-}, de 0,06 mg/L pour Cl^{-}, de 0,05 mg/L pour NH_4^{+} et NO_3^{-} , et 0,05 mg/L pour NO_2^{-}.

Tableau 3. 5: Conditions opératoires utilisées pour les analyses en chromatographie ionique.

Paramètres	***Anions***	***Cations***
Colonnes	IonPac AS9-HC analytical column (250 mm × 4 mm I.D.), AG9-HC guard column (50 mm × 4 mm I.D.)	IonPac CS12A analytical column (250 mm×4 mm I.D.), CG12A guard column (50mm×4 mm I.D.)
Composition de l'éluent	9 mmol/l Na_2CO_3	20 mN Acide MéthaneSulfonique
Flux de l'éluent	1,00 ml/min	1,00 ml/min
Surpresseur ASRS	Surpresseur auto-régénérant ULTRA II (4mm)	Surpresseur auto-régénérant ULTRA II (4mm)
Détection	Conductivité surpressée	Conductivité surpressée
Volume d'injection	100 µL	100 µL
Pression	2250 psi	2200 psi

Les concentrations en bromures (Br^{-}) ont été mesurées par Roland Simler au Département Hydrogéologie de l'UMR EMMAH (Avignon), également par chromatographie ionique.

II.4.2. Analyseur de carbone

Le carbone organique dissous (COD) a été mesuré par Gaël Durrieu au laboratoire PROTEE (Toulon), à l'aide d'un appareil TOC-VCSH (Shimadzu), équipé d'un passeur d'échantillon ASI-V (volume d'échantillon: 24 mL, volume d'injection: 50 µL). Les échantillons sont placés dans des tubes en verre préalablement lavés à l'acide nitrique 10% V/V (Fisher Scientific, analytical grade, 70%),

rincés à l'eau ultra pure et calcinés à 450°C pendant 4h pour éliminer toutes traces de carbone. Afin de détruire les carbonates, et donc ne mesurer que le COD, de l'acide chlorhydrique (30%, pro analysis, Fisher Scientific) est ajouté (1.5%), suivi d'un barbotage sous oxygène (5.0, Linde gaz) de 1,5 min. L'échantillon est ensuite analysé par une combustion catalytique (Pt) haute température à 680°C (Benner et Strom, 1993). Le CO_2 formé est mesuré par un détecteur infrarouge non-dispersif (NDIR). La technique est calibrée à l'aide de solutions standards d'hydrogénophtalate de potassium (0-10 mgC.L^{-1}, Fisher Scientific). Chaque échantillon est analysé entre 3 et 5 fois. Dans ces conditions, la détection limite et la déviation standard sur la mesure de COD sont respectivement de 0.15 mg.L-1 (ou 12.5 µMC) et 0.01 mg.L-1 (ou 0.8 µMC) (Louis et al, 2009).

II.4.3. Autres analyses isotopiques

Isotopes de l'oxygène

Les isotopes de l'oxygène ont été analysés par Michel Daniel au Département Hydrogéologie de l'UMR EMMAH (Avignon), à l'aide d'un spectromètre de masse VG Isoprime avec un système d'équilibration Aquaprep. Les rapports isotopiques $^{18}O/^{16}O$ obtenus sont normalisés par rapport à la composition isotopique moyenne de l'océan (SMOW : Standard Mean Ocean Water). La notation utilisée est le δ (en ‰) défini par la relation suivante :

$$\delta^{18}O = \left(\frac{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O}\right)_{éch}}{\left(\frac{^{18}O}{^{16}O}\right)_{SMOW}} - 1 \right) \times 1000$$

L'erreur sur la valeur est estimée à ± 0,15 ‰.

Isotopes $^{3}H/^{3}He$

Les datations par la méthode $^{3}H/^{3}He$ requièrent les mesures isotopiques de l'hélium et du néon. Ces analyses ont été effectuées par Elise Fourré, au laboratoire LSCE (Saclay) à l'aide d'un spectromètre de masse MAP-215 selon des procédures standards (Jean-Baptiste et al., 1992). Le néon et l'hélium sont extraits sous vide dans des tubes en verre puis analysés sur le spectromètre. La précision sur les concentrations est de 1% dans les échantillons d'eau. Les données sont corrigées des contaminations potentielles par l'air, ceci en utilisant les rapports $^{20}Ne/^{4}He$ et en supposant que le néon a une origine purement atmosphérique et que la température de recharge est de 13°C.

Pour l'analyse du ^{3}H, l'échantillon préalablement dégazé est scellé dans un ballon en verre (Corning 1724) et la composition en ^{3}H est déduite du ^{3}He accumulé pendant le temps de stockage (qui peut être de plusieurs mois si la teneur en ^{3}H est faible). Le principal avantage de cette technique est sa grande sensibilité par comparaison à la méthode conventionnelle de comptage, avec une limite de détection de l'ordre de 0,01 TU.

Chapitre 4 : Fond hydrogéochimique dans les eaux souterraines et les eaux de surface de la basse vallée du Var

Ce chapitre présente les gammes de concentration des éléments majeurs et traces dans les différents types d'eau de la basse vallée (nappe alluviale, aquifères des calcaires et des poudingues, eau de surface du Var). L'origine de ces éléments est discutée, en utilisant les concentrations élémentaires, mais également les données isotopiques du plomb et du strontium. Un traitement statistique de toutes ces données a été effectué afin d'identifier des groupes d'éléments et dégager des conclusions plus claires. Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article scientifique rédigé en anglais. Le résumé de cet article ainsi que les conclusions sont donnés en français.

Résumé

Les concentrations en éléments traces et majeurs dissous, ainsi que les isotopes du Sr et du Pb ont été déterminées dans le système aquifère (nappe alluviale, les aquifères des poudingues et des calcaires) et dans les eaux de surface (fleuve Var) de la basse vallée du Var (Sud-Est de la France). Des représentations statistiques (boxplots et diagrammes de fréquence cumulée) ont permis à définir les caractéristiques de chaque type d'eau et de distinguer la gamme de concentrations naturelle et celle influencée par les activités anthropiques.

Les faibles concentrations en éléments traces et les isotopes du Pb démontrent que les gammes de concentrations sont proches du fond géochimique naturel, influencé par les interactions eau / roche. Les isotopes du Pb mettent également en évidence une source primitive, qui pourrait être expliquée par l'influence des roches permiennes. U et As sont des éléments représentatifs des roches cristallines du bassin versant, et As semble influencé par des processus géochimiques tels que la sorption sur les argiles des dépôts alluviaux. Les isotopes du Sr et les concentrations élevées en SO_4^{2-}, Sr et Li montrent que les roches évaporitiques du Trias marquent fortement la chimie des eaux de surface et de la nappe alluviale. Principalement influencées par les carbonates, les eaux souterraines dans les calcaires et les poudingues sont localement affectées par la dissolution de roches évaporitiques. Les fortes concentrations en SiO_2 dissoute sont aussi spécifiques des eaux souterraines des poudingues. Les eaux souterraines des calcaires et des poudingues sont caractérisées par des compositions hétérogènes qui pourraient résulter des variations du temps de résidence, de la composition des roches et des profondeurs variables.

La qualité des eaux est généralement bonne pour la plupart des éléments analysés. Néanmoins les rapports Br^-/Cl^- et Br^-/ NO_3^- ont montré des pollutions dans la nappe alluviale et localement dans l'aquifère des calcaires, liées à des activités agricoles (nitrates et pesticides). Dans l'aquifère des poudingues, les concentrations en NO_3^- peuvent atteindre des niveaux élevés probablement dus à la fois à une pollution agricole et par les eaux usées domestiques. Malgré l'industrialisation de la basse vallée du Var, aucune pollution métallique (peut-être à l'exception du plomb) n'a pu être clairement détectée dans les eaux souterraines, et par conséquent, pour les éléments traces, les valeurs données (concentrations min, max et médiane) peuvent être utilisées comme des valeurs de référence du fond géochimique afin de détecter des contaminations futures, chroniques ou accidentelles dans l'un des réservoirs.

Groundwater and river baseline quality using major, trace elements, organic carbon and Sr-Pb-O isotopes in a Mediterranean catchment: the case of the Var Valley (SE France)

Cécile Potot[1], Gilbert Féraud[1], Urs Schärer[2], Aurélie Barats[1], Gaël Durrieu[3], Christophe Le Poupon[3], Yves Travi[4] and Roland Simler[4]

[1] : Université Nice Sophia Antipolis, Institut de Chimie de Nice, Laboratoire de Radiochimie Sciences Analytiques et Environnement, EA1175, 06108 Nice cedex2, France.
[2] : Université Nice Sophia Antipolis, Laboratoire GéoAzur, UMR6526 CNRS-UNS, 06108 Nice cedex2, France.
[3] : Laboratoire PROTEE, EA3819, Université du Sud-Toulon-Var, 83957 La Garde cedex, France.
[4]: Département Hydrogéologie, UMR EMMAH 1114, UAPV- INRA, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, 84000 Avignon, France.

Submitted to Journal of Hydrology (07/02/2011)

Abstract

Dissolved trace and major elements, organic carbon and Pb-Sr-O isotopes have been investigated in the surface and groundwater system of the Var River alluvial valley (south-eastern France), including alluvial, conglomerate and limestone aquifers and the surface water of the Var River. Boxplots and cumulative frequency distribution diagrams define chemical characteristics of each water group and distinguish between natural and anthropogenic range of concentrations.

Low concentration of trace elements and Pb isotopic ratios demonstrate that the measured baseline quality is close to the natural background, mainly influenced by water/rock interaction. Pb isotopes also evidence a specific primitive endmember, which may be tentatively explained by Permian rocks influence. U and As are representative of crystalline rocks of the watershed and thus display relative high content in the Var River. As undergoes geochemical processes such as sorption on clay minerals of the alluvial deposits. Sr isotopic ratios and high SO_4^{2-}, Sr and Li contents show that Triassic evaporitic rocks strongly imprint surface waters and alluvial groundwaters. Limestone and conglomerate aquifers are mainly influenced by carbonate, but may be locally affected by evaporitic rock dissolution. High dissolved silica is also specific to conglomerate groundwaters. Trace elements show that limestone and conglomerate groundwaters are characterised by heterogeneous compositions that may result from various residential times, rock compositions, and different sampling depth.

Even if water quality is generally good for most of the investigated elements, pollution by agricultural activity (fertilisers and pesticides) in the alluvial and some limestone groundwaters has been demonstrated by high NO_3^- and Br^- contents. Br^- is suspected to originate from methyl bromide fertiliser. In conglomerate aquifers, NO_3^- contents may reach high levels, probably due to both agriculture and residential waste pollution. Despite the industrialization in the Low Var Valley, no

metallic contamination (maybe Pb excepted) could be clearly detected and therefore, for trace elements, given parameters (min, max and median values) can be used as a baseline guide to detect future contamination.

Keywords: Groundwater quality, Baseline, Natural background, Trace elements, Lead isotopes, Strontium isotopes, Mediterranean watershed, Lower Var Valley.

I. Introduction

In Mediterranean areas, water is becoming one of the main environmental issues because of drought sensitivity and increasing consumption. Groundwater provides a large part of drinking water and its quality must be strictly monitored in order to prevent and detect both accidental and chronic contaminations. Detection of anomalous concentrations requires the knowledge of a previously well-established natural baseline. Moreover, this baseline must concern a large range of chemical elements including trace elements, in order to early detect low-level pollutions. The notion of baseline is discussed in details by Reimann and Garrett (2005) who insist on the fact that background remains specific to a restricted area. The definition used for this study will be “the range of concentrations of a given element […] in solution, derived entirely from natural, geological, biological or atmospheric sources, under conditions not perturbed by anthropogenic activity” (Edmunds and Shand, 2008 The knowledge of natural groundwater quality is necessary for long-term quality management and more precisely to achieve the purposes of the European Community Water Framework Directive (European Council, 2000) and its daughter Groundwater Directive (European Council, 2006).

The Var River is the second river, after the Rhone River, reaching the Mediterranean Sea in southern France, and its alluvial aquifer in the lower valley supplies drinking water to more than 600 000 inhabitants of the Côte d'Azur. Like many Mediterranean coastal sites, geography of the Var alluvial valley makes it really attractive for urbanisation because of the lack of flat space in surrounding areas. Groundwater resources are therefore often located below inhabited and industrial zones. This is a reason why many Mediterranean water resources are vulnerable and must be carefully monitored. Moreover, the studied watershed has representative lithologies of many catchments around the Mediterranean Sea, with crystalline rocks in the hinterland, and mostly marls, limestones, sandstones and evaporites in the foreland.

The aim of this work is (1) to define the main chemical characteristics of the different aquifers of the Lower Var Valley (LVV) and (2) to evaluate their relative anthropogenic and natural geological contributions. If the anthropogenic contribution is sufficiently low, we shall be able to use the obtained data as a baseline. In this paper, we shall report chemical data of major, trace elements and Sr-Pb-O isotopes in surface and ground waters, in the LVV in order to explain which are the main factors

driving hydrochemistry. Finally, this study would be useful not only in a local scale for water resource management, but also in a larger scale because of the representativeness of this watershed in the Mediterranean Basin.

II. Local settings

II.1. Geology

The study area is located in the Southern Alps (south-eastern France), in the 25 km long alluvial valley of the Var River. The whole watershed of the Var River is characterised by a large variety of lithologies (Figure 4. 1) (Féraud et al., 2009). (1) Crystalline rocks (migmatites, gneisses, micaschists and granites) of the Argentera-Mercantour massif belong to the Hercynian chain, at the north-eastern edge of the basin. (2) Continental Permian sediments deposited immediately above the previous rocks, all around the Mercantour massif, and at the north of Puget-Théniers. They partly consist of red argilites. They originate from alteration and erosion of the Hercynian chain but also from volcanic activity; they mainly consist of clays and fine micas. (3) The Triassic formations are dolomitic limestones, sandstones, marls and are partly characterised by an abundant proportion of gypsum ($CaSO_4$). (4) The Jurassic and Cretaceous marine sediments mainly consist in limestones, marls and thick marl–limestone alternations. The limestones may be dolomitic. (5) Tertiary sediments are more diversified, with sandstones ("grès d'Annot", well developed in the western part of the catchment basin, quartz dominated), limestones and marls. (6) At the south of the basin are found Miocene molasses, marls and limestones. (7) In the lower part of the Var Valley, deposits of the old Var delta fill the Pliocene ria, with two main facies: impervious marls in more distal part of deltaic fan, and about 600m-thick conglomerates (so-called "poudingues du Var") containing pebbles from rocks outcropping in the whole catchment. (8) In the alluvial valley, some terraces remain from the Quaternary glaciations and the 100m-thick formation of current alluvia consists of heterogeneous levels of non-consolidated pebbles, sand or marls.

The alluvial valley is located at a structural node, between the Castellane Range in the North-West (Figure 4. 2), consisting of a gently flexured geological nappe emplaced towards the South, and the Nice Range in the East consisting of more plicated and fractured sedimentary series. The Castellane Range thrusts over the autochthonous tabular terranes, called the Provençal Foreland; this gives a typical landscape with steep escarpments, called "Baou", bounding a large plateau. The slaking layer is generally the Triassic gypsum, outcropping at the bottom of the Baous. The Foreland is affected by a horst and grabben system, existing in the LVV, which had controlled the thickness of the Pliocene deposits. The geological map (Figure 4. 2) has been recently updated by a detailed study on deep structures (H2EA and Mangan, 2010).

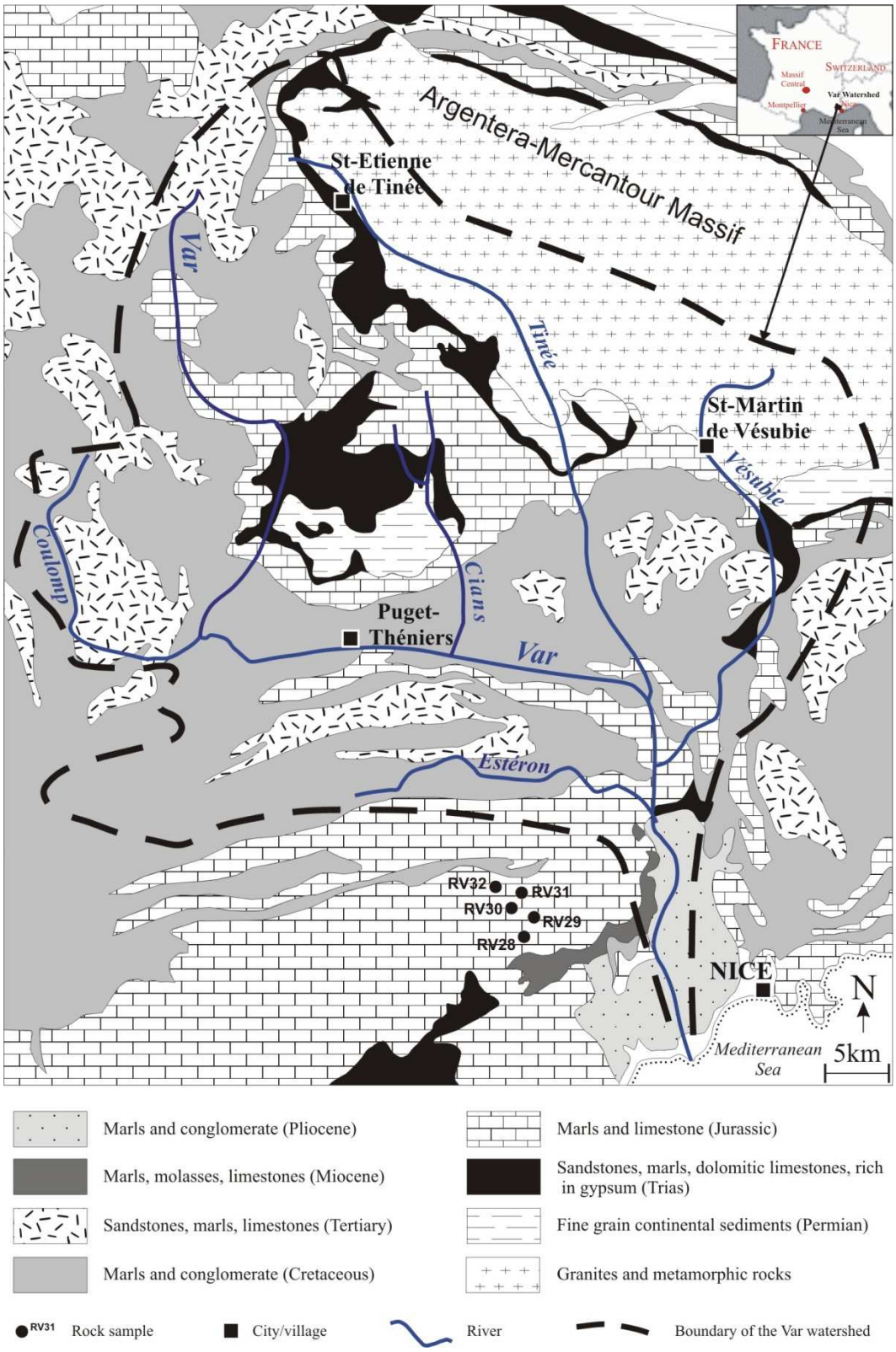

Figure 4. 1: Simplified geological map of catchment area of the Var River and location of some analysed rocks samples. The studied Var River alluvial valley is the downstream part from the confluence with the Vésuvie River to the mouth into the Mediterranean Sea.

II.2. Hydrogeology

Groundwater from LVV occurs mainly in alluvial deposits, Pliocene conglomerates and Jurassic limestones.

The thickness of alluvial filling ranges from 20 m to 100 m along the paleo Var River channel. The water table is 2 to 10m-deep in the unconfined part. Hydraulic conductivity measurements in Var alluvia displayed values ranging from 10^{-3} to 10^{-2} $m.s^{-1}$ (Guglielmi, 1993), with mostly higher values upstream. These alluvia appear therefore as very permeable. Vertical and horizontal variations of permeability with a factor of 1 to 100 evidence high local heterogeneities corresponding to observed variable alluvial grain size (Guglielmi, 1993). Nevertheless, the aquifer is considered as a unique unconfined aquifer, except nearby the mouth of the River where some clay lenses isolate semi-confined levels of water. In the last kilometre, below the airport, the clayey level becomes thick enough to divide groundwater as a superficial aquifer and a confined artesian one.

According to Guglielmi (1993), connections with the Var River are essential for water recharge. The Var is a torrential type river with a mean annual discharge of 50.9 $m^3.s^{-1}$ (HYDRO/MEDD/DE, 2010). The hydrological regime is pluvio-nival: high discharges occur during snow melting on spring and during Mediterranean rainy events on autumn, with some destructive floods. Low water level occurs on summer until September but monthly discharge is never lesser than 10 $m^3.s^{-1}$. Several dams were built with the aim of controlling the discharge of the Var River, and raising the water table previously felt because of massive extraction of gravels in the stream bed. However, very fine sediments have consequently settled and created local impervious layer, which could limit groundwater/river interaction.

The substratum of alluvial aquifer is made up of the Jurassic limestone and mainly of the Pliocene conglomerate, both with their own aquiferous properties. Deep supplies are suspected with piezometric data. The Jurassic limestone is karstified and many springs attest of a well-developed water circulation. Below the geological formations of the Castellane Range (Figure 4. 2), the Triassic gypsum creates an impervious basement and many springs are located along this boundary. We shall see that these rocks play an important role in water chemistry. Alluvia lay over the Jurassic Limestone in the northern edge of the alluvial valley (north of the Estéron confluence) and in the middle part, where the horst structure led to the Jurassic limestone exhumation (see Figure 4. 2). The Pliocene conglomerate has an apparent lower hydraulic conductivity, about 10^{-6} $m.s^{-1}$ (Guglielmi, 1993), but it is also affected by heterogeneities and fractures inducing local faster circulation. Recent long-time pumping test in a deep borehole has shown that conglomerate aquifer has a high productivity (Potot et al., submitted-a).

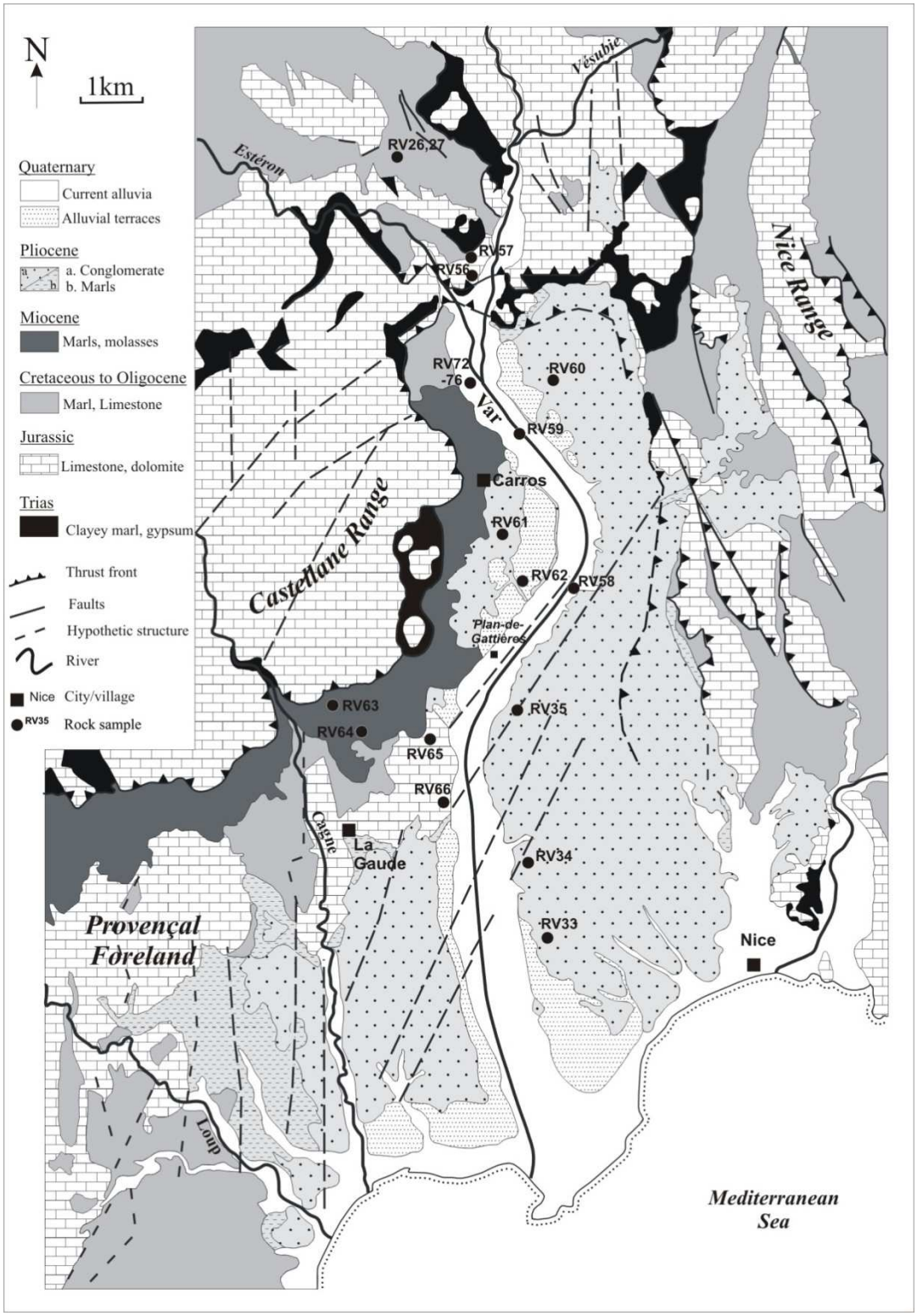

Figure 4. 2: Synthetic geological map of the Var Valley River, with main tectonic structures (modified from the map of H2EA and Mangan, 2010) and location of sampled rocks. Analysed rock samples that could not be shown on this map are located on Figure 4. 1, except sample RV89 located in Sospel, from East of Nice

Table 4. 1: Location and description of sampling sites: GPS coordinates (WGS 84), distance from the mouth, the Var river-side (L= left, R= right).

	Name	code [a]	GPS Coordinate		distance from mouth	River side	Type	Metallic part
Alluvial Groundwater	*Plan du Var robinet*	pdv	N 43°51.632	E 7°12.020	24	L	tap	Y
	Plan du Var forage	pdvf	N 43°51.632	E 7°12.020	24	L	borehole	Y
	Baou Roux place	brp	N 43°50.768	E 7°11.860	22.5	L	tap	Y
	Linde	lnd	N 43°50.529	E 7°11.767	22.2	L	borehole	Y
	Baou Roux stade	brs	N 43°50.446	E 7°11.878	21.8	L	borehole	Y
	Gilli	gil	N 43°50.248	E 7°11.406	21.5	R	tap	Y
	Lac du Broc	brc	N 43°49.094	E 7°10.971	19.8	R	borrow pit	N
	Pieracci	pie	N 43°49.047	E 7°11.416	19.4	L	borehole	Y
	Bastions	bas	N 43°47.801	E 7°12.475	16.7	L	well	Y
	plans	pln	N 43°47.406	E 7°12.100	16.3	R	borehole	Y
	Carros truite	cat	N 43°47.350	E 7°12.500	15.8	R	tap	Y
	Spinelli	spi	N 43°47.471	E 7°12.949	15.7	L	tap	Y
	Carros P6	ca6	N 43°47.305	E 7°12.40	15.6	R	well	Y
	Carros P4	ca4	N 43°47.160	E 7°12.519	15.4	R	well	Y
	Carros P5	ca5	N 43°47.130	E 7°12.542	15.3	R	well	Y
	La Manda P3	man	N 43°46.238	E 7°12.246	13	R	well	Y
	StadeCarros	stc	N 43°46.033	E 7°12.083	12.8	R	tap	Y
	Auda	aud	N 43°45.830	E 7°11.698	12.5	R	tap	Y
	Vive le J	vij	N 43°44.526	E 7°11.205	11.1	L	borehole	Y
	Calandri	cal	N 43°45.097	E 7°10.950	10.4	R	borehole	Y
	Bernardi	brn	N 43°44.431	E 7°10.769	9.3	R	borehole	Y
	Maccario	mcc	N 43°44.288	E 7°10.766	9.1	R	tap	Y
	Sainclair	scl	N 43°43.777	E 7°10.780	8.4	R	tap	Y
	Payan	pay	N 43°43.442	E 7°11.275	7.7	L	tap	Y
	Beccaria	bec	N 43°42.534	E 7°10.821	5.9	R	tap	Y
	Pugets P1	pu1	N 43°41.980	E 7°11.096	5	R	well	Y
	Pugets P2	pu2	N 43°41.931	E 7°11.094	4.8	R	tap	Y
	Pugets P3	pu3	N 43°41.900	E 7°11.100	4.7	R	well	Y
	Pugets P4	pu4	N 43°41.876	E 7°11.105	4.6	R	well	Y
	St Laurent P1	sl1	N 43°41.840	E 7°11.111	4.5	R	well	Y
	St Laurent P4	sl4	N 43°41.741	E 7°11.126	4.4	R	well	Y
	St Laurent P8	sl8	N 43°41.615	E 7°11.147	4.1	R	well	Y
	Prairies P1	pp1	N 43°40.880	E 7°11.615	2.9	L	well	Y
	Gymnase St Laurent	gsl	N 43°40.416	E 7°11.512	2.1	R	borehole	Y
	Sagnes P12	sa12	N 43°40.401	E 7°11.845	2	L	well	Y
	Sagnes P7	sa7	N 43°40.201	E 7°11.934	1.5	L	well	Y
	MIN	min	N 43° 40.133	E 7°12.276	1.3	L	borehole	Y
	Sagnes PA	saa	N 43°39.990	E 7°12.046	1.1	L	well	Y
	Aéroport puits 35	ap35	N 43°39.916	E 7°12.362	1	L	borehole	Y
	Aéroport réinjection	api	N 43°40.024	E 7°13.109	1	L	borehole	Y
	Aéroport puits 27	ap27	N 43°39.667	E 7°12.300	0.75	L	borehole	Y
	Tines FP1	ti1	N 43°39.256	E 7°07.842	0.2	R	well	Y
	Tines FS2	ti2	N 43°09.214	E 7°07.883	0.1	R	well	Y
Limestone Groundwater	*Aïgua Cauda*	agc	N 43°51.648	E 7°12.295	24	L	spring	N
	Villa Faraud source	vfr	N 43°50.215	E 7°11.369	21.4	R	spring	N
	gravière	gra	N 43°48.700	E 7°06.314	19.8	R	stream	N
	grav p1	gr1	N 43°48.708	E 7°05.218	19.8	R	borehole	Y
	grav p2	gr2	N 43°48.721	E 7°05.081	19.8	R	borehole	Y
	grav p3	gr3	N 43°48.721	E 7°04.887	19.8	R	borehole	Y
	Gourg vallon	grv	N 43°47.066	E 7°10.581	14.2	R	stream	N
	Gourg source	grg	N 43°47.115	E 7°10.439	14.2	R	spring	N
	fondeirasse	fon	N 43°46.163	E 7°10.394	12.2	R	equiped spring	Y
	st martin	sma	N 43°49.223	E 7°9.951	11.8	R	equiped spring	Y
	Sausses	sau	N43°45.107	E 7°09.513	10.1	R	equiped spring	Y
	Sourcet	src	N 43°45.492	E 7°06.967	9.8	R	equiped spring	Y
	Riou	rio	N 43°45.483	E 7°06.958	9.8	R	equiped spring	Y
	Giordano	gio	N 43°44.806	E 7°10.513	9.8	R	borehole	Y
	Mourailles	mou	N 43°40.893	E 7°15.330	7.8	L	equiped spring	Y
	Lauron	lau	N 43°41.339	E 7°04.262	4.5	R	equiped spring	Y
	noyers	noy	N 43°41.821	E 7°03.019	4.5	R	equiped spring	Y
	Pied de digue	pdd	N 43°38.437	E 7°07.543	0.1	R	borehole	Y
Conglomerate Groundwater	*Vallon Tuilière*	tui	N 43°47.267	E 7°11.783	16.2	R	stream	N
	Portanery	prt	N 43°47.228	E 7°12.018	16.1	R	tap	Y
	daniel	dan	N 43°46.942	E 7°12.134	14.8	R	borehole	Y
	Roguez	rgz	N 43°43.320	E 7°13.401	14.1	L	borehole	Y
	herrewyn	her	N 43°43.533	E 7°13.200	11.8	L	borehole	Y
	St Sylvestre1	sy1	N 43°43.991	E 7°14.647	7.4	L	borehole	Y
	St Sylvestre2	sy2	N 43°43.991	E 7°14.647	7.4	L	borehole	Y
	Iscles source	isc	N 43°42.589	E 7°10.678	6	R	spring	N
	La tour	tou	N 43°42.293	E 7°10.666	5.5	R	spring	N
	Piol	pio	N 43°42.160	E 7°15.183	4.9	L	equiped spring	Y
	ragni	rgn	N 43°41.857	E 7°09.537	4.8	R	borehole	Y
	Arboras	arb	N 43°41.609	E 7°11.987	4.4	L	borehole	Y
	Vallon des vaux	vax	N 43°40.988	E 7°09.319	3.5	R	borehole	Y
	snadec	sna	N 43°40.900	E 7°09.833	3.5	R	tap	Y
	Tines poudingues	tip	N 43°39.076	E 7°08.086	0.7	R	equiped spring	Y
	Vaugrenier	vag	N 43°37	E 7°07	0.1	R	borehole	Y
	Hippodrome	hip	N 43°38.674	E 7°08.624	0.1	R	borehole	Y
Var River	*Var Pt Ch Albert*	va8	N 43°50.250	E 7°11.517	21.5	-	river	N
	Var seuil7	va23	N 43°45.843	E 7°12.233	12.7	-	river	N
	Var Carrefour	vcf	N 43°43.833	E 7°10.967	8.4	-	river	N
	Var St laurent (stade)	vsl	N 43°40.367	E 7°11.733	2.1	-	river	N
	Var aval	va12	N 43°40.317	E 7°11.783	1.8	-	river	N
Other	*VA10*	va10	N 43°46.917	E 7°12.800	13	R	canal	N

[a] The codes of sites are reported on Figures 4.3, 4.10, 4.11, 4.12, 4.14 and 4.16.

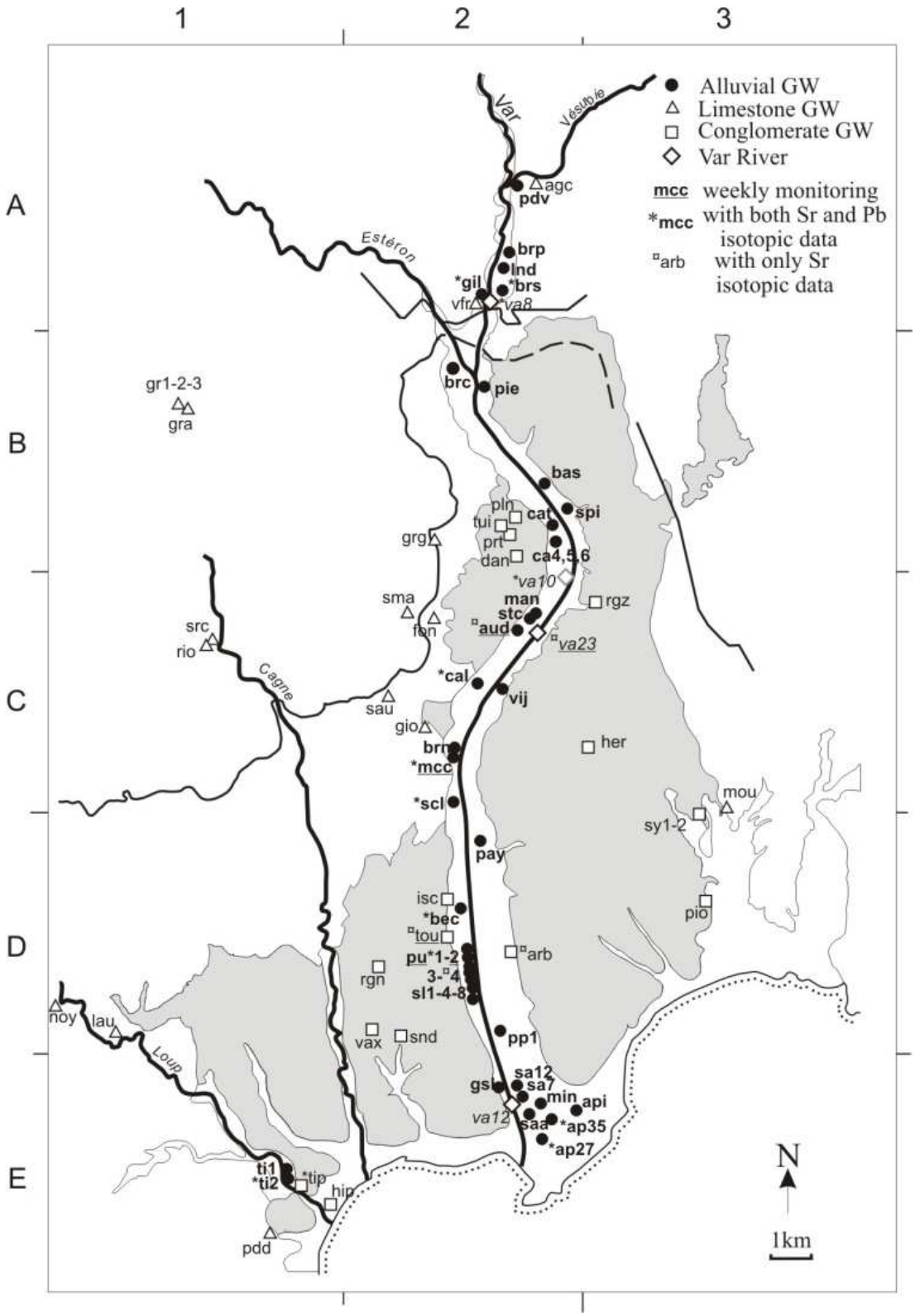

Figure 4. 3 : Location of water sampling sites, described on Table 4. 1. Shaded areas remind the location of the Pliocene terranes (marls and conglomerates). The grid shares the map to better locate sample sites cited in the text.

III. Sampling and analytical methods

Concentrations of dissolved major species, trace elements and organic carbon have been investigated. 453 samples of the Var River and the groundwater of alluvial, limestone and conglomerate aquifers were collected during 6 complete campaigns in different hydrological periods. Moreover, a weekly monitoring was carried out on 5 selected sites: 3 alluvial, 1 conglomerate and 1 river samples, from January 2009 to January 2010. Sampling sites are described in Table 4. 1 and their location is given in Figure 4. 3. They consist in wells, springs, boreholes, and surface waters.

Polypropylene (PP) and high-density polyethylene (HDPE) bottles, respectively for trace and major elements, were acid-washed with 10% HNO_3 during 24h and rinsed twice with ultra-pure water for trace elements and deionised water for major elements. On the field, pH, electrical conductivity and temperature were measured on a WTW® field pH-metre. In addition, during the last campaign (Sep.09) and the weekly monitoring, dissolved oxygen measurement was done with a Hanna® field O_2- meter. HCO_3^- was measured in the field or in the laboratory within the following day, with a Hach® Titrator Kit. The samples were filtered on field with a single-use 0.45µm syringe-filter. They were stored in a cool box on the field, and the ones for trace elements as well as Sr and Pb isotopes were acidified in a clean room with ultra-pure Trace Select nitric acid to 1% HNO_3 (v/v). Samples for dissolved organic carbon were poisoned with NaN_3 (50µL of a solution at 1M, in 60mL sample). All samples were stored at 4°C. Major element concentrations were measured (Jun.08 campaign excepted) by DX-120 ion chromatography (DIONEX®) in the PROTEE laboratory in Toulon (France). Dissolved Organic Carbon (DOC) content was measured by TOC-VCSH analyser (Shimadzu®). For Mar.09, Sep.09 and monitoring samples, measurements of Br^- concentrations by ion chromatography (DIONEX) and ^{18}O analysis by VG Isoprime Mass spectrometer with Aquaprep equilibration system, were performed in the EMMAH Hydrogeology Laboratory in Avignon (France). Measurement of trace element and total silicon concentrations were performed with an Elan-DRCII ICPMS (PerkinElmer®) in Nice (France). As a function of atomic weight, Ge or Tb was used as internal standard to compensate instrumental drifts and instabilities. Systematic analyses of the certified reference natural river water SLRS-4 were performed to check measurement accuracy and reproducibility (Table 4. 2) and daily replicates were analysed to estimate the repeatability. Mean values of all the elements are in agreement with certified values or compiled values from a previous inter-comparison study (Yeghicheyan et al., 2001). Arsenic is known to be potentially interfered ($^{40}Ar^{35}Cl$ or $^{40}Ca^{35}Cl$) (e.g. Epov et al., 2004). These interferences are promoted in samples containing high chlorine or calcium amount. In this study, a correction equation is used to remove these potential interferences (=-3.127*^{77}Se + 2.735*^{82}Se). Nevertheless, data are affected by high standard deviation (Table 4. 2) as a result of interferences. Measured mean As value in SLRS-4 river water is in agreement with certified one, accounting the uncertainty and standard deviation. For most elements, at

least 85% of analyses are in the reference range (see recovery in Table 4. 2), except for Cd, Co and Cs with respective overlap value of 62, 63 and 55%. This may be explained by low concentrations for Cs and Cd, and by CaO interferences on Co that may display higher values (Yeghicheyan et al., 2001). Total composition of rocks was measured by ICP-MS for trace elements and ICP-AES for major elements at the laboratory CRPG in Vandœuvre lès Nancy (France).

Sr and Pb isotopic compositions were investigated on some selected samples (see Figure 4. 3) to better constrain respectively natural and anthropogenic sources. Isotopic analyses were performed with VG-Sector TIMS at the Géoazur Laboratory in Nice. Preparation of samples was processed in a clean room, with bi-distilled acids. 100mL of water samples were evaporated in Savillex tubes. Rocks samples were selected under binocular magnifier, rinsed in ultra-sonic bath with diluted acid for few minutes, and dissolved in 6N HCl for limestone and gypsum samples and in 6N HF and few drops of 7.5N HNO_3 for alluvial sediments. For both rock and water samples, purification of lead was achieved on AG1X8 ion exchange resin with HBr complexes (Manhes et al., 1978). Strontium isotopes required purification on Sr-spec® resin (Horwitz et al., 1991). 2 drops of ultra-pure H_20_2 is added to destroy organic matter and then dried. Samples were deposited on a previously degassed rhenium filament, with silica gel or TaF, respectively for Pb or Sr, and 2 drops of H_3PO_4. Analyses of NBS-981 Standard (common lead) allowed the lead mass fractionation to be evaluated: a value of 1.5 ‰ +/-0.5 per mass unit was obtained. For Sr isotopic composition, average ratio for NBS-987 Standard was 0.71026 +/- 0.00001 (2σ) (certified value is 0.71034 +/- 0.00026).

Table 4. 2: Results obtained on the River water reference material SLRS-4 [a] and comparison with reference values: certified values [a] and average values compiled by a previous inter-comparison study [b].

(in µg.L^{-1})		**Reference value**	Uncertainties [c]	**Measured mean value**	SD. [d]	Recovery [e] %	n
Certified values (SLRS-4 NRC)	Cd	**0.012**	0.002	**0.009**	0.004	62	13
	Sr	**26.3**	3.2	**28.3**	0.3	100	2
	Co	**0.033**	0.006	**0.041**	0.005	63	38
	U	**0.050**	0.003	**0.047**	0.003	90	40
	Pb	**0.086**	0.007	**0.084**	0.015	98	40
	Mo	**0.21**	0.02	**0.20**	0.02	100	40
	As	**0.68**	0.06	**0.77**	0.13	87	54
	Zn	**0.93**	0.1	**0.95**	0.16	88	17
	Cu	**1.81**	0.08	**1.77**	0.12	88	40
	Ba	**12.2**	0.6	**12.6**	0.4	100	13
	Al	**54**	4	**56**	10	86	29
Compiled uncertified values (Yeghicheyan, 2001)	Cs	**0.009**	0.001	**0.007**	0.001	55	40
	W	**0.013**	0.001	**0.012**	0.016	88	32
	Li	**0.54**	0.07	**0.49**	0.05	96	26
	Ti	**1.46**	0.08	**1.40**	0.10	88	16
	Rb	**1.53**	0.05	**1.60**	0.22	85	34

[a] SLRS-4 NRC-CNRC, National Research Council-Conseil National de Recherche Canada.
[b] Yeghicheyan et al, 2001.
[c] Uncertainties are confidence limits (95%) for certified values, standard deviation for compilation values.
[d] S.D. is the standard deviation obtained on the n measurements.
[e] Recovery value gives the percentage of each measured value (+/- SD) in the range of reference values (+/- uncertainties).

IV. Hydrochemical data

All data are given for each class of water: “alluvial GW” is groundwater (GW) sampled in the alluvial aquifer, “limestone GW” is groundwater from the aquifer of karstified limestone, “conglomerate GW” originates from the aquifer of Pliocene conglomerate and “Var River” is surface water from the river. The Table 4. 3 shows the range of variation and the median values for pH, electrical conductivity (EC), temperature, dissolved oxygen content, isotopic signature of oxygen ($\delta^{18}O$) and Dissolved Organic Carbon (DOC). The Table 4. 4 presents data obtained for major and trace elements with literature data for comparison (Kilchmann et al., 2004; Shand and Edmunds, 2008).

IV.1. Physical parameters, DOC and $\delta^{18}O$

pH appears sensibly higher and more clustered in Var River waters (around 8.27) than in all groundwaters where it is circum-neutral (Table 4. 3). Degassing of CO_2 in the torrential surface waters can explain this difference. Maximum values of electrical conductivity (EC) appear lower for the Var River water than for all groundwaters. Nevertheless, median value is the lowest for limestone GW (346 $\mu S.cm^{-1}$) and the highest for alluvial GW (691 $\mu S.cm^{-1}$); conglomerate GW and Var River present similar values (respectively 544 and 545 $\mu S.cm^{-1}$).

Groundwaters are in oxidising conditions: dissolved oxygen has high concentration (overall median value of 8.6 $mg.L^{-1}$). Only one sample, in a 180m to 390m deep borehole of the conglomerate aquifer (*rgz*, C3 in Figure 4. 3, “C3” gives the location on the map grid), shows a much lower dissolved oxygen content of 2.7 $mg.L^{-1}$. Concentrations of Dissolved Organic Carbon (DOC) range from 0.13 to 3.48 $mgC.L^{-1}$ but 90 % have lower concentrations than 1 $mgC.L^{-1}$, which is lower than the European median value of 2.16 $mgC.L^{-1}$ (Goody and Hinsby, 2008).

Oxygen isotopic signature ($\delta^{18}O_{VSMOW}$, in ‰) –gives information about the origin of water. As generally observed, rainwater in high elevation area shows more depleted values than coastal precipitations (Ingraham, 1998): $\delta^{18}O$ weighted mean value is -4.2‰ in Monaco (altitude 2m) and -6.5 ‰ in Malaussène (359 m) near the confluence of the Tinée and Var Rivers (data on 1999-2004 and 1997-1998 periods respectively, IAEA/WMO, 2006). Elevation of the headwater of the Var River is around 1200m: precipitation must have a more depleted $\delta^{18}O$ signature. In addition, snow can persist for several months, which may explain the mean value of -10.0‰ in the Var waters (range from -11.4 to -8.5 ‰). Conglomerate and limestone have close value range, much less depleted than Var River (respective median values of -7.1 and -7.6 ‰), which demonstrates that recharge water originates from the Lowland. Alluvial GW samples display intermediate values, from -10.3 to -6.5 ‰.

Table 4. 3: Statistical features [a] of parameters: pH, electrical conductivity (EC), temperature, dissolved oxygen content (dissolved O_2), isotopic signature of oxygen ($\delta^{18}O$), and dissolved organic carbon (DOC). "min", "max" and "median" are minimum, maximum end median values, respectively.

Type		Alluvial GW				Limestone GW				Conglomerate GW				Var River			
		min	max	median	n	min	max	median	n	min	max	median	n	min	max	median	n
pH		7.1	8.27	7.55	267	7.04	8.36	7.7	37	7.15	7.81	7.35	62	8.03	8.63	8.27	58
Conductivity	$\mu S.cm^{-1}$	324	1028	691	267	272	1152	384	37	437	1145	544	62	277	787	545	58
Temperature	°C	7.0	21.8	14.5	267	7.7	16.3	12.7	37	8.8	16.3	14.9	62	2.4	22.2	10.8	58
Dissolved O_2	$mg.L^{-1}$	5.4	10.3	8.2	116	4.5	10.8	9.7	12	2.7	10.6	9.4	40	8.5	14.2	10.5	33
$\delta^{18}O_{SMOW}$	‰	-10.3	-6.5	-8.5	116	-8.3	-6.5	-7.6	12	-8.1	-6.1	-7.1	40	-11.4	-8.5	-10.0	33
DOC	$mgC.L^{-1}$	0.21	2.06	0.48	192	0.31	1.07	0.44	21	0.13	3.48	0.29	47	0.32	1.88	0.72	43

[a] Statistics are calculated from the whole dataset (complete campaigns of January 2008, March 08, May 08, June 08, March 09 and September 09 and weekly monitoring, but only from 2009 for dissolved O_2 and $\delta^{18}O$).

Table 4. 4: Statistical parameters [a] on concentrations for major (in mg.L^{-1}) and trace elements (in µg.L^{-1}) [b] and comparison with literature data [c]. See legend in Table 4.3. "5%" and "95%" are the 5th and 95th percentiles.

type	Alluvial GW						Limestone GW						Conglomerate GW					
	min	max	median	5%	95%	n	min	max	median	5%	95%	n	min	max	median	5%	95%	n
SiO_2	4.9	15.2	9.1	6.3	12.5	269	2.6	15.9	2.6	3.8	12.7	37	8.5	36.8	9.4	22.6	24.4	62
HCO_3^-	79	328	209	140	265	218	94	406	164	209	395	36	164	391	177	268	311	59
Br^-	0.003	0.401	0.105	0.009	0.342	139	0.000	1.210	0.002	0.009	1.057	18	0.016	0.616	0.022	0.035	0.077	45
F^-	0.06	22.00	0.21	0.13	0.30	235	0.08	0.35	0.09	0.13	0.27	32	0.10	0.37	0.14	0.19	0.31	56
Cl^-	3.7	69.5	22.1	14.2	41.6	235	3.3	37.3	3.5	5.3	27.5	32	5.8	174.0	8.8	11.5	26.7	56
NO_2^-	< DL	2.83	0.07	< DL	0.65	235	< DL	0.27	< DL	0.03	0.14	32	< DL	1.12	< DL	0.06	0.30	56
NO_3^-	0.1	48.1	8.6	0.9	22.0	235	< DL	48.9	0.4	1.5	40.0	32	< DL	72.1	3.6	32.1	44.4	56
PO_4^{3-}	< DL	2.58	< DL	< DL	0.29	235	< DL	0.62	< DL	< DL	0.40	32	< DL	1.90	< DL	< DL	0.32	56
SO_4^{2-}	49.5	342.3	132.4	70.3	212.6	235	5.3	350.6	5.6	21.4	153.9	32	5.7	177.5	11.7	17.8	102.3	56
Na^+	2.1	39.1	17.4	10.6	25.2	235	0.8	22.6	0.9	3.4	16.8	32	4.2	85.7	7.8	8.7	22.1	56
NH_4^+	< DL	3.33	< DL	< DL	0.41	235	< DL	0.08	< DL	< DL	< DL	32	< DL	1.05	< DL	< DL	0.29	56
K^+	0.8	3.8	2.0	1.1	2.7	235	0.1	2.2	0.1	0.5	1.7	32	0.5	4.0	0.6	0.8	2.4	56
Mg^{2+}	7.0	31.7	13.4	10.1	16.2	235	3.5	31.6	5.6	13.0	31.1	32	2.8	27.0	3.5	4.2	16.3	56
Ca^{2+}	51.8	162.5	95.0	71.2	110.8	233	22.1	139.2	41.7	58.2	131.5	31	62.1	139.6	69.9	83.7	109.8	56
Al	< DL	10.60	< DL	< DL	5.30	181	< DL	3.19	< DL	< DL	2.95	23	< DL	9.26	< DL	< DL	1.98	40
As	0.09	1.70	0.66	0.31	1.08	270	0.10	2.72	0.12	0.20	1.15	37	0.07	2.20	0.15	0.25	0.91	62
B	< DL	71.21	26.75	13.96	35.63	167	< DL	114.85	< DL	4.44	72.16	28	< DL	59.92	< DL	10.55	49.07	38
Ba	11.6	66.3	44.6	30.3	59.0	271	2.0	41.5	2.3	5.2	35.2	37	16.7	85.7	20.2	34.8	42.9	63
Cd	< DL	0.606	0.016	< DL	0.221	111	< DL	0.082	< DL	< DL	0.064	13	< DL	0.488	< DL	< DL	0.154	17
Co	0.06	1.42	0.17	0.10	0.25	272	0.05	0.53	0.06	0.11	0.33	37	0.08	0.57	0.10	0.17	0.30	63
Cs	< DL	0.079	0.002	< DL	0.014	272	< DL	0.155	< DL	0.003	0.064	37	< DL	0.016	< DL	< DL	0.012	63
Cu	0.03	13.24	0.67	0.34	1.79	272	< DL	1.00	0.03	0.19	0.95	37	< DL	2.22	0.07	0.17	1.45	63
Li	2.12	18.16	9.12	4.39	11.88	271	0.09	21.11	0.13	0.94	8.23	37	0.55	31.40	1.53	3.64	8.94	63
Mo	0.20	1.43	0.74	0.49	1.07	272	0.04	1.70	0.05	0.16	1.54	37	0.05	1.17	0.09	0.23	0.48	63
Pb	< DL	0.823	0.032	0.005	0.297	272	< DL	0.188	< DL	< DL	0.067	37	< DL	0.609	< DL	0.008	0.093	63
Rb	0.11	1.44	0.40	0.20	0.99	245	0.14	1.46	0.15	0.31	1.04	33	0.05	1.58	0.08	0.12	1.04	59
Sr	576	3190	1195	743	1662	268	28	3800	37	197	3596	37	385	1570	389	422	1110	61
U	0.40	1.72	0.99	0.76	1.33	272	0.20	4.59	0.21	0.37	1.48	37	0.44	1.90	0.51	0.62	1.06	63
W	< DL	0.086	0.019	0.008	0.051	232	< DL	0.046	< DL	< DL	0.031	28	< DL	0.127	< DL	< DL	0.029	47
Zn	< DL	194	7	2	142	106	< DL	837	< DL	< DL	211	16	< DL	23	< DL	< DL	4	40

[a] Statistics are calculated on the whole dataset (weekly monitoring and complete campaigns, except June 2008 for majors, only March and Sep. 09 for Br^-).

[b] DL = Detection Limit.

Table 4.4 (continued)

type	Var River						Data from literature			
	min	**max**	**median**	**5%**	**95%**	**n**	**Carb.**	**Evap.**	**Mol.**	**Europ. GW**
SiO_2	3.6	7.2	6.0	4.6	6.8	60	6.400	6.400	12.600	9.8
HCO_3^-	80	202	132	84	176	47	214	238	282	168
Br^-	0.000	0.018	0.003	0.000	0.015	39	0.003	0.008	0.009	0.090
F^-	0.12	0.76	0.22	0.16	0.35	51	< LD	< LD	< LD	0.15
Cl^-	6.6	51.1	16.5	7.5	29.3	51	2.7	2.9	3.0	19.0
NO_2^-	< DL	1.13	0.06	< DL	0.33	51				0.03
NO_3^-	0.1	3.0	0.9	0.3	2.0	51	3.00	< LD	8.1	1.6
PO_4^{3-}	< DL	3.30	< DL	< DL	0.43	51				1.2
SO_4^{2-}	48.1	209.0	137.0	57.3	197.4	51	8.6	1043.3	12.2	10.0
Na^+	5.8	33.8	12.6	6.2	22.7	51	1.6	4.8	2.4	21.1
NH_4^+	< DL	2.18	< DL	< DL	0.38	51				0.19
K^+	0.5	2.1	1.2	0.7	2.1	51	0.8	1.6	0.8	5.3
Mg^{2+}	2.8	14.2	10.2	5.7	13.9	51	4.1	57.7	13.5	19.6
Ca^{2+}	32.1	99.2	70.8	38.9	97.1	51	72.3	426.0	82.2	57.1
Al	< DL	14.20	3.86	1.26	12.02	44	3.0	14.1	8.2	4.0
As	0.43	4.47	2.19	1.30	3.84	60	< LD	< LD	< LD	0.5
B	6.50	37.74	12.85	7.40	31.18	33	8.00	<25	3	34.2
Ba	14.8	44.4	28.7	18.9	36.1	60	11.1	9.6	26.8	46.9
Cd	< DL	0.074	0.004	< DL	0.072	19	<0.2	0.2	< LD	< LD
Co	0.07	0.26	0.15	0.09	0.21	60	< LD		< LD	0.08
Cs	0.010	0.398	0.054	0.014	0.225	60				0.02
Cu	0.20	1.48	0.43	0.25	0.70	60	0.30	2.90	< LD	1.2
Li	3.01	16.91	9.73	4.18	14.03	60	< LD	28	2	11.3
Mo	0.43	1.40	0.84	0.50	1.23	60	0.30		0.3	0.4
Pb	< DL	0.159	0.007	< DL	0.079	60	0.400		<0.2	0.39
Rb	0.52	2.23	0.99	0.63	1.35	55	0.60	17.40	0.50	3.13
Sr	409	1530	1115	564	1438	59	0.15	8.22	0.22	0.24
U	0.37	1.25	0.82	0.55	1.12	60	0.30	5.20	0.50	0.07
W	0.022	0.094	0.041	0.028	0.075	52				< LD
Zn	< DL	1	< DL	< DL	1	32	0.90	2.10	0.90	11.50

IV.2. Major elements

On a Piper diagram (Figure 4. 4), waters from conglomerate and limestone aquifers appear to be Ca^{2+} and HCO_3^- dominated. Waters from alluvial aquifer and river are Ca^{2+} and SO_4^{2-} dominated. Alluvial aquifer and Var River domains are almost superposed, in agreement with a major feeding of alluvial waters by the Var River. However, as expected, in boxplots (Figure 4. 5), concentrations in alluvial aquifer are always higher than those in Var River, except for low concentration elements (NO_2^-, PO_4^{3-}, F^-, and NH_4^+) for which there is no significant difference between water groups.

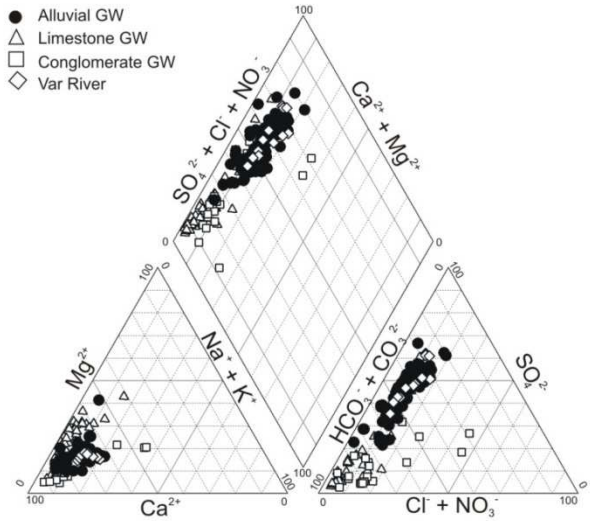

Figure 4. 4: Piper diagram on complete campaign samples (except June 2008).

In limestone and conglomerate GW samples, SO_4^{2-} is lower than in alluvial GW and Var River, on the exception of the sampling site *vfr* located in the northern part of the study area (A2 inFigure 4. 3). In this site, EC reaches 1150µS.cm^{-1}. The high SO_4^{2-} concentration in this site (350.6 mg.L^{-1}) demonstrates the local predominant influence of Triassic evaporite dissolution (Figure 4. 2). As already shown with the Piper diagram, limestone GW display relatively high concentrations in Ca^{2+} and HCO_3^-, but waters from conglomerate aquifer have the highest HCO_3^- concentrations (median concentration reaches 268 mg.L^{-1} compared to 209 mg.L^{-1} in alluvial and limestone GW). High content of Mg^{2+} is more specific to limestones because of dolomitic facies, even if it is variable as shown by the large box in Figure 4. 5.

Conglomerate GW are characterised by high NO_3^- concentrations (median value 32.1mg.L^{-1}). In limestone GW, NO_3^- is generally low (median 1.5 mg.L^{-1}) except in *noy*, *sau*, *gio*, *vfr* samples (respectively D1, C2, C2, A2 in Figure 4. 3) with concentrations from 20 to 45 mg.L^{-1}. NO_3^- median value in alluvial GW is 8.4 mg.L^{-1}, whereas the maximum value in the Var River is 3.0 mg.L^{-1}.

High content of dissolved silica (expressed as SiO_2) is also specific to conglomerate GW: median SiO_2 concentration is 22.6 mg.L^{-1} whereas it ranges between 3.8 to 9.1 mg.L^{-1} in other water types.

Median values of Cl^- are 22.1, 5.3, 11.6 and 16.5 $mg.L^{-1}$ in alluvial, limestone, conglomerate GW and Var River, respectively. Some of conglomerate GW (*tip* and *hip* samples, E1 in Figure 4. 3) and one sample in alluvial GW (*api* in the airport, E2 in Figure 4. 3) show anomalous high Cl^- concentrations (Figure 4. 4). For these coastal sites marine intrusion is suspected. Nevertheless, Cl^- content may also result from Triassic evaporitic rocks (mainly halite: NaCl) dissolution.

Bromide (Br^-) is generally low (overall median value 0.04 $mg.L^{-1}$) but reaches high concentrations in *gio* and *hip* sites, respectively 1.21 and 0.62 $mg.L^{-1}$, which will be discussed in sections V.3 and V.5.

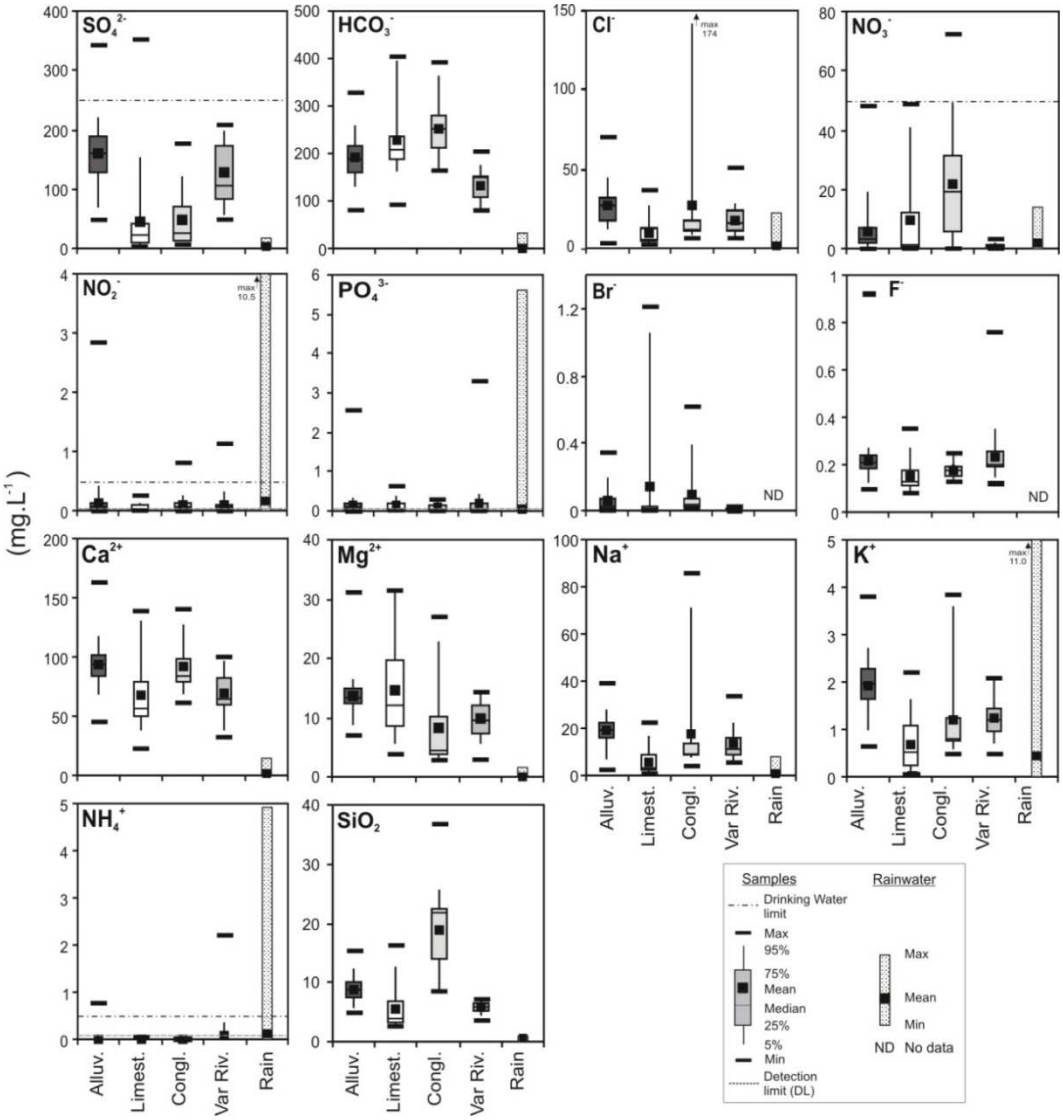

Figure 4. 5: Boxplots (or box-and-whisker plots) of major element composition in the different investigated aquifer types and the Var River ; comparison with rainwater composition and Drinking water quality (DWQ) limits. Given parameters are maximum (Max), minimum (Min), median and mean values, the 5th and 95th percentiles (limit of "whiskers" lines) and first and third quartiles (limit of "boxes"). DL is shown only when it is significantly different from 0. Rainwater range (Min, Median, Max values) is from literature (see references in Table 4. 5). ND means there is no data for the element in the selected references. DWQ limit (European Council, 1998) is shown when in the range of data.

IV.3. Trace elements

All concentrations are below the European norm of Quality for drinking water (European Council, 1998), including surface water of the Var River. This result is of importance as water resources are partly located within industrial, agricultural and residential areas. For most elements, concentrations are below or close to median values of overall European Groundwaters (Table 4. 4, Shand and Edmunds, 2008).

Var River waters have specifically high As concentrations (Figure 4. 6) originating from Permian argilites and Hercynian crystalline rocks, in the hinterland (Féraud et al., 2009). Whereas many trace elements concentrations – Li, U, Co, Sr and Mo – in alluvial and Var River waters are similar (Table 4. 4 and Figure 4. 6), concentrations of As are significantly lower in alluvial groundwaters than in the Var (median values are 0.66 and 2.19 $\mu g.L^{-1}$, respectively), which suggests sorption processes during water recharge (Barats et al., 2010). Cs shows highly variable concentrations in the Var River, and during the flood of Jan.2008, decreasing concentration ratio of Cs on various elements as a function of suspended matter content suggests sorption of Cs on solid phase (Féraud et al., 2009). In addition, Cs concentrations in alluvial GW are much lower than in surface waters, in agreement with sorption processes on clay rich sediments (Oscarson et al., 1987). Sr and Ba have high concentrations in every water bodies. Nevertheless, Ba shows higher mean value concentrations in alluvial waters than in other aquifers and Var River, and relative high concentration in conglomerate GW compared to limestone GW. Li may also reach high levels. Median values in alluvial GW and Var River are close to 9.5 $\mu g.L^{-1}$, whereas they are 0.94 and 3.64 $\mu g.L^{-1}$ respectively for limestone and conglomerate GW although they present outlying values such as the conglomerate *rgz* (31.4 $\mu g.L^{-1}$) and the limestone *vfr* (up to 21.1 $\mu g.L^{-1}$). U presents less variable concentrations. U mainly originates from alteration of the Hercynian granites, located in the Tinée and the Vésubie sub-watersheds and in pebbles of alluvia and conglomerates. The highest observed U median value of 0.99 $\mu g.L^{-1}$ in alluvial groundwaters can be partly explained by the U-rich Vésubie River waters partly feeding the alluvial waters near the confluence, whereas the influence of granite pebbles in Pliocene conglomerates appears lower in the conglomerate aquifer (median value= 0.62 $\mu g.L^{-1}$). U content in limestone GW is lower, except for *gio* sample (4.59 $\mu g.L^{-1}$) that has definitely an atypical composition. Al and Rb also display higher mean concentrations in Var River waters than in alluvial waters. Mo has close median value concentrations in Var River and alluvial waters whereas lower concentrations are measured in both conglomerate and limestone aquifers. Co shows almost similar concentrations in all investigated aquifers, including limestone aquifer. Pb, W, Cs and Cd display very low concentrations in all aquifers. Cu concentrations may be locally affected by sampling artefacts, because some sampling sites with a metallic tap may have significantly higher levels of Cu (up to 13 $\mu g.L^{-1}$), whereas the overall median concentration is 0.54 $\mu g.L^{-1}$. Finally, limestone groundwaters have lower trace elements concentrations than alluvial or

river waters for most elements. Conglomerate GW have also lower concentrations in As, Cd, Li, Mo and W.

Cumulative frequency curves (Figure 4. 7) show the distribution of concentrations in a log-scale. These plots can help to discriminate different populations, more or less affected by anthropogenic contribution. Distribution can also be affected by several geochemical reactions including sorption processes, redox reactions and saturation with respect to minerals phases that could limit solubility. Most of elements (Co, Rb, Ba, Li, As, W, Cu and U) have a unimodal distribution with a sharp slope tending to a normal distribution, especially in the alluvial aquifer and in the Var River. For these elements, the observed concentrations define the baseline range. In the Var River, such homogeneity appears surprising because sampling were carried out during a large period characterised by very different flow conditions, especially in the weekly monitoring. This suggests that measured concentrations are mostly derived from natural processes that remain unchanged during various climatic conditions.

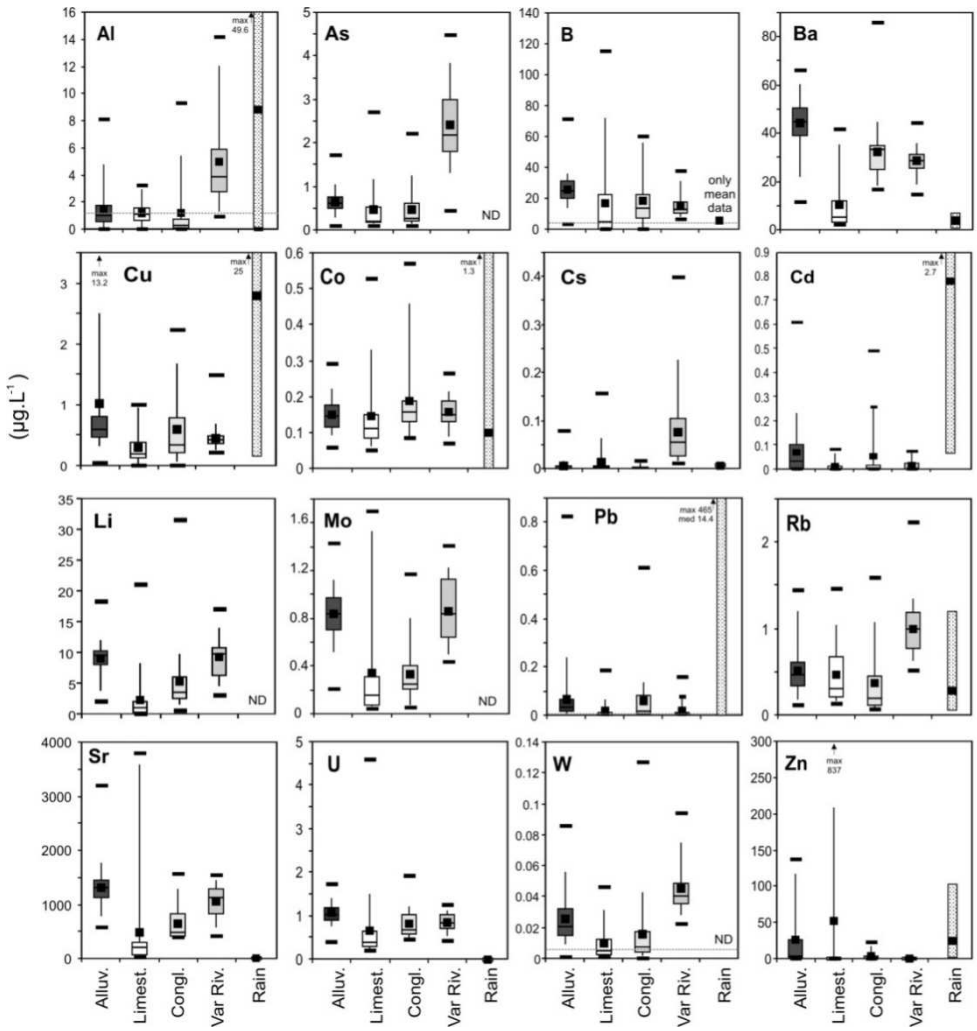

Figure 4. 6: Boxplots of trace element composition in the different aquifer types and the Var River ; comparison with rainwater composition and DWQ limits. Same legend as Figure 4. 5. DWQ limits are always higher than measured concentration and do not appear in these plots.

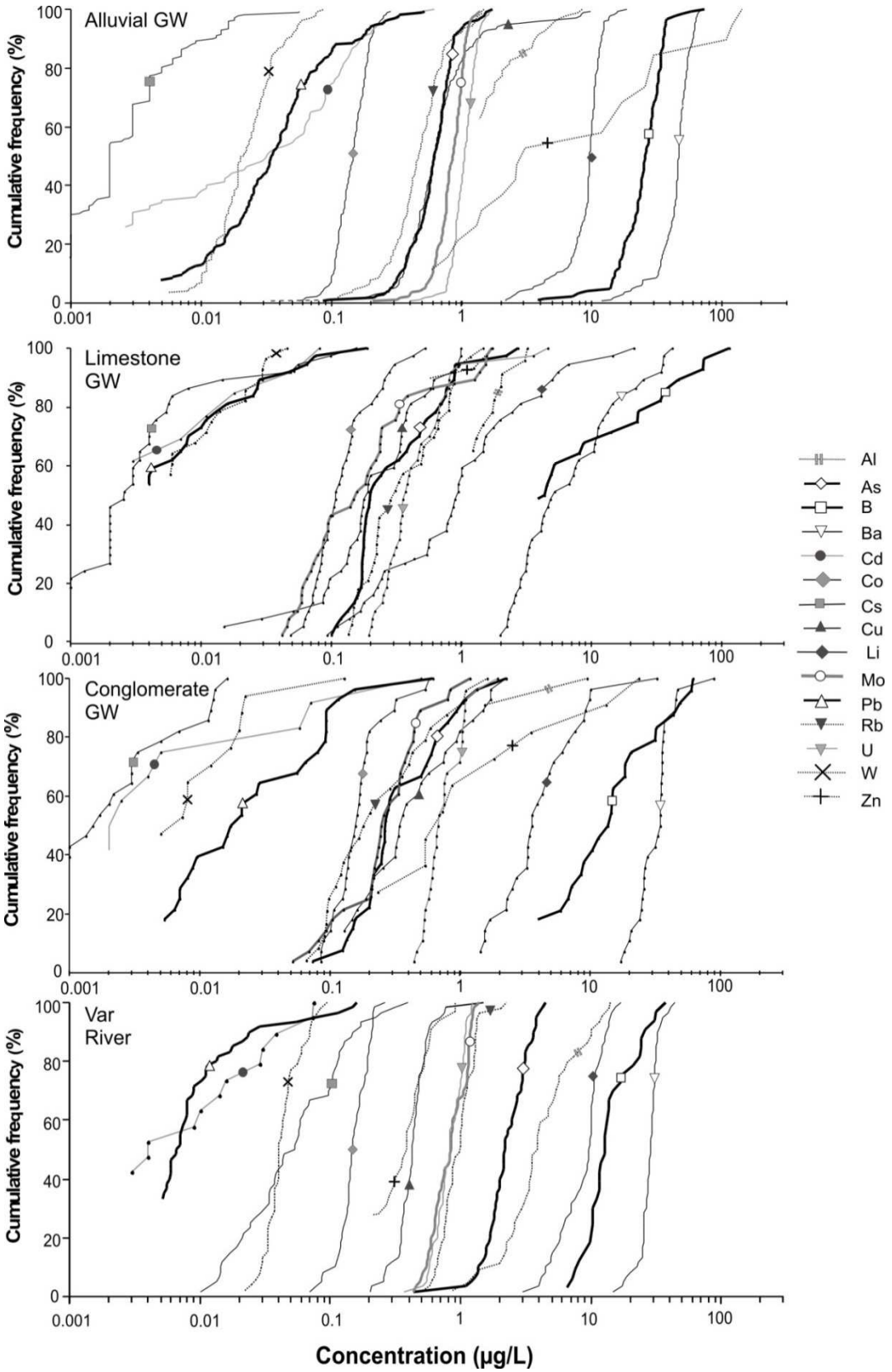

Figure 4. 7: Cumulative frequency plots of trace elements concentrations in the different aquifer types and the Var River. Each line represents the distribution of concentrations in water for one element. GW= groundwater.

On the opposite, Pb, Cd, Zn, Cs and B plots display gentler slopes (wide distribution of concentrations) or irregular curves (multimodal distribution). As previously told, it may be a consequence of contamination or various reactions. For instance, for Zn, only sampling sites equipped with a metallic installation (borehole, tap, well, with) have detectable concentrations: therefore, Zn could mainly originate from galvanised iron. Boron is often cited as contamination tracer (Rabiet et al., 2005; Vengosh et al., 1994) but, in these studies, waters whose concentrations are below 200 $\mu g.L^{-1}$ are called "uncontaminated". In our samples, B concentrations are most often (95%) lower than 40 $\mu g.L^{-1}$. Despite such relative low contents, cumulative frequency plots (Figure 4. 7) highlight a slope break in Var River and conglomerate GW samples for concentrations above 10 $\mu g.L^{-1}$: this probably gives the local range of contaminated concentrations.

Conglomerate and limestone groundwater have generally gentler slope for all elements (Figure 4. 7), which reveals higher heterogeneity in the composition of these aquifers.

IV.4. Isotopic data to constrain natural and anthropogenic sources

IV.4.1. Strontium isotopic ratio $^{87}Sr/^{86}Sr$

Strontium isotopic ratios may be a powerful tool to distinguish waters draining sedimentary rock formations of various ages, because $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios present large variations in time, illustrated by the seawater composition curve throughout Phanerozoic time (Burke et al., 1982; Koepnick et al., 1990; Veizer and Compston, 1974). Nevertheless, obtained $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios are remarkably clustered (Figure 4. 8) for the 22 analysed samples from surface waters (Var and *va10* samples), alluvial and conglomerate GW (range from 0.70783 to 0.70833, Table 4. 5) in comparison to the high variability in isotopic signatures of local rocks (Jurassic limestones, Triassic evaporites and alluvial sediments) and from literature data (Burke et al., 1982; Dinelli et al., 1999 cited by Nisi et al., 2008; Downes and Duthou, 1988): from 0.7063 to 0.87. The isotopic compositions of water samples are close to the composition of Triassic formations, higher than local Jurassic limestones composition, whereas they differ significantly from alluvial sediments. Isotopic ratios of alluvial sediments appear as the result of a mixture of sedimentary and igneous rocks, but closer to sedimentary formation values. Therefore, this homogeneous signature may be dominated by evaporite deposits in a local isolated basin that received a more radiogenic contribution from basement rocks, than average sea composition.

IV.4.2. Lead isotopic ratios

Lead isotopic measurements were performed in order to detect and identify anthropogenic contributions in waters (Komárek et al., 2008). Samples were selected (see Figure 4. 3) following concentrations that must be sufficient ($\geq$ 0.1$\mu g.L^{-1}$) to avoid contamination during long-time evaporation. The domain of variation for our samples is compared to literature data of natural and contaminated samples and to different Pb growth models (Stacey and Kramers, 1975; Zartman and Doe, 1981).

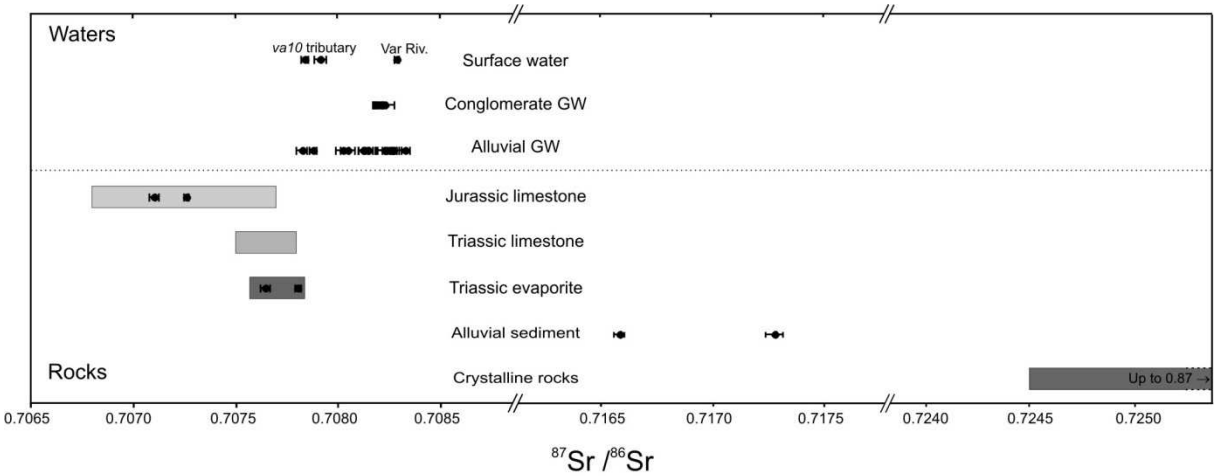

Figure 4. 8: $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios in waters and rocks. Our data are symbolised by black dots with error bars (at the 2σ level). Water samples are the Var River, two va10 samples, conglomerate and alluvial groundwaters (GW). Rocks samples consist in Jurassic limestones (RV65 and RV66), Triassic gypsum (RV89, twice replicated) and Quaternary alluvial sediments (RV75 and RV76). Literature data are presented as grey boxes. Data on Jurassic and Triassic limestones are from Burke et al. (1982), data on evaporites from Dinelli et al. (1999) cited by Nisi et al.(2008), and data on crystalline rocks from Downes and Duthou (1988). Note that scale bar is twice truncated for better clarity.

^{206}Pb, ^{207}Pb and ^{208}Pb are produced by radioactive decay of ^{238}U, ^{235}U and ^{232}Th, respectively. ^{204}Pb is the only primordial stable isotope with a constant abundance on Earth. $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ and $^{208}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ plots (Figure 4. 9) show clustered values, when compared to other groundwater systems (e.g. Sahnoun et al., 2009). $^{206}Pb/^{204}Pb$ values range from 17.859 to 18.230, $^{207}Pb/^{204}Pb$ from 15.445 to 15.657, and $^{208}Pb/^{204}Pb$ from 37.474 to 38.338 (Table 4. 5). When compared with rocks values, water samples display (1) partly lower $^{207}Pb/^{204}Pb$ ratios than crystalline rock signature calculated from data on orthoclases in the Hercynian massif of Tanneron, located about 40 km East from Nice (Demoux et al., 2008), (2) much lower $^{206}Pb/^{204}Pb$ and $^{207}Pb/^{204}Pb$ ratios than local Jurassic limestones and (3) lower $^{206}Pb/^{204}Pb$ ratios than Triassic gypsum (G on Figure 4. 9). Most of them show also lower $^{206}Pb/^{204}Pb$ ratios than pre-industrial sediments from both sedimentary and crystalline rocks (Elbaz-Poulichet et al, 1986). Therefore, our data do not appear representative of any investigated natural rocks. When we compare now with anthropogenic lead as urban aerosols and leaded gasoline (Monna et al., 1995; Monna et al., 1997), most of waters show higher $^{206}Pb/^{204}Pb$ ratios, but compositions close to waste incinerator data (Monna et al, 1997). The ranges of regional rainwater data for $^{206}Pb/^{204}Pb$, $^{207}Pb/^{204}Pb$ and $^{208}Pb/^{204}Pb$ are 17.69-18.17, 15.53-15.67 and 37.59-38.19 respectively (data near Montpellier, southern France: Luck and Ben Othman, 2002). This domain partly intersecting our results is located between natural rock samples and anthropogenic sample data.

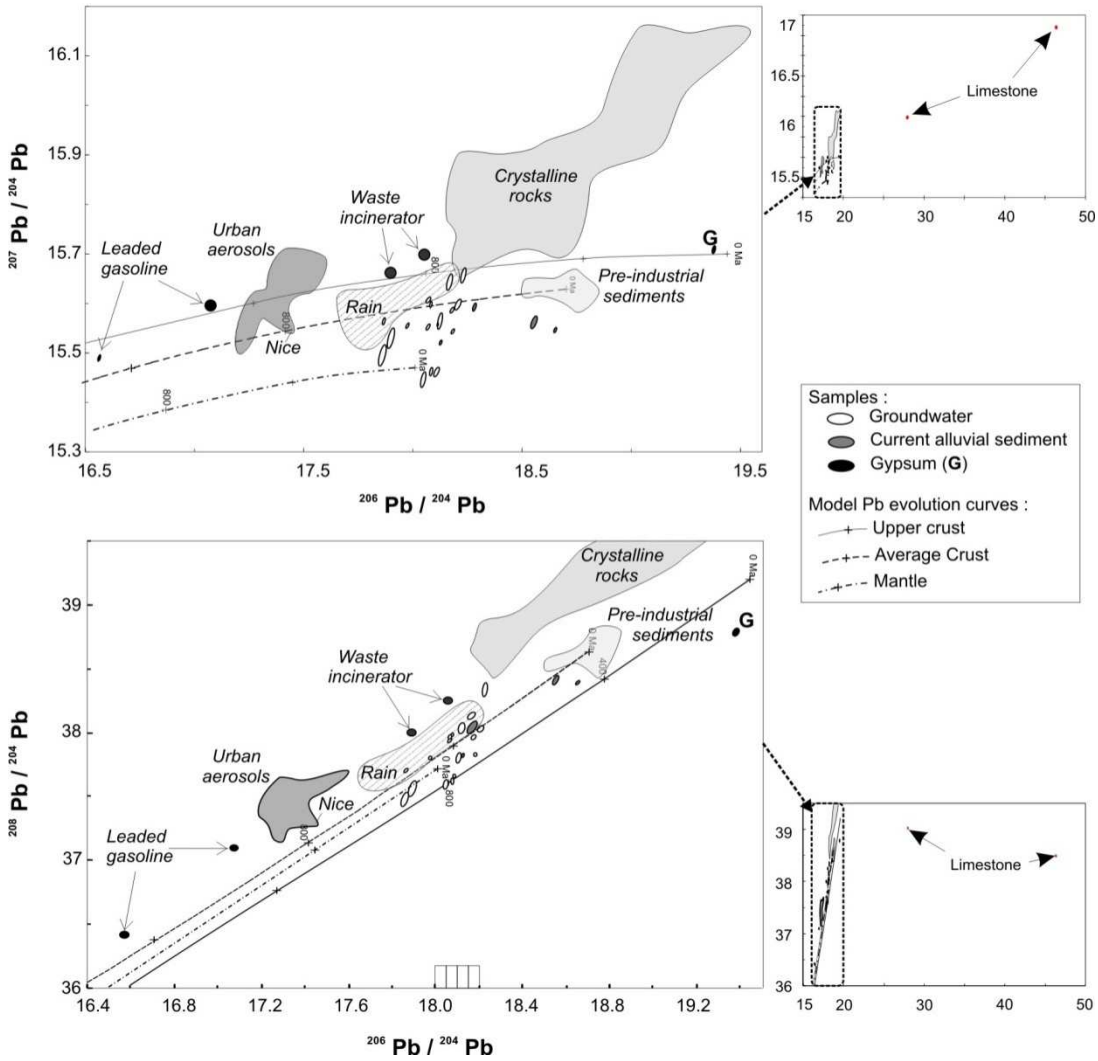

Figure 4. 9: $^{207}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ and $^{208}Pb/^{204}Pb$ vs. $^{206}Pb/^{204}Pb$ plot of water and rocks samples, compared to literature data and Pb-growth models. Our data on water samples same samples analysed for Sr isotopes, sediments (RV75, RV76) and gypsum (RV89= G on figure) are presented as ellipses that represent errors (at the 2σ level) on measurement. Ratios on Jurassic limestones (RV65, RV66) are shown on the zoomed out plot. Data from literature are represented by various grey shapes as a function of sample type : gasoline (Monna et al., 1997), urban aerosols (Elbaz-Poulichet et al., 1986, Monna et al., 1995, Monna et al., 1997), waste incinerator (Monna et al., 1997), NW Mediterranean rainwater (Luck and Ben Othman, 2002), pre-industrial sediments (Elbaz-Poulichet et al., 1986) and crystalline rocks, whose actual signature is calculated from isotopic ratios on orthoclase of regional Hercynian crystalline rocks from the Tanneron Massif (Demoux et al., 2008). Pb-growth models give theoretical time evolution of Pb isotopic ratios calculated for average crust (Stacey and Kramers, 1975) and for mantle and upper crust (Zartman and Doe, 1981).

Table 4. 5: Lead and strontium data: concentrations in water samples and isotopic ratios [a] in selected water and rock samples.

	code [b]	date [b]	[Pb] [c]	$^{206}Pb/^{204}Pb$	$^{207}Pb/^{204}Pb$	$^{208}Pb/^{204}Pb$	[Sr] [c]	$^{87}Sr/^{86}Sr$
Waters								
	ap35	10/06/08	0.17	18.205 ± 0.010	15.598 ± 0.008	38.026 ± 0.02	1.35	0.70827 ± 0.00004
	ap27	10/06/08	0.22	18.082 ± 0.004	15.462 ± 0.006	37.635 ± 0.03	1.32	0.70826 ± 0.00002
	aud	04/09/09	0.02	nsm	nsm	nsm	1.02	0.70812 ± 0.00002
	bec	04/03/08	0.25	18.048 ± 0.008	15.445 ± 0.012	37.594 ± 0.032	1.65	0.70824 ± 0.00005
	bec	05/05/08	0.27	18.230 ± 0.008	15.657 ± 0.012	38.338 ± 0.039	1.65	0.70833 ± 0.00003
	bec	23/06/08	0.27	18.122 ± 0.009	15.565 ± 0.014	38.036 ± 0.034	1.65	0.70824 ± 0.00002
	brs	06/05/08	0.18	18.178 ± 0.005	15.586 ± 0.004	37.971 ± 0.014	1.48	0.70827 ± 0.00001
Alluvial GW	***cal***	11/01/08	0.20	18.166 ± 0.010	15.642 ± 0.013	38.132 ± 0.025	0.94	0.70823 ± 0.00004
	cal	23/06/08	0.20	18.079 ± 0.003	15.599 ± 0.004	37.985 ± 0.011	0.85	0.70802 ± 0.00003
	cal	04/03/09	0.06	18.072 ± 0.007	15.607 ± 0.004	37.976 ± 0.009	1.05	0.70805 ± 0.00004
	gil	23/06/08	0.20	17.896 ± 0.012	15.529 ± 0.016	37.562 ± 0.045	2.84	0.70783 ± 0.00002
	mcc	04/03/09	0.31	17.974 ± 0.004	15.556 ± 0.003	37.796 ± 0.012	0.79	0.70815 ± 0.00002
	pu1	14/08/08	0.20	18.067 ± 0.006	15.552 ± 0.004	37.943 ± 0.017	1.30	0.70813 ± 0.00003
	pu4	23/06/08	0.16	nsm	nsm	nsm	1.50	0.70823 ± 0.00004
	ti2	20/12/07	0.51	18.107 ± 0.009	15.46 ± 0.007	37.803 ± 0.033	0.69	0.70788 ± 0.00002
	arb	07/12/09	0.01	nm	nm	nm	0.41	0.7082 ± 0.00002
Conglomerate GW	***sna***	10/04/08	0.06	nm	nm	nm	0.49	0.70819 ± 0.00002
	tip	20/12/07	0.61	nsm	nsm	nsm	1.02	0.70823 ± 0.00004
	tou	04/03/09	<DL	nm	nm	nm	0.42	0.7082 ± 0.00002
Var River	***va8***	23/06/08	0.16	18.183 ± 0.004	15.543 ± 0.003	37.829 ± 0.012	0.88	0.70829 ± 0.00001
Tributary va10	***va10***	23/06/08	0.29	17.859 ± 0.012	15.492 ± 0.017	37.474 ± 0.042	1.13	0.70784 ± 0.00001
	va10	15/05/09	0.48	17.866 ± 0.004	15.564 ± 0.005	37.701 ± 0.01	0.75	0.70792 ± 0.00003
Rocks								
	RV75P			18.127 ± 0.003	15.521 ± 0.003	37.823 ± 0.01		nm
Var river alluvia [d]	***RV75T***			18.280 ± 0.006	15.591 ± 0.006	38.182 ± 0.02		0.71723 ± 0.00004
	RV76 P			18.553 ± 0.011	15.562 ± 0.01	38.411 ± 0.028		nm
	RV76 T			18.651 ± 0.004	15.546 ± 0.004	38.393 ± 0.012		0.71647 ± 0.00003
Jurassic Limestone	***RV65***			27.979 ± 0.006	16.086 ± 0.005	39.028 ± 0.012		0.70726 ± 0.00001
	RV66			46.383 ± 0.006	16.977 ± 0.003	38.494 ± 0.01		0.70711 ± 0.00002
Triassic gypsum	***RV89***			19.38 ± 0.005	15.708 ± 0.006	38.789 ± 0.018		0.70765 ± 0.00002
	RV89			nsm	nsm	nsm		0.70781 ± 0.00002

[a] Errors on isotopic ratios are at the 2σ level. "nsm" = not successfully measured and "nm"= not measured.
[b] Code of each sample is given and the sampling date (=date) for water samples.
[c] [Pb] and [Sr] in $\mu g.L^{-1}$ and $mg.L^{-1}$ respectively.
[d] For alluvial sediments, in the code, P= "partial" attack and T= "total" attack (see paragraph III).

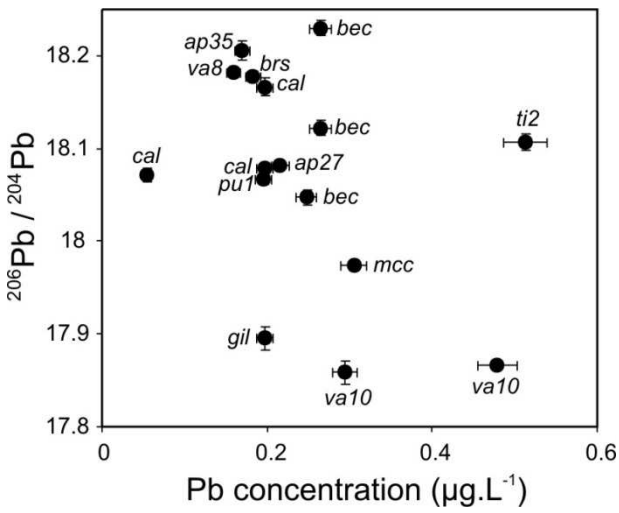

Figure 4. 10: $^{206}Pb/^{204}Pb$ vs. Pb concentration plot for water samples plotted on Figure 4. 9. Sample codes are given in Table 4. 5.

Therefore, Pb in our samples may originate from both natural and anthropogenic sources, but we do not observe any correlation between Pb concentration and $^{206}Pb/^{204}Pb$ ratios (Figure 4. 10). Several-time-sampled waters with close Pb contents surprisingly display various isotopic compositions (such as *cal* and *bec*, Table 4. 5 and Figure 4. 10). In addition, some samples have lower $^{207}Pb/^{204}Pb$ ratio i.e. more primitive signature, near to the Mantle evolution curve (Zartman and Doe, 1981), which is not usual in other studied groundwaters, neither in limestone (Petelet-Giraud et al., 2003) nor in granitic catchment (Négrel et al., 2010). Although a primitive signature is not in agreement with anthropogenic origin, some of these samples (*ti2*, *ap27* and *bec* samples) display high Pb content relatively to mean water composition (Table 4. 5 and Figure 4. 10): this is not understood. A primitive signature must involve a specific source such as a volcanic arc or a rifting system. A major rifting event occurred during Permian, just after the Hercynian orogeny, and these volcanic terranes were eroded in Permian times, partly composed of volcanic ashes, and certainly until Trias. Therefore, a high contribution of Permian rocks could influence the lead signature. Consequently, our data may result from both a natural origin with a contribution of a primitive signature (from which the origin is unclear) and anthropogenic source that may dominantly originate from rainwater.

V. Interpretations

V.1. Comparison with rainwater chemistry

As rainwater can be regarded as the initial input to explain baseline quality, a compilation of data on major and available trace elements from various studies was carried out (Table 4. 6). Collection sites of rainwater are located from the central to south-eastern France – in the Rhone valley (Celle, 2000), the Massif Central (Roy and Négrel, 2001), in coastal sites near Montpellier (Luck and Ben Othman, 2002) or Nice (Chester et al., 1997) – and in the western Switzerland (Atteia, 1994). In river and alluvial GW samples of LVV, concentrations of many major elements (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, HCO_3^-, SO_4^{2-}, Cl^-) are more than 10 times over the mean composition of rainwater (Figures 4.5 and 4.6). Because evapotranspiration of rainwater induces an enrichment with a concentration factor close to 3 or 4 (Meybeck, 1986), an atmospheric origin is certainly not the main source for these elements. As expected in such environments, PO_4^{3-}, NO_2^- and NH_4^+ display low concentrations in both water samples and rainwater (Figure 4. 5). Concentrations of NO_3^- are significantly higher in alluvial, conglomerate and most of limestone GW than the mean value of rainwater but not in the Var River. In many studies, Cl^- is used to normalise and correct other elements from atmospheric inputs. However, only median Cl^- value in limestone GW (5.3 $mg.L^{-1}$) is consistent with a single atmospheric input because this value is close to 4 times the rainwater mean concentration, whereas concentrations are much higher in other water types (even in conglomerate GW). This may be due to dissolution of Triassic evaporites such as halite (NaCl) and therefore, Cl^- cannot be used here for atmospheric correction. Mean trace element concentrations in rainwater are often equal (Co, Cs, Rb, Zn) or higher

(Al, Cd, Cu, Pb) than groundwater or surface water, excepted Sr, Ba and U. Relative high concentrations of elements such as Al, Cd, Cu, Pb and Zn in rainwater in comparison to groundwaters could be explained by acidic pH (4 to 6) of rainwater, whereas these species are much less soluble in circum-neutral pH of groundwaters. For Pb and Cu, this is observed even in rainwater with a pH above threshold (between pH 5 to 5.5) making dissolved concentrations to be drastically reduced (Chester et al., 1997). Lead isotopic ratios demonstrate that rainwater is not the only source, even though it could partly influence lead groundwater composition. We can conclude, at least for pH-dependant species, that despite high concentrations in rainwater, precipitation does not represent the main source (maybe Pb excepted).

Table 4. 6: Composition [a] of rainwater from literature data.

	Major elements ($mg.L^{-1}$)					Trace elements ($\mu g.L^{-1}$)			
	min	**max**	**mean**	sites		**min**	**max**	**mean**	sites
Cl^-	0.04	21.6	1.3	(1,2,3,4)	**B**	-	-	5.6	(4)
SO_4^{2-}	0.23	17.6	2.3	(1,2,3,4)	**Al**	0	49.6	8.8	(4,5)
NO_3^-	0	14.2	1.7	(1,2,3,4)	**Co**	0	1.3	0.10	(5,7)
NO_2^-	0	10.5	0.16	(1,2,3)	**Cu**	0.16	25.00	2.8	(4,5,6,7)
HCO_3^-	0	32	1.5	(1,2,3)	**Zn**	1	103	25	(4,6,7)
PO_4^{3-}	0	5.6	0.070	(1,2,3)	**Sr**	0.9	4.8	2.4	(4,7)
Na^+	0	7.9	0.67	(1,2,3,4)	**Rb**	0.06	1.20	0.29	(4,6,7)
K^+	0	11.0	0.44	(1,2,3,4)	**Cd**	0.07	2.7	0.79	(6,7)
Ca^{2+}	0	14.5	1.4	(1,2,3,4)	**Cs**	0.004	0.007	0.006	(7)
Mg^{2+}	0	1.5	0.13	(1,2,3,4)	**Ba**	0.5	6.8	3.8	(4,7)
NH_4^+	0	4.9	0.13	(1,2,3)	**Pb**	0	465	14.4	(4,5,6,7)
Si	-	-	0.36	(4)	**U**	0	0.009	0.003	(7)

[a] "min" and "max" are minimum and maximum values for the whole dataset and "mean" is an average of different mean values for each site.

[b] Location of sampling sites are 1: Avignon, 2: Rochefort-du Gard, 3: Mont-Lozère (1-2-3: data from Celle, 2000), 4: Western Switzerland (Atteia, 1994), 5: Cap Ferrat near Nice (Chester et al., 1997), 6: Massif Central (Roy and Negrel, 2001) and 7: Montpellier (Luck and Ben Othman, 2002).

V.2. Statistical tool to constrain hydrochemistry

As given the large amount of data, statistical approach is essential to better understand factors controlling hydrochemistry, especially giving correlation between trace and major elements. This can help to define specific elements of different water bodies.

Principal component analysis (PCA) has been carried out for samples of 5 campaigns, using the XLStat software (Addinsoft, 2010) applied to major and trace elements. In order to neglect the bias

induced by high differences of mineralisation, the reported variables are not the concentrations but the ratio of concentrations on electrical conductivity.

The first axis plane (F1-F2) explains only 46.5% of variability, but correlation matrix data limit wrong interpretation (Table 4. 7). Clearly correlated Li, Ba, Sr, SO_4^{2-}, Na^+ and K^+ (Figure 4.11a and Table 4. 7) evidence a common origin that may be evaporite dissolution, especially gypsum ($CaSO_4$). Their relative abundances in water can be explained by high solubility of evaporites and their high trace element contents. Previous studies (Kilchmann et al., 2004; Rabiet, 2006) show that evaporite aquifers are characterised by many elements including Sr, Li but also Cu and Rb (see also Table 4. 4), and not Ba. Ca^{2+} is decorrelated from other elements and HCO_3^- is strongly negatively correlated with SO_4^{2-}, Cl^-, Na^+, K^+ and Sr. This could be explained by saturation with respect to $CaCO_3$ in most of samples (see below). All these elements define the F1-axis. Na^+ and Cl^- are highly correlated (Table 4. 7) either in case of halite dissolution or marine influence, but Cl^- correlation with Li and Ba is poor (Table 4. 7). The F2-axis is mainly defined by U and As. Their good correlation results from their common origin from crystalline rocks, although U is issued from granites whereas As originates rather from metamorphic rocks surrounding granites (Barats et al., 2010). Mo being correlated to both Sr and U-As, it may originate from both evaporite and crystalline rocks. SiO_2, HCO_3^-, Ca^{2+} and Co are significantly correlated (Table 4. 7) despite they are far from the circle (Figure 4. 11a). Si and Co are two relative abundant elements in Permian and crystalline rocks from the Mercantour (unpublished data). Similar behaviour of SiO_2, HCO_3^- and Ca^{2+} may result from their geochemical control by saturation (as discussed later)

Distribution of samples (Figure 4. 11b) shows that alluvial groundwater and Var waters have partly close composition distributed along the F1-axis, mainly influenced by evaporites. Some alluvial groundwaters are closer to conglomerate and limestone groundwater domains. Thus, they are probably influenced by these waters. Some alluvial samples (*pdv* in Figure 4. 3, A2, near Vésubie confluence) are outlying because of their previously discussed Cu anomaly but also because of higher U and As concentrations due to the Vésubie River influence. Limestone and conglomerate GW have both a predominant HCO_3^- signature (left domain of the chart). In addition, limestone aquifer is also influenced by Mg^{2+} because of dolomitic limestones whereas conglomerate GW define another group of correlated variables: Ca^{2+}, Co and SiO_2. NO_3^- does not display any good correlation with other elements because of its anthropogenic origin.

These data show that (i) waters of Var River and alluvial aquifer are chemically mainly influenced by evaporites but also by Hercynian metamorphic rocks and granites, (ii) limestone and conglomerate GW are mainly influenced by carbonate sediments (including dolomite for some limestone GW) and (iii) also by silicate alteration for conglomerate GW.

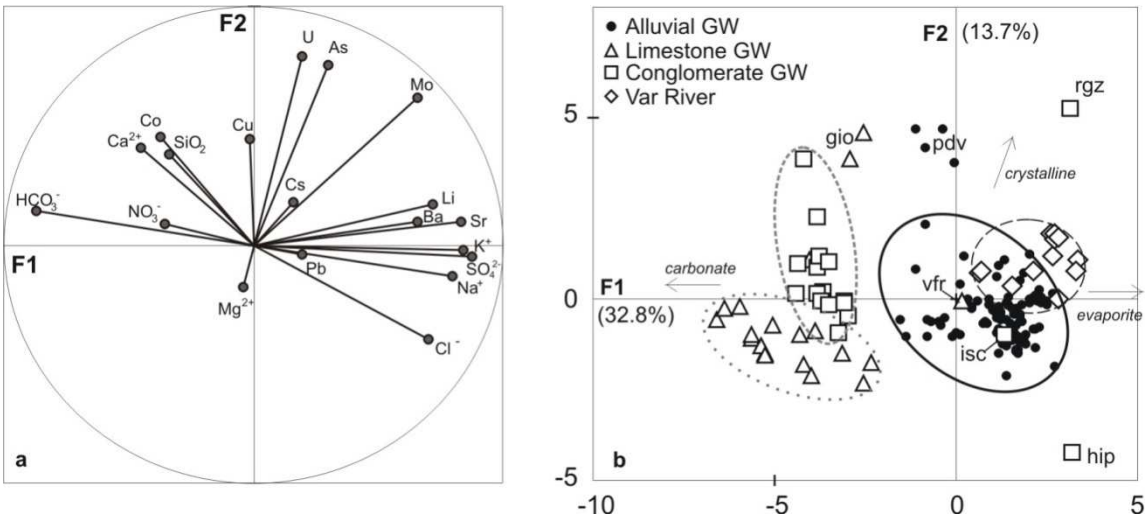

Figure 4. 11: Principal Component Analysis (PCA) using both major and trace elements (complete campaign samples): projection on the F1-F2 axis plane of (a) the variables and (b) the samples. Major elements (Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^{+}, K^{+}, Cl^{-}, SO_4^{2-}, HCO_3^{-} and SiO_2) and trace elements (As, Ba, Co, Cu, Cs, Li, Mo, Pb, Sr, U) are the variables. Other elements were not used because too many data were missing (Br^{-}, Al, B, Cd, Rb, W, Zn) or almost all concentrations were under detection limit (PO_4^{3-}, NO_2^{-}, NH_4^{+}). Ellipses encircle samples by type of water and outlier samples are noted with their site code. Arrows showing the main rock influence result from interpretation of element correlation (see discussion in the text).

Table 4. 7: Correlation matrix [a] for samples [b] in Principal Component Analysis.

	HCO_3	Cl	NO_3	SO_4	Na	K	Mg	Ca	Sr	SiO_2	Co	Cu	As	Mo	Cs	Pb	U	Li	Ba
HCO_3	**1**																		
Cl	**-0,65**	**1**																	
NO_3	**0,32**	**-0,25**	**1**																
SO4	**-0,84**	**0,65**	**-0,23**	**1**															
Na	**-0,58**	**0,76**	**-0,28**	**0,58**	**1**														
K	**-0,65**	**0,58**	**-0,31**	**0,68**	**0,77**	**1**													
Mg	0,12	-0,06	0,11	-0,04	-0,04	-0,06	**1**												
Ca	**0,50**	**-0,41**	**0,19**	**-0,30**	**-0,33**	**-0,24**	**-0,30**	**1**											
Sr	**-0,72**	**0,41**	**-0,24**	**0,79**	**0,51**	**0,67**	-0,05	**-0,29**	**1**										
SiO_2	**0,48**	**-0,34**	0,00	**-0,50**	-0,08	**-0,19**	**-0,42**	**0,37**	**-0,26**	**1**									
Co	**0,41**	**-0,33**	0,02	**-0,33**	**-0,22**	**-0,17**	-0,10	**0,42**	**-0,32**	**0,44**	**1**								
Cu	0,00	**-0,17**	-0,01	0,01	-0,15	-0,04	-0,06	0,14	0,07	-0,02	-0,01	**1**							
As	**-0,20**	0,00	0,02	**0,21**	0,13	0,10	0,04	0,00	**0,23**	0,01	0,09	**0,23**	**1**						
Mo	**-0,55**	**0,17**	-0,12	**0,60**	**0,33**	**0,49**	0,01	-0,10	**0,63**	**-0,19**	-0,05	**0,28**	**0,70**	**1**					
Cs	-0,08	0,12	0,04	0,12	**0,19**	0,09	0,01	0,02	0,11	-0,11	0,00	-0,05	**0,43**	**0,17**	**1**				
Pb	**-0,22**	0,09	-0,08	**0,17**	0,11	**0,29**	-0,15	0,02	0,06	-0,03	-0,08	0,02	-0,07	0,08	-0,12	**1**			
U	-0,09	-0,13	0,01	0,15	0,00	0,09	-0,01	0,05	0,16	0,09	**0,19**	**0,31**	**0,67**	**0,66**	-0,05	0,04	**1**		
Li	**-0,40**	**0,33**	**-0,22**	**0,50**	**0,69**	**0,62**	0,07	**-0,24**	**0,64**	0,12	-0,16	-0,11	**0,28**	**0,47**	**0,27**	0,03	**0,16**	**1**	
Ba	**-0,43**	**0,34**	**-0,25**	**0,47**	**0,63**	**0,67**	**-0,29**	-0,15	**0,55**	**0,24**	-0,09	-0,07	0,04	**0,35**	**-0,20**	**0,19**	0,15	**0,67**	**1**

[a] Each value is the correlation factor R, calculated with the XLSTAT software (Addinsoft, 2010).
[b] Samples of complete campaigns were used for the calculation.

V.3. Geochemical controls

Biogeochemical alteration of host rocks represents a main input of dissolved element as previously mentioned whereas geochemical controls may limit concentrations. Saturation indexes with respect to numerous mineral phases were calculated (Table 4. 8) with the Diagrammes software (created by R. Simler) from PhreeqC, USGS®, with the WATEQ4F thermodynamic database (Ball and Nordstrom, 1991). The chemistry in most samples is controlled by the saturation of calcite ($CaCO_3$). The Var River waters are more saturated than limestone groundwaters (100% of Var River samples compared to 76% in limestone GW) because pH is higher in the river. Saturation with respect to dolomite is sometimes also reached, especially in limestone groundwater and Var River water because of frequent occurrence of Jurassic dolomitic limestones.

Congruent dissolution of calcite leads to a molar ratio HCO_3^-/ Ca^{2+} equal to 2 in water, according to the dissolution reaction: $H_2CO_3 + CaCO_3 \rightarrow Ca^{2+} + 2\ HCO_3^-$. In Ca^{2+} vs. HCO_3^- plot (Figure 4. 12), most of Var River and alluvial GW samples have HCO_3^-/ Ca^{2+} ratios close to 1 and even lower. This relative depletion in HCO_3^- can be explained by $CaSO_4$ dissolution, which is consistent with PCA results. On the opposite, limestone GW (except *vfr*) and most of conglomerate GW are close to ratio 2 line. Some of samples are enriched in HCO_3^- relative to Ca^{2+}, i.e. over the line of molar ratio HCO_3^- /Ca^{2+}=2 (one conglomerate GW *rgz*, two limestone GW *pdd*, *sau* respectively E1 and C2 in Figure 4. 3). This suggests that silicate alteration mainly influence the chemistry of these samples as dissolved HCO_3^- may be released during silicate alteration.

Dissolved silica mainly originates from silicate alteration. Almost every sample of alluvial GW, Var River and conglomerate GW is saturated with respect to crystalline SiO_2, but not amorphous silica (Table 4. 8). Conglomerate GW show the highest concentrations in dissolved SiO_2. Silicate alteration mainly occurs in soils but this cannot explain these high concentrations because soils are not more developed on conglomerate than on other formations. The composition of conglomerate rocks is not a convenient explanation because SiO_2 content is similar in Quaternary alluvial deposits and in Pliocene conglomerate (Table 4. 9).

SO_4^{2-} mainly originates from gypsum or anhydrite ($CaSO_4$). These minerals are abundant in rocks outcropping in many locations in the whole Var River watershed (Figure 4. 1) and gypsum is the basement of Jurassic limestones. Concentrations in all samples are high (overall median is 122.3 $mg.L^{-1}$ whereas median value in European GW is 10 $mg.L^{-1}$, Table 4. 4) in particular in alluvial GW and Var River (Figure 4. 5), but waters are never saturated with respect to $CaSO_4$. The plot of Sr vs. SO_4^{2-} concentrations (Figure 4. 13) displays a good correlation (r=0.79, Table 4. 7), including limestone and conglomerate GW that are also chemically influenced by evaporites. Therefore, both isotopic ratios and concentration measurements show that strontium composition of most of the LVV waters are

mainly influenced by Triassic evaporites. This is consistent with PCA result and rock composition (Table 4. 9).

Although $CaSO_4$ does not reach saturation, a control with barite ($BaSO_4$) saturation occurs in most alluvial and river waters. Consequently, Ba concentrations should be limited but not SO_4^{2-}, mainly influenced by $CaSO_4$ dissolution. Nevertheless, we can remind that the alluvial GW samples display the highest Ba concentrations despite that almost all of them (94% in Table 4. 8) are oversaturated with respect to $BaSO_4$. Kilchman et al. (2004) also observed high concentrations of Ba in flysch and molasse aquifers that are quite similar deposits to the Var alluvial formation and the conglomerate. Barite saturation is not reached in conglomerate GW (only for 7% of samples) because SO_4^{2-} is much lower than in alluvial GW.

Table 4. 8: Saturation indexes with respect to various minerals in groundwater samples [a], calculated using PhreeqC (USGS®) with the Wateq4f thermodynamic database, from Diagrammes software (created by R. Simler).

		Alluvial GW (n=156)		Limestone GW (n=20)		Conglomerate GW (n=40)		Var River (n=29)	
		median	% supersat.	median	% supersat.	median	% supersat.	median	% supersat.
Calcite	$CaCO_3$	**0.2**	82	**0.15**	76	**0.1**	66	**0.5**	100
Dolomite	$CaMg(CO_3)_2$	-1.0	1	-0.99	10	-1.5	-	-0.2	24
Witherite	$BaCO_3$	-3.6	-	-4.23	-	-3.7	-	-3.4	-
Amorph. Silica	SiO_2	-1.0	-	-1.41	-	-0.6	-	-1.2	-
Quartz	SiO_2	**0.3**	100	-0.06	38	**0.7**	100	**0.1**	93
Chalcedony	SiO_2	-0.2	3	-0.53	10	**0.2**	95	-0.4	-
Gypsum	$CaSO_4.2H_2O$	-1.4	-	-2.44	-	-2.2	-	-1.5	-
Anhydrite	$CaSO_4$	-1.6	-	-2.69	-	-2.5	-	-1.8	-
Barite	$BaSO_4$	**0.3**	94	-1.30	14	-0.6	7	**0.1**	59
Celestite	$SrSO_4$	-1.5	-	-3.21	-	-2.8	-	-1.6	-
			-		-		-		-
Halite	NaCl	-7.9	-	-9.56	-	-8.5	-	-8.3	-
Fluorite	CaF_2	-2.1	-	-2.68	-	-2.2	-	-2.2	-
Pb oxide	$Pb(OH)_2$	-19.2	-	-20.36	-	-21.1	-	-18.5	-
Anglesite	$PbSO_4$	-6.9	-	-8.92	-	-8.3	-	-8.2	-
Uraninite	U_3O_8	-8.9	-	-9.45	-	-8.7	-	-10.0	-
Coffinite	$USiO_4$	-9.7	-	-10.59	-	-9.1	-	-10.9	-

[a] Presented data are the median values obtained for each type of water. “Supersat.” value is the percentage of supersaturated samples (index > 0) with respect to the mineral and n is the number of tested samples, for each group of water. Calculation was carried out on complete campaign samples (except June 2008) and weekly monitoring.

Br-Cl relation allows to distinguish between atmospheric, marine or evaporitic origins (Alcalá and Custodio, 2008; Davis et al., 1998; Hsissou et al., 1999). Br/Cl ratio is constant in seawater and rainwater ratio is very close to the marine ratio in particular in coastal areas. Bromide being more soluble than chloride (McCaffrey et al., 1987), a fractionation during evaporite precipitation may induce lower Br/Cl ratio in these rocks. In Br^- vs. Cl^- plot (Figure 4. 14), two samples (*hip* and *api*) with higher concentrations tending to seawater composition are the previously told coastal sites. The marine intrusion is therefore clearly demonstrated for these samples (but not for the *tip* sample with high Cl^- content, because there is unfortunately no Br^- data). Influence of evaporites (depleted in Br^- relatively to the seawater ratio) can easily be detected especially in Var River waters and some limestone GW, confirming the origin of SO_4^{2-} previously mentioned. Conglomerate GW have clustered ratios close to the marine dilution line, showing that hydrochemistry is not significantly influenced by evaporite dissolution. This would mean that investigated conglomerate GW did not previously drain Triassic terranes, although Br^- was not measured on high SO_4^{2-} conglomerate GW samples. On the opposite, Sr isotopes in conglomerate GW give similar values than Triassic rock signature (Figure 4. 8). Although Br-Cl composition and Sr isotopes were not measured on the same samples, this apparent contradiction could be explained by an initial Triassic isotopic Sr signature in the Pliocene conglomerate, during conglomerate deposition, favoured by high Sr concentrations, rather than a circulation in Triassic formations before draining conglomerates. In that case, the Br-Cl initial evaporite signature may be not detected because of a low contribution of evaporite for these elements in conglomerate terrains.

Alteration of rocks also depends on the water/rock interaction time. Differences in EC values can be a consequence of various residence times: the lowest EC values are obtained in limestone GW mainly because karstic circulation is faster. Lower trace elements concentrations in limestone GW than in alluvial or river waters may be explained by shorter residence times, but also by lower concentrations of trace elements in these rocks (Table 4. 9). In addition, the cumulative frequency plots have shown that conglomerate and limestone GW have larger range of variation. This may result from more heterogeneity in the water circulation time and the rock compositions, and different sampling depth in each aquifer. This may indicate the existence of distinct limestone and conglomerate aquifers. The high concentrations in SiO_2 in conglomerate GW can be explained by longer interaction time with silicate minerals than in alluvial GW.

Table 4. 9: Composition [a] of outcropping rocks [b] in the Var River Valley, sampled in the Var River watershed (see location in Figures 4. 1 and 4. 2).

code	age	type	As	Ba	Cd	Co	Cs	Cu	Li	Mo	Pb	Rb	Sr	U	W	Zn	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	P_2O_5	LOI[c]
			mg.kg^{-1}														% (oxide weight)										
	Quaternary																										
RV59		silt	4.80	240.8	0.18	4.02	3.4	10.5	21	< DL	9.6	61.6	490.8	1.49	0.77	41.7	42.2	6.41	1.73	0.03	1.10	25.2	1.22	1.65	0.19	0.08	20.9
RV58		silt	7.92	300.5	0.30	8.73	4.9	23.5	38	0.62	16.0	69.4	584.5	2.13	1.19	80.8	36.3	7.77	3.38	0.05	1.68	24.6	0.67	1.63	0.38	0.12	22.7
RV76		clay, sand, pebble	5.34	219.9	< DL	4.24	3.3	9.2	21.6	0.42	14.4	60.3	512.3	1.38	0.90	43.4	42.6	6.18	1.94	0.03	1.13	24.3	1.10	1.61	0.21	0.09	20.8
RV75		clay, sand, pebble	4.61	224.3	0.17	4.03	3.1	11.3	21	0.40	14.4	58.6	502.9	1.29	0.77	48.2	42.1	6.18	1.80	0.03	1.12	24.5	1.11	1.59	0.20	0.09	21.0
RV74		clay, sand, pebble	5.03	241.2	< DL	4.22	3.5	9.1	22.3	0.42	10.0	62.6	494.4	1.33	0.87	35.5	43.3	6.37	1.90	0.03	1.10	23.3	1.19	1.66	0.20	0.09	20.1
RV73		clay, sand, pebble	4.89	221.7	< DL	3.85	3.2	9.8	21.4	< DL	10.1	61.0	472.4	1.26	0.85	47.6	44.6	6.42	1.81	0.03	1.13	23.1	1.23	1.65	0.20	0.08	19.7
RV72		clay, sand, pebble	5.96	228.4	0.19	4.14	3.5	9.7	21.5	0.56	10.0	61.3	513.7	1.46	0.96	64.2	42.4	6.29	1.85	0.03	1.09	24.2	1.18	1.59	0.20	0.09	20.8
RV62		alluvial terrace	18.44	181.4	0.33	4.43	3.0	13.0	16	< DL	10.1	54.7	503.8	1.42	0.93	52.5	32.7	4.96	1.75	0.03	0.68	31.3	0.56	1.26	0.19	0.11	26.3
	Pliocene																										
RV35		conglomerate	2.83	244.8	0.16	2.99	2.6	0.0	14	0	12.7	65.6	538.5	1.09	0.73	28.5	43.8	5.91	1.51	0.03	0.54	24.5	0.69	1.56	0.17	0.07	21.2
RV34		conglomerate	3.18	297	< DL	2.74	2.3	7.1	15	< DL	10.6	81.7	311	1.24	0.68	32.0	51.9	6.58	1.29	0.03	0.47	19.1	0.81	2.07	0.15	0.06	16.9
RV33B		conglomerate	2.25	308.2	0.16	3.01	2.0	6.9	14	< DL	10.6	80.4	295.5	1.04	0.68	32.2	52.2	6.57	1.32	0.02	0.43	18.4	0.80	2.02	0.15	0.06	16.8
RV33A		conglomerate	9.90	139.7	0.17	2.46	1.6	8.5	11	0	6.7	33.0	488	0.90	0.60	21.6	29.7	3.61	1.09	0.03	0.48	34.7	0.50	0.82	0.11	0.07	29.1
RV61		conglomerate	5.26	305	0.45	3.20	2.4	5.2	24	0	10.7	75.2	468.3	1.17	0.84	37.3	48.0	6.77	1.46	0.03	0.56	21.7	0.80	2.01	0.17	0.10	18.7
RV60		conglomerate	5.83	304.2	0.20	3.51	2.6	6.5	26	0	11.6	79.6	451.3	1.14	0.85	35.1	49.1	7.07	1.61	0.03	0.59	20.3	0.86	1.97	0.19	0.09	17.9
	Miocene																										
RV64		molasse	5.79	137.3	< DL	1.58	0.7	10.1	6	< DL	6.7	21.9	163.2	0.95	< DL	15.2	46.2	1.42	0.89	0.01	0.32	27.6	0.05	0.82	0.06	< DL	22.4
RV63		blue marl	2.40	103.3	0.21	4.06	2.3	8.7	19	< DL	6.1	40.5	542.4	1.90	0.76	51.2	39.5	4.77	2.63	0.05	2.96	24.5	0.55	0.94	0.25	0.08	24.3
	Cretaceous																										
RV26	**Turonian**	marly limest.	15.48	110.1	0	3.84	6.7	0	30	0	22.5	68.8	563	2.03	1.185	48.2	43.7	6.17	3.33	0.01	0.94	21.6	0.11	1.35	0.27	0.05	22.7
RV27	**Turonian**	marl/limest.	4.37	45.4	0	1.54	2.6	0	13	0	4.4	25.2	665.1	0.95	0.559	15.1	17.4	2.44	1.27	0.01	0.60	42.5	< DL	0.47	0.12	0.02	35.6
	Jurassic																										
RV65	**Tithonic/Berriasian**	(dolomitic) limest.	< DL	4.1	< DL	0.58	0.2	< DL	1.9	< DL	< DL	2.1	132.8	1.12	< DL	< DL	< DL	0.19	0.11	0.01	18.38	33.4	0.04	0.07	0.01	< DL	46.3
RV32	**Tithonic/Berriasian**	limest.	0.00	7.5	0	1.11	0.3	0	5.7	1.75	1.3	4.5	161.5	0.93	0	< DL	0.7	0.53	0.23	0.01	0.50	53.7	< DL	0.10	0.03	< DL	43.3
RV66	**Kimmeridgian**	dolomitic limest.	< DL	2.6	0.16	0.47	< DL	5.6	2	0.41	< DL	0.7	95.5	2.09	< DL	13.1	< DL	0.03	0.02	0.00	20.49	31.8	0.05	0.01	0.00	< DL	46.9
RV57	**Kimmeridgian**	dolomitic limest.	< DL	< DL	< DL	0.46	< DL	< DL	0.8	< DL	< DL	< DL	56.0	0.77	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	0.01	20.21	32.0	< DL	< DL	< DL	< DL	46.9
RV31	**Kimmeridgian**	fine grain limest.	0	4.9	0.16	0.98	0.3	0	1.3	0	0.8	2.9	150.8	0.61	0	11.0	0.4	0.24	0.09	0.01	0.55	55.4	< DL	0.06	0.01	0.03	43.6
RV30	**Oxfordian**	fine grain limest.	0	5.8	0.18	1.38	0.2	0	1.4	0	5.6	2.2	175.2	0.51	0	20.2	0.3	0.22	0.15	0.01	0.57	54.6	< DL	< DL	0.01	0.04	43.7
RV29	**Malm**	(dolomitic) limest.	0	5.1	0.41	2.03	0.2	0	1.1	0	6.2	2.3	76.5	0.49	0	29.2	0.6	0.29	0.12	0.01	10.45	42.8	< DL	< DL	0.01	0.06	45.0
RV28	**Bathonien**	dolomitic limest.	1.55	10.2	0	1.01	0.7	0	3	0	2.2	8.9	97.5	1.39	0.00	< DL	1.5	0.80	0.20	0.00	17.94	32.8	< DL	0.28	0.04	< DL	45.7
RV56	**Indiffer. Dogger**	(dolomitic) limest.	< DL	1.9	< DL	0.51	< DL	< DL	0.8	< DL	< DL	0.7	95.9	1.46	< DL	11.1	< DL	0.05	0.03	0.01	18.75	34.03	< DL	0.01	0.00	< DL	46.6
	Trias																										
RV9		cellular dolomite	4.81	435.3	0.27	2.01	2.3	0	94	1.09	19.6	23.1	340.3	1.59	0.31	185.1	6.1	1.49	0.55	0.02	4.73	45.5	< DL	0.80	0.06	0.02	40.9
RV89		gypsum	< DL	5.3	< DL	0.53	0.2	< DL	13.5	0.30	< DL	1.8	1618	0.19	< DL	< DL	< DL	0.18	0.04	0.00	1.19	31.8	< DL	0.08	0.01	< DL	nm

[a] DL= detection limit.

[b] We did not sample the freshest rocks in order to better represent the rocks effectively drained by water.

[c] LOI = Loss on Ignition

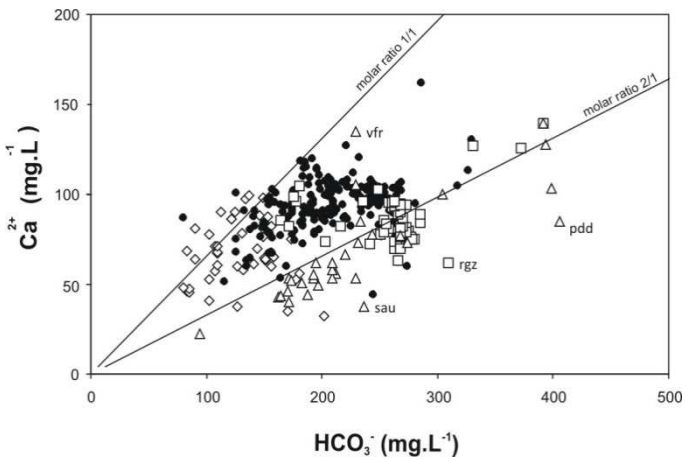

Figure 4. 12: Ca^{2+} vs. HCO_3^- plot of water samples from the whole dataset, except Jun.2008. Same symbols as Figure 4. 4. Lines represent HCO_3^-/Ca^{2+} molar ratio 1/1 and 2/1, in order to compare with mineral dissolution stoichiometry.

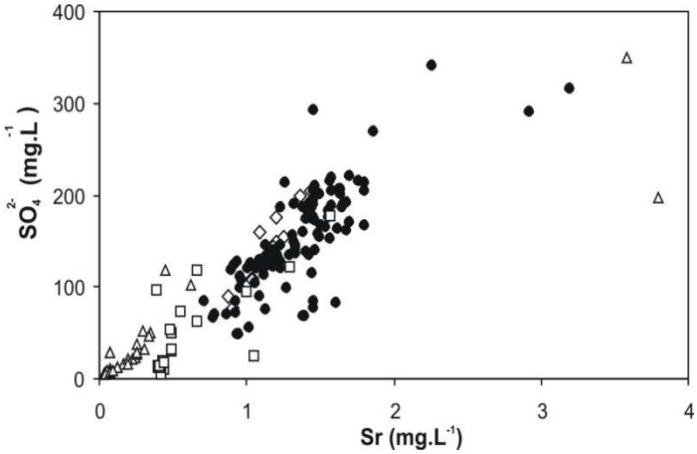

Figure 4. 13: SO_4^{2-} vs. Sr plot of water samples. Represented samples are from the whole dataset, except Jun.2008. Same symbols as Figure 4. 4.

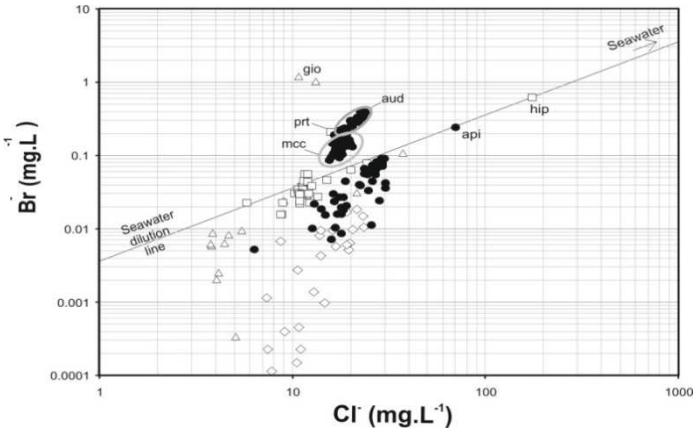

Figure 4. 14: Br^- vs. Cl^- plot of water samples from Mar. and Sep. 2009 campaigns and monitoring. Same symbols as Figure 4. 4. Solid line represents a simple dilution of seawater, where Br/Cl ratio remains constant. Molar ratio ranges between 1.5 to 1.7‰ (Alcalá and Custodio, 2008; Custodio, 1976 cited by Hsissou et al., 1999) ie 3.4 to 3.8‰ for wt/wt ratio. The value of 3.6‰ (wt/wt) is used for the seawater dilution line.

V.4. Comparison between the Var River and its alluvial aquifer: contribution into recharge process

Waters of the Var River and the alluvial groundwaters have similar major element composition, which may be explained by the fact that the Var River is the main origin of recharge water and alluvial deposits are composed of all components of the watershed rocks. On the opposite, trace elements show several discrepancies in concentrations. These could be explained by geochemical reactions at the interface river/groundwater as previously shown for As and Cs. Variations of pH between surface and alluvial groundwater may explain discrepancies for pH-sensitive trace metals in case of precipitation but also in case of sorption process with clayey matrix in alluvial deposits. Nevertheless, redox processes should not occur because the alluvial aquifer is unconfined and well oxygenated.

Moreover, trace element concentrations are surprisingly low in alluvial groundwater despite agriculture, industrialisation and dense urbanisation of the valley that may induce anthropogenic elements. This may be due not only to the effectiveness of the retention on the solid phase, or carbonation processes in circum-neutral water but also to a fast renewing of groundwater because of high discharge of the Var River and strong hydraulic gradient.

The range of oxygen isotopic signature values evidences in some alluvial GW samples a mixed influence of the river and deeper aquifers, without any distinction between conglomerate or limestone aquifer. Similar composition of alluvial groundwater and Var River waters suggests that limestone and conglomerate supplies do not strongly influence the alluvial GW chemistry.

V.5. Natural vs. anthropogenic concentrations:

Major, trace elements and lead isotopic compositions measured on various aquifers of the lower Var Valley and Var River water show a highly predominance of natural signature for most of the analysed elements. Despite the fact that industrial activity is located few metres above the permeable alluvial aquifer, there is no evidence of significant metallic pollution in this resource representing the main water supply for more than 600 000 inhabitants. Some elements have obviously an anthropogenic origin such as few outlying trace element concentrations: for example Cu because of copper tap, Zn because of galvanised iron, boron even though its concentrations remain low (95% of samples <40 $\mu g.L^{-1}$), and NO_3^-.

NO_3^- seems to be correlated with DOC (Figure 4. 15) in most of alluvial GW samples, but neither in river samples (relatively high DOC and low NO_3^- concentrations) and nor in conglomerate GW samples (low DOC and high NO_3^- concentrations). Therefore, DOC has probably a natural origin in the Var River, and an anthropogenic origin in the alluvial GW.

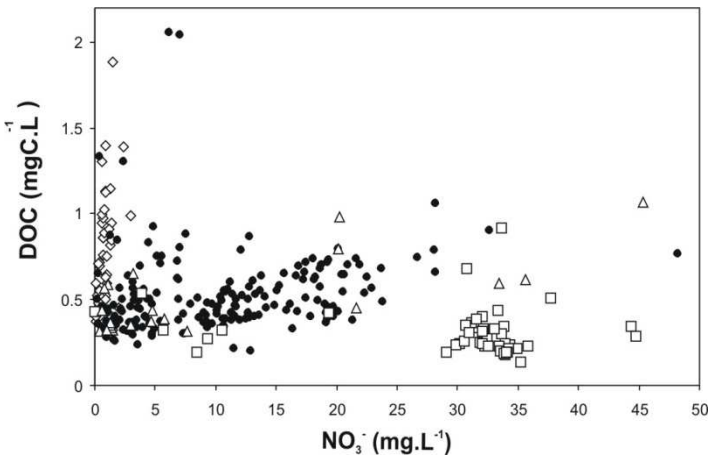

Figure 4. 15: DOC vs. NO_3^- plot of waters samples from the whole dataset, except Jun.2008. Same symbols as Figure 4. 4.

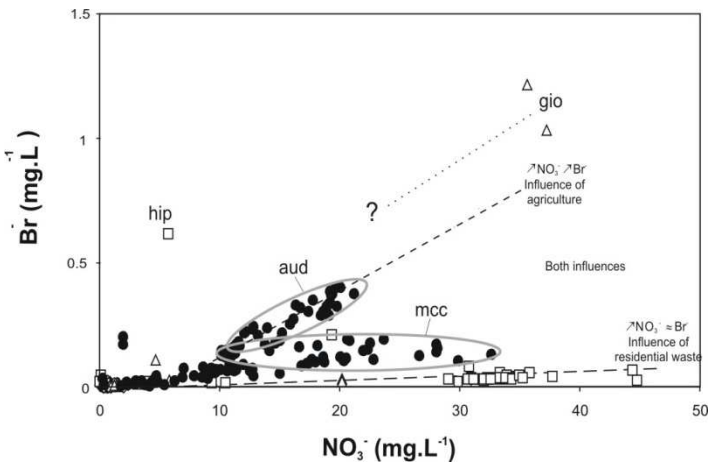

Figure 4. 16: Br^- vs. NO_3^- plot of waters samples, from the whole dataset, except Jun.2008. Same symbols as Figure 4. 4. Clusters of samples from a same site are grouped in ellipses, noted with the site code. Hypothetical trends discussed into the text are shown with dashed lines.

In Br^- vs. Cl^- plot previously presented (Figure 4. 14), water samples must be on and below the seawater dilution line according to natural processes. Nevertheless, several samples cluster above the marine composition line: they mainly consist in two weekly-monitored sites (*aud* and *mcc* sites), and two other sites (*brn* and *cal*) sampled during complete campaigns. All of them are located in the right bank of alluvial valley (C3 in Figure 4. 3) where a significant lateral water supply from conglomerate GW is suspected from the substratum, and below an area characterised by agricultural activity. Br^- may have an anthropogenic origin for examples as swimming pool purification products or bromide methyl used as pesticide. The use of this last product has been strictly reduced since 2005, and has

been totally banned only since the beginning of 2010. Therefore, a likely explanation for bromide enrichment in this agricultural area could be a contamination of soils by pesticides. Two samples of *gio* site located in the same area, previously pointed out with its high NO_3^- concentration, may be also contaminated by pesticides. One conglomerate sample (*prt* B2 in Figure 4. 3) is also enriched in Br^-. The Br^- vs. NO_3^- plot (Figure 4. 16) will help to elucidate these data. Except the outlying *hip* sample that is the result of marine influence, different trends clearly appear. First, *aud* samples define a steep slope where Br^- and NO_3^- are well correlated, in agreement with an "agricultural influence" and therefore a pesticide origin of Br^-. Secondly, conglomerate GW samples have low Br^- and high NO_3^-, which define a nearly null slope: the origin of nitrates is therefore more likely related to domestic waste as suggested by Guglielmi (1993), because many urbanised areas are not connected to a wastewater treatment plant. Surprising low DOC contents in conglomerate GW affected by a strong anthropogenic influence (Figure 4. 15) may be explained by oxidation processes. Several samples located in an intermediate domain in Figure 4. 16 (samples *mcc*, *brn* and *cal*) probably support both influences. Samples *gio* that have the highest NO_3^- and Br^- contents are closer to the typical agricultural endmember.

VI. Conclusions

(1) Main characteristics of waters. Chemistry in alluvial groundwaters and in the Var River is homogeneous. Waters are mainly well-oxygenated in alluvial groundwater, in agreement with an unconfined shallow aquifer. Organic carbon content is low. Surface waters of the Var River and alluvial groundwaters are Ca and SO_4 dominated, because of dominant influence of both carbonated rocks and Triassic evaporites. Var River waters have a specific depleted $\delta^{18}O$, explained by a significant contribution of rainwater and snowmelt from high mountains. In comparison to groundwaters, specific trace elements of the Var River are As and W, mainly originating from Mercantour Massif crystalline rocks, and also Al, Cs and Rb. All groundwaters have circum-neutral pH. pH difference between Var River and alluvial GW may be explained by a low pCO_2 in the river. Alluvial waters composition is characterised by higher Ba content for which origin is unclear. Limestone and conglomerate groundwaters have a Ca-HCO_3 type. Waters from conglomerates have high content in SiO_2 and often anthropogenic NO_3^-. Limestone and conglomerate groundwaters are characterised by heterogeneous compositions, more visible on trace elements, that may result from various residential times, rock compositions, and different sampling depth. This is in agreement with the existence of distinct limestone and conglomerate aquifers that remain to be studied in details. Seawater contamination has been detected in coastal sites.

(2) Water/rock interactions. Characteristic elements are derived from water/rock interaction. Evaporitic rocks are strongly influencing water chemistry of major and trace elements either at the scale of the whole watershed, which fingerprints the Var River and subsequently alluvial waters, or by

local thrusting structures and impervious gypsum layer that drives circulation in karstic system. This is due to high trace element concentrations in evaporites but also to its high solubility. Sr mainly originates from evaporite dissolution and therefore the use of strontium isotopes as a tool to discriminate different water origins is here inappropriate. Li, SO_4^{2-} are also specific of evaporite, and Ba concentration is consequently controlled by barite saturation because of high SO_4^{2-} concentrations. Limestone dissolution gives high concentrations of Ca^{2+}, HCO_3^- but also Mg^{2+} with variable concentrations because of local influence of dolomite. Limestones do not fingerprint trace elements content because of low concentrations in rocks and short residence times. Conglomerate formations are similar to current alluvial deposits but the influence of Triassic evaporite is more limited: concentrations in Mo, Li, Sr and SO_4^{2-} are therefore lower than in alluvial GW. Nevertheless, Sr isotopes and Sr-Br-Cl concentrations in conglomerates GW are more in agreement with an initial Triassic signature in the Pliocene conglomerate, during conglomerate deposition, rather than a circulation in Triassic formations before draining conglomerates. High SiO_2 suggests a longer residence time in conglomerates. However major elements do not give evidence of strong silicate alteration in most samples, as shown by low Na^+ and K^+ contents. U and As are thought to derive from crystalline rocks: mostly granites for U, and metamorphic rocks for As. Mo seems to have both origins: crystalline and evaporitic. Lower concentrations of As and Cs in alluvial groundwater compared to Var River waters, is due to sorption processes probably mainly on clay minerals of alluvial sediments.

(3) Natural baseline. Most major and trace elements of all investigated surface and ground waters originate from water/rock interactions in both the whole watershed and in surrounding geological formations. The atmospheric input influence in groundwater is generally low (possibly Pb excepted). Therefore, we can consider that chemical composition of all investigated aquifers and Var River water is sufficiently close to the natural baseline to be used as a natural reference for most of the elements. Consequently, the defined specific baselines for each investigated aquifer and surface water will help to detect either accidental or starting chronic pollution in the future, even at a very low level. As already suggested, the Low Var Valley is representative of many alluvial valleys of Mediterranean catchments, for geological features such as crystalline rocks in the headwater and limestones or marls in downstream area, and also with dense urbanisation and industrialisation in this kind of alluvial valley. Therefore, these reference data could be useful also in similar catchments, where natural baseline is often unknown. The established detailed sampling site network in the Low Var Valley seems appropriate for future surveys because of low metallic contamination in most of sampling installations.

(4) Water quality and anthropogenic contribution. This study demonstrates the general good quality of waters (river and groundwater) in the alluvial Var River valley, at the exception of specific pollutions detected in some aquifers. In the alluvial and some limestone groundwaters, pollution by

agricultural activity (fertilisers and pesticides) has been demonstrated by high NO_3^- and Br^- contents, as Br^- is suspected to originate from methyl bromide fertiliser. In conglomerate aquifers, NO_3^- contents may reach high levels, probably due to both agriculture and residential waste pollution from densely distributed individual houses on the surrounding conglomerate hills. This result is important because these conglomerate aquifers may be used as a replacement resource in case of over-consumption of alluvial resources and pollution in the Var River or in the Lower Var Valley. Nevertheless, chemical profiles along the valley (Potot et al, submitted) show a slight contribution of conglomerate GW to alluvial aquifer recharge and thus a slight impact on its quality.

The case of lead is more complex, because concentrations and isotopic data may indicate both natural origin with a contribution of a primitive signature (for which the origin is unclear) and anthropogenic source that may dominantly originate from rainwater.

Acknowledgements

This study was financially supported by : Conseil Général des Alpes Maritimes, Agence de l'Eau RMC, Conseil Régional PACA, Syndicat Mixte d'Etudes de la Basse Vallée du Var, PPF grant and Véolia-eau. We are grateful to Philippe Abela for figure drawing, Vittorio and Geneviève Barci for help in water sampling, and Marc Fiquet, Christian Mangan, Alexandre Emily and Guillaume Tennevin for fruitful discussions.

Rappel des conclusions

(1) Principales caractéristiques des eaux. La chimie des eaux de la nappe alluviale et du Var est homogène. Les eaux sont pour la plupart bien oxygénées même dans la nappe alluviale, ce qui est cohérent avec une nappe libre peu profonde. Les eaux de surface du Var et de la nappe alluviale sont de type sulfatée-calcique à cause de l'influence dominante à la fois des roches carbonatées et des évaporites triasiques. Les eaux du Var montrent une signature spécifique très négative en $\delta^{18}O$, ce qui s'explique par la contribution importante des eaux de pluie et de la fonte des neiges, provenant des hauts reliefs du bassin versant. Les éléments spécifiques des eaux du Var sont As et W, provenant principalement des roches cristallines du massif du Mercantour, mais aussi Al, Cs et Rb. Toutes les eaux souterraines ont un pH presque neutre. La composition des eaux de la nappe alluviale est caractérisée par de fortes teneurs en Ba, dont l'origine n'est pas clairement identifiée. Les eaux des aquifères des calcaires jurassiques et des poudingues pliocènes sont de type bicarbonaté-calcique. Les eaux des calcaires présentent de faibles concentrations en éléments traces pour presque tous les échantillons, ceci étant lié à un temps d'interaction eau/roche faible dans ces systèmes karstiques. Ces eaux peuvent être enrichies localement en Mg^{2+}. Les eaux provenant des poudingues possèdent de fortes concentrations en SiO_2 et souvent en NO_3^-. Les eaux souterraines des calcaires et des poudingues sont caractérisées par des compositions plus hétérogènes ce qui peut être induit par des variations, dans chaque aquifère, du temps de résidence, de la composition de roches et des profondeurs variables. Ceci souligne l'existence d'aquifères distincts au sein des calcaires et des poudingues. Une contamination par l'eau de mer a également été détectée dans les sites proches du littoral (dans les poudingues et la nappe alluviale).

(2) Interaction eau/roche. Les éléments caractéristiques des eaux sont liés aux interactions eau/roche. Les roches évaporitiques influencent fortement l'hydrochimie des éléments majeurs et traces d'une part à l'échelle du bassin versant entier, ce qui marque le Var et par conséquent les eaux de la nappe alluviale, et d'autre part à cause des structures de chevauchement dans la basse vallée, reposant sur le gypse triasique imperméable qui contrôle en partie les circulations d'eau dans le système karstique. Ceci est dû aux concentrations fortes dans les évaporites mais aussi à leur forte solubilité. Sr provient principalement de la dissolution des évaporites et par conséquent l'utilisation des isotopes de Sr comme outil pour distinguer les différentes origines de l'eau se révèle, ici, peu discriminante car masquée par la signature des évaporites. Li et SO_4^{2-} sont aussi spécifiques des évaporites, et les concentrations en Ba sont par conséquent contrôlées par la saturation de la baryte à cause des fortes teneurs en SO_4^{2-}. La dissolution des calcaires, majoritairement jurassiques, conduit à de fortes teneurs en Ca^{2+} et HCO_3^-, ce qui entraîne une saturation en $CaCO_3$ dans la majorité des eaux, mais aussi en Mg^{2+} avec des concentrations variables à cause de l'influence locale des dolomies. Le contrôle géochimique semble souvent lié aux équilibres de saturation en particulier des carbonates et

des oxydes étant donné le pH neutre à très légèrement basique. Les conditions sont toujours oxydantes dans les eaux étudiées et on ne peut donc pas s'attendre à des variations de concentration liées à des changements de potentiel redox. La spéciation des espèces aqueuses a été modélisée pour les compositions médianes de chaque type d'eau (voir annexe 4). Les calcaires ne donnent pas de signature spécifique en éléments traces à cause des faibles concentrations dans ces roches et du faible temps de résidence. Les formations de poudingues sont similaires aux alluvions récentes mais l'influence des évaporites est plus limitée dans les eaux des poudingues : les concentrations Mo, Li, Sr and SO_4^{2-} y sont donc plus faibles. Dans les eaux des poudingues, les éléments majeurs ne mettent pas en évidence une altération forte des silicates, et les concentrations relativement fortes en SiO_2 suggèrent un temps de résidence plus élevé dans les poudingues. U et As semblent provenir des roches cristallines : essentiellement des granites pour U, et des roches métamorphiques pour As. Mo montre deux origines provenant à la fois des évaporites et des roches cristallines. Les faibles concentrations en As et Cs dans la nappe alluviale par rapport au Var sont liées à des phénomènes de sorption probablement sur les minéraux argileux des sédiments alluviaux.

(3) Fond géochimique naturel. La plupart des éléments, traces et majeurs, dans toutes les eaux étudiées proviennent des interactions eau/roche qui ont lieu dans le bassin versant tout entier et dans les roches de la basse vallée. L'influence des apports atmosphériques sur les eaux souterraines est généralement faible (peut-être à l'exception du Pb). La composition chimique des eaux de surface du Var et des aquifères étudiés peut donc être considérée comme suffisamment proche du fond géochimique naturel pour être utilisée comme référence naturelle pour la plupart des éléments. Afin d'écarter les valeurs extrêmes non représentatives de la majorité des concentrations, nous proposons d'utiliser pour ce fond géochimique la gamme de référence définie par les concentrations comprises entre les 5ème et 95ème percentiles, donnés dans le Tableau 4.4. Le fond géochimique défini spécifiquement pour chaque aquifère et pour les eaux du Var, par conséquent, pourra permettre de détecter dans le futur, une pollution soit de type accidentelle, soit chronique, à un niveau très faible grâce à la forte sensibilité de mesure des éléments trace. Comme suggéré précédemment, la basse vallée du Var est représentative de nombreuses vallées alluviales du bassin méditerranéen, notamment de par ses caractéristiques géologiques avec des roches cristallines en amont, et dans la partie aval, des roches sédimentaires, calcaires et marnes, mais aussi par une urbanisation et une industrialisation denses. Ces données de référence pourront donc être utiles, non pas uniquement dans la basse vallée du Var mais également dans des vallées identiques où le fond géochimique naturel est bien souvent inconnu. Le réseau établi dans la basse vallée du Var, s'il est à compléter, semble approprié pour des études futures grâce aux faibles contaminations métalliques engendrées par les installations de la majorité des sites de prélèvement.

(4) Qualité de l'eau et contribution anthropique. Cette étude a montré que la qualité des eaux était généralement bonne dans la basse vallée du Var (eau souterraine et eau de surface), à l'exception de

pollutions locales dans certains aquifères. Les rapports Br^-/Cl^- et Br^-/NO_3^- montrent des pollutions dues à l'activité agricole (par les engrais et les pesticides) dans la nappe alluviale et localement dans l'aquifère des calcaires. Dans l'aquifère des poudingues, les concentrations en NO_3^- atteignent parfois des niveaux élevés, proches de la limite de qualité pour l'eau potable (50 $mg.L^{-1}$), y compris dans les aquifères profonds, probablement dus à des pollutions à la fois par l'agriculture mais aussi par les eaux usées des zones résidentielles plus ou moins denses sur les collines formées par les poudingues qui entourent la vallée. Ce résultat est important car l'aquifère des poudingues figure parmi les ressources de remplacement potentielles, notamment en cas de surconsommation des ressources alluviales. Des efforts préalables seront donc nécessaires pour la préservation ou la restauration de la qualité de cette ressource. Les profils de concentrations le long de la vallée (Potot et al, soumis : Chapitre 5) montrent une faible contribution des poudingues sur la nappe alluviale et donc un faible impact sur la qualité de celle-ci.

Le cas du plomb est plus complexe car les concentrations et les données isotopiques semblent indiquer à la fois une origine naturelle avec la contribution d'une signature primitive (dont l'origine reste incertaine) et une source partiellement anthropique qui pourrait provenir de l'eau de pluie.

Chapitre 5 : Etude du fonctionnement du système aquifère de la basse vallée du Var

Ce chapitre présente l'étude sur le fonctionnement du système aquifère de la basse vallée du Var.

Dans une première partie, les données de piézométrie et les informations obtenues par l'hydrochimie (éléments traces et majeurs, isotopes de l'oxygène) sont comparées afin d'une part de confronter les données et d'autre part d'en évaluer leurs apports respectifs. Les résultats y sont également comparés à ceux qu'avait obtenus Yves Guglielmi, travail sur lequel se base actuellement les connaissances principales de la nappe alluviale de la basse vallée du Var. Cette partie est constituée d'un article scientifique rédigé en anglais. Le résumé de cet article ainsi que les principaux points et conclusions sont données en français.

Enfin, une dernière partie reprend le cas d'un canal de la zone industrielle de Carros, particularité qui n'a pas été traitée dans l'article.

Résumé

Les éléments traces et majeurs, ainsi que les isotopes de l'oxygène sont utilisés dans une étude hydrochimique du système aquifère de la basse vallée du Var (BVV), avec l'objectif double d'améliorer la connaissance de cette ressource fortement exploitée et de contribuer à évaluer l'utilité de la mesure des éléments traces dans de telles études. La nappe alluviale, les ressources profondes des aquifères des calcaires jurassiques et des poudingues pliocènes, et les eaux de surface ont été étudiées. Les conditions aux limites des ce système aquifère complexe ont été déterminées grâce à six profils détaillés, réalisés sur une période de 2 ans, et par un suivi hebdomadaire d'un an de quelques sites sélectionnés.

La recharge de la nappe alluviale se fait principalement dans la zone amont de la BVV, par les eaux du Var. La contribution globale de l'aquifère des poudingues sur la recharge de la nappe alluviale est estimée environ à 30% et la contribution des eaux des calcaires est faible. Le drainage de la nappe par le Var, précédemment suggéré n'a pu être observé.

Les apports latéraux dans la nappe alluviale ont pu être localisés plus précisément qu'avec les données piézométriques. Alors que les compositions chimiques de ces apports latéraux sont fortement contrastées par rapport aux eaux de la nappe, leur impact individuel est faible. Les éléments traces permettent d'évaluer la variabilité temporelle de ces apports latéraux qui semblent indépendants des précipitations pour les eaux souterraines des poudingues, mais plus variables en ce qui concerne les apports depuis les calcaires.

Les eaux souterraines des poudingues semblent stratifiées avec (1) des eaux profondes âgées, montrant une contamination faible en NO_3^- et parfois des contaminations atypiques qui ne sont pas encore bien expliquées, et (2) des eaux plus récentes dans les niveaux moins profonds, affectées par des fortes teneurs en NO_3^-.

La contamination anthropique par NO_3^- et Br^-, issue de l'agriculture et des eaux usées domestiques, est principalement apportée par les aquifères latéraux des poudingues et des calcaires, et affecte localement l'aquifère alluvial. Des fortes concentrations ont également été parfois observées.

Dans le cas d'un mélange entre deux eaux souterraines, et parce que les éléments traces montrent des compositions plus contrastées que les majeurs, ils semblent particulièrement adaptés pour évaluer les proportions relatives des 2 composantes, ceci grâce à une méthode graphique originale qui utilise tous les éléments ensemble. De plus, ce graphique permet de définir l'origine d'un apport inconnu, en testant différentes composantes potentielles et de détecter les éléments conservatifs ou non. Les éléments traces apparaissent comme un outil performant pour détecter plusieurs apports en un même lieu, caractérisés par des réponses différentes en fonction des précipitations.

.

Tracing dynamic and boundary conditions using major and trace elements on a Mediterranean groundwater system: the Lower Var Valley, SE France

Cécile Potot[1], Gilbert Féraud[1], Aurélie Barats[1], Yves Travi[2], Christophe LePoupon[3], Gaël Durrieu[3]

[1] : Université Nice Sophia Antipolis, Institut de Chimie de Nice, Laboratoire de Radiochimie Sciences Analytiques et Environnement, EA1175, 06108 Nice cedex2, France.
[2] : Département Hydrogéologie EMMAH, UMR 1114, UAPV-INRA, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, 84000 Avignon, France.
[3] : Laboratoire PROTEE, EA3819, Université de Toulon et des Pays du Var, 83957 La Garde cedex, France.

Submitted to Hydrological Processes (11/02/2011)

Abstract

Trace and major elements and oxygen isotopes are used in a hydrochemical survey of the aquifer system in the Lower Var Valley (LVV), with the double aim of improving the knowledge on this strongly exploited resource and contributing to evaluate the usefulness of trace elements measurements in such studies. Alluvial groundwater (GW), deep resources from Jurassic limestone and Pliocene conglomerate aquifers and surface waters were studied. Dynamic and boundary conditions of this complex aquifer system were determined by performing six detailed profiles along the LVV over a two-year period and a weekly sampling on selected sites during one year.

Major recharge of the alluvial GW occurs on the upper section of LVV from the Var River. Global contribution of conglomerate GW inputs to alluvial GW recharge is estimated at about 30%, and contribution of limestone GW is low. Previously suggested alluvial GW drainage to the Var River could not be observed.

Lateral inputs in the alluvial aquifer could be more precisely located than with piezometric data. Whereas the chemical compositions of these lateral inputs are highly contrasted when compared to alluvial waters, their individual impact on the alluvial waters is low. Trace elements allowed to evaluate the temporal variability of these lateral inputs that appear independent of rainfall regime for conglomerate aquifers, and more variable for limestone groundwaters.

Conglomerate aquifers seem quite stratified, with (1) old deep groundwaters, with lower NO_3^- contamination and some atypical compositions not yet well understood, and (2) more recent water in shallower levels, affected by higher NO_3^- content.

Anthropogenic contamination by NO_3^- and Br^-, originating from agriculture and residential waste, is mostly provided by lateral conglomerate and limestone aquifers, and slightly affect the alluvial aquifer used for drinking water. Anomalous Pb concentrations were also observed.

In the case of a two aquifers mixture, and because trace elements show more contrasted compositions than major elements, they seem particularly appropriate to evaluate the relative contribution of the two components with an original graphical method using elements altogether. Moreover, this plot allows to define the composition, and therefore the origin of one unknown component, and to detect conservative and non conservative major and trace elements. Trace elements appear as a powerful tool to detect several inputs in a same location, characterised by different response to raining events.

Key words:

Trace elements, oxygen isotope, groundwater, water mixing graph, Lower Var Valley.

I. Introduction

Mediterranean water resources represent a major economical, ecological and health issue, but they become more and more vulnerable. They are particularly sensitive to climate evolution characterised by more severe drought events. The increasing consumption threatens water resource both quantitatively and qualitatively, mainly because the most inhabited areas are often spatially superposed to major potential or used aquifers. Concerning quantitative aspects, hydrogeological knowledge of connections between compartments must be improved to define recharge processes and to prospect alternative resources. Water chemistry represents a powerful tool to better understand the mechanisms of groundwater systems and also for quality control. Major elements are routinely used for these purposes sometimes with isotopes. Numerous studies deal with trace element contamination caused by mining, farming or industrial activities (e.g. Nieto et al., 2007; Gimeno-García et al., 1996; Meybeck et al., 2007; Tanji and Valoppi, 1989) but also with natural contamination, such as the arsenic case in Bangladesh (e.g. Karim, 2000). Moreover, with regulations on water quality (European Council, 1998; W.H.O., 2008), several articles aim to define the baseline of concentrations in groundwaters, including trace elements (e.g. Banks et al., 1998; Edmunds and Shand, 2008; Lee and Helsel, 2005; Mendizabal and Stuyfzand, 2009). In contrast, trace elements are not routinely used in hydrogeological studies as tracers of water although some examples show their capacity to resolve complex hydrogeological problems (Pane-Escribe, 1997; Petelet et al., 1998).

The studied aquifer system of the Lower Var Valley (called LVV hereafter), southeast France, has been chosen mainly because it appears representative of many Mediterranean water resources. The alluvial aquifer that represents one of the main water resources for more than 600 000 inhabitants of the Côte d'Azur is vulnerable to contamination from the developing industrial park of the LVV. The

geology of the Var watershed and the formations drained by the LVV aquifers are sufficiently varied to induce contrasted water compositions in various compartments. LVV aquifers are under the dual influence of Alpine and Mediterranean climates, characterised by contrasted rainfall. Moreover, because they represent the interface between a protected mountainous area and a coastal area with a high anthropogenic pressure, we can expect a good sensitivity to low pollution detection. In a previous article (Potot et al., submitted-b), concentrations of major and trace elements, organic carbon and Pb-Sr-O isotopes have been investigated to define the baseline and distinguish between natural and anthropogenic origin of elements.

The first aim of this paper is to show the potential of using trace elements in addition to major elements and oxygen isotopes for tracing groundwaters and improving the knowledge of a complex aquifer in the Mediterranean region, composed of several interconnected compartments. We show how these different hydrochemical tools can be used as water tracers of an aquifer system. A comparison is made between major elements classically used in hydrogeology and some trace elements. The second aim of this paper is to localise and identify different fluxes of water in the alluvial aquifer of the LVV, from our hydrochemical results in addition to geological and piezometric data.

II. Main geological features

The Var River is a 110km long river with a watershed of 2600km^2 culminating at more than 3000m altitude. The main tributaries are, from the headwater to the mouth, the Coulomp, Cians, Tinée, Vésubie and Estéron Rivers. The LVV studied area is the 25km long alluvial valley from the Vésubie River confluence to the mouth (Figure 5. 1).

The contrasted geology of the whole watershed (Féraud et al., 2009) is represented in the LVV either by the geological formations themselves or by detrital deposits of deltaic conglomerates and alluvia. The crystalline Hercynian rocks (granites and metamorphic rocks) form the Argentera-Mercantour Massif, where the Tinée and the Vésubie rivers originate. The Permian argilites are continental deposits, drained by the Cians, Roudoule and Tinée rivers. Triassic rocks mainly consist of limestones or dolomitic limestones with common presence of gypsum, and sandstones. Marls and limestones constitute Jurassic and Cretaceous marine deposits, and Miocene formation consists of molasses and marls. In LVV, limestone erosion had made a talus scree called “Carros Breccia”. The Pleistocene ria is filled by coarse deltaic deposits called conglomerates in proximal areas and impervious blue marls in distal parts. Constitutive elements of conglomerates are centimetric to decimetric pebbles of all rocks from the watershed previously presented, but their proportion varies geographically (Irr, 1984). The cement has a sandy to loamy-sandy texture, but carbonate proportion is always 20 to 25% (Guglielmi, 1993). Conglomerate rocks form the hills surrounding the LVV. Some alluvial terraces are limited to the hills of St. Martin du Var, Carros and Nice above the airport.

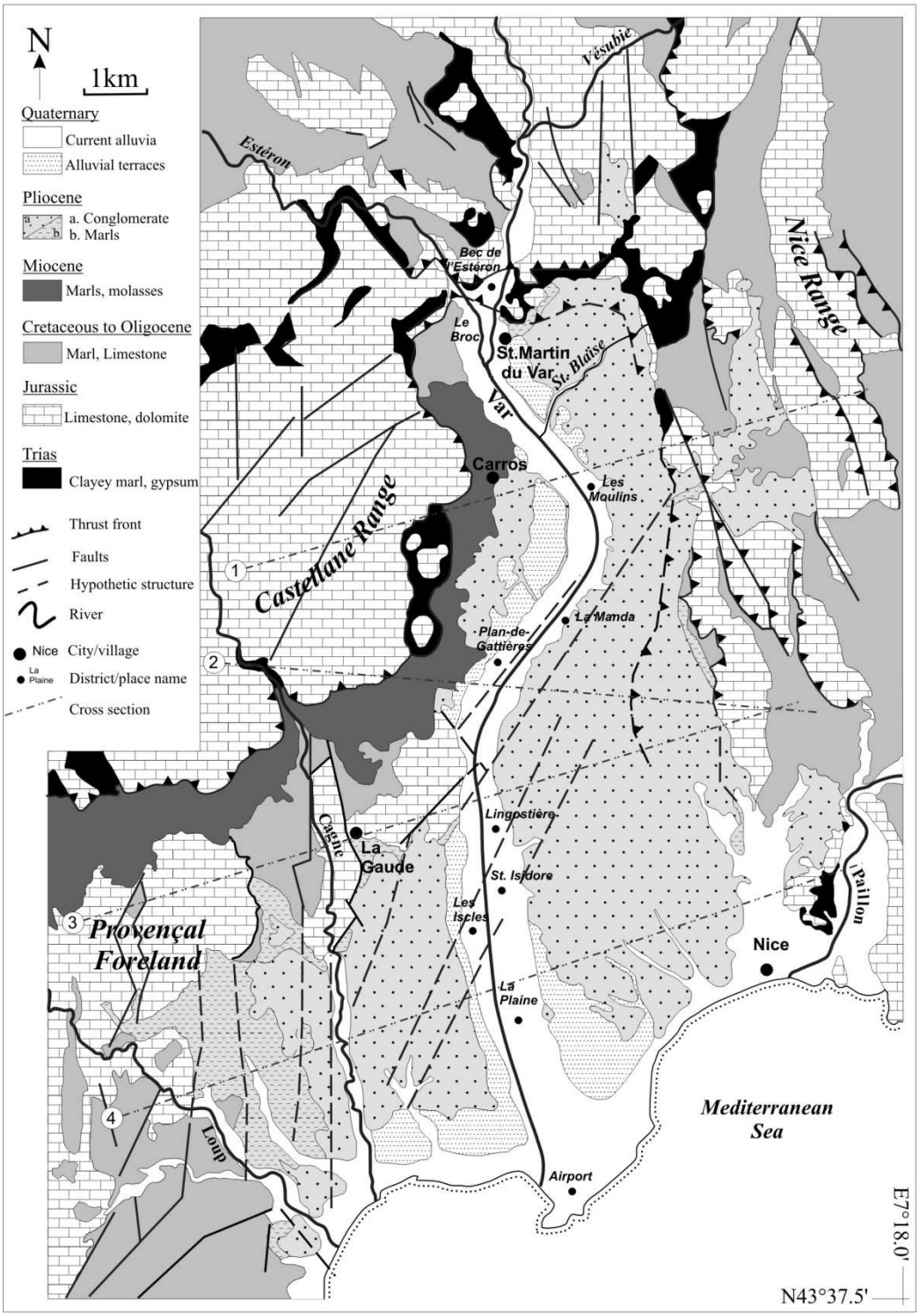

Figure 5. 1: Interpretative geological map of the alluvial valley of the Var River (south-eastern France), (H2EA and Mangan, 2010; modified after Potot et al., submitted-b)

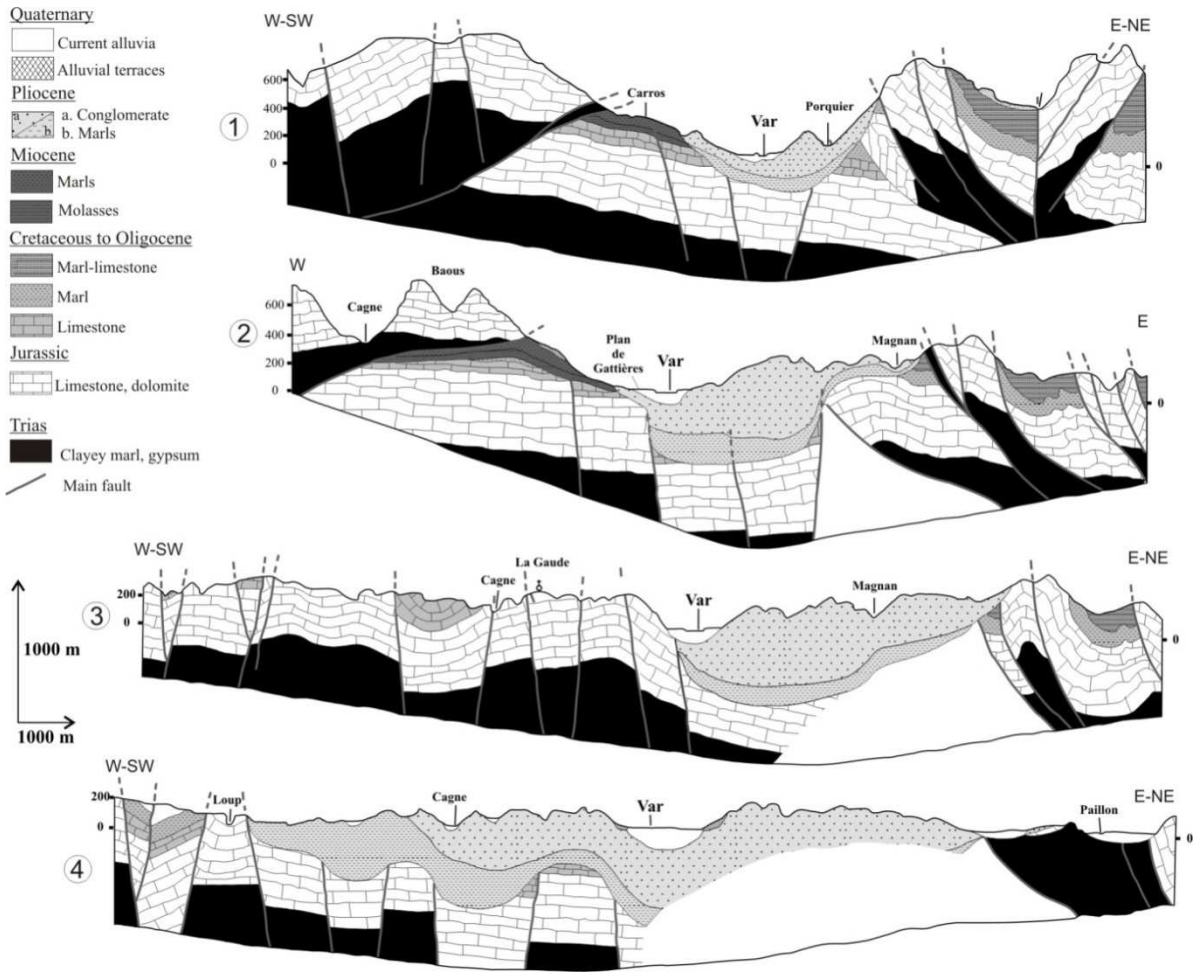

Figure 5. 2: Geological cross sections of the Var Valley (H2EA and Mangan, 2010). Location of cross section is given in Figure 5. 1.

Alluvial deposits have mainly a gravely-sandy facies in the upstream part of LVV. In La Manda and St. Isidore districts, there are locally some lateral variations with loamy-sandy to clayey-sandy lenses. In the downstream part, sediments have gradually more fine grain facies, with three piled series: sandy fluvial sediments, deltaic silts and current mud deposits.

Concerning structural geology, the LVV consists in a complex node between two folded and fractured structures: the Castellane Range at the Northwest and the Nice Range at the East (Figure 5. 1). The tabular terranes of the Castellane Range thrust over the Provençal Foreland with the Triassic gypsum as slaking layer. Tabular formations of the Provençal Foreland are affected by a horst-and-grabben system with mainly N-NE oriented faults that strongly control thickness of Pliocene marls and conglomerate deposits. Geometry of alluvia substratum boundaries has been investigated by field works and geophysical methods (Guglielmi, 1993) and was recently updated by a detailed geological study (H2EA and Mangan, 2010). Some cross sections from this study are given in Figure 5. 2.

III. Hydrogeology

III.1. Main aquifer characteristics

The LVV alluvial aquifer is connected with the Var River and its substratum: mainly limestones and conglomerates, as shown on Figure 5. 2.

Alluvia deposits are 20 to 100m deep. The deeper part is the paleo-riverbed shifted to the East compared with the current river (Figure 5. 2). This aquifer is permeable, hydraulic conductivity (K) values ranging from 10^{-3} to 10^{-2} $m.s^{-1}$ (Guglielmi, 1993), and thus connection between the river and the aquifer is supposed to be essential. Vertical and horizontal variations of permeability demonstrate some local high heterogeneities corresponding to observed variable alluvial grain size (Guglielmi, 1993). Nevertheless, the aquifer is considered as a unique unconfined aquifer down to La Plaine district (Figure 5. 1) and then from this location, clay lenses isolate semi-confined levels. In the airport area, alluvial ground waters are strictly divided in two aquifers: the superficial aquifer in the first 10 meters and the confined artesian one below a 40 to 100m-thick argillaceous layer.

The Var is a Mediterranean-type torrential river with unstable multichannel bedding. The headwater is located around 1800 m, in a pristine area located on the edge of the Mercantour massif. After the Rhone River, the Var is the main French river flowing into the Mediterranean Sea, according to its mean annual discharge of 50.9 $m^3.s^{-1}$ (HYDRO/MEDD/DE, 2010). Floods may be sudden and destructive: instantaneous discharge reached 3700 $m^3.s^{-1}$ in 1994. In 1970's, several dams (numbered #1 to 10, and #16, Figure 5. 3) were built in order to protect the banks from the floods and to rise up the water table level subsequently to massive gravel extraction in the riverbed. Nevertheless, fine sediments have consequently settled and created local impervious layers, which limits groundwater/river interactions. In Lingostière district, the 1994's flood destroyed the dams #2 and #3.

Jurassic limestone is karstified. Many springs drain tabular terranes of the Castellane Range. The impervious layer of gypsum in this thrusting structure plays an essential role, as shown by many springs located along the thrust front (*rio*, *src*, *sma*, *fon* sampling sites in Figure 5. 4). Some springs come out in Carros Breccia formation (*sau*, *grg* in Figure 5. 4), but these rocks may represent a relay-aquifer, supplied by Jurassic limestone. However, alluvia have not direct contact with this Breccia compartment. Water circulation is also active in the Nice Range formation (spring *mou*, Figure 5. 4). The drainage of the Nice Range occurs also partly towards the Paillon River in the East of Nice city, but water supply to the Pliocene conglomerate is thought to be effective (Guglielmi, 1993; H2EA and Mangan, 2010). In addition, some springs in the northern part of the studied area (*agc* in Figure 5. 4) drain Jurassic limestone towards the North. Nevertheless, according to H2EA and Mangan (2010), negative water budget suggests that this aquifer supplies water to the Vésubie or the Var alluvial aquifer, where limestone is the direct substratum of alluvial deposit (see in Figure 5. 1 at the north of Estéron confluence). The Loup River runs through Provencal Foreland formations displaying main

springs (*noy*, *lau*, and borehole *pdd*, Figure 5. 4). In the LVV, Provencal Jurassic limestones outcrop below La Gaude village in the right riverside (Figure 5. 1) and because they deepen northwards, they are shallow in the district of “Plan de Gattières” (called PdG hereafter) (Figure 5. 2). A recent piezometric map of limestone aquifer (Pothin, 2010) shows that Provencal Jurassic limestone is mainly drained towards the South. In addition, a groundwater divide has been evidenced along the Cagne River, which suggests that groundwater drainage also occurs towards the Var alluvial valley.

With a large contact zone with the Var alluvial deposits, estimated around 20km² (H2EA and Mangan, 2010), Pliocene conglomerate formations may play an essential role in recharge water. One pumping test gave a hydraulic conductivity value of 2.6 10^{-6} $m.s^{-1}$ (Guglielmi, 1993) but conglomerates are affected by heterogeneities and fractures inducing faster local circulation. In the Western part, spring and borehole (*tip* and *hip*, respectively, Figure 5. 4) showing high discharge, are though to be partly fed by limestones (Guglielmi, 1993), which is consistent with the piezometric map (Pothin, 2010). Recent long-time pumping test in the deep Arboras borehole (*arb*, Figure 5. 4) has shown that chemistry remains constant (non published data). This demonstrates that a unique resource contributes to the large pumped volumes. The conglomerate aquifer appears therefore as a large reservoir with high productivity.

Based on intake areas and hydraulic conductivities, Guglielmi (1993) suggests a budget for the alluvial aquifer where the Var River is supposed to be the main input (discharge of 2.20 ± 0.3 $m^3.s^{-1}$) into the alluvial system and conglomerate is the second one (1.11 ± 0.3 $m^3.s^{-1}$). Net precipitation in the LVV represents a small input because of the Mediterranean climate (strong and brief precipitations, high evaporation) and extension of urbanized impervious surfaces. Although limestone represents a large reservoir, its contribution on alluvial aquifer has been estimated to be 0.05 ± 0.03 $m^3.s^{-1}$ only. Pumping for drinking water supply and drainage by the river are the main outputs, with respective discharges of 1.85 and 1.80 ± 0.30 $m^3.s^{-1}$. The direct output of alluvial water into the sea is imprecise but still small, on the order of 0.2 $m^3.s^{-1}$.

III.2. Exchanges deduced from piezometry

The more recent piezometric map (Figure 5. 3) has been carried out in October 1999, just after dry season at the beginning of autumnal rainy events. This hydrological season is comparable to our sampling campaign of September 2009. Global flow direction of alluvial groundwater is parallel to the Var River, but inclination of piezometric contours locally highlights significant lateral flows related to water recharge or aquifer drainage, in spite of heterogeneous density of measurement sites. Recharge from the Var River is likely in the northern part at the district of “Bec de l’Estéron” and in the right riverside at the district of “Les Iscles”. Lateral inputs from the substratum are shown (i) in the left riverside above the dam #10 and in “La Plaine” district and (ii) in the right riverside from “Carros” to PdG (Figure 5. 3). Drainage of the alluvial aquifer into the Var River may occur between “Bec de l’Estéron” and “Les Moulins”.

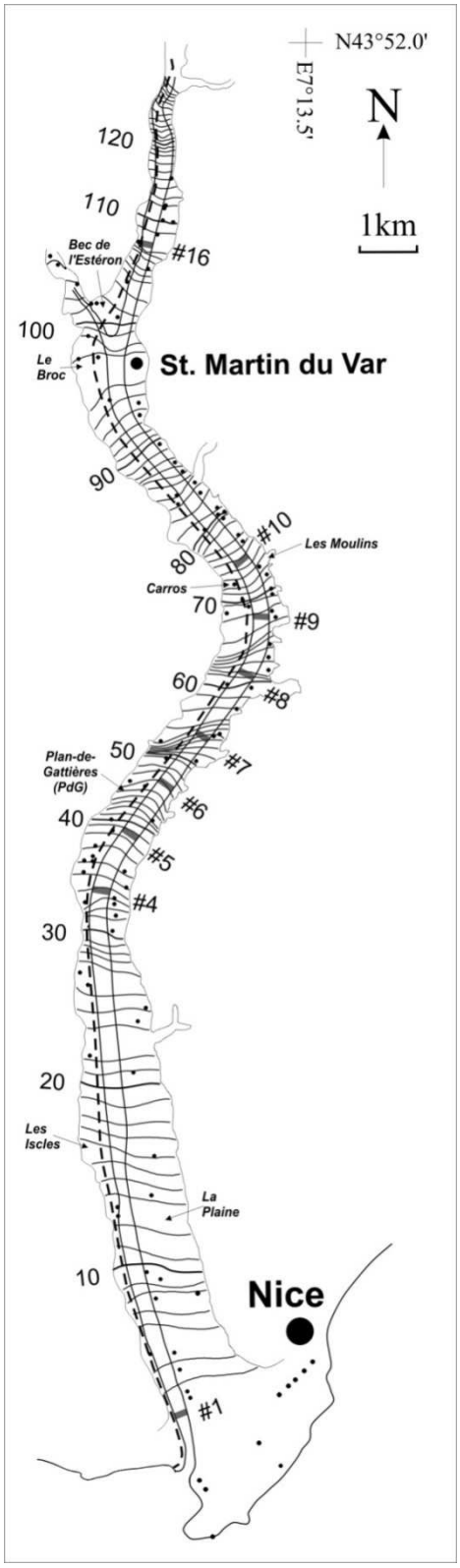

Figure 5. 3: Piezometric map of the alluvial aquifer in the Var Valley, October 1999 (digitised from the map of DDAF 06, realised by Magali Hochart from 2 to 16 Oct. 1999, unpublished. Notes: Black lines are isopiezometric lines, with equidistance of 10m, and blacks dots are measurement locations. Nine dams built in the river bed in 1970's are indicated by # symbol (the #2 and #3 dams were destroyed during the flood of 94). Dashed line is relative to Figure 5. 8.

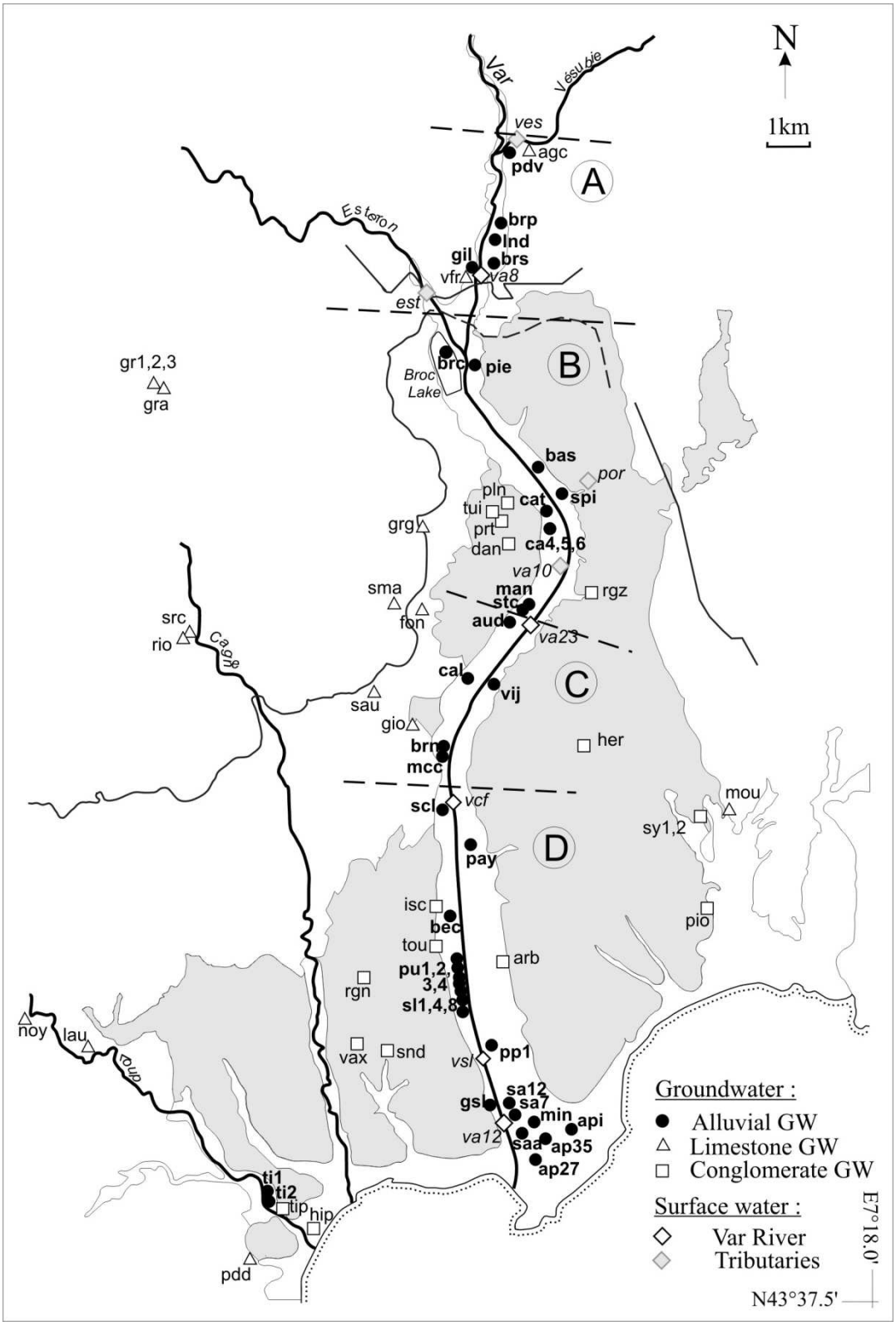

Figure 5. 4: Location of sampling sites (after Potot et al., submitted-b). Symbols distinguish different types of waters (alluvial, limestone, conglomerate groundwater (GW) and the Var and tributaries surface waters). Grey areas remind Pleistocene to Holocene terranes (Marls and conglomerates) (see Figure 5. 1). A, B, C and D and dashed lines define sections cited in discussion text (paragraph VI.3).

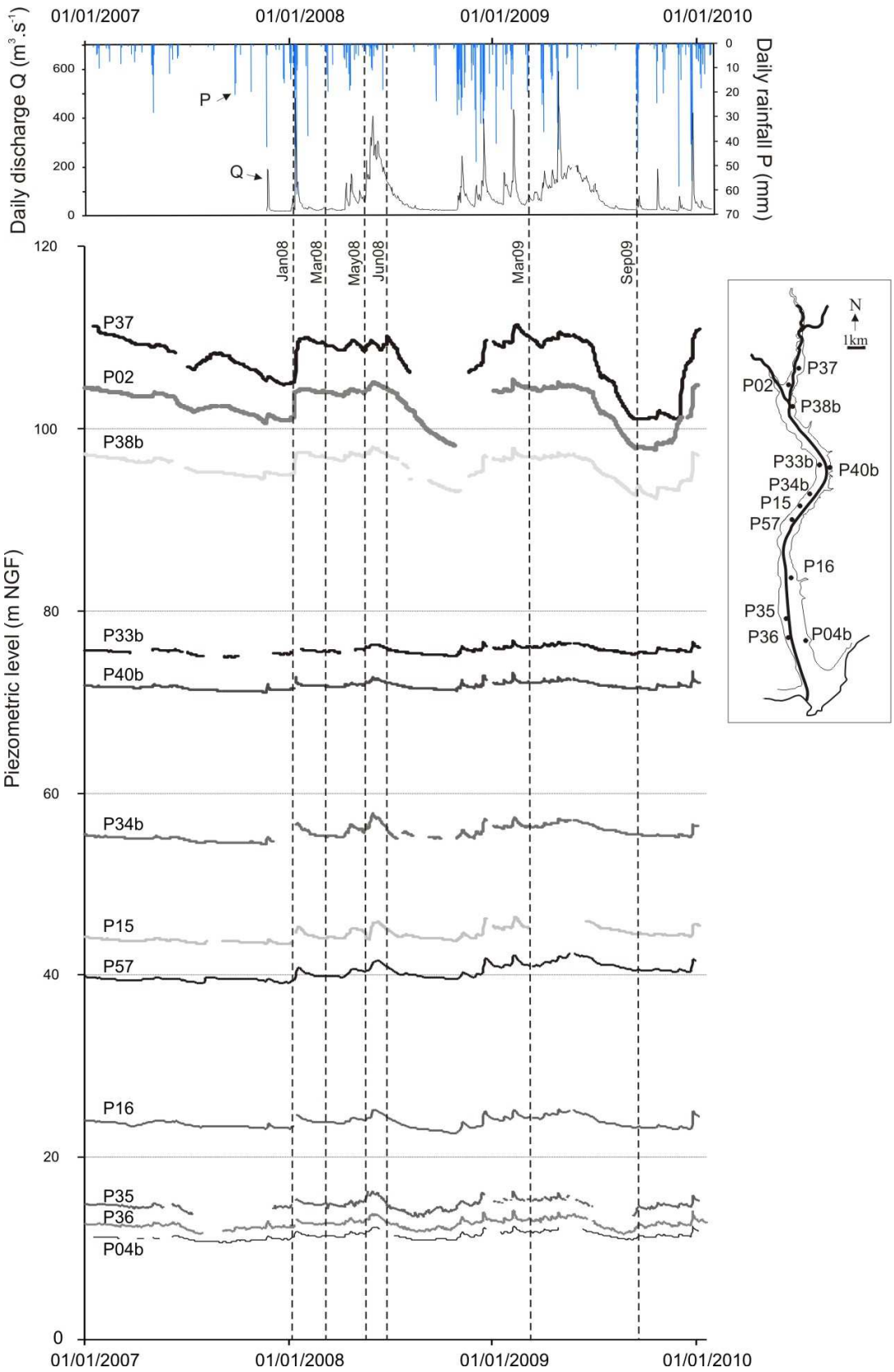

Figure 5. 5: Daily variation of water level at the 12 monitored piezometers on the LVV during Jan2007-Jan2010 period (Data from BRGM – Conseil Général des Alpes Maritimes, unpublished). The enclosed Var Valley map gives the location of corresponding piezometers. Our water sampling dates are shown with dashed lines.

The Figure 5. 5 presents the variations of the water-table level in the network of 12 piezometers, from January 2007 to February 2010. Period of high water level happens from winter, consequently to the high precipitation season (autumn-winter) until the early summer with the end of snowmelt in the headwater. Snowmelt (April – June) induces the highest discharges in the River. Even if the river discharge during spring can be as low as autumn values, water-table level is higher in February-April than in September-October, because of severe dry season (from July to September). Variations in every piezometer are synchronous, but their amplitude is different. 3 piezometers upstream (P37, P02 and P38b) present large fluctuations from 10.4 to 5.7 m. In the downstream part, much lower fluctuations range from 2.5 to 3.5 m for most of them and smaller than 2.5 m for P33b, P40b and P04b. Contrasted piezometry could be related to the coarser grain-size of sediments in the upstream part but also to recharge processes in downstream part from the substratum that supports water table level during dry season.

III.3. Hydrogeochemistry

The main chemical characteristics of investigated aquifers being given elsewhere (Potot et al., submitted-b), we report here the main features. Influence of evaporites is predominant for the Var River waters and the alluvial groundwater, which is confirmed by their common Ca-SO_4 type. Conglomerate and limestone groundwater samples have mostly Ca-HCO_3 type. Trace elements as Ba, Sr and Li are also associated to Triassic rock influence, especially related to soluble gypsum. U and As derive from the alteration of crystalline rocks, mainly U-rich granites and As-rich metamorphic rocks. Mo originates from both crystalline rocks and evaporites. Because of the high elevation of the headwater, oxygen $\delta^{18}O_{SMOW}$ (in ‰) in the Var River waters displays strong negative values (ranging from -11.4 to -8.5‰, median value= -10.0‰) whereas water from limestone or conglomerate groundwater, corresponding to lower altitude intake areas, have less depleted $\delta^{18}O$ values (median value are respectively -7.6 and -7.1‰). Water composition is mainly derived from natural processes with only some local anthropogenic contributions, mainly in conglomerate GW, with high NO_3^- concentrations and high Br^- content in some alluvial GW. Pb isotopes do not give clear information about natural or anthropogenic origin. Locally, seashore influences demonstrated by Br/Cl ratio may induce high Cl^- and Na^+ content.

Table 5. 1: Description of sampling sites: location (GPS coordinates in WGS84 system, distance from the mouth in km), Var riverside of the site for groundwater and Var tributary L=left, R= right) and the type of sampling site, presence or not (Y= yes, N= no) of metallic parts in the system used for sampling.

	Name	code	GPS Coordinate		distance from mouth	Side	Type	Metallic part
Alluvial Groundwater	*Plan du Var*	pdv	N 43°51.632	E 7°12.020	24	L	tap	Y
	Plan du Var forage	pdvf	N 43°51.632	E 7°12.020	24	L	borehole	Y
	Baou Roux place	brp	N 43°50.768	E 7°11.860	22.5	L	tap	Y
	Linde	lnd	N 43°50.529	E 7°11.767	22.2	L	borehole	Y
	Baou Roux stade	brs	N 43°50.446	E 7°11.878	21.8	L	borehole	Y
	Gilli	gil	N 43°50.248	E 7°11.406	21.5	R	tap	Y
	Lac du Broc	brc	N 43°49.094	E 7°10.971	19.8	R	borrow pit	N
	Pieracci	pie	N 43°49.047	E 7°11.416	19.4	L	borehole	Y
	Bastions	bas	N 43°47.801	E 7°12.475	16.7	L	well	Y
	plans	pln	N 43°47.406	E 7°12.100	16.3	R	borehole	Y
	Carros truite	cat	N 43°47.350	E 7°12.500	15.8	R	tap	Y
	Spinelli	spi	N 43°47.471	E 7°12.949	15.7	L	tap	Y
	Carros P6	ca6	N 43°47.305	E 7°12.40	15.6	R	well	Y
	Carros P4	ca4	N 43°47.160	E 7°12.519	15.4	R	well	Y
	Carros P5	ca5	N 43°47.130	E 7°12.542	15.3	R	well	Y
	La Manda P3	man	N 43°46.238	E 7°12.246	13	R	well	Y
	StadeCarros	stc	N 43°46.033	E 7°12.083	12.8	R	tap	Y
	Auda	aud	N 43°45.830	E 7°11.698	12.5	R	tap	Y
	Vive le J	vij	N 43°44.526	E 7°11.205	11.1	L	borehole	Y
	Calandri	cal	N 43°45.097	E 7°10.950	10.4	R	borehole	Y
	Bernardi	brn	N 43°44.431	E 7°10.769	9.3	R	borehole	Y
	Maccario	mcc	N 43°44.288	E 7°10.766	9.1	R	tap	Y
	Sainclair	scl	N 43°43.777	E 7°10.780	8.4	R	tap	Y
	Payan	pay	N 43°43.442	E 7°11.275	7.7	L	tap	Y
	Beccaria	bec	N 43°42.534	E 7°10.821	5.9	R	tap	Y
	Pugets P1	pu1	N 43°41.980	E 7°11.096	5	R	well	Y
	Pugets P2	pu2	N 43°41.931	E 7°11.094	4.8	R	tap	Y
	Pugets P3	pu3	N 43°41.900	E 7°11.100	4.7	R	well	Y
	Pugets P4	pu4	N 43°41.876	E 7°11.105	4.6	R	well	Y
	St Laurent P1	sl1	N 43°41.840	E 7°11.111	4.5	R	well	Y
	St Laurent P4	sl4	N 43°41.741	E 7°11.126	4.4	R	well	Y
	St Laurent P8	sl8	N 43°41.615	E 7°11.147	4.1	R	well	Y
	Prairies P1	pp1	N 43°40.880	E 7°11.615	2.9	L	well	Y
	Gymnase St	gsl	N 43°40.416	E 7°11.512	2.1	R	borehole	Y
	Sagnes P12	sa12	N 43°40.401	E 7°11.845	2	L	well	Y
	Sagnes P7	sa7	N 43°40.201	E 7°11.934	1.5	L	well	Y
	MIN	min	N 43° 40.133	E 7°12.276	1.3	L	borehole	Y
	Sagnes PA	saa	N 43°39.990	E 7°12.046	1.1	L	well	Y
	Aéroport puits 35	ap35	N 43°39.916	E 7°12.362	1	L	borehole	Y
	Aéroport réinjection	api	N 43°40.024	E 7°13.109	1	L	borehole	Y
	Aéroport puits 27	ap27	N 43°39.667	E 7°12.300	0.75	L	borehole	Y
	Tines FP1	ti1	N 43°39.256	E 7°07.842	0.2	R	well	Y
	Tines FS2	ti2	N 43°09.214	E 7°07.883	0.1	R	well	Y
Var River	*Var Pt Ch Albert*	va8	N 43°50.250	E 7°11.517	21.5	-	river	N
	Var seuil7	va23	N 43°45.843	E 7°12.233	12.7	-	river	N
	Var Carrefour	vcf	N 43°43.833	E 7°10.967	8.4	-	river	N
	Var St laurent	vsl	N 43°40.367	E 7°11.733	2.1	-	river	N
	Var aval	va12	N 43°40.317	E 7°11.783	1.8	-	river	N
Tributaries	*Vésubie*	ves	N 43°51.632	E 7°12.020	24	L	river	N
	Estéron	est	N 43°50.227	E 7°10.377	19.8	R	river	N
	Porquier	por	N 43°47.523	E 7°13.179	15.5	L	river	N
	VA10	va10	N 43°46.917	E 7°12.800	13	R	canal	N
	Le Loup Tines	lpv	N 43°39.268	E 7°07.832	0.1	-	river	N
	Le Loup Amont	lpm	N 43°40.186	E 7°06.306	0.1	-	river	N
Limestone groundwater	*Aïgua Cauda*	agc	N 43°51.648	E 7°12.295	24	L	spring	N
	Villa Faraud	vfr	N 43°50.215	E 7°11.369	21.4	R	spring	N
	gravière	gra	N 43°48.700	E 7°06.314	19.8	R	stream	N
	grav p1	gr1	N 43°48.708	E 7°05.218	19.8	R	borehole	Y
	grav p2	gr2	N 43°48.721	E 7°05.081	19.8	R	borehole	Y
	grav p3	gr3	N 43°48.721	E 7°04.887	19.8	R	borehole	Y
	Gourg vallon	grv	N 43°47.066	E 7°10.581	14.2	R	stream	N
	Gourg source	grg	N 43°47.115	E 7°10.439	14.2	R	spring	N
	fondeirasse	fon	N 43°46.163	E 7°10.394	12.2	R	equiped spring	Y
	st martin	sma	N 43°49.223	E 7°9.951	11.8	R	equiped spring	Y
	Sausses	sau	N43°45.107	E 7°09.513	10.1	R	equiped spring	Y
	Sourcet	src	N 43°45.492	E 7°06.967	9.8	R	equiped spring	Y
	Riou	rio	N 43°45.483	E 7°06.958	9.8	R	equiped spring	Y
	Giordano	gio	N 43°44.806	E 7°10.513	9.8	R	borehole	Y
	Mourailles	mou	N 43°40.893	E 7°15.330	7.8	L	equiped spring	Y
	Lauron	lau	N 43°41.339	E 7°04.262	4.5	R	equiped spring	Y
	noyers	noy	N 43°41.821	E 7°03.019	4.5	R	equiped spring	Y
	Pied de digue	pdd	N 43°38.437	E 7°07.543	0.1	R	borehole	Y
Conglomerate Groundwater	*Vallon Tuilière*	tui	N 43°47.267	E 7°11.783	16.2	R	stream	N
	Portanery	prt	N 43°47.228	E 7°12.018	16.1	R	tap	Y
	daniel	dan	N 43°46.942	E 7°12.134	14.8	R	borehole	Y
	Roguez	rgz	N 43°43.320	E 7°13.401	14.1	L	borehole	Y
	herrewyn	her	N 43°43.533	E 7°13.200	11.8	L	borehole	Y
	St Sylvestre1	sy1	N 43°43.991	E 7°14.647	7.4	L	borehole	Y
	St Sylvestre2	sy2	N 43°43.991	E 7°14.647	7.4	L	borehole	Y
	Iscles source	isc	N 43°42.589	E 7°10.678	6	R	spring	N
	La tour	tou	N 43°42.293	E 7°10.666	5.5	R	spring	N
	Piol	pio	N 43°42.160	E 7°15.183	4.9	L	equiped spring	Y
	ragni	rgn	N 43°41.857	E 7°09.537	4.8	R	borehole	Y
	Arboras	arb	N 43°41.609	E 7°11.987	4.4	L	borehole	Y
	Vallon des vaux	vax	N 43°40.988	E 7°09.319	3.5	R	borehole	Y
	snadec	sna	N 43°40.900	E 7°09.833	3.5	R	tap	Y
	Tines poudingues	tip	N 43°39.076	E 7°08.086	0.7	R	equiped spring	Y
	Vaugrenier	vag	N 43°37	E 7°07	0.1	R	borehole	Y
	Hippodrome	hip	N 43°38.674	E 7°08.624	0.1	R	borehole	Y

IV. Sampling and analytical methods

Samples of the Var River, its tributaries (Vésubie, Estéron) and the groundwater of alluvial, limestone and conglomerate aquifers (called hereafter alluvial GW, limestone GW and conglomerate GW) were collected during 6 complete campaigns in different hydrological periods (Figure 5. 5). Weekly monitoring was carried out on 5 selected sites: 3 alluvial GW, 1 conglomerate GW and 1 Var River samples, from 23 January 2009 to 28 January 2010. All sampling sites are described in Table 5. 1and their location is given in Figure 5. 4. They consist in wells, springs, boreholes, or surface waters.

Polypropylene (PP) and high-density polyethylene (HDPE) bottles, respectively for trace and major elements, were acid-washed with 10% HNO_3 during 24h and rinsed twice with ultra-pure water for trace elements and deionised water for major elements. On the field, pH, electrical conductivity and temperature were measured on a WTW® field pH-meter. In addition, during the last campaign (Sep.09) and the weekly monitoring, dissolved oxygen measurement was done with a Hanna® field O_2-meter. HCO_3^- was measured on field or in laboratory within the following day, with a Hach® Titrator Kit. The samples were filtered on field with a single-use 0.45µm syringe-filter. They were stored in a cool box on the field, and the ones for trace element measurements were acidified in a clean room with ultra-pure Trace Select nitric acid to 1% HNO_3 (v/v) (Sigma-Aldrich). Samples for dissolved organic carbon were poisoned with NaN_3 (50µL of a solution at 1M, in 60mL sample). Then all samples were stored at 4°C.

Major element concentrations were measured (Jun.08 campaign excepted) by ion chromatography DX-120 (Dionex®) in the PROTEE laboratory, Toulon. Dissolved Organic Carbon (DOC) content was measured by TOC-VCSH Analyser (Shimadzu®). For Mar.09, Sep.09 and weekly sampling, measurements of Br^- concentrations by ion chromatography (DIONEX) and ^{18}O analysis by VG Isoprime Mass spectrometer with Aquaprep equilibration system, were performed in the EMMAH Hydrogeology Laboratory in Avignon (France). Measurements of trace elements and total silicon concentrations were performed with an Elan-DRCII ICPMS (PerkinElmer®) in Nice. As a function of atomic weight, Ge or Tb was used as internal standard to compensate instrumental drifts and instabilities. Systematic analyses of the certified reference natural river water SLRS-4 were performed to check measurement accuracy and reproducibility, and daily replicates were analysed to estimate the repeatability. Mean values of all the elements are in agreement with certified values or compiled values from a previous inter-comparison study (Yeghicheyan et al., 2001) (see Potot et al., submitted-b). Arsenic is known to be potentially interfered ($^{40}Ar^{35}Cl$ or $^{40}Ca^{35}Cl$) (e.g. Epov et al., 2004). These interferences could be removed using the DRC system (Neubauer and Wolf, 2000) or a correction equation (= $-3.127*^{77}Se + 2.733*^{82}Se$). Specific tests demonstrated that the correction equation is sufficient for the studied samples (Barats et al., in prep.).

V. Results

Major and trace concentrations are given in Tables 5.2, 5.3 and 5.4, presented at the end of the text.

V.1. Chemistry of limestone and conglomerate aquifers

Major and trace element data of conglomerate and limestone aquifer samples are reported in an original representation (Figures 4. 6 and 4. 7), based on the principle of Schöeller-Berkaloff diagram. Aquifer sample composition is divided by the mean composition of the Var River (sampled weekly over one year) in order to reduce variation domains and increase discrimination. Variability is shown (i) versus time for 2 sites in each limestone and conglomerate GW (Figure 5. 6), and (ii) for all investigated sites (Figure 5. 7).

For limestone GW, variation versus time of SO_4^{2-}, Na^+, K^+, Sr, Li and Mo (Figure 5. 6) is probably the result of a various contribution of Triassic evaporites and enhanced by the general low concentrations in these low residence time karstic waters.

For conglomerate GW, the period of sampling is two years for the site of La Tour spring (*tou*, Figure 5. 4) whereas the Arboras site (*arb*, borehole) mostly concerns one month period related to a pumping test. For this last site, we notice a remarkable constant composition during this one month period for both major and trace elements. For *tou* site, trace element variability in conglomerate GW is significantly higher than for major elements, particularly for Co, Li and As. Therefore, we cannot suspect variable influence of Triassic rocks. The high variability of Pb and Cu may be related to an anthropogenic contribution even if any clear Pb contamination could be demonstrated (Potot et al., submitted-b).

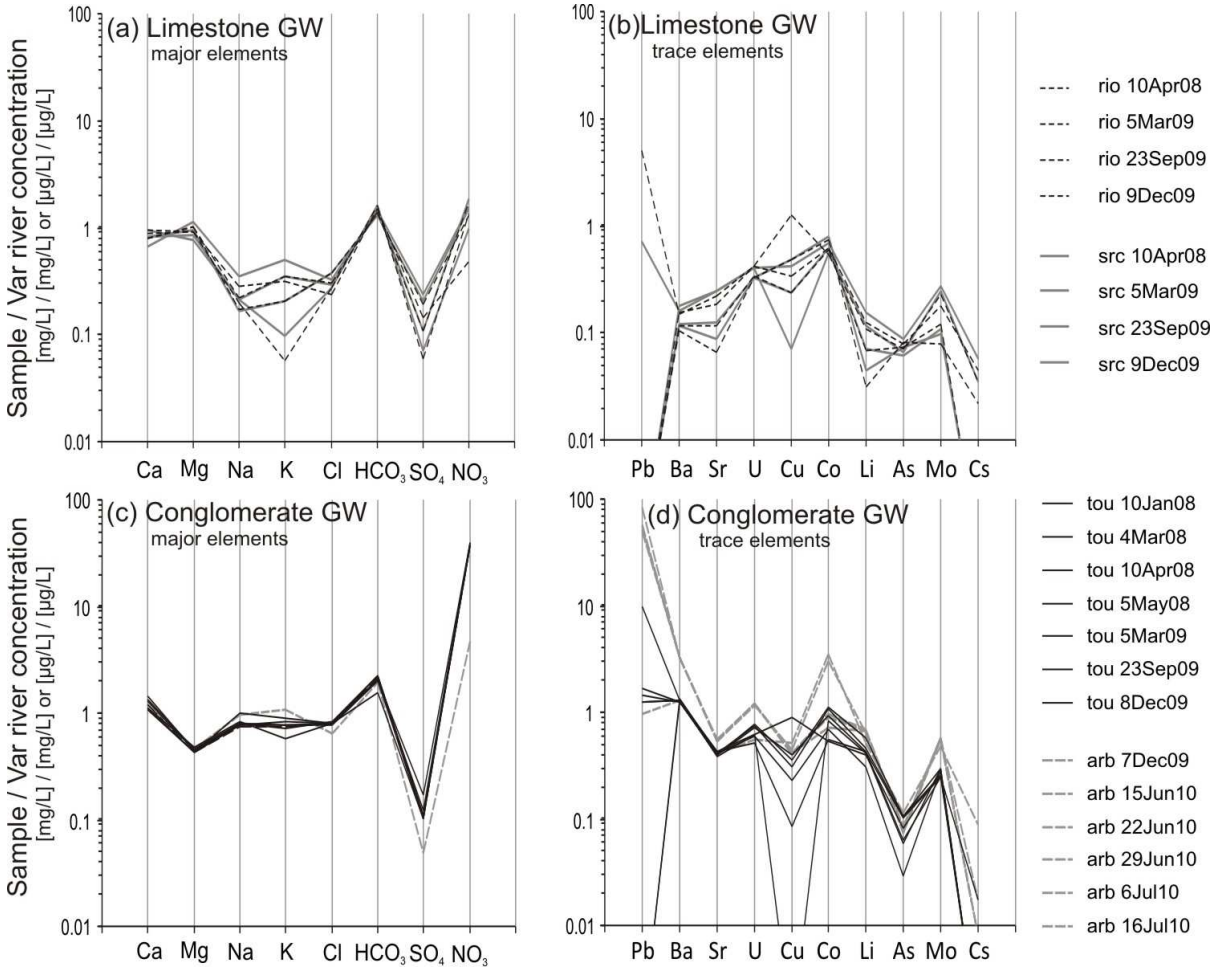

Figure 5. 6: Major and trace element concentrations normalised to the average composition of Var River, in groundwater (GW) from sites sampled several times for limestone GW samples (*rio* and *src* sites, (a) and (b) for trace and major elements, respectively) and conglomerate GW samples (*tou* and *arb* sites, (c) and (d) for trace and major elements, respectively). Calculated Var River mean composition is the mean value on one-year data record during the weekly monitoring

When all investigated limestone and conglomerate GW are plotted (Figure 5. 7), we first note the high variability of the reported ratios and the strong difference between the Var River and both the limestone and conglomerate aquifers. As seeing major elements on both types of aquifers, limestone GW appear more homogeneous than conglomerate GW because their general trends are similar despite variations for each element. This would induce a common signature. Nevertheless, the variable values of individual elements are probably the result of (i) various residence time and (ii) various contributions of Triassic rocks, as previously suggested. Relative high Mg^{2+} contents in most of limestone GW samples derive from dolomitic limestones (Potot et al., submitted-b). On the opposite, trace elements on limestone GW display complex diagrams with different shapes, particularly for Pb and Cu for which an anthropogenic origin can again be suspected. Kilchmann et al. (2004) observed specific high Cu contents in GW from evaporites, but our data do not give similar evidence. Strong influence of Triassic evaporites is observed on one spring from the upper part of the LVV (*vfr*) with higher Ba, Sr, Li and Mo that are specific markers of these rocks. This result may have a consequence on the northern section of the alluvial GW (see below). We remark also the particularity of the limestone GW site *gio*, characterised by higher U, Co, As and Mo contents although major elements do not show specificities. Therefore, trace elements may appear more distinguishing than major elements. Moreover, there is no chemical composition difference between Castellane Range and Provençal Foreland limestone GW.

Major elements in conglomerate GW display homogeneous shapes (four samples excepted), clearly distinct of limestone trends. Among the exceptions, two samples (*tip*, *hip*) located near seaside, are affected by seawater contamination as shown by high Cl^- and Na^+ contents but also high Mg^{2+}, K^+ and SO_4^{2-} concentrations, the third one (*rgz*) is a deep conglomerate aquifer showing an atypical trend with also high Ba, U, Li, As and Mo contents, whereas the fourth one (*her*) could be mostly representative of shallow and short circulation water. In the *pio*, *tip* and *hip* samples, relative high Mg^{2+} and SO_4^{2-} concentrations have already been observed by Guglielmi (1993) and interpreted as limestone recharge fingerprint. This argument is consistent for the *pio* sample, but remains ambiguous for *hip* and *tip* because of seawater contamination. Trace element trends appear more complex than major elements, and therefore may reveal a higher diversity of these conglomerate GW than suggested by major elements. As for limestone GW, variable Pb and Cu may be the result of anthropogenic contribution.

Nitrates, previously detected in conglomerate GW (Guglielmi, 1993), are particularly variable, demonstrating a frequent but highly variable anthropogenic contribution in both types of aquifers.

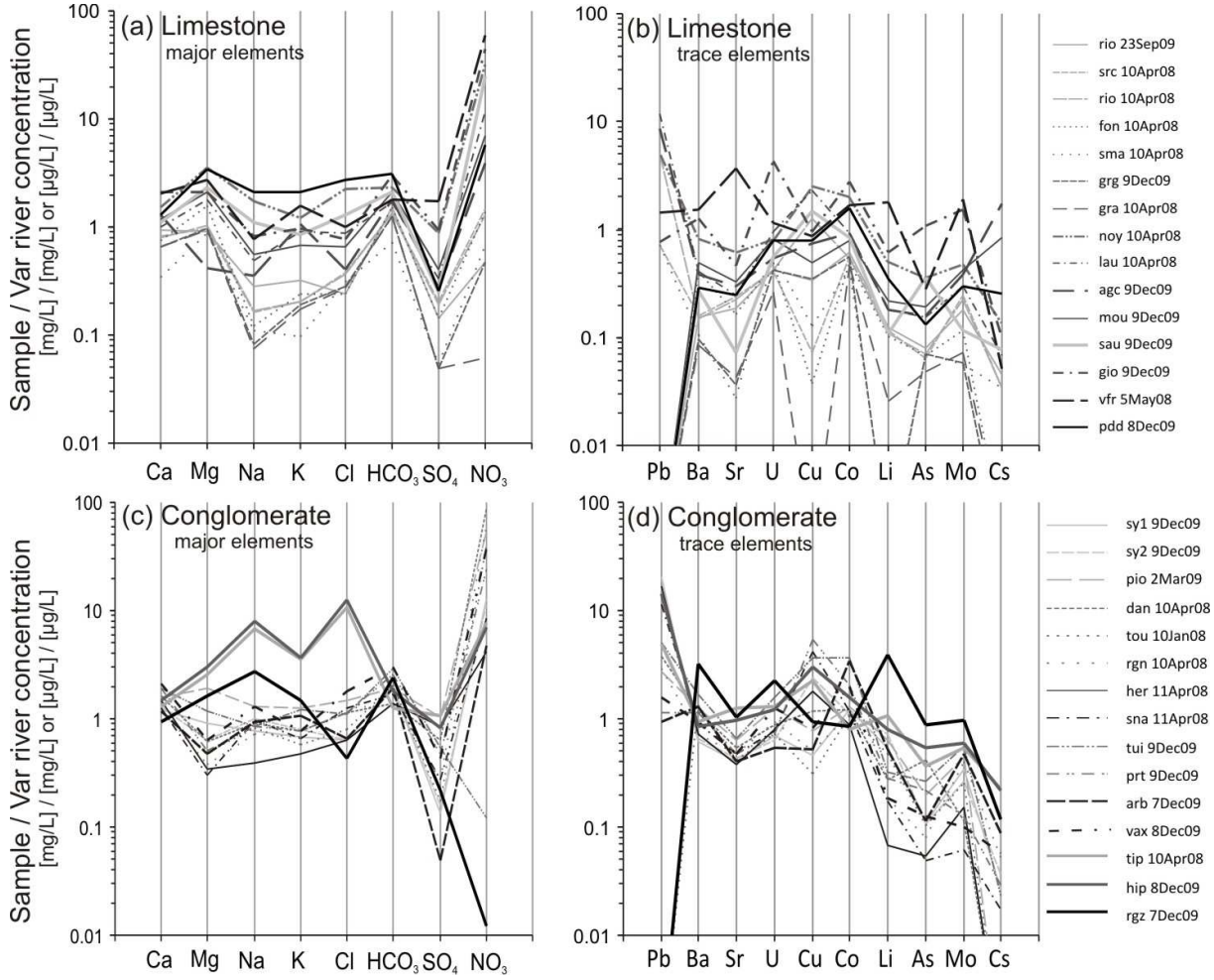

Figure 5. 7: Major and trace element concentrations in groundwater (GW) normalised to the average Var River concentration in various samples of limestone GW samples ((a) and (b) for trace and major elements, respectively) and conglomerate GW samples ((c) and (d) for trace and major elements, respectively). See details in legend of Figure 5. 6.

V.1. Spatial variations along the alluvial GW

The main differences between alluvial GW, Var River, limestone and conglomerate GW clearly appear in Figure 5. 8. Concentrations in the alluvial aquifer are relatively homogeneous and close to the concentrations in the Var River, for most of the elements, As excepted. Arsenic varies between 0.42 and 4.47 $\mu g.L^{-1}$ (one-year-sample concentration range) in the Var River whereas the range is much lower (between 0.30 and 0.73 $\mu g.L^{-1}$) in the alluvial aquifer, this will be discussed later. Whereas SiO_2, SO_4^{2-}, Cl^-, and Ba contents remain stable or decrease in the Var River along the flow path, they are significantly increasing more or less regularly in alluvial GW. Mo is following the opposite trend. Conglomerate and limestone GW mostly display lower concentrations at the exception of SiO_2 content that is significantly higher in conglomerate GW, but may show highly variable values that outline the complexity of these aquifers. As previously shown, the deep borehole conglomerate GW sample *rgz* and the limestone GW sample *gio* display specific compositions. NO_3^- concentrations may be particularly high for some limestone and conglomerate GW. Mg/Ca ratios in limestone GW indicate the influence of dolomitic rocks, rich in Mg, as already shown. Mg/Ca ratio is low in most conglomerate samples and this ratio can be useful to detect specifically limestone supply, at least for southern limestone sites that appear more concerned by dolomitic limestone draining than northern sites.

Alluvial aquifer is locally affected by strong local disturbances most often on one riverside only, due to lateral water supplies.

With higher U concentrations near Vésubie confluence, alluvial aquifer from the left riverside seems significantly influenced by Vésubie River waters that are enriched in U from granites. More or less significant increases of SiO_2, NO_3^-, Sr, U, SO_4^{2-}, Cl^-, Li and Ba occur near the mouth will be explained later. This is also visible in deep wells of confined aquifer (*saa* and *min* samples), but in a lesser extent.

The most pronounced local disturbance is observed on right riverside in the PdG district on four sampling sites (*aud*, *cal*, *brn* and *mcc* sites), showing lower concentrations in Mo, Li, Sr, SO_4^{2-}, and higher in Br^-, SiO_2, NO_3^- and Pb. Another site (*spi*), left riverside, displays almost the same shift of concentrations, except for Sr and SO_4^{2-} that increase in this site and in the *bas* site located immediately upstream. We shall see later that the *spi* site is affected by two distinct influences. It is noticeable that despite the high local differences in concentration for these three inputs, we do not observe any steep impact on the general alluvial aquifer gradient.

$\delta^{18}O$ values in alluvial GW are intermediate between very negative value of the Var and Vésubie rivers originating from high mountains of the Mercantour Massif and the less negative ones in all limestone and conglomerate GW. Higher values are observed in the very northern site (*pdv*) and in the sites affected by local disturbances.

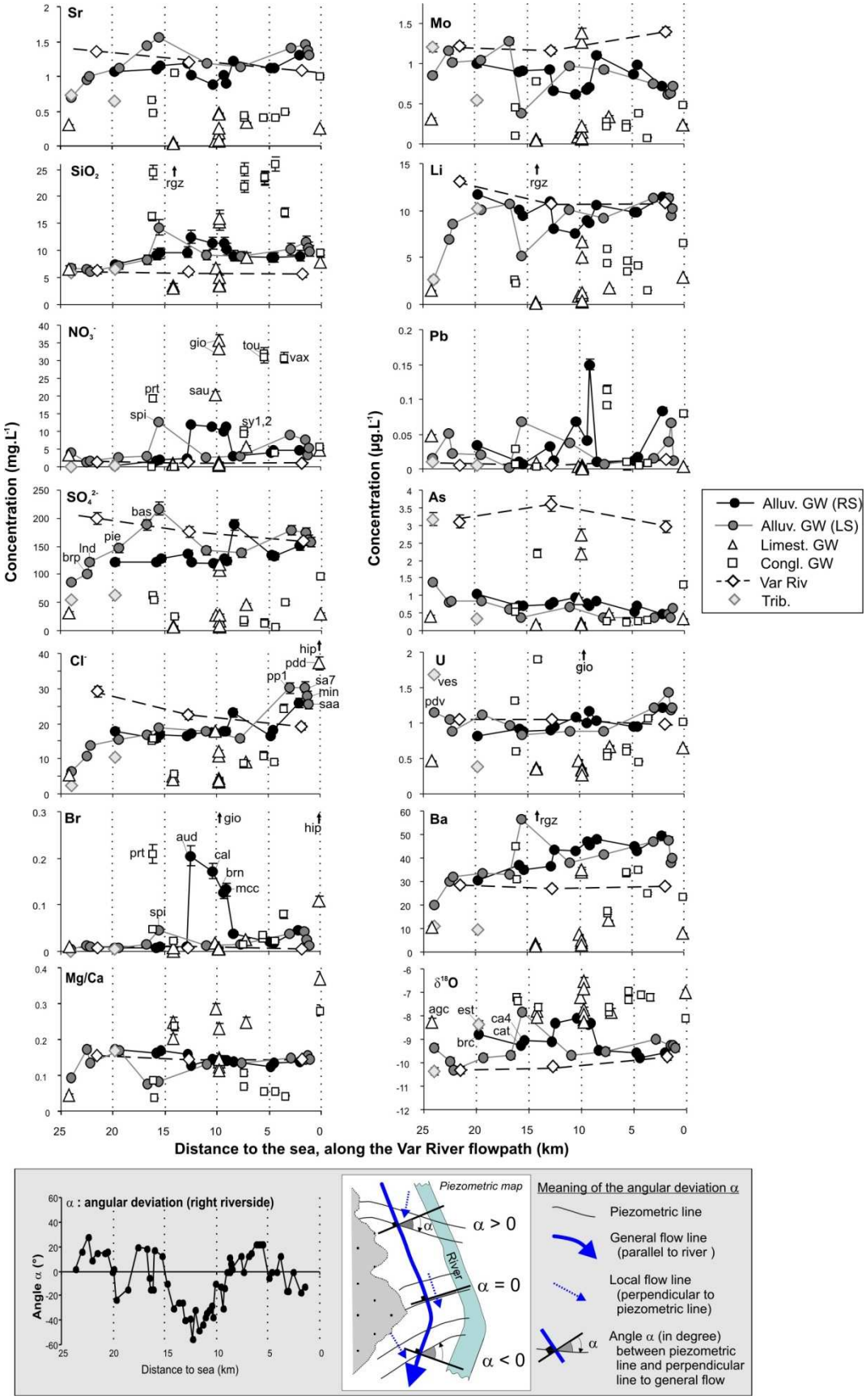

Figure 5. 8: Concentration profiles for selected elements along the flow path (Sep/Dec09 campaign samples, dry season) and comparison, for the right side of alluvial aquifer, with angular deviation of isopiezometric lines from the main flow line (see dashed line in Figure 5. 3).

Because lateral inputs in alluvial GW are detected by both water chemistry and piezometric data, it is useful to compare and evaluate the respective data obtained from these completely independent methods. The piezometric map of Oct.99 (Figure 5. 3) was chosen because the corresponding hydrological period is quite similar to that of Sep.09 (sampling date of chemical profiles, Figure 5. 8). Such a comparison needs to establish the evolution of piezometric contour lines along the flow path, as reported for chemical data in Figure 5. 8. We have chosen to report the angular deviation of this line in the right riverside relatively to a general flow line following the valley axis (see explanation and plot in Figure 5. 8). The piezometric profile shows a general trend around zero (no angular deviation) affected by a well defined negative angular deviation that corresponds to the previously described PdG input. Nevertheless, the respective shapes of these disturbances are not similar, the decrease of piezometric deviation starting upstream, when compared to the chemical disturbance. The southern piezometric deviation increase is correlated to Br^- decreasing but Mo, $\delta^{18}O$ and NO_3^- concentrations remain constant over the whole disturbance domain, and then sharply increase. This sharper answer of chemical marker relatively to piezometric data may be explained by sampling water sites located on or near the input itself, and the smoother piezometric curve may result of interpretation of data in piezometric map from a limited number of measurements.

The northern negative peak of piezometric angular deviation (Le Broc, *brc* site area), around 20km from the sea, may result from a supply by Estéron River waters. Unfortunately, this piezometric disturbance corresponds to our first site on right riverside, and therefore no comparison can be established.

Three areas display positive values of angular deviation that may be related to river infiltration: “Bec de l’Estéron”, “Carros” and “les Iscles”. However, no significant variations of concentration could be detected in alluvial groundwater composition. This could be explained by too close Var River and alluvial GW compositions.

Figure 5. 9 (legend): Comparison of concentration profiles between the different sampling dates, in the alluvial aquifer. For better clarity, left and right riversides are separated. Range of concentrations in the Var River is given by error bars around mean value (only one value is available for Jan.08). Please note that sampling sites are not exactly similar from a campaign to another. Major element data for Jun.08 campaign are missing. Sampling dates are 10 to 15 January 2008, 3-4 March 2008 with additional sampling on 10-11 April 2008, 5-6 May 2008, 23-24 June 2008, 3-4 March 2009 and 23-24 September 2009 with additional sampling on 7 to 9 December 2009 (called in text Jan.08, Mar.08, May08, Jun.08, Mar.09 and Sep.09 respectively). Jan.08 and Sep.09 have been done during low-water levels, in winter and summer, respectively. Water tables and Var river discharge were low (Figure 5. 5). *brp, brs, sl1, sl4 and sl8* were sampled few days later in January 2008 than other samples, just after a flood. *Mar.08* and *Mar.09* have been done during rainy period: piezometric levels are quite high, but Var River discharge is not so high. *May08* and *Jun.09* are campaigns during snowmelt.

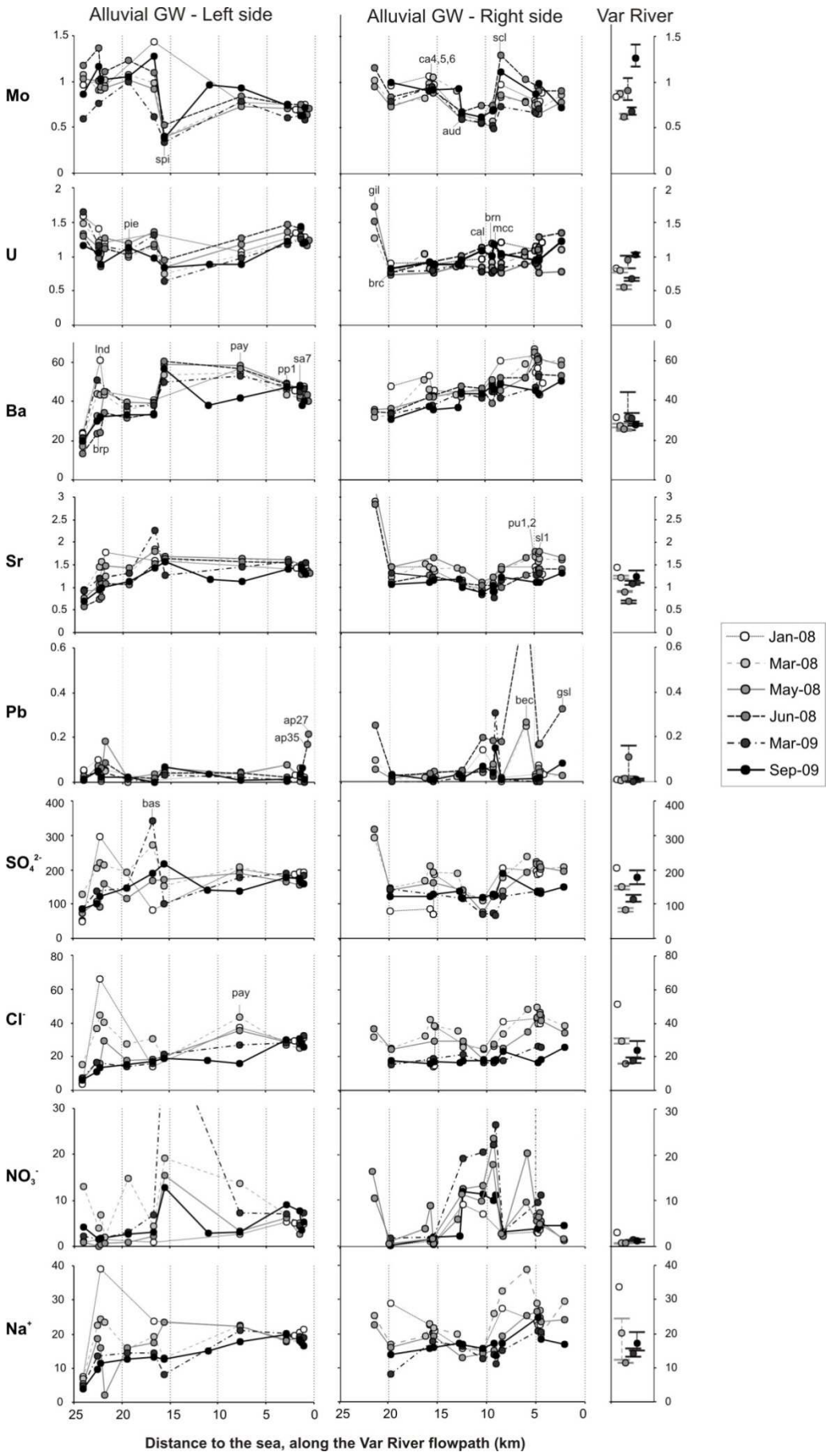

Figure 5.9: see legend on previous page

V.2. Chemical variations versus time

V.2.1. Comparison between complete sampling campaigns

Several campaigns were carried out during different hydrological periods in order to define (i) the variability of the general alluvial GW composition, and (ii) what sampling sites are highly dependant of hydrological season and therefore may be fed by variable contributions (Figure 5. 9).

Concentrations display very variable amplitudes depending on sites and elements. Some sites have constant concentrations whatever the hydrological period and for most of elements. They are (i) in the left riverside: the northern *pie* site and the very southern sites, (ii) in the right riverside: the northern *brc* (excepted Na), *ca4*-5-6 sites, and the two northern sites (*aud*, *cal*) of the PdG input (excepted NO_3^-). It is likely that these sites are characterised by a steady water supply and a single dominant source with constant composition versus time, for instance when the sampling site is located on the flow of a lateral input. Steady composition may also occur in the upper part of the alluvial aquifer (such as *pie* site) where the Var is the only recharge and contribution from lateral input is insignificant.

On the opposite, some sites have highly varying concentrations for most elements, these sites are either fed by various proportions of several sources or their dominant source is affected by variable compositions versus time. We shall see later that the sites in the lower part of the LVV showing highly variable compositions (*pay*, *scl*) can be representative of chemical variation in alluvial aquifer resulting from variable inputs of several lateral supplies all along the valley. Other sites display high variation for one element only. This may be the case for natural components originating from one specific geological formation (SO_4^{2-} from Triassic rocks), such as *bas*, or anthropogenic contaminants as NO_3^- (such in *spi* sample) generally showing lower concentrations in dryer season.

V.2.2. Weekly monitoring

Variations of concentrations have been weekly monitored during one year in 5 selected sites: the Var River (*va23*), 3 supposed alluvial GW (*aud* and *mcc* sites impacted by the PdG input, *pu2*) and a typical conglomerate spring (*tou*). Concentration, EC and $\delta^{18}O$ plots are presented in the Figure 5. 10, in parallel with rainfall and Var discharge data.

Concentrations are extremely stable in the conglomerate GW sample *tou* for most of the elements, as well as EC, temperature and discharge of the spring even if low, about 1.2 $l.s^{-1}$ (not shown). Two samples show higher NO_3^- values.

The Var River has the most variable composition. For EC and most of elements, concentrations in the river and discharge are inversely correlated, suggesting a dilution effect by rain water and snowmelt. The higher variations during dry season are the result of brief thunderstorm events.

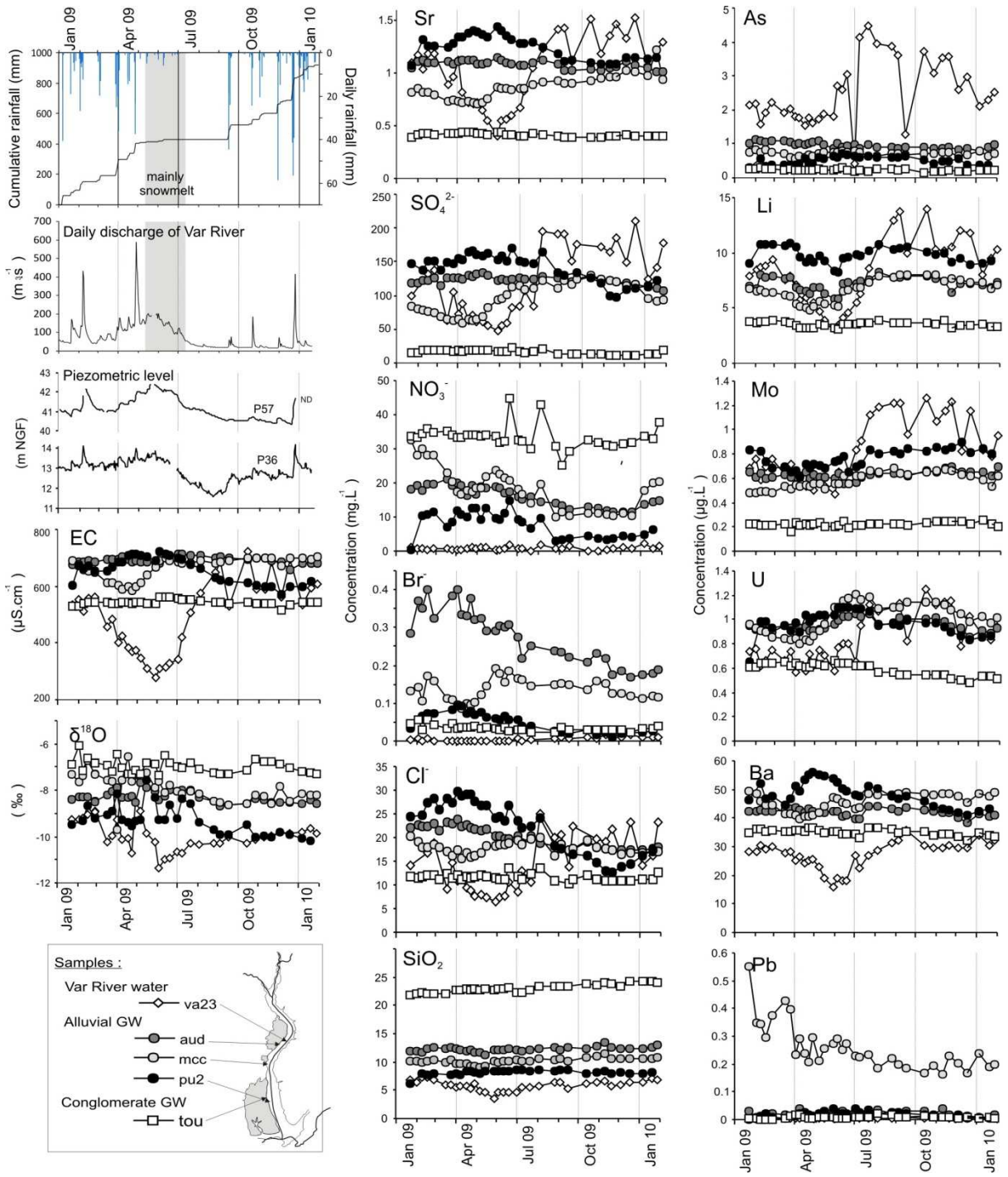

Figure 5. 10: Weekly monitoring of 5 selected sites from Jan. 2009 to Jan. 2010. Location of the site is reminded in the enclosed map, with the signification of symbols. Are shown the variation of the Var discharge (Nice station – data from HYDRO/MEDD/DE, 2010), water level (piezometers P57 and P36, for location see Figure 5. 5) and variations of concentrations of some selected elements.

The *pu2* sample clearly shows a more complicated behaviour with an opposite trend to the river variation for EC, SO_4^{2-}, NO_3^-, Sr, Ba with highest values during spring. U and As display higher concentrations in the *pu2* sample around July, slightly later than other elements. It suggests that the Var River, chemically influenced by elevated crystalline watershed (of the Tinée and Vésubie Rivers), becomes a predominant source of water in summer. Li and Mo are the only investigated elements apparently correlated with river variations.

EC and composition of *aud* site are mostly constant, except for NO_3^-, Br^- and Cl^- that are decreasing in the investigated period. Br^- concentrations of *aud* samples are within the highest values of all collected samples but the decrease of concentration is almost linear. Li and U display a trend parallel to *pu2* alluvial GW.

At the site *mcc*, concentration of most elements increases after the end of severe precipitation in May, as EC, but they do not decrease (U and SO_4^{2-} excepted) when autumnal rainfall starts. Pb concentration is significantly higher than in any other sample and decreases along the monitoring then stabilizes at still high value (compared to all other sites) around 0.2 $\mu g.L^{-1}$. NO_3^- is also high then irregularly decreases versus time.

Isotopic signature $\delta^{18}O$ in the Var River shows a minimum value of -11.4‰ corresponding to the snowmelt period. Highest values around -7‰ are given by the conglomerate spring *tou*, followed by *mcc* and *aud* displaying different trends during raining period, and constant and similar values during dry season. *pu2* displays intermediate values between Var River and other groundwaters, and highly variable values during snowmelt period, possibly resulting from variable mixtures. Similar $\delta^{18}O$ values are obtained on Var River and *pu2* in dry season.

As previously mentioned, arsenic displays very low concentrations in groundwater compared to the Var River composition. This suggests a non conservative behaviour with a likely adsorption process on clay minerals. On the opposite, Ba concentrations are higher in groundwater.

VI. Discussion and interpretations

VI.1. Statistical analysis

Principal component analyses (PCA) has been carried out for samples of 5 complete campaigns, using the XLStat software (Addinsoft, 2010). To compare the quality of information issued from trace and major element data, PCA were performed separately on major and trace elements. In order to neglect the bias induced by high differences of mineralisation, we used the ratio concentration/electrical conductivity. The Figure 5. 11 presents the projection of samples and variables on the 2 first axes of PCA. Cumulative energy is rather low for both analyses (62.5 and 56.4% for major and trace elements, respectively) and thus interpretation of PCA results must be cautious.

PCA on major element data (Figure 5. 11a) shows that most of elements are correlated to the first main axis F1 (42.8%): clustered SO_4^{2-}, Na^+, Cl^- and K^+, originating from Triassic evaporites, and HCO_3^- are located on both sides of the axis F2, showing a negative correlation. Mg^{2+}, NO_3^- and SiO_2 are better correlated with the axis F2, and Ca^{2+} is correlated neither with F1 nor with F2. In the sample plot, conglomerate and limestone GW domains appear distinct. They are both in right part of the plot, because of HCO_3^- influence, and conglomerate GW are well correlated with SiO_2 and also NO_3^-, although it has an anthropogenic origin. Var River and alluvial GW samples are gathered in the same domain, correlated to high SO_4^{2-} content. The alluvial GW samples from PdG area – *aud*, *cal*, *brn*, *mcc* – (Figure 5. 4) and *spi* sites, impacted by lateral inputs, are mostly located between alluvial and conglomerate GW domains. *tip* and *hip* samples, affected by marine contamination as previously mentioned, are well correlated with Cl^- and Na^+.

For trace element PCA (Figure 5. 11b), circle of variables shows a good positive correlation of every element along the F1 axis, despite the fact that concentrations are divided by EC, which suggest that observed correlations do not result from high mineralisation but from a common origin. The F2 axis separates Ba, Li and Sr, from U and As. Mo is an intermediate variable, suggesting dual influence as already suggested in the previous study (Potot et al., submitted-b). Pb, Co and Cu have very distinct behaviours, they are not correlated with both F1 and F2 axes and are therefore difficult to interpret. Whereas distinction between limestone and conglomerate is poorer than for major elements, distinctions between various surface waters, or sampling dates, or between Var River and alluvial GW are better. *ves* and *pdv* (from Vésubie alluvial aquifer) samples have a specific domain, mostly controlled by As and U, originating from the Vésubie (and the Tinée) catchments upstream. Located near the Vésubie confluence, the left riverside alluvial GW samples *brp* and *lnd* are both influenced by the Vésubie input. Var River samples are also influenced by high As and U contents, especially in September 09 (low-water time), and in June 08 (snowmelt period) probably because water coming from the Mercantour massif via the Vésubie and Tinée rivers were dominant at this moment. The PdG input impacted samples of alluvial GW (*aud*, *cal*, *brn*, *mcc*) and *spi* sample are still distinctively close to the conglomerate domain, but *spi* is apparently more influenced by conglomerate GW composition. Alluvial GW is supposed to be fed by Var River and significant proportions of conglomerate GW (Guglielmi 1993), and therefore we should obtain an alluvial domain shifted towards conglomerate domain. However, we observe that the Var domain is located at the lower limit of the alluvial domain, towards the As and U endmembers. Because As is apparently non-conservative as previously suggested, PCA was also performed without As (Figure 5. 11c). We observe here a better superposition of alluvial and Var River domains and surprisingly, no significant shifting of alluvial towards conglomerate domain. These data are therefore more in agreement with a highly dominant contribution of the Var River to the alluvial GW without important input of conglomerate GW.

Whereas the deep conglomerate water *rgz* belongs to the conglomerate domain in the major elements plot, it appears completely distinct in the trace element diagram. Both the PCA plots and the diagram in Figure 5. 7 show that this water is particularly enriched in Na and most trace elements especially Li and Ba, relatively to other conglomerate GW either because of a source that is not clearly identified, or by higher residence time and different physical conditions in these deep aquifers. These data illustrate the high variety of conglomerate aquifers, more clearly evidenced by trace elements.

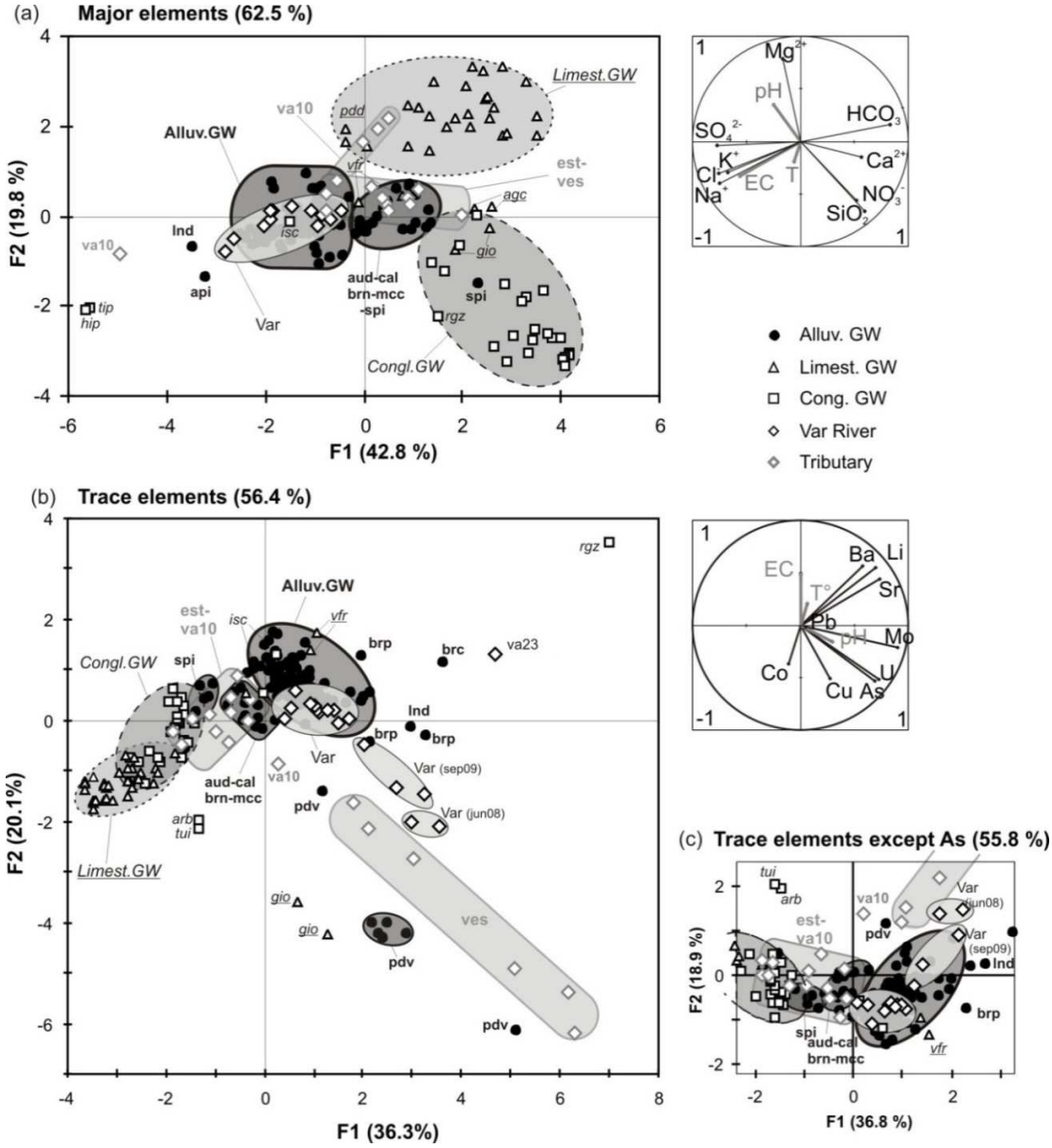

Figure 5. 11: Principal Component Analysis (PCA) with (a) major and (b) trace elements, performed on 5 campaign samples (Jan08, Mar08, May08, Mar09 and Sep09). (c) PCA on trace element data, As excepted (zoomed on alluvial GW and Var River domains). The two-first-axis plan (F1-F2 plan) is presented for both trace and major element analyses. EC, T° (temperature) and pH are presented as additional variables but not used for calculation. Eigenvalue (%) of each factorial axis represents the percentage of explained variability in the chosen representation. For better clarity, grey domain group gathered data, only outliers are noted.

VI.2. Water mixing modelling by graphical method

An original graphical method (Potot et al., 2010) is tested to better characterise mixing of groundwaters, especially about the origin and relative discharges of components. All the elements are used together in order to obtain more precise plots. For conservative elements, concentrations and discharges of a two components mixing are related by:

$$Q_1 \times C_1 + Q_2 \times C_2 = Q_3 \times C_3 \qquad \text{(eq.1)}$$

where #1 and #2 are the number of the mixing waters and #3 the resulting mixture,
Q_i = discharge value of the water #i ($m^3.s^{-1}$),
C_i = concentration of the element in the water #i ($mg.L^{-1}$ or $\mu g.L^{-1}$)

From eq.1, a linear relation is established between the ratio of concentration C_1/C_3 and C_2/C_3

$$C_1/C_3 = -(Q_1/Q_2) \times (C_2/C_3) + (Q_3/Q_1) \qquad \text{(eq.2)}$$

According to eq. 2 for conservative elements, the plot of concentration ratios C_1/C_3 vs. C_2/C_3 must define a linear fit, and the intercept with Y-axis and the slope are discharge ratios Q_3/Q_1 and Q_2/Q_1, respectively (Figure 5. 12). The linear fit must cross through the point (1,1). According to conservativeness, if $C_3>C_1$, we must have $C_2>C_3$ and consequently if $C_1/C_3<1$, $C_2/C_3>1$. Consequently, conservative elements will be in the two II and IV quadrants (Figure 5. 12).

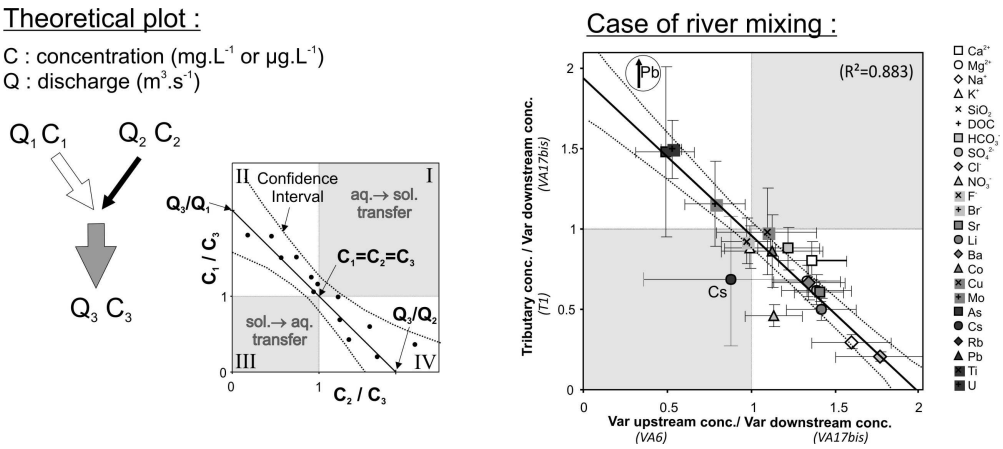

Figure 5. 12: Theoretical mixing graph and application to surface water mixing: case the Var and Tinée River confluence (sampled on the 26 May 2009). Theoretical plot for a mixing between components # 1 and #2. See text for explanation. Roman numbers (I to IV) refer to various quadrants. Grey shaded domains (I and III quadrants) are the non-conservative quadrants (NCQ) presented in the text. "sol.→aq. transfer" (=from solid to aqueous phase") reminds the processes occurring for elements in the I quadrant during the mixing, and inversely for "aq.→sol. transfer" in the III quadrant. Errors bars are calculated for each concentration ratio from analytical errors. Linear regression (solid line) and the 95% confidence interval (dashed line) are calculated with XLStat. Encircled elements are not included in regression calculation.

On the opposite, when an element belongs to the two other I and III quadrants (called hereafter "NCQ"= non-conservative quadrants), this means that it is not conservative during mixing (Figure 5. 12). The non-conservativeness of an element is supposed to originate from solid/liquid transfers. When a non-conservative element is located in the I quadrant, this means that it is transferred from dissolved to solid phase during mixing (for instance by precipitation or sorption), and the reverse (by dissolution or desorption) when plotted in the III quadrant (Figure 5. 12). This diagram gives therefore information on processes involved during water mixing.

Example of river mixing. The reliability of this method was tested first on simple case of surface water mixing, at the confluence of the Var and Tinée Rivers where contrasted suspended matters on the two components were observed. A good linear correlation is obtained (R^2 = 0.883, Figure 5. 12) when Cs, located in a NCQ, is excluded. The Cs concentration in downstream Var River is higher than in the upstream Var and the Tinée Rivers, which suggests desorption processes at the confluence. Such a mobility of Cs is well established (Oscarson et al., 1987). Graphically obtained discharge ratios are on the order of $Q_{downVar}/Q_{Tinée}$ = 1.95 and $Q_{downVar}/Q_{upVar}$ = 0.98, which is consistent with measured discharge (Q_{upVar}=49.0 m^3/s and $Q_{Tinée}$=38.5m^3/s, data from HYDRO/MEDD/DE) even though the comparison may be biased because the Tinée gauging station is located 20km upstream from the confluence, which induces a underestimation of $Q_{Tinée}$.

Var River water input in alluvial aquifer. Because of close chemical compositions, Var River inputs into alluvial GW cannot be easily evidenced by chemistry. One of the main catchment fields for drinking water production is located on the right riverside, in the southern part of the alluvial valley (Figure 5. 13). Called the Pugets/St Laurent catchment field, it consists in 11 wells parallel to the river and located at 100m far from the bank. A specific sample campaign was carried out in August 2009 during high volume pumping (Table 5. 4). From North to South, the evolution of chemistry in 7 of these wells reveals that the composition of groundwater gradually becomes closer to the Var River especially in samples *sl4* and *sl8* where concentrations are almost similar to the Var (Figure 5. 13). One hypothesis is that the Var River locally strongly infiltrates, as a result of important pumping. We apply the previous graphical method to this case, using the upgradient groundwater sample *pu1* (#1) and one of the Var sample *vsl* (#2) as the two "upstream" components, and the "downstream" sample *sl8* as the resulting mixture (#3). The obtained linear regression (Figure 5. 14) crosses the (1,1) point, after removing Cs, already showing a specific behaviour in the river confluence (Figure 5. 12) and As that is not conservative, as previously shown. With Y-axis intercept (Q_{sl8}/Q_{vsl} = 1.3), we can calculate the percentage of water originating from the Var River and from the upgradient: these are 79% and 21% (+/- 15%), respectively. Error bars are high because of quite poor correlation (R^2=0.435) resulting from close compositions of Var River and alluvial GW. Our chemistry data are therefore in agreement with a strong recharge of alluvial GW that is not seen on the given piezometric map (Figure 5. 3), and this may be explained by high pumped volumes during Summer: dry and tourist season.

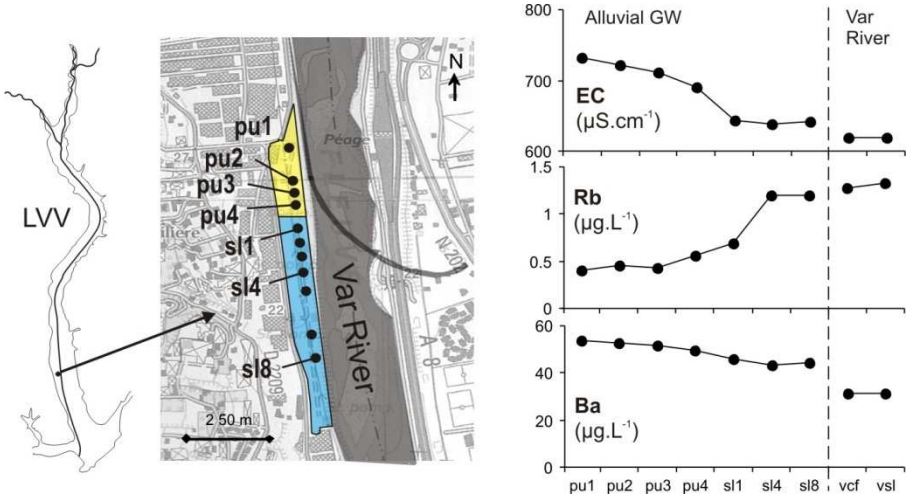

Figure 5. 13: Variations of electrical conductivity (EC), Rb and Ba concentrations in 7 wells in catchment field of Pugets (samples *pu1*, *pu2*, *pu3* and *pu4*) / Saint-Laurent (*sl1*, *sl4* and *sl8*) and in the Var River (*vcf* and *vsl*, respectively located up and downstream, see Figure 5. 4 for location).

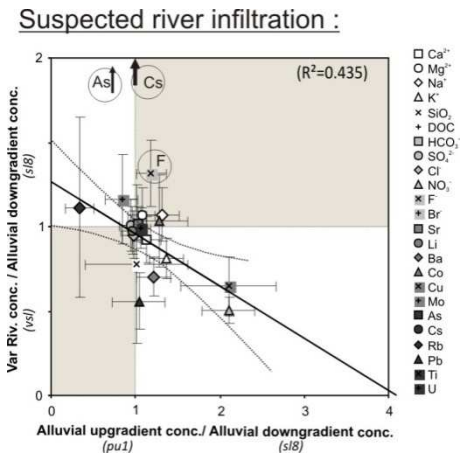

Figure 5. 14: Water mixing graph used to detect and quantify suspected river infiltration for the Pugets/Saint-Laurent catchment field. See Figure 5. 4 for location, and text for explanation. Same legend as Figure 5. 12.

Tentative determination of the source of lateral supply. Both concentration profiles in alluvial GW (Figure 5. 8) and piezometric map (Figure 5. 3), reveal in PdG area one of the most important lateral input of water into alluvial aquifer of the LVV. What is the origin of this input that could not be sampled separately? Guglielmi (1993) suggested there an input of conglomerate GW. Nevertheless, we have seen that conglomerate aquifers are heterogeneous and may have variable chemical compositions. Moreover, a recent geological survey (H2EA and Mangan, 2010) suggests that limestones are close to the surface here (Figure 5. 2, cross section 2) and therefore limestones GW could be also a candidate. Consequently, we tested various limestone and conglomerate groundwater samples, as input water called component #1, and the sample *stc* representing alluvial upgradient water

(#2, last sampling site before the shift of concentrations). All the tests with limestone GW were unsuccessful, including the limestone *rio*, shown in Figure 5. 15a, displaying a too poor regression (R^2=0.108) and a fit far from the point (1,1). Among tests on conglomerate samples, Figures 5.15 b, c and d show plotting of the three samples *rgz*, *sy1* and *prt*, respectively, of different compositions. Results for *rgz* and *sy1* are not satisfactory whereas the test with *prt* gives a better plot (R^2=0.622), giving a proportion of water around 40% from conglomerate groundwaters. Br^-, NO_3^- and DOC were excluded from the fit because they are probably linked to a local contamination. An underestimation of error bars on Pb measurement may explain the shift of Pb from the linear regression. As previously shown, Cs could be affected by sorption process, giving a non-conservative behaviour. The shift of Cu is not understood. Even if this plot is not of high quality, this test demonstrates that this lateral water supply originates from a conglomerate GW, with a composition close to *prt* sample. The different obtained fits confirm also that conglomerate groundwaters are heterogeneous.

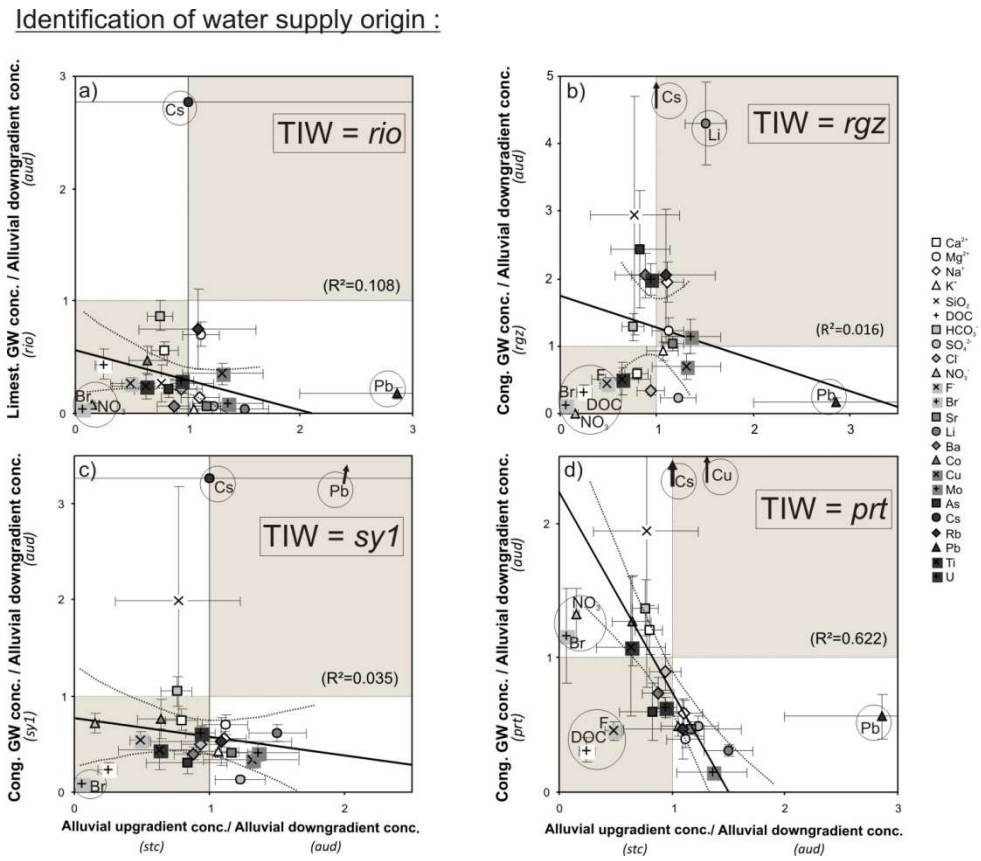

Figure 5. 15: Water mixing graph used for tentatively detect and quantify an unknown groundwater source in a two component mixture. The given example concerns the lateral input of Plan de Gattières (Figure 5. 3) in the alluvial aquifer. Different compositions of lateral input water are tested (TIW: Tested Input Water): (a) limestone groundwater of *rio* site and (b, c and d) different conglomerate groundwaters (*rgz*, *sy1* and *prt* sites). Same legend as Figure 5. 12.

This method may therefore help in testing the composition of an unknown component for groundwater mixing. The use of numerous elements, including trace and major elements, gives more confidence on the reality of mixing, rather than more classical single binary plots, but this method is limited to two-component mixing study. To achieve a good precision, chemistry of each component must have contrasted compositions inducing large range of concentration ratios. This is more easily achieved with trace elements than major elements. Normally, time laps between various aquifers and surface water must be taken into account for water mixing, but in our case (i) chemistry in conglomerate aquifer is constant in time as shown the weekly monitoring and the long-time pumping test and (ii) high hydraulic permeability makes the water transfers to be fast enough at the scale of the investigated area. The other interest of this method is the possibility of testing the conservativeness of elements. In our examples of groundwater mixing, most investigated elements seem conservative, Cs and As excepted.

VI.1. Detailed quantitative and qualitative exchanges in the LVV

The main features of boundary conditions of the LVV aquifer system are discussed in details by sections (A to D, Figures 5.4 and 5.16).

Section A: from Vésubie to Estéron River confluences.

The Var represents the main recharge for alluvial waters in this section but drastic decreasing of water table level during dry season suggests a strongly decreasing input during this period. Influence of Vésubie waters is clearly visible, but increasing Sr, SO_4^{2-}, Cl^-, Li and Ba contents (Figure 5. 8) demonstrate a progressive contribution of Var waters downstream. $\delta^{18}O$ data (Figure 5. 8) show that limestone GW do not take a significant part in alluvial recharge, despite the dominant outcropping of Jurassic limestone in this section. Nevertheless, $\delta^{18}O$ values may evidence an input from limestone in the Vésubie alluvial aquifer. In the right riverside, limestone GW are strongly influenced by Triassic evaporites (Figure 5. 9), but their contribution is probably low.

Section B: from Estéron confluence to La Manda.

The Var and Estéron Rivers both contribute to alluvial water recharge near the confluence with the Estéron. Chemical data (Figures 5.8 and 5.9) show a stable but low input of conglomerate GW in Carros area, in agreement with shallow depth of Pliocene conglomerates, with only 20m-thick alluvial deposits in the catchment field of Carros (*cat, ca4-5- 6* on Figures 5. 2 and 5. 4).

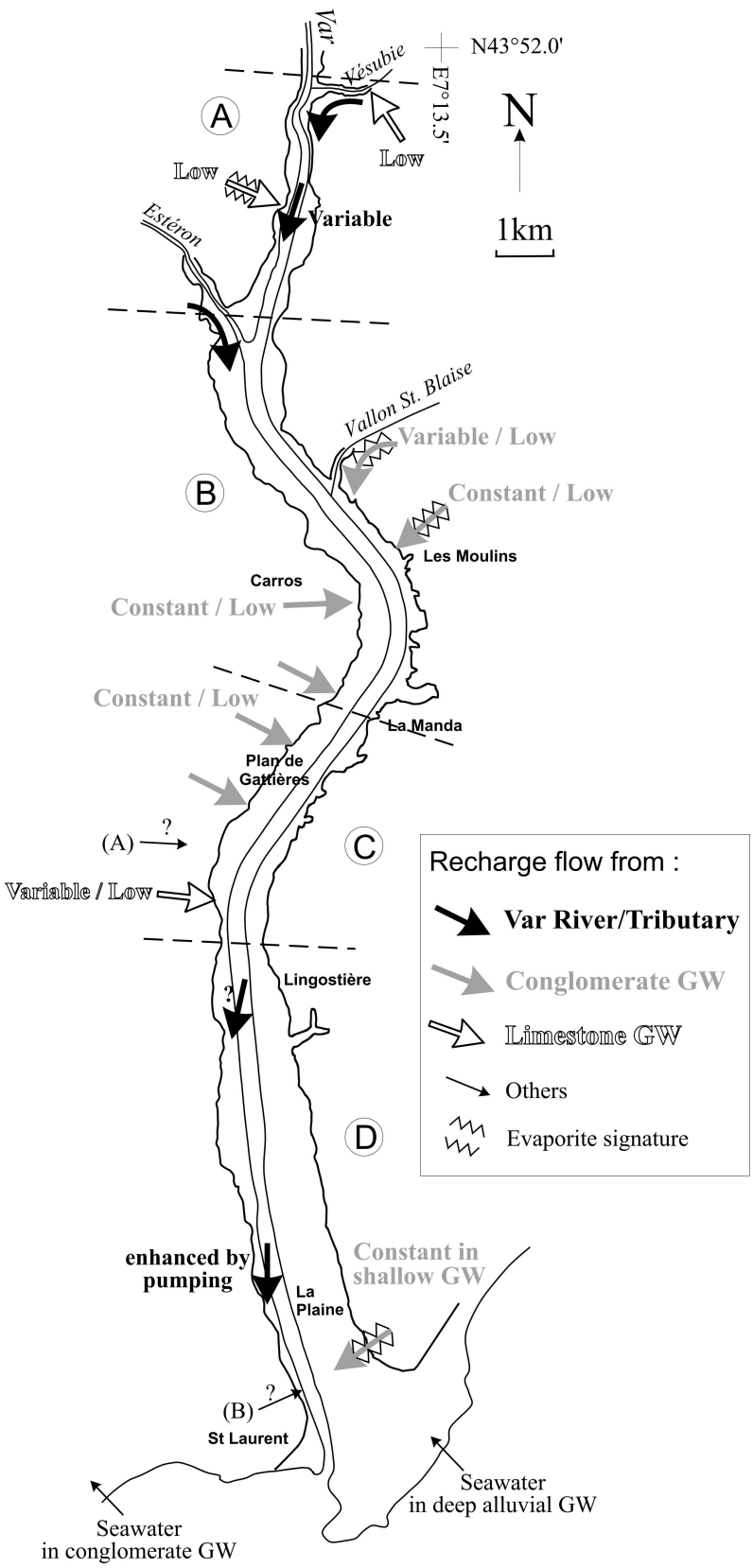

Figure 5. 16. Synthetic map of connections between the alluvial aquifer and the Var River, the conglomerate aquifer and the limestone aquifer. A, B, C and D and dashed lines define sections cited in discussion text (paragraph VI.3). (A) represents a potential groundwater input from Miocene Molasses and (B) a potential groundwater input from volcanic tuffs.

On the left riverside, two lateral inputs of conglomerate GW were previously suggested (Guglielmi, 1993) in the areas of Vallon de St. Blaise and Les Moulins (Figure 5. 1). The headwater of Vallon de St. Blaise flowing intermittently and draining Triassic evaporites and then conglomerate formations, apparently strongly influences the sampled alluvial GW (*bas* sample) as shown by high concentrations in SO_4^{2-} and Sr, but this contribution is highly variable and dependant of pluviometry (Figure 5. 9). The second lateral input (*spi*, Les Moulins) is constant as shown by clustered composition (Figure 5. 9) and characteristic of conglomerate GW (high SiO_2, NO_3^- and $\delta^{18}O$ in Figure 5. 8, included in conglomerate domain in Figure 5. 11) with a strong (and variable) influence of Triassic evaporites. Nevertheless, the impact of these conglomerate GW inputs remains low as shown by their low chemical influence in the profiles of Figure 5. 8. This is not in agreement with the high contribution on alluvial recharge (31 % for each lateral input) suggested by Guglielmi (1993).

Section C: from “La Manda” to “Lingostière”.

On the right riverside, a conglomerate GW input was previously proposed by Guglielmi (1993). Our data also suggest a input from conglomerate GW, especially because of lower Sr, Mo, Li, but higher NO_3^- and SiO_2 contents (PdG input, Figures 5.8 to 5.11), from *aud* to *mcc* sites. The mixing study also supports this hypothesis (Figure 5. 15). This input area is spatially distinct from the previously suggested location (Guglielmi, 1993). At south, variable and lower concentrations and less negative $\delta^{18}O$ values in *mcc* site demonstrate a variable (versus time) input of limestone GW locally superposed to the constant conglomerate supply located at the north. The conglomerate PdG and *mcc*-limestone inputs, although sharply visible on the profiles of Figure 5. 8, do not impact significantly the right riverside profile, indicating a low contribution to the alluvial aquifer.

Moreover, *cal*, *brn* and *mcc* of PdG show higher Pb concentrations (Figure 5. 8), and the weekly monitoring on *mcc* (Figure 5. 10) display initially high then decreasing Pb concentrations versus time. Despite complex Pb isotopic data (Potot et al., submitted-b), we suspect that this unusual Pb concentration originates from an unknown anthropogenic source that could be related to the assumed limestone contribution.

Section D: from Lingostière to the river mouth.

On the right riverside, at the south of PdG input (*scl* site), variable compositions of alluvial water (Figure 5. 9) may be considered as the own chemical variations of a representative alluvial GW sample, unaffected by the close PdG input, as previously suggested, or they may be explained by a local recharge from the Var River. The second hypothesis could be supported by the piezometric data (Figures 5. 3 and 5. 8). On the left riverside, no input from conglomerate at the Lingostière district, such as suggested Guglielmi (1993), could be demonstrated.

In the catchment field of Pugets-St Laurent, mixing study (Figure 5. 14) demonstrates that the Var River feeds the alluvial aquifer in the southern part of the field (sample *sl4* and *sl8*). This progressive

increasing southward contribution of Var River water may evidence that the Var River input is strongly enhanced by pumping.

More at South, alluvial GW displays higher Li, Ba, SO_4^{2-} and Cl^- that are specific elements of Triassic rock. Constant Na^+ content (Figure 5. 9) excludes seawater influence. On the left riverside, this contribution is stronger, and increasing SiO_2 concentration demonstrates that these waters drained conglomerates. Because Triassic levels are not present in this area, the evaporite signature may indicate that water originates from far away (Figure 5. 2). Moreover, the significant increasing of U at the extreme South of the alluvial aquifer may indicate deep circulation in conglomerate (such as *rgz* water). Nevertheless, such a steep U increase could eventually be related to volcanic tuff locally outcropping in the southern LVV (not shown on Figure 5. 1), whose unexpected thickness (> 400m) has been recently revealed by a new drilling (M. Fiquet, personal communication).

VI.2. Bugdet

A budget of conglomerate GW contribution can be estimated with increasing of $\delta^{18}O$ or SiO_2 values, which could be considered as resulting from the mixing of the Var River and several lateral inputs mainly from conglomerate aquifer. These values calculated with SiO_2 for the different sampling campaigns are almost constant, ranging from 19 to 25% of conglomerate GW supplied to alluvial GW. This suggests that inputs from conglomerate GW do not significantly depend on hydrological season. In addition, this value is lower than previously suggested by Guglielmi (1993): almost 50% from conglomerate GW. A similar calculation of water input percentages has been performed with $\delta^{18}O$ values on Mar. 2009 and Sept. 2009 samples, which gives 3% and 37%, respectively. Nevertheless, high $\delta^{18}O$ value is not specific of conglomerate GW and waters from the Estéron River are included in this budget.

VI.3. Deep resources

Alluvial GW. Most of sampling sites in alluvial aquifer are shallow (around 20m deep), whereas alluvial deposits reach 100m thick. Nevertheless, few deeper sampling sites could be sampled.

The northern site *lnd* is a 60m-deep borehole in section A. The sample composition does not differ significantly from close shallower *brs* and *brp* sites (Figure 5. 9) suggesting that the aquifer is not stratified in this area.

Other deeper sites are located in the southern area, where impervious lenses isolate semi-confined to confined aquifers. Although *pp1* water was sampled in a semi-confined level, most elements display similar composition to the shallower *sp7* well (Figure 5. 8). Therefore, chemical data show that semi-confined and superficial aquifers are connected. The borehole *min* being screened in both confined and unconfined levels, interpretation is difficult. Nevertheless, its composition is often close to the deep

sample *saa* in confined aquifer with lower Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, Ba, Li and SiO_2 (Figure 5. 8). This is in agreement with a lower contribution of conglomerate GW, clearly detected on shallower sites. Confined GW below the airport (*ap27*, *ap35* fig.4) display higher Pb concentrations (Figure 5. 9) for which unexpected isotopic compositions do not allow to conclude about anthropogenic or natural origin (Potot et al., submitted-b). The absence of major element data on *ap27*, *ap35* samples prevent us to detect any seawater intrusion, but this has been evidenced in the *api* sample (Potot et al., submitted-b).

Conglomerate GW. The deep conglomerate GW sample *rgz* (Figure 5. 4) from a deep borehole (screen from 180 to 270m deep) displays an atypical composition well visible on trace elements (especially high Li and Ba concentrations) that may be the result of a higher residence time of water and/or initial draining of Mesozoic formations. High Li concentrations in Jurassic marls in the watershed (non-published data) can support this hypothesis. This is the only sample of this study with low dissolved oxygen content (2.7 $mg.L^{-1}$). Nevertheless, high content of dissolved U (Figure 5. 8) prevents to conclude of anoxic conditions. This sample displays the lowest concentration of NO_3^- among conglomerate GW (0.01 $mg.L^{-1}$), which could be explained by the age of this sample, older than nuclear tests ($^3H/^3He$ measurements, E. Fourré, personal communication).

The site *arb* is a deep borehole screened from 230 to 354m deep with water older than nuclear tests, and low NO_3^- content. Long-time pumping test performed in shallower layer (screened from 170m) displays very constant composition (Figure 5. 6) showing that the conglomerate aquifer appears stratified and well productive. These shallower but still deep levels show higher NO_3^- content (M. Fiquet, personal communication) revealing the general pollution of conglomerate GW.

The deep conglomerate GW *vax* sample reveals a younger $^3H/^3He$ age of 14.6 ±1.7y and could not be chemically distinguished from most of shallower conglomerate GW (Figure 5. 7).

The deep coastal site *hip* as well as the spring *tip* display seawater contamination, as shown by Br/Cl ratio (Potot et al., submitted-b). Recharge of the aquifer by limestone groundwater as suggested by piezometric data (Pothin, 2010) is therefore difficult to justify by chemical data.

Limestone GW. Only one deep borehole in limestone aquifer (*pdd*) was sampled. Higher concentrations than in other limestone GW samples (Figure 5. 7) may be related to higher residence time. No evidence of Triassic rock influence appears.

VII. Synthesis and conclusions

This detailed chemical survey on the LVV aquifers gives new results concerning the hydrology of this complex system and gives an example of information obtained from both major and trace elements.

Hydrogeological components

Major recharge of the alluvial GW occurs on the upper section of LVV from the Var River (Figure 5. 16), inducing close chemical compositions of both Var River and alluvial waters, excepted As and Cs that are mainly transferred to sediments during infiltration. Global contribution of conglomerate GW inputs to alluvial GW recharge has been reduced from 50 (Guglielmi, 1993) to 30%, and contribution of limestone GW is low.

Lateral inputs in an alluvial aquifer are usually detected with piezometric data. Our data show that a detailed chemical survey with both major and trace elements can give a more precise geometry of these inputs, and an evaluation of its impact on alluvial waters. In one case (*mcc* site), it was even possible to detect two distinct lateral supplies at a same place. This is for instance the case for the main stable input of conglomerate GW in Plan-de-Gattières area and the variable input of limestone GW at its southern end, for which the location appears different than previously proposed. We could not detect alluvial GW drainage to the Var River as suggested by Guglielmi (1993), but both the constant composition of the Var River all along the LVV and the absence of correlation between alluvial GW and Var waters along the north-south profile, argue for a low (if exists) drainage.

Variability on limestone GW composition is mostly induced by varying Triassic rock influence, variable with time. On the opposite, conglomerate GW also appear heterogeneous because of heterogeneities and residence times in these deltaic deposits and not relatively to evaporites influence. Conglomerate aquifers seem quite stratified, with (1) old deep groundwaters, with lower NO_3^- contamination and some atypical compositions not yet well understood, and (2) more recent water in shallower levels, affected by higher NO_3^- content. We could not get information about the recharge processes.

Anthropogenic contamination

Despite the existence of industrial activity superposed to alluvial GW, metallic pollution remains low, below drinking water limits. Nevertheless, anthropogenic contaminations are detected in several aquifers (Potot et al., submitted-b). Conglomerate GW are the most impacted, with most often associated NO_3^- as revealed by PCA analysis. For instance, the PdG input shows high NO_3^- and Br^- concentrations. Whereas nitrates may originate from either agricultural activities or residential waste, Br^- may be issued from either pesticide used few years ago in agriculture or swimming pool purification products. Because of the correlation between NO_3^- and Br^- (Potot et al., submitted-b) and the strong decreasing of Br^- contents versus time, the first hypothesis is more likely. Nitrates are also detected in several conglomerate and limestone GW, as higher Pb concentrations. The *mcc* site displays higher Pb content when impacted either by conglomerate or more probably by limestone GW inputs. Variable Pb content in short circulation system, such as karstified limestone, may support the hypothesis of Pb originating from rainwater, as already suggested (Potot et al., submitted-b).

Anthropogenic contamination by NO_3^-, Br^- and at a less extent Pb, mostly provided by lateral supplies, is affecting the alluvial aquifer.

Usefulness of trace elements

The use of trace elements in addition to major elements in a hydrogeology study appears particularly fruitful for the following reasons. Anthropogenic contamination may be detected with a high precision and sensitivity, allowing an early detection in case of accidental or chronic pollution: Pb, Br and Cu, in addition to NO_3^- could be detected in some aquifers of the LVV, and their impact on alluvial GW used for drinking water could be evaluated. Natural trace elements were particularly efficient to detect and locate precisely inputs from lateral aquifers. Moreover, both detailed profiles along the aquifers and long term surveys periods allow to evaluate the variability of these inputs versus time, as a function of hydrological conditions. When the impact of a geological formation is dominant on water chemistry, for instance because of its high solubility as for evaporites, some tracers may be useless because of such a predominant origin. The use of a large range of trace elements in addition to major elements may help to represent specifically each geological formation and therefore give information on complex water circulations in several successive geological formations. PCA analyses on both major and trace elements were particularly useful to define the groups of markers specific of each aquifer. For instance, As and U originating from basement rocks were used to evaluate the influence of the Vésubie River along the alluvial GW. The similarity of Var River water and alluvial GW could be evidenced, demonstrating the lower impact of lateral inputs than previously proposed. Peculiar water composition of conglomerate and limestone GW, not yet well understood, could also be detected, showing that both conglomerate and limestone aquifers are complex and remain to be understood in details. On the opposite, some trace elements seem less useful as specific tracers because of their multiple origins. This is the case for Mo that has a dual origin in the LVV system from evaporites and crystalline rocks (Potot et al., submitted-b). In the case of a two-component groundwater mixing, and because trace elements show more contrasted compositions than major elements, they seem particularly suitable to evaluate mixing proportions with a graphical method plotting all elements together. Moreover, this plot allows to define the origin of one unknown component by testing different potential components. The plotting of all elements allows to detect the conservative and non conservative major and trace elements.

Acknowledgements

This study was financially supported by : Conseil Général des Alpes Maritimes, Agence de l'Eau RMC, Conseil Régional PACA, Syndicat Mixte d'Etudes de la Basse Vallée du Var, PPF grant and Véolia-eau. We are grateful to Philippe Abela for figure drawing, to Vittorio and Geneviève Barci for help in water sampling.

.

Table 5. 2: Physical and chemical data on complete campaigns (EC = Electrical conductivity, Temp = temperature, DO= dissolved oxygen, DOC= dissolved organic carbon). nd = not detected (< detection limit), "-" = not measured and "ap"= analytical problem.

Dec2007 Jan08

	code	pH	EC.	T	$\delta^{18}0$	DO.	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^{+}	Na^{+}	NH_4^{+}	HCO_3^{-}	SO_4^{2-}	Cl^{-}	NO_3^{-}	NO_2^{-}	PO_4^{3-}	F^{-}	Br^{-}	SiO_2	DOC	Sr	Li	Al	Co	Cu	Zn	As	Rb	Mo	Cd	Cs	Ba	Pb	U
			µS/cm	°C	‰	mg/L																	µg/L													
Alluvial GW	pdv	7.88	548	13.6	-	-	79.3	9.67	1.11	7.32	nd	153.7	50.4	4.1	1.01	nd	0.29	0.11	-	6.8	0.43	0.94	3.5	-	0.085	13.24	-	1.55	-	0.96	-	0.007	23.86	0.052	1.58
	pdvf	7.91	549	13.5	-	-	79.4	9.67	1.07	7.37	nd	151.9	49.5	3.7	0.92	nd	0.29	0.10	-	6.8	0.38	0.93	3.4	-	0.086	0.28	-	1.47	-	0.96	-	0.008	23.59	0.057	1.59
	brp	7.94	820	12.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7.8	-	0.94	-	-	0.104	0.50	-	0.79	-	1.01	-	0.002	-	0.100	1.41
	lnd	7.89	930	11.6	-	-	102	16.2	2.1	39.1	nd	124.9	294.8	66.2	1.44	nd	0.08	0.22	-	6.2	0.39	1.44	14.4	-	0.112	0.63	-	0.90	-	0.91	-	0.002	60.65	0.032	1.24
	brs	7.91	737	11.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.8	-	1.79	10.2	-	0.098	0.33	-	0.86	-	0.95	-	0.001	44.85	0.054	1.20
	brc	8.26	787	7	-	-	91.1	14.7	2.09	28.8	nd	131.4	78.5	16.2	0.23	nd	nd	0.11	-	7.4	0.66	1.45	11.0	-	0.146	0.64	-	0.86	-	0.96	-	0.003	47.07	0.025	0.90
	bas	7.69	807	12.6	-	-	101	15	1.96	23.7	nd	159.2	83.9	14.2	0.86	nd	nd	0.12	-	7.8	0.32	1.59	11.9	-	0.132	0.42	-	0.82	-	1.43	-	0.002	40.39	0.009	1.33
	cat	7.74	750	13.9	-	-	98.7	15.6	2.19	22.5	nd	154.4	86.6	17.4	1.13	nd	1.22	0.14	-	10.3	0.34	1.45	10.4	-	0.105	0.62	-	0.86	-	1.06	-	0.009	52.46	0.033	0.92
	ca6	7.67	719	14.4	-	-	90.7	15.1	1.94	20.1	nd	165.2	69.3	14.2	0.54	nd	nd	0.11	-	10.1	0.34	1.38	9.4	-	0.100	0.43	-	0.85	-	0.98	-	0.006	44.15	0.023	0.88
	ca4	7.7	719	14.4	-	-	94.1	15.4	2	20.5	nd	165.2	70.7	14.4	0.59	nd	nd	0.11	-	10.3	0.44	1.37	9.3	-	0.104	0.47	-	0.83	-	0.98	-	0.005	43.71	0.030	0.88
	ca5	7.7	715	14.4	-	-	94.7	15.5	1.97	20.7	nd	163.3	187.5	37.7	0.93	nd	0.07	0.20	-	10.1	0.34	1.37	9.2	-	0.098	0.42	-	0.85	-	0.97	-	0.007	44.89	0.021	0.89
	aud	7.48	728	13	-	-	94.1	12.4	1.48	15.7	0.24	239.6	130.4	27.6	9.18	nd	0.09	0.18	-	11.9	0.34	1.08	6.7	-	0.131	0.70	-	0.51	-	0.64	-	0.001	43.73	0.022	0.95
	cal	7.4	719	14.2	-	-	92.7	13.4	1.86	15	0.16	260.2	113.7	24.5	7.21	0.13	nd	22.00	-	10.9	0.43	0.94	6.1	-	0.114	2.04	-	0.76	-	0.59	-	0.001	45.77	0.144	0.96
	scl	7.68	-	12	-	-	90	15.1	2.16	27.2	0.07	173.4	204.2	41.2	2.83	nd	0.08	0.27	-	7.3	0.47	1.46	10.0	-	0.132	0.93	-	0.76	-	0.97	-	0.001	59.94	0.019	1.21
	pay	7.64	794	12.5	-	-	109	14.8	2.04	22.2	nd	207.3	203.0	37.0	2.63	nd	0.08	0.20	-	9.1	0.32	1.49	11.4	-	0.108	0.54	-	0.54	-	0.77	-	0.002	56.60	0.039	1.06
	pu1	7.48	815	13.8	-	-	97.6	13.6	2.34	23.4	0.39	191.2	196.9	42.6	3.11	nd	0.07	0.20	-	7.9	0.57	1.45	9.6	-	0.147	0.35	-	0.61	-	0.80	-	0.002	62.31	0.034	1.09
	pu2	7.81	781	11.9	-	-	93.4	13.3	2.2	22.7	0.41	183.4	187.1	39.7	3.05	nd	0.14	0.19	-	7.8	0.30	1.39	11.9	-	0.162	1.27	-	0.44	-	0.78	-	0.002	53.78	0.020	1.14
	pu4	7.54	790	14	-	-	95.5	13.4	2.33	22.4	0.39	191.2	188.5	39.9	3.63	nd	0.07	0.20	-	8.1	0.70	1.40	12.0	-	0.150	0.70	-	0.64	-	0.79	-	0.002	55.96	0.076	1.08
	sl1	7.58	764	13.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.1	-	1.41	11.8	-	0.111	0.47	-	0.72	-	0.76	-	0.001	52.89	0.034	1.12
	sl4	7.61	719	13.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7.4	-	1.16	9.8	-	0.108	0.47	-	0.66	-	0.79	-	0.002	42.69	0.046	1.10
	sl8	7.52	712	12.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9.2	-	1.29	11.0	-	0.125	0.51	-	0.67	-	0.88	-	0.001	48.48	0.032	1.20
	pp1	7.48	751	14.4	-	-	105	14.6	2.5	18.4	nd	221.0	180.3	29.3	5.35	0.17	0.09	0.18	-	10.2	0.72	1.41	11.5	-	0.157	0.67	-	0.51	-	0.75	-	0.001	46.05	0.080	1.27
	sa12	7.5	754	14.3	-	-	104	14.9	2.4	19.5	nd	214.3	186.8	29.5	5.09	nd	0.07	0.20	-	10.1	0.55	1.42	11.5	-	0.153	0.35	-	0.59	-	0.70	-	0.001	45.55	0.031	1.34
	sa7	7.51	751	14.7	-	-	102	14.7	2.3	20.4	nd	208.5	191.9	30.3	5.03	nd	0.09	0.21	-	9.8	0.76	1.42	11.9	-	0.149	0.53	-	0.50	-	0.74	-	0.002	47.85	0.063	1.30
	saa	7.58	766	14.6	-	-	104	14.9	2.31	21.3	nd	205.9	191.3	30.8	4.83	nd	nd	0.20	-	9.9	0.34	1.45	12.0	-	0.151	0.26	-	0.55	-	0.75	-	0.001	47.37	0.024	1.29
	ti1	7.46	-	-	-	-	-	-	-	-	-	243.9	-	-	-	-	-	-	-	14.2	-	0.59	2.2	-	0.089	1.20	-	0.26	-	0.31	-	0.004	15.18	0.484	0.46
	ti2	7.39	692	12.9	-	-	-	-	-	-	-	233.7	-	-	-	-	-	-	-	9.7	-	0.69	4.1	-	0.121	0.93	-	0.37	-	0.62	-	0.003	17.26	0.513	0.59
Var Riv.	va23	8.62	787	6.5	-	-	97	13.8	2.06	33.8	nd	163.0	204.5	51.1	2.99	nd	0.09	0.22	-	6.6	0.99	1.44	16.9	-	0.140	0.47	-	2.15	-	0.84	-	0.398	31.79	0.009	0.82
	va23	8.48	741	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.2	-	1.21	13.6	-	0.141	0.55	-	2.19	-	0.85	-	0.316	26.65	0.055	0.83
	va23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.3	-	0.66	4.5	-	0.201	0.76	-	1.11	-	0.43	-	0.012	24.78	0.017	0.37
	va23	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.7	-	0.94	7.0	-	0.178	0.53	-	1.35	-	0.56	-	0.016	28.23	0.024	0.57
	va23	8.47	568	7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.6	-	1.07	9.7	-	0.148	0.56	-	1.54	-	0.62	-	0.044	28.50	0.008	0.60
Limest. GW	gra	8.04	272	7.7	-	-	-	-	-	-	-	191.0	-	-	-	-	-	-	-	2.6	-	0.04	0.2	-	0.049	0.09	-	0.13	-	0.06	-	0.002	2.52	0.010	0.20
	rio	7.86	375	9.8	-	-	-	-	-	-	-	200.3	-	-	-	-	-	-	-	3.4	-	0.23	0.8	-	0.061	0.41	-	0.19	-	0.19	-	0.002	4.63	0.188	0.30
	src	7.69	395	10.9	-	-	-	-	-	-	-	189.5	-	-	-	-	-	-	-	3.7	-	0.30	1.0	-	0.063	0.18	-	0.19	-	0.24	-	0.002	5.19	0.016	0.32
	lau	7.08	698	9.1	-	-	-	-	-	-	-	210.3	-	-	-	-	-	-	-	6.6	-	0.75	4.2	-	0.135	0.85	-	0.53	-	0.58	-	0.003	12.04	0.075	0.62
Congl. GW	tou	7.36	532	14.7	-	-	-	-	-	-	-	277.8	-	-	-	-	-	-	-	22.4	-	0.39	3.2	-	0.100	0.31	-	0.21	-	0.26	-	nd	34.66	0.093	0.56
	tou	7.56	536	14.8	-	-	83.9	4.1	0.86	8.42	nd	285.2	12.4	11.1	30.17	nd	nd	0.17	-	22.2	0.24	0.39	3.2	-	0.084	0.36	-	0.21	-	0.23	-	nd	35.71	0.055	0.52
	vax	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14.5	-	-	1.7	-	0.160	0.75	-	0.24	-	0.07	-	0.002	26.61	0.093	1.01
	tip	7.43	1050	14.2	-	-	-	-	-	-	-	240.6	-	-	-	-	-	-	-	8.5	-	1.02	7.4	-	0.102	1.68	-	0.59	-	0.43	-	0.012	25.33	0.609	0.98

Table 5.2 (continued)

Mar Apr 2008

	code	pH	EC.	T	$\delta^{18}0$	DO.	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^{+}	Na^{+}	NH_4^{+}	HCO_3^{-}	SO_4^{2-}	Cl^{-}	NO_3^{-}	NO_2^{-}	PO_4^{3-}	F^{-}	Br^{-}	SiO_2	DOC	Sr	Li	Al	Co	Cu	Zn	As	Rb	Mo	Cd	Cs	Ba	Pb	U
			µS/cm	°C	‰									mg/L															µg/L							
Alluvial GW	pdv	7.91	496	10.1	-	-	68.5	8.67	0.77	6.96	nd	155.0	128.3	15.1	12.95	nd	nd	0.26	-	5.4	0.62	0.93	2.8	nd	0.094	9.51	-	1.41	0.54	1.07	nd	0.005	19.32	0.008	1.48
	brp	7.97	697	11.6	-	-	83.2	12.7	1.68	22.5	nd	140.6	206.0	36.8	3.97	nd	nd	0.23	-	5.5	0.57	1.45	10.1	nd	0.109	0.58	-	0.52	0.70	0.91	nd	0.001	44.05	0.053	1.20
	lnd	7.98	740	9.4	-	-	82.3	12.7	1.62	24.5	nd	148.1	220.1	44.6	6.82	nd	nd	0.34	-	4.9	0.62	1.57	12.0	nd	0.117	0.63	-	0.36	0.59	0.91	nd	0.002	43.53	0.005	1.04
	brs	7.97	720	12.5	-	-	88	13.4	1.93	23.4	nd	139.6	214.7	40.3	2.03	nd	nd	0.17	-	6.4	0.58	1.25	10.0	1.8	0.118	0.40	-	0.65	0.41	1.02	nd	0.002	43.14	0.050	1.15
	gil	7.64	1002	14.3	-	-	127	31	3.29	25.3	nd	220.4	293.2	31.5	10.59	nd	0.29	0.25	-	9.0	0.56	2.91	18.2	2.8	0.182	4.76	-	0.53	1.38	1.02	nd	0.055	31.70	0.095	1.27
	brc	7.96	646	10.9	-	-	103	13.8	1.64	16.8	nd	174.2	147.8	25.1	1.17	0.09	0.17	0.23	-	7.9	0.88	1.22	13.3	1.5	0.112	0.37	-	0.78	0.53	0.75	0.004	0.002	32.37	0.011	0.75
	pie	7.87	668	12.4	-	-	82.7	14.8	1.58	15.6	nd	148.2	192.4	27.8	14.74	0.04	2.58	0.26	-	6.3	0.47	1.31	8.8	2.7	0.105	0.58	-	0.51	0.35	1.08	nd	0.001	35.51	nd	0.99
	bas	7.55	823	11.6	-	-	103	15.4	1.82	19.3	nd	198.3	270.9	30.8	4.32	nd	nd	0.20	-	7.1	0.84	1.85	11.3	2.0	0.148	0.46	-	0.33	0.39	0.98	0.091	0.002	39.74	0.015	1.14
	pln	7.34	738	15.1	-	-	97.1	15.2	1.76	19.2	nd	152.0	167.6	32.2	3.93	0.18	0.28	0.17	-	10.3	-	1.53	9.1	nd	0.134	0.50	-	0.32	0.49	0.83	0.009	0.001	50.44	0.020	1.04
	cat	7.68	750	15.2	-	-	94.6	15.9	2	22.8	nd	153.2	211.7	41.8	8.91	0.07	0.18	0.27	-	9.1	0.43	1.46	13.2	1.5	0.108	0.42	-	0.75	0.62	0.98	0.004	0.004	45.58	0.010	0.83
	spi	7.44	886	13.5	-	-	114	11.6	1.7	13	nd	325.7	153.7	18.9	19.19	0.10	nd	0.20	-	13.0	0.73	1.56	4.7	7.7	0.192	1.20	-	0.09	0.11	0.41	nd	0.001	53.44	0.046	0.75
	ca4	7.6	733	15.1	-	-	94.3	16.3	1.91	21.8	nd	166.9	193.7	38.2	0.70	nd	0.19	0.27	-	9.4	0.45	1.42	11.1	2.0	0.109	0.65	-	0.80	1.04	1.06	nd	0.007	42.12	0.013	0.83
	man	7.58	738	14	-	-	87.3	14.3	1.92	19.7	nd	79.0	189.9	35.6	5.94	nd	2.58	0.21	-	8.7	-	1.43	10.2	3.5	0.116	0.63	-	0.49	0.41	0.90	0.103	0.002	43.01	0.023	0.86
	aud	7.41	735	13.9	-	-	103	13.8	1.64	16.8	nd	240.6	141.9	25.8	12.55	nd	0.17	0.27	-	11.1	0.51	1.15	6.6	nd	0.137	0.87	-	0.31	0.25	0.63	0.003	0.001	41.68	0.045	0.87
	cal	7.39	701	15.2	-	-	99.7	14.7	1.83	14.9	nd	263.7	108.6	24.9	13.19	0.10	0.19	0.23	-	10.2	0.54	0.96	5.3	nd	0.128	0.79	-	0.55	0.34	0.58	nd	0.001	42.51	0.041	0.84
	brn	7.51	729	14.5	-	-	96	14.9	1.91	25.8	nd	258.6	127.1	26.5	23.68	nd	0.17	0.25	-	10.1	0.50	1.08	5.9	3.4	0.127	0.96	-	0.38	0.24	0.57	nd	0.001	48.73	0.063	0.92
	scl	7.87	701	12.1	-	-	91.6	14.5	1.96	32.5	nd	173.6	176.4	33.6	2.20	nd	nd	0.92	-	6.5	0.51	1.39	7.4	nd	0.112	0.53	-	0.51	0.70	0.83	nd	0.001	48.54	nd	0.90
	pay	7.65	818	13.7	-	-	106	14.7	2.06	22.4	nd	210.6	208.7	43.2	13.58	0.15	nd	0.24	-	8.0	0.56	1.63	10.9	nd	0.139	0.54	-	0.31	0.43	0.77	nd	0.002	54.66	0.046	1.03
	bec	7.51	873	15	-	-	116	16.6	2.67	38.8	nd	185.4	238.9	48.5	20.44	nd	0.17	0.23	-	-	0.55	-	9.1	3.4	0.149	0.70	-	0.09	0.31	0.80	0.116	0.001	58.36	0.248	1.01
	pu1	7.44	882	14.1	-	-	120	16.9	2.96	28.9	nd	191.0	221.8	49.5	6.75	0.06	0.28	0.22	-	7.5	0.73	1.69	8.4	2.3	0.145	0.46	-	0.29	0.28	0.75	0.115	0.001	65.51	0.015	1.09
	pu4	7.41	843	14.5	-	-	115	16.2	2.57	26.7	nd	183.3	205.8	46.2	7.41	nd	0.33	0.22	-	7.8	0.89	1.57	8.0	2.3	0.150	0.51	-	0.31	0.39	0.75	0.200	0.002	61.20	0.026	1.09
	sl1	7.41	820	13.9	-	-	88.7	12.5	1.8	19.9	nd	192.2	202.0	43.8	5.48	nd	0.31	0.21	-	8.0	0.76	1.63	7.9	nd	0.136	0.52	-	0.41	0.61	0.70	0.155	0.001	59.51	0.022	1.07
	pp1	7.41	748	14.2	-	-	87.6	13.3	2.01	17.8	nd	217.9	177.1	26.9	6.84	nd	nd	0.21	-	8.8	0.51	1.55	11.1	nd	0.144	0.52	-	0.22	0.14	0.75	0.015	0.001	43.22	0.006	1.21
	gsl	7.52	810	16.3	-	-	110	15.8	2.65	29.4	nd	188.9	208.2	38.4	1.47	nd	0.31	0.22	-	9.1	0.48	1.62	8.6	4.7	0.126	0.68	-	0.27	0.50	0.86	nd	0.001	59.78	0.029	1.10
	sa7	7.31	728	13.9	-	-	90.1	13.7	2.05	18.1	nd	209.5	175.4	25.3	4.44	nd	nd	0.22	-	8.7	0.51	1.44	10.3	nd	0.134	0.36	-	0.21	0.23	0.74	0.036	0.001	41.75	0.006	1.26
Var Riv.	va8	8.51	621	8.7	-	-	78	11.7	2.08	24.3	nd	131.3	153.5	31.0	0.65	nd	0.28	0.26	-	4.8	0.86	1.25	12.2	4.8	0.115	0.48	-	2.60	1.07	0.91	nd	0.245	27.48	0.007	0.82
	va23	8.63	601	9.9	-	-	84.1	12.5	1.68	23.6	nd	150.5	143.9	28.3	0.66	nd	0.28	0.23	-	5.1	0.86	1.18	11.4	3.9	0.117	0.44	-	2.00	1.00	0.84	nd	0.170	26.49	0.006	0.77
	va12	8.63	619	9.7	-	-	64.6	9.46	1.2	12.2	nd	150.5	148.8	29.3	0.77	nd	0.28	0.24	-	5.0	0.89	1.20	11.7	2.2	0.119	0.48	-	1.99	1.01	0.86	nd	0.129	28.10	0.006	0.78
Trib.	ves	8.63	449	7.3	-	-	59.7	8.28	0.69	6.68	nd	111.9	128.3	17.7	1.03	nd	nd	0.21	-	4.8	0.85	0.94	2.4	1.2	0.087	0.34	-	2.35	0.68	1.39	nd	0.033	15.23	0.005	1.47
	est	8.4	431	8.6	-	-	62.9	7.79	0.86	7.72	nd	196.3	42.1	9.4	0.28	0.10	0.18	0.17	-	6.1	1.15	0.61	4.3	nd	0.099	0.30	-	0.15	0.77	0.36	nd	0.087	10.77	0.005	0.37
Limest. GW	vfr	7.99	1052	13.9	-	-	105	21	1.45	9.91	nd	228.8	350.6	12.6	45.38	nd	0.29	0.35	-	10.8	1.07	3.58	21.1	3.2	0.205	0.37	-	0.77	0.51	1.70	nd	0.002	35.70	0.007	0.75
	gra	8.18	317	9.9	-	-	43	8.45	0.18	0.82	nd	162.0	5.6	3.7	0.05	nd	nd	0.12	-	2.6	-	0.04	0.2	nd	0.072	nd	-	0.12	0.21	0.06	nd	0.001	2.29	nd	0.22
	gr1	8.1	331	10.1	-	-	40.4	12.2	0.45	3.48	nd	171.0	7.9	7.1	0.31	nd	nd	0.12	-	2.6	-	0.07	0.8	nd	0.072	0.13	-	0.18	0.31	0.14	0.003	0.004	1.97	nd	0.25
	gr2	7.94	316	10	-	-	43.2	8.9	0.2	0.88	nd	164.0	5.6	3.8	0.39	nd	0.29	0.12	-	2.7	-	0.04	0.2	nd	0.078	0.12	-	0.11	0.23	0.07	nd	0.003	2.24	0.011	0.20
	gr3	7.74	320	10.6	-	-	45.9	8.34	0.23	0.81	nd	170.0	5.3	3.7	0.57	nd	nd	0.12	-	2.8	-	0.04	0.2	nd	0.082	0.33	-	0.10	0.22	0.06	0.007	0.002	2.34	0.006	0.21
	fon	7.47	387	13.1	-	-	49.1	14.3	0.25	1.31	nd	197.0	16.6	3.3	1.11	nd	nd	0.14	-	3.8	-	0.17	0.8	nd	0.076	0.02	-	0.17	0.22	0.09	nd	0.001	11.23	nd	0.41
	sma	7.77	333	12.3	-	-	22.1	8.04	0.1	1.19	nd	94.0	6.2	4.3	0.55	nd	0.30	0.13	-	3.1	-	0.03	0.1	1.8	0.067	0.05	-	0.17	0.15	0.05	nd	0.002	2.87	0.004	0.49
	src	7.84	376	11.4	-	-	53.5	8.65	0.21	1.78	nd	171.0	23.5	5.2	1.20	nd	nd	0.12	-	3.4	-	0.25	0.9	nd	0.085	0.03	-	0.16	0.23	0.20	nd	0.002	4.30	0.004	0.34
	rio	7.89	371	11.6	-	-	52.2	9.33	0.21	1.83	nd	173.0	22.1	5.1	1.05	0.11	nd	0.13	-	2.6	-	0.23	0.9	1.5	0.084	0.52	-	0.17	0.22	0.18	0.052	0.002	4.10	0.028	0.35
	lau	7.14	656	15	-	-	66.3	16.3	0.93	5.25	nd	220.0	38.2	12.0	9.52	0.04	0.41	0.17	-	6.9	-	0.25	1.5	1.2	0.144	0.94	-	0.38	0.66	0.24	0.082	0.004	11.03	0.065	0.81
	noy	7.14	919	14.5	-	-	99.9	31.6	1.27	18.8	nd	304.0	102.3	30.8	26.33	nd	0.62	0.18	-	7.2	-	0.63	4.1	nd	0.308	1.00	-	0.87	1.18	0.38	0.018	0.008	21.70	0.027	0.68
Congl. GW	dan	7.31	792	15.6	-	-	105	5.64	0.79	9.8	nd	181.0	74.0	15.7	72.11	0.16	0.30	0.15	-	22.6	-	0.55	2.2	nd	0.188	0.47	-	1.04	0.10	0.09	nd	nd	31.96	0.021	0.74
	her	7.32	564	13.7	-	-	95.7	3.14	0.5	4.21	nd	177.0	96.7	8.8	3.43	0.10	0.28	0.18	-	12.8	-	0.39	0.6	nd	0.137	0.73	-	0.13	0.07	0.13	0.004	nd	19.31	0.093	0.67
	tou	7.36	540	14.9	-	-	89	4.15	0.75	8.71	nd	285.4	12.5	11.5	31.43	0.13	0.17	0.24	-	22.1	0.34	0.42	2.5	nd	0.106	0.09	-	0.07	0.09	0.24	nd	nd	34.51	0.007	0.51
	tou	7.33	538	14.9	-	-	73.6	3.86	0.81	8.31	nd	203.0	11.5	10.9	29.94	0.08	nd	0.15	-	21.7	-	0.44	3.4	nd	0.130	nd	-	0.15	0.08	0.24	nd	nd	34.53	0.007	0.52
	rgn	7.32	584	13.6	-	-	82.5	3.4	0.71	7.78	nd	171.0	31.2	17.1	49.69	0.08	0.29	0.16	-	19.2	-	0.49	1.5	nd	0.169	0.21	-	0.20	0.14	0.33	0.005	0.003	19.87	0.016	0.78
	sna	7.15	704	16	-	-	82.2	2.75	0.69	10.4	nd	216.0	31.7	17.1	6.89	0.09	nd	0.13	-	20.9	-	0.49	1.4	nd	0.181	1.69	-	0.12	0.13	0.05	nd	0.001	24.34	0.064	0.65
	tip	7.44	1065	14.7	-	-	85.6	23.2	3.69	73.6	nd	164.0	121.2	146.9	6.31	0.20	0.28	0.16	-	8.9	-	1.29	8.7	nd	0.123	0.92	-	0.92	1.04	0.44	0.058	0.013	25.28	0.027	1.09

Table 5.2 (continued)

May 2008

	code	pH	EC.	T	$\delta^{18}0$	DO.	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	NH_4^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	NO_2^-	PO_4^{3-}	F^-	Br^-	SiO_2	DOC	Sr	Li	Al	Co	Cu	Zn	As	Rb	Mo	Cd	Cs	Ba	Pb	U
			µS/cm	°C	‰	mg/L																	µg/L												
Alluvial GW	pdv	7.92	411	10.8	-	-	60.8	7.59	0.82	5.37	nd	134.0	72.5	6.0	0.99	0.07	nd	0.21	-	5.7	0.45	0.77	2.4	-	0.102	7.36	-	1.30	0.48	1.03	0.003	0.004	17.10	0.011	1.32
	brp	8.17	524	11.4	-	-	64.8	10.1	1.48	18.6	nd	136.4	106.5	16.4	0.07	nd	nd	0.23	-	5.5	0.51	1.05	7.3	-	0.108	0.55	-	0.58	0.53	1.01	nd	0.003	32.79	0.075	1.13
	lnd	8.02	504	10.9	-	-	63.6	9.95	1.67	16.1	nd	134.0	91.1	15.7	0.51	nd	0.28	0.24	-	5.5	0.47	1.08	9.3	-	0.102	0.38	-	1.00	0.68	0.94	nd	0.004	31.67	0.014	0.87
	brs	7.92	693	13.4	-	-	84.8	13.3	1.92	2.11	nd	148.6	160.3	29.2	0.72	0.07	0.28	0.22	-	6.6	0.32	1.48	8.5	-	0.132	0.32	-	0.69	0.37	0.93	nd	0.002	44.70	0.183	1.27
	gil	7.75	1015	13.1	-	-	121	29.1	3.06	22.6	nd	231.3	318.3	36.5	16.40	0.09	0.12	0.24	-	8.7	-	3.19	15.4	-	0.236	1.56	-	0.63	1.40	0.95	nd	0.056	35.21	0.056	1.72
	brc	8.27	618	15.6	-	-	67.8	10.7	1.24	16	nd	155.9	141.3	24.3	0.69	nd	0.11	0.18	-	5.9	-	1.46	9.7	-	0.098	0.36	-	0.67	0.52	0.74	nd	0.004	35.59	0.016	0.73
	pie	7.81	657	13.8	-	-	82.2	15.5	1.75	16	nd	148.6	115.8	17.8	0.94	0.09	0.28	0.19	-	6.9	0.29	1.44	7.9	-	0.127	0.18	-	0.57	0.35	1.02	nd	0.003	39.58	0.017	1.20
	bas	7.57	761	12.1	-	-	98.9	15.4	1.92	17.6	nd	175.4	168.2	18.3	2.30	0.14	nd	0.20	-	7.6	1.31	1.79	9.1	-	0.165	0.69	-	0.46	0.36	0.92	0.052	0.003	39.01	0.035	1.36
	spi	7.42	907	15.9	-	-	105	12.8	1.77	23.5	nd	316.2	172.0	20.0	15.54	0.13	nd	0.19	-	12.8	0.66	1.69	4.3	-	0.265	1.25	-	0.28	0.12	0.40	0.003	0.001	59.03	0.066	0.85
	ca4	7.87	687	15.4	-	-	92.9	15.2	1.83	19.1	nd	172.9	162.5	29.5	1.71	nd	0.11	0.19	-	9.4	-	1.67	10.7	-	0.099	0.81	-	0.63	0.59	0.88	0.158	0.005	41.90	0.045	0.77
	aud	7.5	740	14.5	-	-	83.2	11.4	1.34	13.1	nd	224.0	140.7	29.1	11.35	0.07	0.11	0.16	-	10.9	-	1.39	7.4	-	0.115	0.56	-	0.59	0.28	0.60	0.003	0.002	44.62	0.040	0.88
	cal	7.37	719	15.5	-	-	99.3	15	1.81	14.2	nd	248.2	76.3	18.6	9.87	nd	nd	0.13	-	10.1	-	1.12	7.1	-	0.113	0.59	-	0.71	0.35	0.55	nd	0.002	45.03	0.040	0.85
	brn	7.49	728	15	-	-	97.4	15.5	1.89	15	nd	245.8	121.9	27.3	17.85	nd	0.11	0.17	-	10.0	-	1.22	7.8	-	0.107	0.77	-	0.58	0.24	0.52	nd	0.002	50.10	0.077	0.83
	scl	7.69	630	12.9	-	-	85.8	12.9	1.29	19.2	nd	168.1	135.9	24.9	2.72	nd	nd	0.21	-	6.7	-	1.41	10.3	-	0.083	0.46	-	0.48	0.70	0.86	nd	0.002	44.93	0.015	0.76
	pay	7.69	811	15.4	-	-	101	14.9	2.18	22.3	nd	207.0	187.9	35.4	3.41	0.30	nd	0.22	-	8.7	0.39	1.64	9.3	-	0.172	0.47	-	0.39	0.44	0.73	0.005	0.003	58.20	0.036	1.18
	bec	7.55	784	17.7	-	-	107	14.7	2.5	25.2	nd	197.2	191.6	35.0	9.82	nd	nd	0.21	-	7.6	-	1.65	10.9	-	0.105	0.46	-	0.44	0.30	0.78	0.029	0.002	51.33	0.265	0.89
	pu1	7.5	848	14.1	-	-	114	15.9	2.69	26.4	nd	194.8	215.6	43.3	5.64	nd	0.12	0.20	-	7.4	-	1.79	10.9	-	0.122	0.55	-	0.40	0.28	0.68	0.120	0.002	63.87	0.025	0.92
	pu4	7.49	838	14.1	-	-	115	15.8	2.56	24.7	nd	194.8	217.7	45.0	6.55	nd	0.12	0.21	-	7.6	-	1.75	10.2	-	0.117	0.92	-	0.42	0.48	0.65	0.431	0.003	61.98	0.058	0.86
	sl1	7.55	794	14.1	-	-	110	15.4	2.21	23.4	nd	182.7	206.5	41.5	4.90	nd	0.12	0.20	-	7.7	-	1.79	10.4	-	0.104	0.57	-	0.44	0.60	0.65	0.213	0.002	60.75	0.040	0.77
	pp1	7.44	759	14.2	-	-	95	14.7	2.76	18	nd	216.7	165.1	28.8	6.09	0.07	nd	0.21	-	9.7	2.06	1.61	9.6	-	0.187	1.42	-	0.41	0.20	0.71	0.128	0.003	49.21	0.076	1.36
	gsl	7.58	765	16.7	-	-	106	14.7	2.26	24	nd	187.5	194.0	34.5	1.64	0.55	0.12	0.21	-	8.5	-	1.67	10.4	-	0.097	0.44	-	0.34	0.44	0.78	nd	0.003	57.49	0.027	0.78
	sa7	7.55	712	14.3	-	-	87.4	14	2.33	19.1	nd	199.7	156.4	27.3	2.68	0.07	nd	0.22	-	8.8	0.64	1.49	9.3	-	0.155	0.45	-	0.33	0.34	0.69	0.034	0.002	45.99	0.023	1.28
Var Riv.	va8	8.38	432	13.8	-	-	59.9	7.66	1.03	11.4	nd	126.7	89.9	15.6	1.02	nd	0.12	0.20	-	4.6	-	0.88	5.8	-	0.069	0.21	-	1.37	0.57	0.59	nd	0.035	25.23	0.018	0.51
	va12	8.38	441	17.1	-	-	63.2	8.22	1.07	11.5	nd	151.0	76.9	15.6	1.08	nd	0.12	0.18	-	4.9	-	0.91	6.2	-	0.087	0.20	-	1.22	0.67	0.65	nd	0.034	25.55	0.007	0.58
Tribut.	ves	8.23	283	11.3	-	-	41.9	5.05	0.61	3.53	nd	78.0	55.6	4.4	0.17	0.07	nd	0.20	-	5.5	0.78	0.54	1.9	-	0.097	0.36	-	2.39	0.52	1.02	0.005	0.009	10.04	0.025	2.07
	est	8.4	438	12.8	-	-	62.5	7.82	0.99	8.36	nd	189.9	48.4	8.5	0.17	nd	0.11	0.12	-	7.0	-	0.86	8.0	-	0.092	0.25	-	0.22	0.88	0.34	nd	0.083	12.49	0.009	0.40
	va10	8.78	481	17.1	-	-	73.7	12.1	0.37	3.48	nd	126.7	111.8	6.2	nd	nd	nd	0.09	-	0.8	-	1.01	2.3	-	0.108	0.27	-	0.27	0.28	0.49	nd	0.002	14.55	0.043	0.35
Limest GW.	vfr	8.01	1040	14.4	-	-	135	25	1.61	8.32	nd	228.8	197.6	13.7	48.94	0.15	0.12	0.32	-	10.1	-	3.80	14.5	-	0.257	0.35	-	0.70	0.49	1.56	nd	0.003	41.53	0.008	0.96
Congl. GW	isc	7.81	718	15.7	-	-	98.6	15.8	1.95	19.5	nd	175.4	177.5	34.0	3.72	nd	0.11	0.20	-	9.4	-	1.57	9.7	-	0.088	0.34	-	0.62	0.40	0.83	nd	0.003	43.48	0.017	0.74
	tou	7.41	538	15	-	-	79.8	3.93	0.77	8.04	nd	274.9	11.6	10.9	30.20	0.10	nd	0.19	-	22.2	-	0.44	3.5	-	0.085	0.03	-	0.16	0.09	0.20	nd	0.001	33.39	0.008	0.44

Table 5.2 (continued)

June 2008

	code	pH	EC.	T	$\delta^{18}0$	DO.	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	NH_4^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	NO_2^-	PO_4^{3-}	F^-	Br^-	SiO_2	DOC	Sr	Li	Al	Co	Cu	Zn	As	Rb	Mo	Cd	Cs	Ba	Pb	U
			µS/cm	°C	‰	mg/L																	µg/L													
Alluvial GW	pdv	7.85	324	12.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.4	-	0.58	2.1	-	0.060	8.08	-	1.70	0.49	1.18	0.021	0.007	13.61	0.027	1.31
	brp	8.09	376	12.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.9	-	0.74	6.5	-	0.057	0.33	-	0.67	0.49	1.36	0.031	0.004	23.47	0.046	0.98
	lnd	7.87	382	12.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.0	-	0.78	7.6	-	0.063	0.39	-	1.15	0.63	1.04	0.044	0.006	24.02	0.064	0.86
	brs	7.77	564	12.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.8	-	1.09	7.6	-	0.077	0.21	-	0.75	0.33	1.11	0.011	0.004	34.20	0.087	1.12
	gil	7.58	1028	18.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.1	-	2.84	15.3	-	0.225	3.77	-	0.56	1.44	1.16	0.067	0.079	34.09	0.253	1.51
	brc	8.22	370	21.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.4	-	1.11	9.7	-	0.124	0.81	-	0.78	0.60	0.84	0.026	0.004	33.40	0.028	0.77
	brc	8.21	568	21.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.4	-	1.11	9.6	-	0.116	0.57	-	0.75	0.58	0.81	0.003	0.004	32.72	0.024	0.75
	pie	7.67	569	14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7.3	-	1.07	7.1	-	0.082	0.13	-	0.62	0.41	1.23	0.017	0.002	31.45	0.023	1.02
	bas	7.43	695	12.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.1	-	1.52	8.8	-	0.113	0.36	-	0.53	0.36	1.10	0.032	0.004	33.72	0.020	1.18
	cat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9.1	-	1.29	9.1	-	0.144	0.64	-	0.58	0.88	0.80	0.010	0.009	45.38	0.024	0.93
	cat	7.66	671	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9.8	-	1.28	9.3	-	0.110	0.67	-	0.55	0.64	0.94	0.062	0.006	41.75	0.035	0.92
	spi	7.19	930	18	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	14.0	-	1.65	4.6	-	0.187	0.51	-	0.25	0.11	0.53	0.016	0.003	60.23	0.040	0.95
	aud	7.31	734	21.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11.9	-	1.10	7.3	-	0.128	0.68	-	0.50	0.26	0.68	0.011	0.001	47.00	0.051	1.01
	cal	7.26	723	14.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	11.1	-	1.05	6.8	-	0.167	0.88	-	0.64	0.38	0.75	0.061	0.018	45.78	0.197	1.14
	brn	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.9	-	1.04	9.4	-	0.177	0.75	-	0.60	0.28	0.75	0.142	0.019	38.56	0.184	1.19
	scl	7.66	532	14.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	7.3	-	0.99	7.5	-	0.136	0.63	-	0.61	0.71	1.30	0.104	0.021	51.23	0.179	1.00
	pay	7.44	796	15.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9.7	-	1.56	9.4	-	0.112	0.31	-	0.45	0.45	0.84	0.022	0.004	56.66	0.042	1.27
	bec	7.55	746	21.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.7	-	1.28	10.8	-	0.210	1.37	-	0.56	0.37	1.03	0.202	0.018	51.17	0.823	1.06
	pu4	7.33	791	14.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9.2	-	1.39	10.4	-	0.260	0.03	-	0.56	0.56	0.96	0.323	0.016	60.27	0.163	1.09
	sl1	7.5	737	14.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.7	-	1.40	9.9	-	0.194	1.04	-	0.70	0.69	0.90	0.328	0.016	52.67	0.171	1.29
	pp1	7.26	764	15.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.9	-	1.55	9.7	-	0.121	0.62	-	0.37	0.15	0.75	0.050	0.003	48.79	0.025	1.46
	gsl	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9.2	-	1.41	10.4	-	0.164	1.37	-	0.40	0.44	0.78	0.015	0.003	59.03	0.323	1.21
	gsl	7.47	734	18.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9.6	-	1.40	9.9	-	0.192	1.85	-	0.50	0.47	0.91	0.081	0.016	52.51	0.323	1.34
	sa7	7.43	696	15.7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.3	-	1.29	9.4	-	0.106	0.35	-	0.29	0.91	0.75	0.067	0.006	42.71	0.027	1.40
	ap35	7.5	674	14.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.1	-	1.35	9.1	-	0.138	0.41	-	0.38	0.46	0.64	0.096	0.003	43.48	0.170	1.16
	ap27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12.0	-	1.32	9.1	-	0.130	0.19	-	0.30	0.19	0.71	nd	0.002	40.13	0.216	1.23
Var Riv.	va8	8.2	385	18.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.7	-	0.70	5.4	-	0.123	0.43	-	2.48	0.75	1.04	0.074	0.063	25.16	0.159	1.01
	va23	8.24	387	19.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.8	-	0.70	14.5	-	0.085	0.27	-	2.13	0.79	0.80	0.029	0.034	44.44	0.023	0.83
	va12	8.2	390	18.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.3	-	0.64	5.7	-	0.139	0.53	-	2.32	0.82	0.87	0.072	0.037	25.48	0.150	1.01
Tribut.	ves	8.14	228	12.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5.3	-	0.41	1.4	-	0.043	0.14	-	2.18	0.43	0.98	0.022	0.014	8.32	0.020	1.27
	est	8.16	395	16.5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	8.1	-	0.63	6.6	-	0.088	0.36	-	0.21	0.86	0.36	0.003	0.071	11.87	0.013	0.40
	va10	8.38	870	29.8	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3.3	-	1.13	4.0	-	0.196	1.31	-	0.58	1.01	0.80	0.086	0.027	23.01	0.294	0.58
Limest. GW	vfr	7.7	1152	15.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12.1	-	3.66	5.5	-	0.222	0.35	-	0.63	0.52	1.54	0.011	0.006	24.98	0.025	0.83
Congl. GW	isc	7.73	791	16.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9.5	-	1.28	9.7	-	0.156	0.56	-	0.79	0.43	1.17	0.488	0.003	43.84	0.021	0.74
	tou	7.29	530	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	21.9	-	0.40	3.3	-	0.136	0.25	-	0.21	0.12	0.34	0.070	0.016	33.28	0.152	0.67

Table 5.2 (continued)

Mar. 2009

	code	pH	EC.	T	$\delta^{18}0$	DO.	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^{+}	Na^{+}	NH_4^{+}	HCO_3^{-}	SO_4^{2-}	Cl^{-}	NO_3^{-}	NO_2^{-}	PO_4^{3-}	F^{-}	Br^{-}	SiO_2	DOC	Sr	Li	Al	Co	Cu	Zn	As	Rb	Mo	Cd	Cs	Ba	Pb	U
			µS/cm	°C	‰									mg/L															µg/L							
Alluvial GW	pdv	7.76	460	9.6	-8.42	-	ap	8.04	0.98	4.78	nd	163.2	86.3	7.1	2.12	0.09	0.17	0.21	0.01	6.6	0.45	0.91	2.5	nd	0.144	8.41	2.5	1.47	0.52	0.60	-	0.005	21.40	0.015	1.65
	brp	7.97	542	10.4	-9.21	-	80.9	12.1	1.49	13.5	nd	136.4	136.6	16.3	1.56	0.10	0.19	0.21	0.00	6.0	0.41	1.20	10.8	nd	0.126	0.47	115.0	0.69	0.62	0.76	-	nd	50.80	0.049	1.16
	brc	8.1	580	9.8	-8.95	-	59.4	13.4	1.52	8.27	nd	180.2	144.3	15.3	1.76	0.09	0.19	0.18	0.02	7.9	0.85	1.32	9.4	nd	0.178	0.37	nd	0.80	0.58	0.79	-	0.001	33.10	nd	0.78
	pie	7.8	636	12.1	-8.98	-	91.1	16.6	1.7	14.4	nd	141.3	147.4	14.1	3.02	0.09	0.21	0.20	0.01	7.1	0.31	1.32	8.2	nd	0.140	0.32	24.8	0.84	0.51	1.00	-	nd	37.35	0.012	1.08
	bas	7.52	916	12.2	-8.26	-	118	31.7	1.99	14.4	nd	185.1	342.3	16.1	6.76	0.10	0.19	0.25	0.02	9.1	0.63	2.25	8.1	nd	0.249	0.39	1.4	0.59	0.46	0.62	-	0.002	37.70	nd	1.32
	spi	7.24	800	13.7	-7.24	-	131	10.5	1.65	8.01	nd	328.3	100.3	21.3	48.12	0.11	0.19	0.19	0.05	15.2	0.77	1.26	4.2	nd	0.283	1.12	27.1	0.45	0.15	0.33	-	nd	49.95	0.033	0.64
	ca6	7.6	600	14.8	-8.51	-	75.2	13.6	1	17.8	nd	175.4	128.6	18.9	2.17	0.08	0.20	0.18	0.02	10.0	0.44	1.22	10.2	nd	0.126	0.42	nd	0.75	0.59	0.95	-	0.002	37.40	nd	0.79
	aud	7.3	688	13.8	-8.15	-	98.8	13.1	0.97	16.3	nd	233.7	114.6	21.5	19.15	0.11	0.19	0.11	0.34	12.0	0.39	1.11	8.2	1.9	0.181	0.59	16.7	1.01	0.29	0.60	-	nd	43.80	0.021	0.88
	cal	7.47	624	14.6	-7.49	-	91.2	13.5	1.08	12.7	nd	258.0	71.3	16.4	20.55	0.09	0.20	0.18	0.20	10.2	0.65	0.85	6.7	nd	0.164	1.80	29.1	0.96	0.41	0.56	-	nd	41.10	0.055	0.79
	brn	7.51	632	14.1	-7.51	-	83.2	13.6	1.07	13.8	nd	248.2	72.7	16.7	22.25	0.30	0.20	0.19	0.15	10.3	0.55	0.92	7.4	nd	0.176	0.77	13.8	0.66	0.25	0.52	-	nd	44.50	0.025	0.76
	mcc	7.45	629	12.9	-7.10	-	77.3	12.7	1.04	11.1	nd	262.8	68.3	18.1	26.55	nd	nd	0.16	0.13	9.9	0.76	0.77	6.3	3.0	0.189	0.98	103.0	0.68	0.29	0.50	-	nd	44.10	0.305	0.80
	scl	7.9	571	9.4	-8.16	-	80	12.1	0.91	15	nd	175.4	123.5	17.7	3.15	0.08	0.20	0.18	0.02	6.8	0.50	1.17	8.8	nd	0.136	1.22	11.5	0.61	0.63	0.73	-	nd	41.00	0.007	0.84
	pay	7.54	708	14.2	-9.16	-	106	14.6	1.88	21.2	nd	204.5	177.8	27.0	7.38	nd	nd	0.21	0.02	9.1	0.31	1.45	9.8	nd	0.192	0.84	137.0	0.60	0.48	0.79	-	0.001	52.90	0.021	0.98
	pu2	7.85	664	11.9	-9.12	-	86.5	7	1.24	20.7	nd	182.7	136.5	26.0	9.66	0.07	0.19	0.18	0.07	7.5	0.37	1.28	10.9	4.9	0.231	0.88	2.6	0.37	0.48	0.67	-	nd	46.60	nd	0.90
	sl1	7.55	685	13.6	-8.62	-	94.4	13.3	1.14	20.4	nd	189.9	138.7	25.7	11.19	0.09	0.19	0.18	0.08	8.3	0.39	1.32	10.7	nd	0.195	0.57	3.0	0.72	0.60	0.71	-	nd	51.70	nd	0.97
	pp1	7.64	736	14	-9.16	-	111	16.2	2.49	20.2	nd	197.2	189.4	28.2	6.96	0.14	0.19	0.20	0.07	10.0	2.05	1.57	10.1	nd	0.186	0.58	2.0	0.55	0.18	0.61	-	nd	47.40	0.011	1.17
	sa7	7.58	716	13.8	-9.15	-	110	8.72	2.3	19.3	nd	204.5	168.8	28.0	4.71	0.09	0.20	0.19	0.03	9.9	0.30	1.50	9.6	nd	0.190	0.39	0.9	0.44	0.31	0.63	-	nd	44.80	nd	1.25
	saa	7.56	732	13.8	-9.18	-	108	16.2	2.07	19	nd	207.0	184.7	32.3	7.25	nd	0.19	0.19	0.04	10.0	0.31	1.55	10.1	nd	0.189	0.48	0.8	0.69	0.23	0.59	-	0.001	46.60	nd	1.21
Var Riv.	va8	8.41	538	7.1	-9.72	-	80.2	10.6	1.52	15.7	nd	146.2	124.9	19.8	1.25	0.10	nd	0.19	0.00	6.1	0.82	1.14	10.0	5.3	0.141	0.47	nd	2.47	1.02	0.72	-	0.144	33.60	nd	0.69
	va23	8.35	513	7.3	-9.67	-	ap	ap	ap	ap	ap	155.9	ap	ap	ap	ap	ap	ap	0.00	6.5	0.91	1.04	9.7	1.2	0.139	0.45	nd	1.80	0.99	0.64	-	0.054	29.60	nd	0.66
	va12	8.19	508	7.9	-9.64	-	74.9	9.83	1.49	13.7	nd	172.9	108.3	16.9	1.37	0.10	0.20	0.19	0.00	6.6	0.95	1.04	9.9	1.4	0.140	0.50	nd	1.78	1.04	0.66	-	0.029	30.10	nd	0.68
Tribut.	ves	8.46	418	8.3	-8.79	-	69.1	8.32	0.94	5.28	nd	114.5	97.9	6.4	1.28	0.10	0.21	0.20	0.00	6.5	1.10	0.90	3.1	2.2	0.137	0.30	nd	1.97	0.63	0.81	-	0.028	19.20	nd	1.22
	ves	8.35	448	6.7	-9.11	-	52.9	9.34	1.06	6.55	nd	119.4	116.4	7.3	1.38	0.09	0.18	0.25	0.00	6.4	0.72	1.03	3.4	15.8	0.133	0.33	0.7	1.81	0.63	0.90	-	0.018	18.60	0.014	1.09
	est	8.38	427	8.3	-8.95	-	60.8	8.04	1.3	7.94	nd	209.4	43.5	7.2	0.74	0.10	0.19	0.13	0.00	7.5	1.30	0.71	7.7	nd	0.156	0.34	nd	0.27	0.90	0.35	-	0.017	12.60	nd	0.47
	por	8.49	631	7.8	-7.79	-	ap	10.6	0.99	9.27	nd	219.1	136.9	18.4	4.65	0.11	0.19	0.18	0.00	11.4	0.57	0.97	3.5	nd	0.185	0.67	4.4	0.47	0.17	0.53	-	nd	31.90	0.013	0.79
Limest. GW	agc	7.28	429	14	-	-	73	3.46	1.7	3.86	nd	231.3	20.8	7.0	4.74	0.09	0.18	0.20	-	6.8	0.44	0.20	1.5	nd	0.164	0.16	nd	0.24	0.88	0.16	-	0.155	10.50	nd	0.25
	grv	7.94	384	12.6	-7.24	-	53.3	13.9	0.68	2.76	nd	228.8	11.3	6.0	2.95	0.08	0.19	0.08	0.00	3.7	0.35	0.07	0.5	3.1	0.105	0.18	nd	0.18	0.14	0.07	-	nd	6.71	nd	0.38
	grg	8.36	335	12.8	-7.48	-	55.2	13.9	0.41	3.36	nd	192.4	7.8	4.5	1.27	0.10	0.18	0.15	0.01	2.9	0.35	0.04	0.1	nd	0.109	0.09	nd	0.26	0.16	0.04	-	nd	3.21	nd	0.34
	sau	7.64	549	14.2	-	-	ap	21.9	1.1	15.3	nd	236.1	28.2	24.8	21.60	0.09	0.21	0.13	-	6.1	0.45	0.07	1.0	nd	0.148	0.61	nd	0.76	0.33	0.09	-	0.004	7.21	nd	0.40
	src	7.69	325	11.4	-7.11	-	53	7.67	0.37	2.34	nd	192.4	12.3	4.0	1.52	0.08	0.20	0.10	0.00	3.3	0.32	0.13	0.6	1.3	0.095	0.10	nd	0.15	0.16	0.09	-	nd	3.32	nd	0.27
	rio	7.7	324	11.7	-7.65	-	51	9.12	0.37	2.38	nd	182.7	12.4	4.1	1.43	0.07	0.23	0.08	0.00	3.2	0.34	0.12	0.6	1.7	0.094	0.09	nd	0.19	0.15	0.10	-	nd	3.19	nd	0.28
	mou	7.47	537	15.6	-7.19	-	77.4	21.4	1.18	7.21	nd	243.4	49.4	10.2	7.61	0.11	0.18	0.20	0.03	7.1	0.32	0.34	2.0	nd	0.141	0.17	nd	0.50	0.61	0.33	-	0.056	14.60	nd	0.57
	noy	7.27	812	13.9	-6.55	-	103	30.8	1.02	13	nd	398.5	51.3	21.5	20.20	0.13	0.39	0.14	0.03	6.9	0.98	0.29	2.5	nd	0.279	0.99	1.2	0.89	0.82	0.24	-	0.003	16.90	0.013	0.80
Congl. GW	tou	7.28	544	14.9	-6.93	-	73.6	4.39	0.6	8.89	nd	262.8	19.6	11.1	32.25	0.26	0.20	0.18	0.04	21.9	0.23	0.42	3.8	nd	0.165	0.13	nd	0.26	0.09	0.21	-	nd	36.40	nd	0.61
	pio	7.33	753	16.1	-7.99	-	103	17.6	1.32	14	nd	248.2	119.0	20.1	44.34	0.09	nd	0.25	0.06	18.9	0.35	0.66	5.1	1.5	0.199	0.31	nd	0.49	0.29	0.37	-	nd	33.97	0.015	1.05

Table 5.2 (continued)

Sep. Dec. 2009

	code	pH	EC.	T	$\delta^{18}0$	DO.	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	NH_4^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	NO_2^-	PO_4^{3-}	F^-	Br^-	SiO_2	DOC	Sr
			µS/cm	°C	‰	mg/L																
Alluvial GW	pdv	7.72	430	14.1	-9.36	8.3	76.2	7.22	0.93	3.82	nd	155.9	85.8	6.3	4.12	0.05	0.09	0.24	0.01	6.8	0.40	0.70
	brp	7.91	462	12.3	-9.96	10	51.8	8.98	1.21	9.51	nd	114.5	101.3	10.8	1.48	0.09	0.33	0.25	0.01	6.5	0.27	0.95
	lnd	7.91	475	11.6	-10.34	10.3	75.4	10.1	1.24	11.5	nd	124.3	122.7	13.7	1.66	0.03	nd	0.22	0.01	6.2	0.36	1.00
	brc	8.03	501	18.3	-8.77	9	68.6	11.8	1.55	13.9	nd	124.3	122.3	17.9	0.27	0.08	0.09	0.29	0.01	7.4	1.34	1.06
	pie	7.75	549	14.6	-9.77	9.3	77.3	13	1.52	12.7	nd	146.2	146.7	15.5	2.59	0.06	0.33	0.25	0.01	7.2	0.32	1.12
	bas	7.57	652	14.6	-9.70	7	103	7.66	2.29	13.3	nd	155.9	189.0	16.9	2.98	0.04	nd	0.28	0.02	8.3	0.37	1.44
	cat	7.5	560	15.6	-9.26	8.1	78.5	12.7	1.61	15.8	nd	172.9	122.4	15.7	1.69	nd	0.20	0.25	0.01	9.3	0.39	1.11
	spi	7.21	893	15.3	-7.84	8.3	162	13.6	1.61	12.7	nd	284.6	217.3	18.7	12.73	0.09	nd	0.17	0.05	14.2	0.88	1.56
	ca4	7.58	574	14.5	-9.06	7.9	79.8	13.4	1.66	16	nd	192.4	127.9	17.0	2.02	0.19	0.15	0.29	0.01	9.5	0.39	1.16
	stc	7.54	592	16.6	-9.10	8.4	83.6	13.3	1.76	17	nd	182.7	136.8	16.6	2.29	nd	nd	0.16	0.01	9.7	0.33	1.18
	aud	7.35	677	19	-8.30	7.7	ap	ap	ap	ap	ap	243.4	ap	ap	ap	ap	ap	ap	0.21	12.5	0.26	1.01
	vij	7.63	595	13.4	-9.71	8.6	93.6	12.2	1.65	15.2	nd	180.2	141.9	17.7	2.76	0.13	0.48	0.27	0.01	9.2	0.37	1.18
	cal	7.37	668	14.4	-8.09	8.1	98.3	14.1	2.09	15.8	nd	248.2	119.3	17.6	11.49	0.10	nd	0.16	0.17	11.4	0.41	0.89
	brn	7.44	658	14.7	-8.35	7.8	101	14.4	2.16	17.1	nd	230.0	128.2	17.9	9.98	nd	nd	0.18	0.13	11.3	0.44	1.02
	mcc	7.68	660	14.9	-8.29	9.2	106	15	2.26	13.4	nd	241.0	124.7	17.8	11.17	nd	nd	0.19	0.13	10.2	0.43	0.90
	scl	7.57	628	17.5	-9.45	7.5	96.2	13.2	1.96	17.2	nd	158.3	188.5	23.2	3.13	0.12	nd	0.21	0.04	9.0	0.54	1.22
	pay	7.38	597	17.8	-9.54	7	89.9	12.1	1.7	17.7	nd	187.5	137.8	15.7	3.04	0.03	nd	0.27	0.02	8.8	0.61	1.14
	pu2	7.71	598	18.5	-9.55	7.8	89.2	11	1.64	24.5	nd	182.7	133.7	16.6	3.90	0.16	nd	0.22	0.02	8.8	0.35	1.12
	pu2	7.71	598	15	-	8.5	73	10.8	1.78	25	nd	182.7	132.4	16.0	4.33	0.06	nd	0.20	-	7.4	-	1.12
	sl1	7.54	589	16.3	-9.77	6.4	88.4	12	1.84	18.5	nd	170.5	132.1	18.3	4.62	0.26	0.47	0.21	0.02	8.7	0.48	1.12
	pp1	7.51	709	18.3	-9.03	5.4	100	14.9	2.87	19.8	nd	189.9	178.4	30.1	8.95	nd	0.07	0.18	0.04	10.2	0.37	1.41
	gsl	7.44	674	16.2	-9.56	6.1	99.5	13.7	1.97	16.9	nd	204.5	150.6	25.8	4.65	0.06	nd	0.18	0.04	9.0	0.31	1.31
	sa7	7.33	746	16.2	-9.24	6.2	109	15.6	2.33	18.3	nd	221.5	173.4	30.3	7.79	0.05	0.07	0.15	0.04	11.5	0.48	1.46
	min	7.53	673	14.5	-9.28	6.5	95.1	14.8	1.78	17.5	nd	189.9	161.3	28.0	3.44	nd	nd	0.16	0.02	10.5	0.24	1.37
	saa	7.42	660	15.9	-9.38	8.7	95.4	13.8	1.97	16.6	nd	172.9	157.4	25.4	5.31	0.07	nd	0.18	0.01	9.9	0.38	1.30
Var Riv.	va8	8.22	665	14.7	-10.37	10.2	89.9	13.9	1.23	20.6	0	112.1	199.7	29.2	1.49	0.08	0.47	0.35	0.01	6.3	0.32	1.36
	va23	8.09	573	14.1	-10.18	10.1	85.6	12.4	1.45	15.8	nd	102.4	175.8	22.4	1.20	0.15	0.38	0.27	0.01	6.0	0.42	1.20
	va12	8.31	531	20.5	-9.76	9.4	81.1	11.8	1.65	15.1	nd	90.2	158.8	19.2	0.91	0.04	nd	0.19	0.01	5.6	1.40	1.09
Trib.	ves	8.36	351	14.4	-10.37	10.4	ap	1.03	0.06	0.09	0.05	78.0	54.8	2.3	0.11	0.03	0.24	0.18	0.00	6.0	0.47	0.72
	est	8.25	436	16.6	-8.36	10.4	67	11.4	1	13	nd	172.9	64.0	10.3	0.42	0.04	nd	0.10	0.01	6.6	0.76	0.64
Limest. GW	agc	7.46	451	13.3	-8.26	9.7	85.2	3.78	1.09	3.84	nd	233.7	31.6	5.5	3.19	0.03	nd	0.16	0.01	6.6	0.65	0.31
	grg	7.8	355	13.4	-7.79	8.7	56.1	13.9	0.25	1.51	nd	211.8	8.9	5.1	0.98	0.03	0.10	0.13	0.00	3.6	0.32	0.05
	grg	8.13	327	12.7	-8.04	10.7	53.4	10.8	0.05	2.26	nd	209.4	5.7	3.9	0.60	nd	nd	0.10	0.01	3.1	0.44	0.04
	sau	7.62	565	14.3	-7.23	9.5	73.1	20.9	0.87	11.8	nd	274.0	28.0	17.7	20.17	0.27	nd	0.11	0.02	6.8	0.79	0.07
	gio	7.1	861	14.8	-6.51	4.5	128	18.8	1.08	10.3	nd	393.7	118.1	12.0	33.43	nd	nd	0.21	1.03	15.9	0.59	0.45
	src	7.68	362	12.1	-7.94	9.7	43.8	10.2	0.52	3.78	nd	187.5	27.1	4.5	1.27	0.03	nd	0.09	0.01	5.0	0.37	0.25
	rio	7.85	344	12.3	-7.76	10.1	66.6	8.33	0.33	3.02	nd	194.8	16.6	3.3	0.39	nd	nd	0.11	0.01	3.8	0.31	0.19
	gio	7.04	864	14.6	-6.83	4.7	139	19	1.01	8.9	nd	391.3	107.0	10.8	35.63	nd	nd	0.23	1.21	15.2	0.62	0.47
	rio	7.61	334	12	-8.18	10.8	58.2	8.37	0.06	2.18	0.08	209.4	6.9	3.8	1.08	0.06	nd	0.09	0.01	3.4	0.59	0.07
	src	7.7	344	11.6	-8.26	10.8	61.9	7.02	0.1	2.31	nd	209.4	8.2	3.8	0.81	0.10	nd	0.09	0.01	3.6	0.57	0.09
	mou	7.56	536	15.6	-7.85	9.7	77.1	19.2	0.71	6.13	nd	268.0	46.9	9.0	5.77	0.12	nd	0.15	0.02	8.7	0.38	0.34
	pdd	7.32	766	16.3	-7.02	8.5	85	31.5	2.18	22.6	nd	405.8	29.3	37.3	4.66	nd	nd	0.18	0.11	7.9	0.37	0.25
Congl. GW	tui	7.6	718	8.8	-7.22	8.3	125	10.7	1.26	9.11	nd	371.9	62.7	15.1	0.10	nd	nd	0.18	0.05	16.2	3.48	0.66
	prt	7.22	699	13.9	-7.35	8.4	127	4.65	0.81	9.07	nd	330.7	54.4	15.8	19.30	nd	nd	0.15	0.21	24.4	0.42	0.48
	rgz	7.41	513	16.3	-7.63	2.7	62.1	14.7	1.54	29.9	nd	308.9	24.9	5.8	0.01	nd	nd	0.15	0.02	36.8	0.43	1.05
	sy1	7.47	472	15.3	-7.83	8.4	78.9	8.34	0.71	8.43	nd	253.1	15.2	8.8	10.50	nd	nd	0.18	0.02	24.9	0.33	0.41
	sy2	7.32	485	15.2	-7.65	8.5	83.4	5.67	0.82	11	nd	255.5	18.2	8.7	9.34	0.80	nd	0.19	0.02	21.9	0.27	0.44
	tou	7.33	524	15	-6.97	9.2	70	3.91	0.92	10.9	nd	267.7	14.0	11.1	32.05	nd	nd	0.19	0.03	23.2	0.24	0.40
	tou	7.32	522	15	-7.31	9.5	93.3	3.98	0.8	8.61	nd	262.8	11.8	10.6	30.94	0.04	nd	0.18	0.03	23.5	0.31	0.41
	arb	7.2	437	15.5	-7.10	7.4	77.8	4.24	1.12	10.3	nd	250.7	5.7	8.9	3.87	0.06	nd	0.21	0.02	25.9	0.54	0.41
	vax	7.21	798	14.2	-7.21	8.8	140	5.83	0.8	14.3	nd	391.3	49.7	24.3	30.75	nd	nd	0.14	0.08	17.1	0.68	0.49
	hip	7.6	1145	15.9	-8.12	8.6	96.2	27	3.83	85.7	nd	235.0	95.9	174.0	5.67	0.18	nd	0.18	0.62	9.6	0.32	1.00
Sea	mer	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	10.0	-	8.38

	code	Li	Al	Co	Cu	Zn	As	Rb	Mo	Cd	Cs	Ba	Pb	U
		µg/L												
Alluvial GW	pdv	2.6	1.7	0.117	8.07	-	1.37	0.70	0.86	-	0.008	19.80	0.016	1.16
	brp	6.9	nd	0.158	0.39	-	0.82	0.58	1.16	-	nd	29.90	0.050	1.05
	lnd	8.6	1.4	0.113	0.46	-	0.84	0.47	1.02	-	0.004	31.95	0.022	0.89
	brc	11.7	3.7	0.160	0.38	-	1.05	0.57	1.00	-	0.004	30.60	0.034	0.82
	pie	10.1	1.5	0.128	0.33	-	0.82	0.40	1.05	-	0.001	33.35	0.021	1.13
	bas	10.7	nd	0.179	0.39	-	0.60	0.38	1.28	-	nd	33.10	nd	0.97
	cat	10.1	nd	0.118	0.59	-	0.69	0.99	0.90	-	0.012	36.90	0.010	0.91
	spi	5.1	nd	0.289	0.63	-	0.36	0.11	0.39	-	nd	56.50	0.067	0.84
	ca4	9.5	nd	0.172	0.43	-	0.69	0.80	0.92	-	0.008	35.17	0.007	0.88
	stc	11.0	nd	0.158	0.72	-	0.75	0.41	0.93	-	nd	36.60	0.032	0.89
	aud	8.0	nd	0.171	0.57	-	0.79	0.32	0.67	-	0.001	43.50	0.012	0.94
	vij	10.1	nd	0.165	0.42	-	0.69	0.31	0.97	-	nd	38.00	0.038	0.89
	cal	7.6	nd	0.191	1.02	-	0.95	0.41	0.62	-	nd	43.20	0.067	1.08
	brn	9.0	nd	0.167	0.74	-	0.76	0.34	0.68	-	nd	47.05	0.041	1.01
	mcc	8.6	nd	0.209	0.59	-	0.72	0.40	0.70	-	nd	45.55	0.150	1.18
	scl	10.6	nd	0.209	1.03	-	0.83	0.98	1.11	-	nd	47.90	0.011	1.04
	pay	9.2	nd	0.245	2.67	-	0.37	0.43	0.92	-	0.001	41.50	0.008	0.89
	pu2	9.8	4.4	0.207	1.11	-	0.54	0.38	0.87	-	nd	44.90	0.012	0.95
	pu2	9.6	nd	0.205	0.78	-	0.56	0.32	0.87	-	nd	43.80	0.008	0.94
	sl1	9.8	nd	0.201	0.47	-	0.71	0.74	0.98	-	nd	43.10	0.017	0.95
	pp1	11.3	5.4	0.181	0.62	-	0.37	0.55	0.74	-	0.003	47.20	0.016	1.22
	gsl	11.4	nd	0.155	0.96	-	0.49	0.44	0.72	-	0.003	49.50	0.084	1.22
	sa7	11.4	2.2	0.203	0.71	-	0.48	0.41	0.62	-	0.002	47.60	0.039	1.43
	min	9.4	nd	0.153	0.37	-	0.36	0.20	0.63	-	0.002	38.20	0.066	1.19
	saa	10.2	4.2	0.184	0.53	-	0.63	0.38	0.72	-	nd	40.10	0.013	1.21
Var Riv.	va8	13.2	3.6	0.148	0.46	-	3.11	1.33	1.22	-	0.170	28.50	0.004	1.05
	va23	10.8	3.6	0.186	0.36	-	3.61	1.24	1.16	-	0.097	27.13	0.006	1.04
	va12	10.9	5.8	0.193	1.48	-	2.96	2.23	1.40	-	0.061	28.10	0.014	0.99
Trib.	ves	2.7	5.8	0.112	0.30	-	3.17	0.60	1.20	-	0.015	11.00	0.011	1.69
	est	10.2	2.1	0.132	0.35	-	0.35	1.54	0.54	-	0.180	9.53	0.004	0.38
Limest. GW	agc	1.5	-	0.144	0.30	1.7	0.40	0.80	0.31	-	0.100	10.40	0.047	0.46
	grg	0.2	2.1	0.102	0.17	-	0.18	0.15	0.06	-	0.003	3.47	0.008	0.37
	grg	0.1	-	0.087	0.14	nd	0.17	0.19	0.05	-	nd	2.59	nd	0.36
	sau	0.9	-	0.130	0.60	nd	0.89	0.80	0.09	-	0.004	7.45	nd	0.47
	gio	6.7	nd	0.526	0.34	-	2.19	0.89	1.39	-	0.005	35.13	nd	4.59
	src	1.3	nd	0.108	0.17	-	0.21	0.36	0.22	-	0.003	4.83	nd	0.34
	rio	1.0	2.0	0.095	0.14	-	0.20	0.28	0.15	-	0.003	4.13	nd	0.35
	gio	5.0	-	0.426	0.38	837.0	2.72	0.95	1.26	-	0.006	34.00	0.004	3.60
	rio	0.3	-	0.115	0.19	nd	0.20	0.28	0.06	-	0.001	2.80	nd	0.27
	src	0.4	-	0.123	0.19	nd	0.18	0.23	0.08	-	nd	3.14	nd	0.27
	mou	1.8	-	0.121	0.20	nd	0.47	0.67	0.34	-	0.049	13.30	nd	0.67
	pdd	2.9	-	0.247	0.32	nd	0.33	1.46	0.24	-	0.015	7.93	nd	0.65
Congl. GW	tui	2.7	-	0.569	1.47	0.7	0.67	0.35	0.45	-	0.001	45.20	0.028	1.31
	prt	2.3	-	0.314	2.22	3.4	0.54	0.18	0.10	-	0.002	30.80	0.006	0.60
	rgz	31.4	-	0.132	0.38	nd	2.20	0.78	0.78	-	0.007	85.70	nd	1.90
	sy1	4.5	-	0.188	0.19	12.9	0.28	0.20	0.28	-	0.002	16.70	0.114	0.58
	sy2	5.9	-	0.168	0.97	22.8	0.27	0.22	0.22	-	0.002	17.70	0.091	0.53
	tou	4.7	nd	0.174	0.15	-	0.26	0.11	0.24	-	nd	33.65	0.009	0.65
	tou	3.5	-	0.143	0.16	nd	0.25	0.17	0.21	-	nd	34.00	nd	0.60
	arb	4.2	-	0.534	0.21	0.9	0.28	0.53	0.39	-	0.005	35.00	0.005	0.46
	vax	1.5	-	0.305	0.33	nd	0.31	0.58	0.08	-	0.003	25.00	0.009	1.06
	hip	6.5	-	0.240	1.23	1.8	1.32	1.58	0.49	-	0.013	23.40	0.079	1.02
Sea	mer	246.2	-	1.365	131.5	14.9	129.0	136.4	11.34	-	0.291	7.70	0.179	3.25

Table 5. 3: Physical and chemical data on weekly monitoring. Same legend as Table 5. 2

	code	pH	EC.	T	$\delta^{18}0$	DO.	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	NH_4^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	NO_2^-	PO_4^{3-}	F^-	Br^-	SiO_2	DOC	Sr
			µS/cm	°C	‰	mg/L																
08-Apr-09	aud	7.54	694	14.5	-8.30	8.6	97.7	13.7	1.53	7	nd	233.7	124.0	22.2	19.09	0.10	nd	0.14	0.34	12.1	0.37	1.12
	tou	7.53	545	14.9	-7.04	9.6	74.3	4.29	0.62	8.91	nd	267.7	16.3	11.3	33.49	nd	nd	0.14	0.04	22.6	0.20	0.43
	mcc	7.67	589	13.5	-7.56	8.6	94.2	13.5	1.85	11.4	nd	248.2	59.2	15.5	16.72	0.04	nd	0.08	0.09	9.8	0.70	0.72
	pu2	8.12	685	14.1	-9.28	6.2	90	17	2.47	22.5	nd	194.8	153.3	28.9	10.75	nd	nd	0.17	0.09	7.7	0.39	1.34
	va23	8.32	425	9.4	-10.14	11.9	69.6	8.27	0.78	9.5	nd	143.7	86.9	11.1	0.32	0.06	nd	0.12	0.00	5.7	0.71	0.82
17-Apr-09	aud	7.58	685	14.4	-8.30	8.5	105	13.4	1.61	17.4	nd	238.5	129.0	22.5	16.31	0.98	nd	0.22	0.33	12.0	0.34	1.12
	tou	7.42	542	14.9	-7.29	9.5	74.1	4.41	0.67	8.85	nd	272.5	19.3	11.8	34.22	0.03	nd	0.22	0.04	23.0	0.22	0.44
	mcc	7.7	599	13.5	-6.52	8.7	91.4	13.7	2.22	11.5	nd	262.8	65.3	16.9	17.92	0.68	nd	0.20	0.10	9.6	0.75	0.73
	pu2	7.7	707	14.5	-9.36	6.7	108	14.5	2.48	22.3	nd	202.1	164.7	29.2	10.01	1.80	nd	0.25	0.07	8.3	0.43	1.38
	va23	8.38	382	8.5	-10.05	11.9	64.9	6.97	0.98	8.02	nd	158.3	62.6	9.3	0.57	0.06	0.18	0.19	0.00	5.7	1.30	0.73
23-Apr-09	aud	7.41	690	15.2	-8.27	8.2	102	13.6	1.56	17.5	nd	228.8	128.1	22.1	19.37	0.25	nd	0.18	0.38	12.2	0.43	1.12
	tou	7.42	541	14.9	-7.29	9.5	75.3	4.38	0.68	8.83	nd	274.9	18.8	11.6	33.89	0.12	nd	0.18	0.04	22.6	0.18	0.44
	mcc	7.63	587	13.5	-7.63	9.2	84.1	13.7	1.98	11.2	nd	262.8	63.0	15.9	17.34	0.13	nd	0.18	0.10	9.2	0.73	0.72
	pu2	7.74	711	15	-9.53	6.5	102	14.4	2.86	22.1	nd	204.5	166.7	29.0	12.63	0.10	nd	0.19	0.08	8.3	0.43	1.41
	va23	8.34	369	10.3	-10.71	11.5	61.2	6.97	0.98	7.44	nd	141.3	71.3	9.0	0.99	0.11	nd	0.17	0.00	5.2	0.75	0.71
29-Apr-09	aud	7.54	684	14.6	-8.53	8.4	105	13.2	1.74	17.7	nd	204.5	131.5	21.8	16.63	nd	0.18	0.26	0.32	11.6	0.44	1.09
	tou	7.37	544	14.8	-7.13	9.3	74.8	4.26	0.69	8.94	nd	279.8	19.7	11.7	34.09	nd	nd	0.26	0.04	22.9	0.20	0.43
	mcc	7.51	597	13.8	-7.36	8.7	95.7	13.4	1.93	11.2	nd	248.2	64.0	16.3	18.69	0.40	nd	0.26	0.10	9.2	0.71	0.71
	pu2	7.63	711	15.4	-9.34	6.5	97	14.1	2.4	22	nd	209.4	160.7	27.7	12.69	0.25	nd	0.28	0.07	8.2	0.40	1.39
	va23	8.28	375	11.7	-8.48	11.2	63.8	6.65	0.96	6.92	nd	151.0	60.5	7.8	0.77	0.04	nd	0.24	0.00	6.1	1.03	0.72
07-May-09	aud	7.38	684	15.9	-7.70	8.2	95.8	13.1	1.74	17.6	nd	245.8	134.5	21.6	18.90	nd	nd	0.22	0.32	11.6	0.48	1.09
	tou	7.36	544	14.9	-7.29	9.9	76.6	4.28	0.7	8.97	nd	277.4	19.8	12.0	33.85	0.09	nd	0.23	0.03	22.6	0.18	0.43
	mcc	7.5	612	13.9	-7.30	9.3	95.4	13.9	2.12	11.6	nd	262.8	69.1	16.9	18.60	0.09	nd	0.20	0.12	9.1	0.69	0.72
	pu2	7.8	708	15.9	-9.28	8.4	107	14.3	2.64	22	nd	216.7	158.9	26.9	9.27	1.95	nd	0.24	0.08	8.0	0.37	1.37
	va23	8.33	345	10.8	-8.89	11.6	57.8	6.24	0.89	6.72	nd	131.6	60.6	8.1	0.98	0.06	nd	0.20	0.00	4.9	0.59	0.64
15-May-09	aud	7.57	679	14.7	-7.91	8.9	100	13.5	1.76	17.7	nd	228.8	128.9	21.8	18.34	0.09	nd	0.22	0.29	11.3	0.50	1.10
	tou	7.46	541	14.8	-6.82	9.5	82.3	4.39	0.68	8.82	nd	267.7	19.4	11.9	33.99	0.05	nd	0.21	0.04	22.8	0.19	0.41
	mcc	7.57	638	14.2	-7.27	8.9	102	14.7	2.03	12.3	nd	267.7	81.8	18.1	21.87	0.20	nd	0.21	0.15	9.2	0.71	0.76
	pu2	7.84	704	16.5	-7.58	7.9	99.9	14.4	2.73	21.9	nd	202.1	161.6	26.9	12.43	0.04	nd	0.24	0.06	8.4	0.40	1.34
	va10	8.32	439	16	-	9.7	72	10.4	2.27	7.61	nd	158.3	90.4	8.5	0.19	nd	0.16	0.17	-	5.6	6.31	0.75
	va23	8.35	310	10.8	-9.89	12.4	52.6	5.53	0.73	5.83	nd	102.4	54.7	7.4	0.96	0.08	nd	0.19	0.00	4.7	0.64	0.55
29-May-09	aud	7.53	679	19.3	-8.05	8	105	13.2	1.74	17.7	nd	245.8	122.3	20.2	19.07	0.11	nd	0.19	0.29	12.0	0.43	1.15
	tou	7.62	537	14.9	-6.89	10	74.8	4.26	0.69	8.94	nd	278.2	17.7	11.3	33.60	0.10	nd	0.19	0.03	22.6	0.30	0.44
	mcc	7.72	665	15	-7.91	8.7	95.7	13.4	1.93	11.2	nd	279.8	93.1	18.3	23.63	0.12	nd	0.14	0.19	10.0	0.69	0.87
	pu2	7.82	691	16.1	-8.30	8.3	97	14.1	2.4	22	nd	209.4	152.6	24.2	9.65	1.10	nd	0.18	0.06	8.4	0.48	1.44
	va23	8.23	277	11.7	-10.23	11.3	63.8	6.65	0.96	6.92	nd	90.2	48.1	6.6	0.20	0.36	nd	0.18	0.00	3.6	0.53	0.41
04-Jun-09	aud	7.38	713	14.8	-8.40	8.8	95.1	12.7	1.65	16.7	0.27	241.0	124.8	20.4	18.53	0.06	0.15	0.18	0.30	12.2	0.58	1.12
	tou	7.46	562	14.9	-7.34	9.8	76.4	4.11	0.84	8.33	0.11	267.7	16.9	11.2	31.88	0.06	nd	0.15	0.03	22.8	0.25	0.44
	mcc	7.4	692	14.5	-7.60	9	90	14.5	2.29	12.7	0.18	260.4	94.6	18.5	22.43	0.07	0.16	0.17	0.18	9.9	0.64	0.86
	pu2	7.62	720	15.1	-9.25	8.4	84.2	12.4	2.15	18.6	0.26	209.4	157.7	24.4	9.13	1.02	nd	0.22	0.06	8.3	0.41	1.40
	va10	8.58	513	21.3	-	12.2	73.4	12.8	0.88	6.04	nd	155.9	129.1	7.8	0.26	0.05	nd	0.12	-	3.1	-	1.06
	va23	8.19	311	12.3	-11.35	11.4	45.8	5.24	0.74	5.77	nd	82.9	55.8	7.4	0.34	0.05	nd	0.16	0.00	4.7	0.48	0.55

	code	Li	Al	Co	Cu	Zn	As	Rb	Mo	Cd	Cs	Ba	Pb	U
		µg/L												
08-Apr-09	aud	7.4	1.9	0.179	0.54	6.8	1.03	0.31	0.60	-	nd	43.60	0.039	0.91
	tou	3.5	nd	0.146	0.18	nd	0.24	0.11	0.21	-	nd	36.50	0.017	0.61
	mcc	5.6	nd	0.175	1.07	105.0	0.66	0.34	0.52	-	nd	40.40	0.297	0.79
	pu2	10.2	5.3	0.205	1.08	5.5	0.41	0.69	0.58	-	0.002	50.00	0.022	0.87
	va23	6.4	5.5	0.132	0.40	nd	1.84	0.76	0.60	-	0.024	27.20	0.006	0.60
17-Apr-09	aud	7.8	nd	0.178	0.53	10.7	1.05	0.30	0.62	-	nd	43.40	0.028	0.89
	tou	3.7	nd	0.150	0.18	nd	0.24	0.09	0.22	-	nd	36.40	0.008	0.58
	mcc	5.8	nd	0.178	0.91	68.6	0.65	0.33	0.52	-	nd	41.70	0.251	0.79
	pu2	10.7	1.5	0.191	1.21	3.6	0.60	0.39	0.69	-	nd	55.20	0.022	0.99
	va23	7.1	14.2	0.148	0.54	nd	1.67	0.79	0.50	-	0.019	25.30	0.014	0.55
23-Apr-09	aud	6.5	nd	0.199	0.56	6.3	1.02	0.34	0.59	-	nd	43.30	0.016	0.90
	tou	3.3	nd	0.166	0.15	nd	0.24	0.15	0.21	-	nd	36.60	0.005	0.60
	mcc	4.9	nd	0.193	0.88	53.5	0.69	0.38	0.53	-	0.001	40.40	0.209	0.81
	pu2	9.6	10.6	0.218	1.60	6.3	0.42	0.80	0.68	-	0.004	55.10	0.016	0.98
	va23	4.9	11.6	0.144	0.40	nd	1.67	0.67	0.55	-	0.022	24.90	0.010	0.69
29-Apr-09	aud	7.2	nd	0.190	0.52	6.5	1.05	0.32	0.61	-	nd	42.40	0.013	0.88
	tou	3.3	nd	0.189	0.18	nd	0.22	0.13	0.22	-	nd	36.50	0.006	0.62
	mcc	5.4	nd	0.206	1.11	164.0	0.63	0.35	0.55	-	0.001	41.00	0.297	0.84
	pu2	9.4	6.2	0.212	1.46	6.1	0.39	0.51	0.67	-	0.002	55.70	0.013	0.98
	va23	5.8	12.1	0.157	0.44	nd	1.58	0.72	0.49	-	0.015	25.60	0.009	0.59
07-May-09	aud	7.4	nd	0.199	0.60	9.8	1.06	0.33	0.59	-	nd	41.80	0.018	0.87
	tou	3.8	nd	0.182	0.18	nd	0.24	0.11	0.22	-	nd	35.60	0.007	0.60
	mcc	6.0	nd	0.208	0.93	58.5	0.71	0.38	0.53	-	nd	41.60	0.212	0.86
	pu2	10.3	2.1	0.204	1.49	4.7	0.60	0.42	0.68	-	0.001	54.80	0.021	0.99
	va23	5.1	10.1	0.136	0.37	nd	1.69	0.64	0.57	-	0.014	22.60	nd	0.70
15-May-09	aud	8.1	nd	0.180	0.58	7.5	0.93	0.30	0.62	-	0.001	44.20	0.032	1.00
	tou	3.8	nd	0.158	0.14	nd	0.21	0.11	0.21	-	nd	37.60	0.009	0.66
	mcc	6.4	nd	0.199	0.97	92.0	0.70	0.34	0.53	-	0.002	46.50	0.267	1.04
	pu2	11.1	3.3	0.195	1.82	6.3	0.55	0.39	0.72	-	0.004	56.70	0.030	1.10
	va10	4.8	25.2	0.201	1.40	21.5	0.70	1.30	0.66	-	0.006	22.50	0.479	0.43
	va23	4.5	13.7	0.121	0.35	nd	1.85	0.75	0.55	-	0.015	20.30	nd	0.75
29-May-09	aud	7.7	4.3	0.198	0.52	7.8	0.91	0.30	0.61	-	0.002	44.65	0.026	1.00
	tou	3.9	nd	0.162	0.15	nd	0.24	0.12	0.21	-	nd	37.10	0.008	0.67
	mcc	7.0	nd	0.208	0.90	137.3	0.79	0.39	0.54	-	0.001	48.80	0.295	1.17
	pu2	11.3	1.6	0.199	1.76	5.4	0.62	0.40	0.72	-	0.001	55.70	0.037	1.13
	va23	3.0	9.5	0.079	0.25	nd	1.84	0.52	0.46	-	0.010	14.80	0.005	0.59
04-Jun-09	aud	7.0	nd	0.150	0.56	4.6	0.98	0.35	0.63	-	0.002	41.80	0.029	0.99
	tou	3.7	nd	0.122	0.13	nd	0.26	0.12	0.20	-	nd	35.00	0.007	0.64
	mcc	6.2	nd	0.156	0.77	91.3	0.73	0.39	0.54	-	0.001	46.20	0.294	1.09
	pu2	9.6	nd	0.150	1.06	3.1	0.60	0.38	0.73	-	0.001	52.00	0.025	1.10
	va10	4.1	4.9	0.134	0.60	3.0	0.42	0.78	0.70	-	0.003	19.60	0.125	0.52
	va23	4.2	10.0	0.089	0.30	nd	2.70	0.69	0.64	-	0.014	18.90	0.008	0.76

Table 5.3 (continued)

	code	pH	EC.	T	$\delta^{18}0$	DO.	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^{+}	Na^{+}	NH_4^{+}	HCO_3^{-}	SO_4^{2-}	Cl^{-}	NO_3^{-}	NO_2^{-}	PO_4^{3-}	F^{-}	Br^{-}	SiO_2	DOC	Sr	Li	Al	Co	Cu	Zn	As	Rb	Mo	Cd	Cs	Ba	Pb	U
			µS/cm	°C	‰	mg/L																	µg/L												
12-Jun-09	aud	7.36	710	15	-8.26	7.6	110	12.7	1.65	16.4	0.33	238.5	122.8	19.8	17.12	0.11	0.26	0.22	0.30	12.0	0.62	1.10	6.9	nd	0.181	0.63	11.1	0.96	0.35	0.63	-	0.001	40.30	0.031	1.03
	tou	7.34	560	14.9	-6.50	8.2	87.5	3.66	0.76	7.81	0.13	272.5	17.0	11.1	32.38	0.12	nd	0.19	0.04	23.0	0.30	0.42	3.3	nd	0.125	0.11	nd	0.28	0.11	0.23	-	nd	33.25	0.007	0.64
	mcc	7.4	698	16.3	-8.10	7.5	109	14.3	2.23	13.2	0.24	253.1	102.0	18.6	21.48	0.20	nd	0.21	0.15	10.0	0.75	0.85	6.3	nd	0.165	0.94	172.0	0.76	0.44	0.60	-	0.001	45.50	0.253	1.15
	pu2	7.6	715	14.8	-9.26	7.2	98.9	13.1	2.07	19.7	0.37	204.5	151.3	23.4	11.19	0.07	nd	0.17	0.07	8.4	0.43	1.36	9.3	1.4	0.152	0.97	3.8	0.71	0.39	0.77	-	nd	50.20	0.026	1.09
	va23	8.24	314	12.8	-10.99	9.7	48.3	2.81	0.81	5.96	0.12	85.3	58.8	7.6	0.65	0.07	nd	0.18	0.00	4.6	0.44	0.57	4.0	7.4	0.113	0.26	nd	2.70	0.64	0.65	-	0.017	17.90	nd	0.83
19-Jun-09	aud	7.36	714	16.1	-8.00	7.5	101	12.9	1.72	16.4	0.5	245.8	123.9	19.8	17.36	0.10	nd	0.21	0.31	12.2	0.51	1.09	6.9	nd	0.215	0.47	3.9	0.96	0.29	0.57	-	nd	40.10	0.020	1.05
	tou	7.33	560	14.9	-6.80	8.4	78	4.04	0.78	8.22	0.2	270.1	22.2	13.5	44.75	0.19	1.54	0.33	0.03	23.0	0.28	0.42	3.3	nd	0.175	0.14	nd	0.23	0.13	0.20	-	nd	33.80	0.006	0.65
	mcc	7.44	691	14.9	-7.77	8.3	98.6	14.4	2.4	13.3	0.38	253.1	112.1	18.9	20.79	0.06	nd	0.22	0.19	10.0	0.71	0.85	6.3	nd	0.215	0.93	76.4	0.78	0.43	0.57	-	0.002	44.10	0.280	1.19
	pu2	7.58	707	15.4	-8.65	7.2	92	13.1	2.27	19.9	0.51	211.8	170.5	26.9	14.94	0.57	0.27	0.30	0.06	8.4	0.56	1.32	9.3	nd	0.206	1.25	4.1	0.67	0.56	0.65	-	0.002	48.90	0.024	1.11
	va23	8.23	329	15.5	-10.93	8.8	47.3	5.86	0.65	6.44	0.19	85.3	82.4	10.5	1.98	1.13	nd	0.25	0.00	4.6	0.45	0.60	4.1	6.6	0.108	0.26	nd	3.16	0.70	0.68	-	0.026	17.60	0.008	0.83
01-Jul-09	aud	7.31	711	18.5	-8.06	6.7	100	12.8	1.56	17.1	nd	248.2	125.8	20.2	16.07	0.64	nd	0.19	0.28	12.2	0.48	1.08	6.6	nd	0.237	0.49	6.0	0.98	0.23	0.57	-	nd	38.40	0.020	1.06
	tou	7.33	556	15	-6.96	8.2	79.2	4.14	0.63	8.75	nd	272.5	17.2	11.8	32.41	0.04	nd	0.19	0.03	22.2	0.29	0.40	3.2	nd	0.179	0.12	nd	0.22	0.12	0.24	-	nd	32.00	0.008	0.66
	mcc	7.44	686	14.9	-8.03	7.8	96.1	14.2	2.31	14.3	nd	250.7	114.0	19.5	18.09	0.03	nd	0.19	0.17	10.3	0.63	0.85	6.2	nd	0.238	0.86	49.8	0.81	0.82	0.62	-	0.004	42.00	0.231	1.21
	pu2	7.61	697	16.2	-9.23	7.2	92	13.1	2.13	20	nd	209.4	151.4	23.4	9.18	0.08	nd	0.22	0.06	8.6	0.48	1.28	9.2	1.7	0.209	0.95	3.3	0.71	0.39	0.78	-	nd	46.80	0.043	1.16
	va23	8.13	343	15.3	-10.68	8.5	48.3	6.96	0.88	7.1	nd	80.5	84.1	8.7	0.91	nd	nd	0.31	0.01	4.6	0.63	0.67	4.9	8.4	0.129	0.35	nd	0.43	0.61	0.84	-	0.037	25.80	0.008	0.66
08-Jul-09	aud	7.53	707	16.5	-7.97	7.3	101	12.8	1.65	16.8	0.28	226.4	123.5	19.0	15.14	0.27	nd	0.19	0.22	12.0	0.59	1.08	7.3	nd	0.222	0.54	11.4	0.91	0.25	0.62	-	nd	41.05	0.023	1.05
	tou	7.24	554	15	-7.03	8.1	81.9	3.97	0.76	8.29	0.11	270.0	15.9	11.2	32.15	0.11	nd	0.17	0.03	22.3	0.33	0.41	3.5	nd	0.183	0.12	nd	0.25	0.06	0.22	-	nd	34.35	0.007	0.63
	mcc	7.33	683	15.1	-8.18	7.7	97.1	14.2	2.31	14.3	0.21	241.0	109.4	18.5	16.54	0.08	0.16	0.19	0.16	10.2	0.65	0.86	6.7	nd	0.219	0.75	53.0	0.76	0.34	0.63	-	nd	45.05	0.228	1.19
	pu2	7.55	694	16.5	-8.36	7.1	94.5	13.1	2.26	19.9	0.29	209.4	149.0	22.1	8.43	0.10	nd	0.21	0.04	8.6	0.52	1.29	9.9	2.7	0.205	1.18	4.7	0.62	0.32	0.73	-	nd	49.80	0.029	1.09
	va23	8.13	419	14.8	-10.70	8.6	57.5	8.32	0.89	9.97	0.13	107.2	107.3	12.9	0.67	0.06	nd	0.21	0.00	5.4	0.50	0.83	6.3	5.7	0.145	0.33	nd	4.29	0.76	0.93	-	0.038	23.00	0.007	0.97
21-Jul-09	aud	7.37	710	16.7	-8.01	8.5	102	13	1.52	17.1	2.22	248.2	123.3	20.3	15.78	0.05	0.18	0.30	0.25	12.1	0.44	1.10	7.6	nd	0.216	0.58	5.3	0.97	0.31	0.63	-	0.001	44.20	0.027	1.05
	tou	7.31	553	14.9	-6.83	9.6	87	4.14	0.66	8.41	0.57	270.1	16.6	12.3	29.91	0.05	nd	0.19	0.02	22.7	0.24	0.42	3.6	nd	0.177	0.16	nd	0.21	0.10	0.23	-	nd	36.50	0.009	0.62
	mcc	7.44	681	16.2	-8.05	8.9	97.1	14.2	2.31	14	0.21	248.2	111.3	19.8	14.12	0.08	nd	0.30	0.15	10.2	0.46	0.89	7.3	nd	0.221	0.83	100.0	0.65	0.39	0.66	-	nd	48.40	0.233	1.19
	pu2	7.63	677	15.1	-8.59	8.5	94.2	13.2	2.1	20.2	1.4	209.4	146.1	22.4	6.85	0.06	0.19	0.32	0.04	8.5	0.39	1.29	10.4	nd	0.206	1.25	7.1	0.63	0.37	0.81	-	nd	51.55	0.036	1.07
	va10	8.49	532	23.2	-	10.3	81.5	13.6	0.19	4.05	nd	114.5	162.3	7.5	0.07	0.04	0.18	0.23	-	3.9	-	1.19	3.2	11.4	0.214	0.46	1.4	0.41	0.45	0.75	-	0.009	15.10	0.090	0.39
	va23	8.22	506	16.2	-10.32	10.3	40.6	6.53	0.5	7.92	0.52	102.4	84.3	10.6	0.09	0.05	0.19	0.29	0.00	5.6	0.37	1.05	8.6	3.5	0.144	0.34	nd	4.47	1.06	1.12	-	0.118	26.80	0.005	1.12
04-Aug-09	aud	7.23	700	15.4	-8.31	6.9	85.8	11.9	1.55	16.5	0.21	241.0	128.4	18.8	14.60	0.08	nd	0.19	-	12.4	-	1.12	8.2	nd	0.213	0.60	7.4	0.91	0.30	0.64	-	0.006	44.10	0.035	0.95
	tou	7.38	549	15.1	-7.09	10	78.7	3.76	0.78	8.13	0.07	267.7	21.2	13.6	42.85	1.12	1.90	0.31	-	23.3	-	0.42	3.9	nd	0.200	0.15	nd	0.26	0.11	0.23	-	0.012	36.40	0.020	0.57
	mcc	7.27	688	17.5	-8.14	7.5	82.2	13.1	2.02	13.8	0.29	260.4	122.1	20.1	19.47	1.06	nd	0.41	-	10.5	-	0.91	7.9	nd	0.218	0.80	135.0	0.64	0.37	0.66	-	0.004	48.20	0.185	1.09
	pu2	7.62	663	15.4	-9.39	8.6	78.8	11.7	1.94	18.1	0.38	197.2	163.8	24.0	9.48	1.18	2.20	0.71	-	8.6	-	1.25	10.8	nd	0.189	0.79	2.5	0.60	0.36	0.80	-	0.004	50.30	0.020	0.97
	va23	8.29	574	16.2	-10.35	10.5	66.5	11.1	1.16	14.7	0.17	82.9	195.1	25.1	1.98	0.45	3.30	0.41	-	5.6	-	1.23	10.6	2.0	0.166	0.37	0.6	3.95	1.13	1.19	-	0.149	28.80	0.006	1.07
14-Aug-09	aud	7.22	700	15.4	-8.40	6.9	103	13	1.5	16.8	3.33	243.4	122.8	18.0	13.48	0.03	0.11	0.18	-	12.0	-	-	4.5	nd	0.189	0.47	11.1	0.56	0.19	0.38	-	nd	39.60	0.068	0.76
	tou	7.32	547	15	-7.03	10.6	92.9	3.88	0.65	8.3	0.97	267.7	13.7	10.5	29.31	nd	nd	0.17	-	23.2	-	-	2.1	nd	0.167	0.10	nd	0.21	0.05	0.15	-	nd	35.20	0.007	0.51
	mcc	7.26	685	17	-8.37	7.3	100	14.5	2.13	14.7	2.19	243.4	112.6	17.8	12.32	0.05	nd	0.06	-	10.0	-	-	4.2	nd	0.185	0.56	136.0	0.45	0.23	0.38	-	nd	35.60	0.174	0.76
	pu2	7.59	650	16.3	-9.35	8.3	91.5	12.7	1.89	18.9	2.91	200.0	131.7	18.5	4.96	0.08	0.11	0.21	-	8.1	-	-	5.4	nd	0.152	0.69	3.9	0.40	0.17	0.43	-	nd	37.30	0.021	0.71
	va23	8.1	600	17.9	-10.03	9.6	67.4	8.41	0.82	9.37	0.92	109.7	156.9	10.9	0.58	0.03	0.12	0.19	-	6.1	-	-	10.5	3.9	0.212	0.54	0.6	3.32	1.12	1.11	-	0.032	32.15	0.005	1.02
26-Aug-09	aud	7.4	702	16.4	-8.48	8.9	103	12.9	1.48	16.8	2.79	241.0	125.4	18.4	13.95	0.05	nd	0.18	0.24	12.5	0.52	1.09	7.7	nd	0.215	0.98	4.7	0.92	0.29	0.65	-	nd	42.90	0.022	0.97
	tou	7.34	544	15.1	-7.25	9.8	92.6	4.06	0.66	8.3	1.05	260.4	13.8	10.9	30.56	0.05	nd	0.21	0.02	23.3	0.26	0.41	3.6	nd	0.189	0.15	nd	0.25	0.10	0.23	-	nd	35.05	0.007	0.56
	mcc	7.38	683	15.2	-8.50	9	98.4	14.4	2.21	15	2.69	258.0	109.9	16.1	10.09	0.03	nd	0.16	0.15	10.3	0.47	0.93	7.7	nd	0.223	0.65	70.6	0.72	0.38	0.70	-	nd	47.35	0.214	1.10
	pu2	7.61	630	15	-9.70	8.8	88.2	12.2	1.93	18.2	2.83	202.1	133.9	18.2	2.95	0.75	nd	0.23	0.03	8.5	0.37	1.19	10.2	1.3	0.179	0.78	3.3	0.62	0.36	0.84	-	nd	46.65	0.026	0.95
	va10	8.46	808	22	-7.52	11.8	45.5	15.9	0.87	51.4	6.3	136.4	145.0	101.2	nd	0.04	0.17	0.10	-	3.3	1.42	1.22	3.9	6.8	0.212	0.97	1.7	0.35	0.61	0.64	-	0.002	21.25	0.065	0.45
	va23	8.15	649	17.9	-10.31	9.6	71.1	11.8	1.04	14.9	2.18	107.2	190.6	19.9	0.60	0.07	nd	0.23	0.01	6.4	0.51	1.42	12.7	2.5	0.199	0.46	0.7	3.83	1.29	1.27	-	0.058	30.15	nd	1.09

Table 5.3 (continued)

	code	pH	EC.	T	$\delta^{18}0$	DO.	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^{+}	Na^{+}	NH_4^{+}	HCO_3^{-}	SO_4^{2-}	Cl^{-}	NO_3^{-}	NO_2^{-}	PO_4^{3-}	F^{-}	Br^{-}	SiO_2	DOC	Sr	Li	Al	Co	Cu	Zn	As	Rb	Mo	Cd	Cs	Ba	Pb	U
			µS/cm	°C	‰	mg/L																	µg/L												
04-Sep-09	aud	7.35	698	17.3	-8.67	7.9	98.7	12.3	1.56	16.3	0.31	241.0	124.9	18.5	13.50	0.10	nd	0.19	0.23	12.1	0.42	1.02	7.8	nd	0.223	0.51	-	0.87	0.28	0.62	-	0.001	42.95	0.021	0.97
	tou	7.33	542	15	-7.29	9.4	-	-	-	-	-	267.7	-	-	-	-	-	-	0.04	23.4	0.19	0.39	3.7	nd	0.184	0.12	-	0.22	0.12	0.22	-	0.002	34.80	0.008	0.54
	mcc	7.4	685	15.3	-8.54	8.6	95.3	13.9	2.12	14.8	0.3	241.0	122.0	18.6	11.49	nd	0.24	0.20	0.15	10.5	0.47	0.90	8.1	2.5	0.211	0.59	-	0.70	0.38	0.64	-	0.002	48.10	0.187	1.08
	pu2	7.68	623	14.9	-9.89	8.7	80.2	11.7	1.95	17.8	0.18	182.7	130.6	17.6	3.36	0.34	nd	0.22	0.02	8.5	0.34	1.11	10.3	1.7	0.180	0.72	-	0.59	0.37	0.83	-	0.002	45.75	0.019	0.94
	va23	8.18	686	16.7	-10.28	9.8	65.9	11.3	1.1	14.9	0.23	109.7	191.5	20.5	0.76	0.06	nd	0.22	0.01	6.3	0.37	1.43	13.7	3.4	0.218	0.37	-	3.58	1.31	1.21	-	0.116	32.00	0.007	1.11
16-Sep-09	aud	7.37	696	15	-8.61	8.8	98.2	12.6	1.56	16.7	nd	238.5	121.0	17.2	12.06	nd	nd	0.15	0.22	12.5	0.53	1.03	7.9	nd	0.216	0.65	-	0.90	0.34	0.62	-	0.002	43.15	0.026	0.98
	tou	7.39	541	15	-7.28	9.5	88.7	4.02	0.61	8.59	nd	265.2	12.5	10.3	29.08	nd	nd	0.10	0.03	23.3	0.19	0.39	3.7	nd	0.193	0.15	-	0.25	0.11	0.22	-	nd	34.50	0.009	0.53
	mcc	7.54	691	15.6	-8.66	9	96	14.3	2.22	15.8	nd	238.5	116.7	17.3	10.48	0.05	nd	0.13	0.15	10.1	0.39	0.90	8.0	nd	0.224	0.65	-	0.67	0.37	0.63	-	0.001	48.00	0.154	1.10
	pu2	7.7	618	16.8	-9.93	8.8	-	-	-	-	-	202.1	-	-	-	-	-	-	0.02	8.5	0.31	1.12	10.6	3.4	0.183	1.09	-	0.63	0.38	0.83	-	nd	46.80	0.020	0.96
	va23	8.14	529	13.6	-10.00	10.5	70.8	11.8	0.97	12.6	nd	109.7	151.3	13.8	1.41	nd	nd	0.15	0.01	5.2	0.85	1.12	10.0	3.9	0.193	0.58	-	1.30	0.89	0.95	-	0.034	35.90	0.007	0.82
14-Oct-09	aud	7.4	698	15.1	-8.58	7.5	91.1	11.4	1.5	14.9	nd	233.7	128.7	19.2	13.12	0.03	0.11	0.23	0.21	12.3	0.41	1.04	7.9	nd	0.220	0.64	-	0.93	0.27	0.65	-	0.001	43.40	0.028	0.98
	tou	7.33	543	15	-7.14	8.3	96.2	4.33	0.85	8.8	nd	260.4	13.8	12.1	32.58	nd	0.09	0.22	0.03	23.7	0.23	0.39	3.6	nd	0.204	0.16	-	0.17	0.11	0.24	-	nd	35.40	0.014	0.53
	mcc	7.41	699	14.7	-8.56	7.9	104	14.9	2.35	16.2	nd	245.8	129.9	19.5	11.27	0.03	0.10	0.23	0.14	10.9	0.43	0.93	8.1	nd	0.238	0.69	-	0.73	0.36	0.64	-	0.001	49.30	0.156	1.12
	pu2	7.7	614	16.9	-9.49	7.4	91	12.2	2.15	18.3	nd	207.0	126.4	16.2	4.45	0.03	0.10	0.28	0.03	8.0	0.36	1.10	10.1	5.2	0.185	1.07	-	0.53	0.33	0.81	-	0.002	46.10	0.018	0.96
	va23	8.26	723	10.7	-10.28	10.5	-	-	-	-	-	110.0	-	-	-	-	-	-	0.01	6.1	0.40	1.52	14.0	2.6	0.214	0.39	-	3.77	1.26	1.23	-	0.224	30.80	0.005	1.21
28-Oct-09	aud	7.38	697	15.3	-8.35	6.5	107	12.1	1.66	16.1	nd	243.4	122.3	18.0	12.71	0.14	nd	0.17	0.23	12.7	0.58	1.03	7.7	nd	0.248	0.58	-	0.88	0.28	0.63	-	nd	43.30	0.014	0.96
	tou	7.36	540	15	-6.65	7.8	95	3.96	0.82	8.75	nd	267.7	12.6	11.2	32.02	nd	nd	0.17	0.03	23.4	0.40	0.40	3.6	nd	0.212	0.15	-	0.17	0.10	0.24	-	nd	34.60	0.008	0.52
	mcc	7.4	698	14.6	-8.18	7	105	14.1	2.25	15.5	nd	253.1	123.3	17.9	11.10	0.05	nd	0.18	0.16	11.0	0.61	0.95	8.0	nd	0.246	0.82	-	0.72	0.36	0.64	-	nd	49.10	0.168	1.09
	pu2	7.69	605	16.3	-10.00	6.8	89.7	11.4	2.11	17.1	nd	194.8	118.9	14.8	3.57	0.44	nd	0.21	0.02	8.2	0.50	1.09	9.9	5.5	0.206	1.08	-	0.44	0.33	0.83	-	0.001	45.10	0.010	0.94
	va23	8.23	590	10.3	-10.11	9.3	86.3	12	1.25	14.8	nd	121.8	171.3	19.7	0.14	0.03	nd	0.21	0.01	6.5	0.60	1.19	10.7	3.9	0.170	0.41	-	3.15	1.03	1.05	-	0.101	29.75	0.007	1.10
10-Nov-09	aud	7.37	690	14.7	-8.45	6.8	108	12.4	1.79	16.4	nd	241.0	121.8	17.7	11.99	0.05	nd	0.18	0.22	13.4	0.80	1.05	9.1	nd	0.168	0.83	-	0.86	0.34	0.68	-	nd	41.80	0.041	1.02
	tou	7.37	538	15	-6.77	7.8	94	3.86	0.81	8.54	nd	272.5	12.1	10.9	31.15	0.09	nd	0.17	0.03	24.0	0.37	0.40	4.3	nd	0.139	0.16	-	0.20	0.10	0.24	-	nd	34.20	0.010	0.55
	mcc	7.38	699	14.7	-8.24	6.9	105	14.1	2.29	15.5	nd	248.2	121.3	17.6	10.69	0.06	nd	0.17	0.15	11.4	0.55	0.96	8.8	nd	0.194	1.22	-	0.74	0.49	0.67	-	0.002	48.10	0.168	1.16
	pu2	7.75	600	15	-9.96	6.9	87.9	11.1	2.08	16.7	nd	219.1	99.3	12.9	3.44	0.26	nd	0.25	0.02	8.4	0.46	1.09	11.8	6.4	0.165	0.90	-	0.48	0.36	0.84	-	0.002	42.90	0.010	0.98
	va23	8.17	590	10.3	-10.04	9.3	86.3	12.9	1.27	15.5	nd	121.8	164.4	19.1	0.44	0.11	nd	0.27	0.02	6.7	0.55	1.35	12.9	2.8	0.152	0.42	-	3.54	1.01	1.15	-	0.097	29.30	0.009	1.20
20-Nov-09	aud	7.41	687	14.8	-8.50	6.4	105	12	1.7	15.8	nd	233.7	119.5	17.5	11.31	nd	nd	0.16	0.17	12.5	0.53	1.06	10.2	nd	0.203	0.61	-	0.90	0.28	0.69	-	nd	41.40	0.018	1.02
	tou	7.42	537	15	-6.78	7.8	94.1	3.88	0.81	8.58	nd	265.2	11.8	10.8	30.67	0.05	nd	0.15	0.03	23.9	0.35	0.40	4.7	nd	0.165	0.15	-	0.22	0.10	0.24	-	nd	34.00	0.011	0.55
	mcc	7.42	699	14.4	-8.60	7.1	104	14	2.28	15.5	nd	250.7	120.8	17.3	10.32	nd	nd	0.17	0.12	10.5	0.52	0.96	10.1	nd	0.215	0.95	-	0.74	0.38	0.66	-	nd	47.70	0.247	1.16
	pu2	7.84	598	14.8	-10.00	7.2	87.9	11.1	2.11	16.6	nd	192.4	97.0	12.7	3.70	0.11	nd	0.25	0.01	7.9	0.45	1.09	12.2	7.5	0.164	1.04	-	0.47	0.45	0.85	-	0.002	42.20	0.011	0.97
	va23	8.25	686	8.3	-9.98	9.5	90.4	14.1	1.37	17.3	nd	124.3	185.1	21.6	0.67	0.12	nd	0.27	0.02	5.8	0.48	1.46	15.6	3.4	0.194	0.43	-	3.78	1.10	1.23	-	0.127	30.10	0.007	1.25
04-Dec-09	aud	7.35	660	14.7	-8.54	8.2	104	12.1	1.69	15.9	nd	236.1	118.4	17.5	11.57	0.08	nd	0.25	0.18	12.4	0.51	1.11	7.1	-	0.182	0.59	9.4	0.84	0.49	0.66	-	0.003	41.30	0.019	1.02
	tou	7.28	518	15	-6.87	9.5	90.5	3.91	0.79	8.6	nd	267.7	11.9	10.8	31.58	0.08	nd	0.22	0.03	23.3	0.39	0.41	3.6	-	0.178	0.16	nd	0.22	0.28	0.25	-	nd	34.00	0.007	0.52
	mcc	7.31	673	14.1	-7.81	8.7	104	14.1	2.27	15.4	nd	260.4	114.8	16.5	10.95	nd	nd	0.24	0.12	10.5	0.57	1.02	7.6	-	0.213	0.82	108.0	0.64	0.70	0.64	-	0.002	48.70	0.219	1.13
	pu2	7.65	573	13.7	-9.80	9.1	87.2	11.1	2.11	16.3	nd	199.7	109.3	14.0	4.30	0.11	nd	0.27	0.02	8.1	0.51	1.15	9.7	-	0.156	1.01	2.8	0.56	1.09	0.93	-	0.004	43.25	0.014	0.89
	va23	8.24	561	6.7	-9.83	12.8	97.1	11.6	1.1	15.2	nd	134.0	149.4	16.5	1.28	nd	0.23	0.26	0.01	5.9	1.15	1.33	11.9	-	0.196	0.69	nd	2.66	1.40	0.84	-	0.024	30.70	nd	0.88
18-Dec-09	aud	7.43	679	14.2	-8.53	8.6	103	12	1.73	15.7	nd	238.5	116.2	17.3	11.61	0.10	0.24	0.24	0.17	12.4	0.47	1.08	7.7	-	0.211	0.60	5.5	0.89	0.41	0.68	-	nd	42.80	0.015	0.92
	tou	7.42	535	14.8	-7.05	9.6	94	3.89	0.79	8.56	nd	267.7	11.8	11.0	32.00	0.11	nd	0.25	0.02	24.3	0.32	0.41	3.7	-	0.184	0.17	nd	0.19	0.73	0.24	-	0.001	35.40	0.008	0.50
	mcc	7.4	697	13.7	-8.45	8.7	104	14	2.35	15.5	nd	262.8	115.8	16.9	10.40	0.20	nd	0.24	0.12	10.5	0.50	1.01	7.8	-	0.230	0.77	74.6	0.70	0.60	0.65	-	0.001	50.30	0.177	1.04
	pu2	7.5	597	13	-9.91	9.1	86.5	11	2.03	16.2	nd	192.4	109.9	14.5	4.04	0.13	nd	0.27	-	7.9	0.41	1.15	8.9	-	0.167	0.82	2.2	0.37	0.55	0.83	-	nd	42.70	0.006	0.96
	va23	8.31	693	2.4	-9.84	14.2	99.2	14.2	1.33	17.2	nd	136.4	209.0	23.1	0.86	0.11	nd	0.29	0.01	6.4	0.50	1.53	12.2	-	0.214	0.40	nd	3.02	2.04	1.18	-	0.114	31.15	0.005	1.08

Table 5.3 (continued)

	code	pH	EC.	T	$\delta^{18}0$	DO.	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	NH_4^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	NO_2^-	PO_4^{3-}	F^-	Br^-	SiO_2	DOC	Sr	Li	Al	Co	Cu	Zn	As	Rb	Mo	Cd	Cs	Ba	Pb	U
			µS/cm	°C	‰	mg/L																	µg/L												
05-Jan-10	aud	7.37	681	13.1	-8.60	8.4	105	11.9	1.63	15.6	nd	241.0	111.9	17.3	13.68	0.09	nd	0.18	0.17	12.4	0.64	1.05	7.3	-	0.236	0.43	4.2	0.81	0.44	0.68	-	nd	42.20	0.010	0.94
	tou	7.29	542	14.9	-7.21	9.4	95.7	3.98	0.82	8.73	nd	258.0	13.3	11.3	33.60	0.10	nd	0.19	0.03	24.2	0.92	0.41	3.6	-	0.198	0.06	nd	0.22	0.28	0.26	-	nd	35.00	0.006	0.54
	mcc	7.37	699	13.9	-8.16	9.4	106	14.4	2.35	14.3	nd	265.2	95.1	16.9	17.66	0.07	nd	0.18	0.11	10.6	1.57	0.97	7.5	-	0.290	0.94	105.5	0.77	0.60	0.61	-	0.002	49.65	0.241	1.05
	pu2	7.64	600	11.4	-10.07	8.1	88.8	11.3	2.06	16.2	nd	207.0	114.1	16.3	4.77	0.07	nd	0.22	0.02	7.9	0.93	1.13	9.5	-	0.200	0.76	2.6	0.39	0.75	0.90	-	0.002	43.20	0.007	0.90
	va23	8.24	533	6.4	-9.83	12.7	80.7	10.2	1.17	11.7	nd	148.6	124.7	14.0	2.38	0.10	nd	0.20	0.01	6.4	1.39	1.08	8.3	-	0.264	0.35	nd	2.11	0.87	0.88	-	0.013	34.70	0.011	0.91

Table 5. 4: Physical and chemical data on specific sampling on the catchment field of the Pugets/St. Laurent. Same legend as Table 5. 2

Pumping test

	code	pH	EC.	T	$\delta^{18}0$	DO.	Ca^{2+}	Mg^{2+}	K^+	Na^+	NH_4^+	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	NO_2^-	PO_4^{3-}	F^-	Br^-	SiO_2	DOC	Sr	Li	Al	Co	Cu	Zn	As	Rb	Mo	Cd	Cs	Ba	Pb	U
			µS/cm	°C	‰	mg/L																	µg/L												
07-Aug-08	pu1	7.55	733	14.7	-	-	94.55	12.79	2.81	24.66	nd	-	164.5	29.2	2.90	2.83	nd	0.24	-	8.4	-	1.31	9.4	nd	0.190	1.39	-	0.48	0.40	0.83	0.606	0.004	53.72	0.054	1.09
	pu2	7.76	722	15.3	-	-	93.28	13.03	2.49	23.43	nd	-	163.7	29.0	2.52	0.90	nd	0.24	-	8.7	-	1.32	9.3	1.7	0.177	0.85	-	0.56	0.46	0.83	0.249	0.003	52.71	0.048	1.08
	pu3	7.63	711	14.9	-	-	92.15	12.87	2.46	22.84	nd	-	161.3	28.4	2.76	0.56	nd	0.24	-	8.7	-	1.29	9.2	1.4	0.174	0.70	-	0.52	0.43	0.86	0.171	0.002	51.78	0.054	1.04
	pu4	7.64	691	15.3	-	-	89.45	12.59	2.28	21.88	nd	-	158.3	27.6	2.69	0.68	nd	0.24	-	8.8	-	1.25	9.1	nd	0.170	0.99	-	0.59	0.56	0.91	0.228	0.002	49.53	0.084	1.02
	sl1	7.56	644	15.4	-	-	82.75	12.34	1.06	20.00	nd	-	159.7	27.3	1.82	0.29	nd	0.31	-	8.4	-	1.22	9.0	nd	0.144	0.51	-	0.67	0.69	0.99	0.089	0.002	45.79	0.045	0.99
	sl4	7.58	638	18.2	-	-	81.94	12.00	1.91	19.43	nd	-	166.7	27.9	1.38	0.23	nd	0.25	-	7.9	-	1.23	9.2	1.7	0.144	0.74	-	0.80	1.20	1.04	0.133	0.005	43.55	0.055	1.04
	sl8	7.63	642	19.1	-	-	83.96	11.89	2.05	18.62	nd	-	172.9	29.6	1.38	0.10	nd	0.20	-	8.3	-	1.27	9.7	1.7	0.148	0.66	-	0.67	1.20	0.99	0.095	0.004	44.20	0.052	1.03
	vsl	8.27	619	22.2	-	-	77.40	12.69	1.67	19.95	nd	-	174.2	28.2	0.70	nd	nd	0.26	-	6.5	-	1.29	9.5	4.1	0.153	0.43	-	2.99	1.33	1.15	0.016	0.103	31.09	0.029	1.02
	vcf	8.13	619	21.5	-	-	78.27	12.66	1.59	20.07	nd	-	172.8	28.0	0.65	nd	nd	0.28	-	6.5	-	1.29	9.7	3.2	0.160	0.34	-	3.06	1.27	1.17	0.009	0.104	31.08	0.011	1.07
11-Aug-08	pu1	7.35	724	14.7	-	-	94.56	12.57	2.61	23.50	nd	-	170.5	29.4	3.99	0.38	0.19	0.22	-	8.6	-	1.30	9.3	nd	0.181	0.74	-	0.56	0.38	0.85	0.112	0.004	54.89	0.033	0.98
	pu2	7.47	694	15.1	-	-	90.87	12.58	2.52	22.06	nd	-	165.5	28.0	2.79	0.31	0.19	0.21	-	9.1	-	1.29	9.4	nd	0.174	1.01	-	0.71	0.69	0.92	0.135	0.003	49.75	0.049	0.98
	pu3	7.4	716	15	-	-	93.59	13.28	2.54	23.13	nd	-	162.3	26.9	2.46	0.42	0.19	0.22	-	8.8	-	1.31	9.3	nd	0.206	0.78	-	0.59	0.39	0.88	0.088	0.003	52.82	0.044	0.99
	pu4	7.4	690	15.2	-	-	91.61	12.88	2.30	21.42	nd	-	157.5	25.7	1.64	0.25	0.18	0.24	-	8.9	-	1.26	9.0	nd	0.187	0.59	-	0.68	0.53	0.92	0.065	0.003	50.15	0.034	0.93
	sl1	7.52	635	15.6	-	-	84.50	12.58	2.08	20.18	nd	-	165.7	27.3	1.41	0.17	0.19	0.24	-	8.4	-	1.20	9.2	nd	0.159	0.53	-	0.75	0.71	1.04	0.063	0.003	45.68	0.025	0.86
	sl4	7.45	647	18.3	-	-	78.09	11.78	1.93	19.03	nd	-	185.8	30.6	1.26	0.09	0.20	0.22	-	7.9	-	1.28	9.6	2.0	0.170	0.68	-	0.84	1.30	1.03	0.056	0.007	45.65	0.046	0.92
	sl8	7.45	657	19.3	-	-	88.92	12.68	2.29	20.04	nd	-	186.3	31.9	1.41	0.19	0.20	0.21	-	8.5	-	1.33	10.2	1.5	0.180	0.70	-	0.69	1.26	0.97	0.060	0.004	46.49	0.038	0.93
	vsl	8.27	619	22.2	-	-	83.21	13.55	1.94	21.59	nd	-	178.7	28.1	1.33	0.09	0.19	0.25	-	6.5	-	1.37	10.0	2.2	0.185	0.43	-	2.91	1.31	1.12	0.014	0.113	32.25	0.021	0.92
	vcf	8.13	619	21.5	-	-	83.11	13.53	1.72	21.74	nd	-	181.7	28.7	1.30	0.08	0.18	0.26	-	6.5	-	1.35	10.2	2.1	0.193	0.41	-	2.95	1.30	1.14	0.010	0.106	31.58	0.011	0.94
14-Aug-08	pu1	7.48	720	14.6	-	-	93.46	12.62	2.68	23.68	nd	-	169.6	29.3	3.87	0.39	0.19	0.22	-	-	-	1.30	9.1	nd	0.165	0.64	-	0.55	0.34	0.89	0.166	0.016	52.74	0.195	1.10
	pu2	7.6	692	15.1	-	-	90.50	12.64	2.49	22.02	nd	-	164.7	28.0	2.73	0.32	0.19	0.21	-	8.8	-	1.28	9.2	nd	0.155	0.73	-	0.71	0.58	0.97	0.121	0.013	49.90	0.100	1.11
	pu3	7.69	667	15.9	-	-	87.30	12.27	2.43	21.01	nd	-	161.5	26.9	2.42	0.43	0.20	0.22	-	8.8	-	1.25	9.3	nd	0.158	0.80	-	0.73	0.60	1.05	0.140	0.014	48.21	0.105	1.09
	pu4	7.72	629	16	-	-	81.98	11.65	2.17	19.82	nd	-	156.8	25.6	1.64	0.26	0.19	0.24	-	8.3	-	1.17	9.0	nd	0.145	0.61	-	0.79	0.83	1.13	0.087	0.014	44.37	0.095	1.03
	sl1	7.72	630	15.8	-	-	81.71	12.08	2.07	19.92	nd	-	164.9	27.2	1.43	0.18	0.19	0.24	-	8.0	-	1.21	9.1	nd	0.143	0.77	-	0.72	0.72	1.07	0.085	0.013	44.16	0.098	1.02
	sl4	7.62	648	19.4	-	-	83.59	12.18	2.05	20.47	nd	-	184.9	30.6	1.29	0.13	0.19	0.23	-	7.7	-	1.27	9.6	1.3	0.147	0.74	-	0.90	1.27	1.13	0.069	0.016	44.53	0.099	1.10
	sl8	7.62	671	19.4	-	-	87.95	12.26	2.27	20.16	nd	-	185.3	31.9	1.43	0.20	0.19	0.21	-	8.3	-	1.32	10.1	1.4	0.156	0.90	-	0.71	1.25	1.01	0.088	0.014	46.55	0.106	1.12
	vsl	8.17	600	20.1	-	-	74.72	12.47	2.09	19.76	nd	-	177.7	28.1	1.33	0.11	0.19	0.25	-	6.6	-	1.27	10.1	2.9	0.160	0.60	-	1.47	1.25	1.15	0.030	0.054	40.63	0.077	1.06
	vcf	8.21	609	19.1	-	-	75.78	12.59	2.05	20.16	nd	-	180.7	28.7	1.32	0.10	0.18	0.25	-	6.8	-	1.29	10.1	5.0	0.171	0.77	-	1.92	1.33	1.16	0.038	0.058	39.20	0.115	1.09

Rappel des principales interprétations et conclusions

Ce paragraphe reprend, en français, en les développant parfois davantage, les principales interprétations et conclusions de l'article.

Interprétations sur l'hydrogéologie détaillée de la basse vallée du Var

L'hydrogéologie est discutée en détail par secteurs (A à D sur Figure 5. 4), à partir des données hydrogéochimiques obtenues, elles-mêmes fonction du réseau d'échantillonnage établi dans le cadre de cette thèse.

Secteur A: de la confluence de la Vésubie à celle de l'Estéron. Les variations synchrones du niveau piézométrique et du débit du Var (Figure 5. 5) montrent que la recharge de la nappe alluviale dans ce secteur se fait principalement par le Var. Cependant, la chute brutale du niveau piézométrique en période d'étiage suggère une recharge nettement plus faible durant cette période. Ceci est en accord avec les concentrations relativement faibles en SO_4^{2-} en étiage tandis que les concentrations sont maximales dans les eaux du Var (Figure 5. 8). Il a été suggéré dans une étude récente (H2EA et Mangan, 2010) que les calcaires peuvent contribuer à l'alimentation de la nappe alluviale dans cette zone. L'un des traceurs spécifiques des calcaires est le rapport Mg/Ca lorsque les calcaires sont dolomitisés, mais les sources *agc* and *vfr*, situées respectivement près de la confluence avec la Vésubie et sur la rive droite, ne montrent pas de fortes valeurs de Mg/Ca (Figures 5.7 et 5.8). Ce marqueur ne semble donc pas approprié dans ce secteur. De plus, la valeur de $\delta^{18}O$ plus forte dans la nappe de la Vésubie (*pdv*) près de la confluence avec le Var suggère une contribution significative d'eau issue de pluie de basse altitude. Etant donné que les calcaires jurassiques sont largement dominants dans cette zone, ils constitueraient un bon candidat. Néanmoins, les valeurs de $\delta^{18}O$ très négatives, immédiatement après la confluence Var/Vésubie, plaident en faveur d'une faible contribution des calcaires dans l'alimentation de la nappe alluviale du Var dans ce secteur. Entre les confluences de la Vésubie et de l'Estéron, les fortes valeurs en U et As (et Mo dans une moindre mesure) (Figures 5.8 et 5.11), éléments représentatifs des roches cristallines des sous-bassins de la Tinée et de la Vésubie, montrent une influence significative de la Vésubie dans la nappe alluviale en rive gauche, même à plus grande profondeur (comme le montre l'échantillon *lnd*, prélevé dans un forage de 60m de profondeur), influence qui décroît progressivement vers l'aval. Inversement, une augmentation progressive vers l'aval de la contribution du Var est mise en évidence par les concentrations croissantes en Sr, SO_4^{2-}, Cl^-, Li and Ba. En rive droite, le manque de sites représentatifs de l'aquifère alluvial empêche de préciser les apports potentiels dans la nappe. Cependant, des échantillons à la fois dans les calcaires (*vfr*, Figure 5. 7) et dans la nappe alluviale (*gil*, Figure 5. 9) montrent, au moins localement, une influence importante des évaporites triasiques, avec de fortes teneurs en SO_4^{2-}, Cl^-, Na^+ Cette eau transite par les calcaires, les fortes concentrations en NO_3^- de cet échantillon suggèrent que cette

source est une resurgence qui peut être partiellement constituée d'eaux uséees issue des zones résidentielles situées plus haut. Cependant, la quantité de l'apport par les calcaires est inconnue mais probablement faible, la piézométrie ne montrant aucun apport significatif.

Secteur B : depuis la confluence de l'Estéron jusqu'à la Manda. Le Var et l'Estéron contribuent à l'alimentation de la nappe vers la confluence, comme en témoigne la composition intermédiaire du lac du Broc (échantillon *brc*, Figure 5. 8). En rive droite, un apport des eaux des poudingues avait précédemment été suggéré (Guglielmi, 1993). Nos données (Figure 5. 8) montrent que l'impact de l'aquifère des poudingues est visible dans la zone de Carros, en amont de la Manda, mais il est très faible (légère augmentation des concentrations en SiO_2 et NO_3^-) et stable dans le temps. Cet apport n'est pas surprenant sachant que l'épaisseur des alluvions est très limitée (20 m) sur le captage de Carros (*cat, ca4-5- 6* sur les Figures 5.2 et 5.4). La piézométrie montre clairement un apport uniquement à l'aval de la zone industrielle, à l'amont immédiat du Pont de la Manda (seuil 7).

En rive gauche, deux apports latéraux des eaux des poudingues avaient été précédemment montrés au niveau du vallon de St-Blaise et dans le quartier des Moulins (Figure 5. 1) (Guglielmi, 1993). Le vallon de St-Blaise, dont les eaux coulent de façon intermittente en drainant à l'amont les évaporites triasiques puis les poudingues, semble influencer fortement la nappe alluviale (échantillon *bas*), ce que montrent les fortes concentrations en SO_4^{2-} et Sr. Cependant, cette contribution est très variable dans le temps et dépendante de la pluviométrie (Figure 5. 9). Le deuxième apport latéral (*spi*, quartier des Moulins) est caractéristique des conglomérats (fortes concentrations en SiO_2 et NO_3^-, $\delta^{18}O$ moins négatifs, échantillon situé dans le domaine des poudingues sur la Figure 5. 11), mais avec une forte (et variable) influence des évaporites triasiques. La contribution des poudingues dans ce site apparaît stable dans le temps, comme le montre la composition constante, malgré une forte variation des SO_4^{2-} et Sr, originaires des évaporites. Néanmoins, il est important de noter que l'importance de ces apports sur l'alimentation de la nappe alluviale reste faible, comme le démontrent les concentrations identiques pour la plupart des éléments en amont et en aval de ces arrivées le long des profils de concentrations de la Figure 5. 8. Ceci n'est pas en accord avec les contributions importantes sur la recharge de la nappe (31% pour chacun de ces apports) estimées par Y. Guglielmi (1993). Le contraste entre un pic fort de concentration pour certains éléments en un site particulier (comme *spi*) sur le profil et le faible impact sur la chimie générale de la nappe réside probablement dans le fait que ce site est proche de l'arrivée latérale (ici de l'aquifère des poudingues) mais n'est pas représentatif de la composition de nappe alluviale.

Secteur C : depuis « La Manda » jusqu'à « Lingostière ». Sur la rive droite, un apport d'eau des poudingues a été suggéré par Guglielmi (1993), mais il le localisait dans une zone comprise entre les sites *cat* à *cal* (Figure 5. 4), suivi plus au Sud, par un apport d'eau provenant de l'aquifère des calcaires, compris entre les sites *cal* à *mcc*. L'arrivée d'eau latérale dans la zone de Plan-de-Gattières

(PdG) est clairement visible sur les cartes piézométriques (Figure 5. 3) mais il est difficile de définir son origine. Nos données hydrochimiques confirment l'alimentation de la nappe alluviale par l'aquifère des poudingues (apport du secteur de PdG, Figures 5.8 et 5.11), mais sa localisation précise semble différente de celle suggérée par Guglielmi. Cette alimentation serait située entre les sites *aud* et *mcc*, où l'apport de calcaires était proposé précédemment. Les concentrations constantes pour la plupart des éléments dans le site *aud* (Figures 5.9 et 5.10) suggèrent que cet apport est stable dans le temps. Les concentrations en Br^-, NO_3^- and Cl^-, probablement d'origine anthropique, diminuent progressivement au cours du suivi hebdomadaire d'une durée d'un an (Figure 5. 10), ce qui suggère une ancienne contamination qui est progressivement évacuée par lessivage des sols. Les 3 sites suivants, *cal*, *brn* et *mcc*, présentent une variabilité plus forte dans le temps (Figure 5. 10). Ceci peut résulter d'un mélange progressif avec les eaux alluviales, qui pourrait être lié à la position de ces sites d'échantillonnage. Par exemple, le site *cal* est situé dans un partie plus centrale de la nappe alluviale que le site *aud*, qui lui est proche du contact avec les poudingues et pourrait être situé sur la zone d'apport. Notons toutefois que le site *aud* est aussi affecté par l'eau de la nappe, comme le montrent les variations de U et Li sur le suivi hebdomadaire.

Les données du suivi hebdomadaire pour le site *mcc* permettent de définir des contributions variables et complexes de différents aquifères (Figure 5. 10). Pendant la saison des pluies de janvier à mars, la plupart des éléments ont des concentrations plus faibles qu'au site *aud* et des valeurs plus élevées de $\delta^{18}O$ tandis que ces valeurs deviennent similaires pendant le reste de l'année. Quelle est la composante qui entraîne ces différences pendant la première partie de l'année ? L'hypothèse d'une plus forte contribution de la nappe alluviale pendant cette période n'est pas cohérente avec des concentrations plus fortes pour la plupart des éléments naturels dans cette période. Une plus forte contribution des conglomérats ou du Var n'est pas en accord avec, respectivement, les concentrations plus faibles en SiO_2 ou les valeurs de $\delta^{18}O$ plus fortes. En revanche, une contribution plus forte des calcaires pourrait expliquer les données observées, car les concentrations dans les eaux des calcaires sont généralement plus faibles que dans tous les autres compartiments (Figure 5. 8). Cette hypothèse est renforcée par la proximité des calcaires à l'affleurement (Figure 5. 1). Par conséquent, nos données suggèrent un apport des calcaires variable dans le temps, superposé à l'apport provenant des poudingues au Nord (apport de PdG) et géographiquement distinct de ce qu'avait déterminé Y. Guglielmi (1993). Comme précédemment suggéré pour les apports latéraux du vallon de St-Blaise et des Moulins, les apports des poudingues de PdG et des calcaires (à *mcc*), bien que clairement visibles sur les profils de concentrations, ne semblent pas affecter de manière sensible le reste des profils et donc la chimie de la nappe en rive droite. Ceci indiquerait une faible contribution par rapport à l'alimentation de la nappe.

De plus, les sites *cal*, *brn* and *mcc* de PdG présentent des concentrations en Pb plus fortes (Figure 5. 8) et le suivi hebdo au site *mcc* (Figure 5. 10) montre que les concentrations en Pb, initialement

fortes, diminuent avec le temps. Etant donné que de telles teneurs en Pb n'ont jamais été observées dans la nappe, il est probable que son origine soit anthropique, ce qui pourrait être lié à la contribution supposée des calcaires.

En-dessus du site *mcc*, un échantillon particulier (*gio*) d'eau provenant a priori des calcaires est détecté avec des concentrations étonnamment élevées en SiO_2, U, Ba, As, Mo, NO_3^- et Br^- (Figures 5.7 et 5.8). Il est possible, sans que l'on soit en mesure de la démontrer, que cette eau, différente de *mcc*, provienne des molasses miocènes, qui affleurent au Nord-Ouest.

En rive gauche, aucun apport d'eau n'a pu être détecté.

Secteur D : depuis Lingostière jusqu'à l'embouchure. Sur la rive droite, le site *scl* présente des concentrations identiques à celles des sites en amont de la zone de PdG (Figure 5. 9) mais ce site présente une composition variable en fonction du temps avec de plus fortes concentrations en SO_4^{2-} et Cl^- en saison plus sèche (Figure 5. 8). La composition de ce site peut s'expliquer soit par une variation propre à la nappe alluviale, non affectée de manière significative par l'apport de PdG, comme supposé précédemment, ou bien par une alimentation locale par le Var. La seconde hypothèse serait en accord avec les données piézométriques (Figure 5.3). Dans le quartier des Iscles, le site *bec* présente des concentrations proches de celles de *scl* mais moins variables, tandis que les fortes concentrations en NO_3^- résultent probablement d'une pollution locale.

En rive gauche, aucun apport des conglomérats n'a été détecté, tandis que Guglielmi (1993) l'avait suggéré. Au contraire, les variations du site *pay* (Figure 5. 9) peuvent être considérées comme caractéristiques des fluctuations de la nappe alluviale elle-même.

Dans le champ de captage de Pugets/St-Laurent, l'étude de mélange (Figure 5. 14) a démontré que le Var alimente la nappe alluviale dans la partie Sud du captage (échantillons *sl4* et *sl8*). Cette augmentation progressive de la contribution du Var vers le Sud semble mettre en évidence le fait que l'apport par le Var est favorisé par le pompage. Dans la partie Nord du champ de captage (site *pu2*), où l'eau provient essentiellement de la nappe en amont, on observe de fortes variations entre les différentes campagnes (Figure 5. 9), ainsi que des conductivités électriques et des concentrations pour une majorité d'éléments plus fortes pendant les périodes pluvieuses d'hiver et de printemps (Figure 5. 10). Cette composition variable, comme aux sites *scl* et *pay*, reflète probablement les variations de la chimie de la nappe elle-même, au Sud de la basse vallée, provoquée par des contributions des apports latéraux plus importantes et variables tout au long de la vallée.

Plus au Sud, les eaux de la nappe alluviale présentent de fortes concentrations en Li, Ba, SO_4^{2-} et Cl^-, éléments spécifiques des roches triasiques. Les teneurs constantes en Na^+ (Figure 5. 9) excluent l'hypothèse d'une influence de l'eau de mer. En rive gauche, cette contribution est plus forte, et les concentrations croissantes en SiO_2 démontrent que ces eaux drainent les poudingues. On aurait donc

ici une arrivée d'eaux des poudingues qui ont préalablement drainé les évaporites triasiques. Vu l'éloignement des affleurements du Trias (Figure 5. 2), cette hypothèse ne peut se concevoir que s'il s'agit d'une eau venant de loin. L'augmentation significative de l'uranium également observée dans ce même secteur plaide en faveur de circulations profondes dans les poudingues, car on observe aussi une forte teneur en U dans l'eau des poudingues du forage profond *rgz*. Toutefois, une telle augmentation brutale de l'U pourrait aussi être liée au tuf volcanique affleurant peu dans le sud de la basse vallée (absent de la Figure 5. 1), mais dont l'épaisseur inattendue (380 m) a été révélée récemment par un nouveau forage (M. Fiquet, communication personnelle).

Ressources profondes

Nappe alluviale : la majorité des sites de prélèvement dans l'aquifère alluvial sont peu profonds (environ 20m de profondeur), tandis que l'épaisseur totale des dépôts atteint 100m. Quelques sites sont toutefois plus profonds, ce qui permet d'obtenir des informations complémentaires.

Le site *land* est un forage de 60m de profondeur dans la partie Nord (Figure 5. 4). La composition de cet échantillon est proche de celles des forages plus superficiels *brs* et *brp* (Figure 5. 9), ce qui suggère que l'aquifère n'est pas stratifié dans cette zone.

Tous les autres sites plus profonds sont situés dans la partie Sud, où des couches imperméables isolent des niveaux aquifères semi-captifs à captifs de la nappe superficielle. Le puits *pp1* (Figure 5. 4) correspond à une eau d'un niveau semi-captif mais la plupart des éléments y montrent des compositions identiques aux échantillons de la nappe superficielle du puits *sp7* (Figure 5. 8). Les niveaux semi-captifs et superficiels sont donc connectés. Le forage *min* est crépiné à la fois dans un niveau semi-captif et le niveau profond confiné, donc toute interprétation est délicate. Cependant, la composition de cet échantillon est proche de celle du puits *saa* qui prélève l'eau dans l'aquifère profond (jusqu'à 80m). Les concentrations sont plus faibles en Cl^-, SO_4^{2-}, NO_3^-, Ba, Li et SiO_2 que dans les niveaux superficiels (Figure 5. 8). La contribution des poudingues semble donc plus faible en profondeur, ce qui n'est pas en accord avec la piézométrie qui montre un bombement piézométrique attribué à une alimentation par les poudingues dans la nappe profonde. Les concentrations en Pb sont variables : les échantillons de la nappe profonde au niveau de l'aéroport (*ap27*et *ap35*, respectivement de 50 et 57m de profondeur, Figure 5. 4) montrent de fortes teneurs (Figure 5. 9). Les compositions isotopiques du Pb sur ces 2 échantillons sont très différentes : l'échantillon *ap35* possède une signature moyenne par rapport à l'ensemble des échantillons analysés qui ne permet pas de conclure sur l'origine naturelle ou anthropique de ce Pb, tandis que l'échantillon *ap27* possède une signature très primitive dont l'origine certainement naturelle reste indéterminée (voir Chapitre 4 : Potot et al., soumis). Le manque de données sur les éléments majeurs pour ces échantillons nous empêche de détecter une intrusion marine, mais celle-ci a été mise en évidence sur l'échantillon *api* (chapitre 4).

Aquifère des poudingues pliocènes : l'échantillon *rgz* (Figure 5. 4), issu d'un forage profond (eau prélevée entre 180 et 270 m de profondeur) présente une composition atypique, bien visible sur les éléments traces (en particulier avec de fortes concentrations en Li et Ba, Figure 5. 7). Ceci peut résulter d'un temps de résidence des eaux plus grand et/ou d'un drainage initial de roches différentes par rapport aux autres eaux de l'ensemble du système aquifère de la basse vallée. Ces roches pourraient être les roches sédimentaires mésozoïques qui affleurent largement sur les collines autour des poudingues. De fortes teneurs en Li mesurées dans les marnes jurassiques du bassin versant du Var (données non publiées) sont en accord avec cette dernière hypothèse. D'autre part, il s'agit du seul échantillon avec une faible concentration en oxygène dissous (2,7 $mg.L^{-1}$, Potot et al., soumis : Chapitre 4), ce qui pourrait suggérer des conditions plus réductrices. Néanmoins les fortes concentrations en U (Figure 5. 8, Table 5.2) plaideraient plutôt en faveur du caractère oxydant de ces eaux. Cet échantillon possède la plus faible concentration en NO_3^- parmi les eaux des poudingues (0,01 $mg.L^{-1}$), ce qui serait en accord avec soit une eau suffisamment ancienne pour ne pas avoir connu de pollution agricole ou domestique, soit une eau profonde venant de zone peu agricoles et/ou peu urbanisées. Un âge ancien est en accord avec les données de $^3H/^3He$ (E. Fourré, communication personnelle, voir Chapitre 6) qui montrent que ces eaux sont antérieures aux essais nucléaires des années 60.

Le site *arb* est un forage profond avec un premier prélèvement d'eau entre 230 et 354 m de profondeur (en décembre 2009) sous les niveaux argileux situés entre 147 et 160m de profondeur. Les eaux montrent alors de faibles teneurs en NO_3^-, et un âge $^3H/^3He$ plus vieux que les essais nucléaires (E. Fourré, communication personnelle). Un essai de pompage longue durée a ensuite été réalisé dans ce forage (débit de 144m^3/h +/-10% pendant 46 jours en juin-juillet 2010), avec un nouveau tubage permettant de prélever dans des niveaux un peu moins profonds mais toujours sous les niveaux argileux (à partir de 170m). Les données ont montré de plus fortes teneurs en NO_3^-, autour de 15 $mg.L^{-1}$ (données Conseil Général des Alpes Maritimes) et des teneurs en éléments traces très constantes au cours de l'essai (Figure 5. 6). Cet aquifère apparemment très productif pourrait être une ressource de substitution, mais une stratification semble exister avec des niveaux moins profonds plus contaminés.

Un autre échantillon profond (230m) des eaux des poudingues, *vax* (au Sud Ouest de secteur D, Figure 5. 4), montre un âge plus récent de 14,6 +/- 1,7 ans (datation $^3H/^3He$) et ne peut être distingué par la chimie de la plupart des échantillons plus superficiels des poudingues (Figure 5. 7).

Le forage profond *hip* situé proche de la bordure littorale, ainsi que la source *tip*, montrent une contamination par l'eau de mer (Figure 5. 7), précédemment montrée par les rapports Br/Cl (Potot et al., soumis : Chapitre 4). L'alimentation de l'aquifère des poudingues par les calcaires dans ce secteur, suggérée entre autres par Y. Guglielmi (1993), est difficile à justifier par les données chimiques car, si

elle existe, l'influence de la contamination par l'eau de mer sur la chimie masquerait cette contribution. La piézométrie semble toutefois démontrer cette alimentation.

Aquifère des calcaires jurassiques : seul un échantillon d'eaux profondes dans l'aquifère des calcaires a été prélevé : *pdd* (Sud Ouest du secteur D). Ses concentrations sont plus élevées que les autres échantillons des calcaires (Figure 5. 7), ceci peut être lié au temps de résidence plus grand puisque cet échantillon reste dans le domaine des calcaires (Figure 5. 11). Aucune influence des roches triasiques n'apparaît dans cet échantillon.

Synthèse et conclusions

Cette étude hydrochimique sur les aquifères de la basse vallée du Var apporte de nouveaux résultats sur l'hydrologie de ce système complexe. En outre, l'utilisation de données originales, comme les éléments traces, permet de faire une évaluation de leur apport dans une étude hydrochimique en système aquifère complexe.

Données hydrogéologiques

Une synthèse des informations extraites de l'ensemble des résultats obtenus est résumée sur la Figure 5. 16.

L'alimentation par le fleuve : l'alimentation de la nappe alluviale se fait principalement par le Var dans la partie amont de la basse vallée, ce qui entraîne des compositions chimiques voisines, entre la nappe alluviale et le Var, à l'exception de l'As et du Cs qui se fixent majoritairement aux sédiments pendant l'infiltration. Il est possible qu'une zone de recharge existe au niveau de Lingostière, comme proposé par Guglielmi (1993), mais les arguments d'ordre chimique sont faibles. La recharge par le Var observée au Sud est probablement induite par les pompages au niveau des champs de captage des Pugets/St Laurent. Cependant, à cause des compositions proches entre le Var et la nappe, il est possible que d'autres zones d'alimentation par le Var n'aient pu être détectées par la chimie.

Les affluents : la Vésubie et l'Estéron contribuent à la recharge de la nappe alluviale, leur effet sur la chimie des eaux est bien visible dans les deux cas, et reste détectable sur plus de 5km en aval pour les eaux de la Vésubie.

Les eaux des poudingues : des apports d'eau souterraine par les poudingues ont été clairement et précisément détectés mais leur contribution semble relativement faible, comme le montre leur influence uniquement locale sur la chimie de la nappe en plusieurs points (St Blaise, Les Moulins, PdG). Dans la partie sud (La Plaine), les eaux des poudingues drainent initialement les formations triasiques, ce qui a fait dire à Guglielmi (1993) que ces eaux des poudingues drainaient également les

calcaires jurassiques, qu'il pensait se trouver à faible profondeur dans ce secteur. Pourtant une étude récente des structures géologiques profondes (H2EA et Mangan, 2010) ainsi que des forages profonds réalisés par le Conseil Général 06 ont montré que les calcaires jurassiques sont beaucoup plus profonds dans ce secteur. En conséquence, il s'agit probablement d'eaux des poudingues provenant de zones éloignées, un peu comme dans le cas des eaux du forage de Roguez (*rgz*). Enfin, la plupart des apports d'eau des poudingues sont constants au cours du temps, ce qui est en accord avec une origine profonde.

Les eaux des calcaires : Bien qu'ils soient difficiles à détecter par la chimie des eaux, les apports d'eau provenant des calcaires jurassiques existent très probablement à l'amont de la basse vallée, entre la confluence de la Vésubie et celle de l'Estéron, mais avec de faibles débits. Ces apports existent également à la limite Sud de la zone de Plan-de-Gattières, mais de manière très fluctuante, et surtout en période de fortes pluies. Guglielmi (1993) localisait cet apport sur une zone plus large, dans les parties centrale et sud de Plan-de-Gattières. Aucune différence dans la composition chimique n'a pu être mise en évidence entre les eaux provenant des formations de l'Arc de Castellane et celles drainant l'Avant-pays Provençal, probablement à cause de la composition proche des roches jurassiques de ces 2 unités. Cependant, l'influence des calcaires dolomitiques n'est visible que dans la partie Sud.

Le drainage de la nappe vers le Var : nous n'avons pas réussi à détecter le drainage de la nappe vers le Var, comme le suggère Y. Guglielmi (1993). Mais il faut mentionner que ce dernier avait utilisé dans ce but les variations de $\delta^{18}O$ et de SO_4^{2-} dans les eaux de la nappe alors que les sulfates ne sont pas spécifiques au Var, et les plus fortes concentrations sont mesurées dans des sources calcaires très influencées par le Trias. A partir de nos données, nous pouvons dire que les concentrations constantes du Var le long de la basse vallée et l'absence de corrélation entre l'évolution des concentrations dans la nappe et le Var sur les profils sont des arguments pour dire que ce drainage, s'il existe, est faible.

Un bilan général des apports latéraux : l'augmentation générale de $\delta^{18}O$ et de certaines concentrations de l'amont vers l'aval de la basse vallée peut être interprétée comme le résultat de l'incorporation progressive de venues d'eaux latérales, en majorité des poudingues, qui s'ajoutent aux apports par le fleuve. Le SiO_2 est spécifique aux eaux des poudingues, et l'augmentation de concentration entre l'amont de la nappe alluviale et l'aval peut être utilisée pour réaliser un bilan global des apports des poudingues dans la nappe alluviale par rapport à l'apport par le Var, bien que les concentrations en SiO_2 puissent être limitées par la saturation en silice. Les valeurs obtenues pour les différentes campagnes de prélèvement sont presque constantes : entre 19 et 25% d'eau de la nappe à l'aval sont apportés par les conglomérats. Ceci suggère que les apports depuis les poudingues ne dépendent pas des conditions hydrologiques. De plus, ces valeurs sont plus faibles que celles suggérés par Y. Guglielmi dans son bilan, dans lequel presque 50% de l'eau dans la nappe provient de

l'alimentation par les poudingues. Cependant, pour réaliser ce bilan, nous avons utilisé la concentration moyenne en SiO_2 dans les eaux des poudingues: ceci ne permet donc pas de donner une valeur réelle de cette contribution mais une estimation de l'ordre de grandeur. Un calcul similaire a été réalisé avec les données de $\delta^{18}O$ sur les campagnes de mars et septembre 2009. Les pourcentages d'eau des poudingues seraient alors estimés entre 3 et 37%, respectivement. Néanmoins les valeurs élevées de $\delta^{18}O$ ne sont pas spécifiques des eaux des poudingues, car les eaux de l'Estéron, par exemple, sont également comprises dans ce bilan.

L'apport de la chimie sur les apports latéraux : les apports latéraux dans l'aquifère alluvial sont généralement détecté avec les données piézométriques, mais notre étude montre que les données chimiques permettent de définir plus précisément la géométrie de ces apports, avec en plus une évaluation de l'impact réel de ces arrivées latérales sur la nappe alluviale. Dans un cas (*mcc*), il a même été possible de détecter deux apports distincts en un même lieu, dont l'un semble intermittent.

Contamination anthropique

Une pollution anthropique a été détectée dans plusieurs aquifères de la basse vallée du Var. Le plus impacté est l'aquifère des poudingues, avec très souvent de fortes concentrations en NO_3^-, comme le montre l'analyse statistique. Les échantillons concernés par l'apport latéral de Plan-de-Gattières montrent des concentrations particulièrement fortes en NO_3^- and Br^-. Les nitrates peuvent provenir soit de l'activité agricole encore assez présente dans la vallée et sur les coteaux soit des eaux usées des zones résidentielles, car de nombreuses habitations ne sont pas encore raccordées au réseau d'assainissement collectif. Br^- peut être issu soit des pesticides, interdits depuis début 2010, soit des traitements pour les piscines en remplacement du chlore. A cause de la forte décroissance des concentrations en Br^- dans le temps, l'hypothèse des pesticides est plus probable (Potot et al., soumis : Chapitre 4). Les nitrates sont aussi détectés dans les eaux des calcaires, ainsi que de plus fortes valeurs en Pb. Le site *mcc* présente également de fortes concentrations en Pb lorsqu'il est soumis à des apports provenant probablement des calcaires, en plus de ceux des poudingues. Les teneurs variables en Pb dans les systèmes à circulations rapides, comme dans les calcaires karstifiés, pourraient signifier que l'apport de plomb se fait surtout par la pluie (Potot et al., soumis : Chapitre 4). La contamination anthropique, apportée principalement par les apports latéraux, affecte tout de même de manière visible la nappe alluviale (NO_3^-, Br^- et dans une moindre mesure en Pb), mais avec des teneurs qui restent faibles grâce au fort débit de la nappe.

Ressources profondes

La variabilité de la composition chimique dans les calcaires jurassiques est principalement induite par l'influence variable des roches triasiques, variable également dans le temps pour un même site. Les

eaux dans les calcaires semblent assez récentes, même dans le forage profond de *pdd*, ce qui suggère un bon renouvellement de la ressource.

La composition des eaux des poudingues apparait également hétérogène, mais sans lien avec les influences des évaporites. Ceci peut être lié aux hétérogénéités au sein même de ces dépôts deltaïques. Les aquifères des poudingues semblent stratifiés, au moins en partie, avec des eaux mieux préservées des pollutions en profondeur, avec de plus faibles concentrations en NO_3^- et parfois des compositions atypiques (*rgz*). Les données ne permettent malheureusement pas de fournir des informations sur les processus de recharge des poudingues. Etant données les faibles concentrations en éléments traces dans les calcaires, la suralimentation des poudingues par les eaux des calcaires jurassiques n'a pu être mise en évidence ni par les majeurs, ni par les éléments traces. Comme l'avait montré Y. Guglielmi (1993), les concentrations relativement fortes en Mg^{2+} et SO_4^{2-} semblent montrer localement sur un échantillon de la bordure Est des poudingues (source du Piol, *pio*) une influence des calcaires. Cependant, sur le secteur Sud-Ouest de la zone d'étude, les fortes concentrations en Mg^{2+} et SO_4^{2-} semblent plutôt liées à une contamination par l'eau de mer. La suralimentation des poudingues par les calcaires dans le Sud de la basse vallée du Var est uniquement supposée par des concentrations en SO_4^{2-} plus fortes. Les âges estimées par les données de $^3H/^3He$, bien qu'encore très imprécis, suggère que le renouvellement des eaux est relativement rapide : à l'échelle saisonnière pour certaines sources des calcaires jurassiques, de l'ordre de 15 à 20 ans dans la plupart des forages profonds des poudingues et des calcaires et jusqu'à plus de 60 ans pour les plus profonds forages des poudingues).

VIII. Un site en zone industrielle : le canal de la ZI de Carros-le Broc

Un des canaux qui traverse la zone industrielle (ZI) de La Grave, à Carros, est alimenté en amont par des eaux des calcaires jurassiques et se déverse directement dans le Var. Ce site (appelé *va10*, Figure 5. 4) a été échantillonné à plusieurs reprises mais ces résultats n'ont pas été traités dans l'article présenté ci-dessus.

En comparant à la composition moyenne des eaux souterraines des calcaires (Figure 5. 17), on voit que *va10* présente des teneurs plus fortes en Ba, Sr, Mo et SO_4^{2-}, éléments caractéristiques des évaporites.

Des concentrations inhabituellement élevées, notamment en Pb et en As (respectivement de 0,87 et de 4,2 $\mu g.L^{-1}$), ont été mesurées sur le prélèvement du 14 nov. 2007 (Figure 5. 17). En revanche, des compositions plus faibles et assez homogènes (à l'exception du Cu et du Pb) ont été mesurées sur les échantillons prélevés aux autres dates. Les éléments majeurs n'ont pas été analysés à chaque campagne de prélèvement, cependant on voit très nettement avec les données disponibles, des

concentrations assez constantes pour la majorité des éléments, excepté des concentrations variables en K^+ et de fortes teneurs en Na^+ et Cl^- le 26 août 2010.

L'ensemble de ces résultats semble montrer qu'il n'existe pas de pollution industrielle chronique dans ce canal, mais que des pollutions accidentelles peuvent se produire (As, Cu, NaCl), sans que l'on en ait déterminé l'origine. Il est peu probable que les fortes valeurs en Na^+ et Cl^- (en août 2009) soient liées à une soudaine et brève mise en solution d'halite des évaporites.

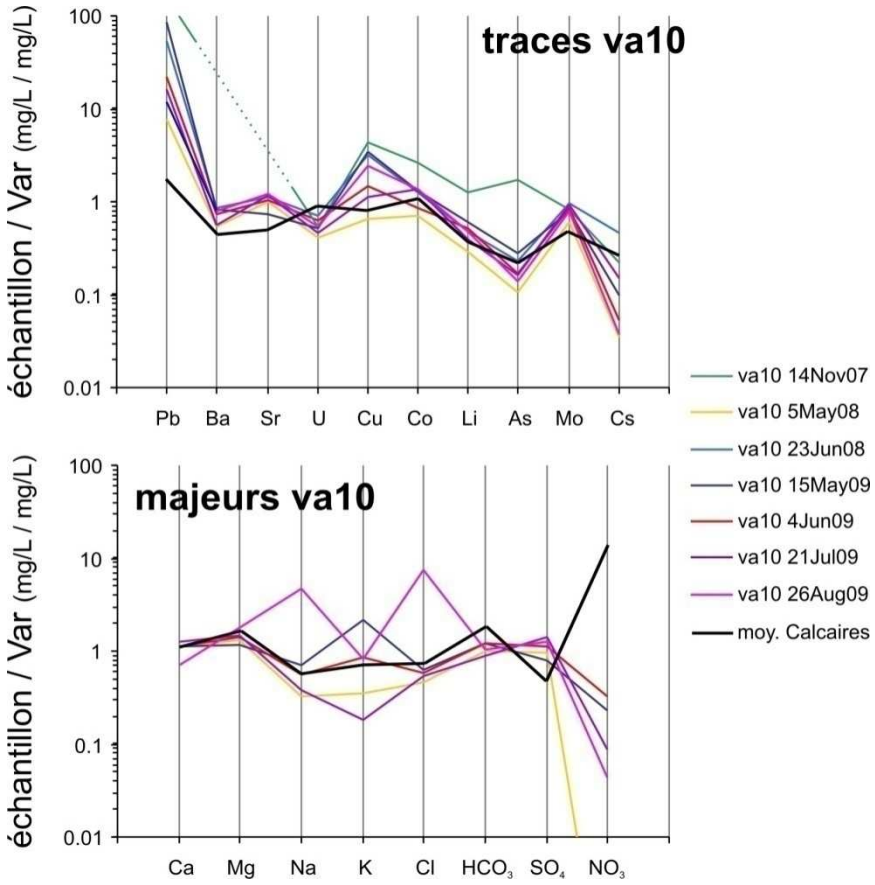

Figure 5. 17 : Concentrations en éléments traces et majeurs normalisés par la composition moyenne du Var dans les échantillons *va10*

Quant au plomb, dont les teneurs sont variables et parfois assez fortes, les analyses isotopiques (voir Chapitre 4) n'ont pas mis en évidence une signature claire d'une contamination, ce qui paraît surprenant étant donné l'environnement de ce canal. Les compositions isotopiques effectuées sur deux échantillons de ce site (23juin2008 et 15mai2009) montrent des signatures très variables dont une très primitive, comme précédemment discuté au Chapitre 4. Ces résultats ne sont donc pas faciles à expliquer. L'une des hypothèses serait que le plomb résulterait d'une part des fortes concentrations dans les pluies, rapidement véhiculées par le karst, et d'autre part de minéralisations présentes dans les évaporites, ce qui n'a pas été mis en évidence par ailleurs.

Chapitre 6 : Mesure du temps de parcours et du temps de résidence des eaux souterraines

Dans ce chapitre, nous avons étudié le temps de parcours dans les eaux souterraines et leur âge dans la nappe alluviale mais également dans les aquifères profonds des poudingues et des calcaires. Les isotopes du radium ont été utilisés pour tenter d'évaluer, grâce à la décroissance radioactive, le temps de parcours des eaux souterraines alluviales. Ce paramètre est indispensable pour la gestion des ressources en eau notamment pour faire face à une pollution dans des délais adéquats. Il existe peu d'outil adapté pour les périodes de temps mises en jeu dans le système étudié (de l'ordre du mois ou de l'année) et les isotopes du radium pourraient permettre de combler ce manque. Des datations avec la méthode du $^{3}H/^{3}He$ sont également présentées. Sur la nappe alluviale, elles permettent de faire une comparaison avec les données obtenues par le radium et dans les aquifères profonds, elles donnent une estimation inédite de l'âge des ressources aquifères.

I. Description du modèle utilisé pour le radium

Le temps de résidence des eaux souterraines correspond au temps que met l'eau qui rentre dans l'aquifère à parcourir une distance donnée. La plupart des techniques destinées à estimer ce paramètre (voir chapitre 1) utilisent des gaz dissous dans l'eau lors de la recharge de l'aquifère et l'âge est estimé par la décroissance de ces radioéléments dans l'aquifère.

Nous avons utilisé la décroissance des isotopes du radium afin d'estimer le temps t que met l'eau pour parcourir la distance L entre 2 points A et B, c'est-à-dire sa vitesse v, définie selon la relation v = L / t.

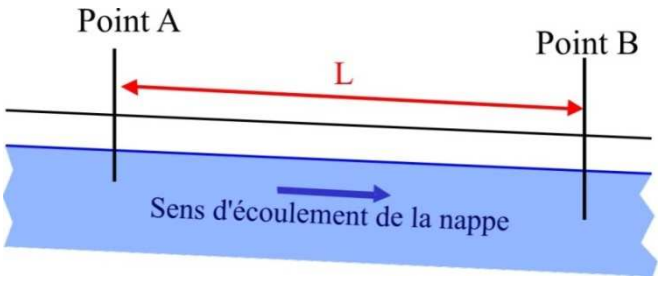

Figure 6. 1 : Schéma de la nappe alluviale et des prélèvements effectués pour la mesure des isotopes du radium.

Dans un milieu fermé et supposé conservatif (hypothèse que nous ferons dans un premier temps), seule la décroissance radioactive des éléments va entraîner une variation de l'activité des radioéléments. En revanche, s'il existe soit un apport, soit une fixation du radium pendant son temps de parcours, l'utilisation de rapports isotopiques peut permettre de s'affranchir de certains processus qui affecteraient les deux isotopes de la même manière. Le thorium est pratiquement insoluble

(Porcelli, 2008) donc la production dans l'eau de ^{226}Ra et ^{228}Ra par la décroissance de leur père (respectivement ^{230}Th et ^{232}Th, voir schémas des chaînes de désintégration de ^{238}U et de ^{232}Th : Figure 3. 11) est négligeable.

Dans le cas de notre étude, les temps de parcours de l'eau souterraine sur des distances L de l'ordre du km sont supposés être de l'ordre de l'année. Sur de telles périodes de temps, l'isotope ^{226}Ra (période $T_{1/2}$ = 1600 ans) peut être considéré comme stable. En revanche, l'activité de l'isotope ^{228}Ra ($T_{1/2}$ = 5,75 ans) va décroître selon la loi de décroissance :

$$(i) = (i)_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

avec *(i)* = activité de l'isotope i

$(i)_0$ = activité initiale de l'isotope i

λ = constante de désintégration caractéristique de l'isotope i (en s^{-1}), $T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$ ($T_{1/2}$ en s)

t = temps (en s)

Pour le ^{228}Ra, on a donc la relation suivante :

$$\left(^{228}Ra\right)_B = \left(^{228}Ra\right)_A \cdot e^{-\lambda_{228} t}$$

Pour le ^{226}Ra, l'activité est supposée constante et donc $(^{226}Ra)_A = (^{226}Ra)_B$.

Nous mesurons les rapports d'activité (^{228}Ra) / (^{226}Ra), notés R, aux points A et B, soit respectivement $R_A = (^{228}Ra)_A / (^{226}Ra)_A$ et $R_B = (^{228}Ra)_B / (^{226}Ra)_B$.

Le temps de parcours entre le point A et le point B est calculé à partir du rapport R_A/R_B :

$$\frac{R_A}{R_B} = \frac{\left(\left(^{228}Ra\right)/\left(^{226}Ra\right)\right)_A}{\left(\left(^{228}Ra\right)/\left(^{226}Ra\right)\right)_B} = \frac{\left(^{228}Ra\right)_A}{\left(^{228}Ra\right)_B} = \frac{\left(^{228}Ra\right)_A}{\left(^{228}Ra\right)_A \cdot e^{-\lambda_{228} t}} = e^{\lambda_{228} t}$$

On obtient donc la relation $t = \frac{1}{\lambda_{228}} \cdot \ln \frac{R_A}{R_B}$.

La vitesse est calculée avec la relation v = L / t.

En réalité, les eaux souterraines sont des milieux complexes qui ne sont pas toujours conservatifs. D'après Porcelli (2008), les concentrations des isotopes du radium dans les eaux souterraines sont principalement contrôlées par les phénomènes suivants :

- l'adsorption sur les particules solides,
- la production par recul alpha des pères dans la matrice de l'aquifère ou adsorbés en surface.

Le radium peut être présent dans les minéraux de baryte ($BaSO_4$), mais il a été montré (Chapitre 4, Table 4. 8) que les eaux alluviales sont saturées à sursaturées vis-à-vis de la baryte, à cause de fortes concentrations en SO_4^{2-}. L'apport de Ra par dissolution de $BaSO_4$ pourrait donc a priori être négligé. Cependant, une augmentation de la concentration en Ba de l'amont vers l'aval dans les eaux est visible (voir Chapitre 5), ce qui sera également discuté plus loin.

Ces différents processus, difficiles à quantifier, sont pour l'instant délicats à contraindre dans un modèle.

Dans un premier temps, nous considérerons le système comme fermé, puis nous discuterons les échanges possibles avec les terrains traversés.

II. Choix des sites de prélèvements

Les remarques suivantes précisent le choix des sites de prélèvement (Figure 6. 2).

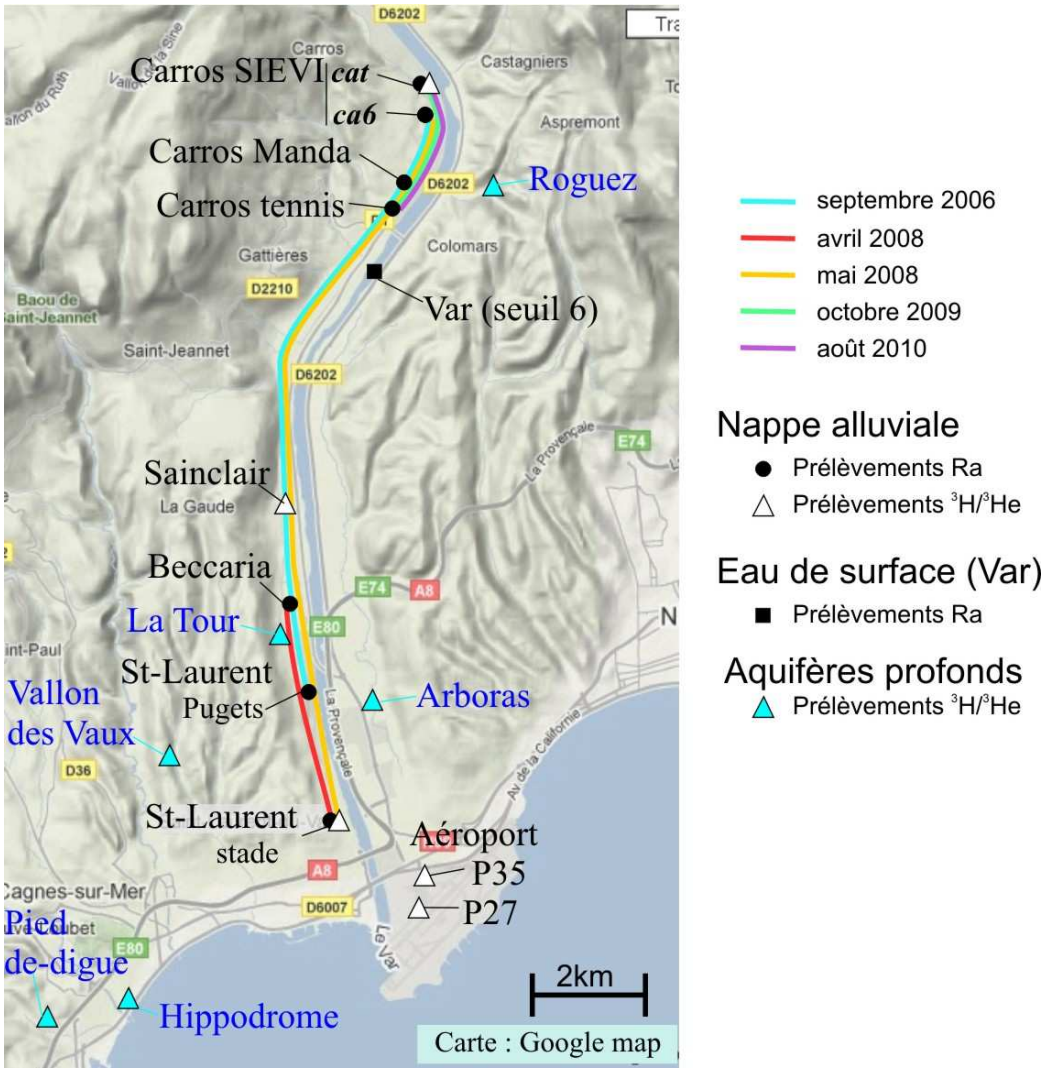

Figure 6. 2 : Carte de localisation des points de prélèvement.

Le premier prélèvement effectué avant le début de la thèse a été réalisé dans 2 champs de captage (Carros SIEVI et St-Laurent - Pugets, L=10,9km). Grâce aux premiers résultats obtenus avec les éléments traces (voir Chapitre 5), un apport latéral au niveau de la nappe a été décelé dans la zone de Plan-de-Gattières, entre Carros et Pugets. Pour s'approcher d'un système fermé, nous avons alors décidé, en avril 2008, de nous placer hors de cette zone d'apport, en prélevant sur une distance réduite entre le site "Beccaria" et le stade de St-Laurent (3,8 km). Etant donnée cette courte distance, la différence d'activité en ^{228}Ra était faible et donc difficile à quantifier, sans doute à cause d'une décroissance faible sur la période de temps mise en jeu. Ensuite, nous avons vu que l'apport supposé de Plan-de-Gattières ne semblait pas affecter significativement la chimie de la nappe (voir Chapitre 5), ce qui signifie que cette contribution est probablement faible. Les prélèvements ont donc à nouveau été réalisés sur une plus grande distance (L=13,7 km entre Carros SIEVI et le stade de St-Laurent) afin de pouvoir observer la décroissance du ^{228}Ra avec plus de précision. Enfin, en octobre 2009, des prélèvements ont été effectués sur une très courte distance (L=3,0 km entre Carros SIEVI et Carros Tennis) afin de vérifier la constance du ^{226}Ra et de tester les isotopes du radium à plus courte période ^{223}Ra et ^{224}Ra (respectivement $T_{1/2}$= 11,40 et 3,66 jours, d'après la base de données NuDat,). Au vue de valeurs surprenantes obtenues sur le ^{226}Ra au tennis, une seconde campagne en août 2010 a été réalisée aux mêmes sites qu'en octobre 2009, mais avec un point supplémentaire intermédiaire sur le captage de la Manda (« Carros Manda »), proche du stade de tennis à Carros.

En juin 2008, 5 prélèvements spécifiques (Figure 6. 2) ont été réalisés dans la nappe alluviale pour effectuer des datations avec la méthode du ^{3}H/^{3}He. En décembre 2009, les aquifères des poudingues pliocènes et des calcaires jurassiques ont également fait l'objet de prélèvements pour dater les eaux avec le couple ^{3}H/^{3}He.

III. Présentation des résultats du radium

Les résultats obtenus lors des différentes campagnes de prélèvements sont donnés dans le Tableau 6. 1. Pour l'ensemble des valeurs données, il faut noter l'erreur très importante qui est due aux très faibles activités.

Afin de valider les mesures, une intercomparaison a été effectuée avec un autre laboratoire, et en utilisant différentes techniques (séparation du radium par co-précipitation et fixation sur des fibres imprégnées de MnO_2, voir Chapitre 3). Ainsi, lors du prélèvement d'octobre 2009, 200L ont été prélevés puis traités par co-précipitation pour séparer le Ra. Sur le terrain, 600L d'échantillon ont également été passés à travers des fibres imprégnées de MnO_2 sur lesquelles se fixe le Ra. Le précipité obtenu sur les 200L d'eau a été analysé dans notre laboratoire, sur un détecteur dont l'efficacité de comptage s'élève à 40% (analyse (1) : Tableau 6. 1 et Figure 6. 3). Les fibres ont été analysées d'une part dans notre laboratoire sur un nouveau détecteur (efficacité = 125%) ainsi qu'à l'IAEA (Monaco), par Y. Scholten dans le laboratoire souterrain (respectivement analyses (2) et (3) : Tableau 6. 1 et

Figure 6. 3). Les erreurs obtenues sont plus faibles pour les mesures de l'IAEA, ce qui peut être dû principalement au dispositif de mesure de l'IAEA qui permet de limiter de façon importante le bruit de fond (laboratoire souterrain, château de plomb très épais). Cependant, si les activités mesurées à l'IAEA sont légèrement supérieures, les valeurs des rapports sont identiques, dans la limite des erreurs à 2σ près. Par conséquent, les vitesses calculées à partir des ces résultats sont concordantes : 1,1 ±0,2 et 1,3 ±0,2.10^{-5} m.s^{-1} pour les mesures effectuées au LRSAE et 1,5 ±0,1.10^{-5} m.s^{-1} pour les mesures effectuées à l'IAEA. Nous pouvons donc conclure que malgré les erreurs de mesures importantes, les valeurs obtenues sont significatives.

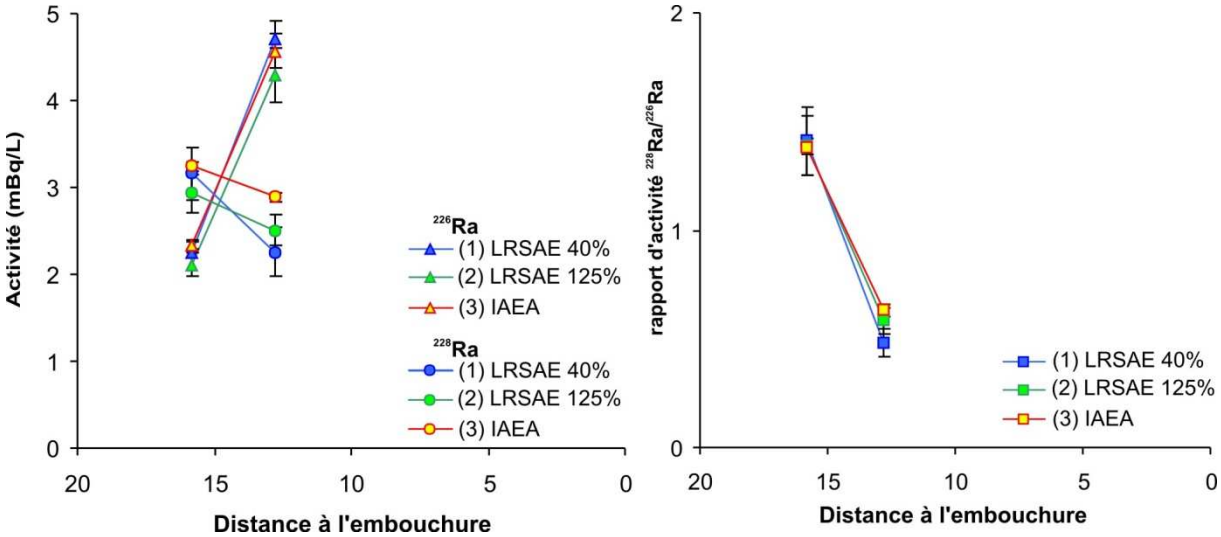

Figure 6. 3 : Comparaison des mesures obtenues sur (1) l'échantillon (200L) traité par co-précipitation, analysé au LRSAE (détecteur efficacité 40%), sur l'échantillon prélevé (600L) avec les fibres imprégnées de MnO_2 (2) analysé au LRSAE (détecteur efficacité 40%) et (3) analysé à l'IAEA. Les barres d'erreur correspondent à ± 1σ.

Cependant, des problèmes analytiques ont toutefois été décelés. En particulier, pour les mesure des échantillons d'août 2010 (analyses (4), (5) et (6) : Tableau 6. 1), les activités du ^{226}Ra présentaient parfois des valeurs très faibles, par rapport aux précédentes prélèvements, et aux autres sites (Tableau 6. 1). Les rapports R=^{228}Ra/^{226}Ra correspondant présentaient donc des valeurs très élevées (respectivement 6,0 ±1,4 et 5,3 ±0,7). Nous avons suspecté une fuite de radon dans les boîtes a priori étanches dans lesquelles sont placés les échantillons pour la mesure du ^{226}Ra sur ses descendants (voir Chapitre 3). Pour cette raison, les boîtes ont été ré-ouvertes puis rescellées à plusieurs reprises, afin de renouveler les mesures. Lors de chaque mesure, certaines valeurs sont apparues suspectes, ce qui s'explique notamment par la présence de boîtes étanches défectueuses. Parmi l'ensemble des mesures, on obtient toutefois pour chaque échantillon au moins une valeur qui semble satisfaisante. Cependant, ceci montre que les mesures doivent être soigneusement contrôlées.

Tableau 6. 1 : Activités du ^{226}Ra et ^{228}Ra (en mBq.L^{-1}), rapports d'activité R = (^{228}Ra)/(^{226}Ra) dans les différents échantillons (* : moyenne pondérée), vitesses V_{A-B} calculées entre les points A et B et temps t (en années) calculé pour parcourir une distance de 15km. Pour oct. 2009 : (1) et (2) correspondent à des réplicats effectués au LRSAE et (3) est une mesure réalisée à l'IAEA. Pour août 2010, (4), (5) et (6) sont des réplicats de mesures, après réouverture de la boîte étanche. L'incertitude de mesure donnée correspond à 1σ. Les valeurs placées entre parenthèses sont des valeurs suspectes.

Date	Site		L_{A-B}	(^{226}Ra)	(^{228}Ra)	R	V_{A-B}	t pour 15km
	A : Amont / B : Aval		Km	mBq.L^{-1}			10^{-5} m.s^{-1}	année
Sept. 2006	A : Carros (SIEVI *ca6*)		10,9	1,41 ±0,16	1,96 ±0,17	1,39 ±0,20	6,4 ± 1,8	7 ± 2
	B : St. Laurent (Pugets *pu4*)			2,07 ±0,19	1,50 ±0,10	0,73 ±0,08		
Avril 2008	A : Beccaria (*bec*)		3,8	2,91 ±0,20	3,31 ±0,13	1,14 ±0,09	4,2 ± 1,5	11 ± 4
	B : St-Laurent (stade *gsl*)			3,61 ±0,21	2,91 ±0,20	0,81 ±0,07		
Mai 2008	A : Carros (SIEVI *cat*)		13,7	2,11 ±0,14	2,63 ±0,23	1,25 ±0,14	8,0 ± 2,2	6 ± 2
	B : St-Laurent (stade *gsl*)			2,94 ±0,15	1,90 ±0,26	0,65 ±0,09		
Oct. 2009	A : Carros (SIEVI *cat*)	1	3,0	2,24 ±0,13	3,16 ±0,30	1,39 ±0,03*	1,4 ±0,1	33 ± 2
		2		2,11 ±0,14	2,93 ±0,22			
		3		2,34 ±0,05	3,24 ±0,05			
	B : Carros (tennis *stc*)	1		4,70 ±0,22	2,26 ±0,29	0,62 ±0,02*		
		2		4,29 ±0,31	2,51 ±0,18			
		3		4,57 ±0,20	2,89 ±0,05			
Août 2010	Carros (SIEVI *cat*)	4		(0,49 ±0,11)	2,95 ±0,19	1,61 ±0,19		
		5		(0,58 ±0,09)	2,88 ±0,15			
		6		1,64 ±0,15	2,63 ±0,20			
	Carros (La Manda)	4		(1,18 ±0,11)	2,65 ±0,19	0,88 ±0,08		
		5		(1,27 ±0,12)	2,43 ±0,18			
		6		2,68 ±0,14	2,36 ±0,17			
	Carros (tennis *stc*)	4		(0,52 ±0,10)	2,77 ±0,17	0,87 ±0,07		
		5		2,86 ±0,13	2,48 ±0,17			
		6		(0,90 ±0,12)	2,56 ±0,15			
	Var (seuil 6)	4		(1,53 ±0,13)	1,41 ±0,17	0,53 ±0,09		
		5		(1,65 ±0,13)	1,31 ±0,20			
		6		2,23 ±0,13	1,19 ±0,18			

III.1. Activités et rapports d'activités dans les échantillons

La Figure 6. 4 présente les profils d'activité du ^{226}Ra et du ^{228}Ra. L'activité du ^{228}Ra décroit de l'amont vers l'aval, de manière assez régulière tout au long du segment étudié, ce qui pourrait être cohérent avec un modèle en milieu clos, qui suppose une simple diminution de l'activité du ^{228}Ra par décroissance radioactive. On doit noter également la concordance des données de ^{228}Ra sur les deux sites voisins du « Carros Tennis » et « Carros Manda » (août 2010) : 2,43 ±0,18 et 2,48 ±0,17, respectivement. Noter que les droites de la figure ne servent qu'à visualiser les variations, mais ne représentent pas une décroissance radioactive qui est de forme exponentielle.

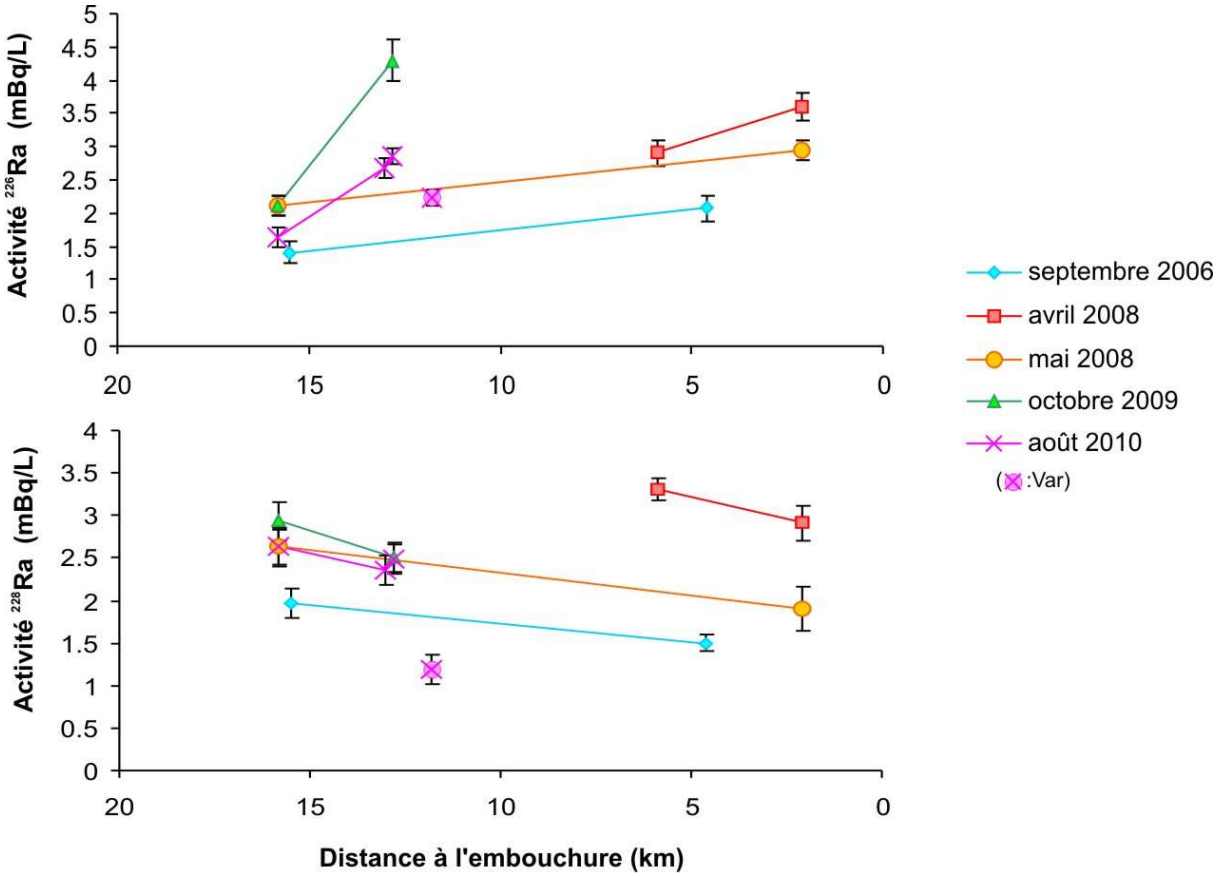

Figure 6. 4: Profils d'activité du ^{226}Ra et du ^{228}Ra (en mBq.L^{-1})

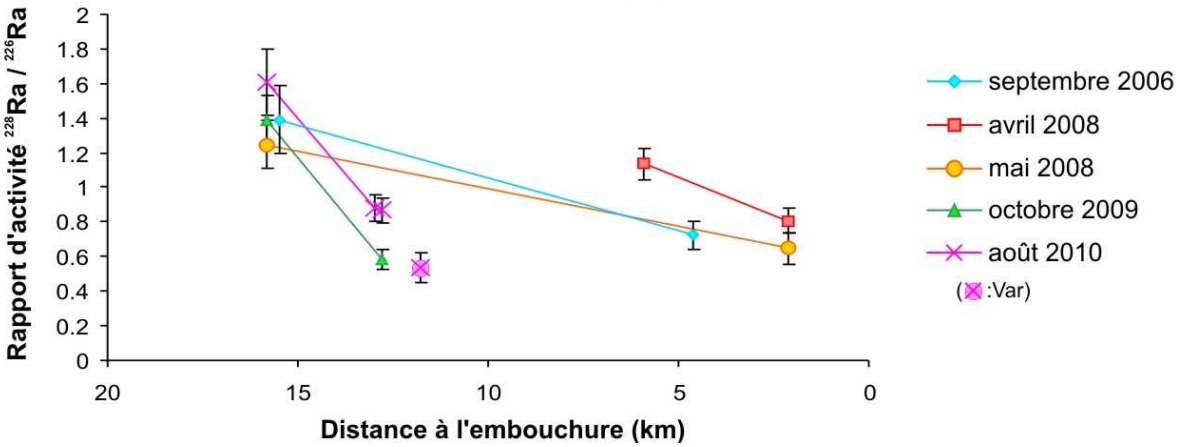

Figure 6. 5 : Profils de rapport d'activité ^{228}Ra/ ^{226}Ra

En revanche, l'activité du ^{226}Ra montre des résultats plus complexes. En particulier, l'activité du ^{226}Ra qui n'est pas constante comme supposée initialement dans le cas d'un système fermé, mais elle augmente généralement de l'amont vers l'aval. Cette augmentation peut être régulière: les droites de septembre 2006 et mai 2008 sont remarquablement parallèles. Il est donc démontré qu'il existe un apport de radium dans l'eau de la nappe alluviale. En revanche, les sites « Carros tennis » et « Carros SIEVI » prélevés en octobre 2009 montrent une variation très forte malgré la faible distance des deux sites.

Les variations des rapports d'activité ^{228}Ra/^{226}Ra sont proches pour les campagnes de septembre 2006, avril 2008 et juin 2008 (Figure 6. 5). Les valeurs de vitesses correspondantes varient entre 4,2 ±1,5 et 8,0 ±2,2 .10^{-5} m.s^{-1}. En revanche, la variation des rapports correspondant aux prélèvements d'octobre 2009 est plus forte, avec une vitesse calculée sensiblement plus faible (1,4 ±0,1 .10^{-5} m.s^{-1}) mais qui reste néanmoins dans le même ordre de grandeur.

L'échantillon prélevé dans le Var (août 2010) présente des activités en ^{226}Ra et ^{228}Ra un peu plus faibles que la plupart des échantillons de la nappe alluviale, mais reste dans la même gamme de valeurs. Ceci semble exclure un apport massif généralisé de radium dans la nappe alluviale à partir des sédiments. De plus, la valeur du rapport ^{228}Ra/^{226}Ra dans l'eau du Var est comprise dans la gamme des valeurs mesurées dans la nappe alluviale (Tableau 6. 1 et Figure 6. 5).

III.2. Rapport (^{232}Th)/(^{238}U) dans les alluvions et les roches

Les isotopes du radium ^{228}Ra et ^{226}Ra sont issus de la décroissance de ^{232}Th et ^{238}U respectivement. On suppose qu'ils sont à l'équilibre séculaire dans les roches. Il est intéressant de comparer les activités des pères et leur rapport dans les roches, et celles de leurs fils dans les eaux.

Le Tableau 6. 2 donne les rapports d'activité ^{232}Th/^{238}U dans les sédiments et les roches du Var. Les activités sont calculées à partir des concentrations mesurées (Tableau 6. 2) selon la formule suivante :

$$(i) = \frac{C_i \cdot A_i}{\lambda_i \cdot N_A}$$

Avec (i) = activité de l'isotope i (en Bq.g^{-1})

C_i = concentration massique de l'élément i (en g.g^{-1})

A_i = nombre de masse atomique

λ_i = constante de décroissance (en s^{-1}).

N_A = nombre d'Avogadro (6,02214 .10^{23})

Les rapports $^{232}Th/^{238}U$ sont remarquablement constants dans les différents sédiments analysés malgré les 2 catégories : alluvions prélevées à plusieurs mètres de profondeur sur une rive depuis longtemps protégée par une digue, et sédiments actuels prélevés dans le lit mineur. Les rapports d'activité $^{228}Ra/^{226}Ra$ dans les eaux souterraines sont dans la plupart des échantillons proches des rapports $^{232}Th/^{238}U$. En conséquence, les rapports suggèrent que s'il y a apport de radium par les sédiments, celui-ci devrait se faire avec un rapport $^{228}Ra/^{226}Ra$ constant.

Les rapports $^{232}Th/^{238}U$ sont légèrement supérieurs dans les poudingues et dans les roches métamorphiques avec une forte variabilité, tandis que les valeurs sont plus faibles dans les roches sédimentaires marines (calcaires, dolomies et roches triasiques) par l'appauvrissement en Th, insoluble. Ce domaine de variation dans les roches constitue probablement le domaine de variations maximales du rapport $^{228}Ra/^{226}Ra$ dans les eaux du Var.

Tableau 6. 2 : Concentrations mesurées en U et Th (mesures CRPG, Vandœuvre lès Nancy), activités calculées en ^{232}Th et ^{238}U et rapport d'activité $^{232}Th/^{238}U$ dans les sédiments alluvionnaires de la basse vallée du Var et les roches du bassin versant (valeurs moyennes *moy* et écarts-types *σ* calculés sur n échantillons). La composition complète des roches de la basse vallée du Var (alluvions, poudingues, calcaires, gypse et cargneule) sont présentées Tableau 4.9, Chapitre 4 (Potot et al., soumis). La composition des roches métamorphiques est encore non publiée.

Echantillons		**Th**	**U**	**(^{232}Th)**	**(^{238}U)**	**(^{232}Th)/(^{238}U)**		
		µg.g^{-1}		Bq.kg^{-1}			*moy*	*σ*
alluvions Var (RV72)		5,02	1,46	2,03	1,73	1,17		
alluvions Var (RV73)		4,01	1,26	1,62	1,49	1,09		
alluvions Var (RV74)		4,75	1,33	1,92	1,57	1,22		
alluvions Var (RV75)		4,17	1,29	1,69	1,53	1,11	1,11	0,07
alluvions Var (RV76)		4,38	1,38	1,77	1,63	1,09		
sédiment fin actuel (RV58)		7,07	2,13	2,86	2,52	1,13		
sédiment fin actuel (RV59)		4,33	1,49	1,75	1,76	1,00		
poudingues	n= 7	4,29	1,14	1,74	1,35		1,32	0,39
calcaires	9	0,28	1,04	0,11	1,23		0,11	0,09
gypse / cargneule	2	0,65	0,89	0,26	1,05		0,20	0,09
roches métamorphiques	21	12,32	2,66	4,98	3,14		1,62	0,42

IV. Discussion

IV.1. Comparaison des données de radium avec celles de la littérature

Plusieurs études portent sur les éléments de la série de l'U et du Th dans les eaux souterraines, et en particulier sur les isotopes du radium. Les activités mesurées dans les eaux souterraines de la nappe alluviale du Var sont comprises dans la gamme des valeurs trouvées dans la littérature (Figure 6. 6). Les rapports d'activités sont aussi très proches.

Les données des études (1) et (4) de la Figure 6. 6 correspondent à des eaux fortement minéralisées. Il n'est donc pas étonnant de trouver des activités fortes en ^{226}Ra et ^{228}Ra, par les mêmes processus de désorption qui ont lieu dans les estuaires. L'aquifère granitique (2) présente une activité élevée en ^{226}Ra ce qui pourrait être lié à la nature de la roche et à sa composition forte en U. Nos données sont proches de celles mesurées dans les aquifères marocains (5) pour lesquels nous n'avons malheureusement aucune information sur la géologie et de celles d'un aquifère sableux (6). Les alluvions du Var sont sablo-limoneux, avec une matrice carbonatée, mais celle-ci ne devrait pas influencer significativement les activités du Ra.

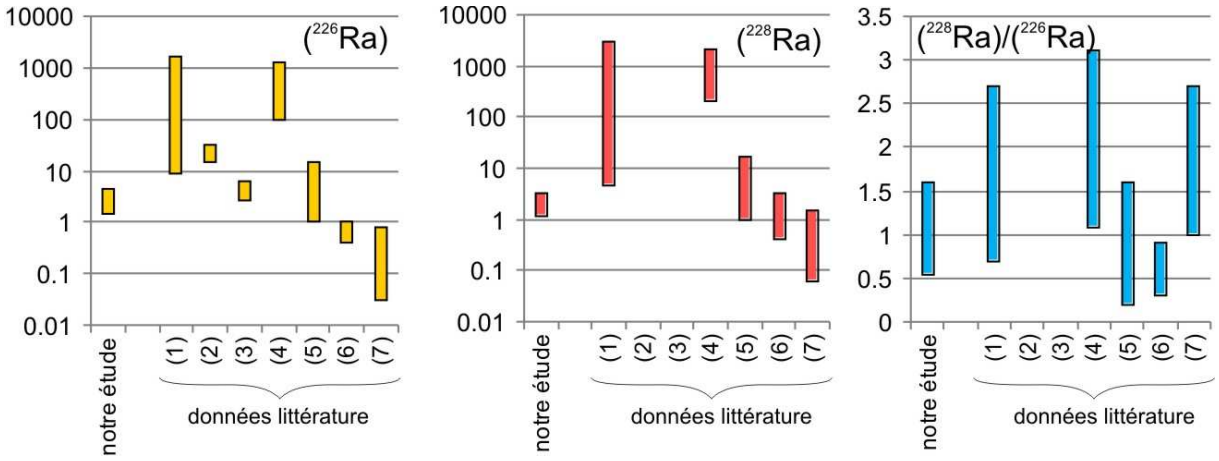

Figure 6. 6 : Comparaison de la gamme de valeurs des activités du ^{226}Ra, ^{228}Ra (en mBq.L^{-1}, échelle logarithmique) et des rapports d'activité ^{226}Ra/ ^{228}Ra dans les eaux souterraines de notre étude et de plusieurs études précédentes : (1) eau souterraine de type Na-Cl (Tomita et al., 2010), (2) aquifère granitique (Andrews et al., 1982), (3) lithologies variées (Krishnaswami et al., 1982), (4) aquifère libre gréseux (Vengosh et al., 2009), (5) différents aquifères marocains (Hakam et al., 2001), (6) aquifère sableux (Tricca et al., 2001), (7) aquifère basaltique (Luo et al., 2000).

IV.2. Variations spatiales de l'activité du Ra

IV.2.1. Variations d'activités observées dans la zone de Carros

Nous avons vu que l'actvité du ^{226}Ra augmente très fortement entre les sites « Carros SIEVI » et « Carros Tennis », lors du prélèvement d'octobre 2009 (Figure 6. 4). Cette variation importante de ^{226}Ra pourrait s'expliquer par une ouverture locale du système dans ce secteur, par exemple par un apport d'eau venant du Var ou d'une autre source latérale.

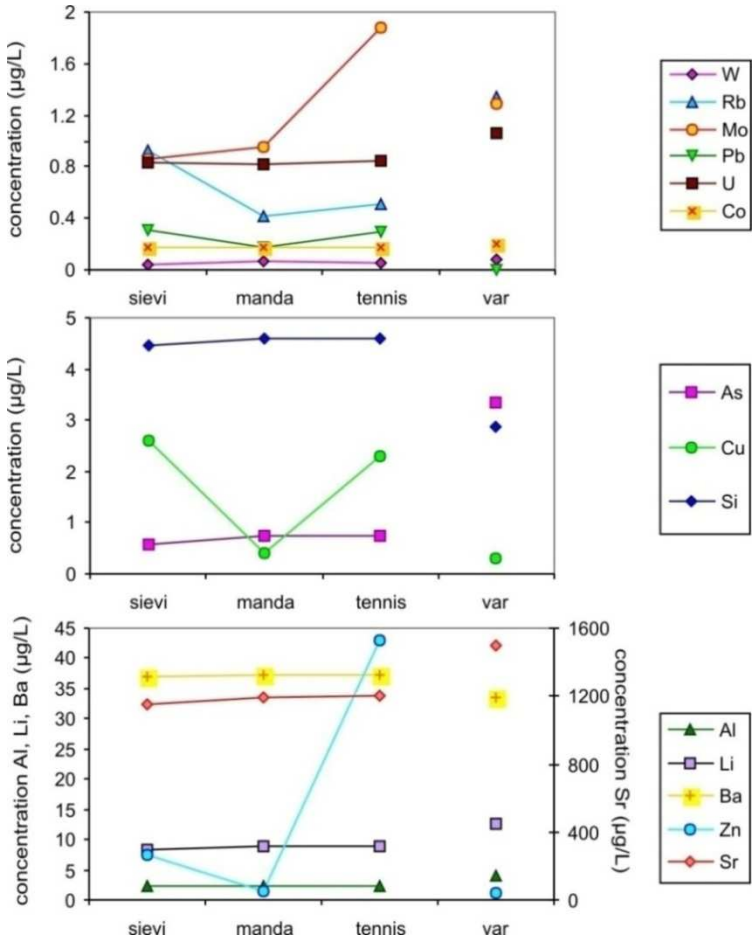

Figure 6. 7 : Concentrations en éléments traces dans les échantillons prélevés en août 2010 (Carros SIEVI, Manda, Tennis et Var). Données A. Barats et G. Féraud (communication personnelle).

Cependant, si l'on regarde les variations de concentrations des éléments traces entre les 3 sites prélevées en août 2010 (Figure 6. 7), les 3 sites « Carros SIEVI », « Carros Manda » et « Carros Tennis » présentent des compositions similaires, à l'exception de quelques variations : concentrations plus fortes à « Carros SIEVI » et « Carros Tennis » en Cu, Zn, ainsi que dans une moindre mesure en Pb, et une concentration plus forte en Mo seulement à « Carros Tennis ». Or ces éléments peuvent tous être influencées par des contaminations dans les tuyauteries (Cu, Zn, Pb) et dans certaines graisses utilisées dans les robinets (Mo). L'homogénéité pour les autres éléments n'est pas compatible avec un apport par le Var ou d'une autre source et ne permet donc pas d'expliquer cette hausse de ^{226}Ra.

IV.2.2. Augmentation globale de l'amont vers l'aval de l'activité du ^{226}Ra

Les profils d'activité (Figure 6. 4) montrent une augmentation de l'activité du ^{226}Ra de l'amont vers l'aval, ce qui suggère une source de radium le long de la nappe. La concentration du baryum, analogue du Ra, augmente elle aussi de l'amont vers l'aval (Figure 6. 8), malgré la sursaturation vis-à-vis de la baryte dans l'ensemble de ces eaux. Si la conductivité électrique (liée à la salinité) augmente localement, la variation n'est pas très forte entre Carros et Pugets. Elle ne peut donc pas expliquer un phénomène de désorption du Ra par les mêmes processus de désorption que ceux observés dans les eaux salées (Herczeg et al., 1988; Krishnaswami et al., 1991).

D'autre part, le Ba n'est pas issu d'un apport latéral, comme le démontre l'ensemble des analyses effectuées sur la basse vallée du Var (Chapitre 5 : Potot et al., soumis).

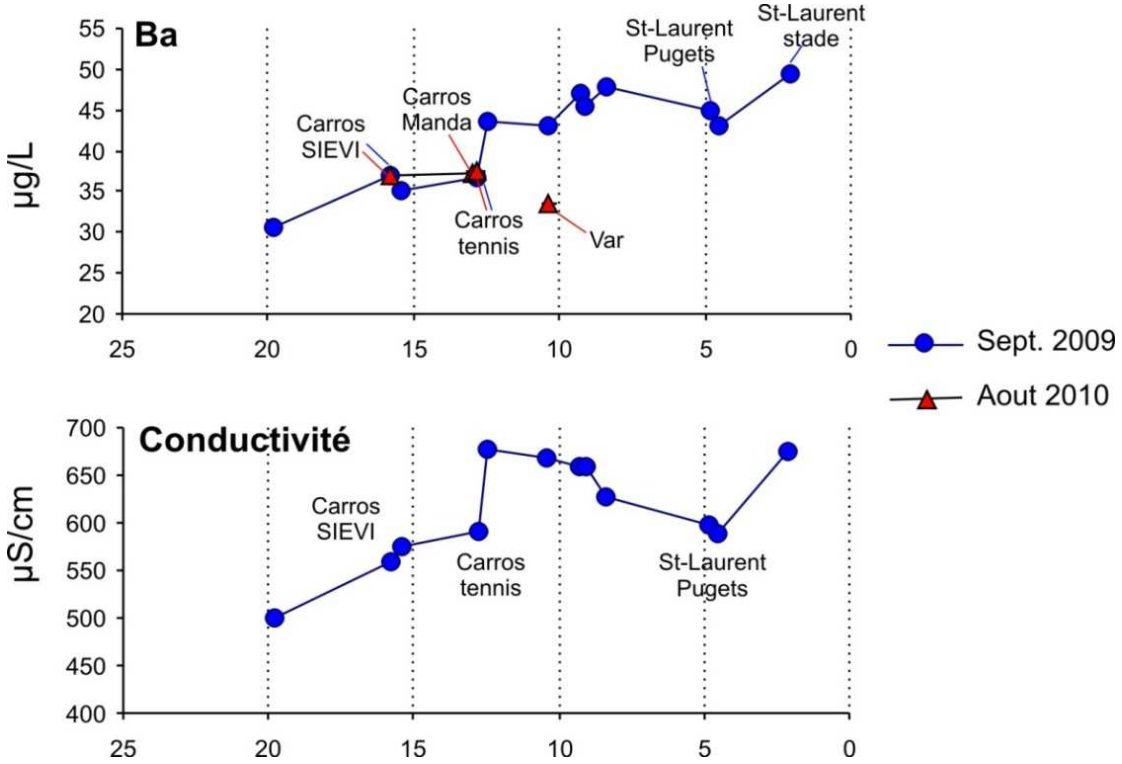

Figure 6. 8 : Profils de la concentration en baryum et de la conductivité électrique dans la nappe alluviale du Var (rive droite).

Les rapports Ra/Ba nous renseignent sur les relations entre les deux éléments (Figure 6. 9).

Les rapports ^{226}Ra/Ba semblent identiques et constants de l'amont vers l'aval, pour les prélèvements de mai et avril 2008 et pour le Var, mais très différent pour l'échantillon « Carros Tennis » d'octobre 2009. A l'exception de ce dernier échantillon, on peut supposer que, si l'origine du Ba et celle du Ra sont clairement distinctes, c'est-à-dire principalement les évaporites pour le baryum (voir Chapitre 4) et la mise en solution par recul alpha pour le radium, le contrôle géochimique de ces 2 éléments en solution semble lié. La co-précipitation du Ra avec le $BaSO_4$ pourrait être ce processus,

de la même façon que l'avaient suggéré Martin et Akber (1999) dans une étude précédente sur des eaux souterraines également riches en SO_4^{2-}. On aurait donc présence des deux phénomènes concomitants de mise en solution du radium (observé sur la figure 6.4) et de précipitation contrôlée par Ba.

La Figure 6. 9 montre que les rapports ^{228}Ra/Ba décroissent de l'amont vers l'aval, avec une pente remarquablement constante. Ceci est en accord avec une décroissance du ^{228}Ra, comme supposé dans notre modèle. S'il existe un apport de Ra par les sédiments, la diminution de l'activité du ^{228}Ra semble montrer que le processus d'apport ne prédomine pas sur la décroissance radioactive. Une autre objection pourrait être que la production de ^{228}Ra dans les sédiments est plus faible en aval qu'à l'amont, ce qui pourrait être dû à des rapports ^{232}Th/^{238}U plus faibles à l'aval. Cependant, les valeurs des rapports ^{232}Th/^{238}U dans les sédiments de la basse vallée semblent assez constantes (Tableau 6. 2) ce qui ne confirme pas cette hypothèse.

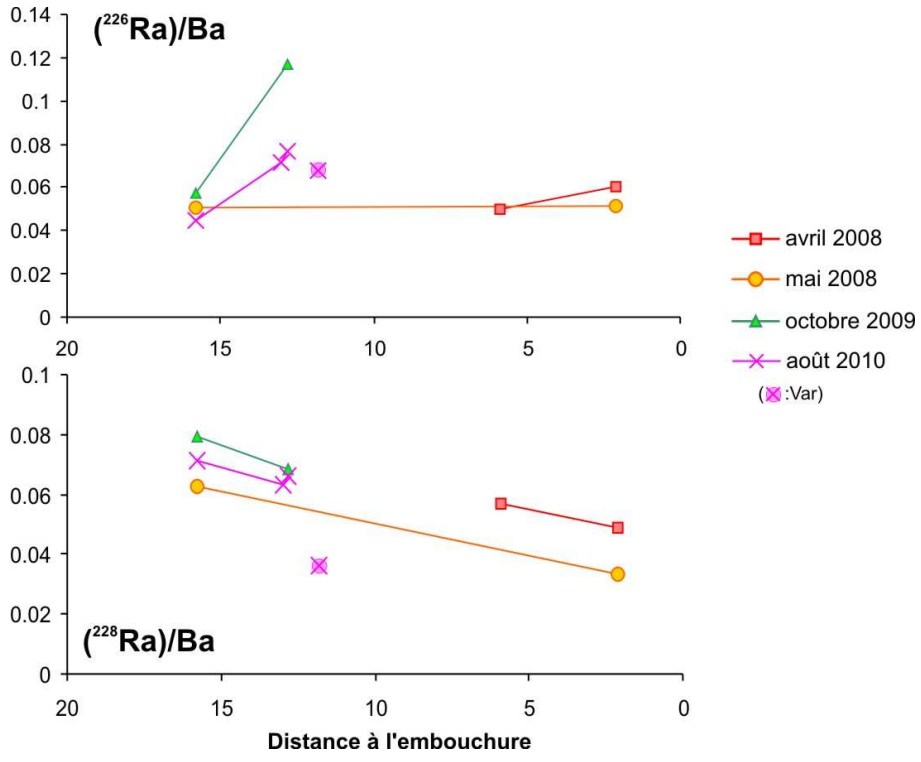

Figure 6. 9 : Profils des rapports (^{226}Ra)/Ba et de (^{228}Ra)/Ba. Pour les activités en Ra d'avril 2008, mai 2008 et octobre 2009, les valeurs de concentrations en Ba utilisées correspondent respectivement aux campagnes complètes de prélèvement de mars 2008, mai 2008 et septembre 2009 (Chapitre 5). Il n'y a pas de données de Ba pour la campagne de septembre 2006.

IV.3. Effet de l'adsorption du radium sur le calcul de la vitesse

Le modèle simple utilisé précédemment pour le calcul de la vitesse des eaux souterraines par les isotopes du radium ne prend pas en compte les phénomènes de sorption qui peuvent induire un facteur de retard. En effet, on calcule la vitesse de parcours des isotopes du radium et non de l'eau.

Le facteur de retard R_f peut être exprimé selon la relation suivante (Gallagher, 1999; Sheng et Smith, 1999):

$$R_f = 1 + \frac{\rho_s \cdot K_d}{n_e}$$

avec ρ_s : densité de la phase solide

K_d : coefficient de distribution du radium

n_e : porosité efficace de l'aquifère (entre 0 et 1)

La vitesse réelle v_{eff} est liée à v selon la relation suivante (Gallagher, 1999) :

$$v = \frac{v_{eff}}{R_f}$$

Pour calculer R_f à partir de la relation présentée ci-dessus, on utilise une valeur moyenne pour ρ_s (= 2,5 g/cm^3) et pour le K_d, on prend les valeurs mesurées dans les sols : plusieurs données relativement variables sont reportées dans l'étude de Vandehove et al. (2009), classées selon le type de sol : sableux (K_d = 3100 L.kg^{-1}), limoneux (K_d = 7100 L.kg^{-1}) et argileux (K_d = 13000 L.kg^{-1}). On obtient alors des facteurs de retard entre 6000 et 300000 pour des porosités comprises entre 0,1 et 0,3. Des facteurs de retard ont été déterminés in-situ par Krishnaswami et al. (1982) qui trouvent dans les aquifères poreux des valeurs comprises entre 4800 et 85000, en accord avec les valeurs calculées précédemment. Ces valeurs sont très élevées, ce qui impliquerait des valeurs de vitesses effectives très grandes de l'ordre de 0,1 m.s^{-1} pour un R_f autour de 5000, et jusqu'à 10 m.s^{-1} si le R_f est de l'ordre de 200 000. Ces valeurs ne sont donc pas réalistes et impossibles à appliquer à notre cas.

Cependant, l'aquifère étudié de la basse vallée du Var est un milieu hétérogène avec des niveaux très perméables, avec une granulométrie grossière et une faible proportion d'argile. Il est donc difficle de déterminer un R_f représentatif de la nappe, ou plutôt représentatif des milieux qui participent réellement à l'écoulement.

Enfin, ce facteur de retard ainsi calculé est plutôt lié à l'adsorption du Ra sur les particules argileuses, et non sur des phénomènes de co-précipitation qui semblent avoir lieu dans notre cas, or la cinétique de ces processus est certainement très différente.

IV.4. Comparaison des vitesses obtenues par d'autres méthodes

Si on écarte les données obtenues pour les prélèvements d'août 2010, les vitesses obtenues avec la méthode des rapports $^{228}Ra/^{226}Ra$ sont relativement reproductibles malgré le fait que le système n'est pas clos. La valeur moyenne de vitesse de 5,0 ±1,5.10^{-5} m.s^{-1}, ce qui correspond à une durée de 9 ±2 ans pour faire 15km parait très lentes et peu en accord avec les mesures directes de vitesses effectuées localement (voir plus loin). Pourtant, ces valeurs sont en accord avec celles obtenues par d'autres méthodes indépendantes exposées ci-dessous.

IV.4.1. Vitesse hydraulique de Darcy

D'après les données hydrodynamiques de Guglielmi (1993) sur l'aquifère alluvial, c'est-à-dire une conductivité hydraulique K comprise entre 10^{-2} et 10^{-3} m.s^{-1} et un gradient hydraulique de l'ordre de 0,001, les vitesses théoriques dites de Darcy (notées *q*, voir Chapitre 1) sont de l'ordre de 10^{-5} m.s^{-1}.

Cependant dans l'aquifère, la vitesse réelle de l'eau, appelée vitesse effective de l'eau v_{eff} (en m.s^{-1}), se calcule selon la relation suivante :

$$v_{eff} = \frac{q}{n_e}$$

La porosité efficace dans les alluvions grossières, limoneuses à sableuses est comprise entre 0,1 et 0,3 (Castany, 1982). On obtiendrait donc une valeur de vitesse v_{eff} comprise entre 1 et 5.10^{-5} m.s^{-1}.

Ces vitesses sont en accord avec les exemples données par Castany (1982) dans les alluvions du Rhin et du Rhône dans lesquels la vitesse d'écoulement est comprise entre 5,4 et 6,3.10^{-5} m.s^{-1}.

Ces valeurs sont remarquablement similaires aux valeurs obtenues par la mesure des isotopes du radium.

IV.4.2. Datations $^{3}H/^{3}He$

Cette méthode de datation se base sur le couple $^{3}H/^{3}He$, dans lequel l'hélium tritiogénique ^{3}He est issu de la décroissance ($T_{1/2}$ = 12,3 ans) du tritium ^{3}H présent dans les eaux lors de la recharge de l'aquifère.

Les mesures et les calculs ont été effectués par Elise Fourré du LSCE (UMR 8212 CNRS-CEA, Gif-sur-Yvette). Les hypothèses d'entrée utilisées pour les calculs et qui décrivent le système sont : un aquifère qui fonctionne selon un modèle piston-flow, une température de recharge de 13±2.5°C, un rapport $^{3}He/^{4}He$ de la composante terrigène de (2±0.5).10^{-8} et un rapport He/Ne égal à celui de l'équilibre de solubilité pour la composante atmosphérique.

Données sur la nappe alluviale

Les mesures réalisées dans les eaux de la nappe alluviale sont présentées dans le Tableau 6. 3. Si le choix de ces hypothèses, et en particulier celle du rapport He/Ne de l'excès d'air, influe sur la valeur absolue de l'âge, l'écart entre les valeurs y est peu sensible. Cette remarque est importante si l'on veut traduire ces résultats en termes de vitesse. L'erreur sur les mesures est très importante, pour les âges de l'ordre de l'année car la teneur en ^{3}He tritiogénique est très faible.

Tableau 6. 3 : Teneurs en ^{3}H (en TU= unité tritium) et âges apparents ^{3}H/^{3}He des eaux souterraines de la nappe alluviale (juin 2008). Les incertitudes sont données à 1σ.

Site	^{3}H (en TU)	Age ^{3}H/^{3}He
Carros SIEVI (*cat*)	5,48	1,9 ±1,5 ans
Sainclair	6,04	2,6 ±1,5 ans
St-Laurent (stade)	5,72	3,7 ±1,3 ans
Aéroport P35	5,22	9,1 ±1,1 ans
Aéroport P27	5,09	10,9 ±1,1 ans

On peut calculer une vitesse entre 2 points, en supposant comme pour le radium que le système est fermé, c'est-à-dire qu'il n'y a pas de mélange d'eau et qu'on s'approche du modèle piston. Les traceurs utilisés dans cette méthode ne subissent pas de réactions chimiques tels que l'adsorption, ils sont donc conservatifs, ce qui constitue un des avantages majeurs de cette méthode. La différence d'âge entre 2 sites correspondrait donc au temps de parcours de l'eau. La vitesse de l'eau calculée entre « Carros SIEVI » et « St. Laurent » s'élève à 2,4 ±1,9.10^{-4} m.s^{-1}. Cette valeur est supérieure à celles estimées avec les données de radium mais elle reste concordante à l'erreur près.

Les âges obtenus sur la nappe profonde sous l'aéroport sont significativement supérieurs à ceux calculés dans la nappe superficielle : 9,1 et 10,9 ±1,1 ans pour les puits P35 et P27. La précision est meilleure grâce aux plus fortes teneurs en ^{3}He tritiogénique. La Figure 6. 10 montre que la nappe devient captive sous le quartier des Moulins (H2EA et Mangan, 2010). La distance minimale parcourue depuis la fermeture du système (en termes d'échange avec l'atmosphère pour les gaz) est respectivement de 0,7 et de 1,25 km pour les puits P35 et P27, ce qui donne des vitesses minimales respectives de 2,5±0,3 et 3,6 ±0,4.10^{-6} m.s^{-1}, ce qui est compatible avec les vitesses comprises entre 6.10^{-8} et 2.10^{-6} m.s^{-1}, données par Castany (1982) pour des aquifères profonds.

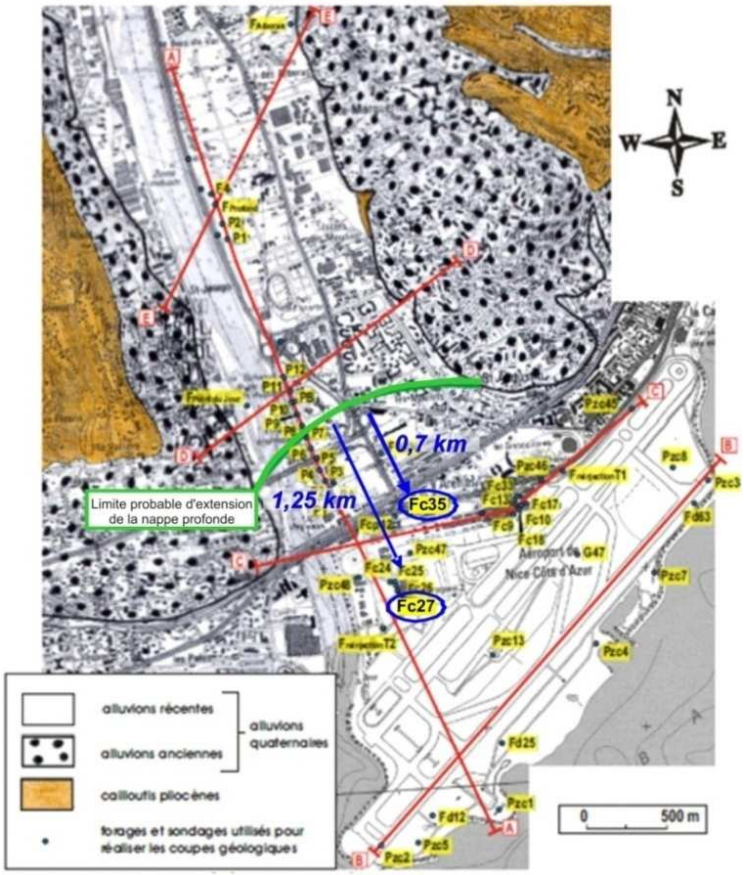

Figure 6. 10 : Limite d'extension de la nappe profonde captive (trait vert) et localisation des puits P35 et P27 de l'aéroport de Nice (modifiée d'après de H2EA et Mangan, 2010)

Données sur les autres aquifères profonds

Des résultats ont aussi été obtenus sur les aquifères profonds des calcaires et poudingues (Figure 6. 2). Ces données sont importantes car ce sont les premières estimations de l 'âge de ces eaux souterraines potentiellement utilisables en terme de ressource d'eau potable dans l'avenir. Néanmoins, les résultats obtenus (Tableau 6. 4) sont délicats à interpréter car le fonctionnement de ces aquifères est mal connu, et donc les hypothèses utilisées sont incertaines. On peut toutefois dire que les échantillons « Arboras » et « Roguez » sont "pré-bombe" (antérieurs aux années 60), car les teneurs en ^{3}H sont très faibles, proches de la limite de détection. Les eaux prélevées au « Vallon des Vaux » et à « Hippodrome » sont plus récentes avec des âges apparents de 14,6 ±1,7 et 29,4 ±0,9 ans. Cependant dans l'échantillon « Hippodrome », une contamination par l'eau de mer a été détectée (Chapitre 4 : Potot et al, soumis, or ce mélange n'est pas pris en compte dans le modèle utilisé et peut donc fausser le résultat. A « Pied-de-Digue », l'eau est également plus récente que celles d'« Arboras » ou de « Roguez », mais des incohérences dans les résultats suggèrent qu'il s'agit probablement d'un mélange d'eau. De plus, le modèle supposé de type piston est peu compatible avec cet aquifère karstique. Aucune datation n'a pu être donnée pour l'échantillon de « la Tour » car il a sans doute subi un dégazage. Ceci suppose la présence, en amont de ce captage, d'importantes cavités ou fissures.

Tableau 6. 4 : Teneurs en ^{3}H (en TU=unité tritium) et âges apparents $^{3}H/^{3}He$ des eaux des aquifères profonds (prélèvements 7 et 8 déc. 2009) Pré-bombe= antérieur aux années 60.

Aquifère	Site	^{3}H (en TU)	Age $^{3}H/^{3}He$	Remarques
Conglomérats	Roguez	0,06	?	Echantillon pré-bombe
	Arboras	0,07	65 / 70 ans	Echantillon pré-bombe
	Vallon des Vaux	4,25	14,6 ±1,7 ans	
	Hippodrome	3,98	29,4 ±0,9 ans	Contamination marine
	Tour	3,16	-	Echantillon dégazé
Calcaires	Pied-de-Digue	2,96	36 / 39 ans	Incohérence avec teneur en ^{3}H des précipitations de recharge

IV.4.3. Traçage du transfert des eaux souterraines par des traceurs colorés

Une étude de traçage a été réalisée par le CEA (Gaillard et al., 1993) pour étudier la vulnérabilité des captages d'eau potable liée à un déversement de substances toxiques au niveau de la RN202bis qui longe le Var en rive droite depuis la ZI des Pugets à Saint-Laurent jusqu'à St-Martin du Var. En plus de l'estimation du temps de transferts en zone non-saturée, le temps de transferts dans la zone saturée a été estimé par des expériences de traçage à l'iode sur des courtes distances. L'iode est injecté sous forme de NaI dans des puits proches de la RN202bis et la concentration d'iode est suivie dans les puits de captage environnants.

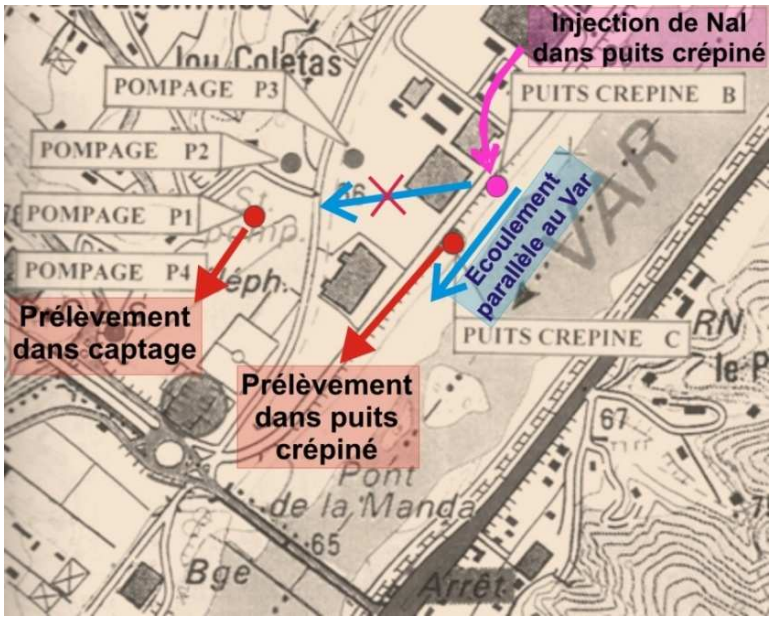

Figure 6. 11 : Expérience de traçage sur le champ de captage de la Manda (modifié d'après Gaillard et al., 1993)

Dans les champs de captage de Carros et de la Manda (localisation sur la Figure 2. 2), aucun signal d'iode n'est détecté, ce qui suggère une direction d'écoulement parallèle au Var (Figure 6. 11). En revanche, pour l'injection à proximité de la Manda, l'iode a été détecté dans un puits situé en aval du puits d'injection (Figure 6. 11): il y a deux arrivées du signal, ce qui suggère que différentes circulations sont mises en jeu, une plus rapide avec une vitesse de 0,004 $m.s^{-1}$ et une plus lente de 0,002 $m.s^{-1}$.

Sur le champ de captage des Pugets, les vitesses obtenues sont de l'ordre de 0,01 $m.s^{-1}$. Ces vitesses très élevées, qui concernent des secteurs très limités de la nappe, sont expliquées par des hétérogénéités locales très fortes de la texture de l'aquifère, par des gradients hydrauliques forts à proximité des puits de captage et favorisés par le pompage ainsi que par des remaniements notamment à proximité des digues qui ont pu créer des chemins de circulation préférentielle de l'eau.

IV.4.4. Synthèse

En conclusion de ces différentes comparaisons, et malgré l'existence probable de mise en solution et de fixation du radium au sein de la nappe alluviale, il apparaît que les vitesses obtenues avec la méthode des isotopes du radium, en appliquant un modèle très simple, semblent cohérentes avec celles calculées d'après les paramètres hydrauliques, et proches de celles obtenues avec la méthode $^{3}H/^{3}He$, ceci avec des éléments, des modèles théoriques et des hypothèses très différents. Seules les vitesses mesurées avec les traceurs sont nettement supérieures, cependant elles sont mesurées sur des distances très courtes et proches des points de pompage qui modifient les conditions de circulation, sur lesquelles les hétérogénéités locales peuvent avoir une importance majeure. Il faut noter que si les traçages ont montré des vitesses localement très élevées, celles-ci restent néanmoins largement inférieures à celles obtenues après correction des données obtenues avec le radium par le facteur de retard.

V. Conclusion

Les résultats obtenus sont délicats à interpréter. Voici, toutefois, les points principaux qui synthétisent les observations et tentent de les expliquer :

(1) Malgré les faibles activités du radium dans les eaux souterraines, les données obtenues semblent correctes, ce que reflète la bonne concordance entre les différentes techniques de préparation de l'échantillon et entre les mesures obtenues dans 2 laboratoires différents. Certaines valeurs sont toutefois suspectes, comme le montrent les rapports $^{228}Ra/^{226}Ra$ très différents des valeurs dans les autres échantillons et surtout très différentes des rapports $^{232}Th/^{238}U$ des sédiments. Ces valeurs sont également très différentes des valeurs données dans la littérature. Le problème, qui n'affecterait que le ^{226}Ra, pourrait provenir d'un défaut d'étanchéité des cellules pendant la mise en équilibre, et qui

produirait une perte de radon, élément dans la chaîne de décroissance du ^{226}Ra. Les mesures doivent donc être soigneusement contrôlées, afin d'éviter toute erreur d'interprétation.

(2) Les données sont dans l'ensemble cohérentes pour les différentes mesures. D'amont en aval et pour les différents prélèvements, les variations observées de l'activité du ^{226}Ra et du ^{228}Ra et surtout celles du rapport d'activité sont relativement homogènes le long de la nappe, comme le montrent les profils.

(3) Ces variations, quel que soit le secteur étudié, suggèrent que des apports latéraux depuis le Var ou depuis les aquifères profonds des poudingues ou des calcaires ne perturbent pas significativement le système. Ceci confirme les conclusions du Chapitre 5, dans lesquelles il est dit que la recharge de la nappe se fait essentiellement par l'infiltration du Var à l'amont de la basse vallée (plus en amont que la zone étudiée pour les isotopes du radium) et que les contributions des poudingues et des calcaires sont relativement faibles.

(4) L'activité du ^{226}Ra n'est pas constante le long de la basse vallée : le système n'est donc pas conservatif.

(5) Cependant, avec une valeur moyenne de $5,0 \pm 1,4.10^{-5}$ $m.s^{-1}$, les vitesses de parcours de l'eau souterraine obtenues, calculées selon le modèle simple qui ne prend en compte que la décroissance du ^{228}Ra, sont cohérentes avec d'autres estimations de vitesses (vitesses de Darcy, proches des vitesses obtenues avec les datations $^{3}H/^{3}He$). Si ces vitesses sont valides, cela signifie que l'utilisation des rapports isotopiques permet de s'affranchir en grande partie de certains processus d'échange avec le milieu traversé.

(6) Pour prendre en compte les phénomènes d'adsorption, le facteur de retard est estimé par rapport aux données de la littérature correspondant aux caractéristiques du milieu étudié. Cependant, ce paramètre ainsi estimé ne semble pas approprié : les vitesses obtenues après correction ne sont pas réalistes.

(7) Les processus suivants pourraient affecter notre système :

- Une décroissance radioactive du ^{228}Ra,
- Un apport de Ra principalement par l'altération et/ou par recul alpha des sédiments. En effet dans les eaux, le rapport ^{228}Ra / ^{226}Ra est proche du rapport $^{232}Th/^{238}U$ dans les sédiments, qui semble constant, Ce terme devrait donc être ajouté dans l'équation du modèle utilisé. Néanmoins, cet apport n'est peut-être pas un processus prédominant, et ne semble pas masquer la décroissance radioactive du ^{228}Ra,

- Un contrôle géochimique par co-précipitation du Ra et du Ba dans la baryte, étant donné les sursaturations observés liée aux fortes concentrations en SO_4^{2-}. Ceci contrôlerait les concentrations en Ra dissous, et donc à la fois ^{226}Ra et ^{228}Ra.

Il semble donc que le fait d'utiliser des rapports isotopiques de radium permet de minimiser l'effet sur le calcul de la vitesse de ces échanges qui affecteraient les deux isotopes de la même manière (mise en solution et de précipitation), et permet d'obtenir des vitesses apparemment valides.

Il conviendrait de se lancer dans une mise en équation de l'ensemble de ces phénomènes évoqués, ce qu'il ne m'a pas été possible de faire dans le cadre de cette thèse. D'autre part, la poursuite de cette étude nécessitera de vérifier les hypothèses suivantes : la constance du rapport $^{232}Th/^{238}U$ dans les sédiments, la co-précipitation du radium avec le baryum dans la baryte et l'évaluation du facteur de retard associé à ce dernier processus. Néanmoins, il serait également préférable d'appliquer cette méthode à un aquifère plus simple, non affecté par des apports d'autres sources afin de s'affranchir de cette complication : un aquifère captif, limité par 2 niveaux imperméables pourrait être un site d'études adéquat.

Conclusion Générale

L'objectif principal de cette étude consistait à améliorer les connaissances du système aquifère de la basse vallée du Var à partir d'une étude hydrochimique incluant l'analyse des majeurs (cations et anions), du carbone organique et des isotopes de l'oxygène, habituellement utilisés, mais également des approches plus innovantes dans ce type d'étude, comme les éléments traces, les isotopes du radium, du strontium et du plomb.

Les éléments traces sont encore peu utilisés en hydrogéologie en dehors des cas de pollution minière ou industrielle. Cette étude est donc une contribution à l'évaluation de leur apport comme traceurs, naturels et anthropiques, de l'origine des eaux. Les isotopes du radium ne sont en général pas utilisés comme marqueur de vitesse de l'eau dans ce type d'aquifère, du fait de leur faible concentration et de la complexité des échanges suspectés: cette approche a donc un caractère très prospectif.

Plus de 450 prélèvements ont été réalisés dans la nappe alluviale, dans différents aquifères susceptibles d'alimenter cette nappe (aquifère des calcaires jurassiques et aquifère des poudingues pliocènes) ainsi que dans les eaux de surface (Var et ses affluents Estéron, Vésubie), ceci à différentes périodes hydrologiques. De plus, 5 sites (dans la nappe alluviale, au niveau d'une source dans les poudingues, et dans le Var) ont été suivis à fréquence hebdomadaire sur une durée d'un an.

Fond géochimique dans les eaux de la basse vallée du Var

La composition d'une large gamme d'éléments traces a été étudiée dans les eaux souterraines et les eaux de surface. Les faibles concentrations ainsi que les données isotopiques obtenues ont permis de conclure que la plupart des concentrations mesurées sont proches du fond géochimique naturel. Les éléments dérivent donc majoritairement de l'altération des roches, avec une influence souvent très marquée des évaporites et des phases carbonatées sur la chimie.

Les éléments traces n'avaient jusque là pas été analysés dans les eaux de la basse Vallée du Var, à l'exception des analyses en Zn, Cd, Pb, Cu et Cr effectuées par polarographie dans la station d'alerte de Carros et dans une station sur le Var à St-Laurent du Var, et donc avec une précision et sensibilité plus faibles que pour les techniques que j'ai utilisées. Les concentrations mesurées durant cette étude pourront donc servir de référence dans le cadre d'un suivi de la qualité des eaux pour les différents aquifères de la région : nappe alluviale, aquifères des calcaires jurassiques et des poudingues pliocènes, et pour les eaux de surface du Var, de la Vésubie, de l'Estéron et d'un canal de la zone

industrielle de Carros. Ce fond géochimique naturel des eaux de la basse vallée du Var est défini comme étant la gamme de concentration comprise entre le 5ème et le 95ème percentile de l'ensemble des mesures effectuées, valeurs présentées au tableau 4.4. Grâce à la grande sensibilité de la mesure des éléments traces, ceci permettra la détection soit de pollutions accidentelles, soit de pollutions chroniques naissantes dans l'un des compartiments.

Les concentrations en éléments traces sont faibles et l'impact de l'industrialisation et de l'urbanisation de la basse Vallée du Var n'a apparemment pas été observé en termes de pollution métallique, à l'exception d'un canal au sein de la zone industrielle de Carros-Le Broc. Seuls Zn, Cu, Pb et B atteignent localement des niveaux supérieurs à la gamme de concentrations de la majorité des échantillons, bien que toujours inférieurs aux limites de qualité pour l'eau potable. Les valeurs relativement fortes en Zn et Cu semblent fréquemment liées aux installations : robinet en cuivre, tuyauterie en acier galvanisé. Le B peut être un bon marqueur de contamination anthropique, mais les valeurs mesurées les plus élevées sont très largement inférieures aux concentrations rencontrées dans d'autres études dans des sites clairement pollués. Concernant le Pb, les compositions isotopiques n'ont été mesurées que sur les échantillons aux plus fortes concentrations, pour lesquels on suspectait souvent une origine anthropique. Les résultats sont relativement groupés, ce qui suggère une source unique, qui semble intermédiaire entre les eaux de pluie, qui peuvent être initialement contaminées par des aérosols d'origine anthropique, et un pôle naturel primitif (dans le sens géologique), dont l'origine reste à confirmer. L'hypothèse émise pour l'origine de cette signature isotopique particulière est un évènement de rifting continental qui a eu lieu suite à l'orogénèse hercynienne, au Permien, et dont témoigne le massif volcanique de l'Estérel. Ce massif aurait été érodé rapidement en donnant une signature primitive aux roches sédimentaires contemporaines : les pélites permiennes, très présentes dans le bassin versant du Var. Une ambiguité demeure sur l'origine anthropique de certains échantillons, car des concentrations relativement élevées par rapport à l'ensemble des eaux de la région, semblent difficilement s'expliquer par une origine naturelle, alors que les rapports isotopiques ne le montrent pas.

Si les éléments traces ne montrent que peu ou pas de contribution anthropique, en revanche les nitrates atteignent localement des concentrations proches des limites de qualité, ce qui avait déjà été observé par Guglielmi (1993). Ceci est visible dans les niveaux superficiels mais aussi parfois profonds (forage des Arboras) de l'aquifère des poudingues, et dans certaines sources issues des calcaires jurassiques. Dans la nappe alluviale, et au niveau d'arrivées latérales d'eaux des poudingues, les fortes teneurs locales en NO_3^- (jusqu'à 48,1 $mg.L^{-1}$) s'accompagnent parfois de fortes teneurs en Br^- qui peuvent provenir de sols contaminés par des pesticides maintenant interdits (tel que le bromure de méthyle). Ces données semblent montrer que la pollution en NO_3^- serait dans ce cas plutôt liée à l'agriculture. En revanche, dans l'aquifère des poudingues, les teneurs en Br^- sont généralement faibles : les valeurs fortes en nitrates pourraient donc aussi provenir des eaux usées des zones

résidentielles non reliées au réseau d'assainissement collectif. Les teneurs en carbone organique dissous sont faibles dans la grande majorité des eaux analysées, ceci peut être cohérent avec un faible impact anthropique ou bien peut être dû à des phénomènes d'oxydation, notamment dans les eaux des poudingues.

Fonctionnement du système aquifère de la basse vallée du Var

Dans cette étude, l'hydrochimie est utilisée pour comprendre les interconnexions entre les différents compartiments aquifères, mais aussi avec le fleuve Var et ses affluents, notamment pour définir les processus de recharge de la nappe alluviale du Var.

Les conclusions obtenues aujourd'hui sur le fonctionnement du système aquifère, présentées de façon détaillée par secteurs (paragraphe VI.2 du Chapitre 5), sont proches, au moins dans les grandes lignes, de celles de Y. Guglielmi en 1993, dont les travaux servaient de base de connaissances sur l'hydrogéologie du système aquifère de la basse vallée du Var. En revanche, un certain nombre de points ont pu être mieux précisés et quelques différences sont apparues. Par exemple, l'importance de l'alimentation de la nappe alluviale par les poudingues a été revue à la baisse au vue des données acquises au cours de cette étude, et la localisation de ces arrivées latérales a pu être définie avec une plus grande précision et a parfois été modifiée. Le type d'eau des poudingues, la variabilité et l'importance de leur contribution sur la nappe alluviale ont même parfois pu être déterminés. La composition constante au cours du temps de certaines de ces eaux de poudingues montre qu'il s'agit d'une ressource potentielle majeure pour la région, malgré quelques soucis de pollution. Les eaux des calcaires jurassiques semblent très peu participer à l'alimentation de la nappe alluviale du Var, à l'exception de la partie la plus amont de la basse vallée, au nord de la confluence avec l'Estéron, et d'un périmètre extrêmement restreint, localisé au sud de Plan-de-Gattières, et uniquement en période de fortes pluies. D'autre part, les eaux dans les calcaires semblent assez récentes, ce qui suggère un bon renouvellement de la ressource.

La nappe alluviale est donc principalement alimentée par le Var. Par conséquent, la similitude de composition des eaux du Var et de sa nappe rend délicate la localisation des échanges Var/nappe et nappe/ Var à partir de la chimie de l'eau. Ceci a néanmoins été possible dans la partie aval de la vallée, là où les compositions respectives s'écartent davantage. Nos données semblent montrer que l'alimentation se fait en grande partie dans la partie amont entre la confluence avec la Vésubie et celle avec l'Estéron, mais aussi en deux autres points en aval, parfois sous la forte influence des captages d'eau potable.

La suralimentation des poudingues par les calcaires jurassiques n'a pu être mise en évidence qu'à un seul endroit (à la source du Piol, située dans Nice) grâce aux éléments majeurs et est fortement

suspectée dans le Sud de la basse vallée malgré la grande profondeur des calcaires. Les faibles concentrations en éléments traces dans les calcaires limitent leur utilisation comme marqueurs d'origine dans ces eaux. L'influence de l'eau de mer qui prédomine sur la chimie des eaux dans la zone ouest (secteur des Tines, Cagnes-sur-Mer/Villeneuve-Loubet) nous empêche de conclure, à partir des données hydrochimiques, sur la suralimentation des poudingues par les eaux des calcaires dans ce secteur.

Enfin, l'influence fréquente, parfois forte, des évaporites triasiques dans les eaux des arrivées latérales, y compris dans l'extrême sud de la basse vallée du Var, montre l'existence de circulations profondes d'origine relativement lointaine, c'est-à-dire issues d'impluvium de grandes dimensions.

Utilisation des éléments traces et des isotopes

Au-delà de la connaissance du fond géochimique en éléments traces indispensable à la détection de pollution chronique ou accidentelle, ces résultats ont montré que les éléments traces constituent un outil performant pour localiser des apports d'eau au niveau de la nappe alluviale et de manière plus fine qu'avec les seuls éléments majeurs.

Grâce aux éléments traces, la contribution spécifique de certaines formations géologiques a été mieux définie, notamment celle des évaporites triasiques avec Ba, Sr et Li et celles des roches cristallines (granites et roches métamorphiques) avec U et As. En revanche, certains éléments semblent moins utiles comme traceurs spécifiques, comme le Mo à cause de son origine double (évaporites et roches cristallines) ou le Cs étant donné son comportement non conservatif.

Les éléments traces ont permis de mettre mieux en évidence l'hétérogénéité des aquifères profonds (dans les calcaires et les poudingues). Les études de mélange d'eaux ont montré que l'ensemble des données hydrochimiques permettent de définir la nature des apports et de les quantifier, ceci notamment grâce aux variations importantes des concentrations en éléments traces. Ce type de données ont même permis la mise en évidence en un même lieu de deux apports d'eaux des poudingues et des calcaires, de proportion variable en fonction de l'hydrologie.

Les isotopes de l'oxygène ($\delta^{18}O$) se sont révélés très utiles dans cette étude car le contraste est très net entre les signatures des eaux du Var et celles des aquifères de la basse vallée. Ce paramètre avait déjà été utilisé par Y. Guglielmi.

La forte influence chimique relativement généralisée des évaporites triasiques, ainsi que leur forte teneur en Sr, limite l'utilisation des isotopes du strontium comme marqueur d'origine des eaux des calcaires. En revanche, ceci entraîne une grande sensibilité du Sr au drainage du Trias, qui peut nous informer utilement sur le parcours parfois complexe de ces eaux.

Les isotopes du plomb ont donné des résultats complexes et n'ont pas permis de mettre en évidence une contamination nette des zones industrialisées. Au contraire, les signatures primitives du plomb mesurées dans certains échantillons d'eaux soulèvent davantage de questions sur son origine.

Temps de résidence et vitesses des aquifères

Les isotopes du radium ont été utilisés dans le but de tester cette méthode dans un contexte de faibles concentrations, et d'accéder à des vitesses de cheminement des nappes alluviales. Plusieurs techniques utilisées ont montré la faisabilité analytique de cette méthode y compris pour des aquifères à très basse concentration de radium, mais les résultats complexes semblent révéler des échanges importants avec le milieu traversé qui rendent son utilisation délicate.

Néanmoins, l'utilisation de rapports isotopiques semble permettre de s'affranchir de certains types d'échanges avec l'encaissant, et les vitesses obtenues, bien que lentes (de l'orde de 5.10^{-5} $m.s^{-1}$), paraissent en accord avec des données de la littérature.

La comparaison des données obtenues sur le radium et certains éléments a permi de confirmer une certaine homogénéité de la nappe alluviale sur une grande longueur, en minimisant les apports latéraux et leur fluctuation saisonnière. De plus, comparé au baryum, le radium a aussi permi de mieux comprendre certains processus chimiques comme la précipitation le long de l'aquifère.

Les datations réalisées par la méthode du $^{3}H/^{3}He$ dans les eaux de la nappe alluviale ont permis de comparer les résultats obtenus sur le radium avec une technique indépendante. Etant donné les âges récents des eaux, les teneurs en ^{3}He tritiogénique sont faibles et les erreurs grandes. Cependant, les vitesses calculées sont compatibles avec les résultats donnés par le radium. Des datations ont également été effectuées sur les eaux prélevées dans plusieurs forages profonds, dans l'aquifère des poudingues et celui des calcaires. Si les hypothèses utilisées dans ce modèle sont parfois incertaines étant donné le manque de connaissance sur ces systèmes profonds, il s'agit néanmoins de la première estimation de l'âge de ces eaux, compris entre 15 et plus de 60 ans. Ces données vont s'avérer indispensables pour la gestion de ces aquifères.

Perspectives

Le soutien apporté à cette étude par de nombreux acteurs de l'Eau dans la région Provence Alpes Côte d'Azur et notamment du département des Alpes Maritimes souligne l'intérêt porté aux ressources en eau de la région. L'effort pour améliorer les connaissances sur les aquifères doit être maintenu, notamment en ce qui concerne l'aspect qualitatif.

En effet, le suivi de la qualité des eaux nécessite une surveillance continue, d'autant plus que si le Var constitue l'alimentation principale d'eau aux ressources d'eau potable, c'est également une source très vulnérable aux pollutions accidentelles, dans un environnement très urbanisé. Si la qualité des eaux souterraines est en partie surveillée sur les champs de captage de Carros et de Saint-Laurent, ce suivi ne concerne que 5 éléments (Zn, Cd, Pb, Cu et Cr). De plus, il est limité par la sensibilité des techniques utilisées qui ne permet pas de détecter des pollutions à des niveaux très faibles. Une plus large gamme d'éléments devrait être suivie, incluant notamment le B. De plus, de nombreux éléments n'ont pas pu être analysés au cours de cette étude, et il me semble nécessaire d'établir un fond géochimique pour des éléments supplémentaires, notamment d'autres éléments définis comme « métaux lourds » tels que Cr, Hg, Ni, Sn, Sb.

Le niveau de la nappe alluviale se situe à une faible profondeur, ce qui constitue une forte vulnérabilité face aux pollutions, notamment vis-à-vis des axes routiers, industries, casses automobiles, exploitations agricoles, … La sensibilisation des professionnels travaillant dans ce secteur et des usagers de l'eau doit être poursuivie comme prévue par le SAGE « Basse Vallée du Var ». Le développement socioéconomique de la basse vallée croissant (industrialisation et urbanisation), soutenu par le projet de l'OIN Eco-Vallée (OIN : Opération d'Intérêt National) devra être effectué dans le respect des ressources naturelles, ce qui apparaît comme un défi.

Concernant la contamination par les nitrates, une attention particulière est à apporter car son origine est différente de celles des éléments traces. De plus, il semble qu'il y ait plusieurs origines des nitrates : l'agriculture et les eaux usées des zones résidentielles. L'analyse des isotopes de l'azote ($\delta^{15}N$) et du $\delta^{18}O$ dans les nitrates permettrait de confirmer la distinction entre ces 2 origines, qui a été proposée à partir des données du Br^-. Dans le cas d'une pollution par les rejets d'eaux usées des résidences non reliées au réseau d'assainissement, la gestion mieux contrôlée de ces eaux usées dans les meilleurs délais permettra de limiter la dégradation de la ressource de l'aquifère des poudingues, d'ores et déjà envisagée en tant que ressource de remplacement.

Cette étude a montré que le Var constitue la source principale d'eau pour la nappe alluviale. Cependant, si les prélèvements ont été réalisés à différentes périodes hydrologiques sur une durée de 2 ans, aucun ne correspond à un étiage vraiment sévère comme celui de la décennie 1980-1990. Le suivi de quelques points dans la vallée caractéristiques des échanges devrait être poursuivi à plus long

terme. Les variations qui ont été observées sont de l'ordre du mois (à l'exception du Var) : un suivi mensuel pourrait être suffisant pour apporter des informations importantes sur le fonctionnement à long terme de l'aquifère. Je suggère comme sites de suivi : le Var, un site de la nappe alluviale partiellement influencée par les poudingues (comme le site *cal*) et un site non influencé par les apports latéraux (comme le site *pay*). En ce qui concerne le ou plutôt les aquifères des poudingues, les résultats, et notamment les teneurs en éléments traces, ont montré une assez grande hétérogénéité. Il a été difficile, dans le cadre de ce travail de thèse, d'approfondir ces disparités de composition afin de tenter d'y voir plus clair dans les divers types d'eaux des poudingues. Ce point paraît crucial, surtout si cette ressource est susceptible d'être exploitée dans l'avenir.

L'analyse d'éléments traces supplémentaires pourrait permettre de déterminer de nouveaux marqueurs, plus spécifiques de certaines eaux, comme par exemple l'iode qui, d'après une étude de Kilchmann et al. (2004), semble être caractéristique des eaux provenant de formations calcaires.

Un des problèmes majeurs de l'outil hydrochimique est la spécificité de chaque site de prélèvement pouvant parfois induire un doute sur le caractère représentatif du site vis-à-vis de la nappe alluviale globale. L'exemple de Plan-de-Gattières illustre ce fait, avec des sites clairement influencés par les poudingues mais la chimie des eaux dans la nappe en aval ne semble pas significativement affectée par cet apport. Quelle est la géométrie de ces apports latéraux? Comme dans toutes les zones où des apports sont suspectés, il faudrait réaliser des prélèvements avec un maillage beaucoup plus complet, notamment plus ou moins près de la zone d'influence supposée. Il faudrait également pouvoir réaliser des profils de concentrations en fonction de la profondeur, à plusieurs endroits, afin de mettre en évidence une éventuelle stratification due à des arrivées locales ou à une variation de granulométrie modifiant les écoulements et/ou à une variation de paramètre physico-chimique (pH, oxygène dissous, Eh non mesuré dans nos prélèvements). Parallèlement, un autre problème de l'hydrochimie consiste dans la difficulté d'obtenir des informations sûres et précises sur le forage ou le puits, concernant les profondeurs crépinées et la coupe géologique.

La présente étude a permis de préciser le fonctionnement du système aquifère de la région, mais a aussi initié l'utilisation de techniques originales, avec plus ou moins de succès, et dont certaines pourraient être poursuivies et affinées. C'est le cas des modèles de mélanges, en améliorant les points de prélèvement dans cette optique, des mesures d'âge tritium/hélium dans les nappes profondes, maintenant plus accessibles. Concernant les isotopes du radium, les résultats paraissent étonnamment cohérents avec des résultats obtenus par d'autres techniques, ceci malgré des complexités avérées qui n'ont pas été suffisament traitées, sur le plan théorique et mathématique. L'une des perspectives pourrait être d'appliquer cette méthode sur un système plus simple, et d'étudier en profondeur les échanges avec la matrice aquifère, et notamment de tenter d'approcher le facteur de retard. Des traçages peuvent être conjointement envisagés sur des distances assez grandes pour être

représentatives des propriétés moyennes de l'aquifère, tout en restant réalisables en fonction de la dispersion et avec des périodes de temps réalistes.

L'étude du radon pourrait également permettre d'améliorer les connaissances sur le système aquifère en tant que traceurs des eaux souterraines en opposition aux eaux de surface, ce qui semble d'ores et déjà mis en évidence par quelques mesures préliminaires qui viennent d'être réalisées (non publiées). D'autre part, l'activité du radon est utilisée dans certaines études précédentes dans le but d'estimer le flux par recul alpha, ce qui pourrait permettre par conséquent de développer les connaissances sur les isotopes du radium.

En ce qui concerne la piézométrie, les cartes réalisées donnent des informations essentielles mais la densité des points de mesures est parfois trop limitée et conduit à des incertitudes trop importantes : ceci pourrait être amélioré avec là encore un maillage plus dense. La cote du Var en divers endroits doit également être mesurée. Une carte piézométrique a été réalisée dans l'aquifère des calcaires jurassiques malgré, là encore, un nombre limité de points de mesures. Il serait intéressant de réaliser un travail comparable dans l'aquifère des poudingues. L'approche couplée par la piézométrie et l'hydrochimie doit être poursuivie car les informations obtenues sont complémentaires. Je suggère donc de mesurer la piézométrie au cours des prochains prélèvements si ceux-ci sont poursuivis.

Enfin l'étape suivante nécessaire à l'amélioration des connaissances du système aquifère de la basse vallée du Var serait une modélisation qui prendrait en compte à la fois les caractéristiques géologiques et hydrogéologiques couplées aux données hydrochimiques qui ont pu être recueillies lors de ce travail. Néanmoins, il est crucial de poursuivre l'acquisition de données, nécessaires à une modélisation peformante.

Annexes

Liste des annexes :

Annexe 1 : Données disponibles sur les sites de prélèvement

Annexe 2 : Tests analytiques sur l'ICP-MS

Annexe 3 : Protocoles de préparation des échantillons

Annexe 4 : Spéciation des espèces aqueuses par le code WinHumicV

Annexe 1 : Données disponibles sur les sites de prélèvements

I. Coupes des puits exploités pour l'eau potable

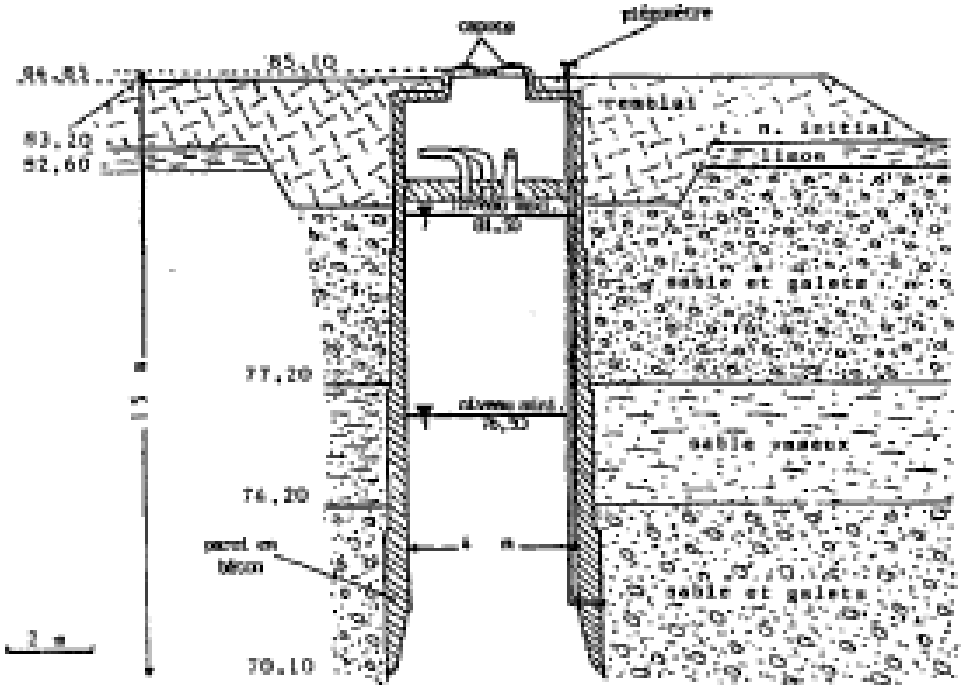

Figure A 1 : Coupe du puits du captage du Bastion (code *bas*) (tiré de Mangan et Guglielmi, 1994)

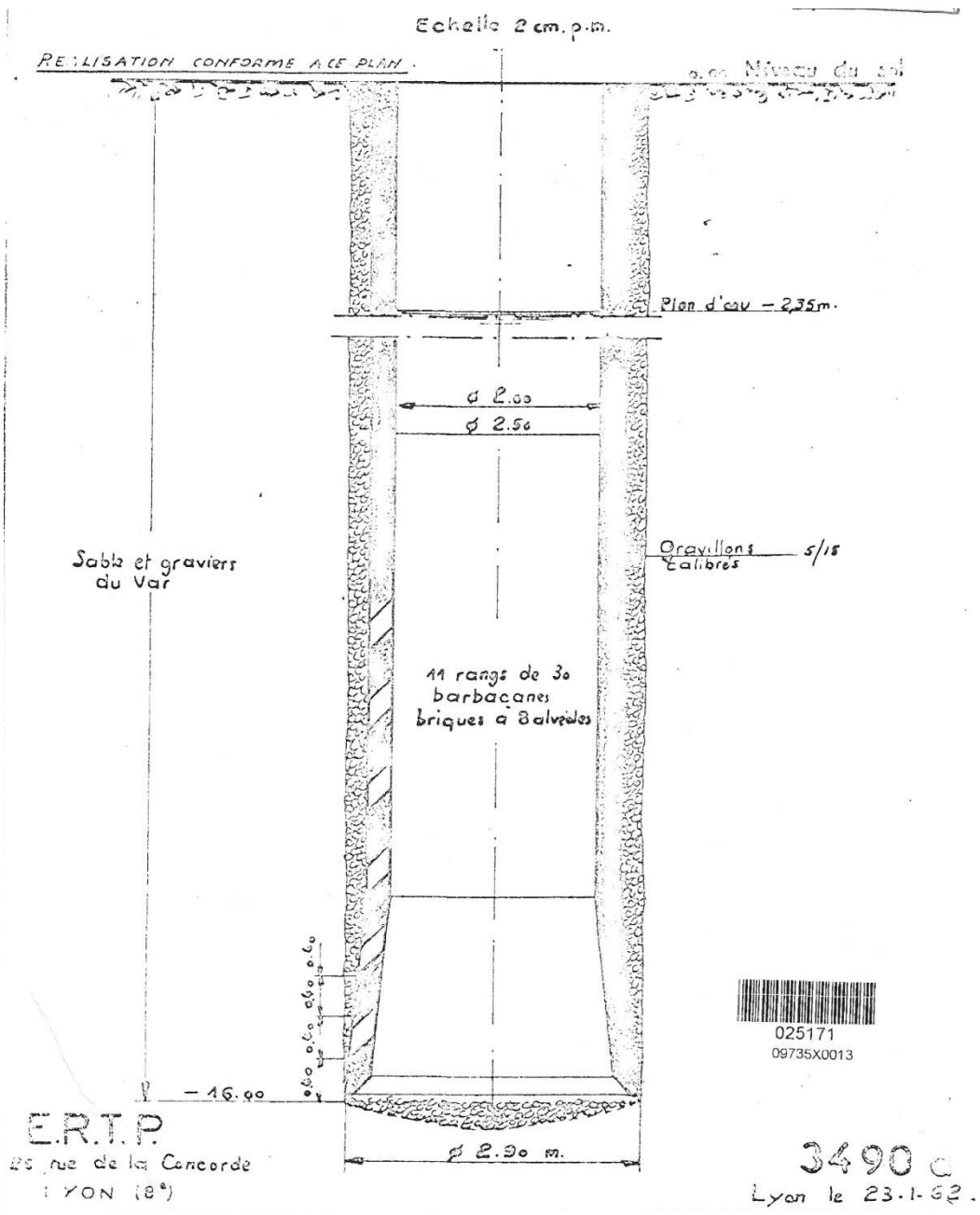

Figure A 2 : Coupe du puits 4 du captage de Carros (code *ca4*) (document SIEVI).

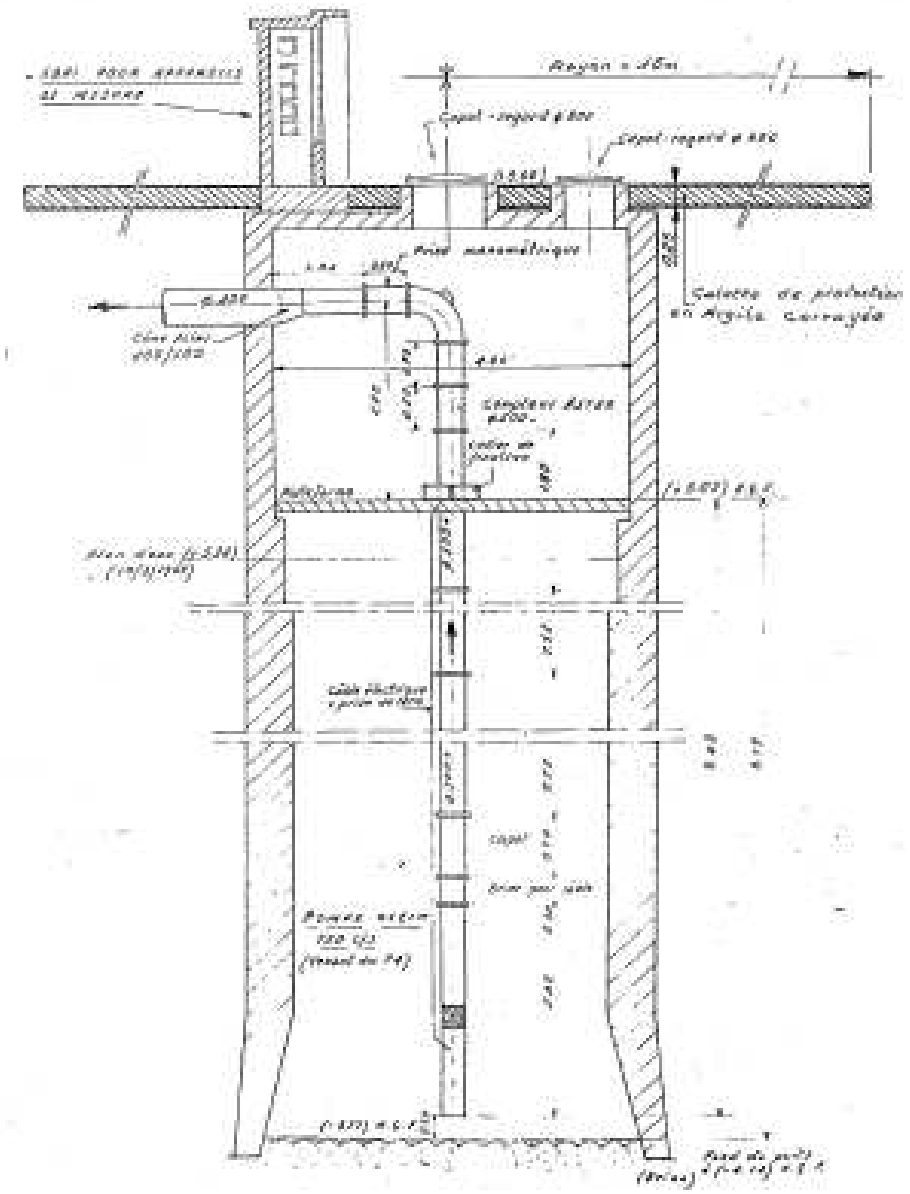

Figure A 3 : Coupe du puits 1, champ de captage des Prairies (code *pp1*) (tiré de Ivaldi, 2004)

II. Coupes des forages réalisés par le Conseil Général

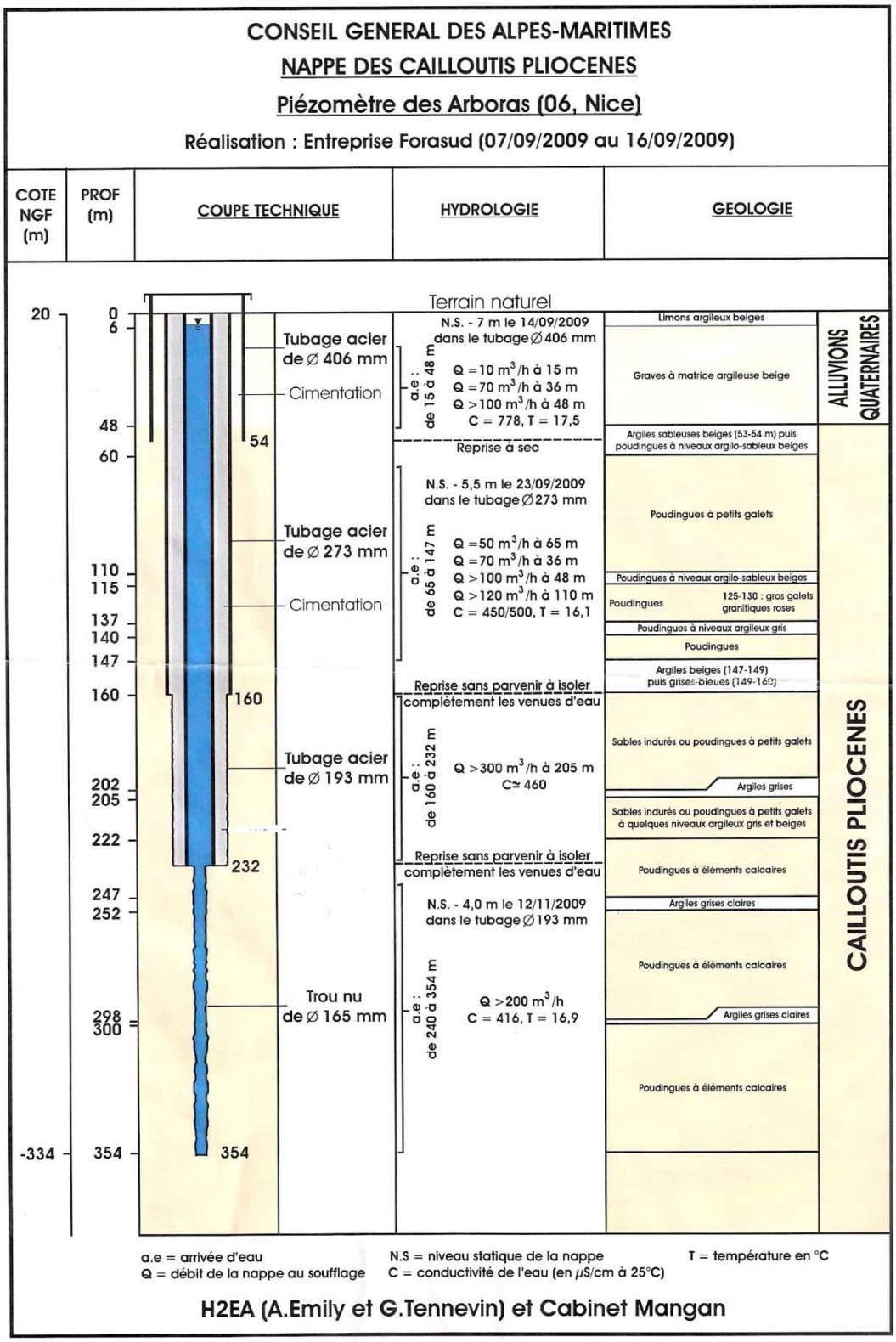

Figure A 4 : Coupe du forage des Arboras (code *arb*) (tiré de H2EA et Mangan, 2010)

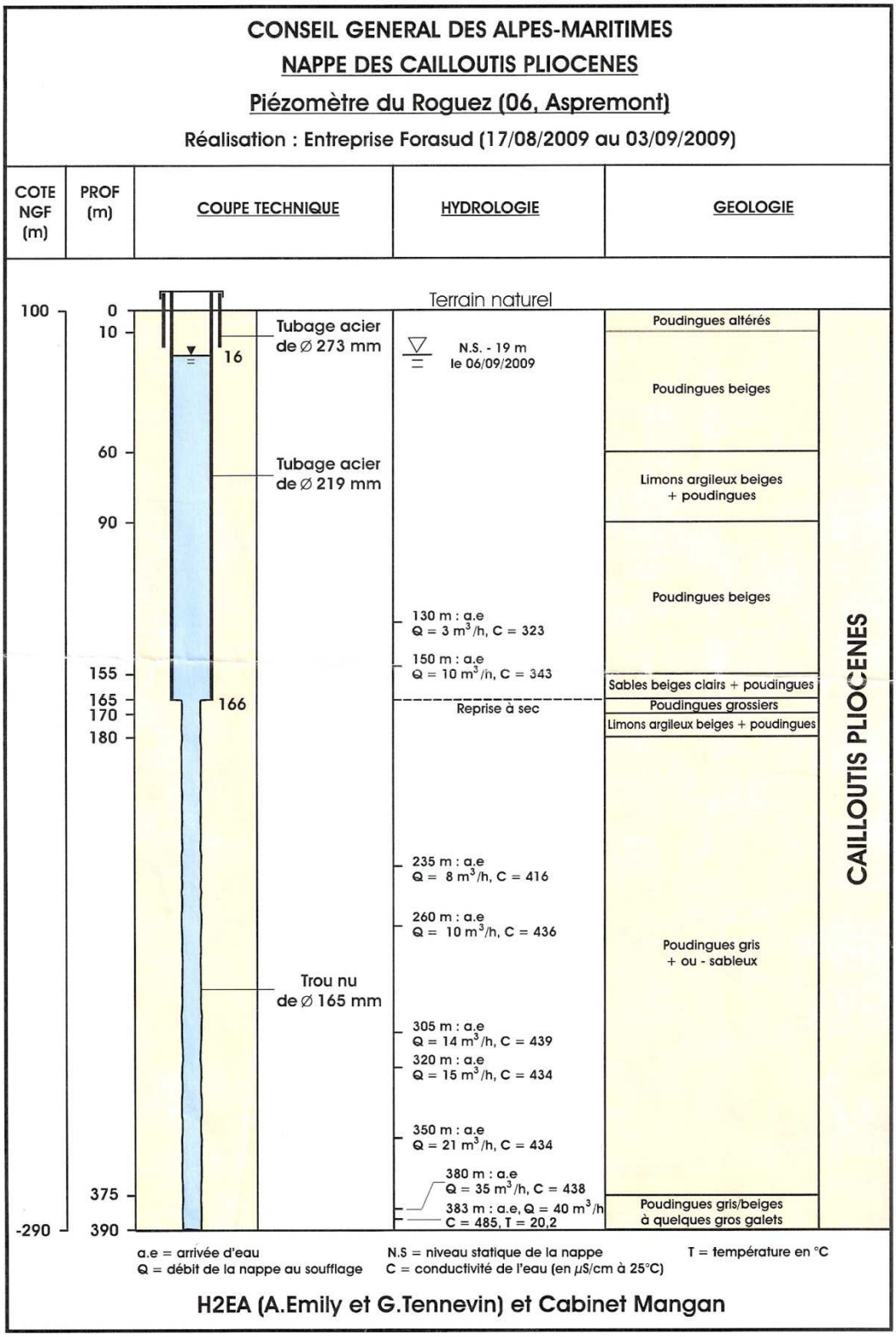

Figure A 5 : Coupe du forage de Roguez (code *rgz*) (tiré de H2EA et Mangan, 2010)

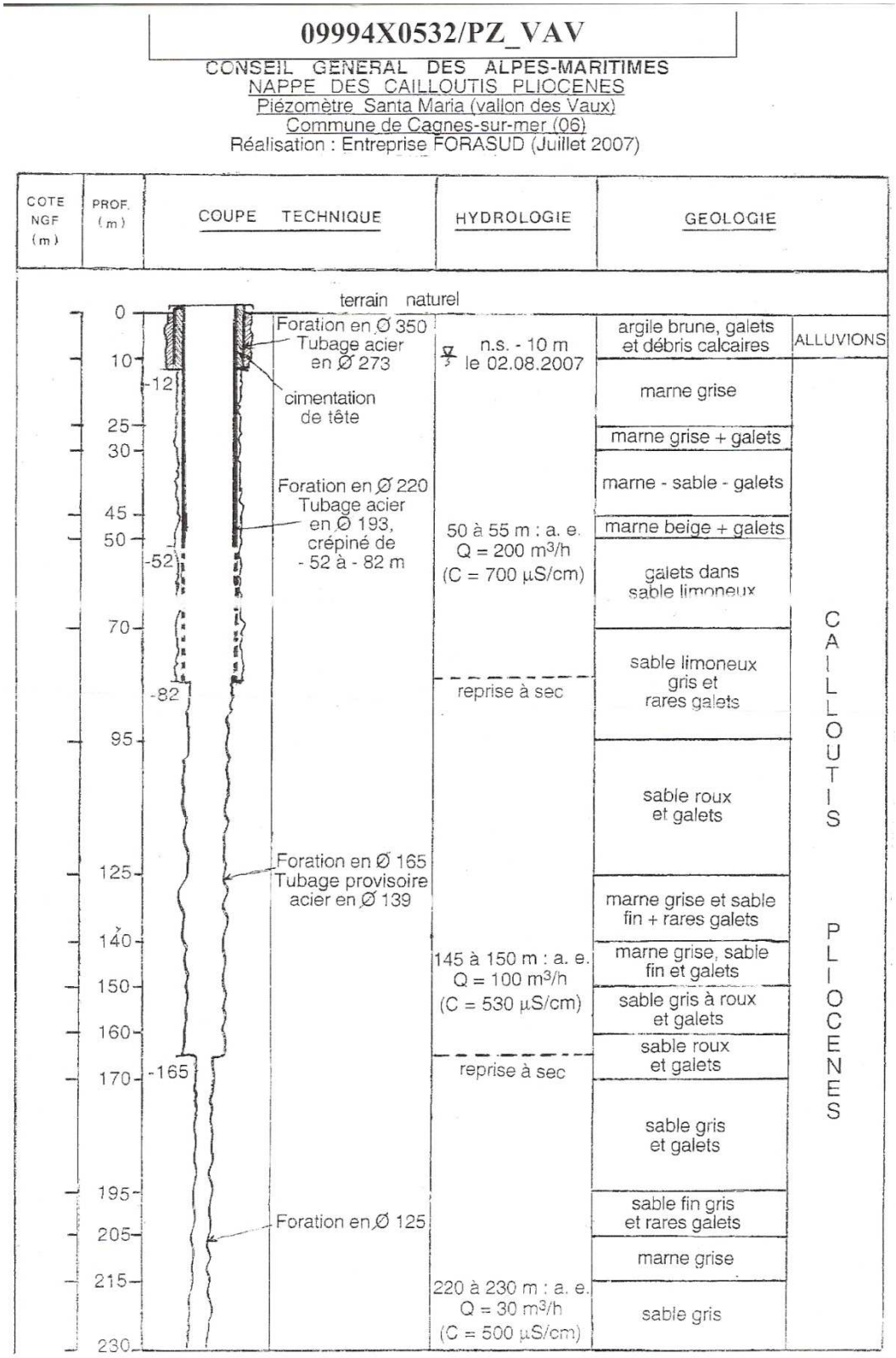

Figure A 6 : Coupe du forage du vallon des Vaux (code *vax*) (document Conseil Général 06)

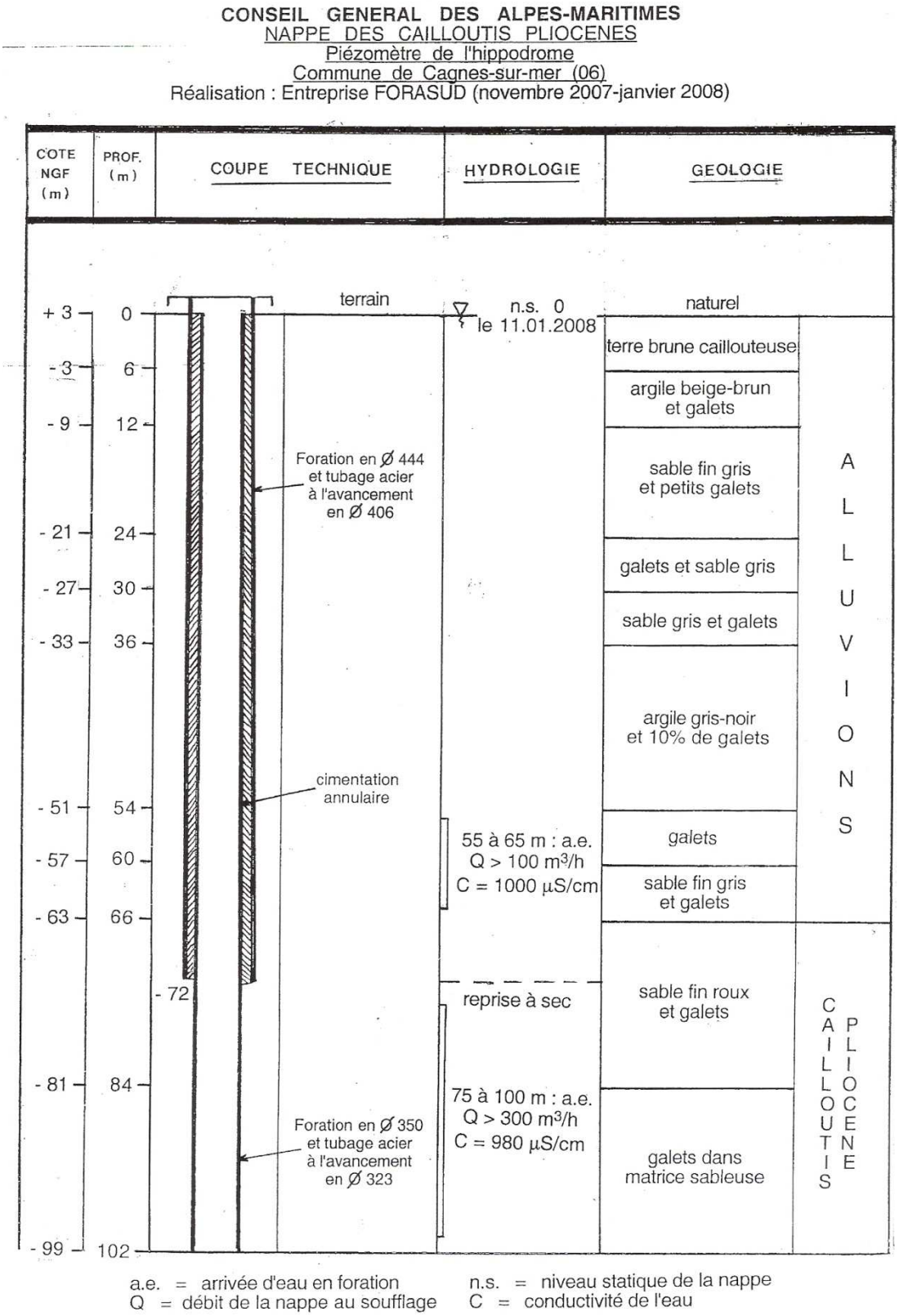

Figure A 7 : Coupe du forage de l'hippodrome (code *hip*) (document Conseil Général 06)

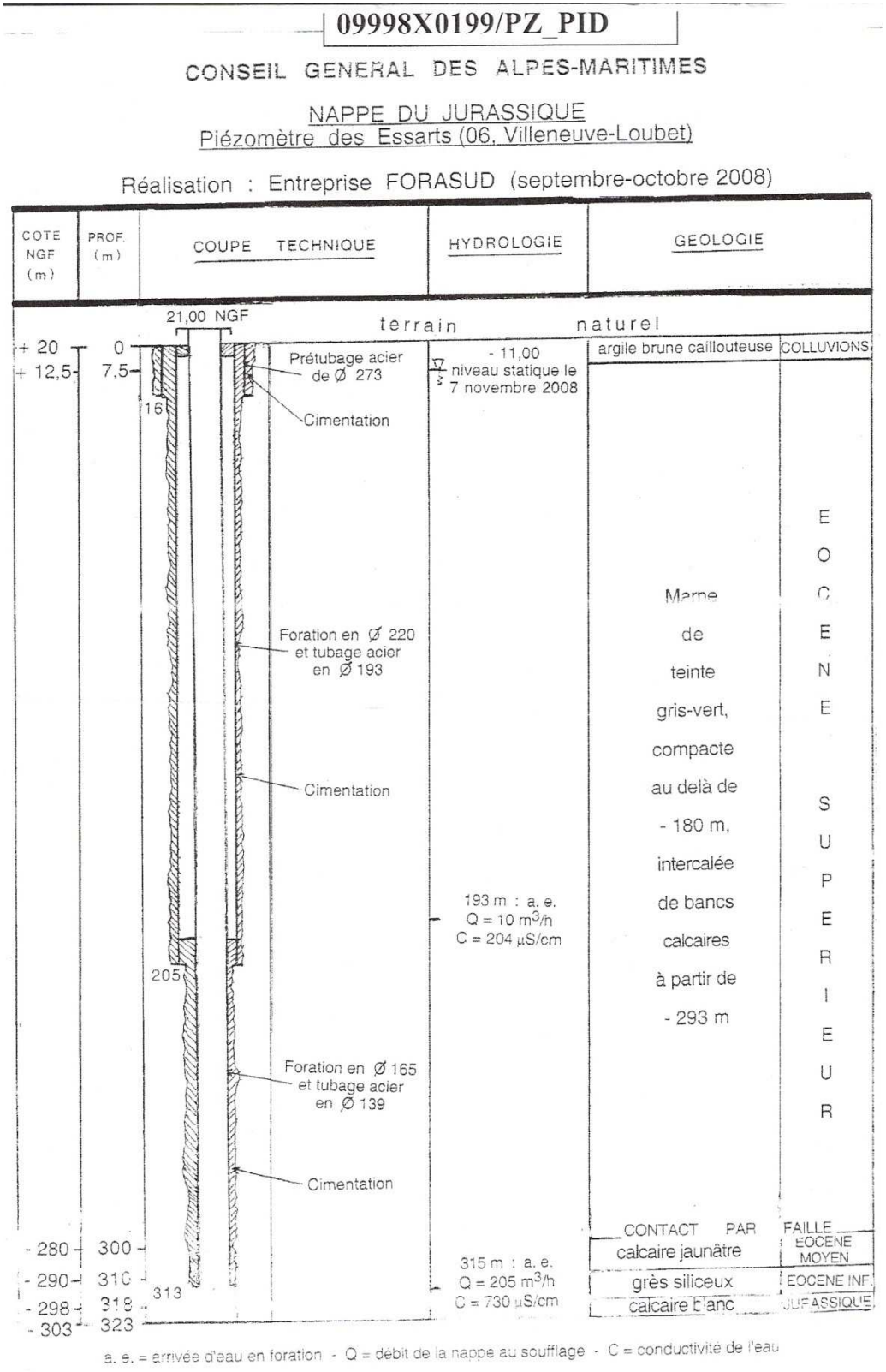

Figure A 8 : Coupe du forage de Pied-de-Digue (code *pdd*) (document Conseil Général 06)

III. Autres prélèvements

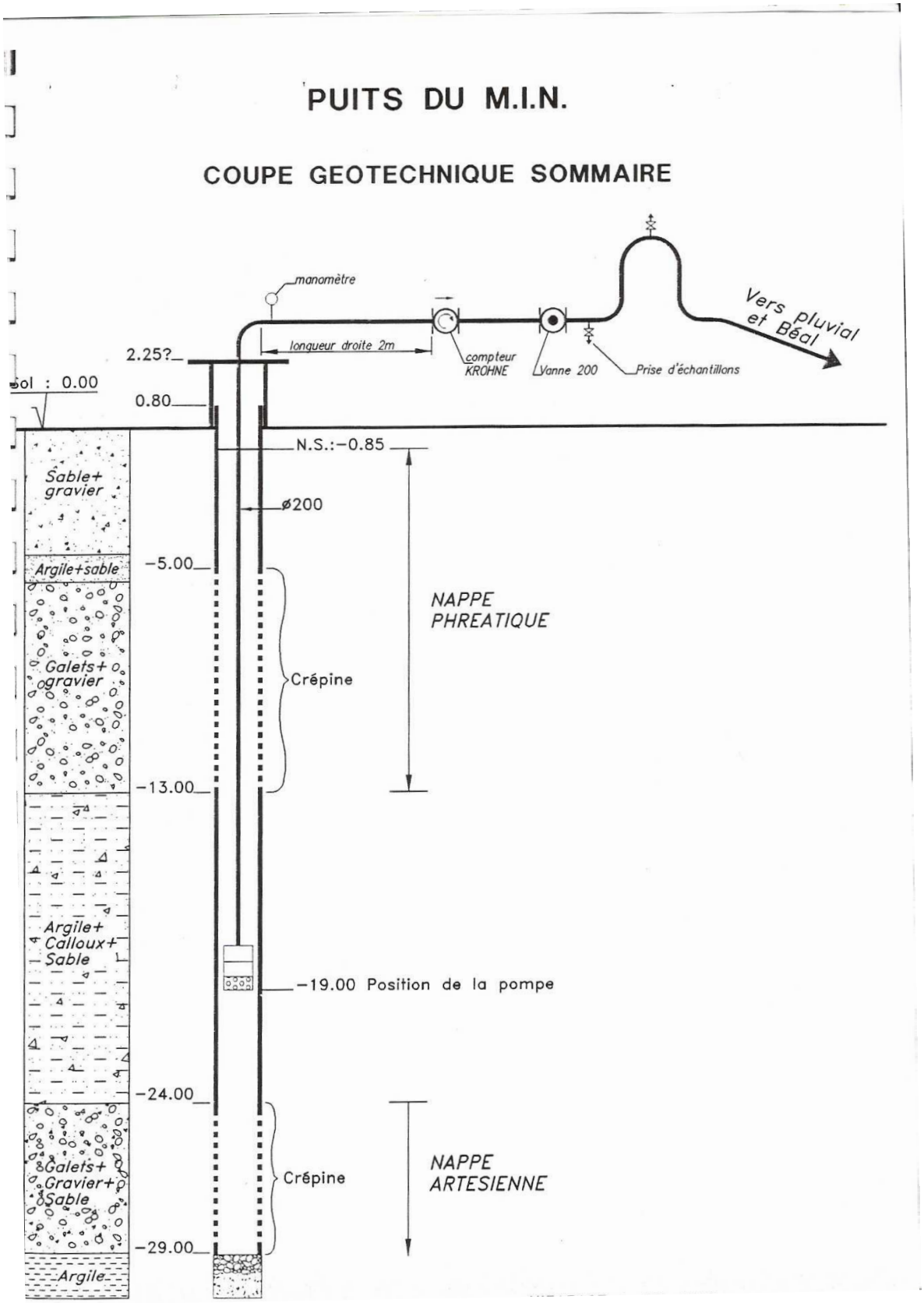

Figure A 9 : coupe du forage MIN (code min) (document Véolia Eau)

Tableau A 1: description des sites d'échantillonnage

	Nom	code	Coordonnées GPS (système WGS84)		Rive (Gauche, Droite)	Ouvrage	Profondeur atteinte « estimée »	Propriété
Nappe alluviale	*Plan du Var robinet*	pdv	N 43°51,632	E 7°12,020	G	robinet	?	captage
	Plan du Var forage	pdvf	N 43°51,632	E 7°12,020	G	forage	?	municipal
	Baou Roux place	brp	N 43°50,768	E 7°11,860	G	robinet	?	municipal
	Linde	lnd	N 43°50,529	E 7°11,767	G	forage	35	industriel
	Baou Roux stade	brs	N 43°50,446	E 7°11,878	G	forage	?	particulier
	Gilli	gil	N 43°50,248	E 7°11,406	D	robinet	60	particulier
	Lac du Broc	brc	N 43°49,094	E 7°10,971	D	gravière	-	CG06
	Pieracci	pie	N 43°49,047	E 7°11,416	G	forage	28 - 30	pépinière
	Bastions	bas	N 43°47,801	E 7°12,475	G	puits	13	captage
	plans	pln	N 43°47,406	E 7°12,100	D	forage	53	agriculteur
	Carros truite	cat	N 43°47,350	E 7°12,500	D	robinet	?	captage
	Spinelli	spi	N 43°47,471	E 7°12,949	G	robinet	?	particulier
	Carros P6	ca6	N 43°47,305	E 7°12,40	D	puits	20	captage
	Carros P4	ca4	N 43°47,160	E 7°12,519	D	puits	16	captage
	Carros P5	ca5	N 43°47,130	E 7°12,542	D	puits	20	captage
	La Manda P3	man	N 43°46,238	E 7°12,246	D	puits	?	captage
	StadeCarros	stc	N 43°46,033	E 7°12,083	D	robinet	?	municipal
	Auda	aud	N 43°45,830	E 7°11,698	D	robinet	?	agriculteur
	Vive le J	vij	N 43°44,526	E 7°11,205	G	forage	?	pépinière
	Calandri	cal	N 43°45,097	E 7°10,950	D	forage	?	agriculteur
	Bernardi	brn	N 43°44,431	E 7°10,769	D	forage	?	agriculteur
	Maccario	mcc	N 43°44,288	E 7°10,766	D	robinet	10	industriel
	Sainclair	scl	N 43°43,777	E 7°10,780	D	robinet	?	pépinière
	Payan	pay	N 43°43,442	E 7°11,275	G	robinet	12 - 16	particulier
	Beccaria	bec	N 43°42,534	E 7°10,821	D	robinet	?	agriculteur
	Pugets P1	pu1	N 43°41,980	E 7°11,096	D	puits	?	captage
	Pugets P2	pu2	N 43°41,931	E 7°11,094	D	robinet	15	captage
	Pugets P3	pu3	N 43°41,900	E 7°11,100	D	puits	?	captage
	Pugets P4	pu4	N 43°41,876	E 7°11,105	D	puits	20	captage
	St Laurent P1	sl1	N 43°41,840	E 7°11,111	D	puits	?	captage
	St Laurent P4	sl4	N 43°41,741	E 7°11,126	D	puits	?	captage
	St Laurent P8	sl8	N 43°41,615	E 7°11,147	D	puits	20	captage
	Prairies P1	pp1	N 43°40,880	E 7°11,615	G	puits	25	captage
	Gymnase St Laurent	gsl	N 43°40,416	E 7°11,512	D	forage	?	municipal
	Sagnes P12	sa12	N 43°40,401	E 7°11,845	G	puits	25	captage
	Sagnes P7	sa7	N 43°40,201	E 7°11,934	G	puits	10	captage
	MIN	min	N 43° 40,133	E 7°12,276	G	forage	13 - 30	industriel
	Sagnes PA	saa	N 43°39,990	E 7°12,046	G	puits	80	captage
	Aéroport puits 35	ap35	N 43°39,916	E 7°12,362	G	forage	50	industriel
	Aéroport réinjection	api	N 43°40,024	E 7°13,109	G	forage	50	industriel
	Aéroport puits 27	ap27	N 43°39,667	E 7°12,300	G	forage	57,3	industriel
	Tines FP1	ti1	N 43°39,256	E 7°07,842	D	puits	68 - 70	captage
	Tines FS2	ti2	N 43°09,214	E 7°07,883	D	puits	15	captage
Var	*Var Pt Ch Albert*	va8	N 43°50,250	E 7°11,517	-	rivière		
	Var seuil7	va23	N 43°45,843	E 7°12,233	-	rivière		
	Var Carrefour	vcf	N 43°43,833	E 7°10,967	-	rivière		
	Var St laurent (stade)	vsl	N 43°40,367	E 7°11,733	-	rivière		
	Var aval	va12	N 43°40,317	E 7°11,783	-	rivière		
Affluents	*Vésubie*	ves	N 43°51,632	E 7°12,020	G	rivière		
	Estéron	est	N 43°50,227	E 7°10,377	D	rivière		
	Porquier	por	N 43°47,523	E 7°13,179	G	rivière		
	VA10	va10	N 43°46,917	E 7°12,800	D	canal		
	Le Loup Tines	lpv	N 43°39,268	E 7°07,832	-	rivière		
	Le Loup Amont	lpm	N 43°40,186	E 7°06,306	-	rivière		

Tableau A 1 (suite)

	Nom	code	Coordonnées GPS (système WGS84)		Rive (Gauche, Droite)	Ouvrage	Profondeur atteinte « estimée »	Propriété
aquifère des Calcaires	*Aïgua Cauda*	agc	N 43°51,648	E 7°12,295	G	source	-	captage
	Villa Faraud source	vfr	N 43°50,215	E 7°11,369	D	source	-	particulier
	gravière	gra	N 43°48,700	E 7°06,314	D	ruisseau	-	captage
	grav p1	gr1	N 43°48,708	E 7°05,218	D	forage	?	captage
	grav p2	gr2	N 43°48,721	E 7°05,081	D	forage	?	captage
	grav p3	gr3	N 43°48,721	E 7°04,887	D	forage	?	captage
	Gourg vallon	grv	N 43°47,066	E 7°10,581	D	ruisseau	-	
	Gourg source	grg	N 43°47,115	E 7°10,439	D	source	-	
	fondeirasse	fon	N 43°46,163	E 7°10,394	D	source captée	-	captage
	st martin	sma	N 43°49,223	E 7°9,951	D	source captée	-	captage
	Sausses	sau	N43°45,107	E 7°09,513	D	source captée	-	captage
	Sourcet	src	N 43°45,492	E 7°06,967	D	source captée		captage
	Riou	rio	N 43°45,483	E 7°06,958	D	source captée		captage
	Giordano	gio	N 43°44,806	E 7°10,513	D	forage	30	particulier
	Mourailles	mou	N 43°40,893	E 7°15,330	G	source captée	-	captage
	Lauron	lau	N 43°41,339	E 7°04,262	D	source captée	-	captage
	noyers	noy	N 43°41,821	E 7°03,019	D	source captée	-	captage
	Pied de digue	pdd	N 43°38,437	E 7°07,543	D	forage	323	CG06
aquifère des Poudingues	*Vallon Tuilière*	tui	N 43°47,267	E 7°11,783	D	ruisseau	-	
	Portanery	prt	N 43°47,228	E 7°12,018	D	robinet	?	agriculteur
	Daniel	dan	N 43°46,942	E 7°12,134	D	forage	70	agriculteur
	Roguez	rgz	N 43°43,320	E 7°13,401	G	forage	390	CG06
	herrewyn	her	N 43°43,533	E 7°13,200	G	forage	?	industriel
	St Sylvestre1	sy1	N 43°43,991	E 7°14,647	G	forage	?	industriel
	St Sylvestre2	sy2	N 43°43,991	E 7°14,647	G	forage	?	industriel
	Iscles source	isc	N 43°42,589	E 7°10,678	D	source	-	
	La tour	tou	N 43°42,293	E 7°10,666	D	source	-	
	Piol	pio	N 43°42,160	E 7°15,183	G	source captée	-	
	ragni	rgn	N 43°41,857	E 7°09,537	D	forage	?	particulier
	Arboras	arb	N 43°41,609	E 7°11,987	G	forage	354	CG06
	Vallon des vaux	vax	N 43°40,988	E 7°09,319	D	forage	230	CG06
	snadec	sna	N 43°40,900	E 7°09,833	D	robinet	18	industriel
	Tines poudingues	tip	N 43°39,076	E 7°08,086	D	source captée	-	captage
	Hippodrome	hip	N 43°38,674	E 7°08,624	D	forage		CG06

Tableau A 2 : Caractéristiques des ouvrages échantillonnés sur les champs de captage (modifié d'après Hydratec, 2008)

	code	Type d'ouvrage	Profondeur de l'ouvrage en m	Cote du haut de la crépine en m NGF	Cote du bas de la crépine ou du puisard ou des drains en m NGF	Cote altimétrique de la crépine de la pompe en m NGF	Niveau statique de la nappe en m NGF	Diamètre de l'ouvrage en m	Date de réalisation	Caractéristiques de l'aquifère capté
Sagnes	saa	puits profond à fond plat sans puisard	80			-4.38		1.5	1933	Nappe captive
	sa7	puits équipé en fond d'un puisard	9.76		-0.9	-0.66		4		
	sa12	Puits à drain rayonnant	26.35		-15.25	-5.5		3		Nappe captive
rairies	pp1	Puits à drain rayonnant	25.5		-7.76	?	7.80	4		3 réservoirs alluviaux identifiés.
St-Laurent du Var	sl1	Puits à barbacanes	?	?	?	?				aquifère multi couches
	sl4	Puits à barbacanes	?	?	?	?				seule la nappe supérieure
	sl8	Puits à barbacanes	23.19	0.65	9.35	pompe immergée à la cote - 1.18 m	13.76	3		est actuellement exploitée
Pugets	pu1	Puits		?	?	?		3 m		
	pu2	Puits	19	?	?	pompe immergée à la cote +4.23 m	[16.01 ; 9.50]	3 m		aquifère multi couches
	pu3	Puits		?	?	?		3 m		seule la nappe supérieure
	pu4	Puits	20.5	?	?	pompe immergée à la cote +4.20 m		3 m		est actuellement exploitée.
Carros	ca4	Puits à barbacanes	16	70.3	61.5	?	environ 76.80	2	(1961)	
	ca5	Forage	20	72	58	?		4.5	1972	Nappe libre unique
	ca6	?	20	?	?	?		3	1972	
Bastion	bas	Puits	13	74	73.85	5 groupes immergés à la cote +73.85 m	[81.50 ; 76.50]	4 m (diamètre intérieur)		Nappe libre unique
La Manda	man	Puits	16.5	51.5	49.5			1.5	1953	Nappe libre unique T=0.2 m²/s
Tines	ti1	Puits	75							
	ti2	Puits								

Annexe 2 : Tests analytiques sur l'ICP-MS

I. Tests avec la cellule de collision (DRC : Dynamic Reaction Cell)

L'ICPMS utilisé au laboratoire (Elan DRC II, Perkin Elmer) possède une cellule de réaction (DRC) qui permet de supprimer les recombinaisons moléculaires formées dans le plasma qui interfèrent la mesure de certains éléments. Ces recombinaisons peuvent interférer de façon plus ou moins importante les éléments suivants Al, Ni, Co, Cu, Fe, As, et donc fausser leur mesure. Par exemple, l'isotope ^{56}Fe peut être interféré par la recombinaison moléculaire $^{16}O^{40}Ca$. L'utilisation de cette DRC a donc été envisagée pour mesurer ces éléments. Les paramètres de la DRC ont dans un premier temps été optimisés pour chaque élément cité précédemment. Des mesures ont ensuite été réalisées pour tester l'efficacité de cette cellule sur des solutions synthétiques comprenant des concentrations de macroéléments interférents et d'éléments traces comparables à celles des eaux naturelles.

1. Optimisation

Deux paramètres sont à optimiser : le « cell gas flow » (débit du gaz injecté dans la cellule de collision, ici NH_3 pour Al, Ni, Co, Cu, Fe et un mélange ArH_2 pour As) et le RPq (paramètre de réglage de bande passante). L'optimisation est effectuée en analysant : 1) une solution « matrice » avec l'interférent, et 2) une solution « matrice + analyte », l'analyte étant l'élément interféré étudié. Les paramètres sont optimisés de façon à réduire au maximum l'intensité de l'interférent tout en gardant une intensité de l'analyte suffisante.

Exemple du chrome (^{52}Cr interféré par $^{40}Ar^{12}C$)

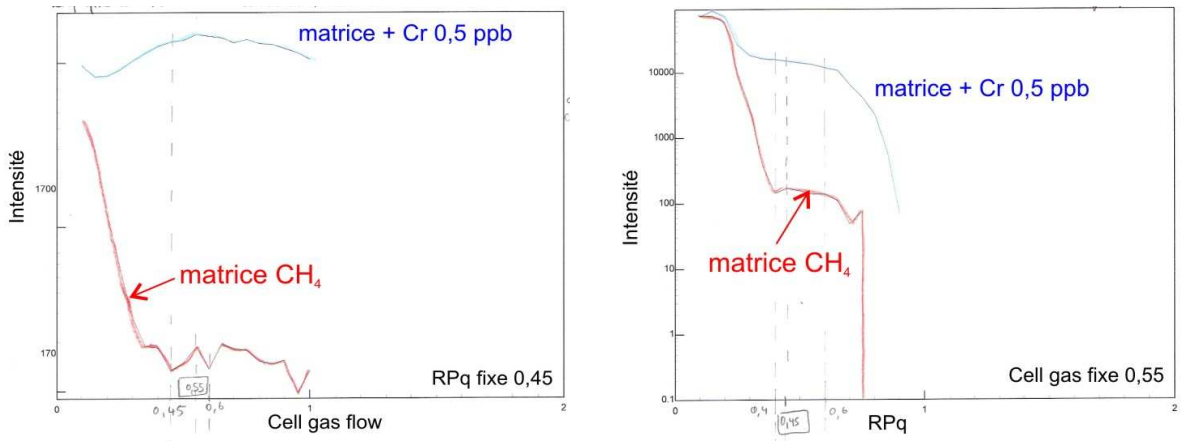

Figure A 10 : Optimisation des paramètres « cell gas flow » et « RPq » pour l'analyse du Cr, interféré par $^{40}Ar^{12}C$.

Les paramètres choisis pour le Cr sont « Cell gas flow » = 0,55 mL/min et « RPq » = 0,45.

Exemple du fer (^{56}Fe interféré par $^{40}Ar^{16}O$ ou $^{40}Ca^{16}O$)

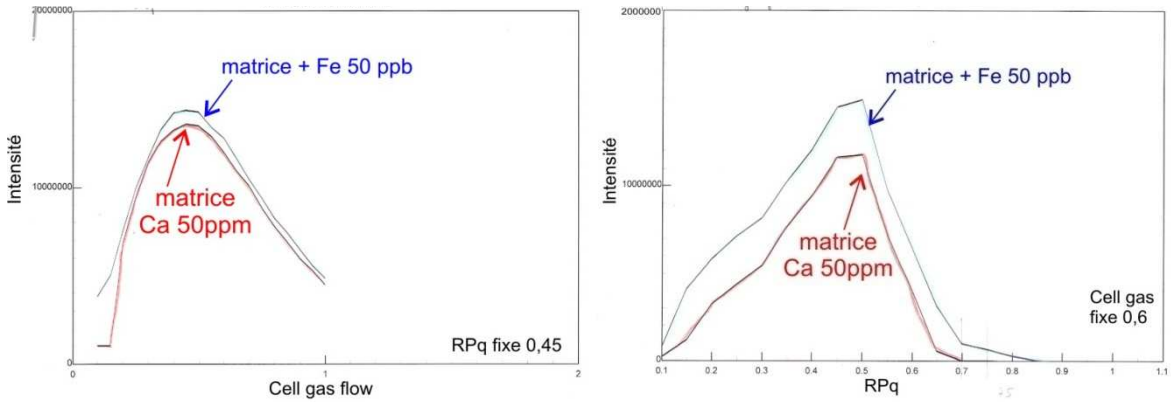

Figure A 11 : Optimisation des paramètres « cell gas flow » et « RPq » pour l'analyse du Fe, interféré par $^{40}Ca^{16}O$.

Dans le cas présenté du fer, l'optimisation est délicate car les 2 courbes sont parallèles. On observe le même problème avec le ^{60}Ni et le ^{59}Co (interférés par $^{44}Ca^{16}O$ et $^{43}Ca^{16}O$ respectivement), même pour des concentrations plus fortes en Ca (500ppm) considéré comme l'interférent par les potentielles recombinaisons avec O. Il est difficile de choisir une valeur pour le cell gas flow, en revanche on prend la valeur de RPq pour laquelle l'intensité de l'interférent dans la matrice est nulle (= 0,7). Le Tableau A 3 résume les paramètres choisis pour les différents éléments étudiés.

Tableau A 3 : paramètres d'optimisation (cell gas flow et RPq) de la DRC pour le Co, Ni, Fe, Cr, Al

	Gaz utilisé	Cell gas flow mL/min	RPq	remarques
Co		?	0,7	Pas de valeur de cell gas flow optimale.
Ni		?	0,7	id.
Fe	NH_3	?	0,7	id.
Cr		0,55	0,45	OK
Al		0,45	0,2 – 0,6	Pas de différence selon la valeur de RPq
As	Ar/H_2	0,25-0,75	0,55	Pas de différence selon la valeur de cell gaz flow

2. Test sur des eaux synthétiques

On teste l'efficacité de la correction des interférences par la DRC à partir de solutions synthétiques dans lesquelles est ajouté l'interférent. Dans le cas de Al, Ni, Co, Cu et Fe, l'eau de référence SLRS-4 (NRC-CNRC, National Research Council-Conseil National de Recherches Canada) est utilisée en y ajoutant successivement : a) 50, 100 et 400 mg/L de Ca^{2+} (concentration médiane dans les eaux échantillonnées au cours de la thèse : 90 mg/L) pour tester les interférences du Ca sur Ni, Co et Fe, et b) 80, 160 et 760 mg/L de HCO_3^- (concentration médiane 207 mg/L) pour tester les interférences du C sur Cr et Al.

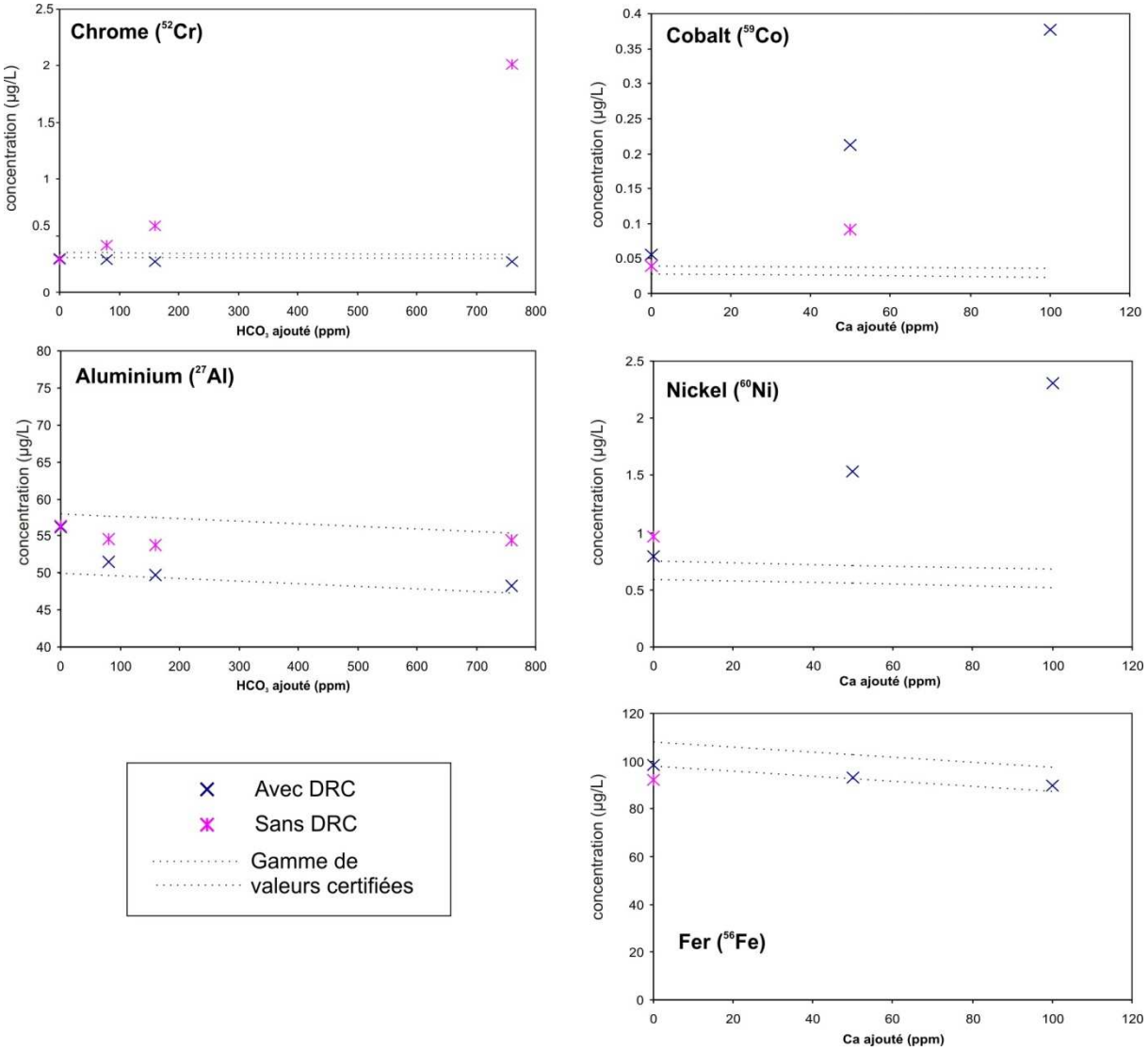

Figure A 12 : Tests avec et sans DRC sur des solutions de SLRS4 spikées en C et en Ca, interférents du Cr, Al, Co, Ni et Fe.

Les résultats présentés sur la Figure A 12 montrent que Al ne semble pas interféré par le carbone (par la recombinaison $^{12}C^{15}N$ ou $^{13}C^{14}N$) aux concentrations testées. Les interférences du C et du Ca ($^{40}Ar^{12}C$ et $^{40}Ca^{12}C$) sur le chrome sont bien corrigées par l'utilisation de la DRC. Pour ^{56}Fe, les interférences supposées par Ca (recombinaisons $^{40}Ar^{16}O$ ou $^{40}Ca^{16}O$) semblent efficacement corrigées par la DRC. En revanche, la DRC ne semble pas du tout efficace pour enlever les interférences du Ca pour les mesures de ^{60}Co et Ni ($^{44}Ca^{16}O$ et $^{43}Ca^{16}O$ respectivement). Suite à ces mauvais résultats, les analyses de Co, Ni et celle de Fe ont été arrêtées pour les fortes concentrations interférents, à l'exception de la mesure du Co en présence de 50mg/L de Ca. Finalement, la cellule de collision semble donc être efficace seulement pour l'analyse du Cr et du Fe, celle de l'aluminium ne nécessitant pas l'utilisation de la DRC.

Au vue de ces résultats globalement peu satisfaisants, il a été décidé de ne pas utiliser la DRC, cette technique demandant un temps supplémentaire d'analyse. Malgré des résultats non satisfaisants,

les analyses du Co ont été effectuées sans DRC car en présence de 50mg/L de Ca, les résultats sont toutefois meilleurs que ceux obtenus avec la DRC. Nous avons donc été contraints d'abandonner la mesure de certains éléments : Ni, Fe, Cr. Les mesures de Co et de Al sont donc réalisées sans DRC, en contrôlant régulièrement la mesure de l'analyse de l'eau certifiée SLRS-4.

II. Tests sur les étalons internes

Afin de corriger la dérive souvent importante de l'appareil au cours de la journée d'analyse, les tests suivants ont été réalisés (le 15/12/08) dans le but de choisir le meilleur étalon interne pour chaque élément analysé. La dérive de l'intensité n'étant pas similaire pour tous les éléments, nous avons cherché à savoir si cette dérive était liée à la masse de l'élément ou plutôt à la valeur de l'énergie d'activation.

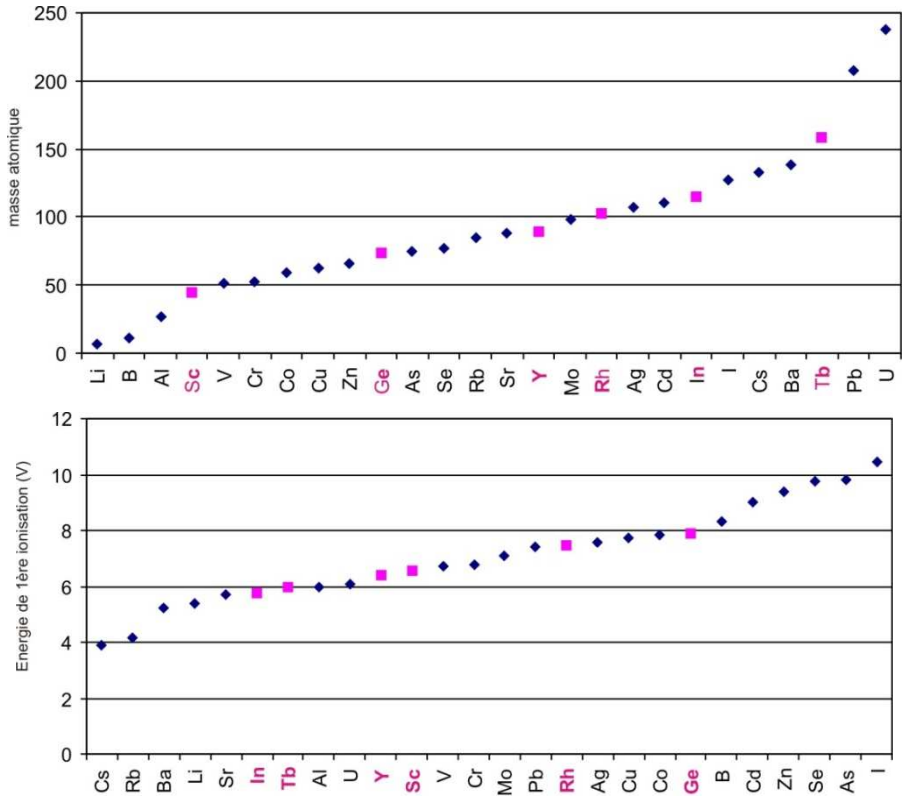

Figure A 13: Classement des éléments et des étalons internes (en rose) selon leur masse atomique (en haut) et selon leur énergie de 1ère ionisation (en bas).

3 échantillons (tour, var, auda) ont été analysées et répliqués 6 fois dans l'ordre suivant : tour1, var1, auda1, tour2, var2, auda2, tour3, … etc. Pour chaque élément, la dérive de l'intensité par rapport au 1er réplicat (tour1, var1, auda1) est calculée pour chacun des autres réplicats (tour2, var2, auda2, …). On compare la variation en intensité des éléments présents dans l'échantillon et celle des éléments internes (Sc, Ge, Y, Rh, In et Tb) ajoutés.

Les résultats de ce test (Figure A 14) montrent que la dérive des éléments dépend davantage de la masse atomique que de l'énergie de 1ère ionisation de l'élément. Le Ge (masse 74) présente des

variations importantes (jusqu'à 20%), similaires aux éléments suivants : Co (59), Cu (63), As (75), Sr (84), Rb (85), Mo (98) éléments. En revanche, la dérive est moins importante pour les masses plus élevées, notamment l'étalon interne Tb (159) et les éléments suivants : Cs (133), Ba (136), Pb (208) et U (238).

Le Li et le B malgré leur masse faible (7 et 11) présentent de faibles dérives, ceci peut être dû au fait que les concentrations sont plus fortes que les autres éléments, ce qui rend la mesure plus précise. A l'inverse, le Cd ainsi que le Pb dans *VarS7* et le Cs dans *Auda* présentent de fortes variations car les intensités sont très faibles.

Le Rh et l'In ont des variations similaires, intermédiaires entre celle du Ge et du Tb. Elles ne sont pas représentatives des éléments analysés. L'Y présente des variations qui pourraient être encore plus représentatives des éléments de masse moyenne, à la place du Ge. Cependant, des analyses supplémentaires ont montré que l'élément Y était présent dans les eaux naturelles en quantité variable selon les échantillons bien que faible : il ne peut par conséquent pas être utilisé comme étalon interne. Tous les autres étalons Ge, In, Rh, Tb ne semblent pas être présents dans les eaux étudiées.

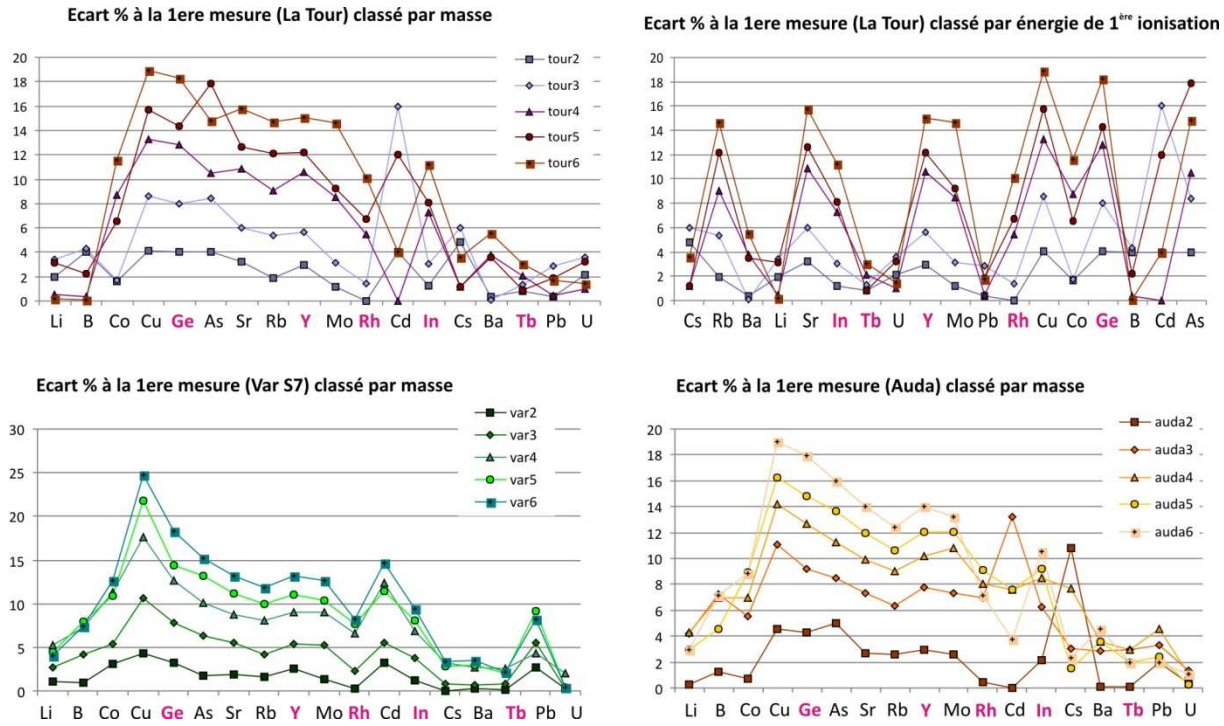

Figure A 14: Dérive de l'intensité de différents éléments calculée sur plusieurs réplicats, en classant les éléments soit par masse (présenté pour les échantillons *tour*, *var* et *auda*), soit par énergie de 1ère ionisation (présenté pour l'échantillon *tour*).

Au vue de ces résultats, les étalons internes suivants ont été affectés aux analytes en fonction de la masse des éléments : le Ge corrige Li, B, Al (non testé lors de ce test), Co, Cu, As, Sr, Rb, Mo, Cd et le Tb corrige Cs, Ba, Pb, U.

III. Données des blancs de terrain

Lors de chaque campagne complète de prélèvements ; un blanc de terrain a été réalisé en employant les mêmes procédures que pour les échantillons, mais en utilisant de l'eau ultra-pure (milliQ) à la place de l'échantillon à prélever : rinçage du seau avec au moins 1L d'eau ultra-pure, remplissage du seau avec de l'eau-ultra-pure, prélèvement avec des gants par filtre-seringue, rinçage de la seringue, du filtre-seringue et des flacons avec l'eau filtrée. Le tableau donne les concentrations mesurées dans ces blancs.

Tableau A 4 : Concentrations mesurées dans les blancs de terrain. Les données inférieures aux limites de détections sont notées « <LD », et les valeurs marquées par un tiret (-) sont celles qui n'ont pas été mesurées. Afin de réaliser une comparaison, la concentration médiane calculée à partir de l'ensemble des échantillons est donnée, les valeurs des blancs supérieures ou égales à cette médiane sont en gras.

		Campagnes de prélèvement										Suivi hebdomadaire			
		Déc 2007	**Janv 2008**	**Mai 2008**	**Juin 2008** seau	**Juin 2008** milliQ	**7 août 2008**	**11 août 2008**	**14 août 2008**	**Mars 2009**	**Sept. 2009**	**17 avr. 2009**	**4 août 2009**	**18 déc. 2009**	Conc. médiane échantillons
Al	µg/L	-	-	-	-	-	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	-	0.6
As	µg/L	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0.64
B	µg/L	< LD	< LD	< LD	-	-	**51.3**	**54.6**	**54.2**	-	< LD	< LD	< LD	-	23.0
Ba	µg/L	0.027	0.039	0.01	0.053	0.074	< LD	< LD	0.0585	0.0523	0.0204	0.186	< LD	0.103	40.3
Cd	µg/L	-	-	< LD	**0.017**	**0.008**	< LD	< LD	< LD	-	-	-	-	-	0.008
Co	µg/L	< LD	< LD	< LD	0.008	0.006	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0.0032	0.16
Cs	µg/L	< LD	< LD	0.001	**0.006**	**0.008**	< LD	< LD	0.002	< LD	**0.007**	< LD	**0.003**	0.001	0.002
Cu	µg/L	< LD	0.034	< LD	0.124	0.108	< LD	< LD	< LD	< LD	0.0336	0.044	0.023	0.064	0.53
Li	µg/L	0.026	< LD	0.039	< LD	< LD	0.011	0.008	0.011	0.037	0.024	0.053	0.014	0.011	7.9
Mo	µg/L	< LD	< LD	< LD	0.017	0.014	< LD	< LD	0.005	0.005	0.022	< LD	0.010	0.063	0.68
Pb	µg/L	0.009	< LD	< LD	**0.043**	**0.035**	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0.020
Rb	µg/L	-	-	0.013	0.026	0.036	< LD	< LD	< LD	0.070	0.182	< LD	0.034	**1.01**	0.42
Sr	µg/L	-	-	-	-	-	0.167	0.118	0.895	-	-	-	0.761	-	1.09
U	µg/L	< LD	< LD	0.002	0.021	0.018	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	0.92
Zn	µg/L	-	-	-	-	-	-	-	-	< LD	-	< LD	< LD	< LD	2.6
Zr	µg/L	-	-	< LD	0.059	0.056	-	-	0.01	-	-	-	-	-	0.06
Ca^{2+}	mg/L	-	-	< LD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	89.9
Mg^{2+}	mg/L	-	-	< LD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	12.7
Na^{+}	mg/L	-	-	0.27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	15.3
K^{+}	mg/L	-	-	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.7
NH_4^{+}	mg/L	-	-	< LD	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.04
HCO_3^{-}	mg/L			< LD											207.3
Cl^{-}	mg/L	-	-	2.43	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	18.0
SO_4^{2-}	mg/L	-	-	3.22	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	122.3
NO_3^{-}	mg/L	-	-	0.14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	6.0
NO_2^{-}	mg/L	-	-	0.07	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1
PO_4^{3-}	mg/L	-	-	**0.29**	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.04
F^{-}	mg/L	-	-	0.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.2
SiO_2	mg/L														8.7
COD	mg/L			0.15	-	-	-	-	-	-	-	0.12	-	**2.54**	0.5

Annexe 3 : Protocoles de préparation des échantillons

I. Protocoles de purification du Pb et du Sr préalable à l'analyse isotopique

L'analyse isotopique du Pb et du Sr par spectrométrie à thermo-ionisation nécessite une purification préalable des échantillons, pour éviter les interférences lors de l'ionisation. La purification est réalisée à partir des échantillons concentrés (par évaporation pour les échantillons liquides, et par dissolution puis évaporation pour les échantillons solides). On utilise des résines spécifiques que l'on place dans des colonnes qui ont été fabriquées au laboratoire en Teflon thermo-rétractable.

Dans le cas du plomb, nous avons réalisé une chimie sur colonne en utilisant la résine anionique AG1X8 qui retient spécifiquement le Pb en milieu HBr (Manhes et al., 1978). Le déroulement complet de ce traitement est résumé par la Figure A 15. L'échantillon est introduit après avoir été « redissous » dans quelques gouttes de HCl 3N**.

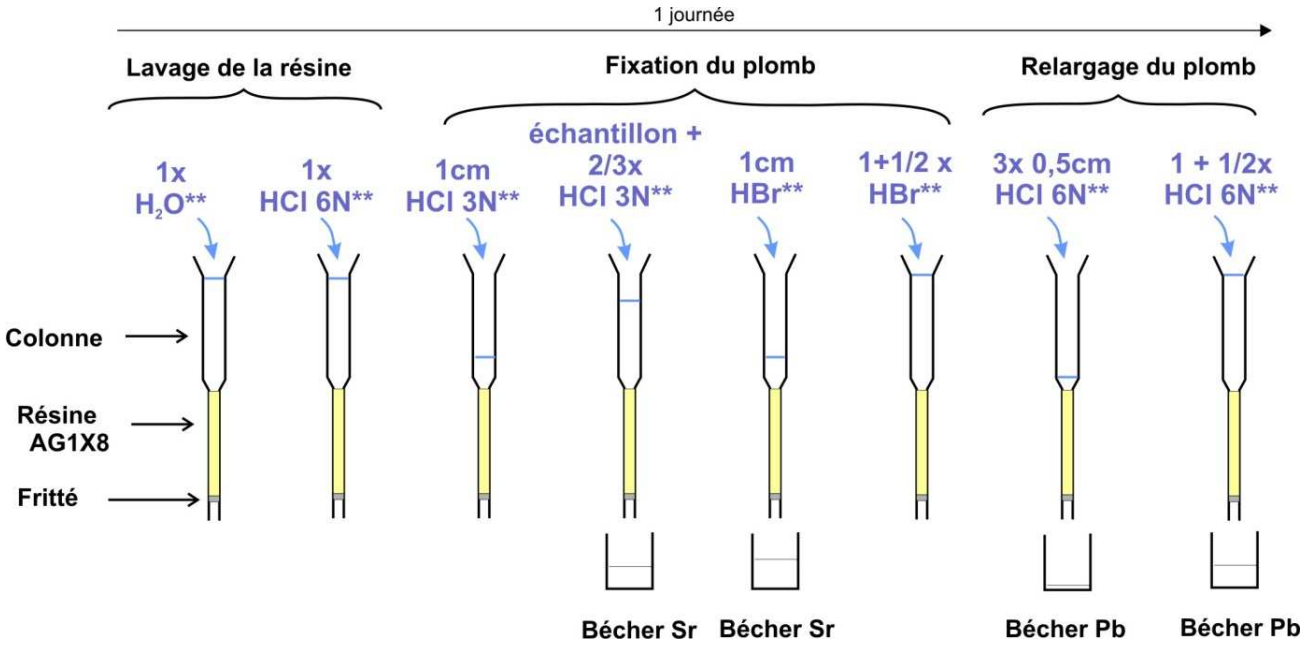

Figure A 15 : Purification de Pb avec la résine AG1X8, en milieu HBr

Le contenu du bécher récupéré à la fin du traitement est évaporé à sec, après ajout de 2 gouttes d'acide phosphorique H_3PO_4**. Les dépôts sont réalisés avec du silica gel sur des filaments de rhénium préalablement dégazés.

Dans le cas du strontium, un traitement sur colonne est également effectué avec la résine Sr-Spec, qui permet notamment de séparer le Rb qui interfère fortement le Sr lors de la mesure. Pour les échantillons qui ont préalablement subi la séparation pour le Pb, on récupère les béchers notés Sr (Figure A 15), qui sont ensuite évaporés puis repris en milieu HNO_3 3N avant d'être introduit dans la colonne lors du traitement résumé à la Figure A 16.

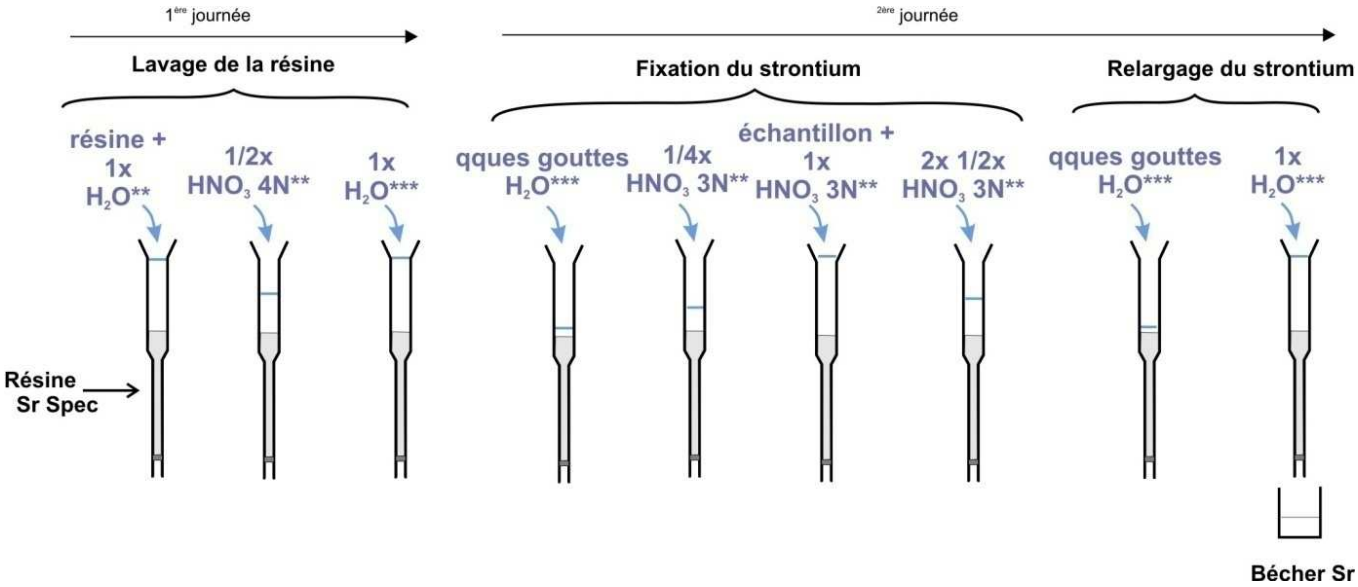

Figure A 16: Purification du Sr, avec la résine Sr-Spec

Comme pour le Pb, le contenu du bécher est évaporé à sec, après ajout de 2 gouttes d'acide phosphorique H_3PO_4**. Les dépôts sont réalisés avec du fluorure de tantale sur les filaments de rhénium.

II. Protocole de concentration du radium à partir d'un échantillon d'eau naturelle (200L)

1. Coprécipitation non sélective

Placer les 200L d'eau dans le tank (Figure A 17), préalablement pesés pour connaître le volume exact.

Figure A 17 : Tank de 200L

Ajouter 200mL de $KMnO_4$ 0,2M (Figure A 18).

Figure A 18 : Ajout de $KMnO_4$

Ajouter de l'ammoniaque concentrée (30%) jusqu'à pH=8,5, puis 35 g de $MnCl_2$.

Agiter (Figure A 19) et laisser décanter (Figure A 20) le précipité noir de MnO_2.

Figure A 19 : Agitation

Figure A 20 : Floculation du précipité

Récupérer le précipité de MnO_2 noir, dans un volume d'eau le plus faible possible. Pour cela, on retire le surnageant par siphonage en s'assurant que la quantité de MnO_2 y est négligeable. Grâce au robinet situé à la base du tank, le précipité est recueilli dans des béchers de 5 L, voire 10L, avec le reste d'eau (Figure A 21). On peut à nouveau laisser décanter le précipité dans les béchers (Figure A 22) pour siphonner à nouveau le surnageant afin de réduire encore le volume total.

Figure A 21 : Récupération du précipité

Figure A 22 : Décantation de MnO_2 dans les béchers.

Dissoudre le précipité en ajoutant HCl 37% jusqu'à pH=1,2 et ajouter H_2O_2 35% jusqu'à disparition totale du précipité (Figure A 23).

Evaporer presque à sec la solution obtenue.

Figure A 23 : Dissolution de MnO_2

2. Coprécipitation sélective du radium

Dissoudre le résidu obtenu dans environ 1L d'eau déminéralisée.

Ajouter 640 mg de $Ba(NO_3)_2$et 85 mL de H_2SO_4 96%.

Agiter (Figure A 24).

Figure A 24 : Précipitation du précipité de $BaSO_4$: coprécipitation sélective du radium

Récupérer le précipité blanc de $BaSO_4$ par filtration (Figure A 25). Le sécher au dessicateur.

Figure A 25 : Récupération de $BaSO_4$ par filtration

3. Validation de la méthode

Des tests préliminaires ont été effectués pour évaluer le rendement chimique de la méthode de co-précipitation du radium (tests effectués au cours du stage de Jade Petersen, au LRSAE).

Dans ces tests, on compare le taux de comptage du ^{226}Ra (mesuré sur le pic du 186 keV) sur plusieurs échantillons :

- le bruit de fond : filtre propre dans son support,
- le blanc : réalisé à partir de 2,5L d'eau déminéralisée sur lesquels on procède aux deux coprécipitations successives, il permet d'évaluer la contamination potentielle induite par les réactifs utilisés pendant la séparation du radium,
- la chimie** : une solution de 2,5L ensemencée avec 1mL de la solution de pechblende (symbolisé par **) subit les 2 étapes de co-précipitation,
- le filtre** : filtre directement ensemencé avec 1mL de la solution de pechblende, qu'on fait évaporer dans un dessicateur.

La séparation du radium sur 2,5L d'eau ensemencée (chimie**) a été répétée 3 fois, parallèlement à l'ensemencement d'un papier filtre (filtre**) : réplicats A, B et C, et permet d'estimer la reproductibilité en calculant l'écart-type entre les 3 réplicats (Tableau A 4).

Pour la mesure du taux de comptage du ^{226}Ra sur les filtres ensemencés sans séparation préalable du Ra, de l'U et du Th, les mesures doivent être corrigées. En effet, sur le pic 186keV, la contribution du ^{226}Ra est de 57,7% tandis que l'^{235}U et le ^{230}Th contribuent respectivement pour 42,2% et 0,29%.

Tableau A 5 : Résultats du test de validation de la méthode de coprécipitation du radium

Echantillon	**Intensité de comptage ^{226}Ra** (coups par seconde)			**Reproductibilité** (écart-type relatif)
Bruit de fond (filtre)	27 ± 21			-
Blanc	33 ± 18			-
	A	B	C	
Chimie **	442 ± 29	409 ± 29	453 ± 28	**5,3 %**
Filtre ** (intensités corrigées)	387 ± 32	356 ± 31	381 ± 32	4,4 %
Rendement chimique	**114%**	**114%**	**119%**	**2,2 %**

Le rendement chimique de la méthode est calculé commé étant l'écart relatif entre « chimie** » et « filtre** », après correction des blancs et correction de l'intensité pour l'échantillon « filtre** ». D'après ces résultats, le rendement chimique est satisfaisant. Les valeurs supérieures à 100% peuvent s'expliquer par les erreurs importantes. La Figure A 26 montre que les valeurs sont identiques, aux erreurs près. D'autre part, la reproductibilité du protocole de préparation est bonne, comme le montre l'écart-type relatif de 5,3% entre les réplicats.

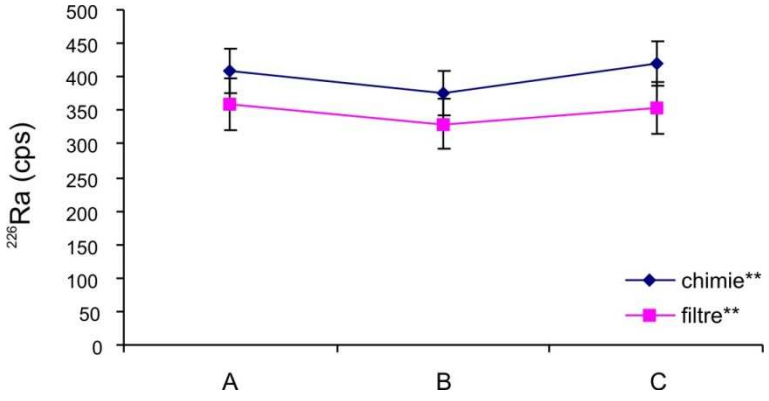

Figure A 26: Intensités mesurées sur le filtre ensemencé (filtre) et celles obtenues après méthode de coprécipitation (chimie**), lors des 3 réplicats A, B et C. L'intensité mesurée sur le filtre** est corrigée par les interférences du pic 186 keV et le bruit de fond a été soustrait. L'intensité du blanc est soustraite de la mesure de chimie**.**

Annexe 4 : Spéciation des espèces en solution par le code WinHumicV

Le code WinHumicV (Gustafsson, 1999) a été utilisé pour représenter la réactivité de la matière organique (à partir d'une distribution discrète de sites acides et complexant), en se basant sur le modèle WHAM développé par Tipping (1998). Pour représenter les liaisons métal/substance humique, les paramètres suivants ont été définis : teneur en matière organique (en $g.L^{-1}$), pourcentage des substances humiques réactives et pourcentage d'acide fulvique. On suppose généralement que la matière organique est composée de 50% de carbone. Dans cette étude, ces paramètres ne pouvant être estimés, des valeurs par défaut (100% pour les 2 autres paramètres) ont été utilisées pour décrire la réactivité de la matière organique. Ces valeurs ont été utilisées par plusieurs auteurs dans des études comparables (par exemple Christensen et al., 1999; Ge et al., 2005; Jansen et al., 2003) même si des auteurs ont testés d'autres conditions (Garnier et al., in press; Unsworth et al., 2006). Le code WinHumicV a été utilisé pour calculer la spéciation de tous les éléments de la phase dissoute (filtrée à 0,45µm), à l'exception de As, B, Br, Li, Mo NO_2, Rb, SiO_2 et W qui ne sont pas définis dans la base de données de WinHumicV. De plus, il est important de noter que les calculs ont été réalisés seulement pour les espèces aqueuses, WinHumicV ne prenant pas en compte les processus de précipitations. Pour chacun des 4 groupes d'eau (Var, Nappe alluviale, Calcaires, Poudingues), ces calculs de spéciation ont été réalisés par Cédric Garnier (laboratoire PROTEE, Toulon) à partir de la composition médiane des eaux de surface et des eaux souterraines et du pH (Tables 4.3 et 4.4).

Pour chaque groupe d'eau, les résultats sont présentés sous forme de graphiques (Figures A 18 à 21) présentant la proportion des différentes formes de spéciation, pour chacun des éléments étudiés (Cu, Zn, Cd, Pb, Sr, Co, Ba et U). Lorsque les valeurs médianes sont inférieures à la limite de détection, la spéciation n'a pas pu être calculée.

Seuls Cu, Pb, et dans une moindre mesure Zn et Cd, sont liés à la matière organique en proportion significative (pour les autres éléments, cette proportion n'est pas indiquée car le plus souvent inférieure 0.5%). Le Cu est très fortement lié à la matière organique, comme le plomb, mais aussi aux carbonates ($CuCO_3$, $Cu(CO_3)_2^{2-}$et $PbCO_3$). Cd, Ba et Sr sont principalement présents sous forme libre (M^{2+}), complexés parfois avec les SO_4^{2-}. Co se présente soit complexé avec HCO_3^- ou CO_3^{2-} soit sous forme libre. U est presque uniquement présent sous la forme $UO_2(CO_3)_2^{2-}$.

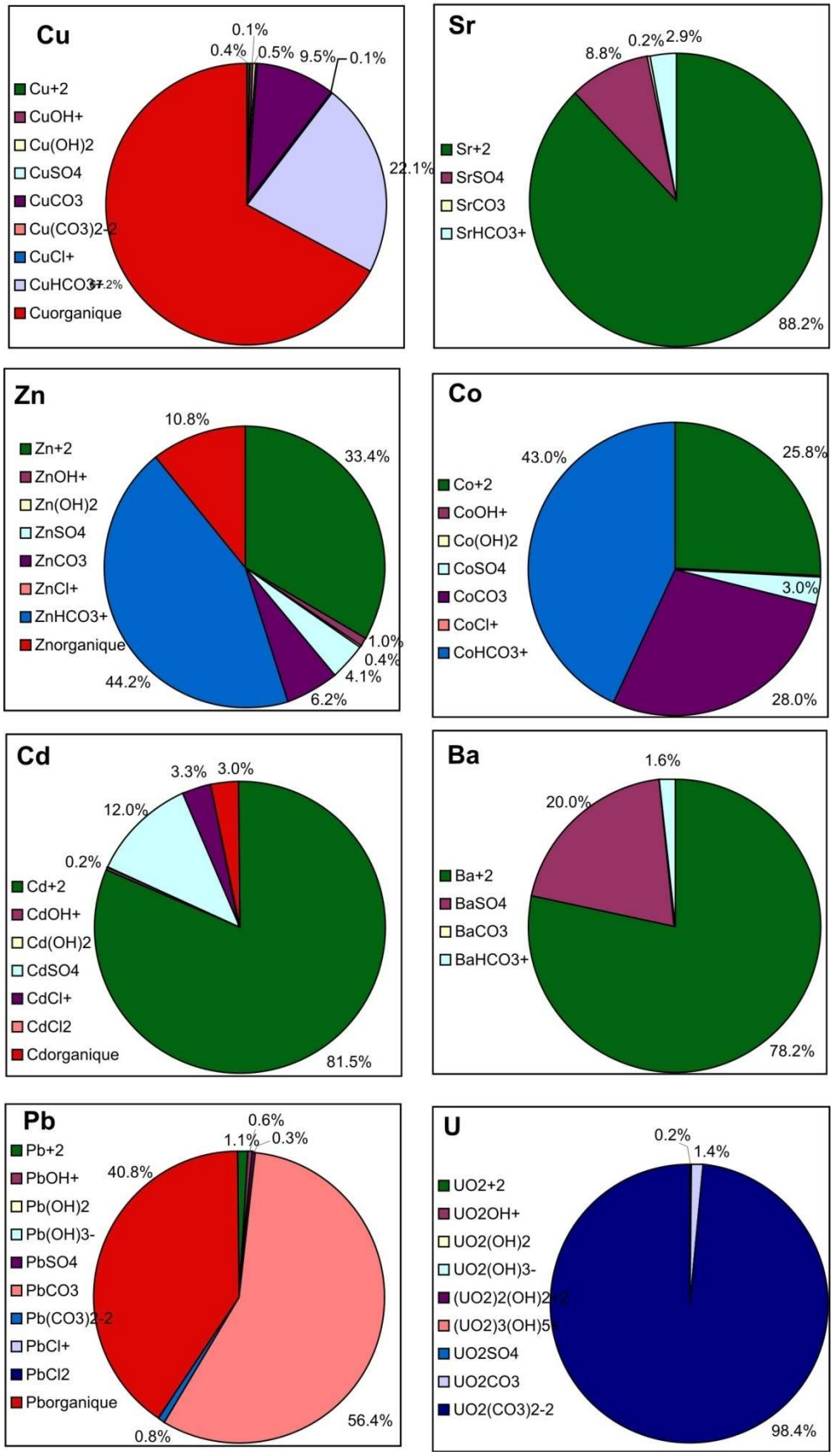

Figure A 27 : Spéciation des éléments traces dans les eaux de la nappe alluviale (calculée à partir de la composition médiane)

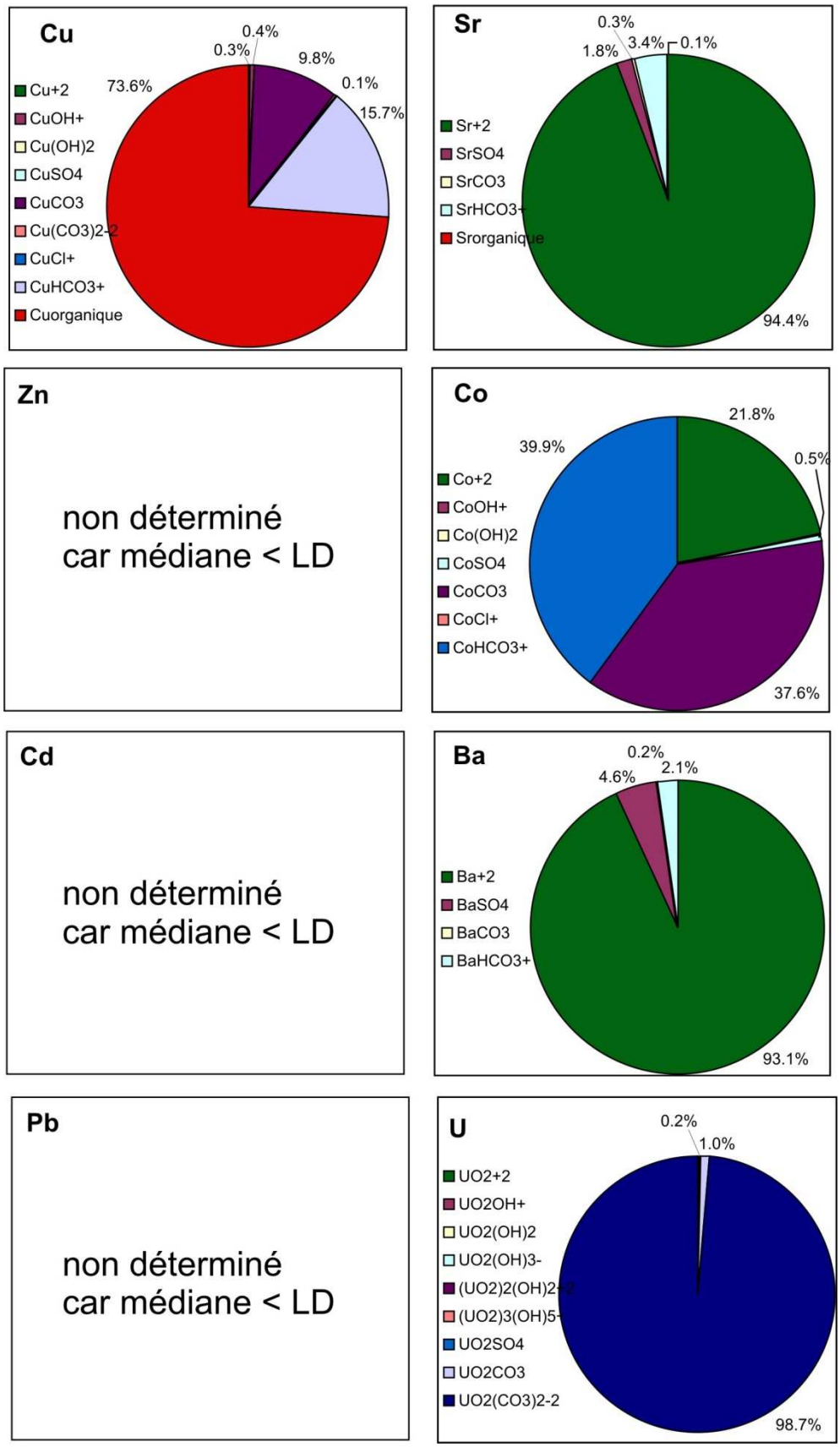

Figure A 28 : Spéciation des éléments traces dans les eaux de l'aquifère des calcaires (calculée à partir de la composition médiane)

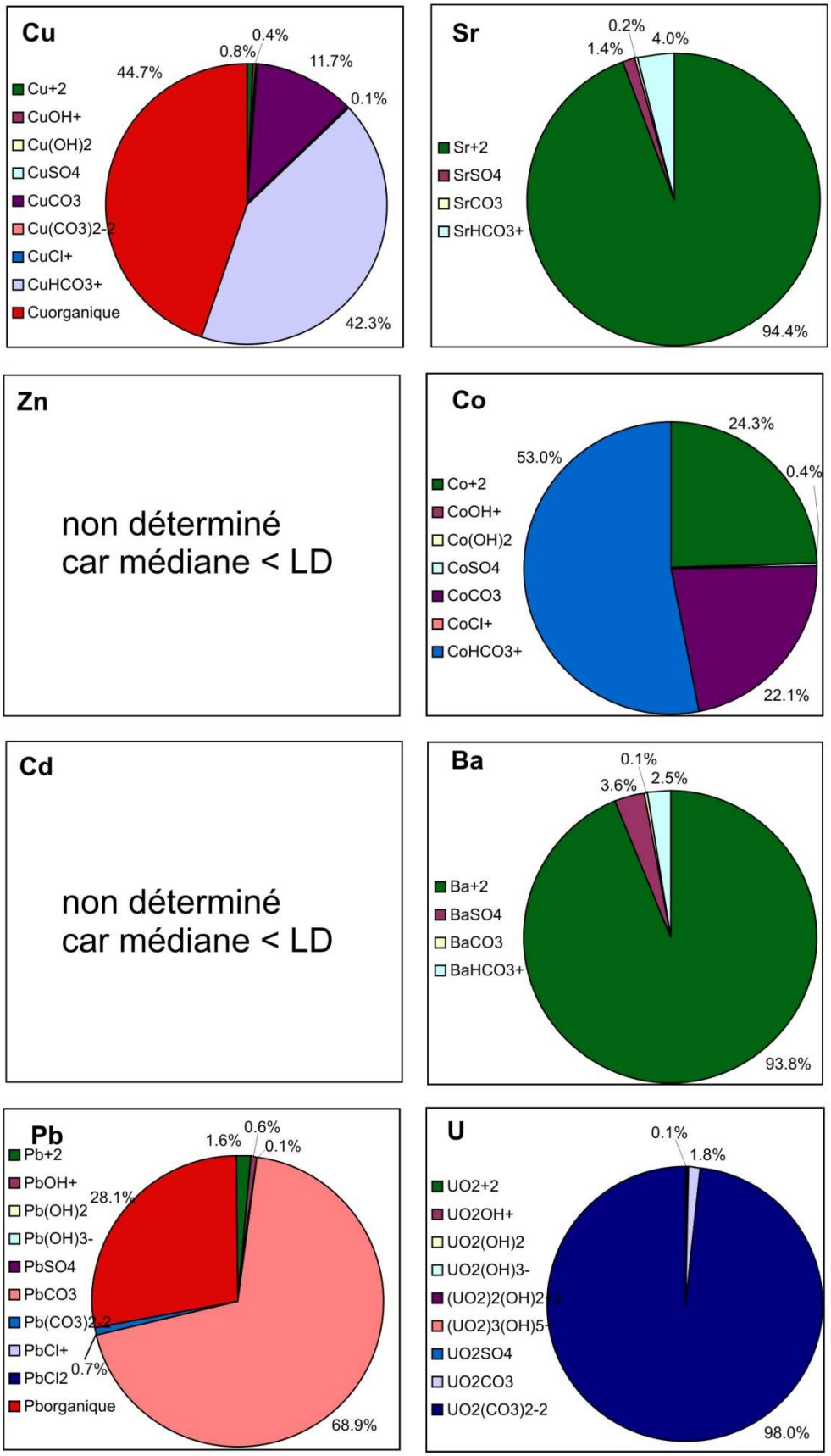

Figure A 29 : Spéciation des éléments traces dans les eaux de les aquifères des poudingues (calculée à partir de la composition médiane)

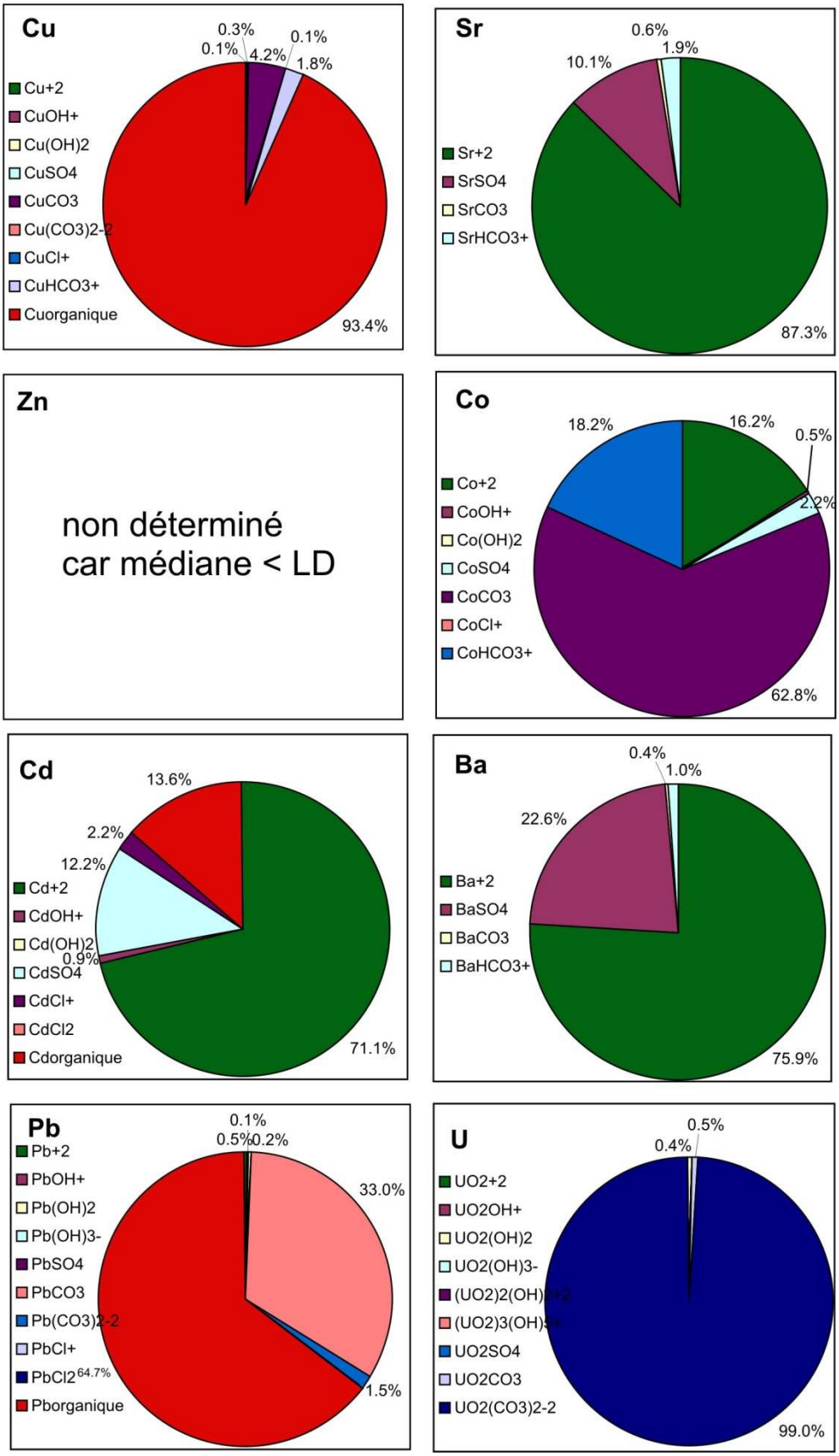

Figure A 30 : Spéciation des éléments traces dans les eaux de surface du Var (calculée à partir de la composition médiane)

Bibliographie :

Added, A., Ben Mammou, A., Fernex, F., Rezzoug, S. et Bernat, M., 2005. Distribution of uranium and radium isotopes in an aquifer of a semi-arid region (Manouba-Essijoumi, Northern Tunisia). Journal of Environmental Radioactivity, 82(3): 371-381.

Addinsoft, 2010. Online support - XLSTAT, available online at http://www.xlstat.com/fr/support/ (04/11/10).

ADEME, 2010. Sites pollués et sols, accessible sur le site internet http://www.ademe.fr (dernier accès le 14/10/10).

Alcalá, F.J. et Custodio, E., 2008. Using the Cl/Br ratio as a tracer to identify the origin of salinity in aquifers in Spain and Portugal. Journal of Hydrology, 359(1-2): 189-207.

Almeida, R.M.R., Lauria, D.C., Ferreira, A.C. et Sracek, O., 2004. Groundwater radon, radium and uranium concentrations in Região dos Lagos, Rio de Janeiro State, Brazil. Journal of Environmental Radioactivity, 73(3): 323-334.

Andrews, J.N. et al., 1982. Radioelements, radiogenic helium and age relationships for groundwaters from the granites at Stripa, Sweden. Geochimica et Cosmochimica Acta, 46(9): 1533-1543.

Asubiojo, O.I. et al., 1997. Trace elements in drinking and groundwater samples in Southern Nigeria. Science of The Total Environment, 208(1-2): 1-8.

Atteia, O., 1994. Major and trace elements in precipitation on Western Switzerland. Atmospheric Environment, 28(22): 3617-3624.

Audry, S., Schäfer, J., Blanc, G., Bossy, C. et Lavaux, G., 2004. Anthropogenic components of heavy metal (Cd, Zn, Cu, Pb) budgets in the Lot-Garonne fluvial system (France). Applied Geochemistry, 19(5): 769-786.

Baize, D., 1997. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols, France. Editions Quae.

Ball, J.W. et Nordstrom, D.K., 1991. WATEQ4F - User's manual with revised thermodynamic database and tests cases for calculating speciation of major, trace and redox elements. US Geological Survey Open-file Report, 90-129.

Banks, D., Kjersti Midtgård, A., Frengstad, B., Reidar Krog, J. et Strand, T., 1998. The chemistry of Norwegian groundwaters: II. The chemistry of 72 groundwaters from Quaternary sedimentary aquifers. The Science of The Total Environment, 222(1-2): 93-105.

Baqué, D., 2006. Perturbations anthropiques du réseau hydrographique du bassin de la Garonne, cas des métaux et des nitrates, Université de Toulouse, 352 pp.

Barats, A., Féraud, G., Potot, C., Thaon, A.-L. et Solima, D., 2010. Detailed prospecting of As-low sources in southeastern France. Geochim. Cosmochim. Acta 74(12, Supplement 1-Goldschmidt Abstracts 2010 - B): A50.

Barats, A., Féraud, G., Potot, C., Travi, Y. et Simler, R., in prep. Natural Arsenic in the Alpine/Mediterranean Var River watershed (Southeastern France): Origin and Distribution.

Bel, F., 1995. Effets de la crue de novembre 1994 sur la nappe du Var, Rapport BRGM, R.38645.

Benner, R. et Strom, M., 1993. A critical evaluation of the analytical blank associated with DOC measurements by high-temperature catalytic oxidation. Marine Chemistry, 41(1-3): 153-160.

BRGM, 1968. Carte géologique de la France 1/1000000e.

Burke, W.H. et al., 1982. Variation of seawater 87Sr/86Sr throughout Phanerozoic time. Geology, 10(10): 516-519.

Burnett, W.C., Peterson, R., Moore, W.S. et de Oliveira, J., 2008. Radon and radium isotopes as tracers of submarine groundwater discharge - Results from the Ubatuba, Brazil SGD assessment intercomparison. Estuarine, Coastal and Shelf Science, 76(3): 501-511.

Castany, G., 1982. Principes et méthodes de l'hydrogéologie. Bordas, Paris, 236 pp.

Celle, H., 2000. Caractérisation des précipitations sur le pourtour de la Méditerranée occidentale ,Thesis, Université d'Avignon, 222 pp.

Chester, R., Nimmo, M. et Corcoran, P.A., 1997. Rain water-aerosol trace metal relationships at Cap Ferrat: A coastal site in the Western Mediterranean. Marine Chemistry, 58(3-4): 293-312.

Christensen, J.B., Botma, J.J. et Christensen, T.H., 1999. Complexation of Cu and Pb by DOC in polluted groundwater: a comparison of experimental data and predictions by computer speciation models (WHAM and MINTEQA2). Water Research, 33(15): 3231-3238.

Clauzon, G., 1978. The Messinian Var canyon (Provence, southern France) -- Paleogeographic implications. Marine Geology, 27(3-4): 231-246.

Conseil Européen, 1998. Directive 98/83/EC relative à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine. OJ L 330, 5/12/1998, p. 32–54

Cotton, F.A. et Wilkinson, G., 1980. Advanced inorganic chemistry: a comprehensive text. Wiley.

Davis, S.N., Whittemore, D.O. et Fabryka-Martin, J., 1998. Uses of Chloride/Bromide Ratios in Studies of Potable Water. Ground Water, 36(2): 338-350.

Décision 2000/532/EC, 2000. Décision de la Commission du 3 mai 2000 [...] relative aux déchets dangereux. JO 226 du 6/9/200 p.3.

Demoux, A., Schärer, U. et Corsini, M., 2008. Variscan evolution of the Tanneron massif, SE France, examined through U-Pb monazite ages. Journal of the Geological Society, 165(2): 467-478.

Dinelli, E., Testa, G., Cortecci, G. et Barbieri, M., 1999. Stratigraphic and petrographic constrains to trace element and isoptope geochemistry of Messinian sulphates of Tuscany. Memorie della Società Geologica Italiana, 54: 61-74.

Downes, H. et Duthou, J.-L., 1988. Isotopic and trace-element arguments for the lower-crustal origin of Hercynian granitoids and pre-Hercynian orthogneisses, Massif Central (France). Chemical Geology, 68(3-4): 291-308.

Dubar, M., 2003. The Holocene deltas of Eastern Provence and the French Riviera: geomorphological inheritance, genesis and vulnerability / Les deltas holocènes de la Provence orientale et de la Riviera française : héritage morphologique, genèse et vulnérabilité. Géomorphologie : relief, processus, environnement: 263-270.

Dubar, M., Guglielmi, Y. et Falguères, C., 1992. Néotectonique et sédimentation côtière quaternaires en bordure de l'arc subalpin de Nice (A.M., France). Quaternaire: 105-110.

Dumat, C., Fajula, F. et Staunton, S., 1997. Action des substances humiques sur les propriétés de sorption des argiles: cas du césium. Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIB - Mechanics-Physics-Chemistry-Astronomy, 325(6): 363-367.

Dupré, B. et al., 1999. Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: ultrafiltration of natural and spiked solutions. Chemical Geology, 160(1-2): 63-80.

Eaucéa, 2010. Etude d'anticipation de gestion de la ressource souterraine de la basse vallée du Var pour l'alimentation en eau potable dans le cadre du SAGE Var. SMEBVV Conseil Général Alpes Maritimes.

Edmunds, W.M. et Shand, P., 2008. Natural groundwater quality. Blackwell Publishing Ltd, 469 pp.

Elbaz-Poulichet, F., Seyler, P., Maurice-Bourgoin, L., Guyot, J.-L. et Dupuy, C., 1999. Trace element geochemistry in the upper Amazon drainage basin (Bolivia). Chemical Geology, 157(3-4): 319-334.

Ellam, R.M., 2010. The graphical presentation of lead isotope data for environmental source apportionment. Science of The Total Environment, 408(16): 3490-3492.

Epov, V.N., Lariviere, D., Epova, E.N. et Evans, R.D., 2004. Polyatomic Interferences Produced by Macroelements During Direct Multi-Elemental ICP-MS Hydrochemical Analysis. Geostandards and Geoanalytical Research, 28(2): 213-224.

European Council, 1998. Drinking Water Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption. OJ L 330, 5/12/1998, p. 32–54

European Council, 2000. Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council of 23 October 2000 establishing a framework for Community action in the field of water policy.

European Council, 2006. Directive 2006/118/EC of the European Parliament and of the Council of 12 December 2006 on the protection of groundwater against pollution and deterioration.

Fandel, C., Mangan, C., Tennevin, G. et Emily, A., 2009. La pluviométrie à Nice depuis 1870. Présentation, évolution et conséquences. Annales du Muséeum d'Histoire Naturelle de Nice, XXIV(fasc. 2): 29-40.

Féraud, G. et al., 2009. Trace elements as geochemical markers for surface waters and groundwaters of the Var River catchment (Alpes Maritimes, France). Comptes Rendus Chimie, 12(8): 922-932.

Fergusson, J.E., 1990. The heavy elements: chemistry, environmental impact, and health effects. Pergamon Press.

Frengstad, B., Midtgård Skrede, A.K., Banks, D., Reidar Krog, J. et Siewers, U., 2000. The chemistry of Norwegian groundwaters: III. The distribution of trace elements in 476 crystalline bedrock groundwaters, as analysed by ICP-MS techniques. The Science of The Total Environment, 246(1): 21-40.

Fruchart, A. et Pinta, M., 1975. Comportement géochimique du lithium dans les eaux souterraines de la région parisienne. C.R. Acad. Sc. (Série D), 281: 1669-1672.

Gaillard, B., Getto, D. et Marion, D., 1993. Etude par traceurs des risques de pollution des captages d'eau implantés dans la basse vallée du Var liés à des déversements accidentels de substance toxique à partir de la RN 202bis en projet sur la rive droite du Var, Rapport DTA/DAMRI/SAR/RAP/93.24/BG/CR, Section d'Application des Traceurs, CEA-CEN Grenoble.

Gaillardet, J., Viers, J., Dupré, B., Heinrich, D.H. et Karl, K.T., 2003. Trace Elements in River Waters, Treatise on Geochemistry. Pergamon, Oxford, pp. 225-272.

Gallagher, D., 1999. Ground Water Contaminant One-Dimensional Model, accessible sur le site de Virginia Tech : http://www.cee.vt.edu/ewr/environmental/teach/gwi/Models_Software/cont1d/cont1d.htm (22/10/10).

Garnier, J.M. et al., in press. Strong chemical evidence for high Fe(II)-colloids and low As-bearing colloids (200nm-10kDa) contents in groundwater and flooded paddy fields in Bangladesh: a size fractionation approach. Applied Geochemistry.

Ge, Y., MacDonald, D., Sauvé, S. et Hendershot, W., 2005. Modeling of Cd and Pb speciation in soil solutions by WinHumicV and NICA-Donnan model. Environmental Modelling & Software, 20(3): 353-359.

Gilli, E., Mangan, C. et Mudry, J., 2008. Hydrogéologie: Objets, méthodes, applications, Dunod, 2nd edition, 352 pp.

Gimeno-García, E., Andreu, V. et Boluda, R., 1996. Heavy metals incidence in the application of inorganic fertilizers and pesticides to rice farming soils. Environmental Pollution, 92(1): 19-25.

Gooddy, D.C. et Hinsby, K., 2008. Organic quality of groundwaters. In: W.M. Edmunds et P. Shand (Editors), Natural groundwater quality Blackwell Publishing Ltd, pp. 59-70.

Guglielmi, Y., 1993. Hydrogéologie des aquifères plio-quaternaires de la basse vallée du Var (Alpes-Maritimes, France). thèse Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse: 178p.

Gustafsson, J.P., 1999. WinHumicV For Win95/98/NT. Available from: ttp://amov.ce.kth.se/people/gustafjp/winhumicv.htm.

H2EA, (Emily A., Tennevin G.) et Mangan, C., 2010. Etude hydrogéologique des nappes profondes de la Basse Vallée du Var. Conseil Général Alpes Maritimes.

Hakam, O.K. et al., 2001. Uranium and radium in groundwater and surface water samples in Morocco. Radiation Physics and Chemistry, 61(3-6): 653-654.

Herczeg, A.L. et al., 1988. Uranium and radium mobility in groundwaters and brines within the delaware basin, Southeastern New Mexico, U.S.A. Chemical Geology: Isotope Geoscience section, 72(2): 181-196.

Hodge, V.F., Johannesson, K.H. et Stetzenbach, K.J., 1996. Rhenium, molybdenum, and uranium in groundwater from the southern Great Basin, USA: Evidence for conservative behavior. Geochimica et Cosmochimica Acta, 60(17): 3197-3214.

Horwitz, E.P., Dietz, M.L. et Fisher, D.E., 1991. SREX: a new process for the extraction and recovery of Strontium from acidic nuclear waste streams. Solvent Extraction and Ion Exchange, 9(1): 1 - 25.

Hsissou, Y., Mudry, J., Mania, J., Bouchaou, L. et Chauve, P., 1999. Utilisation du rapport Br/Cl pour déterminer l'origine de la salinité des eaux souterraines: exemple de la plaine du Souss (Maroc). Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IIA - Earth and Planetary Science, 328(6): 381-386.

Hydratec, 2008. Etude de la vulnérabilité de la nappe alluviale du Var aux aléas climatiques secs sévères. Rapport final R 23180. Conseil Général Alpes Maritimes.

HYDRO/MEDD/DE, 2010. Banque Hydro. Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, France.

IAEA/WMO, 2006. Global Network of Isotopes in Precipitation: the GNIP Database, pp. http://www.iaea.org/water.

INERIS, 2006. Eléments traces métalliques : guide méthodologique. Rapport d'études INERIS-DRC-06-66246/DESP-R01a.

Ingraham, N.L., 1998. Isotopic variations in precipitation. In: C. Kendall et J.J. McDonnell (Editors), Isotope tracers in catchment hydrology. Elsevier, pp. 87-118.

Irr, F., 1984. Paléoenvironnements et évolution géodynamique néogène et quaternaire de la bordure nord du bassin méditerrannéen occidental, Nice, 464 pp.

Ivaldi, J.-P., 2004. Diagnostic de vulnérabilité hydrogéologique à la pollution des champs captants des communes de Nice (Les Sagnes, Les Prairies), Saint-Laurent-du-Var (Pugets, St-Laurent) et Carros (Plan de Carros).

Jansen, B., Mulder, J. et Verstraten, J.M., 2003. Organic complexation of Al and Fe in acidic soil solutions: Comparison of diffusive gradients in thin films analyses with Models V and VI predictions. Analytica Chimica Acta, 498(1-2): 105-117.

Jean-Baptiste, P., Mantisi, F., Dapoigny, A. et Stievenard, M., 1992. Design and performance of a mass spectrometric facility for measuring helium isotopes in natural waters and for low-level tritium determination by the 3He ingrowth method. International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part A. Applied Radiation and Isotopes, 43(7): 881-891.

Karim, M.M., 2000. Arsenic in groundwater and health problems in Bangladesh. Water Research, 34(1): 304-310.

Kilchmann, S., Waber, H.N., Parriaux, A. et Bensimon, M., 2004. Natural tracers in recent groundwaters from different Alpine aquifers. Hydrogeology Journal, 12(6): 643-661.

Koepnick, R.B., Denison, R.E., Burke, W.H., Hetherington, E.A. et Dahl, D.A., 1990. Construction of the Triassic and Jurassic portion of the Phanerozoic curve of seawater 87Sr/86Sr. Chemical Geology: Isotope Geoscience section, 80(4): 327-349.

Komárek, M., Ettler, V., Chrastný, V. et Mihaljevic, M., 2008. Lead isotopes in environmental sciences: A review. Environment International, 34(4): 562-577.

Krishnaswami, S., Bhushan, R. et Baskaran, M., 1991. Radium isotopes and 222Rn in shallow brines, Kharaghoda (India). Chemical Geology: Isotope Geoscience section, 87(2): 125-136.

Krishnaswami, S., Graustein, W.C., Turekian, K.K. et Dowd, J.F., 1982. Radium, thorium and radioactive lead isotopes in groundwaters: Application to the in situ determination of adsorption-desorption rate constants and retardation factors. Water Resour. Res., 18(6): 1663-1675.

Lamontagne, S. et al., 2008. Radium and radon radioisotopes in regional groundwater, intertidal groundwater, and seawater in the Adelaide Coastal Waters Study area: Implications for the evaluation of submarine groundwater discharge. Marine Chemistry, 109(3-4): 318-336.

Lee, L. et Helsel, D., 2005. Baseline models of trace elements in major aquifers of the United States. Applied Geochemistry, 20(8): 1560-1570.

Leung, C.-M. et Jiao, J.J., 2006. Heavy metal and trace element distributions in groundwater in natural slopes and highly urbanized spaces in Mid-Levels area, Hong Kong. Water Research, 40(4): 753-767.

Looser, M.O., Parriaux, A. et Bensimon, M., 1999. Landfill underground pollution detection and characterization using inorganic traces. Water Research, 33(17): 3609-3616.

Louis, Y. et al., 2009. Kinetic and equilibrium studies of copper-dissolved organic matter complexation in water column of the stratified Krka River estuary (Croatia). Marine Chemistry, 114(3-4): 110-119.

Loveless, A.M., Oldham, C.E. et Hancock, G.J., 2008. Radium isotopes reveal seasonal groundwater inputs to Cockburn Sound, a marine embayment in Western Australia. Journal of Hydrology, 351(1-2): 203-217.

Luck, J.-M. et Ben Othman, D., 1998. Geochemistry and water dynamics: II. Trace metals and Pb-Sr isotopes as tracers of water movements and erosion processes. Chemical Geology, 150(3-4): 263-282.

Luck, J.M. et Ben Othman, D., 2002. Trace element and Pb isotope variability during rainy events in the NW Mediterranean: constraints on anthropogenic and natural sources. Chemical Geology, 182(2-4): 443-460.

Luo, S., Ku, T.-L., Roback, R., Murrell, M. et McLing, T.L., 2000. In-situ radionuclide transport and preferential groundwater flows at INEEL (Idaho): decay-series disequilibrium studies. Geochimica et Cosmochimica Acta, 64(5): 867-881.

Mangan, C. et Guglielmi, Y., 1994. Captage du Bastion (06 Castagniers). SILCEN: 29p.

Manhes, G., Minster, J.F. et Allègre, C.J., 1978. Comparative uranium-thorium-lead and rubidium-strontium study of the Saint Sèverin amphoterite: consequences for early solar system chronology. Earth and Planetary Science Letters, 39(1): 14-24.

Martin, P. et Akber, R.A., 1999. Radium isotopes as indicators of adsorption-desorption interactions and barite formation in groundwater. Journal of Environmental Radioactivity, 46(3): 271-286.

McCaffrey, M.A., Lazar, B. et Holland, H.D., 1987. The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br- and K+ with halite. Journal of Sedimentary Research 57(5): 928-937.

Mendizabal, I. et Stuyfzand, P.J., 2009. Guidelines for interpreting hydrochemical patterns in data from public supply well fields and their value for natural background groundwater quality determination. Journal of Hydrology, 379(1-2): 151-163.

Meybeck, M., 1986. Composition chimique des ruisseaux non pollués de France. Sci. Géol., Bull, 39(1): 3-77.

Meybeck, M. et al., 2007. Historical perspective of heavy metals contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950-2005). Science of The Total Environment, 375(1-3): 204-231.

Michel, A. et Bernard, J., 1964. Cours de Chimie : (Licence et Maîtrise ès Sciences). Chimie minérale : Généralités et étude particulière des éléments. Masson, Paris.

Millot, R., Vigier, N. et Gaillardet, J., 2010. Behaviour of lithium and its isotopes during weathering in the Mackenzie Basin, Canada. Geochimica et Cosmochimica Acta, 74(14): 3897-3912.

Monna, F., Ben Othman, D. et Luck, J.M., 1995. Pb isotopes and Pb, Zn and Cd concentrations in the rivers feeding a coastal pond (Thau, southern France): constraints on the origin(s) and flux(es) of metals. Science of The Total Environment, 166(1-3): 19-34.

Monna, F., Lancelot, J., Croudace, I.W., Cundy, A.B. et Lewis, J.T., 1997. Pb Isotopic Composition of Airborne Particulate Material from France and the Southern United Kingdom: Implications for Pb Pollution Sources in Urban Areas. Environmental Science & Technology, 31(8): 2277-2286.

Mook, W.G., 2000. Environmental Isotopes in the hydrological cycle : Principes et Applications, UNESCO/IAEA Series, disponible sur le site http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_resources_publication_hydroCycle_en.html (16/11/10).

Moon, D.S., Burnett, W.C., Nour, S., Horwitz, P. et Bond, A., 2003. Preconcentration of radium isotopes from natural waters using MnO2 Resin. Applied Radiation and Isotopes, 59(4): 255-262.

Moore, W.S., 2006. Radium isotopes as tracers of submarine groundwater discharge in Sicily. Continental Shelf Research, 26(7): 852-861.

Moore, W.S. et Reid, D.F., 1973. Extraction of Radium from Natural Waters Using Manganese-Impregnated Acrylic Fibers. J. Geophys. Res., 78(36): 8880-8886.

Négrel, P., Allègre, C.J., Dupré, B. et Lewin, E., 1993. Erosion sources determined by inversion of major and trace element ratios and strontium isotopic ratios in river water: The Congo Basin case. Earth and Planetary Science Letters, 120(1-2): 59-76.

Négrel, P., Millot, R., Roy, S., Guerrot, C. et Pauwels, H., 2010. Lead isotopes in groundwater as an indicator of water-rock interaction (Masheshwaram catchment, Andhra Pradesh, India). Chemical Geology, 274(3-4): 136-148.

Neubauer, K.R. et E.Wolf, R., 2000. Determination of arsenic in chloride matrices. Application note, PerkinElmer.

Nieto, J.M. et al., 2007. Acid mine drainage pollution in the Tinto and Odiel rivers (Iberian Pyrite Belt, SW Spain) and bioavailability of the transported metals to the Huelva Estuary. Environment International, 33(4): 445-455.

Nisi, B. et al., 2008. Hydrogeochemistry and strontium isotopes in the Arno River Basin (Tuscany, Italy): Constraints on natural controls by statistical modeling. Journal of Hydrology, 360(1-4): 166-183.

NuDat, Nuclear online database http://nucleardata.nuclear.lu.se/Database/nudat/ (10/10/10).

Oscarson, D.W., Watson, R.L. et Miller, H.G., 1987. The interaction of trace levels of cesium with montmorillonitic and illitic clays. Applied Clay Science, 2(1): 29-39.

Pane-Escribe, M.B., 1997. Les éléments en trace et leur signification dans les eaux karstiques. Hydrogéologie(4): 27-32.

Petelet-Giraud, E., Luck, J.-M., Ben Othman, D. et Negrel, P., 2003. Dynamic scheme of water circulation in karstic aquifers as constrained by Sr and Pb isotopes. Application to the Hérault watershed, Southern France. Hydrogeology Journal, 11(5): 560-573.

Petelet, E., Luck, J.-M., Ben Othman, D., Negrel, P. et Aquilina, L., 1998. Geochemistry and water dynamics of a medium-sized watershed: the Hérault, southern France: 1. Organisation of the different water reservoirs as constrained by Sr isotopes, major, and trace elements. Chemical Geology, 150(1-2): 63-83.

Petit, L.G., 2002. Spectrométrie gamma appliquée aux échantillons de l'environnement: dossier de recommandations pour l'optimisation des mesures. Tec & Doc Lavoisier.

Porcelli, D., 2008. Investigating groundwater Processes using U- and Th-series nuclides. In: S. Krishnaswami et J. Kirk Cochran (Editors), U-Th series nuclides in aquatic systems. Radioactivity in the environment. Vol.13. Elsevier, Oxford and Amsterdam, pp. 105-154.

Pothin, A., 2010. Elaboration d'une carte piézométrique de la nappe profonde jurasique dans las basses vallée de la Brague, du Loup et de la Cagne., Université Nice Sophia Antipolis - Conseil Général Alpes Maritimes.

Potot, C. et al., 2010. River/groundwater mixing study using major and trace elements. Geochimica et Cosmochimica Acta, 74(12, Supplement 1 Goldschmidt Abstracts 2010 - P): A826.

Potot, C. et al., submitted-a. Tracing dynamic and boundary conditions using major and trace elements on a Mediterranean groundwater system: the Lower Var Valley, southeast France. Hydrological processes.

Potot, C. et al., submitted-b. Groundwater and river baseline quality using major, trace elements, organic carbon and Sr-Pb-O isotopes in a Mediterranean catchment: the case of the Var Valley (south-eastern France). Journal of Hydrology.

Pourbaix, M., 1963. Atlas d'équilibres électrochimiques. Gauthier-Villars & Cie, Paris.

Pourret, O. et al., 2007. Organo-colloidal control on major- and trace-element partitioning in shallow groundwaters: Confronting ultrafiltration and modelling. Applied Geochemistry, 22(8): 1568-1582.

Rabiet, M., 2006. Contamination de la ressource en eau par les eaux usées dans un bassin versant méditerranéen : apport des éléments majeurs, traces et terres rares., Université Montpellier II, 368 pp.

Rabiet, M., Brissaud, F., Seidel, J.-L., Pistre, S. et Elbaz-Poulichet, F., 2005. Deciphering the presence of wastewater in a medium-sized Mediterranean catchment using a multitracer approach. Applied Geochemistry, 20(8): 1587-1596.

Rapaglia, J. et al., 2010. Investigation of residence time and groundwater flux in Venice Lagoon: comparing radium isotope and hydrodynamical models. Journal of Environmental Radioactivity, 101(7): 571-581.

Reimann, C. et Garrett, R.G., 2005. Geochemical background--concept and reality. Science of The Total Environment, 350(1-3): 12-27.

Rihs, S. et Condomines, M., 2002. An improved method for Ra isotope (226Ra, 228Ra, 224Ra) measurements by gamma spectrometry in natural waters: application to CO2-rich thermal waters from the French Massif Central. Chemical Geology, 182(2-4): 409-421.

Roy, S. et Négrel, P., 2001. A Pb isotope and trace element study of rainwater from the Massif Central (France). The Science of The Total Environment, 277(1-3): 225-239.

Sahnoun, O., Schärer, U., Added, A., Fernex, F. et Abdeljaoued, S., 2009. Metal origin and Pb isotopes in water of the mine-draining Mejerda river system, north Tunisia. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 9(4): 369-380.

Semhi, K., Clauer, N. et Probst, J.L., 2000. Strontium isotope compositions of river waters as records of lithology-dependent mass transfers: the Garonne river and its tributaries (SW France). Chemical Geology, 168(3-4): 173-193.

Shand, P. et Edmunds, W.M., 2008. The Baseline Inorganic Chemistry of European Groundwaters. In: W.M. Edmunds et P. Shand (Editors), Natural Groundwater Quality. Blackwell Publishing Ltd, pp. 488.

Sheng, D. et Smith, D.W., 1999. Analytic solutions to the advective contaminant transport equation with non-linear sorption. International Journal for Numerical and Analytical Methods in Geomechanics, 23(9): 853-879.

Sigg, L., Behra, P. et Stumm, W., 2006. Chimie des milieux aquatiques, 4th ed. Dunod, Paris.

Stacey, J.S. et Kramers, J.D., 1975. Approximation of terrestrial lead isotope evolution by a two-stage model. Earth and Planetary Science Letters, 26(2): 207-221.

Stumm, W. et Morgan, J.J., 1996. Aquatic chemistry : chemical equilibria and rates in natural waters. J. Wiley, New York.

Swarzenski, P.W., Reich, C., Kroeger, K.D. et Baskaran, M., 2007. Ra and Rn isotopes as natural tracers of submarine groundwater discharge in Tampa Bay, Florida. Marine Chemistry, 104(1-2): 69-84.

Tanji, K. et Valoppi, L., 1989. Groundwater contamination by trace elements. Agriculture, Ecosystems & Environment, 26(3-4): 229-274.

Teutsch, N., Erel, Y., Halicz, L. et Banin, A., 2001. Distribution of natural and anthropogenic lead in Mediterranean soils. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65(17): 2853-2864.

Tipping, E., 1998. Humic Ion-Binding Model VI: An Improved Description of the Interactions of Protons and Metal Ions with Humic Substances. Aquatic Geochemistry, 4(1): 3-47.

Tomita, J. et al., 2010. Radium geochemistry in Na-Cl type groundwater in Niigata Prefecture, Japan. Journal of Environmental Radioactivity, 101(3): 201-210.

Tricca, A., Porcelli, D. et Wasserburg, G., 2000. Factors controlling the groundwater transport of U, Th, Ra, and Rn. Journal of Earth System Science, 109(1): 95-108.

Tricca, A., Wasserburg, G.J., Porcelli, D. et Baskaran, M., 2001. The transport of U- and Th-series nuclides in a sandy unconfined aquifer. Geochimica et Cosmochimica Acta, 65(8): 1187-1210.

Unsworth, E.R. et al., 2006. Model Predictions of Metal Speciation in Freshwaters Compared to Measurements by In Situ Techniques. Environmental Science & Technology, 40(6): 1942-1949.

Vandenhove, H., Eyckmans, T. et Van Hees, M., 2005. Can barium and strontium be used as tracers for radium in soil-plant transfer studies? Journal of Environmental Radioactivity, 81(2-3): 255-267.

Vandenhove, H., Gil-García, C., Rigol, A. et Vidal, M., 2009. New best estimates for radionuclide solid-liquid distribution coefficients in soils. Part 2. Naturally occurring radionuclides. Journal of Environmental Radioactivity, 100(9): 697-703.

Veizer, J. et Compston, W., 1974. 87Sr/86Sr composition of seawater during the Phanerozoic. Geochimica et Cosmochimica Acta, 38(9): 1461-1484.

Vengosh, A., Heumann, K.G., Juraske, S. et Kasher, R., 1994. Boron Isotope Application for Tracing Sources of Contamination in Groundwater. Environmental Science & Technology, 28(11): 1968-1974.

Vengosh, A. et al., 2009. High Naturally Occurring Radioactivity in Fossil Groundwater from the Middle East. Environmental Science & Technology, 43(6): 1769-1775.

Vilomet et al., 2003. Isotopic tracing of landfill leachates and pollutant lead mobility in soil and groundwater. Environmental science & technology 37: 4586-4591.

Voerkelius, S. et al., 2010. Strontium isotopic signatures of natural mineral waters, the reference to a simple geological map and its potential for authentication of food. Food Chemistry, 118(4): 933-940.

W.H.O., 2008. World Health Organization, Guidelines for drinking-water quality, Vol. 1, 3rd edition incorporating 1st and 2nd addenda, available online at http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/gdwq3rev/en/index.html (20/10/10).

Weast, R.C. (Editor), 1974. Handbook of Chemistry and Physics, 55th edition. CRC Press.

Wood, H.K. et Macpherson, G.L., 2005. Sources of Sr and implications for weathering of limestone under tallgrass prairie, northeastern Kansas. Applied Geochemistry, 20(12): 2325-2342.

Yeghicheyan, D. et al., 2001. A Compilation of Silicon and Thirty One Trace Elements Measured in the Natural River Water Reference Material SLRS-4 (NRC-CNRC). Geostandards and Geoanalytical Research, 25(2-3): 465-474.

Zartman, R.E. et Doe, B.R., 1981. Plumbotectonics--the model. Tectonophysics, 75(1-2): 135-162.