



Décharge d'eau souterraine en mer et circulation d'eau de mer dans les sédiments : flux d'eau et d'éléments chimiques le long du littoral méditerranéen français

Simon Bejannin

► To cite this version:

Simon Bejannin. Décharge d'eau souterraine en mer et circulation d'eau de mer dans les sédiments : flux d'eau et d'éléments chimiques le long du littoral méditerranéen français. Hydrologie. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2018. Français. $\langle$ NNT : 2018TOU30324 $\rangle$. $\langle$ tel-02475970 $\rangle$

HAL Id: tel-02475970

<https://theses.hal.science/tel-02475970v1>

Submitted on 12 Feb 2020

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.



HAL Authorization



THÈSE

En vue de l'obtention du DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse 3 - Paul Sabatier

Présentée et soutenue par

Simon BEJANNIN

Le 30 novembre 2018

**Décharge d'eau souterraine en mer et circulation d'eau de
mer dans les sédiments : flux d'eau et d'éléments chimiques
le long du littoral méditerranéen français**

Ecole doctorale : **SDU2E - Sciences de l'Univers, de l'Environnement et de
l'Espace**

Spécialité : **Surfaces et interfaces continentales, Hydrologie**

Unité de recherche :
LEGOS - Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiale

Thèse dirigée par

Pieter VAN BEEK

Jury

Mme Gwénaëlle CHAILLOU, Rapporteur
M. Jean-Luc SEIDEL, Rapporteur
M. Jean-Louis REYSS, Examineur
Mme Ester GARCIA-SOLSONA, Examineur
M. Thomas STIEGLITZ, Examineur
M. Sylvain OUILLON, Examineur
M. Pieter VAN BEEK, Directeur de thèse

Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier mon directeur de thèse, Pieter van Beek, pour ces trois années. Merci de m'avoir fait confiance pour cette thèse et merci pour tous les beaux moments humains que nous avons vécu ensemble. Pas seulement les conférences (Girona et Vienne), mais également les moments passés sur le terrain, au restaurant, ou au stade. Merci beaucoup et à bientôt. On se recroisera forcément, même si je n'ai pas choisi de continuer dans la recherche.

Comment citer Pieter sans citer Marc, son acolyte ? Marc, notre maman pendant trois ans. Merci d'avoir pris soin de nous (Paté Henaf et Haribo sur les bateaux, mais pas que !). Je ne sais toujours pas qui de vous deux est Astérix et qui est Obélix, je continue d'y réfléchir. Merci Marc pour tous ces moments passés ensemble sur le terrain, au labo ou en ville. Merci pour le super déguisement pendant le pot de thèse, même si tu t'es fait attendre. J'attends l'inauguration du LAFARA !

Un grand merci également à mes deux sœurs de thèse. Emilie, ma jumelle, merci pour ces trois ans (moins un séjour à WHOI et une campagne sous les tropiques). Nous formons la deuxième paire de jumeau de Pieter. Merci pour ton aide sur le terrain, pour m'avoir accompagné lors des différents pots, et pour ton hospitalité pour les afters (notamment cette soirée avec feu.Rémi). Dommage que tu n'ais pas pu assister à ma soutenance, et surtout à la soirée, mais je devais réaliser mon objectif Shanghai. Et tu n'étais pas à plaindre sous le soleil de Tahiti ! Merci également à notre petite sœur, Lise. Merci pour toutes les (courtes) histoires que tu nous as racontées et pour ton insouciance. Ne change rien ! Merci également de nous avoir conduits à droite à gauche quand on ne pouvait plus le faire. Toi aussi tu as pas mal vadrouillé pendant ta thèse, ce qui nous a permis de fêter de nombreux départs et retours. Merci pour tes poèmes. Je suis très heureux d'avoir partagé votre bureau et je vous remercie vraiment d'avoir été là pendant ces trois ans de hauts et de bas, et d'avoir écouté mes (nombreux) projets professionnels !

Merci également à toute l'équipe TIM. Quel honneur d'avoir intégré cette équipe qui est un exemple de cohésion. Merci à François qui mène cette équipe d'une main de maître, comment pourrait-il en être autrement vu toutes tes qualités, toi l'honorable directeur de recherche ? Un grand merci à Catherine pour m'avoir permis d'intégrer le groupe de travail de la

région sur l'économie du littoral. Un vrai coup de pouce pour mon futur. Merci à Kathy pour ta gentillesse et ta présence. Merci Moustapha pour les nombreuses pâtisseries orientales que tu nous as ramenées. Merci aux différentes personnes qui sont passées par l'équipe pendant ma thèse pour votre bonne humeur et vos conseils. Merci Viet, Marion, Nico, Mélanie, Jessy, Yohan. Merci Joe pour tous tes conseils. Je te l'ai dit avant que tu partes, je le répète ici, tu seras le futur pont des SGD. Encore une fois merci pour tous tes conseils. Tu ne pourras pas lire ses quelques lignes, il fallait apprendre le français ! Merci également à Thomas, pas vraiment dans TIM mais largement associé au LAFARA. Merci pour ta disponibilité et tes réponses concernant le LAFARA.

Un grand merci également à tous les partenaires du projet MED-SGD de Barcelone, Banyuls, Toulouse, Montpellier et Marseille. Que de bons moments passés avec vous sur le terrain. Merci pour votre disponibilité et votre aide pendant les campagnes et la rédaction des papiers.

Merci à tous les précaires du LEGOS pour m'avoir fait pleurer de rire presque tous les midis. Ces moments de détente sont rares et précieux. Merci de m'en avoir fait profiter. Merci également pour les désormais traditionnels goûter du mercredi après midi et pour les repas de Noël des précaires. Un grand merci à Charlotte, Hindu et Elodie pour avoir partagé leurs bureaux avec moi, merci à Marine et Simon pour avoir représenté les doctorants. Dans le désordre, merci à Vanessa, Kevin (ou chouchou), Marine et Guillaume, Fifi (le concert de Balaji restera longtemps dans ma tête), Cori (le pilier des précaires), Mesmin (et ton adoration pour M. G.), Michel, Aude (qui allume la lumière pendant la soutenance), Edward (qui aurait du rester plus à Toulouse), Antoine (Hakim), Ines, Romain, feu.Rémi, Florence, Audrey et je dois en oublier (désolé)... Un grand merci au club des trois ragoteuses proches du LA. Alice (sans rancune ?) Manon (future super maman) et Violaine (reine des potins). Merci d'avoir été là presque tous les midis et merci pour votre accueil dans le bureau pour mes nombreuses pauses ! Merci Marion d'être arrivée sur la fin pour prendre le relai et t'occuper de Lise.

Un grand merci à tout le LEGOS notamment son directeur Alex. Merci infiniment aux quatre fées du LEGOS : Martine, Nadine, Agathe et Brigitte. Je vous ai pas mal embêté pendant ces trois ans, merci d'avoir été présente et d'avoir eu des réponses à toutes mes questions.

Merci également à tous les soutiens extérieurs à commencer par l'équipe de Ciel31. Merci à vous les gars pour votre accueil dans l'équipe et pour ces troisièmes mi-temps très

sympa qui m'ont permis de couper avec la thèse. Merci pour le mot que vous m'avez offert lors de ma dernière, ça m'a vraiment touché ! Bonne fin de saison (et de carrière sportive !). Merci également à tous les copains de l'ENGEEES qui sont venus de loin pour assister à la soutenance et au week end qui a suivi. Merci beaucoup de vous être déplacé et merci pour ces tranches de rigolade à chaque fois que l'on se voit. Merci au 5 fantasclis, merci Laurent de prendre des nouvelles si souvent (même si nous on est mauvais pour ça), merci Thibault (il a manqué une chasse à l'ours pendant ce week end), et finalement un grand merci à Noémilf, Ma voisine à Toulouse. Merci pour ces repas partagés et ces longues discussions sur nos futurs respectifs. Bon courage pour finir ta thèse ☺. Merci à tous les amis du Jura. On ne se voit pas souvent, on a pris des chemins différents, mais à chaque fois que l'on se voit c'est un vrai plaisir qui s'arrête trop rapidement. Merci pour votre présence depuis plus de dix ans !!! J'aime bien vous !

Merci aussi à ma famille. Merci pour le soutien, même si vous avez attendu la soutenance pour comprendre ce que j'ai fait pendant trois ans ! Merci à mes parents et ma sœur pour tous les bons moments passés dans le Jura, à Rome, Fès ou en Corse. Merci pour ces bouffées d'air. Merci également à Annabel et Thierry pour les moments passés sous le soleil breton, provençal, ou antillais. Merci à Hortense pour ces visites dans le sud et pour son accueil à Bruxelles.

Finalement un énorme merci à ma femme, pour son soutien indéfectible pendant ces trois années de thèse. La fin n'a pas été facile, j'ai été invivable et je m'en excuse. Merci de m'ouvrir les portes de ta maison pour notre futur commun. Merci de m'avoir permis de faire des travaux pendant les week ends de l'année 2018, ceux-ci ont permis de faire des bonnes coupures dans la rédaction et d'arriver frais et l'esprit libéré tous les lundis. Merci pour tout !

Résumé

L'importance hydrogéologique et biogéochimique des apports d'eau souterraine en mer a récemment été mise en évidence. De nombreuses études réalisées à travers le monde ont en effet montré que les apports d'éléments chimiques associés à ces systèmes peuvent rivaliser avec les apports fluviaux. Cependant, malgré la présence de nombreuses résurgences d'eau souterraine se déchargeant directement dans la mer et les lagunes côtières, le littoral méditerranéen français a jusqu'ici été très peu étudié. De nombreuses métropoles et stations balnéaires sont situées le long du littoral méditerranéen français. Cette pression anthropique impacte les aquifères côtiers et le domaine côtier. Il est donc important de documenter les flux associés aux décharges d'eau souterraine en mer car ils ont un impact sur la qualité des eaux côtières et les écosystèmes. De plus ces flux sont rarement pris en compte dans les bilans océaniques.

Durant cette étude, l'utilisation de l'imagerie infrarouge thermique a permis la détection de plusieurs sites de décharge d'eau souterraine dans la mer et les lagunes côtières. Ces panaches ont ensuite été caractérisés à l'aide des isotopes du radium (^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra). Ces radioéléments étant des descendants de l'uranium et du thorium, ils sont présents dans les eaux souterraines à des activités de deux ou trois ordres de grandeur supérieurs aux activités des eaux superficielles. Cela en fait un traceur naturel idéal pour confirmer la présence de décharges d'eau souterraine et également pour quantifier les flux d'eau et d'éléments chimiques associés à ces systèmes. Nous montrons une relation linéaire entre la surface impactée par les panaches thermiques et les flux d'eau associés aux décharges d'eau souterraine. Cette relation permet la quantification des décharges d'eau souterraine en mer au moyen de l'imagerie infrarouge thermique.

Différentes méthodes d'estimation des flux d'eau et d'éléments chimiques à l'aide des isotopes du radium ont été utilisées et comparées au cours de cette étude. Les efforts se sont portés sur deux sites présentant un contexte géologique différent : un littoral karstique, la Côte

Bleue, et un étang côtier, l'étang de La Palme. Une étude de la variabilité temporelle de ces sites a été menée montrant un temps de réponse de l'aquifère karstique de la Côte Bleue de l'ordre d'une dizaine de jour. Malgré leurs différences géologiques, ces deux sites d'étude présentent des flux de nutriments associés aux apports souterrains qui sont du même ordre de grandeur voire même supérieurs (jusqu'à 20 fois) aux apports des fleuves locaux, à l'exception du Rhône. Ainsi les apports de nutriments associés aux décharges d'eau souterraine le long de la Côte Bleue représentent entre 4 et 23 fois les apports de silicium dissous associés à l'Huveaune, fleuve côtier s'écoulant à Marseille. Les apports de nitrates associés aux décharges d'eau souterraine le long de cette côte karstique représentent 0.8 – 5 fois les apports de l'Huveaune.

Les flux de circulation de l'eau de mer au travers des sédiments ont également été étudiés au cours de cette thèse. Lorsque l'eau circule dans les sédiments, elle s'enrichit d'éléments chimiques contenus dans les sédiments et/ou libérés suite à des réactions chimiques qui ont lieu lorsque l'eau de mer interagit avec la fraction lithogénique, et les apporte au milieu marin. Nous montrons que ces flux peuvent avoir une grande importance biogéochimique. La circulation de l'eau de l'étang de la Palme dans les sédiments de celui-ci représente un apport de silicium dissous de $1900 (\pm 1700) \text{ mol d}^{-1}$ ce qui est environ un ordre de grandeur supérieur aux apports associés à une résurgence d'eau souterraine se déversant dans l'étang ($250 \pm 50 \text{ mol d}^{-1}$).

Nous montrons que les flux associés aux décharges d'eau souterraine en mer et à la circulation de l'eau de mer dans les sédiments ont lieu tout le long du littoral méditerranéen français, à l'inverse des fleuves qui se déchargent plus ponctuellement. Ces flux ont donc une importance sur les bilans d'éléments chimiques à la fois au niveau du domaine côtier et vraisemblablement à plus grande échelle (océan).

Mots clés : Décharge d'eau souterraine en mer, Flux, Circulation d'eau de mer, SGD, Isotopes du radium, Mer Méditerranée, Nutriments

Abstract

The hydrogeological and biogeochemical importance of submarine groundwater inputs has recently been highlighted. Numerous studies around the world have shown that these contributions can challenge fluvial inputs. However, very few studies have been conducted along the French Mediterranean coastline despite the presence of several springs discharging directly into the sea. Many cities and resorts are located along the French Mediterranean coastline. This anthropogenic pressure may impact the quality of the coastal environment including coastal aquifers and coastal seas. The quantification of the fluxes associated with submarine groundwater discharge (water and chemical elements) is thus required in order to evaluate the impact of these fluxes on the quality of the marine environment. Moreover, these fluxes are often not considered in oceanic budgets.

Airborne thermal infrared images were acquired along the French Mediterranean coastline to locate several submarine groundwater discharge sites. Fresh water plumes have been characterized *in situ* by analyzing salinity and radium isotopes (^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra). These radionuclides are produced within an aquifer by the decay of their sediment-bound U/Th series parent nuclides. Ra isotope activities are typically 2 – 3 orders of magnitude greater in groundwater than in surface waters. Ra isotopes are thus powerful tracers to characterize and quantify submarine groundwater discharge to the sea. We show a linear relationship between the thermal-impacted area and the water flux associated with the submarine groundwater discharge. This relationship may be used in order to quantify the flux of groundwater discharging into the sea using thermal infrared images.

Different methods have been used in this study in order to estimate the fluxes associated with submarine groundwater discharge (water, chemical elements). We focused on two different sites: a karstic coastline, Côte Bleue, and a coastal lagoon, La Palme lagoon. The temporal variability of these two sites has been investigated. The response time of the karstic aquifer of Côte Bleue has thus been estimated as approximately ten days. Despite their different

geology, these two sites displayed similar nutrient inputs driven by submarine groundwater discharge. These inputs are similar and even greater (up to 20 times higher) than the local river inputs, except the Rhône River. The dissolved silica (DSi) inputs driven by terrestrial submarine groundwater discharge are between 4 and 23 times the DSi inputs driven by Huveaune River, a coastal river flowing in Marseille. Nitrates inputs driven by submarine groundwater discharge along this karstic coastline represent 0.8 – 5 times the nitrate inputs driven by Huveaune River.

The circulation of seawater through the sediments has also been studied. When the water flows into the sediment, the water interacts with the sediment and may extract the chemical compounds of the sediment that are transported into the coastal environment. We show that these fluxes can have a biogeochemical significance. Circulation of lagoon water through the sediment in La Palme lagoon represents DSi fluxes of $1900 (\pm 1700) \text{ mol d}^{-1}$, one order greater than the DSi inputs driven by a karstic springs discharging in the lagoon ($250 \pm 50 \text{ mol d}^{-1}$).

We show that the nutrient fluxes driven by either submarine groundwater discharge (direct inputs of groundwater) or the circulation of seawater through the sediments are significant. These fluxes exist all along the French Mediterranean coastline. This is in contrast with the rivers inputs which are local inputs. These fluxes need to be considered in the chemical oceanic budget (coastal seas and likely also in the ocean budgets). These nutrient fluxes may have an impact on the quality of the coastal waters and on the coastal ecosystems.

Key words: Submarine Groundwater Discharge, Flux, Circulation of seawater through the sediments, Radium isotopes, Mediterranean Sea, Nutrients

Sommaire

1	Introduction	17
1.1	Cadre général.....	19
1.1	Objectifs de la thèse	24
2	Contexte de l'étude	27
2.1	Les apports continentaux à la mer	29
2.1.1	Les fleuves	29
2.1.2	Les décharges d'eau souterraine en mer	30
2.1.3	La circulation de l'eau dans les sédiments.....	32
2.2	Définitions.....	32
2.3	Impact sur la qualité des eaux côtières et les écosystèmes.....	33
2.4	Les forces physiques à l'origine des flux souterrains	34
2.5	Détection et quantification des décharges d'eau souterraine et des flux de circulation d'eau dans les sédiments	36
2.6	Les isotopes du radium.....	45
2.6.1	Les trois familles radioactives naturelles	45
2.6.2	Propriétés physiques et chimiques du radium.....	47
2.6.3	Le radium traceurs des SGD (décharge d'eau souterraine + circulation d'eau de mer dans les sédiments)	48
2.6.4	Utilisation des isotopes du radium pour quantifier les SGD (décharge d'eau souterraine + circulation d'eau de mer dans les sédiments).....	49
2.6.4.1	Flux de SGD estimé via le temps de résidence des eaux	49
2.6.4.2	Flux de SGD estimé par bilan de masse	50
2.6.4.3	Flux de SGD estimé par modèle 1D de diffusion horizontal.....	52
2.7	Contexte géographique de l'étude.....	54

2.7.1	La mer Méditerranée	54
2.7.2	Les zones d'études	56
2.8	Le projet MED-SGD	61
3	Matériels et méthodes	65
3.1	Images infrarouge thermiques aéroportées	67
3.2	Echantillonnage du radium.....	68
3.2.1	Echantillonnage des eaux de mer	68
3.2.2	Echantillonnage des eaux le long des plages et des eaux des étangs	69
3.2.3	Echantillonnage des eaux interstitielles.....	69
3.2.4	Pré-concentration du radium sur fibre Mn.....	70
3.3	Méthodes analytiques	71
3.3.1	Détermination des activités ^{223}Ra et ^{224}Ra <i>via</i> le RaDeCC.....	71
3.3.1.1	Principe du RaDeCC.....	71
3.3.1.2	Analyse au moyen du RaDeCC	72
3.3.1.3	Calibration du RaDeCC	74
3.3.2	Détermination des activités ^{226}Ra et ^{228}Ra par spectrométrie gamma bas niveau .	76
3.3.2.1	Principe de la spectrométrie gamma.....	76
3.3.2.2	Présentation de LAFARA	77
3.3.2.3	Analyse par spectrométrie gamma.....	83
3.3.2.4	Calibration des spectromètres gamma.....	83
3.4	Intercomparaison des méthodes d'analyse	84
4	Détection et première quantification des décharges d'eau souterraine en mer le long du littoral méditerranéen français	87
4.1	Introduction.....	89
4.2	Article: Combining airborne thermal infrared images and radium isotopes to study submarine groundwater discharge along the French Mediterranean coastline	90
4.3	Détection d'autres sites potentiels de décharge d'eau souterraine.....	110
4.3.1	Images en infrarouge thermique acquises en mer	110
4.3.2	Images en infrarouge thermique acquises dans les étangs côtiers	114
4.3.3	Conclusions sur l'utilisation de l'imagerie infrarouge thermique.....	117

4.4	Conclusions	119
5	Etude des décharges d'eau souterraine et flux de circulation d'eau de mer dans les sédiments dans et au large de l'étang de La Palme	121
5.1	Introduction	123
5.2	Article: A comparison between water circulation and terrestrially-driven dissolved silica fluxes to the Mediterranean Sea traced using radium isotopes	125
5.3	Conclusion	147
6	Etude des flux associés aux décharges d'eau souterraine en mer et à la circulation de l'eau de mer dans les sédiments le long de la Côte Bleue	149
6.1	Introduction	151
6.2	Article en préparation : Evaluating submarine groundwater discharge from a coastal karst aquifer affected by seawater-intrusion (Laurons bay, French Mediterranean coastline) 152	
6.2.1	Introduction.....	154
6.2.2	Material and methods.....	156
6.2.2.1	Study site.....	156
6.2.2.2	Sampling.....	159
6.2.2.3	Analytical Methods	159
6.2.2.4	Water and solute flux estimations.....	160
6.2.3	Results	161
6.2.3.1	Chemical signature of the endmembers.....	161
6.2.3.2	Distribution of Ra and nutrients in the bays.....	164
6.2.4	Discussion	168
6.2.4.1	Nutrient concentrations in the system	168
6.2.4.2	Estimate of water and solute flux	169
6.2.4.3	Significance of SGD flux.....	171
6.2.4.4	Biogeochemical transformations within the aquifer	173
6.2.5	Conclusion	173
6.2.6	Acknowledgements:.....	174

6.3	Article en préparation: Method comparison to estimate Submarine Groundwater Discharge fluxes from karstic coastal aquifers: Application to Côte Bleue, French Mediterranean coastline.	175
6.3.1	Introduction.....	177
6.3.2	Material and methods.....	179
6.3.2.1	Study site.....	179
6.3.2.2	Field Methods	180
6.3.2.3	Laboratory Methods	181
6.3.2.4	Water and solute flux estimations.....	182
6.3.2.4.1	Method #1:.....	182
6.3.2.4.2	Method #2:.....	184
6.3.2.4.3	Method #3:.....	185
6.3.3	Results and discussion.....	186
6.3.3.1	Airborne Thermal infrared images.....	186
6.3.3.2	Radon and radium activities along Côte Bleue	187
6.3.3.3	Nutrient concentrations along Côte Bleue	192
6.3.3.4	Estimate of the SGD fluxes.....	193
6.3.3.4.1	Determination of the horizontal eddy diffusivity coefficients K_h	193
6.3.3.4.2	Method #1: $K_h \times$ nutrient gradient.....	195
6.3.3.4.3	Method #2: ^{228}Ra gradient method	200
6.3.3.4.4	Method #3: Near-shore radium mass balance	202
6.3.3.5	Significance of the SGD fluxes.....	204
6.3.4	Conclusion	206
6.3.5	Acknowledgements:.....	207
6.4	Conclusions.....	208
7	Conclusions et perspectives.....	209
7.1	Conclusions.....	211
7.2	Perspectives.....	214
	Annexes	217

Annexe A Tableaux de données	219
A.1 Tableau de données La Palme (section 5.2).....	221
A.2 Tableau de donnée baie des Laurons (section 6.2).....	225
A.3 Tableau de donnée Côte Bleue (section 6.3)	228
Annexe B Utilisation des isotopes du radium en eau douce.....	233
B.1 Présentation du projet	235
B.2 Présentation du site d'étude	235
B.3 Matériel et méthode	237
B.4 Résultats et discussion	239
B.4.1 Activités de radium des puits.....	240
B.4.2 Activités de radium des échantillons collectés en surface	240
B.4.3 Profils verticaux de radium	242
B.5 Conclusion.....	243
Table des figures	245
Liste des tableaux.....	251
Bibliographie.....	255

1 Introduction

Sommaire

1.1	Cadre général.....	19
1.1	Objectifs de la thèse	24

1.1 Cadre général

L'augmentation des concentrations de CO₂ dans l'atmosphère liée à l'utilisation des énergies fossiles (charbon, pétrole) et au changement dans l'utilisation des sols par l'homme impacte la température et le système terre. Par conséquent, le dérèglement du cycle de l'eau, la hausse du niveau de la mer couplée à la surexploitation de la ressource et la pollution des aquifères ont un effet immédiat sur la ressource en eau douce. 70 % de la population mondiale est installée en région côtière (Webb and Howard, 2011). Huit des dix plus grandes villes de la planète se situent au bord de l'océan et 2.2 milliards d'humains habitent à moins de 10 km de la côte où la densité de population est trois fois supérieure à la densité de population des zones continentales. Les activités humaines dont l'agriculture, l'industrie, les stations de traitements des eaux usées, les complexes touristiques ainsi que les métropoles ont un fort impact sur l'environnement côtier, la ressource en eau, et la qualité des eaux côtières le long du littoral méditerranéen français.

Comme d'autres zones littorales à travers le monde, le pourtour méditerranéen français subit le changement climatique et la croissance démographique des dernières années. Le long du littoral méditerranéen français, 119 communes littorales sont recensées dont de nombreuses métropoles (ex : Nice, Toulon, Marseille), pour un total de 2.8 millions d'habitants. La densité moyenne dans ces villes est de 554 habitants par kilomètre carré, ce qui est cinq fois supérieur à la densité moyenne en France métropolitaine (109 hab/km²) (Béoutis et al., 2009). En plus de ces résidents permanents, la façade méditerranéenne française est la deuxième destination touristique de France après la région parisienne. Ainsi sur les 113 millions d'arrivées enregistrées en hôtellerie de tourisme en 2015 en France, 18 % l'ont été dans les régions Provence Alpes Côte d'Azur (PACA) et Occitanie, contre 29 % en Ile de France. Les deux régions méditerranéennes représentent 28 % des 22 millions d'arrivées en hôtellerie de plein air en France, contre seulement 2% pour l'Ile de France (Direction Générale des Entreprises, 2016). Cette pression humaine a un fort impact sur la ressource en eau. Par exemple, la station de traitement des eaux usées (STEU) de la Grande Motte a une capacité de traitement de 65 000 équivalents habitants (pour seulement 8 000 habitants permanents). Ce surdimensionnement

Introduction

de la station est prévu pour absorber le flux touristique durant la haute saison. En effet, le débit des eaux usées entrant dans la station peut varier de 2 000 à 17 000 m³ s⁻¹ (Communication personnelle N. Gambier). Les eaux traitées sont rejetées dans le canal du Rhône à Sète et rejoignent l'étang de Thau. Le milieu naturel doit donc absorber des flux d'eau et potentiellement d'éléments chimiques importants en période où les flux naturels (rivières) sont faibles dû à la sécheresse de l'été méditerranéen.

L'eau est indispensable à de nombreuses activités ayant lieu sur le pourtour méditerranéen français. Tout d'abord le tourisme, évoqué dans le précédent paragraphe, est très souvent un tourisme nautique. En effet les plages du littoral sont les principaux atouts des stations balnéaires méditerranéennes. Les eaux côtières doivent donc avoir une bonne qualité pour satisfaire les vacanciers. De plus, de nombreuses économies dépendent de la qualité des eaux. C'est notamment le cas de la pêche. En 2007, près de 3000 marins sont recensés en Méditerranée française (dont 317 en Corse). 65% travaillent sur le domaine côtier ce qui représente 88% des navires (Agence des aires Marines Protégées, 2007). 10 144 tonnes ont été pêchées en 2013 sur la façade méditerranéenne (5% des pêches nationales) pour un total de plus de 33 millions d'euros. Cependant, le stock de poissons en méditerranée est en baisse puisqu'en 2017 seulement 7 400 tonnes ont été produites (pour des ventes atteignant 35 millions d'euros, reflétant la hausse du prix du poisson de ces dernières années) (FranceAgriMer, 2018). Les étangs côtiers le long du littoral méditerranéen français sont également utilisés pour la production d'espèces marines. L'étang de Salses-Leucate accueille deux fermes marines (Pisciculture d'Extramer et pisciculture LPDS Salses). Ces deux fermes qui élèvent des lous de mer (ou bar) utilisent la ressource d'eau douce venant des résurgences de Font Estramar et Font Dame. Ces fermes ne sont pas les seules productrices sur l'étang de Salses-Leucate. En effet l'étang est également connu pour son activité conchylicole avec 30 producteurs. 13 000 tonnes d'huitres creuses sont produites sur la façade méditerranéenne (10 % de la production nationale) et 8 000 tonnes de moules (12 % de la production nationale) pour un chiffre d'affaire de 26 millions d'euros (dont 20 millions pour l'ostréculture) (crcm-méditerranée.com). 80% de la production méditerranéenne est effectué dans le bassin de Thau par les 600 producteurs installés dans l'étang ou sur sa façade maritime.

En plus d'accueillir ces productions, les étangs côtiers du littoral méditerranéen français sont utilisés par des poissons marins et par des oiseaux migrateurs comme lieux de repos ou de reproduction. Par exemple, les anguilles, bars, mullets, daurades et soles sont autant d'espèces passant quelques mois par an dans les lagunes côtières (Kara and Quignard, 2018). L'exemple le plus frappant de ces espèces est la daurade dont la migration entre l'étang de Thau et la mer attire de nombreux pêcheurs le long des différents graus reliant ces deux masses d'eaux. L'étang de Canet permet d'observer plusieurs milliers d'oiseaux en transit vers leurs lieux de reproduction, notamment des rapaces, des cigognes et des échassiers. Certains printemps, près de 2 000 cigognes blanches sont recensées autour de l'étang. Plus au Nord, sur la falaise de Leucate séparant les étangs de la Palme et de Salses-Leucate, l'association Med Migration a organisé un recensement. Sur les 35 jours et 196 heures de l'étude, 322 000 individus de 123 espèces différentes ont été observés. C'est pour la préservation de ces nombreuses espèces qu'ont été créées des zones protégées le long du littoral méditerranéen. Le réseau Natura 2000 est un réseau européen ayant pour but une meilleure prise en compte des enjeux de biodiversité dans les activités humaines. Les sites sont choisis pour la protection d'espèces ou du milieu. Il y a 1 766 sites Natura 2000 en France dont une quarantaine en bord de Méditerranée parmi lesquelles la Camargue, les Calanques Marseillaises, la Côte Bleue, les posidonies du cap d'Agde ou de la côte des Albères, et les étangs du Narbonnais dont l'étang de La Palme. La gestion de ces sites est confiée à des structures publiques (Communautés de Communes, DDTM, Parcs Naturels Régionaux ...) qui ont pour mission la préservation et la gestion de ces sites. Certaines de ces structures (notamment les Parcs Naturels Régionaux) ont également une mission d'éducation à l'environnement vis-à-vis du grand public ayant pour but de sensibiliser les habitants aux problèmes environnementaux et aux gestes à effectuer pour la préservation de l'environnement.

La qualité des environnements côtiers (lagunes côtières, littoraux, aquifères côtiers) est en effet menacée par l'augmentation de rejets de composés chimiques, dont des polluants. Ces rejets sont une conséquence directe de l'augmentation de la pression humaine. La Directive Cadre sur l'Eau (DCE) a donc demandé aux états membres de l'Union Européenne la restauration du bon état écologique des masses d'eau superficielles et souterraines. Les

Introduction

aménagements réalisés ces dernières années aux niveaux des infrastructures de traitement des eaux usées ont eu pour effets la réduction des rejets de micropolluants organiques et minéraux dans le milieu récepteur. Cependant, les effluents de stations de traitement des eaux usées présentent encore des traces de micropolluants, notamment des résidus médicamenteux, des pesticides et des cosmétiques (Rocher et al., 2016). La convention OSPAR 92 (convention d'Oslo et Paris pour la protection du milieu marin de l'Atlantique nord-est) appelle à cesser tout type de rejet d'ici 2020 pour 400 substances chimiques. Cependant, il n'existe actuellement pas de réglementation sur les normes et les valeurs permettant de quantifier l'impact de ces composés. Les produits que l'on retrouve le plus fréquemment dans les eaux sont les anti-inflammatoires, les hormones stéroïdes et les antibiotiques. 250 µg/L de paracétamol ont ainsi été détectés dans le milieu marin proche de Marseille (Colette-Bregand et al., 2009). De nombreuses études ont également montré que les hormones ont un fort impact sur le développement et la reproduction des espèces aquatiques (Orton and Tyler, 2015; Thrupp et al., 2018). Les rejets des stations de traitement des eaux usées ne sont pas les seuls composés chimiques arrivant au milieu côtier. Effectivement, plusieurs composés chimiques utilisés pour l'agriculture peuvent également être transportés à l'environnement côtier via les fleuves ou les écoulements souterrains. C'est notamment le cas des pesticides. Ces derniers s'infiltrant dans les sols où ils peuvent transiter de longues années avant d'arriver dans un milieu superficiel. C'est le cas de l'Atrazine, interdit depuis 1992, dont on retrouve encore aujourd'hui des traces dans les eaux souterraines (Talja et al., 2008). De l'azote et du phosphore sont introduits dans les aquifères côtiers à travers les fertilisants commerciaux et le fumier (Slomp and Van Cappellen, 2004). Comme les pesticides, ces éléments sont transportés dans les eaux souterraines pour rejoindre de l'eau superficielle (rivières ou milieu marin). Lorsque ces éléments arrivent dans le milieu marin, ils peuvent fortement l'affecter. En effet, un changement des conditions redox et des gradients de salinité existant dans les estuaires peut favoriser des réactions chimiques qui auront pour conséquences de relâcher certains éléments dans la partie dissoute de l'eau et la précipitation d'autres. Parmi les éléments chimiques pouvant être transférés à la mer, les sels nutritifs peuvent impacter les écosystèmes côtiers. L'apport de sels nutritifs favorise le développement du phytoplancton (Paytan et al., 2006).

Cependant un apport excessif provoquera l'eutrophication du milieu et le développement d'algues toxiques (Gobler and Sañudo-Wilhelmy, 2001; Paerl, 1997). D'autres éléments chimiques toxiques, comme le mercure, peuvent également être transportés des continents à la mer par les écoulements souterrains (Black et al., 2009). Les flux d'éléments chimiques associés aux décharges d'eau souterraine en mer ne sont souvent pas considérés dans les bilans d'éléments chimiques réalisés au niveau côtier ou à plus grande échelle (mer, océan). Le programme international GEOTRACES vise à caractériser les sources d'éléments chimiques à l'océan et à quantifier les flux d'éléments chimiques associés aux différentes sources.

Les aquifères karstiques participent notamment à l'apport d'éléments chimiques contenus dans les eaux souterraines au milieu marin. En effet les systèmes karstiques sont des calcaires et dolomites au sein desquels des conduits organisés en réseaux se sont créés par l'action dissolvante des eaux et des possibilités de circulation des eaux (Bakalowicz, 2005). L'eau peut facilement s'infiltrer au travers des conduits puis transiter vers l'exutoire du réseau karstique. Les écoulements dans le karst peuvent être de quelques dizaines de $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ (Bakalowicz, 2005). De nombreuses résurgences karstiques ont été recensées le long du littoral méditerranéen (Fleury et al., 2007). Ces aquifères sont fortement sensibles aux pollutions continentales puisque composés de plusieurs conduits d'infiltration de l'eau superficielle. L'eau souterraine, ressource pourtant fragile le long du littoral méditerranéen, peut alors se retrouver contaminée. Les conduits karstiques permettent le flux d'eau continentale à la mer, mais ces conduits permettent également le flux d'eau de mer dans l'aquifère lorsque le niveau de la nappe se retrouve plus bas que le niveau de la mer. Ce phénomène est appelé intrusion saline et est un réel problème pour les organismes de gestion de l'eau qui essaient d'y faire face (barrage de Port Miou, Fleury et al. (2007)). En effet, les aquifères côtiers sont souvent la ressource principale en eau douce des populations vivant sur le littoral. Le bassin méditerranéen a été désigné comme un haut lieu du changement climatique par une étude sur les variabilités interannuelles de températures et de précipitations (Giorgi, 2006). La hausse du niveau de la mer que l'on vit actuellement entrainera des intrusions salines dans les aquifères côtiers, appauvrissant la ressource en eau douce au niveau de ces régions côtières.

Malgré la présence de nombreuses résurgences d'eau souterraine le long du littoral méditerranéen français, peu d'étude ont été menées pour quantifier les apports d'eau souterraine en mer dans cette région. Il est cependant important de quantifier les flux d'eau et d'éléments chimiques associés à ces systèmes car ces flux peuvent impacter fortement ce domaine d'une richesse économique et écologique qui a peu d'équivalent en France et qui souffre pourtant d'une importante pression anthropique. Cela permettra de mieux évaluer l'impact de ces apports souterrains sur la qualité des eaux côtières et les écosystèmes et d'affiner les bilans océaniques.

1.1 Objectifs de la thèse

Mon sujet de thèse s'inscrit dans le cadre du projet MED-SGD (ANR-15-CE01-0004 ; 2016 - 2019 ; PI : P. van Beek) financé par l'ANR (Agence Nationale de la Recherche). Dans le cadre de ce projet, les principaux objectifs de mon travail ont été (i) de localiser les différentes décharges d'eau souterraine en mer à l'aide de l'imagerie infrarouge thermique puis de (ii) donner des informations quantitatives sur ces décharges (flux d'eau, flux d'éléments chimiques, temps de résidence des eaux) avant de (iii) comparer les flux d'eau et d'éléments chimiques associés aux décharges d'eau souterraine en mer aux flux associés au processus de circulation de l'eau de mer dans les sédiments, et aux apports fluviaux. Pour atteindre ces objectifs, les principaux outils utilisés sont les isotopes du radium (^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra). En effet ces éléments sont présents dans les sédiments et la roche. L'eau qui s'écoule dans les sédiments et les aquifères s'enrichit donc en radium. Ce radioélément est alors transporté jusqu'à la mer par l'eau douce s'écoulant dans l'aquifère. Ces isotopes sont utilisés comme traceur et chronomètre des décharges d'eau souterraine. Au niveau des littoraux, un processus de circulation de l'eau de mer au travers des sédiments a également lieu. Lors de son passage dans les sédiments marins, l'eau de mer se charge en éléments chimiques et peut également être tracée par les isotopes du radium. Au cours de cette thèse nous nous sommes intéressés à la fois aux décharges d'eau souterraine (douce ou saumâtre) en mer et au flux de circulation de l'eau de mer au travers des sédiments. Les principaux résultats ont été la caractérisation de certaines résurgences connues le long du pourtour méditerranéen français, et l'estimation des flux d'eau et d'éléments

chimiques associés aux décharges d'eau souterraine et au processus de circulation d'eau de mer dans les sédiments. La thèse peut alors s'inscrire dans le contexte du programme international GEOTRACES dont le but est de déterminer et comprendre les sources d'éléments chimiques, la distribution et le cycle des éléments traces dans l'océan mondial.

Le premier chapitre présentant le cadre général et les objectifs de la thèse est suivi d'un chapitre consacré au contexte de l'étude. Ce chapitre 2 présente les apports continentaux à la mer, l'importance des flux souterrains, les forces physiques pilotant ces flux et les méthodes permettant de les détecter et de les quantifier. Une introduction générale présentant les isotopes du radium est ensuite donnée avant de décrire la zone d'étude, et finalement de présenter le projet MED-SGD.

Les différentes méthodes et le matériel utilisés dans cette thèse sont présentés dans le chapitre 3. Ces méthodes sont l'imagerie infrarouge thermique et les isotopes du radium. En raison des faibles activités de radium dans l'eau de mer, l'analyse du radium nécessite (i) de prélever de grands volumes d'eau et de pré-concentrer les radioéléments et (ii) d'utiliser des instruments de mesure sensibles.

Les premiers résultats de l'étude sont présentés dans le chapitre 4. Ce chapitre est consacré à la détection et la quantification de plusieurs résurgences connues le long du littoral méditerranéen français (Bejannin et al., 2017) ainsi qu'à la détection de nouveaux sites de décharges d'eau souterraine en mer.

Le chapitre 5 se concentre sur le premier site d'étude de ce projet : l'étang de La Palme. Cet étang est alimenté en eau continentale par une résurgence karstique (le lavoir) qui a été suivie tout au long de la thèse. Le flux d'eau associé à cette résurgence a été estimé et comparé aux flux de circulation de l'eau au travers des sédiments dans l'étang lui-même et dans les sédiments côtiers (au large de cet étang) (Tamborski, Bejannin et al., 2018).

La Côte Bleue a également été étudiée lors de cette thèse. Le chapitre 6 présente deux articles en préparation. Le premier est une étude réalisée dans une baie localisée à l'extrême ouest de la Côte Bleue, la baie des Laurons. Plusieurs résurgences se déversent dans cette baie et sont connues des autochtones. Durant l'Antiquité les romains utilisaient cette eau comme réserve d'eau douce. Le deuxième article présente une étude menée sur l'intégralité de la Côte Bleue. Plusieurs transects ont été échantillonnés pendant une année. Plusieurs méthodes de

Introduction

quantification des flux ont été comparées pour caractériser la variabilité temporelle des flux associés aux décharges d'eau souterrains en mer et au processus de circulation d'eau de mer dans les sédiments.

Finalement, le chapitre 7 est consacré aux conclusions et perspectives de mes travaux.

2 Contexte de l'étude

Sommaire

2.1	Les apports continentaux à la mer	29
2.1.1	Les fleuves	29
2.1.2	Les décharges d'eau souterraine en mer	30
2.1.3	La circulation de l'eau dans les sédiments	32
2.2	Définitions	32
2.3	Impact sur la qualité des eaux côtières et les écosystèmes	33
2.4	Les forces physiques à l'origine des flux souterrains	34
2.5	Détection et quantification des décharges d'eau souterraine et des flux de circulation d'eau dans les sédiments	36
2.6	Les isotopes du radium	45
2.6.1	Les trois familles radioactives naturelles	45
2.6.2	Propriétés physiques et chimiques du radium	47
2.6.3	Le radium traceurs des SGD (décharge d'eau souterraine + circulation d'eau de mer dans les sédiments)	48
2.6.4	Utilisation des isotopes du radium pour quantifier les SGD (décharge d'eau souterraine + circulation d'eau de mer dans les sédiments)	49
2.6.4.1	Flux de SGD estimé via le temps de résidence des eaux	49
2.6.4.2	Flux de SGD estimé par bilan de masse	50
2.6.4.3	Flux de SGD estimé par modèle 1D de diffusion horizontal	52
2.7	Contexte géographique de l'étude	54
2.7.1	La mer Méditerranée	54
2.7.2	Les zones d'études	56
2.8	Le projet MED-SGD	61

2.1 Les apports continentaux à la mer

Les continents apportent des éléments chimiques aux eaux marines côtières. Les principales sources d'éléments chimiques à la mer sont les fleuves. Certains éléments peuvent être amenés à la mer par les poussières arrachées des continents, ou par les précipitations. Ces apports sont souvent bien connus et ont été quantifiés. Cependant ce ne sont pas les seuls apports à la mer ; d'autres flux, tels que les décharges d'eau souterraine en mer ou la circulation de l'eau de mer dans les sédiments peuvent également apporter des éléments chimiques à la mer. Ces flux qui sont rarement pris en compte dans les bilans sont décrits dans cette section.

2.1.1 Les fleuves

Le grand cycle de l'eau est une notion connue de tous. L'eau des océans est évaporée par la chaleur émise par le soleil. Cette eau forme des nuages qui se dirigent vers les continents par l'action des vents. Ces nuages sont la source de la pluie qui tombe sur les continents, l'eau de pluie ruisselle jusque dans les rivières qui rejoignent les fleuves avant de terminer leur course dans les océans. Suivant ce schéma simplifié, les apports à l'océan proviennent exclusivement des fleuves. Les apports fluviaux à l'océan ont été estimés à environ $37\,000\text{ km}^3\text{ an}^{-1}$ (Dai and Trenberth, 2002). La majorité de ces apports ont lieu dans les zones tropicales. En effet certains des fleuves ayant les plus gros débits du monde (l'Amazone, le Congo, l'Orénoque, le Brahmapoutre, le Mékong...) se déchargent entre les tropiques. Une étude récente (Sharples et al., 2017) estime que 17 Tg d'azote dissous et 1.2 Tg de phosphore dissous sont déversés chaque année dans les océans par les fleuves. 75% de l'azote dissous et 80% du phosphore dissous transportés par les fleuves atteignent l'océan ouvert. Le reste est consommé en zone côtière. Les apports fluviaux à la mer méditerranée ont été estimés à $800 - 1200\text{ km}^3\text{ an}^{-1}$ (Dai and Trenberth, 2002). Le Rhône affiche un débit moyen de $1720\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$, pour des apports de nitrate et de phosphate de respectivement 812 et $28\text{ kg km}^{-2}\text{ an}^{-1}$ (Ludwig et al., 2009), ce qui en fait le principal fleuve se déversant dans le golfe du Lion, loin devant l'Aude ($43.8\text{ km}^3\text{ an}^{-1}$).

Pendant de nombreuses années, les fleuves ont été considérés comme les seules sources d'eau et d'éléments chimiques à l'océan. Cependant depuis quelques décennies, la communauté scientifique s'est aperçue que les bilans d'éléments chimiques n'étaient souvent pas bouclés. Effectivement certains flux d'eaux ne sont pas visibles car souterrains.

2.1.2 Les décharges d'eau souterraine en mer

Les décharges d'eau souterraine (eau douce) en mer étaient déjà connues au temps de l'empire romain. En effet dans son encyclopédie de l'*Histoire Naturelle*, Pline l'ancien reporte une longue liste de résurgence d'eau sous-marine en mer Méditerranée et en mer Noire (Moore, 2010). Ces sources étaient utilisées pour subvenir aux besoins en alimentation en eau potable des populations vivant sur les côtes (Kohout, 1966). En dépit de ces connaissances antiques, la recherche scientifique ne s'est intéressée à ce phénomène qu'à partir des années 1960, en partie à cause de la difficulté de mesurer des flux d'eau souterraine mais surtout parce que l'on pensait alors que ces flux étaient négligeables. L'étude des décharges d'eau souterraine est en plein essor depuis quelques décennies, sous l'impulsion des pionniers Johannes (1980), Moore (1996) et Burnett (1999). Ces flux représentent le transport de l'eau douce issue des précipitations qui percolent au travers des sédiments perméables ou de la roche (Figure 2.1). Ces flux peuvent avoir lieu en zone karstique, où les conduits naturels favorisent les écoulements d'eau (fleuves souterrains), mais également au travers des sédiments perméables qui permettent le flux d'eau (flux diffus). Dans ce second cas, la zone de rencontre entre l'eau douce et de l'eau salée est appelée estuaire souterrain (Moore, 1999) ou zone de transition.

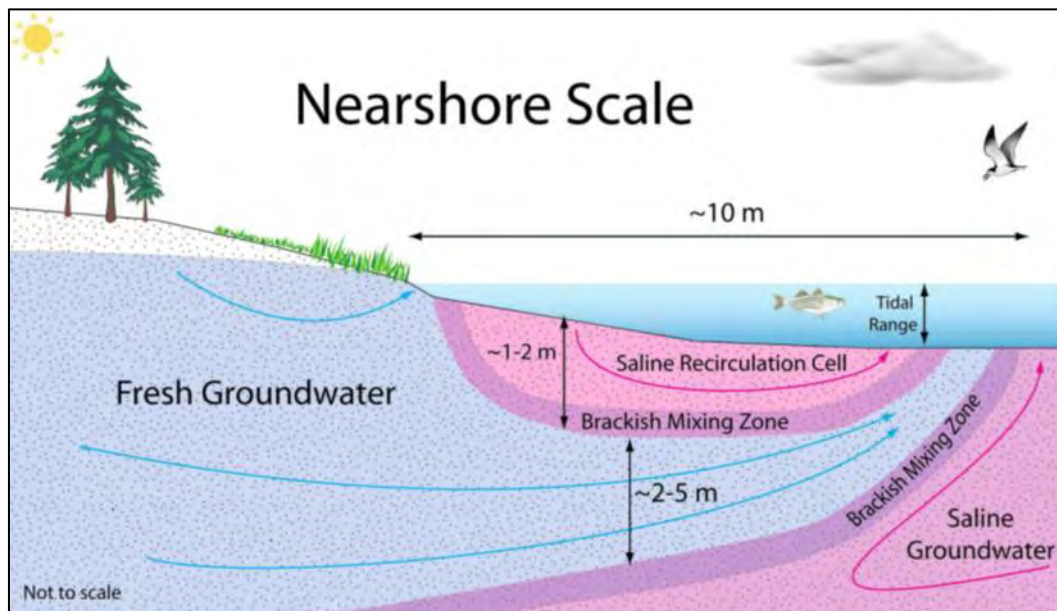


Figure 2.1 : Principaux chemins des flux d'eau souterraine à la côte. Ces flux incluent 1) flux d'eau douce et 2) circulation de l'eau de mer dans les sédiments perméables. (Issu de Barton, 2010)

Connaître la quantité d'eau douce déversée dans les océans est un des soucis majeurs des hydrogéologues et des organismes de gestion d'eau sur le littoral puisque cela concerne le

stock d'eau dans les nappes phréatiques côtières et leur salinisation (Moore, 2010). Alors que l'eau potable constitue un besoin vital ainsi qu'une ressource primordiale pour le développement sociétal et économique, les décharges d'eau douce en mer peuvent être considérées comme une perte de ressource, puisque ces eaux pourraient être captées et utilisées comme des sources d'eau pour l'agriculture (irrigation) voire l'alimentation en eau potable (UNESCO, 2004). En effet, l'utilisation de ces décharges peut être pertinente notamment dans certaines régions du monde où la ressource en eau douce est faible et où la désalinisation d'eau de mer est la solution la plus utilisée, voire la seule, afin de satisfaire la demande croissante en eau potable (Bakken et al., 2012). Même si l'eau captée dans les résurgences d'eau souterraine est souvent saumâtre (dû à l'intrusion saline dans les aquifères côtiers), le coût de production d'eau potable serait inférieur à celui en désalinisant l'eau de mer. Toutefois, une surexploitation de ces ressources d'eau souterraine côtière peut conduire à long terme à un épuisement de la ressource, à des glissements de terrains (dus à la baisse du niveau de la nappe) et à générer l'intrusion saline dans l'aquifère. Il est donc important, afin d'envisager une utilisation optimale de la ressource côtière, de connaître exactement le fonctionnement hydrogéologique de l'aquifère, et de tous les processus ayant une influence sur celui-ci, en incluant les décharges d'eau douce en mer (Werner et al., 2011). La gestion des aquifères côtiers requiert également de connaître les échanges entre les environnements terrestres et marins, l'intrusion saline étant une grande menace pour la ressource d'eau douce côtière (Fisher, 2005). Finalement, la connaissance précise du rôle joué par ces flux d'eau douce dans les masses d'eau côtières (étangs, marécages ou lac) est nécessaire pour comprendre et anticiper la dégradation de ces milieux et pour pouvoir prendre les meilleures décisions quant aux mesures de préservation et de réhabilitation de ceux-ci (Zektser et al., 2006).

En plus de l'apport d'eau douce à la mer, ces écoulements véhiculent des éléments et composés chimiques à la mer. Ceci est d'autant plus vrai en zone karstique où l'aquifère est facilement contaminé par les infiltrations d'eau sur les continents. Les éléments chimiques qui se retrouvent dans l'aquifère seront donc transportés jusqu'à la zone côtière via ces décharges d'eau souterraine en mer. Pour ce qui est des flux diffus, des réactions chimiques ont lieu au niveau de l'estuaire souterrain. Les produits de ces réactions seront transportés vers le domaine marin.

2.1.3 La circulation de l'eau dans les sédiments

L'eau de mer peut également circuler dans les sédiments (Figure 2.1). Lors du passage de l'eau dans les sédiments, elle peut se charger en éléments chimiques contenus dans ceux-ci. L'eau ressort ensuite des sédiments avec une composition chimique différente. Le passage de l'eau de mer dans les sédiments peut entraîner la dissolution du matériel lithogénique et biogénique. L'eau de mer peut également se charger en composés issus des processus de reminéralisation de la matière organique. Ces flux de circulation peuvent constituer un apport d'éléments chimiques à l'océan. Ils sont dorénavant considérés comme des sources importantes de composés chimiques divers (micronutriments, macronutriments, contaminants, carbone...) à l'océan et peuvent donc avoir une réelle influence sur les écosystèmes côtiers, ainsi que sur les cycles biogéochimiques (Garcia-Solsona et al., 2010).

2.2 Définitions

Church (1996) documente pour la première fois ces écoulements d'eau souterraine. Il décrit « l'écoulement direct d'eau à la mer à travers les roches poreuses et les sédiments ». Il appelle ce terme *Submarine Groundwater Discharge* (SGD). Les traceurs naturels (notamment le radium et le radon) ont été largement utilisés pour l'étude de ces flux d'eau souterraine (voir section 2.6). Ces traceurs géochimiques ne permettent cependant pas de discriminer les décharges d'eau douce des flux de circulation de l'eau au travers des sédiments. Le terme *Submarine Groundwater Discharge* regroupe donc les deux termes. Burnett et al. (2003) décrivent les SGD comme « tout écoulement d'eau au niveau des marges continentales depuis les fonds marins vers l'océan côtier, indépendamment du fluide ou de la force motrice ». Cette définition des SGD est la plus utilisée et inclut également en tant que SGD les échanges advectifs d'eau interstitielle dans les sédiments submergés. Les échanges ayant pour échelle de temps la minute et pour échelle spatiale le centimètre (flux de cisaillement, bioturbation) sont également inclus dans cette définition. Moore (2010) propose une nouvelle définition qui exclut les échanges à petite échelle spatio-temporelle : les SGD sont alors définies par « tout écoulement d'eau au niveau des marges continentales depuis les fonds marins vers l'océan côtier, avec une échelle spatiale allant du mètre au kilomètre, indépendamment de la composition du fluide et de la force motrice ».

2.3 Impact sur la qualité des eaux côtières et les écosystèmes

Le terme SGD regroupe alors les deux flux décrits précédemment que sont les décharges d'eau souterraine en mer (eau douce ou saumâtre ayant une origine continentale) et les flux de circulation de l'eau de mer au travers des sédiments (Figure 2.1). Moore (1999) a introduit le concept d'estuaire souterrain. L'estuaire souterrain est la zone de mélange entre l'eau souterraine d'origine continentale (douce) et l'eau de mer circulant au travers des sédiments. Ce nom souligne les transformations biogéochimiques, comparables à celles des estuaires fluviaux, qui y ont lieu. La désorption d'ions, la reminéralisation de la matière organique, la libération de nutriments et de métaux ou les processus d'oxydo-réduction sont autant de réactions ayant lieu dans l'estuaire souterrain.

Dans cette thèse, les deux processus différents ont été étudiés. On parlera de décharge d'eau souterraine en mer pour décrire les écoulements d'eau souterraine (eau douce ou saumâtre) du continent à la mer. Cette eau peut en effet être saumâtre du fait de l'intrusion saline. La circulation d'eau de mer dans les sédiments est également étudiée. Le terme SGD précédemment défini sera utilisé seulement pour décrire la somme de ces deux processus.

2.3 Impact sur la qualité des eaux côtières et les écosystèmes

Les flux de i) décharge d'eau souterraine en mer et de ii) circulation d'eau de mer dans les sédiments ont un réel impact sur les écosystèmes marins. En effet, les composés chimiques peuvent être présents à de très fortes concentrations dans l'aquifère, pour des raisons naturelles ou anthropiques, en comparaison avec les concentrations que l'on retrouve dans les eaux superficielles, comme cela a été prouvé pour les nutriments (azote, phosphore et silicium dissous) (Hwang et al., 2005b; Valiela et al., 1990). Cela implique donc que de faibles flux d'eau peuvent entraîner une quantité importante de composés chimiques et avoir un impact sur l'environnement marin. L'apport de nutriments associés aux flux souterrains peut favoriser le développement du phytoplancton dans les zones côtières (Paytan et al., 2006; Valiela et al., 1990). Cependant, ces apports, s'ils sont excessifs, peuvent aussi avoir des impacts négatifs comme l'eutrophisation des zones côtières (Paerl, 1997), le développement de bloom de phytoplancton (prolifération d'algues) et de marées rouges (Lee and Kim, 2007; Townsend et al., 2001) ou détériorer les récifs coralliens (Blanco et al., 2011). Le carbone organique dissous (COD) peut être enrichi dans ces flux à cause de la décomposition de la matière organique (Goñi and Gardner, 2003) et peut avoir un effet sur le transport d'autres éléments (Cd, Ni, Zn) (Christensen et al., 1996). Les flux de carbone inorganique dissous sont comparables à ceux des

rivières et doivent donc être considérés dans les bilans de carbone des zones côtières (Cai et al., 2003). Le CO₂ transporté par les flux souterrains peut également avoir une influence sur la chimie organique des écosystèmes côtiers à l'échelle locale à cause de la diminution du pH associée à ces flux (Cyronak et al., 2014). Les décharges d'eau souterraine en mer alimentent également les écosystèmes côtiers en métaux traces, à la fois micronutriments (Co, Cu, Fe et Zn) et polluants (Hg, Po) (Beck et al., 2009; F J. Black et al., 2009; Bone et al., 2007; Trezzi et al., 2016a)

Les concentrations élevées des différents composés chimiques dans les eaux souterraines sont dues à des facteurs naturels (interaction de l'eau avec les roches et les sols, présence de végétations et de micro-organismes) mais aussi humains (contamination liée à la pression humaine, aux rejets des eaux usées, déchets miniers, agriculture et utilisation des sols) (Beck et al., 2009; Black et al., 2009; Lee et al., 2009; Nickson et al., 1998; Windom et al., 2006). Les réactions biogéochimiques ayant lieu dans les estuaires souterrains, lieu de rencontre entre l'eau douce d'origine continentale et l'eau salée d'origine marine, modifient également la composition de l'eau qui traverse ces milieux et qui se décharge dans la mer. En effet ces réactions peuvent entraîner l'augmentation ou la diminution des concentrations de certains éléments chimiques dissous (Moore, 1999).

2.4 Les forces physiques à l'origine des flux souterrains

La localisation des décharges d'eau souterraine ainsi que leurs intensités résultent d'une interaction de l'environnement côtier avec plusieurs forces physiques hétéroclites (Moore, 2010). Les facteurs qui génèrent des flux d'eau souterraine dépendent des caractéristiques de l'aquifère (porosité, perméabilité, conductivité hydraulique, homogénéité des sédiments, présence de chemin préférentiel) et des caractéristiques géomorphologiques (morphologie de la plage ou présence de réseau hydrographique souterrain) (Burnett et al., 2003; Knee and Paytan, 2011). Les principales forces physiques, terrestres ou marines, ayant une influence sur le flux d'eau souterraine sont décrites par Burnett et al. (2006) et Santos et al. (2012) (Figure 2.2):

2.4 Les forces physiques à l'origine des flux souterrains

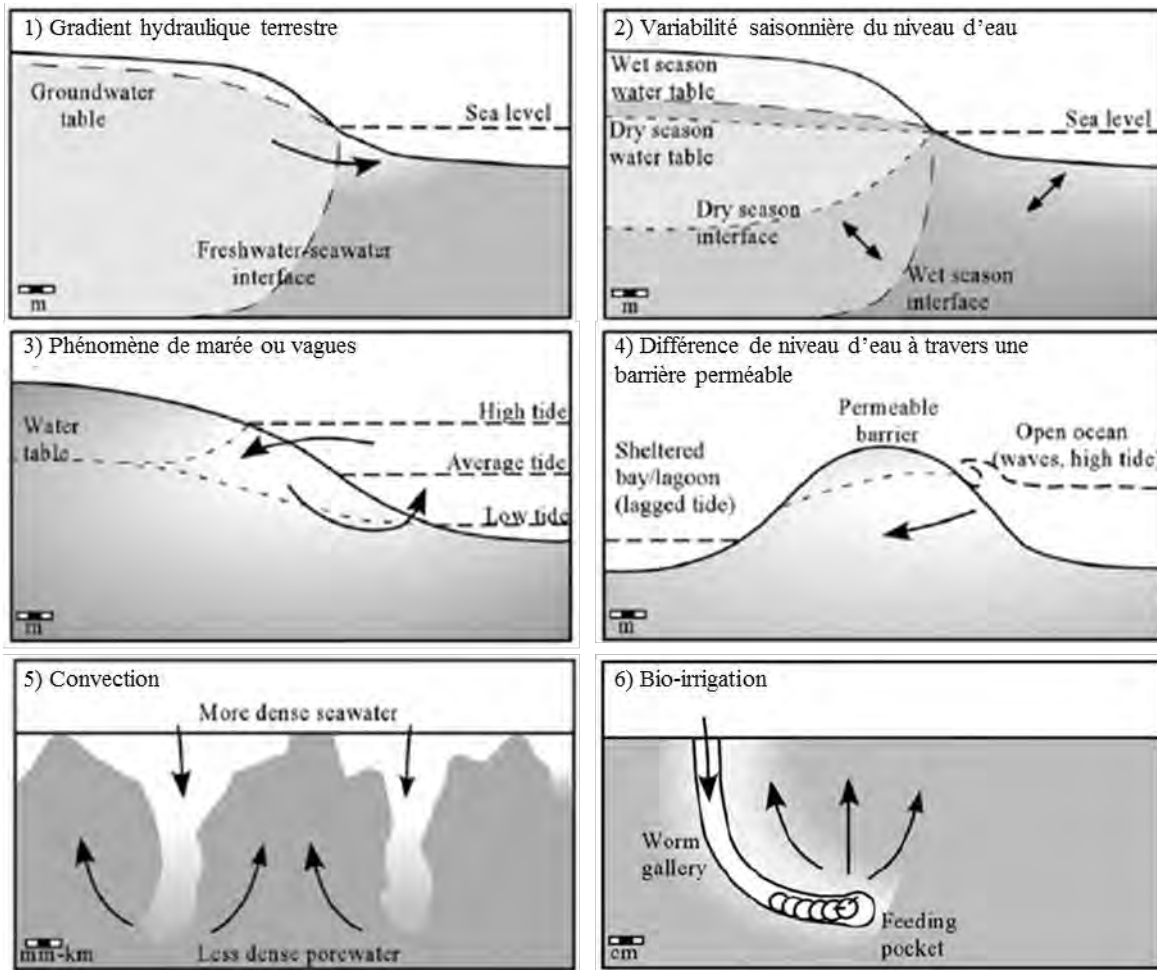


Figure 2.2 : Illustration schématique des principales forces physiques, terrestres ou marines ayant une influence sur le flux de SGD. Le gradient hydraulique terrestre est la seule force (parfois avec la convection) qui apporte de l'eau douce à l'océan côtier. (Santos et al., 2012)

- 1) Le gradient hydraulique terrestre (différence de niveau entre deux masses d'eau) est le principal facteur contrôlant les écoulements d'eau d'origine terrestre vers l'océan côtier. Ce flux existe tant que le niveau de la nappe est supérieur au niveau de la mer. Le flux d'eau peut alors être estimé par la loi de Darcy : $Q = KA \frac{\Delta H}{L}$, où Q est le flux ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) ; K est le coefficient de perméabilité du milieu (m s^{-1}) ; A est la surface du milieu (m^2) ; ΔH la différence de hauteurs piézométriques entre deux masses d'eau (m) et L est la distance linéaire séparant les masses d'eau (m).
- 2) La variabilité saisonnière du niveau d'eau dans les sédiments peut permettre la circulation de l'eau de mer dans l'aquifère côtier (Michael et al., 2005). En effet ces variations entraînent des changements de la profondeur d'interaction entre les eaux

souterraines douces et les eaux salées. Ce processus peut donc faire varier le flux saisonnier d'eau salé qui circule dans les sédiments.

- 3) Les phénomènes de marée (Wilson and Morris, 2012), les vagues (Horn, 2006), les phénomènes orageux (Wilson et al., 2011) et les variations du niveau de la mer (Lee et al., 2013) peuvent créer une différence de niveau de l'eau souterraine dans la zone littorale et favoriser la circulation des eaux salées dans les sédiments. Tous ces processus produisent donc une intrusion saline quand le niveau de l'eau de mer est élevé (marée haute) et une décharge des eaux souterraines quand ce niveau diminue (marée basse).
- 4) La différence du niveau d'eau à travers une barrière perméable peut également conduire à une décharge d'eau souterraine en mer (Rapaglia et al., 2010). Un banc de sable isolant une masse d'eau côtière, comme un étang qui est séparé de la mer par un cordon de dune est le cas le plus commun. S'il y a une différence de niveau d'eau entre les deux masses d'eau, le gradient hydraulique créé aura pour conséquence un flux d'eau à travers la barrière de sable (loi de Darcy).
- 5) La convection peut créer un flux de circulation lorsque la salinité ou la température des eaux souterraines diffère des eaux sus-jacentes. La circulation des eaux par convection peut être due à plusieurs phénomènes dont un rapide refroidissement de l'océan ou la variabilité saisonnière de la salinité dans les estuaires.
- 6) La bio-irrigation peut favoriser les flux de circulation. Certains organismes (vers, bivalves) creusent des galeries dans les sédiments marins. L'eau va donc circuler au travers des sédiments à l'aide de ces galeries.

Les flux d'eau souterraine (eau souterraine qui se décharge en mer et circulation d'eau de mer dans les sédiments) ont donc des origines diverses et peuvent avoir lieu sur des échelles spatiales très différentes allant du millimètre au kilomètre (Figure 2.2). Différentes techniques ont été mises en place afin de détecter et quantifier ces flux.

2.5 Détection et quantification des décharges d'eau souterraine et des flux de circulation d'eau dans les sédiments

Détecter et quantifier les flux d'eau souterraine en mer peut se révéler difficile du fait de la complexité des processus qui les génèrent. En effet ces décharges d'eau peuvent être dispersées et hétérogènes à la fois en terme de localisation et de temps, elles ont souvent lieu

2.5 Détection et quantification des décharges d'eau souterraine et des flux de circulation d'eau dans les sédiments

sous la surface de la mer où les mesures directes sont compliquées. Plusieurs techniques sont utilisées pour la détection et la quantification de ces flux souterrains, comme a) l'imagerie infrarouge thermique, b) des techniques géoélectriques, c) des mesures directes d'écoulement, d) des bilans d'eau et des modélisations hydrogéologiques ou e) l'utilisation de traceurs naturels ou artificiels.

a) L'imagerie infrarouge thermique

La mesure de la température peut être utile pour détecter les décharges d'eau souterraine en mer quand il existe une différence de température entre l'eau souterraine et l'eau de mer environnante (Johnson et al., 2008). Bien que la mesure de température ponctuelle *in situ* soit possible l'acquisition d'images infrarouge thermiques (TIR pour *Thermal InfraRed imagery*) est souvent préférée. Cette technique permet la détection de décharges d'eau douce à grande échelle (des dizaines de kilomètre) via des images satellitaires (Wilson and Rocha, 2012), à l'échelle locale (du mètre à quelques kilomètres avec des images aéroportées (Kelly et al., 2013; Mejías et al., 2012; Tamborski et al., 2015) et même à plus petite échelle à l'aide de plus petites caméras thermiques utilisées à la main (Röper et al., 2014). Les images satellitaires fournissent un aperçu général des décharge d'eau douce mais avec une faible résolution spatiale (90 m) qui ne permet souvent pas de localiser les décharges d'eaux les moins importantes en terme de flux (Wilson and Rocha, 2012). C'est pourquoi l'utilisation de l'imagerie infrarouge thermique aéroportée est un outil puissant pour localiser précisément les décharges d'eau (Figure 2.3). Cependant des méthodes additionnelles sont nécessaires afin de confirmer que le signal TIR peut être relié à des décharges d'eau souterraine et pour quantifier les flux. Les flux de circulation d'eau de mer au travers des sédiments n'apportent aucune signature thermique et ne seront donc pas détectés par l'imagerie infrarouge thermique. Cette technique permet d'étudier les flux des décharges d'eau souterraine en mer qu'ils soient d'origine karstique ou qu'ils soient apportés en mer de façon plus diffuse.

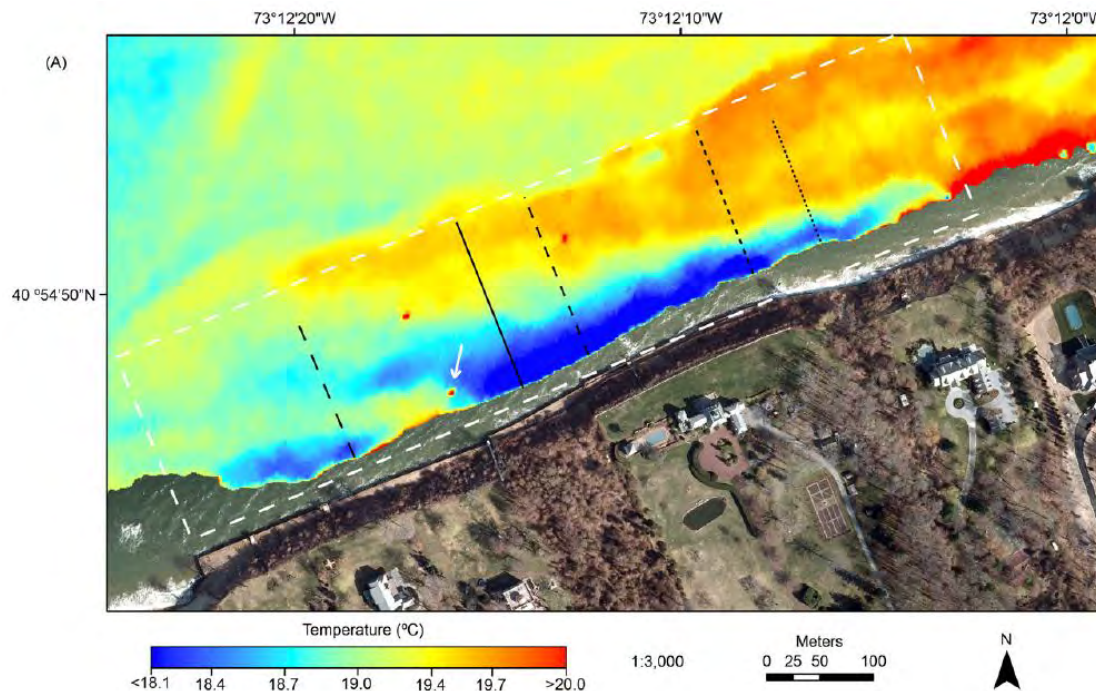


Figure 2.3 : Image en infrarouge thermique aéroportée acquise en août 2013 à Smithtown Bay, Long Island, New York (issue de Tamborski et al. (2015))

b) Les techniques géoélectriques

Les variations de résistivité électrique (inversement proportionnelle à la conductivité électrique) des sédiments sous-marins, répondant aux changements de salinité et de porosité des eaux interstitielles (Hoefel and Evans, 2001), peuvent être acquises à l'aide de techniques géoélectriques. La méthode actuelle est basée sur l'utilisation de multi électrodes permettant l'acquisition de données sur de longues périodes et sur des distances relativement importantes (jusqu'à quelques kilomètres), autant le long des plages ou dans des masses d'eaux côtières (Stieglitz et al., 2008; Zarroca et al., 2014) que le long des fonds marins (Hoefel and Evans, 2001; Manheim et al., 2004). Les eaux interstitielles des zones où des décharges d'eau douce souterraine ont lieu sont caractérisées par des différences significatives de salinité, qui peuvent être mesurées par des changements de résistivité électrique des sédiments. Des cartes de résistivité sont ensuite dressées et peuvent parfaitement être utilisées comme des cartes définissant les interfaces eau douce/eau de mer (Stieglitz et al., 2008; Swarzenski et al., 2006) et pour localiser les sources ponctuelles de flux d'eau souterraine (Zarroca et al., 2014). Cette technique est puissante dans la localisation des décharges d'eau souterraine en mer, mais ne permet pas de quantifier les flux ou de caractériser les flux de circulation de l'eau dans les sédiments.

2.5 Détection et quantification des décharges d'eau souterraine et des flux de circulation d'eau dans les sédiments

c) Les mesures directes de décharge d'eau souterraine

Les « *seepage meters* » sont des appareils installés sur les sédiments pour mesurer directement les flux souterrains et pour collecter des échantillons d'eau souterraine afin de réaliser des analyses chimiques en laboratoire. Le plus simple de ces instruments est une chambre benthique avec un sac plastique servant à l'échantillonnage d'eau (Lee, 1977). L'écoulement d'eau se retrouve ainsi dans le sac plastique (Figure 2.4). Le changement de volume de ce dernier donnera donc le flux de décharge des eaux souterraines. Cet appareil a connu des améliorations en s'automatisant grâce à la chaleur pulsée (Taniguchi and Fukuo, 1993), les ultrasons (Paulsen et al., 2001) ou des technologies de dissolution de colorant (Sholkovitz et al., 2003). Ces nouveaux appareils peuvent fournir des mesures continues de flux d'écoulement à grande résolution, ce qui permet de suivre les écoulements lors d'un cycle de marée ou la variabilité temporelle d'un système aux niveaux d'eau plus constants. Bien que ces instruments permettent une mesure directe des écoulements, l'estimation d'un flux d'écoulement d'eau sur une grande zone (une plage, une baie ou un étang) nécessite l'installation de plusieurs appareils à cause de la variabilité spatiale de ces flux (Taniguchi et al., 2003). De plus, les instruments peuvent également altérer les mesures, ils doivent donc être déployés dans des milieux calmes ou il n'y a pas de chemin préférentiel d'écoulement (zones karstiques ou volcaniques)(Burnett et al., 2006). Cette technique permet de quantifier à la fois les décharges d'eau souterraine en mer et les flux de circulation dans les sédiments, sans toutefois permettre de les discriminer.

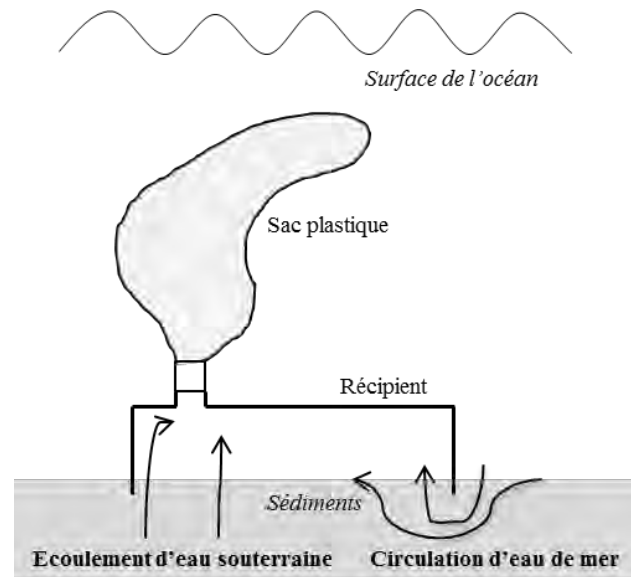


Figure 2.4 : Schéma d'un *seepage meter* artisanal (Adapté de Lee, 1997)

d) Les bilans d'eau et les modélisations hydrogéologiques

L'approche dite du bilan d'eau consiste à quantifier les apports (précipitation, rivières, flux souterrains) et les pertes (évapotranspiration, pompage, flux d'eau à la mer) d'eau d'un système (Knee and Paytan, 2011). En fixant tous les autres termes, les décharges d'eau souterraine peuvent être obtenues par différence pour équilibrer les apports et les pertes. Bien que cette méthode ait été utilisée pour estimer les décharges d'eau souterraine en mer lors d'études régionales, ces estimations ne permettent pas de quantifier les flux de circulation dans les sédiments qui sont pourtant significatifs (Burnett et al., 2006). De plus, ce bilan ne peut pas être appliqué à des études locales où le bassin versant ne correspond pas à la zone de recharge de l'aquifère (Knee and Paytan, 2011). Enfin, les flux de décharge d'eau souterraine sont souvent bien inférieurs aux autres termes du bilan, qui sont souvent difficiles à fixer (Moore, 2010). Ces flux de décharge d'eau souterraine ainsi estimés au moyen de cette technique sont donc du même ordre de grandeur que les erreurs associées à ces termes, ce qui entraîne une estimation peu précise du débit de l'écoulement d'eau souterraine.

Des modélisations hydrogéologiques basées sur des simulations numériques et analytiques sont également utilisées pour estimer le flux d'eau souterraine se déversant dans l'océan (Langevin, 2003) et pour avoir des informations sur l'interaction entre l'eau douce et l'eau de mer ayant lieu dans les estuaires souterrains ou zone de transition (Nakada et al., 2011; Robinson et al., 2007). Le défi principal des modélisateurs est d'obtenir des valeurs

2.5 Détection et quantification des décharges d'eau souterraine et des flux de circulation d'eau dans les sédiments

représentatives pour les paramètres d'entrée (charge hydraulique, conductivité hydraulique et conditions aux limites) (Knee and Paytan, 2011). Comme les aquifères sont des systèmes ayant le plus souvent une grande hétérogénéité en terme d'espace et de temps, il est difficile de récolter assez de donnée *in situ* pour avoir un forçage exact (Burnett et al., 2006). Une autre approche hydrogéologique consiste à mesurer les flux de Darcy en utilisant plusieurs piézomètres. Cette méthode demande des valeurs représentatives de conductivité hydraulique de l'aquifère, plusieurs sites d'études et plusieurs profondeurs, et nécessite de caractériser la variabilité des flux d'écoulement dus à l'hétérogénéité de la géologie locale (Burnett et al., 2006).

e) Les traceurs géochimiques

La grande majorité des traceurs utilisés pour caractériser les flux souterrains sont des composés naturellement enrichis dans les eaux souterraines, alors qu'ils sont peu présents dans l'eau de mer et qu'ils ont une faible réactivité dans ces eaux (Moore, 2010). L'avantage principal de ces techniques est que la colonne d'eau reporte un signal continu de traceurs naturels provenant de l'eau souterraine, ce qui permet de lisser les variations spatiale et temporelle à petite échelle des flux d'eau souterraine (Burnett et al., 2001). Pour estimer ces flux, les traceurs naturels sont utilisés en établissant des bilans de masses, ce qui nécessite de connaître les termes sources de ces traceurs dans le système, hors flux souterrain (les rivières, l'apport des sédiments, les précipitations, la production *in situ*) et les termes pertes (décomposition ou suppression *in situ*, évaporation, transport vers le large). De plus, le volume du site étudié, le temps de résidence des eaux côtières et la concentration du traceur dans la décharge d'eau souterraine (endmember) doivent être connus (Burnett et al., 2006). Bien que la mesure de ces termes puisse s'avérer difficile, l'utilisation de traceurs permet une estimation fiable du flux d'eau souterraine qu'il n'est pas possible d'obtenir avec d'autres méthodes. Les traceurs naturels de flux d'eau souterraine sont, entre autres, les isotopes du radium (Moore, 1996), le radon (Burnett and Dulaiova, 2003), l'hélium (Top et al., 2001), le silicium dissous (Hwang et al., 2005a), le baryum (Moore, 1997) et le méthane (Cable et al., 1996). Les radioéléments naturels (*i.e* les isotopes du radium et le radon) ont été les plus utilisés (Charette et al., 2008).

Les isotopes du radium (^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra) sont très enrichis dans les décharges d'eau souterraine en mer (un à deux ordres de grandeurs plus grands que les eaux côtières) et sont conservatifs dans la mer. De plus, le fait que leurs demi-vies varient de 3.7 jours à 1600 ans

permet qu'ils soient utilisés pour quantifier les flux d'eau souterraine à différentes échelles temporelles, d'estimer le temps de résidence des eaux et de dissocier différentes sources d'eau souterraine (Charette et al., 2008). En effet, les isotopes à courte demi-vie se régénèrent plus rapidement que les isotopes à longue demi-vie (Figure 2.5) (Rodellas et al., 2017). Les flux de circulation d'eau de mer dans les sédiments sont des processus ayant lieu sur une échelle de temps assez courte (quelques jours). Au bout de trois jours, les activités de ^{223}Ra et ^{224}Ra atteignent respectivement 17 et 44 % de l'activité initiale du père alors que les activités de ^{226}Ra et ^{228}Ra sont seulement de $3 \cdot 10^{-4}$ et 0.1 % de l'activité du père (Figure 2.5). Les isotopes présentant de courtes périodes radioactives permettent donc de tracer les flux de circulation de l'eau de mer au travers des sédiments. En revanche les décharges d'eau souterraine sont caractérisées par un enrichissement des quatre isotopes. La limite de ce traceur est que les décharges d'eau souterraine si elles sont douces, peuvent ne pas être enrichies en radium puisque cet élément s'absorbe sur les particules en conditions de salinité faible (voir section 2.6 pour une explication plus détaillée de l'utilisation de ces traceurs).

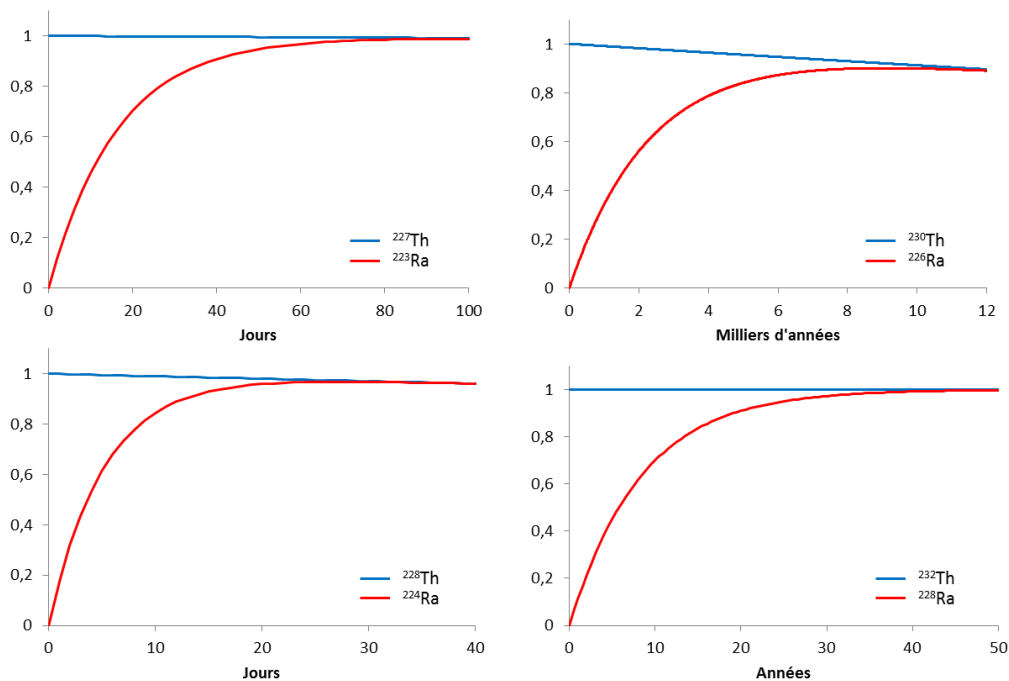


Figure 2.5 : Schémas de recroissance des quatre isotopes du radium. La recroissance est estimée selon : $A_2 = A_1^0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t})$, avec A_2 l'activité du fils, A_1^0 l'activité initiale du père (ici 1), et λ_1 et λ_2 respectivement les constantes radioactives du père et du fils. Pour le ^{223}Ra , la constante radioactive utilisée n'est pas celle du père (^{227}Th ; 18.7 j) qui est trop courte. On suppose donc que le ^{227}Th est en équilibre avec l' ^{227}Ac et on utilise la constante radioactive de ce dernier (21.7 ans).

2.5 Détection et quantification des décharges d'eau souterraine et des flux de circulation d'eau dans les sédiments

Le radon (^{222}Rn) est également enrichi dans les eaux souterraines (souvent 1000 fois plus que dans l'eau côtière) à la fois salées et douces, et n'est chimiquement pas réactif, ce qui en fait un excellent traceur pour détecter et quantifier les flux d'eau souterraine (Burnett and Dulaiova, 2003). De plus, les récentes avancées technologiques concernant les mesures continues du ^{222}Rn *in situ* et de cartographie à grande échelle des concentrations, permettent d'évaluer les variations temporelles des flux souterrains et d'identifier les sites de décharge d'eau souterraine (W. C. Burnett et al., 2001; Dulai et al., 2016; Dulaiova et al., 2005)

Les traceurs artificiels (SF_6 , ^{131}I , ^{32}P et les colorants fluorescents) peuvent aussi être utilisés pour estimer les flux d'écoulement d'eau souterraine (Cable and Martin, 2008). Les manipulations consistent en l'injection du traceur dans les sédiments ou dans l'aquifère côtier pour ensuite suivre son évolution dans le système (Knee and Paytan, 2011; Santos et al., 2012).

Contexte de l'étude

Tableau 2.1 : Les différentes techniques utilisées pour la détection et la quantification des flux d'eau souterraine, les informations obtenues par chacune de ces techniques ainsi que leur avantages et limites sont présentés (modifié de Santos et al., 2012)

Technique	Information obtenue	Avantages	Limites
Imagerie infrarouge thermique	Images de la température de la surface	Localise les sites de décharge d'eau souterraine. Grande couverture spatiale en peu de temps	Besoin de calibration. Assez cher. Ne peut pas différencier les décharges d'eau souterraine des fleuves. Ne détecte pas les flux de circulation au travers des sédiments. Pas de quantification <i>a priori</i>
Technique géoélectrique	Images sous-marines de résistivité électrique pouvant être converties en salinité	Identifie les interfaces eau douce/eau salée	Les paramètres géologiques peuvent changer la résistivité et fausser l'interprétation. Ne fonctionne qu'en cas de fort gradient de salinité. Ne détecte pas les flux de circulation au travers des sédiments. Pas de quantification
Mesures directes	Volumes d'eau échangés au travers des sédiments pris dans la chambre	Mesures automatiques et continues. Mesures directes des apports	Faible couverture spatiale. Les chambres peuvent modifier le fonctionnement naturel des échanges. Nécessite un environnement calme
Bilan d'eau	Flux d'eau douce à la mer	Très utiles pour des études régionales	Ne permet pas de quantifier les flux de circulation au travers des sédiments. Erreurs importantes. Ne fonctionne que lorsque les limites de l'aquifère coïncident avec les limites de la zone d'étude
Modèles hydrogéologique	En fonction des hypothèses	Plusieurs scénarii peuvent être testés	Ne prend pas toujours en compte l'hétérogénéité des sédiments et les forces océaniques. Besoin de validation par des observations
Traceurs naturels	Les apports de traceur via les flux d'eau souterraine	Très utiles pour les systèmes hétérogènes. Permet la quantification	Nécessite un bilan complet, ce qui apporte des erreurs. Chaque traceur est propre à une échelle de temps. Ne différencie pas flux de décharge de flux de circulation
Traceurs artificiels	Taux de transport et dispersion	Intègre tous les mécanismes de transport	Difficile de différencier les mécanismes de transport. Affectés par la dégradation du traceur

2.6 Les isotopes du radium

2.6.1 Les trois familles radioactives naturelles

La radioactivité est naturellement présente sur Terre. Elle peut avoir plusieurs origines : terrestre (issue de la formation de la Terre) ou cosmique (issue du Soleil, des galaxies et des étoiles). Trois familles radioactives sont issues de la formation de la Terre : la famille de l'Uranium-238 (^{238}U), la famille de l'Uranium-235 (^{235}U) et la famille du Thorium-232 (^{232}Th) (Figure 2.5). La durée de vie de l'uranium et du thorium (tous deux des Actinides) est de plusieurs milliards d'années. Ces éléments se désintègrent donc lentement et donnent naissance à de nouveaux éléments instables qui eux même se désintègrent jusqu'à la production des isotopes stables du plomb (Figure 2.6). Les descendants produits dans les différentes familles ont des périodes radioactives très variées (inférieures à la seconde jusqu'au million d'années). On dit que l'équilibre séculaire est atteint quand les activités du noyau père et du noyau fils sont identiques.

Certains processus physico-chimiques peuvent interrompre la chaîne de désintégration et donc créer un déséquilibre entre un élément père et son descendant. Les géochimistes s'intéressent à ces processus. En effet, alors que certains éléments sont réactifs vis-à-vis des particules, d'autres ne le sont pas (ils sont solubles). Les premiers s'absorbent sur les particules et chutent vers les sédiments profonds. Ces éléments permettent ensuite, entre autre, de dater les sédiments et de quantifier les flux de matières dans l'océan. Les éléments solubles restent dans la colonne d'eau et sont utilisés comme traceurs conservatifs pour estimer le mélange dans l'océan ou le temps de transit des masses d'eau. C'est notamment le cas du radium. Le thorium (Th) est réactif vis-à-vis des particules et se désintègre en radium (Ra) soluble dans l'eau de mer qui se désintègre à son tour en radon (Rn) qui est un gaz. L'étude de ces trois éléments radioactifs permet l'étude de processus variés sur différentes échelles temporelles et spatiales (Broecker and Peng, 1982; Ivanovich and Harmon, 1982).

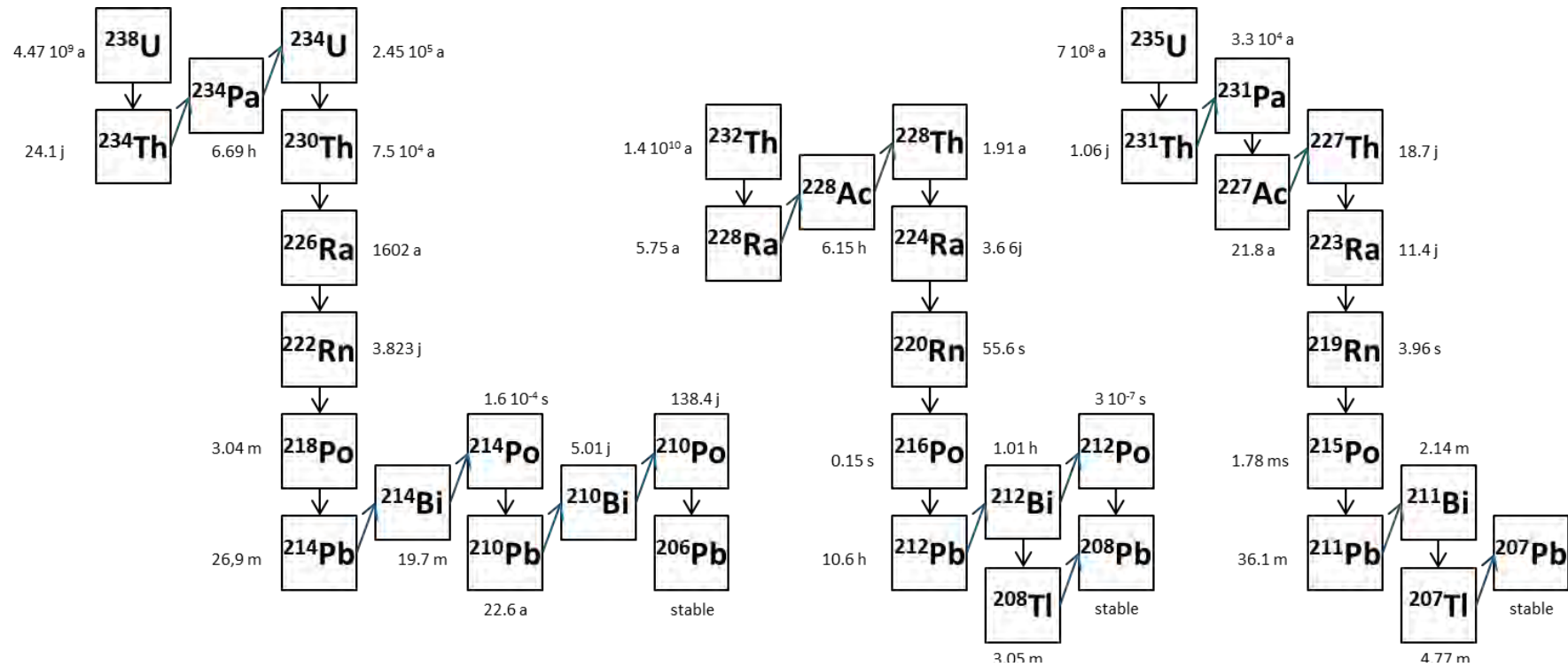


Figure 2.6 : Chaines de décroissance des trois familles radioactives naturelles. La période de chaque élément est indiquée. Les flèches verticales noires indiquent une désintégration alpha (α). Les flèches en diagonales bleues indiquent une désintégration bêta (β).

2.6.2 Propriétés physiques et chimiques du radium

Marie Curie et son mari Pierre découvrent le radium (Ra) en 1898. Ils partagent alors le prix Nobel de physique en 1903 avec Henri Becquerel pour leurs travaux sur la radioactivité. En 1911, Marie Curie reçoit le prix Nobel de chimie pour ses recherches sur le radium. Elle fait donc parti des quatre scientifiques à avoir reçu deux prix Nobel et est la seule femme de cette liste prestigieuse.

Le radium est un alcalino-terreux, et se situe dans le Groupe 2 (II A) et à la période 7 du tableau périodique des éléments de Mendeleïev. Il a donc un comportement proche des autres éléments du même groupe (béryllium, magnésium, calcium, strontium et baryum). On le retrouve en quantité très faible dans la croûte terrestre (1 pour mille milliards), notamment dans les mines d'uranium. Son numéro atomique (Z) est 88, sa masse atomique est de 226.0254 u¹. Sa masse volumique est de 5 g cm⁻³ et son volume molaire de 41.09 m³ mol⁻¹. Son point de fusion est à 700 °C, son point d'ébullition de 1737 °C. On le retrouve le plus généralement dans un degré d'oxydation +2. Il est donc sous la forme d'un cation incolore (Ra²⁺) en solution aqueuse. Il forme des sels solubles de chlorures, bromures et nitrates alors qu'il est très peu soluble sous forme de sulfate et de carbonate.

Le coefficient d'adsorption du radium dans l'eau salée et dans l'eau douce est différent. Le radium est soluble dans l'eau de mer mais il s'adsorbe très fortement sur les particules dans l'eau douce (rivières ou aquifères). Au niveau des estuaires, le radium passe donc des particules vers la fraction dissoute le long du gradient de salinité.

Il existe 33 isotopes du radium ²⁰²⁻²³⁴Ra, tous radioactifs, avec des périodes radioactives variant de la nano seconde au millier d'années. Seuls quatre d'entre eux se trouvent dans la nature : le ²²³Ra, le ²²⁴Ra, le ²²⁶Ra et le ²²⁸Ra. Ces isotopes sont des émetteurs de rayonnement α , β et/ou γ et sont utilisés dans cette thèse. Les périodes radioactives ainsi que les principales énergies d'émission sont reportées dans le tableau 2.2.

¹ Une unité de masse atomique (u) est égale à 1/12 de la masse d'un atome de carbone 12, soit 1.66054 10⁻²⁷ kg

Tableau 2.2 : Principales énergie (E) et pourcentage d'émission (I) associés aux quatre isotopes du radium. Valeurs extraites de <http://www.nucleide.org/Laraweb/index.php>

Radioélément	Période $T_{1/2}$	Gamma		Alpha		Bêta	
		E_γ (keV)	I_γ (%)	E_α (keV)	I_α (%)	E_β (keV)	I_β (%)
^{223}Ra	11.43 jours	144.27	3.36	5539.43	10.6		
		154.208	5.84	5606.99	25.8		
		269.463	14.23	5715.84	49.6		
		323.871	4.06	5747.14	10.0		
^{224}Ra	3.631 jours	240.986	4.12	5448.80	5.25		
				5685.48	94.73		
^{226}Ra	1600 ans	186.211	3.555	4601	5.95		
		609.312	45.49	4784.34	94.038		
^{228}Ra	5.75 ans					12.83	30
						25.71	20
						39.23	40
						39.62	10

2.6.3 Le radium traceurs des SGD (décharge d'eau souterraine + circulation d'eau de mer dans les sédiments)

L'activité des isotopes du radium dans les eaux côtières est contrôlée par différents mécanismes (Charette et al., 2008). Les réactions d'adsorption-désorption (échange ionique) dans l'aquifère, qui dépendent de la composition chimique de l'eau souterraine et des sédiments, contrôlent généralement les concentrations de radium dans les SGD (Gonneea et al., 2008; Swarzenski, 2007). La force ionique (salinité) des eaux souterraines a une forte influence sur le coefficient d'adsorption du radium. En effet la désorption du radioélément augmente significativement avec l'augmentation de la salinité (Elsinger and Moore, 1980; Webster et al., 1995). Le radium est alors plus enrichi dans les eaux saumâtres et salées que dans les eaux douces. Les réactions d'adsorption-désorption dépendent également du pH de l'eau (Beck and Cochran, 2013; Sanchez and Rodriguez-Alvarez, 1999), de la température (Rama and Moore, 1996), du potentiel redox et du cycle du manganèse et du fer (Beck and Cochran, 2013; Charette and Sholkovitz, 2006; Gonneea et al., 2008), de la taille des sédiments et la porosité (Hancock et

al., 2006; Webster et al., 1995) et de la fraction échangeable du radium (Gonneea et al., 2008; Porcelli and Swarzenski, 2003). Ces différents mécanismes peuvent conduire à une grande gamme d'activité radium (plus d'un ordre de magnitude) dans les SGD. Des études récentes ont aidé à comprendre le cycle géochimique des isotopes dans les estuaires souterrains (Beck and Cochran, 2013; Charette and Sholkovitz, 2006; Gonneea et al., 2008), ce qui permet d'améliorer l'utilisation des isotopes du radium comme traceurs de SGD

2.6.4 Utilisation des isotopes du radium pour quantifier les SGD (décharge d'eau souterraine + circulation d'eau de mer dans les sédiments)

Les trois principales méthodes d'utilisation des isotopes du radium pour quantifier les flux i) de décharge d'eau souterraine en mer et ii) associés à la circulation de l'eau de mer dans les sédiments sont présentées dans cette section. Toutes ces méthodes consistent à estimer un flux de radium qui sera par la suite converti en flux d'eau souterraine à l'aide de la caractérisation de l'activité en radium dans le endmember. La sélection de la méthode à utiliser se fait suivant les caractéristiques de la zone d'étude et des hypothèses associées à chaque modèle.

2.6.4.1 Flux de SGD estimé via le temps de résidence des eaux

Le flux de radium issu des décharges d'eau souterraine en mer ($F_{décharge}$) peut être estimé à l'aide du temps de résidence des eaux dans lesquelles la décharge a lieu selon (Garcia-Solsona et al., 2010) :

$$F_{Décharge} = \frac{f_{gw} \times V}{t} \quad (\text{Equation 2.1})$$

où f_{gw} représente la fraction d'eau souterraine dans les eaux côtières, V est le volume affecté par les décharges d'eau souterraine et t est le temps de résidence des eaux. La fraction d'eau souterraine dans les eaux côtières s'estime à l'aide d'un modèle de mélange entre deux endmembers, l'eau souterraine et l'eau de mer :

$$f_{gw} + f_{sw} = 1 \quad (\text{Equation 2.2})$$

$$f_{gw} \times {}^{22x}Ra_{gw} + f_{sw} \times {}^{22x}Ra_{sw} = {}^{22x}Ra_{cw} \quad (\text{Equation 2.3})$$

où f_{sw} est la fraction d'eau de mer dans les eaux côtières et ${}^{22x}Ra_{gw}$, ${}^{22x}Ra_{sw}$, et ${}^{22x}Ra_{cw}$ sont respectivement les activités de radium-22x (suivant l'isotope utilisé) dans les eaux souterraines, l'eau de mer et les eaux côtières.

La décroissance du radium permet d'obtenir des informations sur le temps de dilution et de dispersion du radium dans les eaux côtières. Le radium étant conservatif, ces temps de

dilution et de dispersion correspondent également à ceux d'autres éléments chimiques. L'utilisation des rapports d'activités entre deux isotopes du radium, $^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}$ ou $^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$, permet de s'affranchir des effets de dilution par les eaux du large. Les estimations sont alors meilleures en utilisant ces rapports plutôt que les activités d'un seul isotope. Moore (2000) propose donc d'écrire la variation du rapport d'activité de deux isotopes en fonction du temps :

$$\left[\frac{^{224}\text{Ra}}{^{223}\text{Ra}} \right]_{(t)} = \left[\frac{^{224}\text{Ra}}{^{223}\text{Ra}} \right]_{(t_0)} \times \exp [-(\lambda_{224} - \lambda_{223})t] \quad (\text{Equation 2.4})$$

où $[^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}]_{(t_0)}$ représente le rapport des activités déterminé dans l'eau au temps initial t_0 . $[^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}]_{(t)}$ représente le rapport des activités déterminé dans l'eau au temps t . L'âge apparent est finalement :

$$t = \ln \frac{\left[\frac{^{224}\text{Ra}}{^{223}\text{Ra}} \right]_{(t_0)}}{\left[\frac{^{224}\text{Ra}}{^{223}\text{Ra}} \right]_{(t)}} \times \frac{1}{\lambda_{224} - \lambda_{223}} \quad (\text{Equation 2.5})$$

Ce calcul suppose que : (i) les activités ^{223}Ra et ^{224}Ra sont constantes dans la source, et donc le rapport $[^{224}\text{Ra}/^{223}\text{Ra}]_{(t_0)}$ l'est aussi, (ii) seule la décroissance radioactive impacte les variations du rapport et, (iii) l'activité de radium dans les eaux éloignées de la côte est nulle.

2.6.4.2 Flux de SGD estimé par bilan de masse

Cette méthode a été développée par Moore (1996) et a depuis été appliquée avec succès dans de nombreuses études partout dans le monde (Beck et al., 2007; Cook et al., 2008; Garcia-Orellana et al., 2014; Ollivier et al., 2008). Cette méthode consiste à répertorier les apports de radium et les pertes de radium d'une masse d'eau (étang côtier, baie, domaine côtier...). Les apports de radium peuvent provenir des rivières ($F_{\text{Rivières}}$), la diffusion depuis les sédiments ($F_{\text{Diffusion}}$), et le flux de SGD (F_{SGD}) alors que les pertes de radium sont dues à l'export vers le système extérieur (F_{Out}) et à la décroissance radioactive ($F_{\text{Décroissance}}$) (Figure 2.7). En supposant l'état stationnaire, les apports sont égaux aux pertes :

$$F_{\text{Rivières}} + F_{\text{Diffusion}} + F_{\text{SGD}} = F_{\text{Décroissance}} + F_{\text{Out}} \quad (\text{Equation 2.6})$$



Figure 2.7 : Schéma du bilan de radium (applicable aux lagunes côtières, aux baies ou au domaine côtier)

Les différents termes composant l'équation 2.6 sont alors quantifiés. Le flux de radium transporté par les rivières est égal à l'activité de radium dans la rivière ($Ra_{Rivières}$) multipliée par le débit de la rivière ($Q_{Rivières}$) :

$$F_{Rivières} = Ra_{Rivières} \times Q_{Rivières} \quad (\text{Equation 2.7})$$

Le flux de radium issu de la diffusion depuis les sédiments ($F_{Diffusion}$) peut être estimé à partir d'expérience d'incubation de sédiment (Beck et al., 2008).

Le flux de décroissance du radium s'estime en multipliant l'activité moyenne de radium dans la boîte considérée ($Ra_{Boîte}$) par le volume de cette boîte ($V_{Boîte}$) et la constante de désintégration de l'isotope utilisé pour le calcul (λ_{Ra}) :

$$F_{Décroissance} = Ra_{Boîte} \times V_{Boîte} \times \lambda_{Ra} \quad (\text{Equation 2.8})$$

Le flux de radium sortant de la boîte (F_{Out}) s'estime en fonction de l'activité moyenne de radium dans la boîte, l'activité moyenne de radium dans l'eau de mer du large (Ra_{Out}), le volume de la boîte et le temps de résidence des eaux dans la boîte ($t_{Boîte}$) :

$$F_{Out} = \frac{Ra_{Boîte} - Ra_{Out}}{t_{Boîte}} * V_{Boîte} \quad (\text{Equation 2.9})$$

Tous les termes de l'équation 2.6 sont ainsi estimés, à l'exception du flux de radium apporté par les SGD (F_{SGD}). Ce dernier terme peut alors être déterminé par :

$$F_{SGD} = F_{Out} + F_{Décroissance} - F_{Rivières} - F_{Diffusion} - F_{Bioturbation} \quad (\text{Equation 2.10})$$

L'importance des différents termes de cette équation peut varier suivant le site d'étude (type de sédiment, débit des rivières...) et aussi suivant l'isotope utilisé. Par exemple alors que la décroissance radioactive et les apports des sédiments peuvent être des termes importants pour les isotopes à courte durée de vie (^{223}Ra et ^{224}Ra), ils peuvent être négligeables pour les isotopes à longue durée de vie (^{226}Ra et ^{228}Ra) à cause de leur lente décroissance dans la colonne d'eau et

de leur plus long temps de régénération dans les sédiments (Beck et al., 2007). Il faut également noter que les flux des rivières n'incluent pas uniquement la phase dissoute mais aussi le radium adsorbé aux particules, qui peut se libérer au moment du mélange avec l'eau salée et qui constitue souvent la source majeure de radium associée aux rivières (Moore and Shaw, 2008; Webster et al., 1995). Une fois le flux de radium associé aux SGD connus, il peut être converti en flux d'eau en le divisant par l'activité de radium dans le endmember.

2.6.4.3 Flux de SGD estimé par modèle 1D de diffusion horizontal

Les activités de radium diminuent avec l'augmentation de la distance à la côte. Une fois que la masse d'eau a quitté la source (ici l'aquifère), les seuls facteurs influençant l'activité en radium sont la décroissance radioactive, la dilution et le mélange. En considérant un modèle à une dimension (1D), l'activité (A) du radium varie suivant la distance à la côte (x), selon :

$$\frac{dA}{dt} = K_h \frac{\partial^2 A}{\partial x^2} - \omega \frac{\partial A}{\partial x} - \lambda A \quad (\text{Equation 2.11})$$

où K_h est le coefficient de diffusivité horizontale, ω est l'advection suivant x et $\lambda = \ln(2)/T_{1/2}$ est la constante de désintégration (Moore, 2000b). En négligeant l'advection et en se plaçant à l'état stationnaire, la solution de l'équation 2.11 s'écrit :

$$A_x = A_0 \exp \left[-x \sqrt{\frac{\lambda}{K_h}} \right]$$

(Equation 2.12)

où A_0 est l'activité du endmember et A_x est l'activité à la distance x de la côte. Les conditions aux limites considérées sont (i) l'activité du endmember ($x=0$) est A_0 et (ii) l'activité à l'infini ($x= \infty$) est nulle. Le coefficient de diffusivité horizontale est alors estimé en traçant le logarithme de l'activité en fonction de la distance à la côte :

$$\ln(A_x) = \ln(A_0) - x \sqrt{\frac{\lambda}{K_h}} \quad (\text{Equation 2.13})$$

$$m = \sqrt{\frac{\lambda}{K_h}} \quad (\text{Equation 2.14})$$

où m est la pente du graphique traçant le logarithme de l'activité en fonction de la distance à la côte. Le coefficient est donc déduit de la valeur de cette pente.

L'estimation des coefficients de diffusivité (K_h) peut être différente suivant l'isotope considéré. Knee et al. (2011) ont notamment mis en évidence les variations d'estimation de ces

coefficients à partir des isotopes de ^{223}Ra et ^{224}Ra . Le coefficient de diffusivité (K_h) estimé à l'aide de ^{224}Ra est généralement supérieur à celui estimé à l'aide de ^{223}Ra . Ces différences peuvent s'expliquer par une variation des sources de radium (Colbert and Hammond, 2007). Li and Cai (2011) indiquent que l'advection peut impacter le coefficient de diffusion. L'impact de l'advection augmentera lorsque la période radioactive de l'élément augmente et que le coefficient de diffusivité (K_h) diminue. Le coefficient de diffusivité horizontal (K_h) estimé à l'aide de ^{224}Ra peut doubler avec une advection de 1 mm s^{-1} .

Cette méthode permet d'estimer des flux de SGD à différentes échelles de temps et d'espaces. Le ^{228}Ra a également été utilisé pour étudier le mélange horizontal entre les eaux côtières et l'océan ouvert (Kaufman et al., 1973; Moore, 2015). Cependant, Moore (1987) indique que cet isotope peut subir des changements saisonniers et qu'il ne serait pas à l'état stationnaire du fait de sa longue période radioactive (5.75 ans). Les isotopes à courtes périodes radioactives (^{223}Ra et ^{224}Ra) sont donc privilégiés puisque leurs sources peuvent être considérées constantes au cours du temps, et permet donc de valider l'hypothèse de l'état stationnaire.

Les flux associés aux SGD sont ensuite obtenus en combinant le coefficient de diffusivité horizontale (K_h) à des gradients d'éléments chimiques conservatifs (Moore, 2000b; Windom et al., 2006). Le gradient de ^{228}Ra (pente de l'activité de ^{228}Ra en fonction de la distance à la côte) a été utilisé dans de nombreuses études à travers le monde. Le flux de ^{228}Ra associé aux SGD est estimé par multiplication du coefficient de diffusivité horizontale (K_h) par le gradient de ^{228}Ra . Ce flux est divisé par l'activité de ^{228}Ra dans le endmember pour obtenir le flux d'eau associé aux SGDs. Finalement le flux d'éléments chimiques associé aux SGD est obtenu par multiplication de ce flux d'eau avec la concentration de l'élément chimique considéré dans le endmember. Cette méthode nécessite de connaître le endmember et de pouvoir l'échantillonner. Une autre approche permet de s'affranchir de cette incertitude sur le endmember. Le flux d'élément chimique s'obtient ainsi par multiplication du coefficient de diffusivité horizontale (K_h) avec le gradient de l'élément chimique en question. Ces deux méthodes ont été utilisées avec succès dans de nombreuses études (Charette et al., 2001; Hancock et al., 2006; Knee et al., 2011; Li and Cai, 2011; Niencheski et al., 2007).

2.7 Contexte géographique de l'étude

2.7.1 La mer Méditerranée

La mer Méditerranée, du latin *mare medi terra* (mer au milieu des terres), est une mer semi fermée, seulement ouverte sur l'Océan Atlantique par le détroit de Gibraltar (14 km) et, dans une moindre mesure et plus récemment, avec la mer Rouge par le canal de Suez. C'est une mer intercontinentale d'une superficie d'environ 2.5 millions de kilomètres carrés, bordée au nord par l'Europe, au sud par l'Afrique et à l'est par l'Asie. La profondeur moyenne de cette mer est de 1500 m avec un maximum à 5267 m. Le bassin méditerranéen est le berceau de la civilisation occidentale avec les empires égyptiens, grecs puis romains qui s'y sont successivement installés. La Méditerranée était donc une importante voie de transport maritime durant l'Antiquité. 150 millions d'humains habitent le long du pourtour méditerranéen qui attire 200 millions de voyageurs par an.

Les études concernant les flux d'eau souterraine sont particulièrement pertinentes en mer Méditerranée pour plusieurs raisons :

- 1) La ressource en eau est souvent rare dans la plupart des régions du bassin méditerranéen et les décharges d'eau souterraine en mer pourraient potentiellement être utilisées comme une source d'eau douce (UNEP/MAP, 2012).
- 2) De nombreuses résurgences ont été identifiées le long du littoral.
- 3) Le bassin méditerranéen accueille de nombreuses zones humides présentant un grand intérêt écologique, économique et social. Ces zones humides sont souvent lieu de mélange entre les eaux douces d'origine continentale et les eaux salées d'origine marine (Pearce and Crivelli, 1994).
- 4) La mer Méditerranée étant un environnement oligotrophe, les apports de matière dissoute d'une source externe, comme les SGD, peuvent jouer un rôle important sur la régulation de la production primaire côtière (Ludwig et al., 2009; Tovar-Sánchez et al., 2014). De plus, les écoulements de surface peuvent devenir insignifiants pendant certaines périodes de l'année le long du littoral méditerranéen, faisant des SGD la principale source d'eau douce et de matière dissoute pour les eaux côtières (Shellenbarger et al., 2006).

Peu d'étude ont été menée pour évaluer les décharges d'eaux souterraines en mer. La plupart s'est uniquement concentrée sur les décharges d'eau douce en utilisant des approches hydrogéologiques (Fleury et al., 2007; Mijatović, 2006). Les apports associés aux décharges d'eau souterraines ont été estimés à $70 \cdot 10^9 \text{ m}^3 \text{ an}^{-1}$, représentant 20 - 25 % des décharges totales d'eau douce au bassin (Zektser et al., 2006). Les régions karstiques, particulièrement importantes pour les apports d'eau douce représenteraient 75 % des décharges (UNESCO, 2004). Les aquifères karstiques peuvent en effet répondre rapidement aux précipitations par leur structure qui permet le rapide transfert de l'eau infiltrée à la mer, avec des flux supérieurs à ceux des écoulements de surface pour certains systèmes (Garcia-Solsona et al., 2010; Navarro et al., 2004; Polemio et al., 2009).

Des études ont été menées en mer Méditerranée. Ces travaux ont été réalisés dans des régions karstiques en Espagne (Garcia-Solsona et al., 2010; Mejías et al., 2012), sur les îles de Sicile et des Baléares (Burnett and Dulaiova, 2006; Rodellas et al., 2014), des zones humides et lagunes côtières en Egypte et en Italie (El-Gamal et al., 2012; Garcia-Solsona et al., 2008b; Gattacceca et al., 2011; Rapaglia et al., 2010), des plages détritiques espagnoles et israéliennes (Swarzenski et al., 2006; Trezzi et al., 2016a; Weinstein et al., 2006) ou à l'échelle du golfe du Lion (Ollivier et al., 2008). Rodellas et al. (2015) ont donné une première estimation des flux de SGD provenant de ces différentes études. Le flux estimé est alors de 10^5 à $2 \cdot 10^8 \text{ m}^3 \text{ km}^{-1} \text{ an}^{-1}$. Les flux d'éléments chimiques transportés par les SGD jouent un rôle important dans la production primaire côtière et sur les cycles biogéochimiques de la mer Méditerranée (Garcia-Solsona et al., 2010; Rodellas et al., 2015; Stieglitz et al., 2013). Malgré l'importance de ces flux, très peu d'études ont été menée pour les estimer. Peu d'étude se sont focalisées sur les flux de métaux traces associés aux SGD (Tovar-Sánchez et al., 2014; Trezzi et al., 2017, 2016b). Rodellas et al. (2015) donnent une estimation des flux de nutriments à l'échelle du bassin méditerranéen. Ils rapportent des flux de $190 \cdot 10^9$, $0.7 \cdot 10^9$ et $110 \cdot 10^9 \text{ mol an}^{-1}$ pour respectivement l'azote, le phosphate et le silicium dissous. Ces flux sont comparables aux flux atmosphériques et à ceux des rivières. La plupart de ces études ont été conduite dans le Nord-Ouest (Espagne et Italie) de la Méditerranée, et seulement quelques-unes dans le Nord-Est (Pavlidou et al., 2014), sur les côtes africaines (El-Gamal et al., 2012) et asiatique (Swarzenski et al., 2006; Weinstein et al., 2006).

A l'inverse, peu d'études ont été menées le long de la côte méditerranéenne française. On peut notamment citer Ollivier et al. (2008) qui ont réalisé un bilan au niveau du golfe du Lion et

Contexte de l'étude

qui ont estimé le flux de SGD à 1.6 – 29 % du flux des rivières ; Condomines et al. (2012) qui ont étudié les sources thermales de Balaruc-les-Bains ; et Stieglitz et al. (2013) qui ont étudié les SGD dans certaines lagunes côtières (étangs de la Palme, Salses-Leucate, Thau).

2.7.2 Les zones d'études

Lors de ma thèse nous avons focalisés nos travaux sur plusieurs sites (Figure 2.9) :

- L'étang de Salses-Leucate : Cet étang se situe au Nord de Perpignan. C'est un étang de 5400 ha peu profond avec une profondeur moyenne de 2 m au Nord et d'1 m au Sud. La salinité de cet étang est comprise entre 20 et 30. Il est connecté à la mer par trois graus artificiels. L'étang de Salses-Leucate présente un grand intérêt pour ses activités économiques (conchyliculture, tourisme et industrie). Deux résurgences d'eau souterraine karstique (Font Estramar et Font Dame) sont connues dans la partie sud-ouest de l'étang. La résurgence de Font Estramar (Figure 2.8a) est la principale sortie de l'aquifère de la formation karstique des Corbières orientales qui recouvre une surface de 200 km² (Fleury et al., 2007). La résurgence de Font Dame se déverse au milieu d'un marais et est composée de nombreuses sources avec différentes salinités. Cette résurgence a la même origine que la précédente.



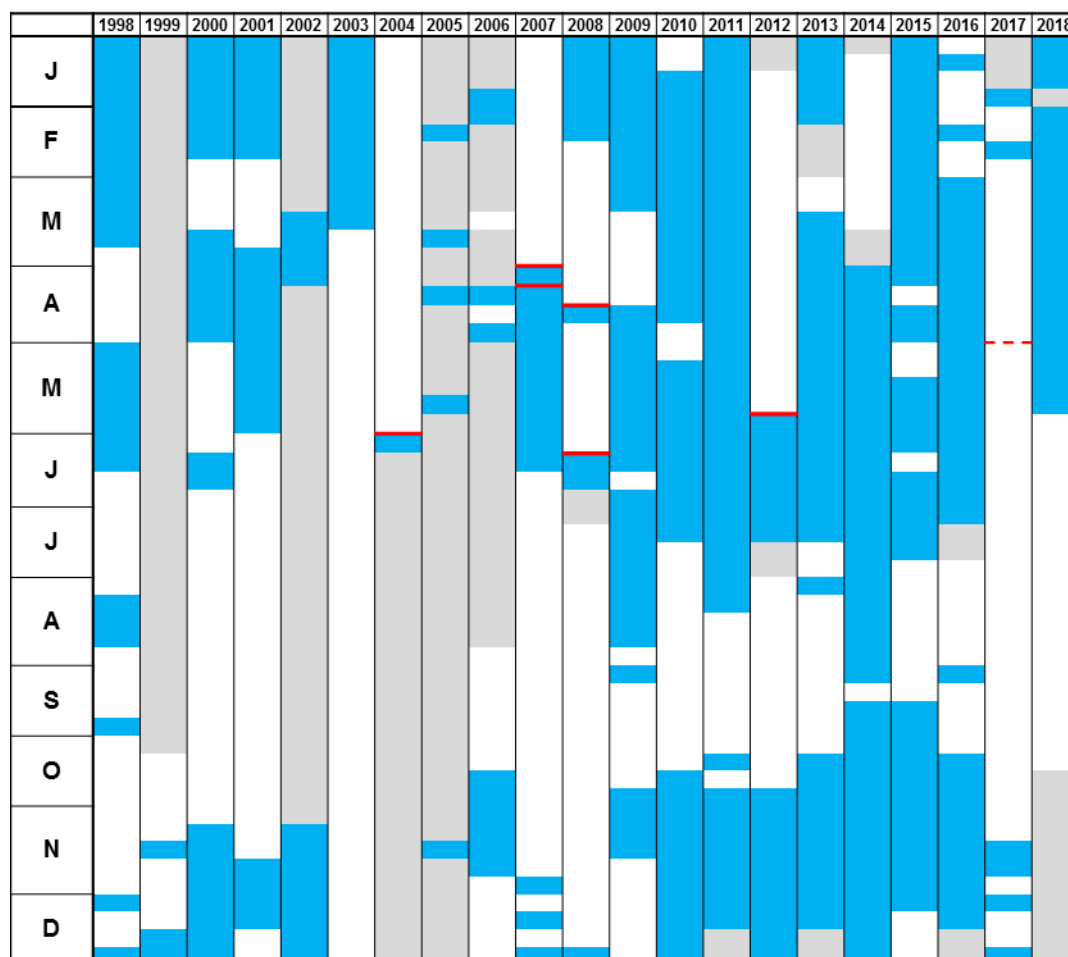
Figure 2.8 : Photos de a. la résurgence de Font Estramar (étang de Salses-Leucate), b. le lavoir de la Palme, b. la résurgence de la Vise (étang de Thau) et d. les écoulements dans la Calanque de Port Miou.

- L'étang de la Palme : Ce petit étang (environ 500 ha) est situé au sud de Narbonne et au nord de l'étang de Salses-Leucate. Il est caractérisé par une résurgence d'eau douce sortant dans un lavoir (Figure 2.8b) au nord de l'étang et connectée à celui-ci par un petit ruisseau. L'étang de la Palme est très peu profond (profondeur entre 0.2 et 1.7 m) et est connecté à la mer par un grau naturel qui peut être fermé suivant les conditions météorologiques (Tableau 2.3). Cet étang est l'un des derniers le long du littoral méditerranéen français à avoir conservé son fonctionnement naturel. En effet ses voisins ont dorénavant des graus artificiels permettant l'échange d'eau avec la mer. Dans le cas de l'étang de la Palme, le grau a quelques fois été ouvert artificiellement pour permettre les migrations d'espèces piscicoles. On peut notamment noter l'année 2017 durant laquelle le grau n'a été que très peu ouvert. La barre rouge pointillée (Tableau 2.3) indique une tentative d'ouverture. En général le grau est ouvert pendant l'hiver et est fermé pendant l'été. Le grau permet de maintenir le fonctionnement de l'étang. En été, le grau étant le plus souvent fermé, les seules sources d'eau à l'étang sont la résurgence karstique et les rejets de la station de traitement des eaux de la Palme. Les fortes chaleurs estivales provoquent une importante baisse du niveau de l'étang en raison de l'évaporation. La salinité de l'étang devient alors très importante et supérieure à celle de l'eau de mer. Quand le vent est marin (d'origine marine) le grau peut s'ouvrir, notamment lors des tempêtes ayant lieu en automne et en hiver. L'étang devient alors un lieu de mélange entre les eaux douces du lavoir, l'eau de mer et les eaux hypersalines de l'étang. Ce système est fragile puisque très dépendant des apports d'eaux souterraines et de l'ouverture du grau. Lorsque le grau reste fermé trop longtemps (été 2017), la question d'une ouverture par l'homme se pose puisque la baisse du niveau d'eau et l'augmentation de la salinité peuvent être fatales aux espèces vivant dans l'étang.

Les richesses faunistiques et floristiques de cet étang sont protégées par le réseau européen Natura 2000. La zone est également classée Zone Naturelle d'Intérêt Ecologique Floristique et Faunistique (ZNIEFF) et Zone d'Intérêt pour la Conservation des Oiseaux (ZICO). De plus, l'étang (comme tous les étangs du narbonnais) a reçu le label RAMSAR le classant zone humide d'importance

internationale. Ce label, comme les classifications précédentes est une reconnaissance de la richesse (économique mais aussi écologique), de la qualité, et de la beauté du site. L'animation de la zone Natura 2000 est confiée au Parc Naturel Régional de la Narbonnaise en Méditerranée (PNRNM). Le rôle du PNRNM est de convaincre les acteurs locaux (communes, associations, représentants d'organisations professionnelles...) de l'intérêt de porter des actions de préservation des espèces et de les accompagner dans la construction technique et financière de ces actions. Les différentes activités ayant lieu sur le territoire de l'étang sont la pêche lagunaire, l'agriculture (principalement de la viticulture), la saliculture, le développement de l'éolien, l'exploitation de matériaux (carrière Lafarge au Nord du site), le tourisme, et bien sur les activités de loisirs (chasse, randonnée pédestre ou cycliste, planche à voile et char à voile, kitesurf...). Les objectifs de gestion choisis par les acteurs locaux ayant pour but la préservation de la richesse de ce territoire sont : i) d'informer et sensibiliser les acteurs locaux et le grand public, faire respecter les réglementations, ii) gérer la fréquentation des publics, iii) améliorer la qualité de l'eau, iv) améliorer le fonctionnement hydraulique de l'étang et de ses marais périphériques, v) gérer les salins, vi) préserver les habitats naturels, et vii) améliorer les connaissances naturalistes. Malgré sa relative petite taille, cet étang accueille de nombreux acteurs dépendant chacun de la quantité et/ou de la qualité des eaux. Il est donc dans l'intérêt de tous d'œuvrer pour la préservation de ce site.

Tableau 2.3 : Récapitulatif des périodes d'ouverture (bleu) et de fermeture (blanc) du grau de la Franqui. En pointillé rouge, les ouvertures ou fermetures artificielles. En gris, données indisponibles. (Communication C. Pfleger, PNRNM)



- L'étang de Thau : C'est un des plus grands étangs du littoral français (7500 ha), avec un bassin versant d'approximativement 280 km². Il a une profondeur moyenne de 4 m. Le bassin est alimenté en eau douce notamment via le Canal du midi à l'Ouest et le canal du Rhône à Sète à l'Est. De plus, il reçoit de petite quantité d'eau douce par la source de la Vise (Figure 2.8c), dont le flux dépend de la saison, par une station de traitement des eaux usées et par la rivière Vène (Elbaz-Poulichet et al., 2002). La résurgence de la Vise sort à 30 m de profondeur avec une salinité inférieure à 5 (Fleury et al., 2007). L'eau sortant de cette source a trois origines : un aquifère karstique superficiel, une circulation thermique de profondeur et l'eau de mer dont les proportions varient suivant les conditions hydrologiques (Aquilina et al., 2002). Pendant les périodes de sécheresse, la source de la Vise devient un lieu d'intrusion saline (cela s'appelle « l'inversac »).

- Côte Bleue : Cette portion du littoral de 22 km qui accueille cinq communes est délimitée par Marseille à l'Est et par Martigues à l'Ouest. Son nom vient de la couleur de l'eau dans la région. Elle est composée d'une série de calanques abritant de petits ports, des plages et des criques. Cette région est exposée à une forte pression humaine pendant l'été avec une activité touristique importante. Aucune rivière ne s'écoule le long de cette côte qui n'est localisée qu'à une quinzaine de kilomètres à l'est de l'embouchure du Rhône. C'est une zone protégée pour ses terres (Natura 2000, ZNIEFF) mais également pour sa partie marine qui est une aire marine protégée avec une interdiction de pêche et de plongée. Le parc marin de la Côte Bleue gère deux réserves (Carry-le-Rouet, 85 ha, et Cap Couronne 135 ha) créées en 1983 et 1996. Ces réserves sont aménagées avec des récifs artificiels de protection anti-chalut et de production (Jensen et al., 2012). Des études ont été menées afin de suivre l'évolution de la faune marine (Leleu, 2012; Leleu et al., 2014). Un suivi biologique (dénombrement *in situ* des assemblages de poissons) est donc mené avec pour objectifs i) la mise en évidence de la régénération de l'écosystème littoral et (ii) l'évaluation des acquis de la protection d'une zone bien définie pour une gestion concertée des ressources halieutiques au bénéfice de la petite pêche artisanale (Jouvenel et al., 2004).

- Les Calanques de Marseille-Cassis : Plusieurs résurgences se déchargent dans la calanque de Port-Miou, à l'Est de Marseille, dont la principale qui se décharge à 12 m de profondeur, depuis une galerie de 100 m². Des intrusions salées ont lieu en amont, ce qui augmente la salinité à la sortie (Arfib et al., 2006). Un barrage a été construit pour prévenir ces intrusions, ce qui a permis de limiter la salinité à moins de 6. De nombreuses autres résurgences sont localisées dans cette calanque (Gilli, 2001). Plus à l'Est, la résurgence du Bestouan se situe à la sortie du port de Cassis. Cette résurgence circule dans une galerie de 10-15 m². La profondeur de cette résurgence peut atteindre 27 m en dessous du niveau de la mer et les conduits sont longs de 400 m (Cavalera, 2007). D'autres calanques sont connues pour accueillir des décharges d'eau douce. Citons par exemple les calanques de Sugiton, et de Sormiou.

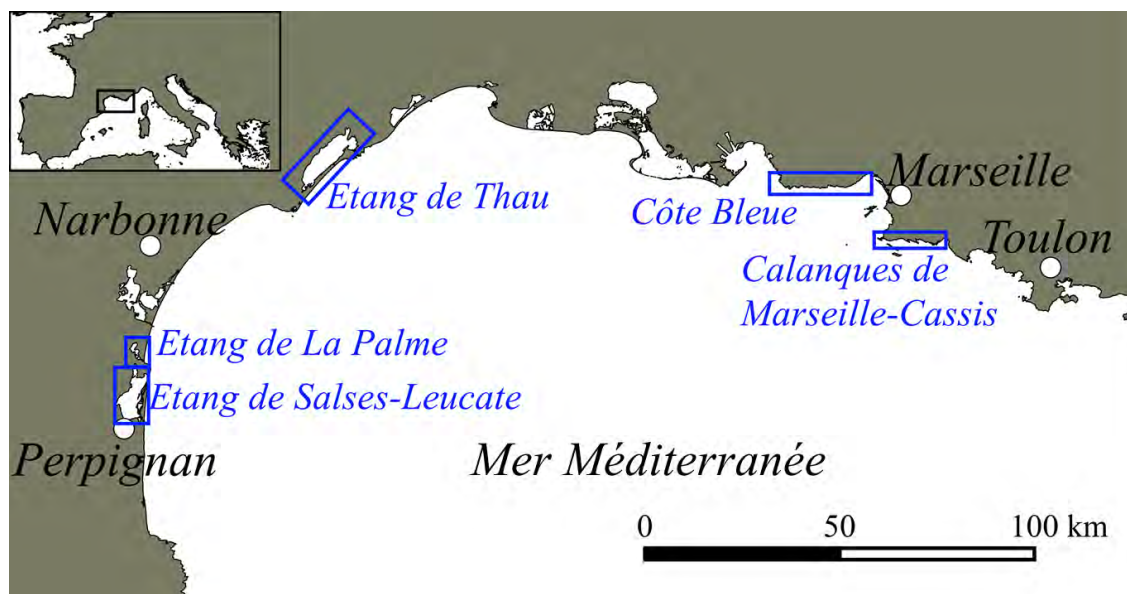


Figure 2.9 : Localisation des différents sites étudiés lors de cette thèse

2.8 Le projet MED-SGD

Une grande majorité de mon travail de thèse s'est effectuée dans le cadre de MED-SGD (ANR-15-CE01-0004 ; 2016-2019 ; PI : Pieter van Beek), projet financé par l'ANR. MED-SGD est un projet multidisciplinaire (biologie, physique, géochimie). Plusieurs campagnes de terrain ont été menées dans le cadre du projet MED-SGD sur les différents sites d'étude décrit précédemment (tableau 2.4).

Le projet MED-SGD a pour ambition de quantifier les flux d'eau et d'éléments chimiques associés aux principaux sites de décharge d'eau souterraine en mer le long du littoral méditerranéen français. Le flux de ces écoulements souterrains a été quantifié au moyen de traceurs géochimiques (isotopes du radium et radon). Ce projet fournit donc les premières estimations de flux de nombreuses substances chimiques (nutriments, carbone organique dissous, carbone inorganique dissous, éléments majeurs, terres rares, métaux traces dont polluants comme le mercure...) associés à ces systèmes. Ces flux sont comparés aux flux associés au processus de circulation d'eau de mer dans les sédiments, ainsi qu'aux apports fluviaux. Puisque les flux d'eau comme les flux d'éléments chimiques varient avec le temps, un deuxième objectif du projet a été d'étudier la variabilité temporelle de ces apports. Ces informations seront ensuite utilisées afin d'évaluer l'impact des décharges d'eau souterraines

en mer et des flux de circulation de l'eau de mer au travers des sédiments (i) sur la qualité des eaux côtières et les écosystèmes et (ii) sur les bilans d'éléments chimiques en mer Méditerranée occidentale.

Le projet réunit neuf laboratoires dont, sept français et deux internationaux (UAB, Espagne et WHOI, USA). Les laboratoires français sont pour la plupart le long de la côte méditerranéenne : LOMIC (Banyuls-sur-Mer), HSM (Montpellier), CEREGE et MIO (Marseille). De plus un laboratoire de Bordeaux (EPOC) et deux laboratoires toulousains (GET et LEGOS) travaillent sur ce projet.

Les principales campagnes de terrain auxquelles j'ai participé sont détaillées (date, localisation, nombre d'échantillons, partenaires, paramètres prélevés) dans le tableau 2.4

Tableau 2.4: Informations sur les principales campagnes de terrains auxquelles j'ai participé. Le radon (Rn) a été analysé par le CEREGE ou HSM, les sels nutritifs par le LOMIC, les éléments majeurs par le GET, les éléments traces et les terres rares par le LEGOS et le mercure (Hg) par le MIO.

Date	Lieu	Nombre échantillons radium			Mesures RaDeCC	Paramètres additionnels
		PW/Source	CW /LW	SW		
8 au 10 février 2016	Côte Bleue	0	6	17	LEGOS/CEREGE	Rn
12 et 13 avril 2016	Leucate et La Palme (étangs)	0	34	0	LEGOS	Rn Sels Nutritifs Eléments Majeurs Eléments traces
28 avril 2016	Côte Bleue	0	0	21	LEGOS	Eléments traces
15 et 16 juin 2016	La Palme (étang)	0	65	0	LEGOS/CEREGE/UAB	Sels Nutritifs Eléments Majeurs
26 et 27 octobre 2016	Côte Bleue	2	9	36	LEGOS	Rn Sels Nutritifs Eléments Majeurs Eléments traces Hg
16 et 17 novembre 2016	La Palme (côtier)	5	6	33	LEGOS/UAB	Sels Nutritifs Eléments Majeurs Eléments traces
7 et 8 décembre 2016	Côte Bleue	5	14	14	LEGOS	Sels Nutritifs Eléments Majeurs Eléments traces Hg
20 au 22 mars 2017	Côte Bleue	5	18	46	LEGOS	Sels Nutritifs Eléments Majeurs Eléments traces Hg
30 mai et 1er juin 2017	Côte Bleue (Baie des laurons)	7	52	15	LEGOS/CEREGE	Rn Sels Nutritifs Eléments Majeurs Eléments traces Hg Terres rares

3 Matériels et méthodes

Sommaire

3.1	Images infrarouge thermiques aéroportées	67
3.2	Echantillonnage du radium.....	68
3.2.1	Echantillonnage des eaux de mer	68
3.2.2	Echantillonnage des eaux le long des plages et des eaux des étangs	69
3.2.3	Echantillonnage des eaux interstitielles.....	69
3.2.4	Pré-concentration du radium sur fibre Mn	70
3.3	Méthodes analytiques	71
3.3.1	Détermination des activités ^{223}Ra et ^{224}Ra <i>via</i> le RaDeCC.....	71
3.3.1.1	Principe du RaDeCC.....	71
3.3.1.2	Analyse au moyen du RaDeCC	72
3.3.1.3	Calibration du RaDeCC	74
3.3.2	Détermination des activités ^{226}Ra et ^{228}Ra par spectrométrie gamma bas niveau .	76
3.3.2.1	Principe de la spectrométrie gamma.....	76
3.3.2.2	Présentation de LAFARA	77
3.3.2.3	Analyse par spectrométrie gamma.....	83
3.3.2.4	Calibration des spectromètres gamma.....	83
3.4	Intercomparaison des méthodes d'analyse	84

Au cours de cette thèse deux principales techniques ont été utilisées pour la détection et la quantification des flux de décharge d'eau souterraine en mer : l'imagerie infrarouge thermique et les isotopes du radium. La section 3.1 décrit l'étude des décharges d'eau en mer réalisée le long du littoral méditerranéen via un vol réalisé le 20 septembre 2012. Les sections suivantes sont consacrées à l'échantillonnage et l'analyse des isotopes du radium. Ces radioéléments étant généralement présents à des faibles concentrations dans les eaux naturelles, notamment dans les eaux de mer, il faut une stratégie d'échantillonnage et de pré-concentration afin d'être capable de les analyser. Les méthodes de prélèvement et de pré-concentration sont décrites en section 3.2 alors que les méthodes d'analyse sont présentées en section 3.3. La section 3.4 est consacrée à la validation des méthodes.

3.1 Images infrarouge thermiques aéroportées

Le survol du littoral français méditerranéen a été réalisé le 20 septembre 2012. Un vol aller a été effectué de Toulon à Perpignan de 7h à 10h avec Marc Souhaut (LEGOS) à bord. Le vol retour (de 16h à 18h30) a vu embarquer Virginie Sanial (LEGOS). Les traces de ces vols sont présentées en figure 3.1. On peut observer sur cette figure que le vol a suivi le trait de côte avec plusieurs allers-retours effectués sur les étangs de Salses-Leucate et de Thau lors du vol aller. Le vol a été effectué à 800 m d'altitude. Le vol et l'acquisition des images ont été financés par le CNES (projet TOSCA Geomethers ; PI : Pascal Allemand) et effectués par Jean Claude Barré, président de l'entreprise TCC (Trading Corp Consulting) basée à Beauvais.

Le jour du survol a été choisi en fin d'été pour observer la plus grande différence de température entre les eaux de surface (qui ont été réchauffées lors de l'été) et les eaux souterraines. Cette date a également été choisie car il s'agissait d'un jour sans vent ce qui a permis d'avoir une surface d'eau lisse, pas perturbée par les vagues que pourrait créer le vent. Ces vagues peuvent également mélanger les eaux et compliquer la visualisation des panaches thermiques.

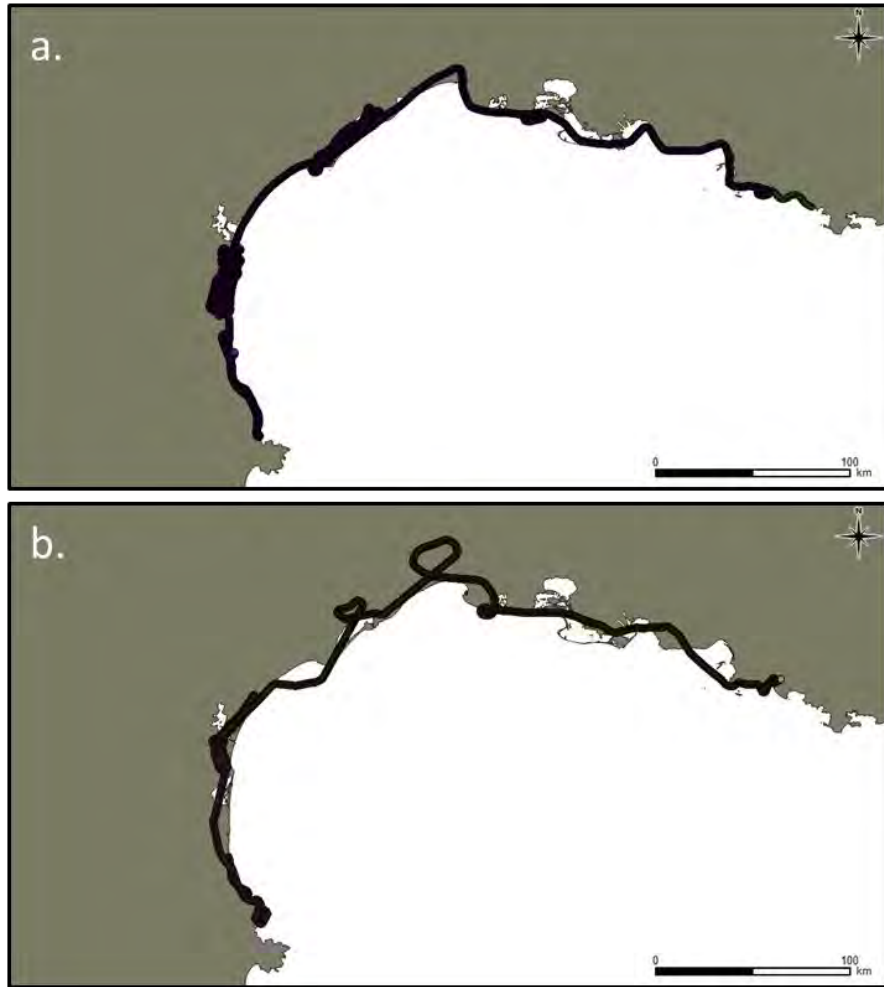


Figure 3.1 : Traces des vols a. aller et b. retour réalisés le 20/09/2012 à 800 m d'altitude

Deux caméras ont été embarquées à bord de l'appareil. Une caméra Long Wave (LW) et une caméra Middle Wave (MW). Les images capturées par cette dernière ont été utilisées lors de ces travaux. Il s'agit d'une caméra FLIR Systems ThermoCAM SC3000 avec une longueur d'onde de 8 à 12 μm . La caméra est dotée de 4096 niveaux de gris pour une palette de température allant de -10 à 30°C avec une précision de $\pm 1^\circ\text{C}$. La résolution spatiale de la caméra est de 1.1 mrad. Les images sont traitées à l'aide du logiciel Altair extraites individuellement puis combinées en mosaïques à l'aide du logiciel Image Composite Editor avant d'être rognées sous GIMP 2 et placées sur une carte en utilisant le logiciel QGIS sur une base d'image satellitaire ortho-rectifiée Google Earth.

3.2 Echantillonnage du radium

3.2.1 Echantillonnage des eaux de mer

Lors de mes travaux de thèse nous avons principalement échantillonné des eaux de surface à une distance maximale de 8 km de la côte. Ces échantillons ont été prélevés à bord du R/V Antedon II le long de la Côte Bleue et du R/V Nereis II en face de l'étang de la Palme. Une pompe électrique de surface (20 L min^{-1}) a été branchée sur secteur sur les bateaux afin de permettre l'échantillonnage de 100 L d'eau par échantillon (dans des cubitainers de 20 L). Cette pompe ne permettant pas les prélèvements en profondeur, nous avons utilisé une pompe submersible branchée sur batterie électrique pour les prélèvements dans la colonne d'eau (jusqu'à 25 m). Cette pompe a un débit moins important (2 L min^{-1}) mais nous a permis de faire ces prélèvements en profondeur. Les échantillons d'eau sont stockés sur le bateau avant d'être débarqués pour la pré-concentration qui se fait à terre.

La salinité et la température de l'eau de mer ont été mesurées au moyen de sondes CTD (Seabird SBE 19plus) à bord de l'Antedon II et du Nereis II. Le pH a été mesuré à terre directement dans les cubitainers à l'aide d'une sonde WTW (Xylem).

3.2.2 Echantillonnage des eaux le long des plages et des eaux des étangs

Les eaux collectées en bord de plage (jusqu'à une vingtaine de mètres de la côte) ont été prélevées à l'aide de pompes submersibles branchées sur batterie électrique. Du fait de la concentration en radium plus élevée dans ces eaux, 20 L seulement ont été prélevés pour ces échantillons. Les prélèvements s'effectuent à pied, à bord d'un kayak ou de bateaux gonflables équipés de moteurs électriques, également branchés sur batterie. La pré-concentration des échantillons se fait également sur terre. Contrairement aux échantillons d'eau de mer, il est nécessaire de faire des allers-retours fréquents à la côte pour déposer les échantillons avant de continuer le prélèvement.

La salinité, la température et le pH des eaux côtières et des eaux collectées en bord de plage et dans les étangs ont été mesurés directement dans les cubitainers de prélèvement à l'aide d'une sonde WTW (Xylem).

3.2.3 Echantillonnage des eaux interstitielles

Deux méthodes différentes ont été utilisées pour le prélèvement des eaux interstitielles. La première consiste à creuser dans le sable à l'aide d'une pelle jusqu'à atteindre le niveau de l'eau. L'eau contenue dans le trou est ensuite vidée pour permettre le renouvellement de celle-ci. Après décantation, nous pouvons prélever cette eau à l'aide d'une pompe électrique

Matériels et méthodes

branchée sur batterie ou d'une pompe manuelle. La seconde méthode de prélèvement est l'utilisation d'un piézomètre et d'une pompe à vide. Cette méthode permet de prélever les eaux interstitielles à différentes profondeurs et donc de construire un profil vertical de la distribution du radium dans les sédiments. Le radium étant présent en concentration plus élevée dans les eaux interstitielles quelques litres d'eau suffisent pour ces échantillons.

La salinité, la température et le pH des eaux interstitielles ont également été mesurés l'aide d'une sonde WTW (Xylem).



Figure 3.2 : Illustration des différents types d'échantillonnages réalisés au cours de cette étude : a. Eau collectée en mer à bord de l'Antedon II ; b. Eau collectée en bord de plage (Côte Bleue) ; c. Eau collectée dans l'étang de Salses-Leucate ; d. et e. Prélèvements d'eaux interstitielles (Baie des Laurons) et (f.) passage des échantillons sur fibre Mn

3.2.4 Pré-concentration du radium sur fibre Mn

Au cours de ma thèse j'ai utilisé de la fibre acrylique imprégnée de manganèse (Fibre Mn) pour pré-concentrer les isotopes de radium de l'eau de mer. La fibre acrylique vierge est trempée dans un bain de permanganate de potassium KMnO_4 à 70 - 80 °C. Dans le bain, le permanganate s'oxyde partiellement et dépose du MnO_2 sur la fibre acrylique (Moore, 1976). La fibre Mn utilisée pour ces travaux a été achetée directement imprégnée de MnO_2 à la société Scientific Computer Instruments (Ralph Arnold, Columbia, USA).

L'adsorption des isotopes du radium sur la fibre Mn se fait par filtration de nos volumes d'eau à travers 20 g (masse sèche) de fibre placée dans une cartouche cylindrique de PVC

(Figure 3.2f). De la fibre non imprégnée est placée en tête de cartouche pour retenir les particules en suspension contenues dans les échantillons d'eau (Moore, 2008). L'eau est passée à un débit inférieur à 1 L min^{-1} par gravité pour assurer 100 % de fixation du radium (Moore and Reid, 1973). La fibre Mn est ensuite rincée trois fois à l'eau Mili-Q « Ra-free » (eau MiliQ passée sur deux cartouches successives contenant de la fibre Mn pour enlever le radium éventuellement présent dans l'eau MiliQ) afin d'éliminer le sel retenu par la fibre et qui peut interférer durant les analyses (Sun and Torgersen, 1998). La fibre est ensuite partiellement séchée à l'air comprimé afin d'obtenir un rapport fibre : eau de 1 : 1 pour atteindre l'efficacité optimale pour la mesure des isotopes de courte période radioactive (^{223}Ra , $T_{1/2}=11$ jours et ^{224}Ra , $T_{1/2}= 3.66$ jours) (Sun and Torgersen, 1998). Après mesure de ces isotopes, la fibre est totalement séchée à l'étuve avant la mesure des isotopes présentant des longues périodes radioactives.

3.3 Méthodes analytiques

3.3.1 Détermination des activités ^{223}Ra et ^{224}Ra *via* le RaDeCC

3.3.1.1 Principe du RaDeCC

Le RaDeCC, Radium Delayed Coincidence Counter, a été développé par Moore and Arnold (1996) sur la base des travaux de Giffin et al. (1963). Le RaDeCC est un scintillateur alpha spécialement adapté à l'analyse des isotopes du radium de courte période radioactive (^{223}Ra et ^{224}Ra). Le détecteur est composé d'une cellule de scintillation, un tube photo-multiplicateur (PMT), une cartouche de PVC contenant l'échantillon (ou le standard) sous forme de fibre Mn, une pompe électrique reliée à un débitmètre et un boîtier électronique.

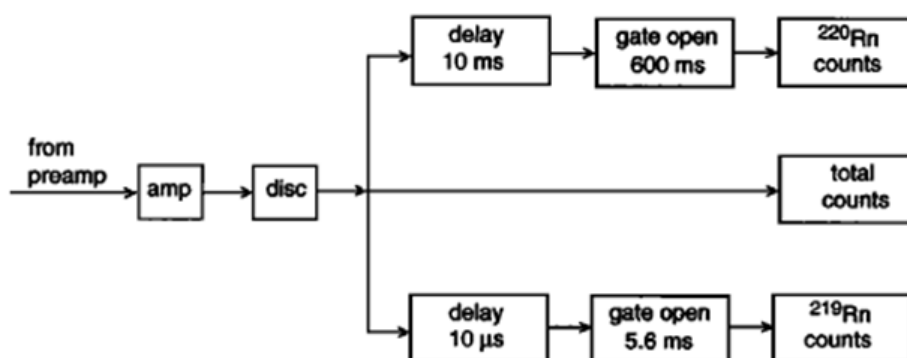
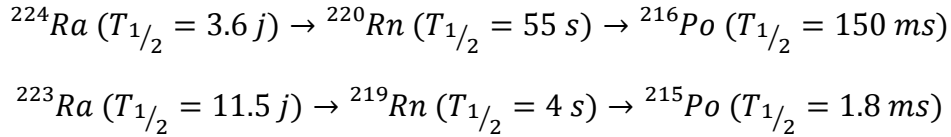


Figure 3.3 : Schéma du circuit électronique du détecteur RaDeCC (extrait de Moore and Arnold (1996))

Le RaDeCC permet de déterminer les activités des isotopes ^{223}Ra et ^{224}Ra par l'analyse de leurs descendants, le radon (Rn) et le polonium (Po). Le schéma de désintégration des isotopes ^{223}Ra et ^{224}Ra est présenté ci-après :



Le radon (qui est un gaz) est produit par la désintégration du radium fixé sur la fibre Mn. Ce gaz est transporté sous un flux d'hélium dans la cellule de scintillation où il se désintègre à son tour en polonium. Des particules α sont émises lors des désintégrations successives du radon et du polonium dans la cellule. Ces particules interagissent avec le scintillateur solide qui recouvre les parois de cette cellule (sulfure de zinc, ZnS), et produisent des photons (hv). Ces photons sont ensuite transformés en signal électrique par une photocathode et amplifiés par le PMT.

Un boîtier électronique, connecté au PMT, permet de distinguer les particules α émises dans la chambre de scintillation par le couple (^{219}Rn - ^{215}Po) de celles émises par le couple (^{220}Rn - ^{216}Po) en fonction de leur vitesse de désintégration. Toutes les particules alpha émises dans la chambre de scintillation sont enregistrées dans le compteur total (Figure 3.3). Ces particules rentrent ensuite dans les circuits 219 et 220 (avec des délais de respectivement 0.15 ms et 10 ms, permettant au système de se stabiliser). Le signal émis dans le circuit 219 ouvre une porte qui reste ouverte 5.6 ms (trois fois la demi-vie du ^{215}Po). Chaque second signal ayant lieu pendant cette période d'ouverture est enregistré dans le décompte du circuit 219. Le signal émis dans le circuit 220 ouvre également une porte, qui reste ouverte 600 ms (quatre fois la demi-vie du ^{216}Po). Si un signal a lieu pendant cet intervalle de temps, il est enregistré dans le décompte du circuit 220.

Ces détecteurs sont très sensibles et permettent d'analyser les très faibles niveaux de radioactivité grâce à un bruit de fond très bas. Le bruit de fond des dix détecteurs du LEGOS est en moyenne de 0.002 coups par minute pour le canal 219 (mesure de l'isotope ^{223}Ra) et de 0.028 coups par minute pour le canal 220 (mesure de l'isotope ^{224}Ra) (Tableau 3.2).

3.3.1.2 Analyse au moyen du RaDeCC

Une fois le radium fixé sur la fibre Mn et cette dernière rincée puis séchée jusqu'au rapport fibre : eau de 1 : 1, la fibre est effilochée, pour optimiser l'émanation du radon, puis placée dans une cartouche en PVC connectée au système RaDeCC.

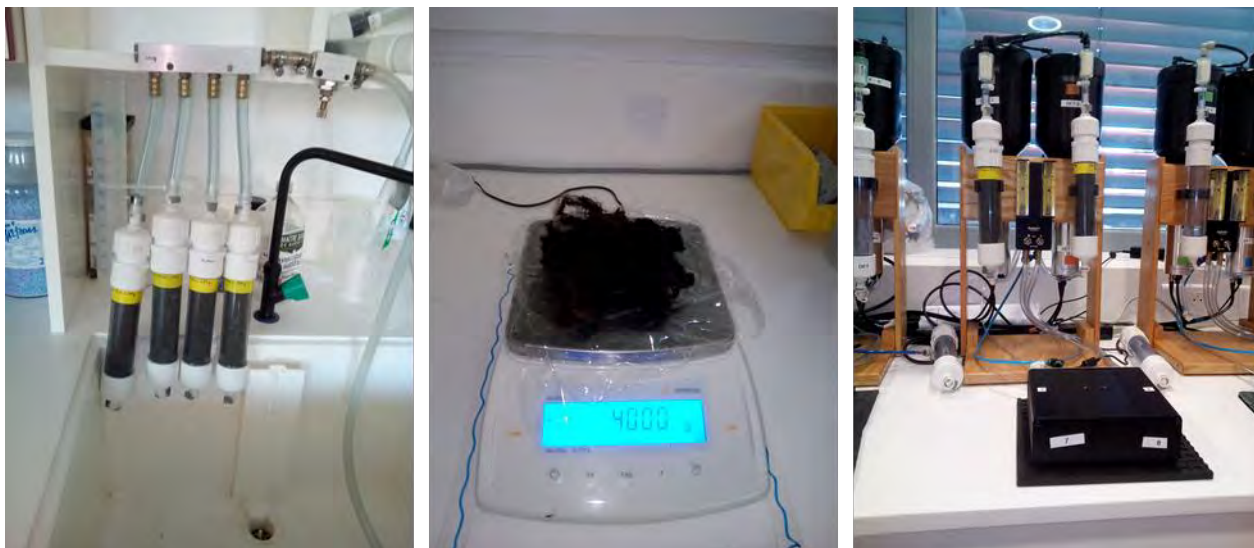


Figure 3.4 : Illustrations du séchage de la fibre Mn par air comprimé, de la pesée de la fibre et d'une analyse RaDeCC

Les mesures se font sous hélium ; le débit d'hélium est fixé en début de comptage à 6 L min^{-1} . La stabilité de ce flux est contrôlée à l'aide du débitmètre. S'il n'est pas stable (une augmentation du débit peut survenir), il y a alors une fuite dans le système qu'il faut traiter et l'échantillon doit être compté à nouveau. Le système est purgé 60 minutes minimum à l'air entre chaque comptage. Cela permet de s'affranchir d'un éventuel effet de mémoire entre deux échantillons. Du fait des très courtes périodes radioactives des isotopes ^{223}Ra et ^{224}Ra , les échantillons doivent être analysés le plus rapidement possible après le prélèvement.

Une première mesure est réalisée le plus tôt possible après le prélèvement. Cette mesure permettra de déterminer l'activité de ^{224}Ra . Cette mesure peut être assez courte, suivant l'activité de l'échantillon (Garcia-Solsona et al., 2008a). En pratique, la mesure est stoppée lorsque 400 coups ont été détectés dans le canal 220. La durée de la mesure varie de 15 minutes (eaux interstitielles ou résurgences d'eau souterraine) à 4 heures (eau de mer).

Une deuxième mesure a lieu quelques jours plus tard pour estimer l'activité de ^{223}Ra dont l'analyse a été perturbée par la trop grande activité de ^{224}Ra lors de la première analyse. En effet après une semaine 75 % de l'activité de ^{224}Ra a décru alors que seulement 35 % de l'activité de ^{223}Ra a décru. Garcia-Solsona et al. (2008a) préconisent de faire cette mesure 16 jours après le prélèvement pendant 6h alors que Moore (2008) préconise de le faire après 7-10 jours. Nos échantillons présentant une grande activité de ^{224}Ra (eau interstitielle, résurgences) ont été réanalysés une semaine après le prélèvement.

Enfin un comptage a lieu après 25 jours pour quantifier le ^{224}Ra à l'équilibre avec son père, le ^{228}Th . Cette valeur sera retirée de la valeur obtenue au premier comptage afin d'obtenir l'activité du ^{224}Ra en excès dans l'échantillon ($^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$).

Moore (2008) préconise un comptage après 80 jours pour quantifier l'activité d' ^{227}Ac qui sera retirée à la valeur en ^{223}Ra obtenue lors de la deuxième analyse pour obtenir le ^{223}Ra en excès. Dans cette étude, et comme cela est souvent fait dans les études côtières, l'activité d' ^{227}Ac est considérée comme négligeable et nous n'avons donc pas réalisé la quatrième mesure. L'activité ^{223}Ra en excès ($^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$) est considérée comme étant celle de ^{223}Ra (Garcia-Solsona et al., 2008a)

Le ^{228}Ra peut également être mesuré à l'aide du détecteur RaDeCC (Moore, 2008). Pour cela, un comptage est réalisé au moins 6 mois après échantillonnage. Cela permet la recroissance du ^{228}Th qui est le fils du ^{228}Ra . Cette re-croissance est mesurée en comparant l'activité de ^{228}Th ainsi quantifiée avec l'activité initiale de ^{228}Th déterminée lors de la troisième mesure (3 semaines après l'échantillonnage). La différence d'activité entre les deux mesures nous permet de déterminer l'activité de ^{228}Ra (Moore, 2008) :

$$^{228}\text{Ra}_i = \frac{^{228}\text{Th}_m - ^{228}\text{Th}_i \exp[-\lambda_{\text{Th}}t]}{1.499 \exp[-(\lambda_{\text{Ra}}t) - (\lambda_{\text{Th}}t)]} \quad (\text{Equation 3.1})$$

où $^{228}\text{Ra}_i$ et $^{228}\text{Th}_i$ sont les activités initiales de ^{228}Ra et de ^{228}Th ; $^{228}\text{Th}_m$ est l'activité de ^{228}Th mesurée après t jours ; λ_{Ra} et λ_{Th} sont les constantes radioactives du ^{228}Ra et du ^{228}Th ; 1.499 représente le rapport $[\lambda_{\text{Th}}/(\lambda_{\text{Th}} - \lambda_{\text{Ra}})]$.

3.3.1.3 Calibration du RaDeCC

Deux standards ont été utilisés pour calibrer les 10 détecteurs du LEGOS sur lesquels les échantillons collectés au cours de cette thèse ont été analysés. Ces standards sont des fibres Mn imprégnées d' ^{227}Ac et de ^{228}Th . L'équilibre séculaire est atteint dans ces standards et la quantité de standard placée sur la fibre est connue. Le standard d' ^{227}Ac permet de déterminer l'efficacité de détection du ^{223}Ra (canal 219) alors que le standard de ^{228}Th permet de déterminer l'efficacité de détection du ^{224}Ra (canal 220). Le standard d' ^{227}Ac a été fourni par l'IPEN (Instituto de Pesquisas Energéticas Nucleares, institut brésilien à Sao Paulo) en collaboration avec Joseline de Oliveira, alors que le standard de ^{228}Th a été préparé en collaboration avec Jan Scholten à l'AIEA (Agence Internationale de l'Energie Atomique) de Monaco. Ces standards sont

respectivement appelés 227Ac-IPEN et Th-STD5. Leurs dates de préparation ainsi que leurs activités sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 3.1 : Dates de préparation et activités (désintégration par minute, dpm) des standards utilisés pour la calibration des détecteurs RaDeCC

Standard	Date de préparation	²²⁸ Th (dpm)	²²⁷ Ac (dpm)
227Ac-IPEN	25/01/2008	-	60.296
Th-STD5	01/09/2011	12.090	-

Les fibres imprégnées de standards ne sont pas manipulées. Ces fibres restent en permanence dans leurs cartouches de PVC et leurs humidités sont contrôlées par des pesées avant et après les comptages. De l'eau Mili-Q « Ra-free » est ajoutée en cas de besoin à l'aide d'une pipette directement dans la cartouche pour maintenir un rapport 1 :1 fibre :eau.

Les efficacités des différents détecteurs du LEGOS et les bruits de fond sont donnés dans le tableau 3.2. Les efficacités en ²²³Ra déterminées au moyen du standard ²²⁷Ac-IPEN apparaissent faibles par rapport aux efficacités déterminées juste après la confection de ce standard. Cette observation soulève la question de la stabilité des standards de fibres imprégnées d'²²⁷Ac. Cette question est souvent discutée au sein de la communauté et a été évoquée par Moore et Cai (2013). Ces derniers préconisent de considérer l'efficacité du canal 219 comme étant l'efficacité en ²²⁴Ra à laquelle 9% sont soustraits. Les détecteurs 2 et 3 ont été écartés en cours de thèse suite à l'achat de quatre nouveaux détecteurs en janvier 2018 (7, 8, 9 et 10). Le détecteur 2 a cessé de fonctionner alors que le détecteur 3 avait des efficacités inférieures aux autres détecteurs. Ces nouveaux détecteurs ont des efficacités similaires aux anciens mais des bruits de fond très inférieurs.

Matériels et méthodes

Tableau 3.2 : Moyenne des efficacités et bruits de fond (coup par minute, cpm) des différents détecteurs RaDeCC du LEGOS mesurées entre janvier 2016 et mai 2018. 223 m indique les efficacités mesurées à l'aide du standard d' ^{227}Ac , 223 d indique les efficacités déduites du standard de ^{228}Th d'après Moore et Cai (2013)

	Efficacité					Bruit de Fond (cpm)				
	n	224	223 m	223 d	Tot	n	224	223	Tot	
DET 1	13	46% ± 2%	26% ± 2%	37% ± 2%	117% ± 4%	9	0,050 ± 0,019	0,010 ± 0,012	2,157 ± 0,444	
DET 2	5	48% ± 3%	27% ± 1%	39% ± 3%	122% ± 5%	4	0,069 ± 0,011	0,005 ± 0,002	2,429 ± 0,426	
DET 3	9	34% ± 4%	22% ± 2%	25% ± 4%	90% ± 7%	4	0,023 ± 0,014	0,001 ± 0,002	1,009 ± 0,353	
DET 4	13	46% ± 2%	25% ± 2%	37% ± 2%	119% ± 7%	9	0,061 ± 0,020	0,002 ± 0,003	2,009 ± 0,345	
DET 5	13	45% ± 2%	26% ± 1%	36% ± 2%	105% ± 7%	5	0,014 ± 0,007	0,001 ± 0,001	0,469 ± 0,094	
DET 6	13	45% ± 2%	25% ± 3%	36% ± 2%	102% ± 6%	5	0,010 ± 0,011	0,001 ± 0,001	0,553 ± 0,158	
DET 7	6	45% ± 3%	23% ± 1%	36% ± 3%	101% ± 4%	2	0,023 ± 0,001	0,001 ± 0,000	0,519 ± 0,189	
DET 8	6	47% ± 3%	24% ± 2%	38% ± 3%	106% ± 7%	2	0,042 ± 0,026	0,001 ± 0,001	0,562 ± 0,081	
DET 9	6	47% ± 3%	22% ± 1%	38% ± 3%	107% ± 7%	2	0,013 ± 0,005	0,001 ± 0,001	0,821 ± 0,185	
DET 10	6	49% ± 1%	23% ± 1%	40% ± 1%	109% ± 6%	2	0,014 ± 0,004	0,001 ± 0,001	0,634 ± 0,169	

3.3.2 Détermination des activités ^{226}Ra et ^{228}Ra par spectrométrie gamma bas niveau

3.3.2.1 Principe de la spectrométrie gamma

Tous les radioéléments émetteurs de rayonnement gamma qu'ils soient naturels ou artificiels émettent à des énergies spécifiques. La spectrométrie gamma permet de détecter et quantifier ces radioéléments en fonction de leurs raies d'émission. L'isotope ^{226}Ra émet un rayonnement gamma à 186.2 keV (Tableau 2.2). Cependant l' ^{235}U émet à 185.7 keV, ce qui crée des interférences à 186 keV. Nous préférons alors quantifier l'activité de ^{226}Ra via les énergies associées aux rayonnements gamma émis par ses descendants (en considérant l'équilibre séculaire atteint). Les pics d'énergie du ^{214}Pb à 295.2 et 351.9 keV sont utilisés, comme le pic d'énergie du ^{214}Bi à 609.3 keV. L'isotope ^{228}Ra est faiblement émetteur gamma et émet à très basse énergie (13.5 keV). Son activité est donc déterminée aux énergies associées au rayonnement gamma de son descendant l' ^{228}Ac , aux pics d'énergie 338.3, 911.2 et 968.9 keV. Les énergies utilisées pour la quantification de ces deux isotopes du radium ainsi que les pourcentages d'émission associées à ces raies sont présentés dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 : Principales énergies (keV) et pourcentages d'émission associés aux raies utilisées pour la quantification de l'activité du ^{226}Ra et du ^{228}Ra à l'aide de leurs descendants. Valeurs extraites de <http://www.nucleide.org/Laraweb/index.php>

Radioéléments	Période radioactive	Énergie (keV)	Pourcentage d'émission (%)
^{226}Ra	1600 ans	186.211	3.555
^{214}Pb	29.916 minutes	295.224	18.414
^{214}Pb	29.916 minutes	351.932	35.60
^{214}Bi	19.8 minutes	609.312	45.49
^{228}Ra	5.75 ans	13.520	1.6
^{228}Ac	6.15 heures	338.320	11.4
^{228}Ac	6.15 heures	911.196	26.2
^{228}Ac	6.15 heures	968.960	15.9

L'équilibre séculaire doit être atteint pour déterminer les activités de ^{226}Ra et ^{228}Ra d'un échantillon à l'aide de leurs descendants (^{214}Pb et ^{214}Bi pour le ^{226}Ra , et ^{228}Ac pour le ^{228}Ra). L' ^{228}Ac est à l'équilibre séculaire avec le ^{228}Ra car c'est un descendant direct de courte période radioactive. En revanche, le ^{214}Pb et le ^{214}Bi ne sont pas descendants directs de ^{226}Ra . Entre ces éléments il y a deux intermédiaires dont notamment le ^{222}Rn qui est un gaz. La mesure du ^{226}Ra à l'aide de ses descendants implique donc de ne pas rompre la chaîne ($^{226}\text{Ra} - ^{222}\text{Rn} - ^{218}\text{Po} - ^{214}\text{Pb} - ^{214}\text{Bi}$). L'échantillon est donc scellé (mis en poche étanche sous vide) pour éviter la perte du ^{222}Rn . L'échantillon est analysé trois semaines après la mise sous poche étanche. Ces trois semaines (environ cinq fois la période radioactive de ^{222}Rn) permettent la recroissance du ^{222}Rn et d'atteindre l'équilibre séculaire entre le ^{226}Ra et ses fils ^{214}Bi et ^{214}Pb .

Certains échantillons collectés au cours de cette thèse ont été analysés au moyen du spectromètre gamma de type semi-planaire placé au laboratoire souterrain LAFARA. D'autres échantillons ont été analysés au moyen du spectromètre de type coaxial, également placé au laboratoire souterrain LAFARA.

3.3.2.2 Présentation de LAFARA

LAFARA est le Laboratoire de mesure des Faibles Radioactivités (van Beek et al., 2013). Le laboratoire est situé à Ferrières en Ariège, à une heure de voiture de Toulouse, dans un tunnel appartenant à EDF. Pour détecter les faibles radioactivités, il faut limiter le bruit de fond des détecteurs. Cela passe premièrement par l'installation des détecteurs en souterrain pour se

protéger des rayonnements cosmiques comme cela a été fait à Modane, Gran Sasso et à l'AIEA de Monaco notamment. Les détecteurs sont ensuite placés dans des châteaux de plomb pour protéger des rayonnements ambiants, notamment l'émanation de la roche. Le bruit de fond des détecteurs peut également être limité en diminuant le taux de radon dans la salle de mesure (notamment le ^{222}Rn qui génère des descendants émetteurs gamma). Le radon est un gaz qui peut facilement parvenir au plus près des instruments de mesures. Enfin, les matériaux utilisés dans les détecteurs et les matériaux de conditionnement des échantillons sont choisis pour leurs faibles niveaux de radioactivité.

Jusqu'en juillet 2016, LAFARA hébergeait deux spectromètres gamma, un de type puits (diamètre du puits, 15 mm) et un de type semi-planaire (van Beek et al., 2013). Ces détecteurs étaient situés dans un préfabriqué de 8 m² placé à 100 m de l'entrée du tunnel, sous 85 mètres de roche (220 m équivalent eau). Cette couche de roche protège les détecteurs du rayonnement cosmique et permet donc d'obtenir un très bas bruit de fond. La mesure des très faibles radioactivités est alors possible dans ce laboratoire.

A partir de 2016, le LAFARA s'est développé via le projet SELECT pour « Sélection de matériaux « bas niveau » au laboratoire souterrain LAFARA pour la fabrication d'instruments et d'équipements de mesure nucléaire ultra-performants ». Ma thèse s'inscrit dans ce projet et a été financée par l'Europe et la région Occitanie Pyrénées-Méditerranée (FEDER). Le projet SELECT consiste en un partenariat public/privée. Les aménagements du LAFARA ont pour but de donner une plus grande autonomie au laboratoire souterrain et de limiter les visites au changement d'échantillons.



Figure 3.5 : Photos représentant l'entrée du tunnel, et l'intérieur du tunnel (à l'entrée et devant le préfabriqué accueillant les détecteurs à partir de 2016)

Un nouveau préfabriqué de 22 m² plus 7 m² de bureau/sas a remplacé l'ancienne structure (Figure 3.6). Ce préfabriqué pourra permettre *in fine* l'accueil de 8 spectromètres gamma bas bruit. Un autre préfabriqué, plus petit, est installé et accueille le système de traitement de l'air (CTA). Contrairement à ce qui existait avant 2016, l'air entrant dans le préfabriqué est désormais traité. La température et l'hygrométrie sont ainsi contrôlées. De plus une filtration sur charbon actif a été mise en place (sur trois cuves en séries, Figure 3.5) afin d'éliminer le radon contenu dans l'air qui pourrait altérer les mesures. Le taux de radon moyen dans la salle de mesure est de 30 Bq m⁻³, le traitement de l'air n'a pour l'instant pas fourni les résultats attendus puisque ce taux de radon n'a pas significativement diminué. Le traitement de l'air sur

Matériels et méthodes

charbon actif devrait permettre d'obtenir un taux de radon inférieur à 5 Bq m^{-3} dans la salle de mesure.

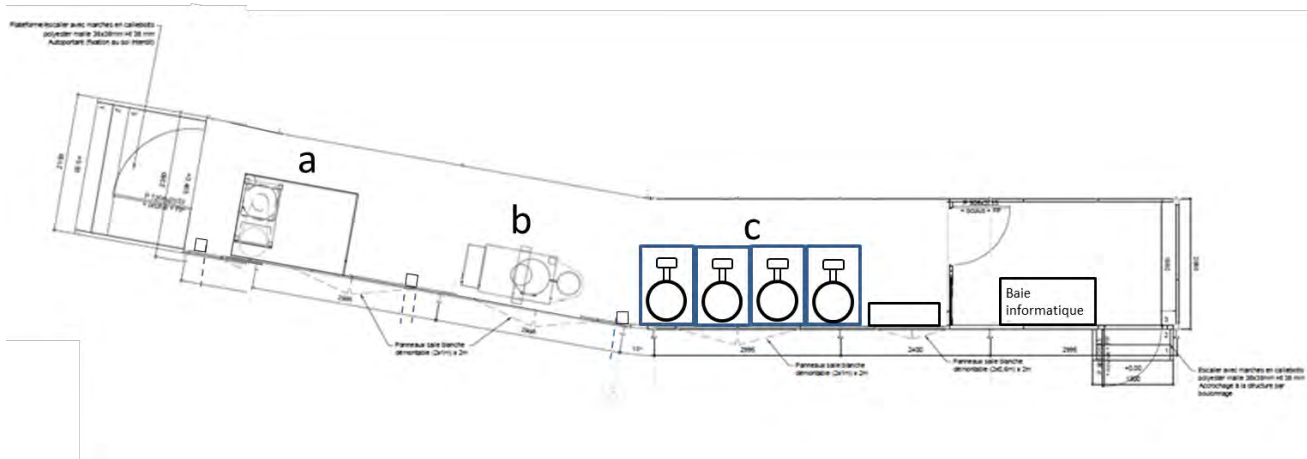


Figure 3.6 : Schéma montrant la nouvelle salle de mesure du LAFARA. a : emplacement du détecteur SP (château de plomb et passeur automatique) ; b. Emplacement du château de plomb anciennement utilisé pour le détecteur de type puits (diamètre du puits 15 mm) et c. emplacement des quatre nouveaux châteaux de plomb accueillant les détecteurs P21, et le détecteur CX. Un de ces châteaux est actuellement vide et accueillera prochainement le détecteur P32.

En septembre 2018, 4 détecteurs sont disponibles au LAFARA, le détecteur semi-plan (SP) de l'ancienne structure a été conservé alors que le détecteur de type puits a été remplacé par un détecteur de type coaxial (CX). A ces deux détecteurs s'ajoutent deux détecteurs de type puits (diamètre du puits, 21 mm ; P21). Un troisième détecteur de type puits est attendu (diamètre du puits, 32 mm ; P32). Les caractéristiques techniques des différents détecteurs en service en septembre 2018 sont données dans le tableau 3.4. Un spectromètre gamma est défini par la taille de son cristal de germanium, son efficacité relative et sa résolution.

Tableau 3.4 : Caractéristiques des différents spectromètres gamma du LAFARA

Nom (Fabricant)	Type	Taille du cristal (cm ³)	Efficacité relative	Résolution à 122 keV	Résolution à 1332 keV
CX (MIRION Technologies)	Coaxial	230	53%	0.95	1.97
P21-1 (MIRION Technologies)	Puits 21mm	425	105%	0.75	1.85
P21-2 (MIRION Technologies)	Puits 21mm	425	107%	0.75	1.80
SP (AMETEK/ORTEC)	Semi- planaire	183	54%	0.72	1.72
P32 (MIRION Technologies)	Puits 32mm	450	en cours de livraison		

Les détecteurs sont maintenant refroidis par des cryogénérateurs électriques (Figure 3.7) (Cryo-Pulse 5+). Le détecteur SP qui a été conservé a été modifié pour être également refroidi par le même type de cryogénérateur. Le refroidissement est donc électrique et le LAFARA n'a plus besoin d'être approvisionné en azote liquide pour fonctionner.

Tous les détecteurs sont placés dans des châteaux de plomb qui permettent de limiter l'impact des rayonnements ambiants sur les détecteurs. Le château de plomb protégeant le détecteur SP a été conservé (150 mm d'épaisseur) et est décrit dans van Beek et al. (2013). Les quatre nouveaux détecteurs ont pris place dans des châteaux de plomb plus importants (Figure 3.7). Ces châteaux sont composés d'une couronne extérieure de 150 mm de plomb FA (Faible Activité : <50 Bq/kg). A l'intérieur de cette première couronne se trouve une couronne de 50 mm de plomb TFA (Très Faible Activité : < 10 Bq/kg). Une couronne de 7 mm de cuivre hyper pur (Cuivre C2 OFHC (Oxygen Free High Conductivity), certifié à 99.96 %, appellation ISO Cu-OFE) se trouve à l'intérieur de ces châteaux de plomb. Le cuivre permet de limiter les rayonnements gamma potentiellement émis par le ²¹⁰Pb contenu dans les couronnes de plomb. Enfin une couronne de 5 mm de plexiglas (très faiblement radioactif) permet de combler le vide entre la couronne de cuivre et le détecteur afin de limiter l'impact du radon. Finalement le couvercle du château vient se refermer au plus près de l'échantillon afin de limiter le volume d'air (potentiellement porteur de ²²²Rn) à l'intérieur du château.

Matériels et méthodes

Ces aménagements ont permis d'obtenir un bruit de fond de 2.4 coups par minute sur l'intervalle 30 - 1500 keV (mesuré sur le P21). A titre de comparaison, le bruit de fond du LAFARA avant 2016 était de 5.6 coups par minute pour le détecteur puits et 4.4 coups par minute pour le détecteur semi plan (van Beek et al., 2013). Le traitement du radon n'étant pas encore optimal, le bruit de fond sera encore plus faible dans un futur proche.

Un nouveau passeur automatique a été conçu en collaboration avec 2Ei. Il permet d'alimenter quatre détecteurs en échantillons. Le bras du passeur va chercher les échantillons disposés dans des magasins propres à chaque détecteur (Figure 3.7). Le magasin du détecteur CX permet de stocker 50 échantillons, le magasin du P32 permet d'en stocker 90 alors que les magasins des détecteurs P21 permettent de stocker 110 échantillons. Ce grand nombre d'échantillons pouvant être stockés au LAFARA devrait permettre à terme de limiter les allers-retours au laboratoire et de lancer de longues séries de comptage. Le bras du passeur est équipé d'une ventouse (pompe à air) qui permet de prélever les échantillons et de les placer sur le détecteur dans le château de plomb. Ces châteaux de plomb s'ouvrent à l'aide d'un vérin hydraulique piloté par le passeur. Le détecteur SP fonctionne toujours avec le passeur automatique d'échantillons (ORTEC/AMETEK) décrit dans van Beek et al. (2013). Le magasin du détecteur SP ne permet de stocker que 20 échantillons.



Figure 3.7 : Spectromètres gamma bas-bruit et leurs équipements (passeur automatique, cryogénérateur, château de plomb et magasins) installés au LAFARA

Tous les détecteurs sont pilotés par le logiciel APEX-GAMMA. Ce logiciel développé par CANBERRA permet de piloter à distance les détecteurs et les passeurs. Les échantillons et

séquences d'analyses sont créés sous le logiciel. Les calibrations en énergie et en efficacité (section 3.3.2.4) sont également réalisées à l'aide de ce logiciel. Ce dernier permet de suivre les comptages et enfin de faire l'analyse des échantillons comptés. Ce logiciel se pilote via un réseau et toutes ces fonctions sont donc accessibles depuis Toulouse sans se déplacer au LAFARA.

3.3.2.3 Analyse par spectrométrie gamma

Les échantillons collectés au cours de cette thèse ont tous été pré-concentrés sur 20 g de fibre Mn et analysés sur le détecteur semi-planaire ou le détecteur co-axial. Ces échantillons ont été séchés à l'étuve (80°C pendant 12h) avant d'être pressés afin d'être placés dans une boîte de 72 mm de diamètre et de 15 mm de hauteur pour un volume de 61 cm³ (CAUBERE, référence 7215). Les fibres sont pressées à 15 tonnes à l'aide d'une presse hydraulique de 50 tonnes (Figure 3.8). La boîte avec son échantillon est ensuite scellée à l'aide de parafilm. Dans un premier temps, du ruban vinyle isolant électrique (3M) était utilisé, mais ce dernier s'est avéré contenir du ²²⁸Th et a donc été abandonné. La boîte est ensuite mise sous poche étanche au gaz (8 mbar) pour éviter les pertes de ²²²Rn (Figure 3.8) et pouvoir quantifier le ²²⁶Ra à l'aide de ses descendants ²¹⁴Pb et ²¹⁴Bi (cf section 3.3.2.1).



Figure 3.8 : Illustrations de la mise en boîte d'un échantillon pour analyse Gamma

3.3.2.4 Calibration des spectromètres gamma

Comme pour les détecteurs RaDeCC, les spectromètres gamma sont calibrés en utilisant des standards. Deux calibrations sont réalisées : une calibration en énergie (pour la détection et l'identification des radioéléments) et une calibration en efficacité (pour la quantification des radioéléments). Les spectromètres gamma du LAFARA sont calibrés au moyen de deux standards de radioéléments naturels (un standard d' ^{238}U et ses descendants à l'équilibre séculaire, RGU-1 ; et un standard de ^{232}Th avec ses descendants à l'équilibre séculaire, RGTh-1) et d'un standard contenant les radioéléments ^{137}Cs et ^{40}K notamment (AIEA #375), tous trois fournis par l'AIEA (Agence Internationale de l'Energie Atomique). Les radioéléments des standards de thorium et d'uranium sont à l'équilibre séculaire et permettent une calibration aux énergies des différents radioéléments présents dans les chaînes de désintégration (ex ^{226}Ra , ^{220}Pb , ^{228}Th , ^{228}Ra ...). Les activités des standards sont connues et permettent donc une calibration en efficacité. Ces trois standards sont sous forme de poudre. Ils sont placés dans les mêmes géométries que les échantillons pour chaque détecteur. Pour les échantillons analysés au cours de cette thèse, les standards utilisés correspondent à 60 g de poudre conditionnés dans une boîte Caubère similaire à celles utilisées pour l'analyse des échantillons et mise sous poche étanche au gaz. Chaque géométrie de mesure requiert la préparation d'un standard de même poids dans la même géométrie.

3.4 Intercomparaison des méthodes d'analyse

Au cours de certaines campagnes de prélèvement le nombre d'échantillons collectés était potentiellement élevé. Les isotopes ^{223}Ra et ^{224}Ra doivent être analysés rapidement après la collection des échantillons, les échantillons ont parfois été distribués entre les différents laboratoires partenaires du projet (CEREGE et UAB). Un exercice d'inter-calibration a donc été mené entre les différents laboratoires. Certains échantillons ont alors été prélevés plusieurs fois (réplicas) et analysés par les différents partenaires.

Le premier travail d'inter-calibration a été mené lors de la campagne de février 2016 sur la Côte Bleue. Cette campagne est la première campagne du projet et a été menée avec le CEREGE. 5 échantillons ont été prélevés et analysés au moyen de RaDeCC par chaque laboratoire. Le résultat de cet exercice d'inter-calibration est présenté en figure 3.9. Cet exercice montre un bon accord entre les analyses réalisées par les deux laboratoires (à l'exception d'un échantillon, ST4). On remarque ici que les incertitudes associées à la mesure de ^{223}Ra sont plus importantes que celles associées à la mesure de ^{224}Ra .

3.4 Intercomparaison des méthodes d'analyse

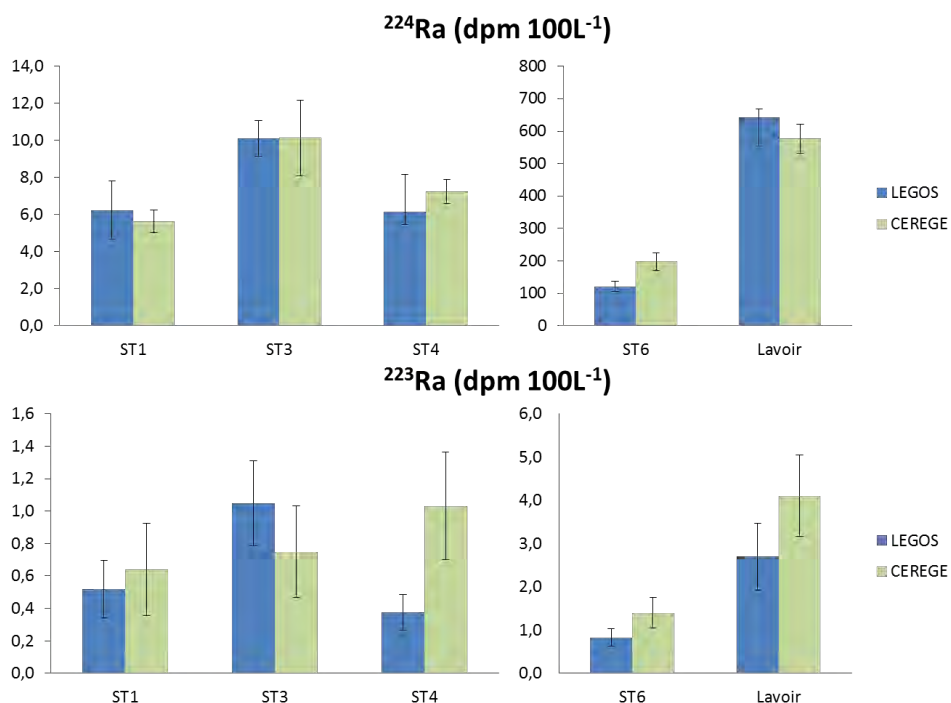


Figure 3.9 : Résultat de l'exercice d'inter-calibration des détecteurs RaDeCC réalisé entre le LEGOS et le CEREGE en février 2016.

Un deuxième exercice d'inter-calibration a été mené lors de la campagne de juin 2016 qui consistait à réaliser un bilan de radium au niveau de l'étang de La Palme. Lors de cette campagne, deux échantillons différents ont été prélevés pour le LEGOS, le CEREGE et l'UAB qui ont réalisé des mesures au moyen de RaDeCC. Ces échantillons ont également été prélevés par HSM qui a réalisé les analyses de ^{223}Ra et ^{224}Ra par spectrométrie gamma. Le résultat de cet exercice d'inter-calibration est présenté en figure 3.10. Comme pour le précédent exercice, cet exercice d'intercalibration est particulièrement bon pour le ^{224}Ra mais un peu moins bon pour le ^{223}Ra . Enfin, pour certains échantillons, les activités ^{228}Ra déterminées par spectrométrie gamma et par comptage RaDeCC ont été comparées.

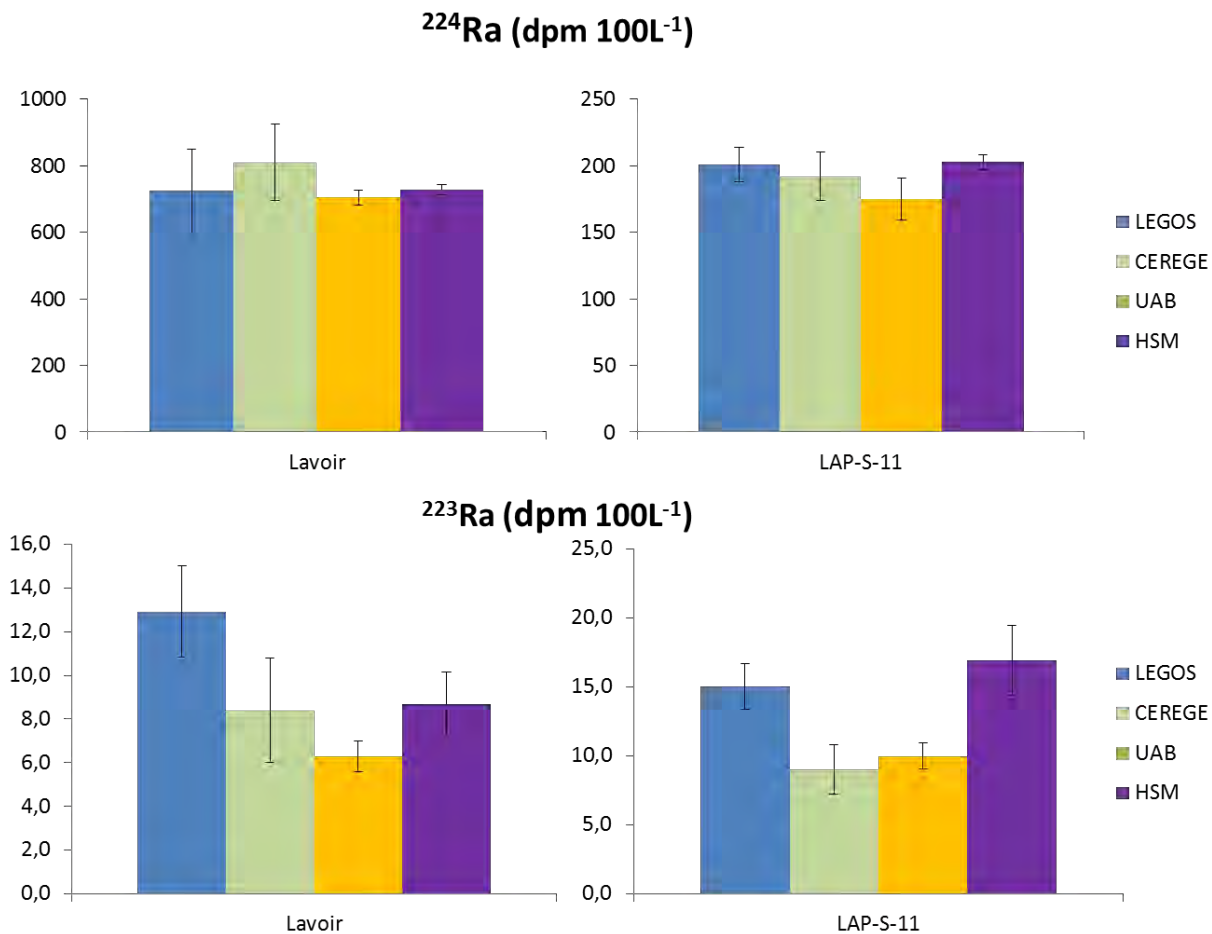


Figure 3.10 : Résultat de l'inter-calibration des détecteurs RaDeCC entre le LEGOS, le CEREGE et l'UAB et le spectromètre gamma d'HSM en juin 2016.

4 Détection et première quantification des décharges d'eau souterraine en mer le long du littoral méditerranéen français

Sommaire

4.1	Introduction	89
4.2	Article: Combining airborne thermal infrared images and radium isotopes to study submarine groundwater discharge along the French Mediterranean coastline	90
4.3	Détection d'autres sites potentiels de décharge d'eau souterraine.....	110
4.3.1	Images en infrarouge thermique acquises en mer	110
4.3.2	Images en infrarouge thermique acquises dans les étangs côtiers	114
4.3.3	Conclusions sur l'utilisation de l'imagerie infrarouge thermique.....	117
4.4	Conclusions	119

4.1 Introduction

Ce chapitre présente les différentes images en infrarouge thermique acquises le long du littoral méditerranéen français. Ces images ont été le point de départ de la thèse, puisque les sites d'études ont été choisis en fonction de celles-ci. Nous avons ensuite concentré nos efforts sur les zones où des panaches de température étaient visibles.

Ces images font partie des premières acquises sur cette zone. Elles nous ont permis dans un premier temps de localiser certaines résurgences d'eau douce connues (le Bestouan, Port-Miou, Font Estramar), ce qui permet de valider la méthode, puis de localiser d'autres sources potentielles (Côte Bleue). L'échantillonnage reste indispensable afin de caractériser la nature de ces panaches de température. En effet les différences de température observées peuvent être associées à des rivières, des rejets d'eaux usées, aux vagues, ou aux décharges d'eau souterraine en mer. Les isotopes du radium nous permettent alors de vérifier que le signal thermique corresponde bien à un flux associé aux décharges d'eau souterraine en mer. Une fois le panache thermique identifié, nous sommes en mesure d'estimer les flux d'eau associés aux écoulements souterrains pour chaque panache. Une relation entre ces flux d'eau et la superficie du panache thermique a été mise en évidence pour les étangs de La Palme et de Salses-Leucate.

Dans une première section (4.2), l'étude de caractérisation de différentes sources connues le long du littoral méditerranéen français (Font Estramar et Font Dame dans l'étang de Salses-Leucate, lavoir de La Palme, la Vise dans l'étang de Thau, et les calanques de Marseille-Cassis) sera présentée. Cette étude a fait l'objet d'un article publié dans *Journal of Hydrology : Regional Studies*. Dans un second temps (4.3), d'autres images en infrarouge thermique seront présentées. Ces images permettent la localisation de potentiels sites de décharge d'eau souterraine en mer qui pourraient devenir de prochaines zones d'études et permettent de soulever les limites de la méthode de détection des flux d'eau souterraine à l'aide de l'imagerie infrarouge thermique.

4.2 Article: Combining airborne thermal infrared images and radium isotopes to study submarine groundwater discharge along the French Mediterranean coastline

Résumé de l'article:

Zone d'étude : Le littoral méditerranéen français, qui est notamment composé de plusieurs résurgences karstiques se déchargeant dans la mer ou dans des lagunes côtières.

Sujet d'étude : Nous avons étudié les décharges d'eaux souterraines en mer, ces flux sont connus pour apporter de nombreux éléments chimiques aux environnements côtiers ce qui peut avoir une influence sur sa qualité.

Nouvelles connaissances hydrologiques pour la zone d'étude : Peu d'étude ont été menées pour la quantification des flux de SGD le long du littoral méditerranéen français. Les différentes résurgences karstiques se déchargeant dans les étangs de La Palme et de Salses-Leucate représentent $(0.04 - 0.011) \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, ce qui est moins de 2 % des apports des rivières. Cependant, le flux total d'eau transportée par les SGD dans l'étang de La Palme est de $(0.56-1.7) \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, ce qui induit que la circulation de l'eau au travers des sédiments est deux ordres de grandeur supérieur aux flux d'eau douce. Dans la Calanque de Port-Miou, le flux d'eau souterraine se déchargeant dans la mer est estimée à $(0.6 - 1.2) \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ en juillet 2009. Cette étude montre la capacité de l'imagerie infrarouge thermique à détecter des flux d'eau superficielle et son incapacité à détecter les flux d'eau ayant lieu en profondeur.

Référence de l'article : Bejannin, S., van Beek, P., Stieglitz, T., Souhaut, M., Tamborski, J., 2017. Combining airborne thermal infrared images and radium isotopes to study submarine groundwater discharge along the French Mediterranean coastline. *J. Hydrol. Reg. Stud.* 13, 72–90. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2017.08.001>



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Hydrology: Regional Studies

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ejrh



Combining airborne thermal infrared images and radium isotopes to study submarine groundwater discharge along the French Mediterranean coastline



Simon Bejannin^{a,*}, Pieter van Beek^a, Thomas Stieglitz^{b,c}, Marc Souhaut^a, Joseph Tamborski^a

^a LEGOS, Laboratoire d'Études en Géophysique et Océanographie Spatiales (CNRS/UPS/CNRS/IRD), Observatoire Midi-Pyrénées 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

^b CEREGE, Centre de Recherche et d'Enseignement de Géosciences de l'Environnement (Aix Marseille Univ, CNRS, IRD, Coll France), 13545 Aix-en-Provence, France

^c Centre for Tropical Water & Aquatic Ecosystem Research and School of Engineering & Physical Sciences, James Cook University, Townsville, QLD 4811, Australia

ARTICLE INFO

Keywords:

Submarine groundwater discharge
Mediterranean sea
Radium isotopes
Thermal infrared remote sensing
Fluxes
GEOTRACES

ABSTRACT

Study region: The French Mediterranean coastline, which includes karstic springs discharging into coastal seas and coastal lagoons.

Study focus: We investigated submarine groundwater discharge (SGD), an important vector for many chemical elements that may impact the quality of the coastal environment. First, we acquired airborne thermal infrared (TIR) images to detect terrestrial groundwater inputs. Then we report *in situ* data (salinity; temperature; radium isotopes). We use these data i) to confirm the presence of groundwater discharge and to characterize the different systems, and ii) to quantify SGD fluxes and estimate the residence time of the water bodies.

New hydrological insights for the region: Few studies have been conducted on SGD along the French Mediterranean coastline. The terrestrial groundwater spring inputs in La Palme and Salses-Leucate coastal lagoons are in the range $(0.04\text{--}0.11) \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, $\leq 2\%$ of the local river inputs. In comparison, total SGD estimates to La Palme lagoon $(0.56\text{--}1.7 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1})$ suggest that the recirculation of lagoon water through the sediment is two orders of magnitude greater than the terrestrial groundwater inputs. At the Calanque of Port-Miou, the terrestrial groundwater flux to the coastal seas was between 0.6 and $1.2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ in July 2009. This study demonstrates the application of airborne TIR remote sensing for detecting surficial groundwater springs, and the inability of the method to detect deeper, submerged springs.

1. Introduction

Submarine groundwater discharge (SGD) is recognized as an important pathway at the continent-ocean interface for the transfer of chemical elements and species into coastal waters. Global estimates of terrestrial SGD vary between 0.2–10% of the global river flow (COSOD II, 1987; Taniguchi et al., 2002), therefore, SGD can be both volumetrically and chemically important to coastal waters (Slomp and Van Cappellen, 2004). This input term may have a significant impact on the quality of the coastal waters and ecosystems,

* Corresponding author at: 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France.
E-mail address: simon.bejannin@legos.obs-mip.fr (S. Bejannin).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ejrh.2017.08.001>

Received 27 February 2017; Received in revised form 21 July 2017; Accepted 2 August 2017

2214-5818/ © 2017 Published by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

as well as on geochemical cycles. In its commonly used definition, SGD includes both i) the discharge of terrestrial (i.e. fresh) groundwater driven by a positive hydraulic gradient between the coastal aquifer and the sea and ii) seawater recirculation through permeable sediments driven by physical processes, such as waves and tides (Burnett et al., 2006). The mixing zone between groundwater and seawater within the coastal aquifer is defined as the subterranean estuary, where many chemical reactions take place, thus releasing or removing chemical species into coastal waters (Moore, 1999). Several studies have concluded that SGD has a significant impact on oceanic biogeochemical cycles, such as radium (Kwon et al., 2014; Moore, 2008; Rodellas et al., 2015), rare earth elements (Johannesson and Burdige, 2007), nutrients (Beusen et al., 2013; Slomp and Van Cappellen, 2004) and mercury (Bone et al., 2007).

Among the methods employed to study SGD, airborne thermal infrared (TIR) remote sensing can be used to detect cold or warm groundwater inputs into coastal seas because of the thermal contrast between groundwater and the surrounding coastal waters. This technique has been used in various places of the world, and is effective because of its combined use with *in-situ* measurements, including salinity and geochemical tracers such as radon and radium (Kelly et al., 2013; Lee et al., 2009; Mejías et al., 2012; Mulligan and Charette, 2009; Tamborski et al., 2015; Wilson and Rocha, 2012). Radon and radium isotopes are powerful tools to quantify SGD fluxes as they are enriched in groundwater relative to coastal waters. Ra is produced in the aquifer by the decay of Th on or near the sediment grain surface. Ra is particle-reactive and is adsorbed onto the surfaces of sediments at low ionic strengths (i.e. freshwater), but is released into solution upon contact with higher ionic strength (i.e. saline) waters, making Ra isotopes useful tracers of SGD (Swarzenski, 2007; Charette et al., 2008). The radium quartet's wide-range of half-lives (^{224}Ra , 3.66 d; ^{223}Ra , 11.4 d; ^{228}Ra , 5.75 y; ^{226}Ra , 1600 y) can be used to quantify SGD fluxes on different time-scales (Moore, 1996; Charette et al., 2001).

Although SGD has been investigated in many places of the world (Charette et al., 2001; Burnett et al., 2007; Moore, 2006; Stieglitz, 2005), including the Mediterranean Sea (García-Solsona et al., 2010; Rodellas et al., 2015; Trezzi et al., 2016), very few studies have been conducted along the French Mediterranean coastline, despite the presence of several well-known karstic springs. The magnitude of SGD and its relative importance in chemical budgets of the Mediterranean Sea, and specifically the French Mediterranean, are unknown. Several karstic springs are indeed known to discharge into coastal seas or into coastal lagoons along the French Mediterranean coastline, including the submarine springs of Port-Miou and Cassis located in Calanques of Marseille-Cassis (Arfib and Charlier, 2016), Vise spring in Thau Lagoon (Condomines et al., 2012; Elbaz-Poulichet et al., 2002), Font Estramar and Font Dame springs that are connected to Salses-Leucate Lagoon (Fleury et al., 2007) and springs in La Palme lagoon (Wilke and Boutiere, 2000; Fleury et al., 2007; Stieglitz et al., 2013).

To our knowledge, Lévêque et al. (1972) conducted the first TIR survey along the French coastline, along the south-western Atlantic coast. Stieglitz et al. (2013) published a TIR image acquired in La Palme lagoon; this image comes from the same airborne survey used in this study. Schubert et al. (2014) used Landsat images of sea surface temperature anomalies from the bay of Roquebrune (southern France) to investigate a submarine spring (Cabbé). Few studies have been conducted on SGD along the French Mediterranean coastline using Ra and Rn as geochemical tracers: Ollivier et al. (2008) measured radium isotopes in the Gulf of Lions to estimate a SGD flux that was 1.6–29% of the regional river flow, Condomines et al. (2012) studied the thermal waters of Balaruc-Bains on the Mediterranean coast and Stieglitz et al. (2013) studied SGD in several coastal lagoons using radon as a tracer. Stieglitz et al. (2013) thus quantified groundwater discharge and seawater recirculation in La Palme lagoon, where the discharge of low-salinity karstic groundwater was found to maintain a brackish ecosystem functioning throughout the dry summer months, while wind-driven seawater circulation contributed up to 50% of the total radon fluxes to the lagoon.

Airborne thermal infrared images as well as radium isotopes have been widely used to detect and/or quantify SGD all over the world. Despite the presence of many well-known springs along the French Mediterranean coastline, these methods have hardly ever been used in this region. The aim of the present study is thus to apply thermal imagery and radium to provide information on SGD fluxes along the French Mediterranean coastline. Here, we report airborne TIR images that were acquired along the French Mediterranean coastline. To complement the TIR images, we collected *in situ* data (salinity, temperature, radium isotopes) to characterize the different sites and to provide quantitative information (SGD fluxes, residence times of surface waters) regarding the different systems.

2. Material and methods

2.1. Study sites

In this study, we report data obtained throughout four different regions along the French Mediterranean coastline where groundwater discharge is known to take place (Fleury et al., 2007). The four investigated areas include coastal seas and coastal lagoons (Fig. 1). For many of these locations, there are known groundwater-fed karstic springs that connect to the adjacent water body via a small stream. We follow Stieglitz et al. (2013) in defining these systems as groundwater discharge. In this manuscript, we categorize SGD into two categories: terrestrial groundwater and marine groundwater. Terrestrial groundwater includes all flow derived from meteoric water (precipitation) coming from springs driven by a positive terrestrial hydraulic gradient. We keep the terminology “terrestrial groundwater” despite the salinity (2–10) of the discharging water at the spring outlets because these waters have a terrestrial origin. On the other hand, marine groundwater includes seawater (and lagoon water) recirculation through permeable coastal sediments, which subsequently flows back to the sea (and lagoon) with a different chemical composition. Marine SGD is driven by various physical forcing mechanisms, and is distinct from water fluxes driven by pore water exchange and bioturbation (Santos et al., 2012). The four investigated areas are described below (Fig. 1):

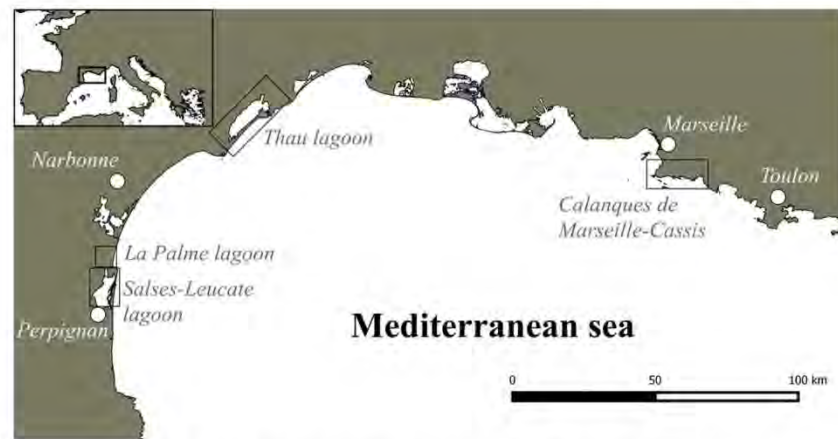


Fig 1. Location of the different sites investigated in this study along the French Mediterranean coastline.

2.1.1. La Palme lagoon

La Palme lagoon (ca. 500 ha) is located south of the city Narbonne and north of Salses-Leucate lagoon which is larger in size. It is characterized by terrestrial groundwater inputs associated with karstic springs that are connected to the lagoon. La Palme lagoon is very shallow (depth between 0.2 and 1.7 m) and is connected to the sea by a small outlet that may be seasonally closed (i.e. summer time).

2.1.2. Salses-Leucate lagoon

Salses-Leucate lagoon is located on the French Mediterranean coast, north of Perpignan and south of Narbonne. The lagoon (~5400 ha) is a shallow basin with a mean depth of 2 m for the northern part and 1 m for the southern part. The salinity of the lagoon ranges between 20 and 30, and is connected to the sea by three narrow openings. The Salses-Leucate lagoon ecosystem is of notable interest related to economic activities including shellfish production, tourism and industry. Terrestrial groundwater inputs associated with karstic springs (Font Estramar and Font Dame springs) are notable in the south-west region of the lagoon. The Font Estramar spring is the main outlet of the karst formation of the eastern Corbières and covers a surface area of ~200 km² (Fleury et al., 2007). The Font Dame spring originates from the middle of a large swamp and is composed of water from several nearby springs with different salinities. The Font Dame spring is also an outlet of the karst formation of the eastern Corbières.

2.1.3. Calanques of Marseille-Cassis

The spring of Port-Miou flows in the Calanque of Port-Miou, east of Marseille at 12 m below sea level, from a large conduit of ~100 m². Seawater intrusion takes place upstream, thus raising the salinity of the groundwater that flows at the outlet (Arfib et al., 2006). A dam was constructed to prevent seawater intrusion, which has resulted in surface water salinities less than 6. Several other springs are located in the Calanque of Port-Miou (Gilli, 2001). Further east, the Bestouan spring is located at the entrance of Cassis harbor. This spring is a gallery with a smaller conduit of 10–15 m². The depth of this spring reaches 27 m below sea level at 400 m distance from the outlet (Cavalera, 2007).

2.1.4. Thau lagoon

Thau lagoon (7500 ha, mean depth 4 m) is one of the largest lagoons located on the French Mediterranean coast, with a drainage basin that covers approximately 280 km². The lagoon is fed by seawater mainly through the Canal of Sète. In addition, it receives minor quantities of terrestrial groundwater through the Vise karstic spring, while discharge varies according to the season, sewage treatment plant discharge and the Vene River (Elbaz-Poulichet et al., 2002). The Vise spring discharges at 30 m depth with a salinity less than 5 (Fleury et al., 2007). The water of the spring is composed of three endmembers, including a shallow karstic aquifer, a deep thermal circulation and seawater which proportions vary with hydrological conditions (Aquilina et al., 2002). During dry periods, the Vise spring is prone to salt water intrusion from the lagoon (this event is known as “inversac”).

2.2. Thermal infrared images (TIR)

TIR images were acquired along the French Mediterranean coastline on 20 September 2012 using a FLIR Systems ThermaCAM SC 3000. The flight and acquisition of the airborne TIR images were funded by CNES (French space agency) and were operated by TCC company (Beauvais, JC Barré). The flight was conducted at 800 m altitude during a day without wind and small waves. September was chosen to provide the largest temperature difference, where the thermal contrast between groundwater and the surrounding seawater or lagoon water would be greatest. The outward flight was made in the morning (from 7:00 am to 10:00 am) between

Toulon and Perpignan (Fig. 1) whereas the return flight was made at the end of the afternoon (4:00 p.m. to 6:30 p.m.). The TIR camera has a wave-length ranging from 8 to 12 μm with 4096 grey levels set on a temperature palette between -10 to 30°C , with a thermal accuracy of $\pm 1^\circ\text{C}$. The camera has a 1.1 mrad instantaneous field of view; at 800 m altitude, the pixel field of view is approximately 0.88 m. The TIR camera has an automatic atmospheric transmission correction based on the atmospheric temperature, relative humidity and object distance. Pixel radiance was converted into kinetic temperature assuming a constant emissivity value of water using Planck's law (1.00). Absolute temperature changes can be caused by solar heating, evaporation cooling, reflected radiance or surface water roughness; however, these will not influence the data interpretation, as SGD studies depend upon relative temperature differences (Kelly et al., 2013; Tamborski et al., 2015). However, two automated sensors (Schlumberger Water Services) were placed *in situ* in La Palme lagoon to record the water temperature with an accuracy of $\pm 0.1^\circ\text{C}$ at the same time as the airborne TIR image acquisition. The sensors were attached onto a buoy floating in surface waters to make sure that they recorded the surface temperature. Despite these efforts, there may be differences between the temperature derived from the airborne TIR image (top 100 μm of the water column) and that derived from the *in situ* sensors (upper few cm of the water column). TIR images were cropped and overlain on visible-light orthorectified imagery (Google Earth) to improve visualization.

2.3. Radium activities

2.3.1. Sample collection

Surface water samples (20 L) were collected using either a submersible pump or a manual pump in the different regions described above to analyze Ra isotopes. The samples were collected in Calanque of Port-Miou on 7 July 2009, in Thau lagoon (Vise spring) on 21 July 2009, in Salses-Leucate lagoon (Font Estramar and Font Dame springs) on 12 April 2016 and in La Palme lagoon on 13 April 2016. For La Palme lagoon, we also report surface water data acquired in July 2009. The springs were sampled by placing the pump closest toward the vent. For each groundwater-fed spring, water samples were collected along the stream and/or Calanque that carries the groundwater into the adjacent water body. Salinity was recorded *in situ* during the sampling operations using a WTW probe (Xylem). The 20 L water samples were passed through MnO_2 -coated acrylic fibers ("Mn-fiber"), at a flow rate less than 1 L min^{-1} to ensure a 100% yield of radium extraction (Moore and Reid, 1973). Once back in the laboratory, the fibers were rinsed three times with Ra-free deionized water and dried with compressed air until a water:fiber ratio of 1:1 was reached (Sun and Torgersen, 1998).

2.3.2. Analysis of radium isotopes

Short-lived ^{223}Ra and ^{224}Ra activities were determined using a Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC; Moore and Arnold (1996)). We applied the method and corrections described by Moore (2008) and Garcia-Solsona et al. (2008a) to determine detector efficiencies and propagate counting uncertainties. Four counting sessions were necessary to determine both excess ^{223}Ra and ^{224}Ra activities (denoted $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$). A first session was run after sample collection to determine the total ^{224}Ra and ^{223}Ra activities. In case of high ^{224}Ra activities in the samples, another session was run after one week to determine the total ^{223}Ra activity. The Mn-fibers were analyzed again 3 weeks after sampling to determine the ^{224}Ra activities supported by ^{228}Th and then after 3 months to determine the ^{223}Ra activities supported by ^{227}Ac (Moore, 2000). The Ra activities were thus corrected for their supported activities to provide excess Ra activities. It is these excess Ra activities that are discussed in the paper.

The long-lived isotopes ^{226}Ra and ^{228}Ra were determined using the low-background gamma detectors at the LAFARA underground laboratory in Ferrières, French Pyrénées (van Beek et al., 2010, 2013). Prior to analysis, the Mn-fibers were dried, pressed using a hydraulic press at 50 metric tons and placed into plastic boxes. These boxes were then placed in plastic bags and sealed under vacuum to avoid any ^{222}Rn loss. The samples were analyzed after 3 weeks to ensure secular equilibrium between ^{226}Ra and its daughters using a semi-planar detector (ORTEC/AMETEK; van Beek et al., 2013). ^{226}Ra activities were determined using the ^{214}Pb peaks (295 and 352 keV) and ^{214}Bi peak (609 keV) while ^{228}Ra activities were determined using the ^{228}Ac peaks (338, 911 and 969 keV).

3. Results

3.1. Thermal infrared images (TIR)

3.1.1. TIR images in La Palme lagoon

Fig. 2 shows airborne TIR images associated with the karstic groundwater plume that reaches the northern part of La Palme lagoon via a small stream. Two TIR images were acquired on 20 September 2012 at different periods of the day, at 9:26 a.m. and 4:55 p.m. The absolute temperatures measured by the TIR camera and *in situ* temperature sensors do not match precisely (Fig. 2). The TIR camera calculates temperature from Planck's law, taking into account factors including the object distance, relative humidity, atmospheric temperature and emissivity of water in order to correct for atmospheric transmission. Additionally, the temperature sensors (although they were placed in surface waters) record the temperature slightly deeper (top few cm) than the TIR images. However, what is important to study here is the relative temperature difference between pixels. The temperature sensors indicated that the temperature in the mouth of the stream increased from 17.4°C to 20.1°C during the day while the interior of the lagoon increased in temperature (15.5°C to 21.1°C) with a greater temperature amplitude than that of the stream mouth. The temperature sensors and the TIR images both indicate that the discharging spring water was warmer (17.4°C) than the lagoon water (15.5°C) in the morning, whereas the spring water (20.1°C) was colder than the lagoon water (21.1°C) in the afternoon. Note that there is a

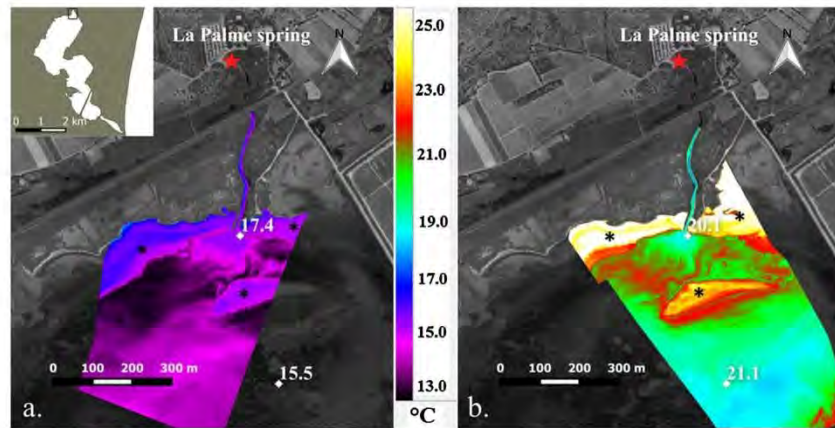


Fig. 2. Airborne thermal infrared images acquired in La Palme lagoon. The two images were obtained at different periods of the day on 20/09/2012, at a) 9:26 a.m. and b) 4:55 p.m. The red star indicates the location of the outlet of the karstic spring (inland) whereas the white diamonds indicate the location of the two temperature sensors placed in the lagoon (at the outlet of the stream and in the middle of the lagoon) to record temperature in parallel to the acquisition of the TIR images. The black stars denote exposed sand areas. The same color scale was applied to the two images to facilitate the comparison. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

sandbar between the two *in situ* sensors and sandy beaches (black stars) on the shore with higher temperature than the water on both images, due to low water level in the lagoon. Depending on the period of the day, the groundwater discharge may therefore be colder or warmer than the surrounding water. This pattern is important to keep in mind when interpreting airborne TIR images.

3.1.2. TIR images in Salses-Leucate lagoon

Fig. 3 shows a TIR image acquired (9:34 a.m.) in the mouth of the stream that connects the Font Estramar spring to the Salses-Leucate lagoon. As was the case in La Palme lagoon, the terrestrial groundwater was warmer than the lagoon water during the morning, as can be seen from the main spring (1.) that discharges into the lagoon. A second plume can also be observed near the mouth of the stream (~100 m southeast, 2.), which was derived from a fish farm that utilizes the karstic spring water before later releasing it into the lagoon. The fish farm does not significantly modify the temperature of the water. As deduced from the TIR image, the surface water temperature of the terrestrial groundwater discharge was 16.5 °C, which is 1 °C warmer than the lagoon water. Another interesting site could be detected during the survey conducted in Salses-Leucate lagoon, where the TIR images clearly show a

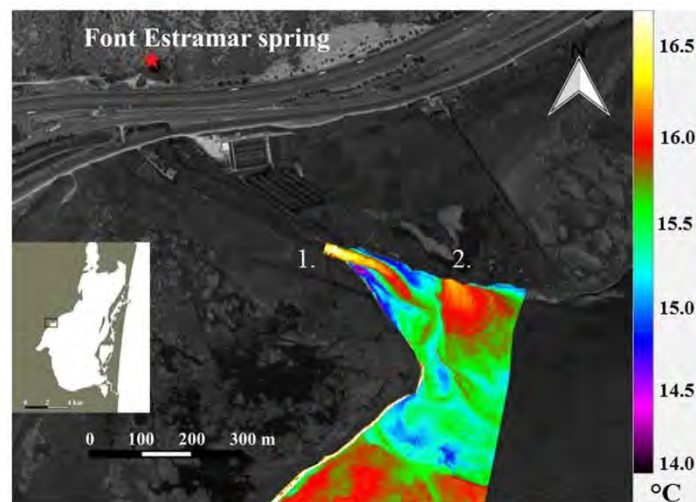


Fig. 3. Airborne thermal infrared image acquired in Salses-Leucate lagoon at 9:34 am on 20/09/2012. The red star indicates the location of the outlet of the Font Estramar spring (inland). The TIR image shows the plume of the stream that connects the spring to the lagoon (1.) and a second plume coming from the fish farm through an artificial channel (2.). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

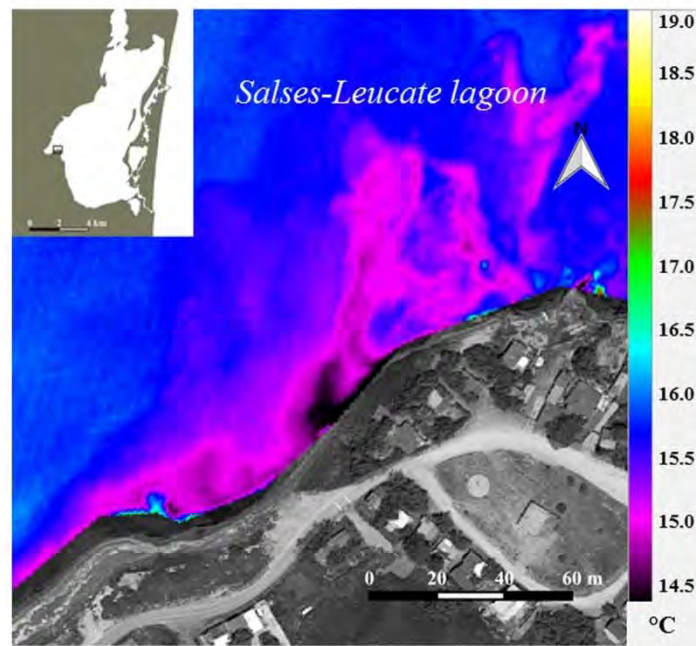


Fig. 4. Airborne thermal infrared image along Salses-Leucate lagoon, acquired at 9:35 am on 20/09/2012.

diffusive flow of terrestrial groundwater that discharged into the southern part of the lagoon (Fig. 4). Salinity and Ra activities were also determined in that location in order to attest that this plume is related to groundwater discharge (Section 3.2.2). Unfortunately, the airborne TIR overflight did not cover the area of the Font Dame spring.

3.1.3. TIR images in Calanques of Marseille-Cassis

Fig. 5 shows TIR images acquired (at ca. 6:00 p.m.) in the Calanques of Marseille-Cassis. Several springs that connect directly to the sea can be identified in this area, where the temperature of the springs that reached the coastal seas appeared colder than the surrounding seawater. The well-known springs located in the Calanque of Port-Miou are readily apparent in the TIR images (Fig. 5d).

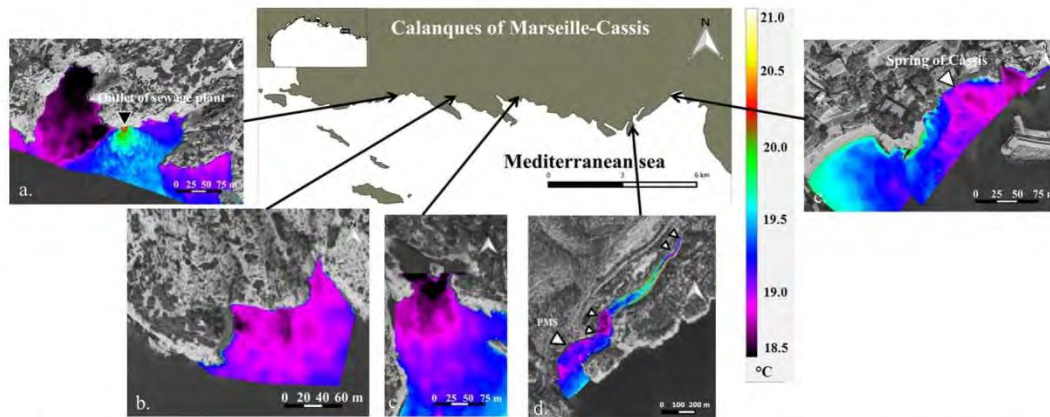


Fig. 5. Airborne thermal infrared images collected at different spots in Calanques de Marseille-Cassis on 20/09/2012 at circa 6:00 p.m. TIR images were acquired in a. Calanque of Cortiou, b. Calanque of Sormiou, c. Calanque of Sugiton, d. Calanque of Port Miou and e. Cassis and. The same color scale was used for the different images. The white triangles indicate the location of springs in Calanque of Port Miou according to Gilli (2001), and are scaled to qualitatively reflect the discharge magnitude. PMS indicates the location of Port-Miou spring, the main spring discharging in the Calanque. The black triangle indicates the location of the waste-water effluent (Muricy, 1991).

Table 1

Salinity and radium activities determined in the different springs investigated in this study. The water samples were collected at the outlet of the springs. In some cases, repeated sampling was conducted.

Spring	Latitude (°N)	Longitude (°E)	Sampling Date	Salinity	$^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ dpm 100 L ⁻¹	$^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ dpm 100 L ⁻¹	^{226}Ra dpm 100 L ⁻¹	^{228}Ra dpm 100 L ⁻¹
Spring in La Palme lagoon	42.97870	3.01138	5/13/2009	6.9	458 ± 46	30 ± 3	316 ± 4	188 ± 5
"			6/26/2009	7.4	427 ± 43	18 ± 4	398 ± 4	237 ± 6
"			9/23/2009				263 ± 5	176 ± 7
"			3/1/2016	8.0	587 ± 112	46 ± 11		
"			3/8/2016	8.3	652 ± 78	43 ± 7		
"			4/13/2016	8.8	628 ± 87	16 ± 4	390 ± 6	366 ± 12
Font Estramar spring (Salses-Leucate lagoon)	42.8593	2.95842	3/27/2008	2.6	146 ± 10	4 ± 1	49 ± 1	84 ± 3
"			4/12/2016	3.7	244 ± 30	2 ± 1	68 ± 3	139 ± 8
Font Dame spring (Salses-Leucate lagoon)	42.85050	2.93740	4/12/2016	2.2	140 ± 7	2 ± 1	49 ± 2	74 ± 6
Springs in Calanque of Port-Miou	43.20520	5.51290	7/7/2009	26.9	37 ± 3	7 ± 1	149 ± 2	65 ± 2
"	43.21111	5.52167	7/7/2009	10.1	109 ± 6	17 ± 2	252 ± 2	105 ± 3
"	43.21111	5.52167	7/7/2009	10.0	98 ± 7	12 ± 2	186 ± 2	80 ± 3
Vise spring, 30 m depth	43.45673	3.67945	7/21/2009	2.8	89 ± 6	5 ± 1	81 ± 1	48 ± 2
Vise Spring, surface (Thau lagoon)			7/20/2009	36.3	83 ± 6	9 ± 1	32 ± 1	71 ± 2

Note that there are several small orange lines on Fig. 5d, which represent small boats that line the perimeter of the Calanque. It should be noted that this warm signal can obscure any thermal signature of potential spring inputs in the area. Several other springs could be identified during this survey including Calanque of Sormiou, Calanque of Cortiou, Calanque of Sugiton or the exit of Cassis harbor (Fig. 5). Note that one plume appears warmer than seawater (Fig. 5a), which corresponds to the outlet of the sewage plant of Marseille that is located in Calanque of Cortiou (Muricy, 1991).

3.1.4. TIR data from Thau lagoon

We acquired TIR images in Thau lagoon to attempt to detect the Vise spring located in the northern part of the lagoon off Balaruc-Bains. Although the spring is visible at the surface, no temperature signal could be found associated with this spring. Because the outlet of the Vise spring is located at 30 m depth, the waters were likely well-mixed before reaching the surface. In addition, because the Vise spring is a mix of karstic waters, thermal waters and seawater (Aquilina et al., 2002), the waters at the outlet were likely not as cold as the groundwater in the springs discussed above. Therefore, in this specific setting, the application of high-resolution airborne TIR imagery to locate SGD is only suitable to detect terrestrial water fluxes at or near the surface and may not be used to detect deep sources, because deep water mixes rapidly with the surrounding waters, losing its thermal signature.

3.2. Characterization of the different sites: salinity and radium isotopes

To complement the TIR images, we characterized the different sites *in situ* by documenting salinity and Ra isotopes in the springs at their outlets (Table 1). We also investigated the fate of salinity and Ra isotopes during transport between the outlet and lagoon waters or coastal seas (Table 2). In some cases, repeated sampling was conducted as a first attempt to document any temporal variability. We report data for five different springs: the spring in La Palme lagoon, Font Estramar and Font Dame springs (both in Salses-Leucate lagoon), Port-Miou springs (Calanque of Marseille-Cassis) and the Vise spring (Thau Lagoon). The activities reported here range between 2 and 46 dpm 100 L⁻¹ for $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$, 37–652 dpm 100 L⁻¹ for $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, 32–398 dpm 100 L⁻¹ for ^{226}Ra and 48–366 dpm 100 L⁻¹ for ^{228}Ra . The ^{228}Ra activities reported here compare well with the ^{228}Ra activities reported in different systems along the Mediterranean coastline in Spain, Italy, Greece, France, Tunisia, Egypt and Israel by Rodellas et al. (2015). Our data lie between the first and the third quartile (60–200 dpm 100 L⁻¹) of this ^{228}Ra dataset. $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities are also similar compared with other systems investigated in Castello, Spain (Garcia-Solsona et al., 2010) and Sicily, Italy (Moore, 2006).

3.2.1. La Palme lagoon

In July 2009, we conducted a survey in the entire La Palme lagoon where we measured salinity, $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities (Fig. 6, Table 3). The spatial distribution of salinity, $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities are shown in Fig. 6. Higher Ra activities and lower salinity waters were found in the northern part of the lagoon, as a result of terrestrial groundwater inputs in that area from the spring (LAP 21, Fig. 6a; see also Figs. 2 and 7). In the intermediate basin, activities remained lower (one order of magnitude less than the northern part of the basin and 2–3 times lower than the southern basin). The Ra activities increased again in the southern part of the lagoon, suggesting that significant seawater recirculation occurred near the sandy, permeable area where the lagoon connects to the sea, as (i) there are no known groundwater inputs in this region and (ii) surface water salinities reflected those of the open Mediterranean Sea. This latter pattern was also observed with ^{222}Rn (Stieglitz et al., 2013).

The salinity of La Palme spring varied between 6.9 and 8.8 at its outlet (Table 1), and suggests significant mixing of groundwater with seawater in the aquifer. This spring displays the highest Ra activities for all four Ra isotopes among the different systems investigated here, with activities reaching 46, 652, 398 and 366 dpm 100 L⁻¹ for $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$, $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, ^{226}Ra and ^{228}Ra , respectively. The

Table 2

Salinity, Ra activities and Ra activity ratios determined in Calanque of Port-Miou in July 2009 and in the different streams that connect the springs to the lagoons in April 2016.

Location	Samples ID	Latitude (°N)	Longitude (°E)	Salinity	$^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ dpm 100 L ⁻¹	^{228}Ra dpm 100 L ⁻¹	$^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{228}\text{Ra}$
Calanque of Port-Miou	CAL1	43.20250	5.51361	32.1	20 ± 2	24 ± 1	0.83 ± 0.09
	CAL2	43.20483	5.51257	30.8	28 ± 3	37 ± 2	0.75 ± 0.08
	CAL3	43.20528	5.51333	27.8	35 ± 3	45 ± 2	0.76 ± 0.07
	CAL4	43.20543	5.51385	29.1	27 ± 3	49 ± 2	0.56 ± 0.06
	CAL5	43.20556	5.51444	28.8	34 ± 3	45 ± 2	0.76 ± 0.08
	CAL6	43.20588	5.51564	n.d.	52 ± 4	76 ± 2	0.68 ± 0.05
	CAL7 ^a	43.21132	5.52106	10.1	109 ± 6	105 ± 3	1.04 ± 0.07
	CAL8	43.21121	5.52098	10.0	98 ± 7	80 ± 3	1.22 ± 0.09
	CAL9	43.21125	5.52128	14.3	100 ± 5	104 ± 3	0.96 ± 0.06
	CAL10	43.20524	5.51295	26.9	37 ± 3	65 ± 2	0.56 ± 0.05
	CAL11 ^b	43.20167	5.51472	34.2	12 ± 1	13 ± 1	0.89 ± 0.11
	CAL12	43.20789	5.51788	26.3	44 ± 3	57 ± 2	0.76 ± 0.06
	CAL13	43.20925	5.51949	28.0	38 ± 3	40 ± 2	0.95 ± 0.08
	CAL14	43.21033	5.52074	25.6	65 ± 4	72 ± 2	0.91 ± 0.07
Stream in La Palme lagoon	LAP1 ^c	42.97878	3.01138	8.8	628 ± 87	366 ± 12	1.71 ± 0.24
	LAP3	42.97840	3.01183	8.8	709 ± 107	387 ± 12	1.83 ± 0.28
	LAP4	42.97802	3.01186	8.8	815 ± 149	420 ± 13	1.94 ± 0.36
	LAP5	42.97560	3.01188	9.7	733 ± 99	419 ± 13	1.75 ± 0.24
	LAP6	42.97494	3.01164	12.6	561 ± 74	392 ± 12	1.43 ± 0.19
	LAP7	42.97461	3.01150		91 ± 6	154 ± 8	0.59 ± 0.05
	LAP8 ^d	42.97183	3.01077	28.5	68 ± 4	124 ± 7	0.55 ± 0.04
Font Estramar stream (Salses-Leucate lagoon)	LEUC1	42.85735	2.95969	3.8	249 ± 16	167 ± 9	1.49 ± 0.12
	LEUC2	42.85720	2.96015	3.7	220 ± 16	144 ± 8	1.53 ± 0.14
	LEUC3	42.85651	2.96167	4.8	178 ± 32	170 ± 8	1.05 ± 0.20
	LEUC4	42.85614	2.96219	5.5	209 ± 13	157 ± 8	1.33 ± 0.11
	LEUC5	42.85595	2.96275	7.3	216 ± 12	150 ± 8	1.44 ± 0.11
	LEUC6	42.85605	2.96301	10.7	238 ± 31	153 ± 8	1.55 ± 0.22
	LEUC7	42.85466	2.96577	24.3	204 ± 12	123 ± 7	1.65 ± 0.14
	LEUC8 ^e	42.85327	2.96891	33	83 ± 7	83 ± 6	1.00 ± 0.11
	LEUC12 ^f	42.85930	2.95843	3.7	244 ± 30	139 ± 8	1.75 ± 0.24
	LEUC13	42.85920	2.95851	3.7	245 ± 30	172 ± 9	1.42 ± 0.19
	LEUC14	42.85815	2.95826	3.7	229 ± 18	171 ± 9	1.34 ± 0.12
Font Dame stream (Salses-Leucate lagoon)	LEUC9	42.84410	2.95375	9.4	114 ± 20	90 ± 7	1.27 ± 0.24
	LEUC10	42.84728	2.94054	2.3	114 ± 7	82 ± 6	1.39 ± 0.13
	LEUC11 ^g	42.85052	2.93745	2.2	140 ± 7	74 ± 6	1.89 ± 0.17
	LEUC16	42.84663	2.94324	7.3	136 ± 24	64 ± 5	2.14 ± 0.43
	LEUC17	42.84638	2.94474	7.4	117 ± 8	77 ± 6	1.52 ± 0.16
	LEUC18	42.84649	2.94633	7.8	132 ± 8	64 ± 5	2.06 ± 0.21
	LEUC19	42.84612	2.94817	8.2	138 ± 18	76 ± 6	1.82 ± 0.28
	LEUC20	42.84524	2.95105	9.1	118 ± 8	76 ± 6	1.55 ± 0.16
	LEUC21	42.84387	2.95428	17.9	110 ± 9	91 ± 6	1.20 ± 0.12
	LEUC22	42.84306	2.95549	28.7	101 ± 19	115 ± 7	0.87 ± 0.17

n.d.: not determined.

^a is the groundwater endmember of the calanque of Port-Miou.

^c is the endmember of the stream in La Palme lagoon.

^f is the endmember of the Font Estramar stream.

^g is the endmember of the Font Dame stream. These endmembers are used to determine the apparent water ages.

^b is the seawater endmember for the Calanque of Port-Miou.

^d is the lagoon water endmember for La Palme lagoon.

^e is the lagoon water endmember for Salses-Leucate lagoon.

spring water was collected at different periods of the year in 2009 and 2016. Although activities of the four Ra isotopes remain high, significant temporal variability was observed.

Fig. 7 shows the spatial distribution of salinity and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities along the stream that connects the spring to La Palme lagoon in April 2016. The salinity along the stream slightly increased from 8.8 to 12.6 in the stream mouth and was 28.5 in the lagoon (Fig. 7a). Here we report only the $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities, because ^{224}Ra , with its short half-life, is best adapted to study the timescale of groundwater discharge into the lagoon waters. The $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities decreased from 628 dpm 100 L⁻¹ at the outlet of the spring to 561 dpm 100 L⁻¹ in the stream mouth, whereas $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities were 68 dpm 100 L⁻¹ in the lagoon. Note that the $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities were not highest at the outlet of the spring. Additional inputs of ^{224}Ra along the stream may not be completely excluded (e.g., additional groundwater input; desorption of Ra from suspended particles; sediment inputs). Fig. 7c shows the $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities as a function of the salinity along the stream.

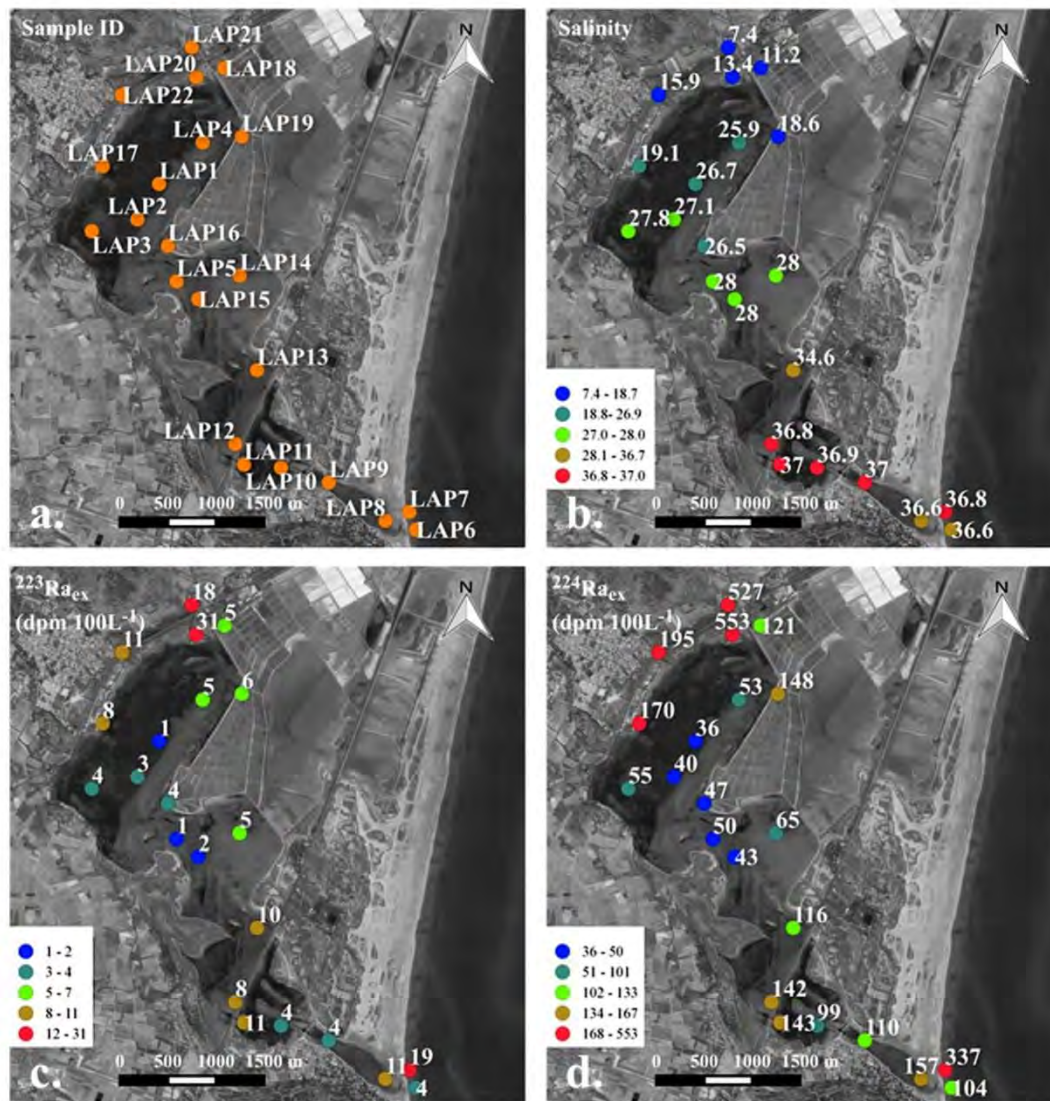


Fig. 6. a. Stations investigated in the La Palme lagoon and b. the salinity, c. $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activity and d. $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activity determined in these samples collected in June 2009. Note that the color scale is non-linear.

3.2.2. Salses-Leucate lagoon

Fig. 8 shows the spatial distribution of salinity and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities along the streams that connect the springs to Salses-Leucate lagoon in April 2016. The Font Estramar and Font Dame springs salinities in April 2016 were 3.7 and 2.2 respectively. The salinity ranged from 3.7–24.3 in the stream that connects Font Estramar to the lagoon, whereas the salinity in the lagoon slightly offshore was 33 (Fig. 8a). The salinity in the stream that connects Font Dame to the lagoon ranged from 2.2–28.7 (Fig. 8d). The $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities varied between 244 dpm 100 L^{-1} at the outlet of the Font Estramar spring to 204 dpm 100 L^{-1} in the mouth of stream. The $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities ranged between 140 dpm 100 L^{-1} at the outlet of the Font Dame spring to 101 dpm 100 L^{-1} in the mouth of stream. The $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities at the outlet of these two springs were lower than the activities reported for the karstic spring in La Palme lagoon (Table 1). The highest $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activity in the Font Estramar system was not found at the outlet of the spring. Similar to La Palme lagoon, additional inputs of ^{224}Ra along the stream may not be completely excluded. The $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities in the Font Estramar and Font Dame systems, between the outlet of the springs and the lagoon, are shown as a function of salinity (Fig. 8c and f). The decreasing

Table 3
Surface water radium activities determined in La Palme lagoon in June 2009.

Samples ID	Latitude (°N)	Longitude (°E)	Salinity	$^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ dpm 100 L ⁻¹	$^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ dpm 100 L ⁻¹
LAP1	42.96583	3.00778	26.7	36 ± 3	1 ± 1
LAP2	42.96250	3.00500	27.1	40 ± 4	3 ± 1
LAP3	42.96139	2.99917	27.8	55 ± 5	4 ± 1
LAP4	42.96972	3.01333	25.9	53 ± 4	5 ± 1
LAP5	42.95667	3.01000	28.0	50 ± 4	1 ± 1
LAP6 ^a	42.93333	3.04056	36.6	104 ± 7	4 ± 1
LAP7	42.93500	3.03972	36.8	337 ± 23	19 ± 4
LAP8	42.93417	3.03667	36.6	157 ± 11	11 ± 2
LAP9	42.93778	3.02944	37.0	110 ± 7	4 ± 1
LAP10	42.93917	3.02333	36.9	99 ± 5	4 ± 1
LAP11	42.93944	3.01861	37.0	143 ± 8	11 ± 2
LAP12	42.94139	3.01750	36.8	142 ± 9	8 ± 1
LAP13	42.94833	3.02028	34.6	116 ± 5	10 ± 1
LAP14	42.95722	3.01806	28.0	65 ± 5	5 ± 1
LAP15	42.95500	3.01278	28.0	43 ± 4	2 ± 1
LAP16	42.96000	3.00889	26.5	47 ± 3	4 ± 1
LAP17	42.96750	3.00056	19.1	170 ± 13	8 ± 2
LAP18	42.97667	3.01611	11.2	121 ± 6	5 ± 1
LAP19	42.97028	3.01833	18.6	148 ± 9	6 ± 1
LAP20	42.97583	3.01250	13.4	553 ± 39	31 ± 4
LAP21 ^b	42.97861	3.01194	7.4	527 ± 43	18 ± 4
LAP22	42.97417	3.00306	15.9	195 ± 16	11 ± 3

^a is the seawater endmember.

^b is the groundwater endmember.

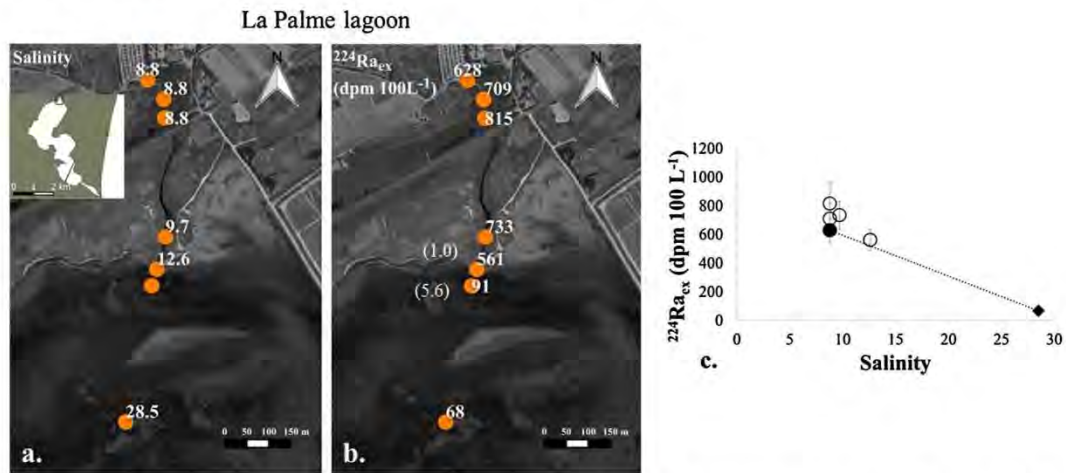


Fig. 7. Distribution of a. salinity and b. $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities determined along the stream that connects the karstic spring (inland) to La Palme lagoon. Samples were collected in April 2016. The Ra apparent water ages (days) derived from the $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{228}\text{Ra}$ ratios (Table 2), which are used in the water flux calculations, are displayed in parentheses. Along the stream, we only report ages that are significantly different from zero (i.e., samples displaying $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{228}\text{Ra}$ ratios significantly lower than the endmember ratio due to radioactive decay). c. Relationship between $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and salinity for the same samples. The filled circle represents the groundwater spring endmember (Table 2); the filled diamond represents the lagoon water endmember; the dotted line represents the mixing line between the spring and lagoon water.

trend is similar to that in La Palme (Fig. 7c). The general decreasing trend in the $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities along the streams may be related to radioactive decay and mixing with lagoon waters.

Finally, we determined the Ra activities and salinity in samples collected in the southern part of the Salses-Leucate lagoon where a TIR signal was detected (Fig. 4). Surface water samples taken along the shoreline within the TIR anomaly had slightly lower salinities (from 28.8 to 29.6; $n = 5$) than that of waters in the center of the lagoon (ca. 33). The $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities were within 110–499 dpm 100 L⁻¹ ($n = 5$), while the $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities were within 7–11 dpm 100 L⁻¹ ($n = 5$). These activities were well above the activities determined in the open lagoon and therefore suggest that this area was a site of significant groundwater discharge. There are some ponds inland near this area; we sampled the closest pond and found that the salinity was higher (30.9) than the main body of the lagoon. This information, coupled with the radionuclide data, suggest that the observed TIR anomalies are not sourced from this pond

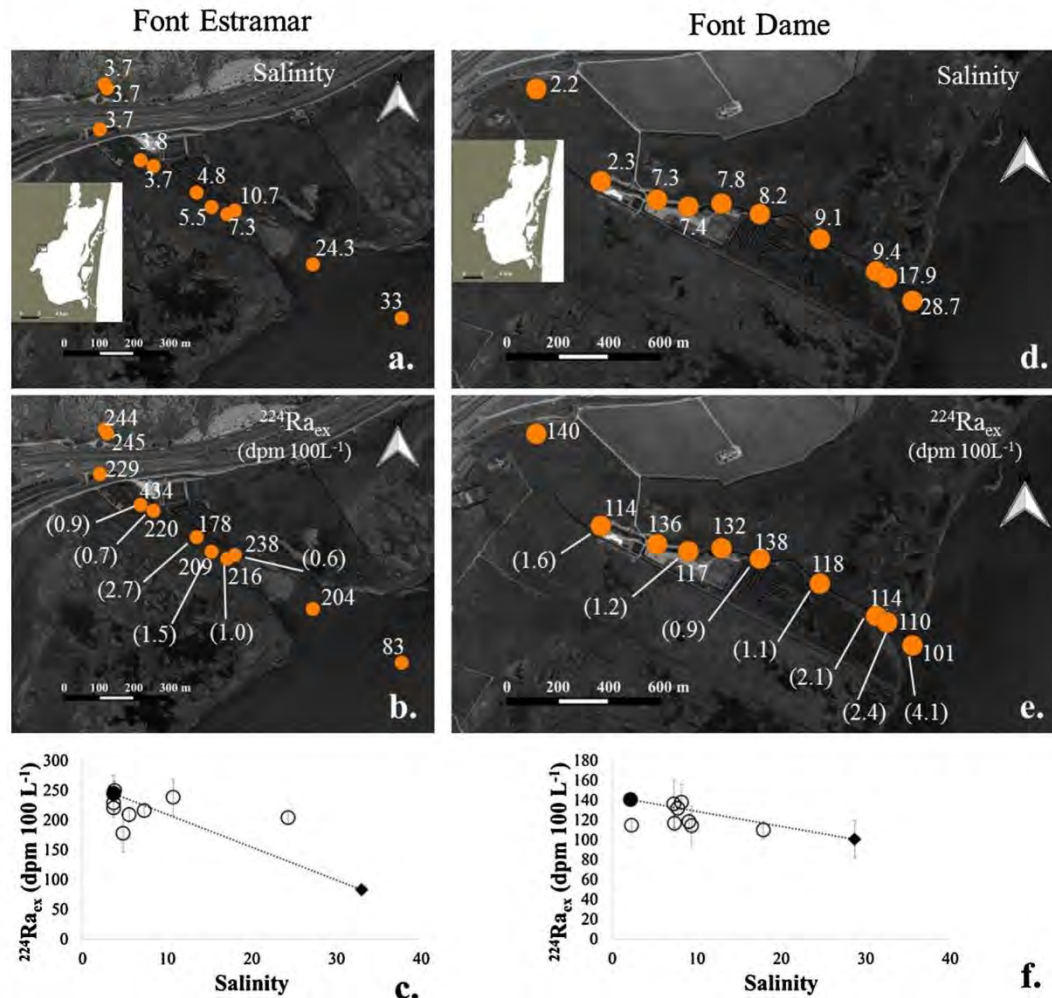


Fig. 8. Distribution of a. salinity and b. $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities determined along the stream that connects the Font Estramar spring to the Salses-Leucate lagoon and d. salinity and e. $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities determined along the stream that connects the Font Dame spring (inland) to the Salses-Leucate lagoon. Samples were collected in April 2016. The Ra apparent water ages (days) derived from the $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{228}\text{Ra}$ ratios (Table 2), which are used in the water flux calculations, are displayed in parentheses. Along the stream, we only report ages that are significantly different from zero (i.e., samples displaying $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{228}\text{Ra}$ ratios significantly lower than the endmember ratio due to radioactive decay). c. and f. Relationship between $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and salinity for the same samples, respectively. The filled circle represents the groundwater spring endmember (Table 2); the filled diamond represents the lagoon water endmember; the dotted line represents the mixing line between the spring and lagoon water.

and that there is likely negligible exchange between the adjacent ponds and Salses-Leucate lagoon at this site.

3.2.3. Calanque of Port-Miou

Fig. 9 displays the distribution of salinity and radium isotopes along the Calanque of Port-Miou (Fig. 5d). The Ra activities are highest for all four isotopes in the northern part of the Calanque, where activities reach 18, 109, 252 and 105 dpm 100 L⁻¹ for $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$, $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, ^{226}Ra and ^{228}Ra , respectively. These activities are relatively high as a result of groundwater inputs in the northern most part of the Calanque of Port-Miou (Fig. 5d; Arfib et al., 2006). The general trend is that salinity increases while Ra activities decrease when moving from the northern part of the Calanque towards its mouth. This is despite the fact that groundwater also discharges at the entrance of the Calanque (e.g., CAL10 was collected in front of the main outlet) where activities reached 7, 37, 149 and 65 dpm 100 L⁻¹ for $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$, $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, ^{226}Ra and ^{228}Ra , respectively (Table 1). In contrast, Ra activities outside of the bay were 2, 12, 35 and 13 dpm 100 L⁻¹ for $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$, $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, ^{226}Ra and ^{228}Ra , respectively. The activities at the spring outlets therefore denote a clear Ra enrichment in comparison to the seawater activities. However, the narrow section in the northern part of the Calanque likely

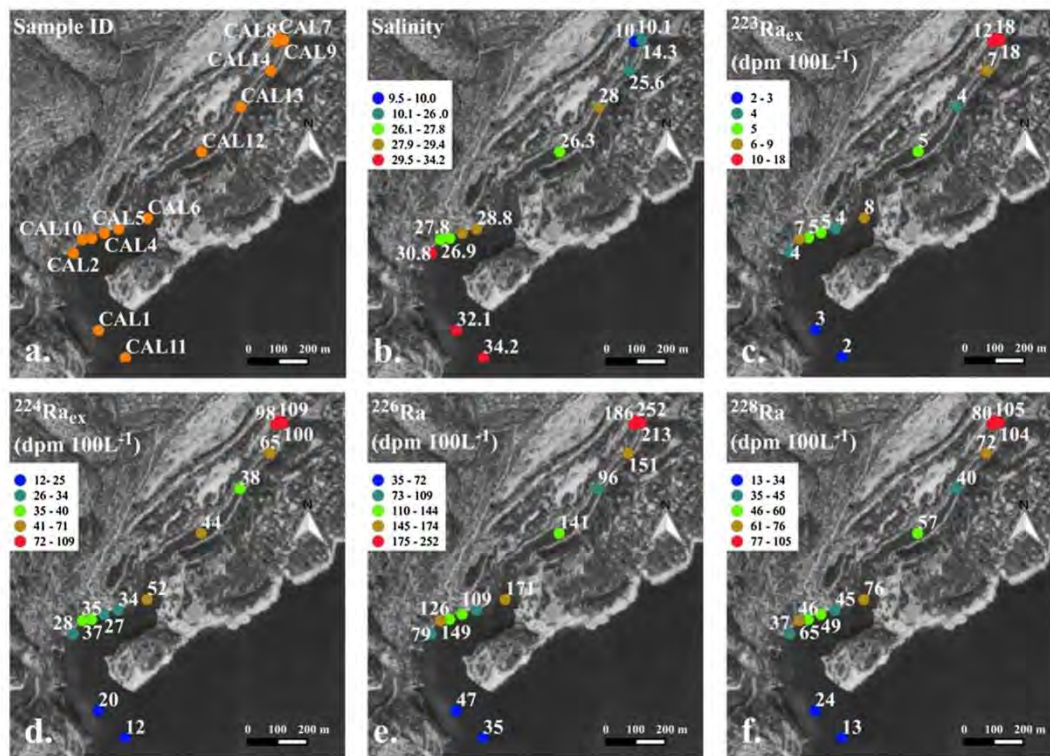


Fig. 9. a. Stations investigated in Calanque of Port-Miou and b. salinity, c. $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$, d. $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, e. ^{226}Ra and f. ^{228}Ra activities ($\text{dpm } 100 \text{ L}^{-1}$) determined in the Calanque of Port-Miou. Samples were collected in July 2009. Note that the color scale is non-linear.

limits mixing between seawater and terrestrial groundwater, whereas mixing with seawater was likely more efficient in the southern part due to the wider opening of the Calanque, thus diluting the signal associated with groundwater (Ra activity, salinity). Ra activities generally lie on a mixing line between spring and seawater endmembers (Fig. 10). Activities observed above the mixing line (e.g. ^{226}Ra and ^{228}Ra towards the mouth of Calanque) may indicate an additional input of Ra associated with the springs that discharge towards the mouth of the Calanque, for example, from a temporally-variable spring which discharged at some time before sampling and then ceased or reduced in flow. Under this scenario, the short-lived Ra isotopes would have decayed on the time-scale of several days to weeks, and therefore lie on the mixing line, while the long lived isotopes would be enriched relative to the mixing line if mixing processes were relatively slow.

3.2.4. Thau lagoon

In Thau lagoon, water from the Vise spring was collected both at its outlet at 30 m depth by two divers (Thierry Laugier, IFREMER and Pascal Brunet, HSM) and in surface waters just above the outlet. The salinity at the outlet was 2.8, whereas 30 m above at the surface, the salinity was already 36.3, thus highlighting the fast mixing of the groundwater during transport to the surface. As discussed above, the temperature signal was lost during upward transport, which prevented us from detecting the plume at the surface using TIR remote sensing. The Ra activities associated with the Vise spring at its outlet in the lagoon were among the lowest of the different systems described here, with activities of 5, 89, 81 and 48 $\text{dpm } 100 \text{ L}^{-1}$ for $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$, $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, ^{226}Ra and ^{228}Ra , respectively (Table 1). These activities were an order of magnitude lower than the activities determined in several thermal springs studied in the area of Balaruc-Les-Bains near the Vise spring (Condomines et al., 2012). Activity Ratios (AR) in these thermal springs were in some cases close to those determined in the Vise spring at its outlet (i.e. $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ AR of 0.59 ± 0.02 for the Vise spring and 0.58 ± 0.02 in the thermal springs; $^{223}\text{Ra}/^{224}\text{Ra}$ AR of 0.05 ± 0.01 in the Vise spring while it varies from 0.02 to 0.24 in the thermal springs). In contrast, the $^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ AR was higher within the Vise spring (1.88 ± 0.14), whereas Condomines et al. (2012) reported AR ranging from 0.62 to 1.34 in the thermal springs. This pattern agrees with the view that the Vise spring is composed of waters of different origins, including karstic water and thermal water (Aquilina et al., 2002; Condomines et al., 2012).

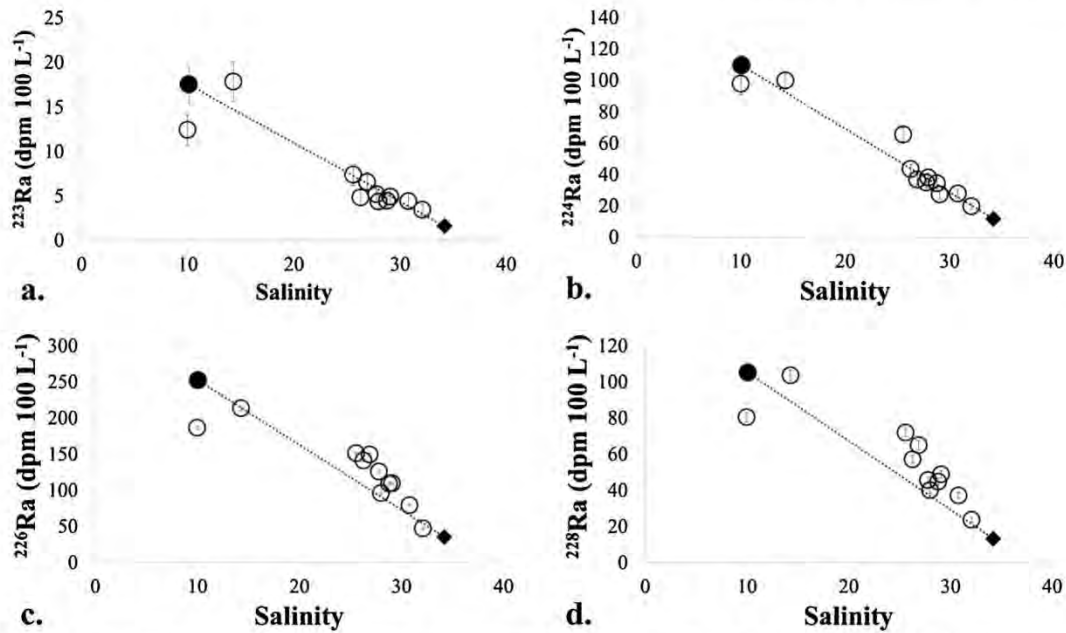


Fig. 10. a. $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$, b. $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, c. ^{226}Ra and d. ^{228}Ra activities as a function of salinity in surface water samples collected in the Calanque of Port-Miou. Samples were collected in July 2009. The filled circle represents the groundwater spring endmember; the filled diamond represents the seawater endmember; the dotted line represents the mixing line between the spring and seawater. Note that symbols are often larger than error bars.

4. Discussion

After having characterized the different sites along the French Mediterranean coastline (TIR images, Ra isotopes, salinity), we now use the Ra activities to provide quantitative information in the various systems investigated here.

4.1. Estimate of apparent water ages and water fluxes

Radium isotopes can be used as chronometers to derive apparent water ages that provide estimates of water residence time. In the different investigated systems, we determined the apparent water ages derived from the $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{228}\text{Ra}$ activity ratios (AR) following Moore (2000):

$$t = \frac{\left[\frac{^{224}\text{Ra}}{^{228}\text{Ra}} \right]_i}{\left[\frac{^{224}\text{Ra}}{^{228}\text{Ra}} \right]_{\text{obs}}} \times \frac{1}{\lambda_{224} - \lambda_{228}} \quad (1)$$

Where $(^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Ra})_i$ is the initial ratio in the spring at its outlet, $(^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Ra})_{\text{obs}}$ is the ratio for a given water sample, λ_{224} and λ_{228} are the decay constants of ^{224}Ra and ^{228}Ra , respectively.

Here we assumed that mixing processes (i.e. mixing between groundwater and lagoon water along the streams) do not impact the $^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ ratio along the stream. Note that we evaluated the impact of mixing of terrestrial groundwater with lagoon water on the ^{224}Ra and ^{228}Ra activities using a simple two end-member mixing model. We found that the correction for the Ra activities associated with the lagoon water has only a minor impact on the Ra ratios determined along the streams and therefore a minor impact on the derived apparent water ages. The ages reported here along the streams are thus derived from the $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{228}\text{Ra}$ ratio without any correction for mixing processes. For the three systems investigated here, we choose the springs sampled in April 2016 as endmembers as they were sampled at the same time as the surface water samples used to calculate the apparent water ages. Using Eq. (1), the apparent water ages determined in the stream mouth in La Palme lagoon were in the range 1.0–5.6 days (Fig. 7b). Terrestrial groundwater thus reaches La Palme lagoon on a timescale of less than 6 days. Considering the distance between the outlet and the stream mouth, the stream velocity is therefore 132–740 m d^{-1} for these two apparent water ages. Stream velocity should be relatively constant over this small time-scale; therefore, the range of velocities reported here reflects the uncertainties (choice of the endmember and mixing assumption) associated with the assumptions used in the apparent water age calculations. We can then calculate the terrestrial groundwater flux considering the terrestrial groundwater impacted area of the stream. The width of the stream was measured in the field while the thickness of the groundwater layer was estimated to be approximately 20 cm, lying on top

of brackish water. This thickness was measured in the field with a salinity probe. This yields a groundwater flow of $\leq 0.012 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ($\leq 1036 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$) for the spring that connects to La Palme lagoon (April 2016). Measurements conducted with a flow-meter in La Palme spring in September 2016 yielded a flow in the range $0.01\text{--}0.02 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. These values are in fair agreement with our upper-bound estimate derived from radium isotopes.

Apparent water ages were also determined using the $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{228}\text{Ra}$ ratios along the streams that connect the Font Estramar and Font Dame springs to the Salses-Leucate lagoon. Apparent water ages determined along the streams were 0.6–2.7 days for Font Estramar (Fig. 8b) and 0.9–4.1 days for Font Dame (Fig. 8e), suggesting that the terrestrial groundwater reaches the lagoon on a timescale of less than 3 days for the Font Estramar stream and less than 4.5 days for the Font Dame stream. The stream velocity is thus $\leq 1383 \text{ m d}^{-1}$ for the Font Estramar stream and $\leq 2644 \text{ m d}^{-1}$ for the Font Dame stream. Considering a terrestrial groundwater layer of approximately 20 cm flowing on top of the brackish water, this results in water fluxes of $\leq 0.029 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ($\leq 2490 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$) for the Font Estramar spring and of $\leq 0.055 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ ($\leq 4760 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$) for the Font Dame spring, both estimates being determined in April 2016. The water flow along the western shoreline of Salses-Leucate lagoon (Fig. 4) can be quantified using a simple Ra mass balance (Peterson et al., 2008). Assuming an average water depth of 1.0 m (entire lagoon average $\sim 1.7 \text{ m}$), and a calculated mean $^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ apparent water age of 2.1 d, the specific discharge rate is approximately 0.069 m d^{-1} . Distributed over the TIR plume area, this would correspond to a groundwater input of $0.015 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, similar to the Font Dame spring. The sum of these flows represents 0.6–1.7% of the average flow of the Agly River (Serrat, 1999) flowing near this area and only 0.08–0.25% of the Aude River (Ludwig et al., 2009), which is the most important river of the area.

Finally, apparent water ages were determined in the northern part of the Calanque of Port-Miou, which receives known groundwater inputs (Fig. 5d). Therefore, the endmember AR can be easily determined for that part of the Calanque. When moving towards the mouth of the Calanque, the mixed-waters have multiple sources, therefore, it is difficult to determine water ages using a single AR. Considering CAL7 as the groundwater endmember (Fig. 9a), we estimated apparent ages of 0.7 days for sample CAL14 and 1.6 days for sample CAL12.

The results from this study demonstrate that terrestrial SGD along the French Mediterranean coastline is volumetrically small compared to the regional river discharge. These terrestrial SGD estimates are in relative agreement with other coastal settings (Burnett et al., 2006), including continental-scale terrestrial SGD estimates which suggest that terrestrial SGD is between 1 and 2% of continental-scale riverine inputs (Sawyer et al., 2016). Similarly, terrestrial SGD into the entire Mediterranean Sea is on the order of 1–25% of the regional river discharge (Rodellas et al., 2015). Future work is needed to determine the relative importance of groundwater solute fluxes on coastal biogeochemical processes.

4.2. Estimate of the SGD flux in La Palme lagoon using a Ra mass balance

We estimate the SGD flux into La Palme lagoon using a Ra mass balance (using $^{223}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ as tracers of SGD inputs). This approach does not discriminate between the terrestrial groundwater inputs and seawater recirculation through permeable sediments (marine groundwater). We can use the Ra activities determined in the lagoon to estimate a Ra flux that can, in turn, be converted into a SGD flux. Assuming steady state, the inputs of Ra are equal to Ra losses, and the Ra mass balance is:

$$J_{\text{SGD}} + J_{\text{river}} + J_{\text{diff}} = J_{\text{decay}} + J_{\text{out}} \quad (2)$$

Where J_{river} is the Ra flux from the rivers; J_{diff} is the diffusive flux of radium out of the sediment. Diffusion is defined as the transfer of molecules or atoms from a region of high concentration (the sediments) to a region of low concentration (the overlying water). J_{decay} is the Ra loss via radioactive decay; J_{out} is the Ra flux from the lagoon to the sea and J_{SGD} is the Ra flux associated with SGD. In July 2009, the connection with the sea was closed and there was no water input associated with rivers (dry season), aside from the stream that connects the spring to the lagoon (i.e. Fig. 7). Therefore, Eq. (2) simplifies to:

$$J_{\text{SGD}} + J_{\text{diff}} = J_{\text{decay}} \quad (3)$$

We estimate the volume of the lagoon (V_{lagoon}) by multiplying the area of the lagoon ($4.98 \times 10^6 \text{ m}^2$) to the average water level in the lagoon during this period (ca. 0.8 m). The Ra loss via radioactive decay in the lagoon can be calculated following:

$$J_{\text{decay}} = V_{\text{lagoon}} \times C_{\text{lagoon}} \times \lambda_{\text{Ra}} \quad (4)$$

Where C_{lagoon} is the average radium activity in the lagoon and λ_{Ra} is the decay constant of each nuclide. The Ra loss associated with radioactive decay is thus $1.7 \times 10^7 \text{ dpm d}^{-1}$ for ^{223}Ra and $9.2 \times 10^8 \text{ dpm d}^{-1}$ for ^{224}Ra (Table 4). As we did not determine the Ra diffusive flux in La Palme lagoon, we use Ra diffusive fluxes from the literature. We use values of $1.1\text{--}1.7 \text{ dpm m}^2 \text{ d}^{-1}$ for ^{223}Ra and $32\text{--}53 \text{ dpm m}^2 \text{ d}^{-1}$ for ^{224}Ra from coastal lagoons with similar bottom-sediments (Beck et al., 2008; Garcia-Solsona et al., 2008b). The diffusive flux in La Palme lagoon is thus calculated by multiplying these flux estimates by the area of bottom-sediments that make up La Palme lagoon. Accordingly, diffusive fluxes varied between $(5.5\text{--}8.4) \times 10^6 \text{ dpm d}^{-1}$ for ^{223}Ra and $(1.6\text{--}2.6) \times 10^8 \text{ dpm d}^{-1}$ for ^{224}Ra (Table 4).

From Eq. (4), the SGD flux was $(0.9\text{--}1.1) \times 10^7 \text{ dpm d}^{-1}$ for ^{223}Ra and $(6.5\text{--}7.6) \times 10^8 \text{ dpm d}^{-1}$ for ^{224}Ra . Using the Ra flux and the Ra activity in the SGD endmember (i.e., spring located inland, north of the lagoon; Table 1), we estimate a SGD flux of $0.6\text{--}0.8 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ derived from ^{223}Ra and of $1.4\text{--}1.7 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ derived from ^{224}Ra (Table 4). This flux is a total SGD flux which is composed of terrestrial groundwater inputs and marine groundwater, which can be driven by different physical processes including wave-set up and wind-driven advection. This mass balance may over-estimate the input of marine SGD from ^{224}Ra , as we do not consider Ra inputs from

Table 4

Values used to calculate Ra-derived SGD fluxes into La Palme lagoon.

General parameters				Units
A_{lagoon}	Surface of the lagoon	4.98		10^6 m^2
V_{bay}	Volume of the lagoon	3.98		10^6 m^3
	Ra terms	^{223}Ra	^{224}Ra	
C_{lagoon}	Average activity of the lagoon	7	119	$\text{dpm } 100 \text{ L}^{-1}$
$C_{\text{endmember}}$	Activity of the endmember	17	527	$\text{dpm } 100 \text{ L}^{-1}$
F_{diff}	Diffusive flux	1.1–1.7	32–53	$\text{dpm m}^2 \text{ d}^{-1}$
	Ra flux			
J_{decay}	Flux associated with radioactive decay	0.17	9.2	10^8 dpm d^{-1}
J_{diff}	Diffusive flux in the lagoon	0.06–0.08	1.6–2.6	10^8 dpm d^{-1}
J_{SGD}	Flux associated with to SGD	0.09–0.11	6.5–7.6	10^8 dpm d^{-1}
	Water flow			
F_{SGD}	Submarine Groundwater Discharge	0.6–0.8	1.4–1.7	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$

bioirrigation and pore water exchange (Santos et al., 2012); we do not differentiate between these two processes. The flux derived from ^{223}Ra is in relative agreement with the one reported by Stieglitz et al. (2013) using a ^{222}Rn mass balance ($0.29 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$). The higher flux derived from ^{224}Ra here may include inputs of ^{224}Ra from a shorter time-scale pore water exchange flux or inputs from bioirrigation, both of which are not explicitly taken into account in the mass balance. Regardless of the isotope, total SGD is greater than the water flux associated with the spring that discharges into the northern part of La Palme lagoon ($\leq 0.012 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$), suggesting that additional inputs of Ra associated with SGD take place in the lagoon. In particular, seawater recirculation may contribute significantly to the input of Ra into the lagoon, a pattern that was also observed with ^{222}Rn (Stieglitz et al., 2013).

4.3. Study of the coast-sea transfer offshore of the Calanque of Port-Miou

There is insufficient Ra data in Calanque of Port-Miou to achieve a Ra mass balance to estimate a SGD flux (Fig. 9). We can use the Ra activities to study the exchange rate between the Calanque and coastal seas. If the horizontal dispersion can be approximated by a diffusive process, a one-dimensional model can be written, assuming that advection is neglected and conditions are in steady-state (Moore, 2000):

$$\frac{dA}{dt} = K_h \frac{\partial^2 A}{\partial d^2} - \lambda A \quad (5)$$

Where A is the radium isotope activity; K_h is the eddy diffusion coefficient; d is the distance offshore; and λ the decay constant of the Ra isotope used. Assuming steady state, the solution of Eq. (5) is:

$$A_d = A_0 \exp\left(-d \sqrt{\frac{\lambda}{K_h}}\right) \quad (6)$$

Where A_d is the activity at the distance d from the coast and A_0 is the radium activity at the boundary ($d = 0$). The horizontal eddy coefficient (K_h) can thus be estimated from a plot $\ln(^{223}\text{Ra})$ or $\ln(^{224}\text{Ra})$ as a function of offshore distance (Moore, 2000; Fig. 11a, b, respectively). K_h is then defined as $K_h = \lambda/m^2$ where m is the slope of the linear regression.

Because several springs flow along the Calanque of Port-Miou, K_h was not calculated considering all the activities determined within the Calanque. We use samples CAL1, CAL2, CAL10, and CAL11 located at the mouth of the Calanque to estimate the horizontal eddy coefficient K_h , which thus quantifies mixing between the Calanque and offshore waters (Fig. 9). Using ^{223}Ra and ^{224}Ra , we obtain K_h values of $0.40 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ and $0.10 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, respectively. Combining the K_h value to the ^{228}Ra gradient (Fig. 11c) allows us to calculate a flux of ^{228}Ra . We obtain a ^{228}Ra gradient of $990 \text{ dpm m}^{-3} \text{ km}^{-1}$, which yields a ^{228}Ra flux of $3.4\text{--}6.8 \times 10^7 \text{ dpm d}^{-1}$ per kilometer of coastline, considering 1.0–2.0 m as the thickness of waters impacted by the terrestrial groundwater input (Cockenpot, 2015). Considering that groundwater discharges only on the western side of the Calanque (i.e., 1.5 km) and using sample CAL7 as the endmember (i.e., spring in the northern part of the Calanque), we obtain a terrestrial groundwater flux of $0.6\text{--}1.2 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. This value is slightly lower than the range of values reported earlier for that system by Arfib and Charlier (2016) who investigated the groundwater flux during 4 years between 2011 and 2015 ($3\text{--}37 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$). Our estimate falls in the lower values because our study was conducted in July (dry season), in better agreement with the fluxes determined by Arfib and Charlier (2016) in July ($3 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$). The SGD flux determined from our Ra isotope calculations require various assumptions, which include steady-state conditions, no water mass advection, assigning a value for the terrestrial groundwater endmember and neglecting vertical mixing. The difference between our estimated SGD flux to that of Arfib and Charlier (2016) may be due to these assumption. Conversely, this difference may reflect seasonality in response to seasonal precipitation.

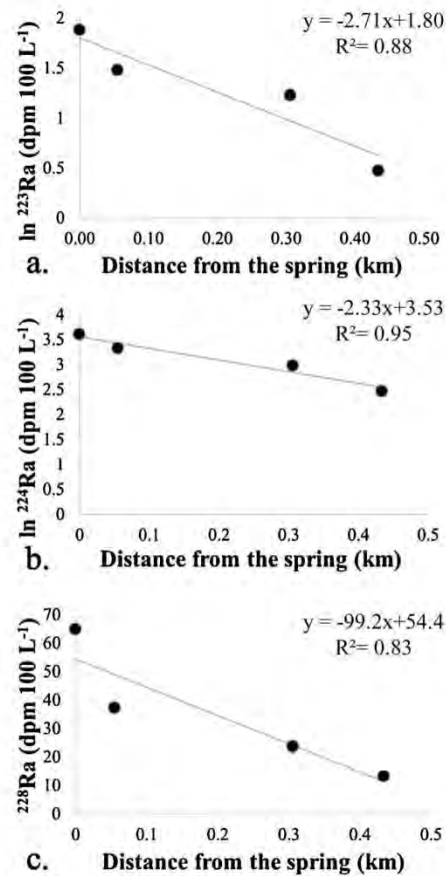


Fig. 11. Plots of a. $\ln(^{223}\text{Ra})$, b. $\ln(^{224}\text{Ra})$ and c. ^{228}Ra as a function of the distance offshore from the spring in Calanque of Port-Miou (CAL 10).

4.4. Estimation of terrestrial water fluxes from TIR images

Multiple temperature profiles were drawn across each TIR plume in a GIS (Figs. 2–4) in order to determine the boundary temperature between terrestrial SGD influenced pixels and ambient lagoon waters, from which the plumes two-dimensional surface area was calculated (Kelly et al., 2013; Tamborski et al., 2015). The boundary temperature is defined as the maximum change in pixel temperature, relative to pixel distance, averaged across the different temperature profiles. While the number of sites is limited, there appears to be a linear relationship between measured discharge rate and plume area for the lagoon seeps (Fig. 12). It should be noted that the TIR images here were not acquired during the same time period as the geochemical measurements. Additionally, the plume sizes will be strongly controlled by the prevailing wind speed and direction. Wind speeds were slightly higher during sampling in the field in April 2016 than during acquisition of the airborne TIR images. The relationship reported here between discharge rate and plume area is similar to observations along Hawaii (Kelly et al., 2013), Long Island Sound, NY (Tamborski et al., 2015) and Jeju Island, Korea (Lee et al., 2016). The regression equation slope of the lagoons ($0.07 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1} \text{ m}^{-2}$) is similar to Port Jefferson Harbor, NY ($0.1 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1} \text{ m}^{-2}$), a smaller embayment of the open Long Island Sound coastline ($0.3 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1} \text{ m}^{-2}$; Tamborski et al., 2015). The relation between TIR area and SGD rates observed in our study is likely to differ from the open Mediterranean coastline, due to geomorphological and hydrogeochemical differences; therefore, we cannot extend this relation between TIR area and SGD flux to open sea coastlines (i.e. Fig. 5). As a result, we are unable to upscale our lagoon measurements to the Calanques de Marseille-Cassis. Conversely, the different regression slopes may describe differences between karst hydrogeology and the glacial till environment of Long Island, as well as the volcanic hydrogeology of Hawaii and Jeju Island. Mixing processes at the outlet of these systems may also be different from one location to the other. Nonetheless, these results suggest a robust relationship between thermal spatial characteristics and SGD.

This is the first SGD vs. TIR area relation developed for a karstic region, and suggests that this methodology is applicable in other karstic environments where prominent groundwater springs discharge at or near the surface. The estimation of terrestrial water

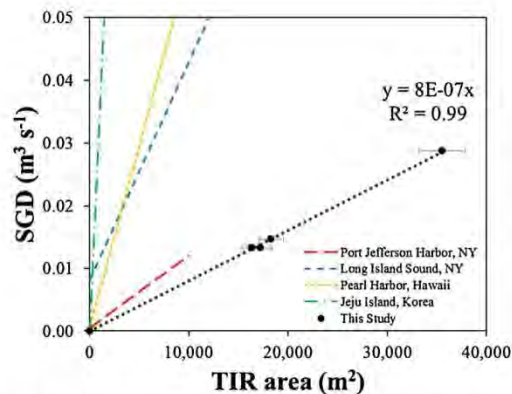


Fig. 12. Estimated SGD rates, calculated from radionuclide surveys, as a function of the TIR anomaly area. Data includes the La Palme lagoon spring (day and night; Fig. 2), Font Estramar spring (Fig. 3) and Salses-Leucate seep (Fig. 4). Port Jefferson Harbor, NY and Long Island Sound, NY slopes by Tamborski et al. (2015); Pearl Harbor, Hawaii slope by Kelly et al. (2013) and Jeju Island, Korea slope by Lee et al. (2016).

fluxes from TIR imagery requires ground-truthing data to validate the TIR anomalies, whether this is done *via* radionuclide tracers, salinity or manual flow measurements. However, this regression can be used to determine terrestrial water fluxes of other plumes from the lagoons investigated here. The application of a regression equation to upscale a TIR anomaly to an SGD flux is only applicable when the shoreline structure and aquifer properties are similar between the different study sites.

5. Conclusion

In this work, we report a new, unique dataset that covers the major sites of terrestrial groundwater discharge along the French Mediterranean coastline. To our knowledge, the airborne thermal infrared (TIR) images that we acquired to locate the different SGD sites constitutes the first case-study using this method along the French Mediterranean coastline. This method allowed us to observe the well-known karstic springs and also allowed us to detect new discharge locations at or near the seawater surface. Despite this success, the method was unable to capture deeper, well-known submerged springs (e.g. Vise spring in Thau lagoon which discharges at 30 m depth and is quickly mixed with the ambient water). Using salinity and Ra isotopes, we could characterize the different springs at their outlets. The use of Ra isotopes suggest that the transit time of groundwater-spring inputs to these coastal zones is on the order of one to several days along the French Mediterranean coastline. Ra isotope measurements indicate terrestrial groundwater discharge fluxes are less than 2% of the regional river discharge, while fluxes of marine groundwater (i.e. wind-driven seawater recirculation through the sediment) in La Palme lagoon are two orders of magnitude higher.

Conflict of interest

The authors declare no conflict of interests regarding the results from this work.
Simon Bejannin, Pieter van Beek, Thomas Stieglitz, Marc Souhaut and Joseph Tamborski.

Acknowledgements

We thank the three anonymous reviewers for their constructive comments on an earlier version of the paper that allowed us to significantly improve the quality of this manuscript. We thank European Union and Région Occitanie Pyrénées-Méditerranée for supporting the LAFARA underground laboratory through a FEDER funding (SELECT project). We are grateful to EDF (Electricité De France) for allowing us to run our germanium detectors in the tunnel of Ferrières. We thank Bruno Lansard for the help provided at the LAFARA underground laboratory of Ferrières. We thank Virginie Sanial for her participation to the survey that allowed us to acquire airborne TIR images. We thank Thierry Laugier (IFREMER Sète) and Pascal Brunet (HSM, Montpellier) who dived to collect the water samples at the outlet of the Vise spring (30 m depth). We thank Alexei Kouraev and Etienne Berthier at LEGOS for constructive discussions on TIR images. We are grateful to Kattalin Fortuné-Sans and Camille Pfleger (Parc Naturel Régional de la Narbonnaise en Méditerranée) and Laurence Fonbonne (Syndicat mixte RIVAGE Salses-Leucate). We thank Michel Bakalowicz (Hydrosciences Montpellier) and Perrine Fleury (BRGM Montpellier) who shared their knowledge prior to data collection. The project was funded by i) the 'Fondation de Coopération Scientifique Sciences et Technologies pour l'Aéronautique et l'Espace' through the program CYMENT (Cycle de l'eau et de la matière dans les bassins versants; PI: Anny Cazenave) for the field work conducted in 2009, ii) ANR-MED-SGD (ANR-15-CE01-0004; PI: Pieter van Beek) for the field work conducted in year 2016 and iii) CNES for funding the airborne TIR images acquired in 2012 as part of the Geomether project (PI: Pascal Allemand, Pieter van Beek being responsible for the acquisition of TIR images in that project). Thomas Stieglitz holds a chair @RAction of the French Agence National de Recherche ANR

(ANR-14-ACHN-0007-01, project medLOC), and is supported by the Labex OT-Med (ANR-11-LABEX-0061) funded by the “Investissements d’Avenir” program through the AMIDEX project (ANR-11-IDEX-0001-02). The PhD thesis of Simon Bejannin and the postdoctoral fellowship of Joseph Tamborski are supported by FEDER funded by Europe and Région Occitanie Pyrénées-Méditerranée (SELECT project).

References

- Aquilina, L., Ladouche, B., Doerfliger, N., Seidel, J.L., Bakalowicz, M., Dupuy, C., Le Strat, P., 2002. Origin, evolution and residence time of saline thermal fluids (Balaruc springs, southern France): implications for fluid transfer across the continental shelf. *Chem. Geol.* 192, 1–21. [http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00160-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00160-2).
- Arfib, B., Charlier, J.-B., 2016. Insights into saline intrusion and freshwater resources in coastal karstic aquifers using a lumped rainfall-discharge-salinity model (the Port-Miou brackish spring, SE France). *J. Hydrol.* 450, 148–161.
- Arfib, B., Cavallera, T., Gilli, E., 2006. Influence de l’hydrodynamique sur l’intrusion saline en aquifère karstique côtier. *C. R. Geosci.* 338, 757–767. <http://dx.doi.org/10.1016/j.crie.2006.07.001>.
- Beck, A.J., Rapaglia, J.P., Cochran, J.K., Bokuniewicz, H.J., Yang, S., 2008. Submarine groundwater discharge to great south bay, NY, estimated using Ra isotopes. *Mar. Chem.* 109, 279–291. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2007.07.011>.
- Beusen, A.H.W., Slomp, C.P., Bouwman, A.F., 2013. Global land-ocean linkage: direct inputs of nitrogen to coastal waters via submarine groundwater discharge. *Environ. Res. Lett.* 8, 034035. <http://dx.doi.org/10.1088/1748-9326/8/3/034035>.
- Bone, S.E., Charette, M.A., Lamborg, C.H., Gonnea, M.E., 2007. Has submarine groundwater discharge been overlooked as a source of mercury to coastal waters? *Environ. Sci. Technol.* 41, 3090–3095. <http://dx.doi.org/10.1021/es0622453>.
- Burnett, W.C., Aggarwal, P.K., Aureli, A., Bokuniewicz, H., Cable, J.E., Charette, M.A., Kontar, E., Krupa, S., Kulkarni, K.M., Loveless, A., et al., 2006. Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods. *Sci. Total Environ.* 367, 498–543.
- Burnett, W.C., Wattayakorn, G., Taniguchi, M., Dulaiova, H., Sojisuoporn, P., Rungsupa, S., Ishitobi, T., 2007. Groundwater-derived nutrient inputs to the Upper Gulf of Thailand. *Cont. Shelf Res.* 27, 176–190. <http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2006.09.006>.
- COSOD II, 1987. Report of the Second Conference on Scientific Ocean Drilling.
- Cavallera, T., 2007. Etude Du Fonctionnement Et Du Bassin d’alimentation De La Source Sous-marine De Port Miou (Cassis, Bouches-du-Rhône). Approche Multicritère (phdthesis). Université de Provence, Aix-Marseille I.
- Charette, M.A., Buesseler, K.O., Andrews, J.E., 2001. Utility of radium isotopes for evaluating the input and transport of groundwater-derived nitrogen to a Cape Cod estuary. *Limnol. Oceanogr.* 46, 465–470. <http://dx.doi.org/10.4319/lo.2001.46.2.0465>.
- Charette, M.A., Moore, W.S., Burnett, W.C., 2008. Uranium- and thorium-series nuclides as tracers of submarine groundwater discharge. In: Krishnaswami, S., Cochran, J.K. (Eds.), *Radioactivity in the Environment*. Elsevier, Oxford, UK. [http://dx.doi.org/10.1016/S1569-4860\(07\)00005-8](http://dx.doi.org/10.1016/S1569-4860(07)00005-8).
- Cockenpot, S., 2015. Caractérisation des processus aux interfaces air-eau et sédiment-eau pour la quantification des apports d’eaux souterraines par le radium et le radon. Aix-Marseille.
- Condomines, M., Gourdin, E., Gatanou, D., Seidel, J.-L., 2012. Geochemical behaviour of Radium isotopes and Radon in a coastal thermal system (Balaruc-les-Bains, South of France). *Geochim. Cosmochim. Acta* 98, 160–176. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2012.09.010>.
- Elbaz-Poulichet, F., Seidel, J.-L., Othoniel, C., 2002. Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France. *Water Res.* 36, 1102–1105. [http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00370-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00370-0).
- Fleury, P., Bakalowicz, M., de Marsily, G., 2007. Submarine springs and coastal karst aquifers: a review. *J. Hydrol.* 339, 79–92. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2007.03.009>.
- Garcia-Solsona, E., Garcia-Orellana, J., Masqué, P., Dulaiova, H., 2008a. Uncertainties associated with 223Ra and 224Ra measurements in water via a Delayed Coincidence Counter (RaDeCC). *Mar. Chem.* 109, 198–219. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2007.11.006>.
- Garcia-Solsona, E., Masqué, P., Garcia-Orellana, J., Rapaglia, J., Beck, A.J., Cochran, J.K., Bokuniewicz, H.J., Zaggia, L., Collavini, F., 2008b. Estimating submarine groundwater discharge around Isola La Cura, northern Venice Lagoon (Italy), by using the radium quartet. *Mar. Chem.* 109, 292–306. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2008.02.007>.
- Garcia-Solsona, E., Garcia-Orellana, J., Masqué, P., Rodellas, V., Mejías, M., Ballesteros, B., Domínguez, J.A., 2010. Groundwater and nutrient discharge through karstic coastal springs (Castello, Spain). *Biogeosciences* 7, 2625–2638. <http://dx.doi.org/10.5194/bg-7-2625-2010>.
- Gilli, E., 2001. Compilation d’anciennes mesures de débit à port-Miou. apport à l’hydrogéologie de la basse provence. In: Presented at the 7th Conference on Limestone Hydrology and Fissured Media. Université de Franche Comté, Besançon, France.
- Johannesson, K.H., Burdige, D.J., 2007. Balancing the global oceanic neodymium budget: evaluating the role of groundwater. *Earth Planet. Sci. Lett.* 253, 129–142. <http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2006.10.021>.
- Kelly, J.L., Glenn, C.R., Lucey, P.G., 2013. High-resolution aerial infrared mapping of groundwater discharge to the coastal ocean. *Limnol. Oceanogr. Methods* 11, 262–277.
- Kwon, E.Y., Kim, G., Primeau, F., Moore, W.S., Cho, H.-M., DeVries, T., Sarmiento, J.L., Charette, M.A., Cho, Y.-K., 2014. Global estimate of submarine groundwater discharge based on an observationally constrained radium isotope model. *Geophys. Res. Lett.* 41, 8438–8444.
- Lévêque, P.C., Gros, J.C., Sévère, J., Siméon, C., Viguer, C., 1972. *CRAS* 274, 2841–2844.
- Lee, Y.-W., Hwang, D.-W., Kim, G., Lee, W.-C., Oh, H.-T., 2009. Nutrient inputs from submarine groundwater discharge (SGD) in Masan Bay, an embayment surrounded by heavily industrialized cities, Korea. *Sci. Total Environ.* 407, 3181–3188. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.04.013>.
- Human Impacts on Urban Subsurface Environments.
- Lee, E., Kang, K., Hyun, S.P., Lee, K.-Y., Yoon, H., Kim, S.H., Kim, Y., Xu, Z., Kim, D., Koh, D.-C., Ha, K., 2016. Submarine groundwater discharge revealed by aerial thermal infrared imagery: a case study on Jeju Island, Korea. *Hydro. Processes* 30, 3494–3506. <http://dx.doi.org/10.1002/hyp.10868>.
- Ludwig, W., Dumont, E., Meybeck, M., Heussner, S., 2009. River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: major drivers for ecosystem changes during past and future decades? *Prog. Oceanogr.* 80, 199–217. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pocean.2009.02.001>.
- Mejías, M., Ballesteros, B.J., Antón-Pacheco, C., Domínguez, J.A., Garcia-Orellana, J., Garcia-Solsona, E., Masqué, P., 2012. Methodological study of submarine groundwater discharge from a karstic aquifer in the Western Mediterranean Sea. *J. Hydrol.* 464–465, 27–40. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.06.020>.
- Moore, W.S., Arnold, R., 1996. Measurement of 223Ra and 224Ra on coastal waters using a delayed coincidence counter. *J. Geophys. Res. Oceans* 101, 1321–1329. <http://dx.doi.org/10.1029/95JC03139>.
- Moore, W.S., Reid, D.F., 1973. Extraction of radium from natural waters using manganese-impregnated acrylic fibers. *J. Geophys. Res.* 78, 8880–8886. <http://dx.doi.org/10.1029/JC078i036p08880>.
- Moore, W.S., 1996. Using the radium quartet for evaluating groundwater input and water exchange in salt marshes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 4645–4652. [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00289-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00289-X).
- Moore, W.S., 1999. The subterranean estuary: a reaction zone of ground water and sea water. *Mar. Chem.* 65, 111–125. [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-4203\(99\)00014-6](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-4203(99)00014-6).
- Moore, W.S., 2000. Ages of continental shelf waters determined from 223Ra and 224Ra. *J. Geophys. Res. Oceans* 105, 22117–22122. <http://dx.doi.org/10.1029/1999JC000289>.
- Moore, W.S., 2006. Radium isotopes as tracers of submarine groundwater discharge in Sicily. *Cont. Shelf Res.* 26, 852–861. <http://dx.doi.org/10.1016/j.csr.2005.12.004>.
- Moore, W.S., 2008. Fifteen years experience in measuring 224Ra and 223Ra by delayed-coincidence counting. *Mar. Chem.* 109, 188–197. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2007.03.009>.

- marchem.2007.06.015.
- Mulligan, A.E., Charette, M.A., 2009. Groundwater flow to the coastal ocean. In: John, H.S., Karl, K.T., Steve, A.T. (Eds.), *Encyclopedia Ocean Science*. Academic, Oxford, pp. 88–97.
- Muricy, G., 1991. Structure des peuplements de spongiaires autour de l'égout de Cortiou (Marseille, France). *Vie Milieu* 41, 205–221.
- Ollivier, P., Claude, C., Radakovitch, O., Hamelin, B., 2008. TMS measurements of ^{226}Ra and ^{228}Ra in the Gulf of Lion, an attempt to quantify submarine groundwater discharge. *Mar. Chem.* 109, 337–354. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2007.08.006>. Measurement of Radium and Actinium Isotopes in the marine environment.
- Peterson, R.N., Burnett, W.C., Taniguchi, M., Chen, J., Santos, I.R., Ishitobi, T., 2008. Radon and radium isotope assessment of submarine groundwater discharge in the Yellow River delta, China. *J. Geophys. Res. Oceans* 113, C09021. <http://dx.doi.org/10.1029/2008JC004776>.
- Rodellas, V., Garcia-Orellana, J., Masqué, P., Feldman, M., Weinstein, Y., 2015. Submarine groundwater discharge as a major source of nutrients to the Mediterranean Sea. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112, 3926–3930.
- Santos, I.R., Eyre, B.D., Huettel, M., 2012. The driving forces of porewater and groundwater flow in permeable coastal sediments: a review. *Estuar. Coast. Mar. Sci.* 98, 1–15. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ecss.2011.10.024>.
- Sawyer, A.H., David, C.H., Famiglietti, J.S., 2016. Continental patterns of submarine groundwater discharge reveal coastal vulnerabilities. *Science* 353, 705–707. <http://dx.doi.org/10.1126/science.aag1058>.
- Schubert, M., Scholten, J., Schmidt, A., Comanducci, J.F., Pham, M.K., Mallast, U., Knoeller, K., 2014. Submarine Groundwater Discharge at a single spot location: evaluation of different detection approach. *Water* 6 (3), 584–601. <http://dx.doi.org/10.3390/w6030584>.
- Serrat, P., 1999. Dynamique sédimentaire actuelle d'un système fluvial méditerranéen: l'Agly (France): present sediment yield from a Mediterranean fluvial system: the Agly river (France). *C. R. Acad. Sci.-Ser. IIA-Earth Planet. Sci.* 329, 189–196.
- Slomp, C.P., Van Cappellen, P., 2004. Nutrient inputs to the coastal ocean through submarine groundwater discharge: controls and potential impact. *J. Hydrol.* 295, 64–86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhydrol.2004.02.018>.
- Stieglitz, T.C., van Beek, P., Souhaut, M., Cook, P.G., 2013. Karstic groundwater discharge and seawater recirculation through sediments in shallow coastal Mediterranean lagoons, determined from water, salt and radon budgets. *Mar. Chem.* 156, 73–84. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2013.05.005>. Radium and Radon Tracers in Aquatic Systems.
- Stieglitz, T., 2005. Submarine groundwater discharge into the near-shore zone of the Great Barrier Reef, Australia. *Mar. Pollut. Bull.* 51, 51–59. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marpolbul.2004.10.055>. Catchment to Reef: Water Quality Issues in the Great Barrier Reef Region.
- Sun, Y., Torgersen, T., 1998. The effects of water content and Mn-fiber surface conditions on ^{224}Ra measurement by ^{220}Rn emanation. *Mar. Chem.* 62, 299–306.
- Swarzenski, P.W., 2007. U/Th series radionuclides as coastal groundwater tracers. *Chem. Rev.* 107, 663–764. <http://dx.doi.org/10.1021/cr0503761> Tamborski.
- Tamborski, J.J., Rogers, A.D., Bokuniewicz, H.J., Cochran, J.K., Young, C.R., 2015. Identification and quantification of diffuse fresh submarine groundwater discharge via airborne thermal infrared remote sensing. *Remote Sens. Environ.* 171, 202–217. <http://dx.doi.org/10.1016/j.rse.2015.10.010>.
- Taniguchi, M., Burnett, W.C., Cable, J.E., Turner, J.V., 2002. Investigation of submarine groundwater discharge. *Hydrol. Process.* 16, 2115–2129. <http://dx.doi.org/10.1002/hyp.1145>.
- Trezzi, G., Garcia-Orellana, J., Santos-Echeandia, J., Rodellas, V., Garcia-Solsona, E., Garcia-Fernandez, G., Masqué, P., 2016. The influence of a metal-enriched mining waste deposit on submarine groundwater discharge to the coastal sea. *Mar. Chem.* 178, 35–45.
- Wilke, M., Boutiere, H., 2000. Hydrobiological, physical and chemical characteristics and spatio-temporal dynamics of an oligotrophic Mediterranean lagoon: the Etang de La Palme (France). *Vie Milieu* 50, 101–115.
- Wilson, J., Rocha, C., 2012. Regional scale assessment of Submarine Groundwater Discharge in Ireland combining medium resolution satellite imagery and geo-chemical tracing techniques. *Remote Sens. Environ.* 119, 21–34.
- van Beek, P., Souhaut, M., Reyss, J.-L., 2010. Measuring the radium quartet (^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{224}Ra , ^{223}Ra) in seawater samples using gamma spectrometry. *J. Environ. Radioact.* 101, 521–529. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2009.12.002>. Radium and Radon Isotopes as Environmental Tracers.
- van Beek, P., Souhaut, M., Lansard, B., Bourquin, M., Reyss, J.-L., von Ballmoos, P., Jean, P., 2013. LAFARA: a new underground laboratory in the French Pyrénées for ultra low-level gamma-ray spectrometry. *J. Environ. Radioact.* 116, 152–158. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvrad.2012.10.002>.

4.3 Détection d'autres sites potentiels de décharge d'eau souterraine

4.3.1 Images en infrarouge thermique acquises en mer

Dans cette partie, les images aéroportées acquises dans les calanques de Marseille-Cassis et le long de la Côte Bleue ne seront pas présentées puisqu'elles apparaissent respectivement en section 4.2, 6.2 et 6.3. D'autres images infrarouges thermiques (TIR) ont été acquises le long du littoral méditerranéen français. La figure 4.1 présente une image TIR acquise qui ne montre aucun signal thermique significatif. Cette image a été acquise à Farinette Plage (au Sud de Vias, entre Narbonne et Montpellier) à 8h50. Parmi toutes les images TIR acquises le 20/09/2012, la plupart des images fournissent ce type d'observation. Sur cette image, on peut observer une relative uniformité des températures des eaux de surface le long du littoral concerné. Les eaux situées à l'ouest de l'image sont légèrement plus chaudes que les eaux situées à l'est (2°C), mais elles restent globalement uniformes.



Figure 4.1 : Image en infrarouge thermique acquise à Farinette Plage le 20/09/2012 à 8h50

Au contraire de la précédente figure, la figure 4.2 présente une partie du littoral où des panaches de température existent. Cette zone se situe en Camargue. Malheureusement, la caméra a ici capturé plus d'images de la terre que de la mer, ce qui réduit la surface d'image à interpréter. Cependant plusieurs panaches d'eau plus froide (vert) sont visibles. La Camargue étant une région marécageuse, ces panaches d'eau plus froide peuvent traduire des échanges

4.3 Détection d'autres sites potentiels de décharge d'eau souterraine

entre l'eau des zones humides et l'eau de la mer au travers des plages de sable. Aucune investigation n'a été menée *in situ* pour confirmer ou infirmer cette hypothèse. La Camargue peut être un prochain site d'étude des échanges d'eau entre le continent et la mer.

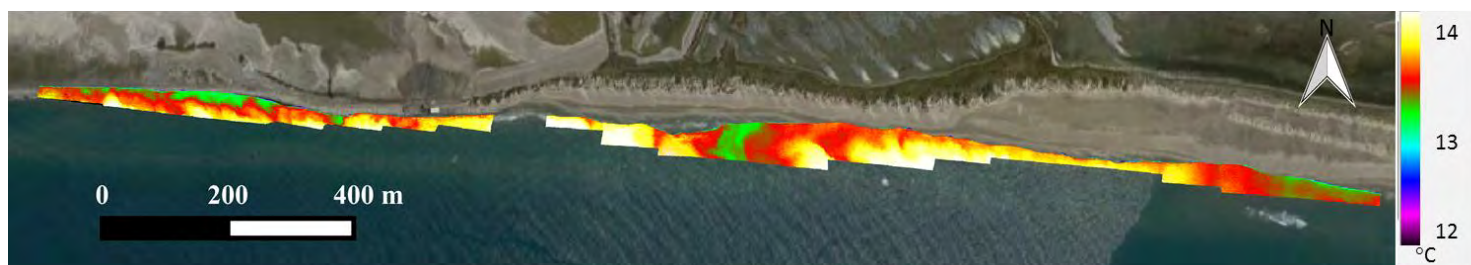


Figure 4.2 : Images en infrarouge thermique acquises en Camargue le 20/09/2012 à 7h45

La figure 4.3 présente des panaches thermiques détectés dans une région hautement urbanisée et touristique, contrairement à la figure précédente qui se situe dans une zone relativement sauvage et très protégée. Ces images ont été acquises au Grau du Roi (au sud de l'image) et à la Grande Motte, deux stations balnéaires au sud de Montpellier. Pour les deux plages, des panaches plus froids (13°C alors que les eaux de surface de la mer affichent une température de 15°C) sont observés. Ces panaches sont localisés entre les jetées et peuvent traduire des écoulements liés à l'activité humaine dans cette région. En ce qui concerne le Grau du Roi, ces panaches d'eau froide peuvent être le résultat des échanges entre les eaux du port et la mer au travers des sédiments. Cette zone nécessite également une investigation complémentaire afin de s'assurer que ces signaux de température peuvent être attribués à des écoulements d'eau souterraine et non pas à d'autres phénomènes (vagues, etc...).

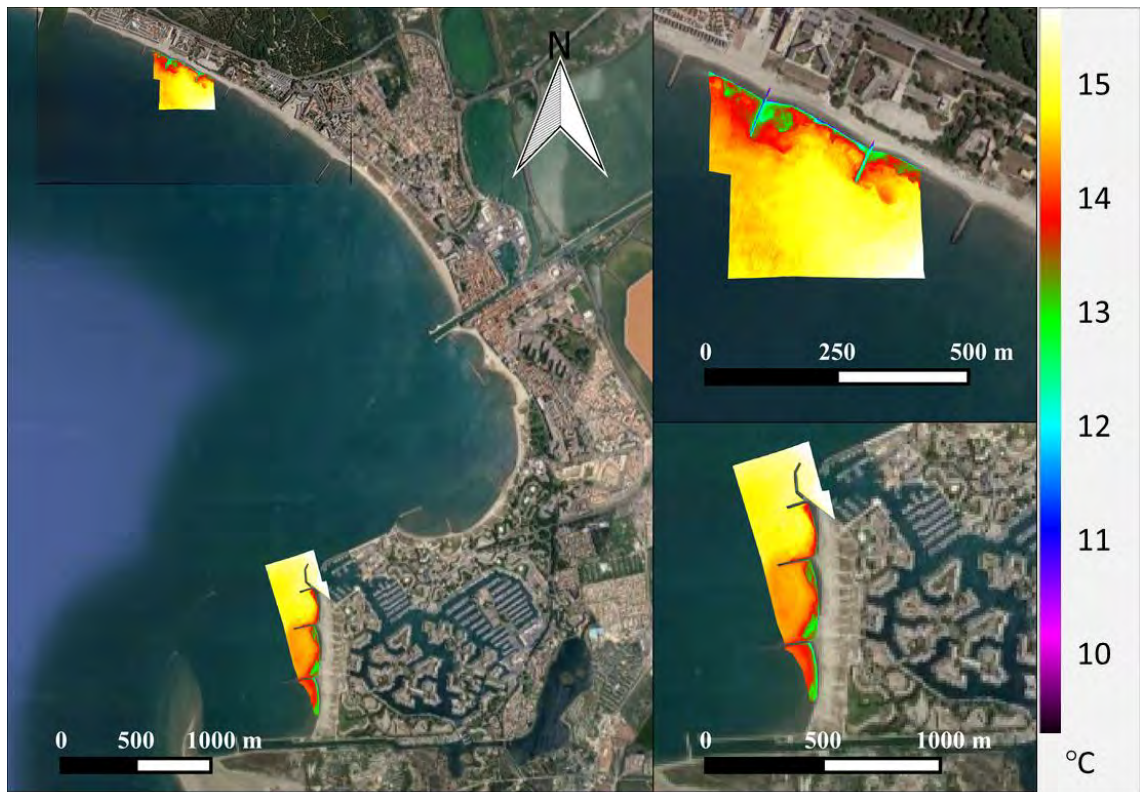


Figure 4.3 : Images en infrarouge thermique acquise au Grau du Roi (Sud) et à la Grande Motte (Nord) le 20/09/2012 à 8h04

Le dernier exemple d'images en infrarouge thermique se situe dans les Pyrénées Orientales. Cet exemple permet de soulever une limite de la méthode. En effet, à l'heure de la capture des images (16h30), les objets continentaux (sables, rocher, bâtiments) sont chauds et ne permettent pas le choix d'une échelle de température permettant à la fois d'observer les anomalies de température en mer et les anomalies de température continentale servant au géo-référencement des images en infrarouge thermique. La différence entre la température de la mer et celle du sable (et des routes) est de 13°C (Figure 4.4a). L'échelle de température devant couvrir cet écart, il est impossible de distinguer les petites anomalies de température dues à de potentielles décharges d'eau souterraine (environ 2°C pour les exemples précédents). Cependant, il est possible de saturer les températures élevées pour faire apparaître des anomalies de température à la surface de l'eau (Figure 4.4b). Cette image peut ensuite être rognée pour interprétation (Figure 4.4c). Sur la dernière image, une anomalie positive de température (1.5°C) est visible en bord de plage (à l'ouest de l'image), probablement due au

4.3 Détection d'autres sites potentiels de décharge d'eau souterraine

réchauffement des eaux peu profondes et au contact avec le sable chaud. Un panache d'eau plus chaude (1°C) est également visible dans la crique à l'est de l'image.

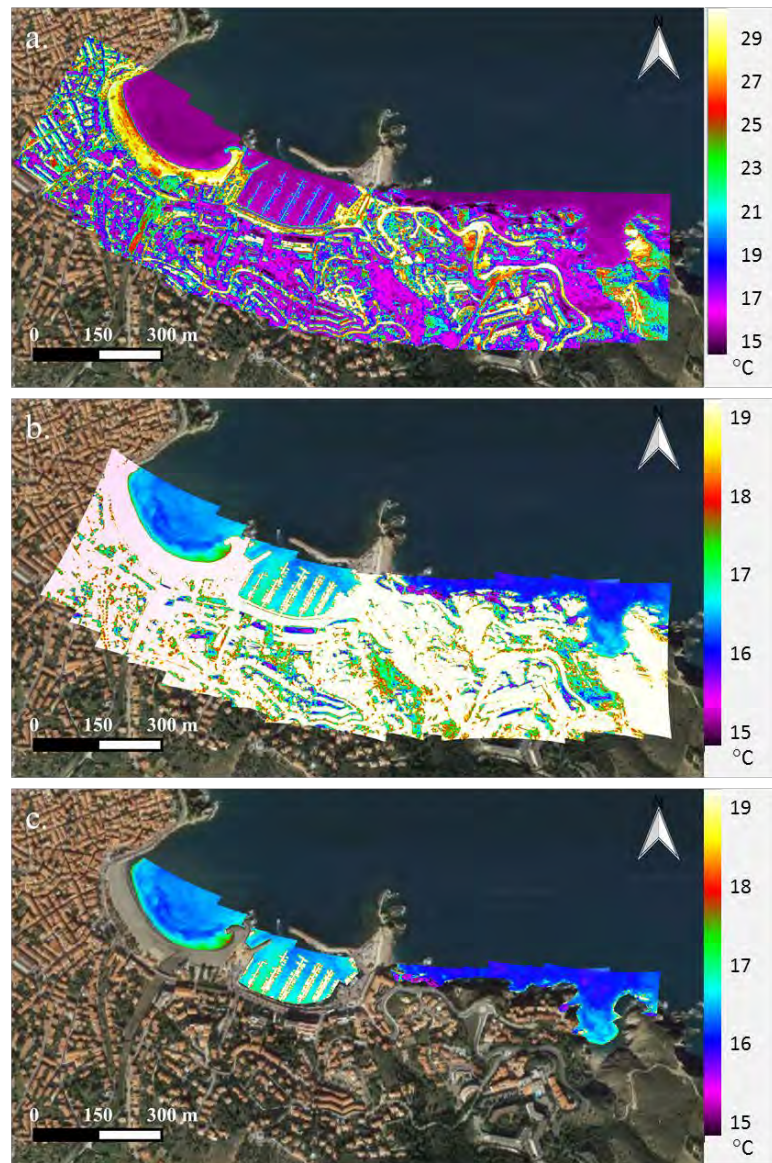


Figure 4.4 : Images en infrarouge thermique acquises à Banyuls-sur-Mer le 20/09/2012 à 16h30.

Ces quelques exemples de panaches thermiques observés dans les eaux côtières permettent de cibler de potentielles futures zones d'étude. La seule utilisation de l'imagerie infrarouge thermique ne suffit pas pour caractériser des décharges d'eau souterraine en mer. D'autres outils sont nécessaires (par exemple les traceurs radioactifs ou des mesures de salinité) pour préciser l'origine des panaches observés par imagerie infrarouge thermique et pour confirmer que les panaches froids peuvent être reliés à des décharges d'eau souterraine.

4.3.2 Images en infrarouge thermique acquises dans les étangs côtiers

Nous nous intéressons ici à deux étangs côtiers : l'étang de Canet et l'étang de Salses-Leucate au niveau desquels des images TIR ont été acquises. L'étang de Canet est plus petit que l'étang de Salses-Leucate qui est notamment exploité pour l'ostréiculture. L'étang de Canet est situé à 25 km au nord de la frontière espagnole et à 10 km à l'est de Perpignan. Cette localisation lui donne une importance écologique et touristique. Sa superficie est de 4.8 km² pour une profondeur n'excédant pas 1 m. L'étang de Canet est classé Natura 2000. La figure 4.5 présente toutes les images acquises lors du vol allé (à 10h) au niveau de cet étang. Deux passages ne suffisent pas à couvrir tout l'étang. Plusieurs zones au bord de l'étang présentent des eaux de surface plus froides (2°C de moins) que les eaux du centre de l'étang. Le panache visible au sud-est de l'étang peut avoir une origine différente. En effet ce panache est situé à l'embouchure d'un canal. Ces eaux froides ont donc pu être transportées par le canal même s'il est en partie fermé par des écluses. C'est également le cas un peu plus au nord, où un canal connecte la mer et l'étang. Ce canal peut apporter de l'eau de mer qui est plus froide que l'eau de l'étang. En revanche, les autres panaches froids (au nord et à l'ouest de l'étang) peuvent potentiellement provenir de décharges d'eau souterraine. Nous n'avons pas fait d'étude *in situ* dans cet étang, donc nous ne pouvons pas conclure quant à l'origine de ces panaches.

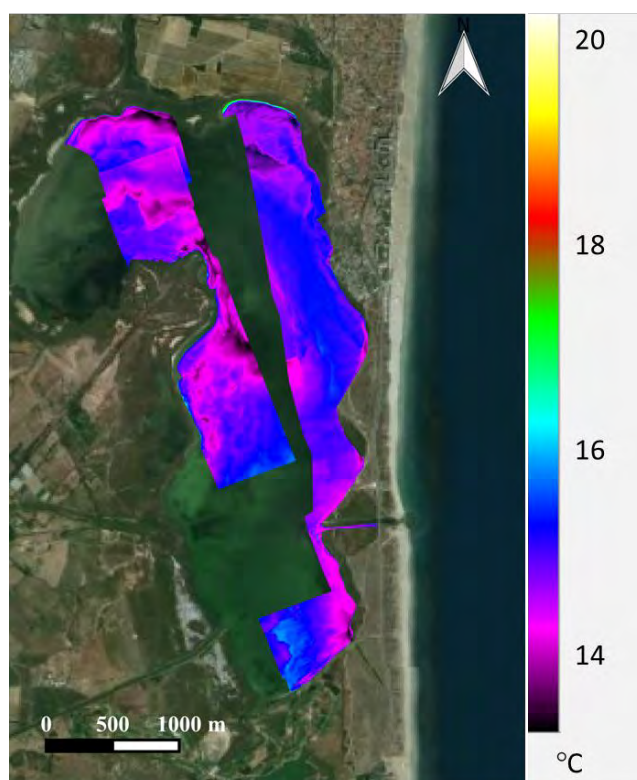


Figure 4.5 : Images en infrarouge thermique acquises au niveau de l'étang de Canet le 20/09/2012 à 10h

L'étang de Salses-Leucate a été décrit dans la section 2.7.2. Deux images en infrarouge thermique acquises sur cet étang ont été présentées dans la section 4.2. Nous commenterons ici seulement les autres images. Sur la figure 4.6 les images thermiques ne sont volontairement pas rognées. Cela permet de visualiser le champ de vision de la caméra utilisée à l'altitude du vol. Malgré la relative haute altitude et les nombreux passages au-dessus de l'étang de Salses-Leucate, la couverture spatiale des images thermiques reste faible et ce d'autant plus qu'il est impossible de créer des mosaïques au milieu de l'étang. Les images en infrarouge thermique acquises au niveau de l'étang de Salses-Leucate permettent néanmoins d'identifier plusieurs sites de décharges potentielles avec des températures inférieures à la température de l'eau de l'étang. Le panache thermique observé à la sortie de la résurgence de Font Estramar (Section 4.2), est donc le seul de l'étang à avoir une température supérieure à la température de l'eau environnante. On remarque également une différence de température entre les eaux de surface de la partie nord de l'étang (15.5°C) et les eaux de la partie sud de l'étang (17°C). Cette différence peut être due à la différence de profondeur entre le nord (2m) et le sud (1m) de l'étang. Les eaux peu profondes sont réchauffées plus rapidement.

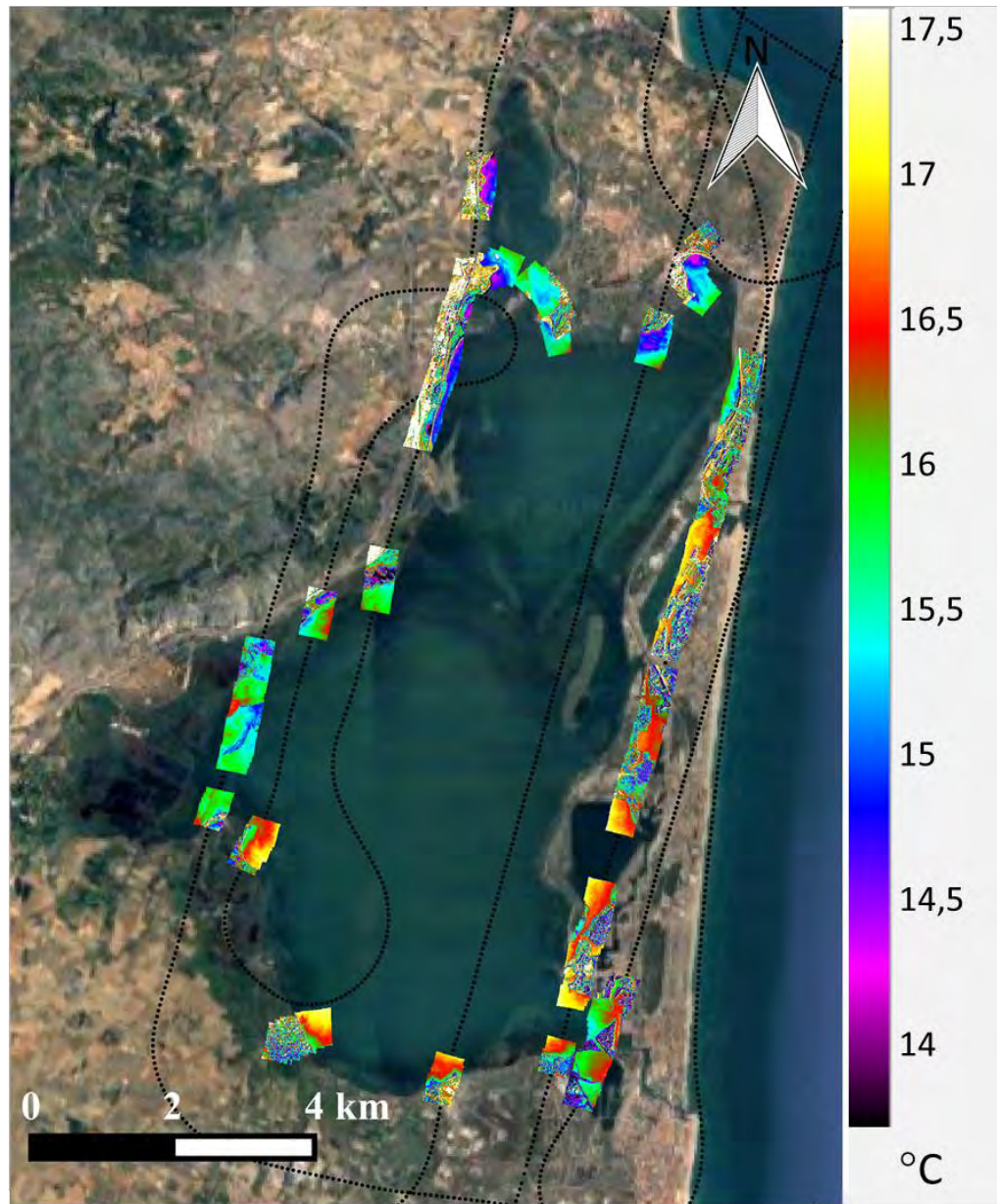


Figure 4.6 : Images en infrarouge thermique acquises au niveau de l'étang de Salses-Leucate le 20/09/2012 entre 9h et 9h35

Les panaches froids sont notamment visibles dans la partie nord de l'étang (Figure 4.7). Ces panaches ont des températures entre 14 et 14.5°C alors que l'eau environnante est à une température 1.5°C supérieure.

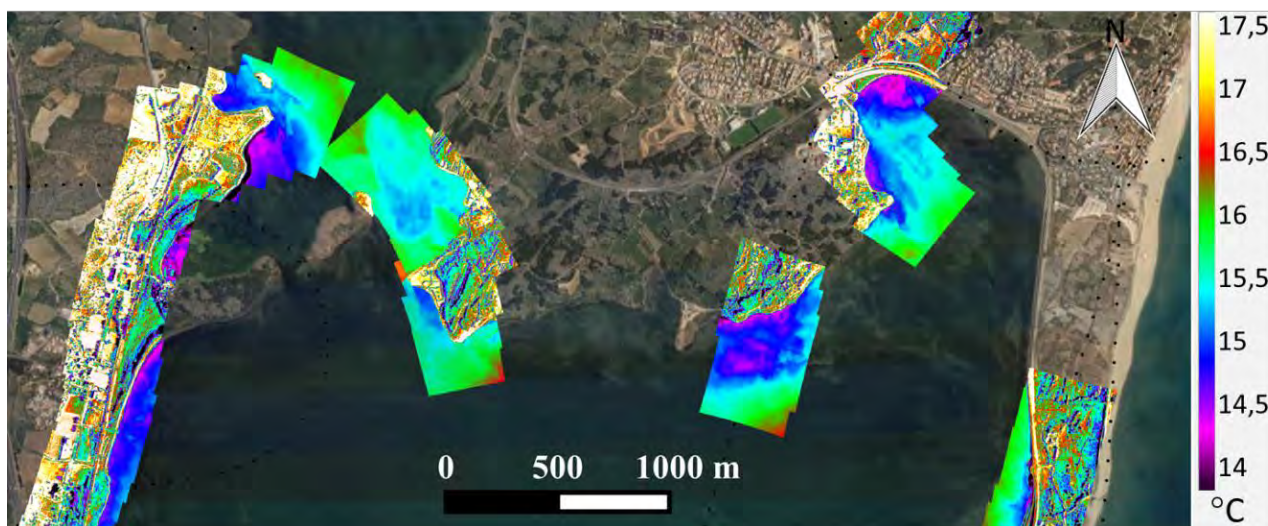


Figure 4.7 : Images en infrarouge thermique acquises sur la partie Nord de l'étang de Salses-Leucate

La surface impactée par l'ensemble des panaches d'eau plus froide que l'eau environnante détectés par l'étude est de 0.9 km^2 (les deux panaches présentés en section 4.2 inclus). Cette surface ne comprend pas les signaux détectés dans les ports séparant l'étang de la mer puisque ces signaux sont très probablement dus à des eaux de rinçage des bateaux ou d'évacuation d'eau superficielle sur cette partie urbanisée de l'étang. En utilisant la loi déterminée en section 4.2, le flux de décharge d'eau souterraine à l'étang est estimé à $0.73 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Cette estimation est cependant vraisemblablement une sous-estimation des apports d'eau souterraine à l'étang, puisque l'étude thermique n'a pas couvert tout l'étang. D'autre part, cette estimation représente tous les apports d'eau froide à l'étang, et pas seulement les apports des eaux souterraines. Par exemple le panache thermique visible au nord-est de la figure 4.7 provient d'un rejet d'eau de surface. Cela est visible sur l'image satellite où des petites rivières d'acheminement de l'eau sont visibles.

4.3.3 Conclusions sur l'utilisation de l'imagerie infrarouge thermique

L'étude des images en infrarouge thermique acquises durant le vol de septembre 2012 nous a permis de localiser différents sites de décharges potentielles d'eau souterraine en mer ou dans les étangs côtiers. Cependant, les limites de la méthode ont été mises en évidence à travers ces exemples. La première de ces limites correspond à l'incapacité de détecter les résurgences se déchargeant en profondeur (ex résurgence de la Vise dans l'étang de Thau ; section 4.2). Dans ce cas, le signal thermique est perdu en surface et ne peut pas être détecté par l'imagerie infrarouge thermique. Une autre limite à l'utilisation de cette méthode

Détection et première quantification des décharges d'eau souterraine en mer le long du littoral méditerranéen français

correspond à la nécessité d'effectuer des prélèvements *in situ* afin de confirmer que les panaches froids peuvent être reliés à des décharges d'eau souterraine. Idéalement, il faudrait être sur le terrain pour échantillonner le même jour que l'étude thermique pour être certain d'étudier le même phénomène. Une solution à cette contrainte peut être l'utilisation d'une caméra infrarouge thermique portable (ou installée sur un drone) qui permettrait d'acquérir des images pendant le prélèvement. Ensuite, la qualité de l'image dépend fortement de la trajectoire empruntée par l'avion. Premièrement, l'avion peut simplement passer à côté d'une résurgence d'eau souterraine. Deuxièmement, il faut que l'image en infrarouge thermique soit composée d'une partie « continentale » afin de pouvoir la géo-référencer. Cependant la partie continentale ne doit pas être trop importante puisque l'intérêt de ces images est la surface de l'eau. La position et l'altitude de l'avion sont donc primordiales. Toutes les images ne sont donc pas exploitables. La couverture spatiale apparaît assez faible. Avec un vol à 800 m d'altitude, la couverture totale des étangs était attendue. Cela aurait permis de localiser toutes les potentielles décharges d'eau souterraine dans ces systèmes côtiers. Enfin, la plage horaire de capture d'image est assez restreinte. En plus des contraintes météorologiques nécessaires au bon déroulement du vol et à la prise de vue (pas de nuage, peu de vent), la plage horaire de capture d'image se restreint au début de matinée et à la fin d'après-midi afin d'avoir des différences notables de température permettant l'exploitation des images. L'acquisition des images TIR la nuit est également souvent préconisée (Johnson et al., 2008)

L'utilisation de l'imagerie infrarouge thermique reste néanmoins un outil très puissant pour la détection des décharges d'eau souterraine en mer comme cela a été validé dans les calanques de Marseille-Cassis ou au niveau des sites où les résurgences ont été clairement identifiées. Les images TIR acquises en septembre 2012 ont permis de planifier des campagnes de prélèvement (ex Côte Bleue). Enfin, la relation entre la surface impactée par les panaches thermiques et le débit de décharge d'eau souterraine mise en évidence en section 4.2 a été utilisée pour fournir une estimation des apports d'eau souterraine au niveau de l'étang de Salses-Leucate.

4.4 Conclusions

Les images acquises par la caméra infrarouge thermique embarquée lors du survol du littoral méditerranéen français le 20 septembre 2012 nous a permis de (i) valider la méthode en détectant des résurgences d'eau souterraine connues et de (ii) détecter d'autres sites potentiels de décharge d'eau souterraine. Ces dernières ont fait l'objet d'études poussées à l'aide des isotopes du radium (Côte Bleue, Section 6) ou doivent faire l'objet d'étude pour confirmer l'origine du signal thermique. Il est cependant important de noter que les images ont été acquises en septembre 2012, alors que les études réalisées au cours de cette thèse l'ont été entre 2016 et 2018. Dans le cas où les décharges d'eau souterraine sont des systèmes qui présentent une grande variabilité temporelle, il est possible que les observations de terrain soient différentes des observations déduites des images en infrarouge thermique lorsque les études n'ont pas été réalisées en même temps. Cependant, même si dans certains cas les prélèvements ont été réalisés longtemps après l'acquisition des images TIR, nous avons confirmé sur le terrain ce qui avait été observé via les images TIR (ex : la Palme, Salses-Leucate, Calanques de Marseille-Cassis), ce qui suggère que certaines décharges d'eau souterraine sont relativement pérennes.

Les isotopes du radium nous ont permis d'effectuer une première quantification des principaux sites de décharges d'eau souterraine le long du littoral méditerranéen français. L'estimation du débit de la résurgence alimentant l'étang de La Palme à l'aide des isotopes du radium a été confirmé par comparaison avec la mesure du flux d'eau à l'aide d'un débitmètre. Une fois ces flux estimés, nous avons pu mettre en évidence une relation entre la surface du panache thermique et le flux d'eau souterraine. D'autres relations ont déjà été montrées pour d'autres sites. Les relations étant assez différentes d'un site à l'autre, il semble qu'elles doivent être utilisées pour quantifier des flux d'eaux à l'aide de l'imagerie infrarouge thermique seulement lorsque le panache thermique se situe dans une zone où les conditions hydrogéologiques et climatiques sont similaires à celles qui ont permis d'établir cette relation.

5 Etude des décharges d'eau souterraine et flux de circulation d'eau de mer dans les sédiments dans et au large de l'étang de La Palme

Sommaire

5.1	Introduction	123
5.2	Article: A comparison between water circulation and terrestrially-driven dissolved silica fluxes to the Mediterranean Sea traced using radium isotopes	125
5.3	Conclusion	147

5.1 Introduction

Ce chapitre présente les estimations des flux d'eau souterraine (décharges d'eau souterraine et circulation d'eau salée dans les sédiments) dans l'étang de La Palme ainsi que les échanges côte large ayant lieu entre la plage de la Franqui et l'eau côtière.

L'article présenté dans le chapitre 4 a permis la quantification du flux d'eau associé à la résurgence karstique qui sort dans le lavoir et qui se déverse dans l'étang ainsi qu'une estimation des flux de circulation de l'eau de l'étang dans les sédiments à l'aide d'un premier bilan de masse. Dans ce chapitre, un nouveau bilan de masse est réalisé dans l'étang de La Palme. Cette nouvelle étude est plus poussée puisque beaucoup plus d'échantillons ont été prélevés dans les différents bassins de l'étang et que des analyses supplémentaires ont été effectuées (sels nutritifs, éléments majeurs). Le flux de circulation d'eau estimé est comparable à celui donné dans la précédente étude, mais cette nouvelle étude permet également de donner une estimation des flux de nutriments à l'étang. Les échanges qui ont lieu en mer entre la bande sableuse (qui sépare l'étang à la mer) et les eaux côtières ont ensuite été estimés à l'aide d'échantillons collectés en mer à bord du R/V Nereis II. Les apports de nutriments qui résultent de la circulation d'eau de mer dans le sable et les sédiments ont été estimés et concurrencent les apports des fleuves locaux. La section 5.2 documente ces deux études qui font l'objet d'un article publié dans *Geochimica et Cosmochimica Acta* et dont je suis deuxième auteur.

D'autre part, la principale résurgence d'eau souterraine, qui sort au nord de l'étang au niveau du lavoir, a été suivie pendant presque toute la période de la thèse. Différents paramètres ont été suivis. Cette étude fera l'objet d'un article (Monnin et al., in prep). Les variations de salinité, pH, température et d'oxygène dissous en sortie du lavoir sont présentées en figure 5.1.

Etude des décharges d'eau souterraine et flux de circulation d'eau de mer dans les sédiments dans et au large de l'étang de La Palme

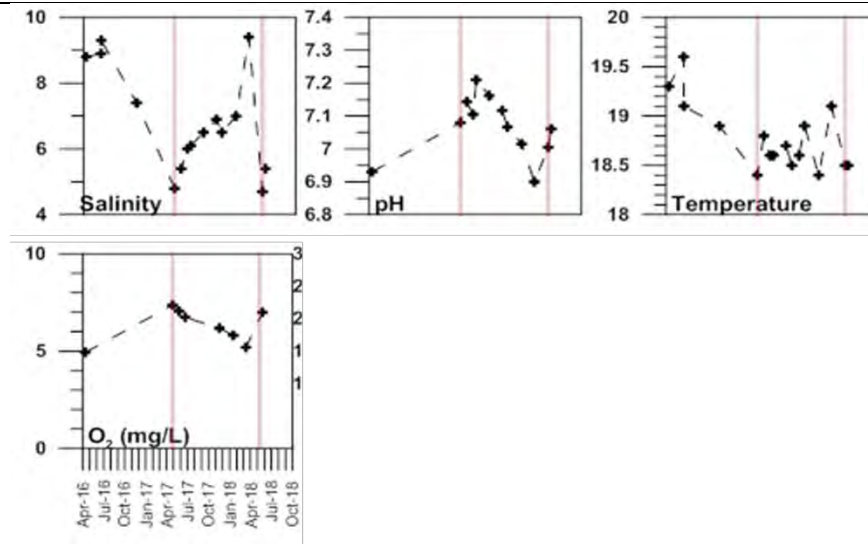


Figure 5.1 : Variations de salinité, pH, température et oxygène dissous de la résurgence d'eau souterraine du lavoir, source de l'étang de la Palme

La résurgence qui sort au nord de l'étang de La Palme (cf image en infrarouge thermique section 4.2) est en fait une source d'eau saumâtre. La salinité des eaux de la résurgence s'expliquent vraisemblablement par une infiltration d'eau salée (eau de mer) dans l'aquifère (intrusion saline). Il faut noter que la salinité des deux résurgences alimentant l'étang de Salses-Leucate (Font Estramar et Font Dame), localisées dans le même secteur, est moins élevée et n'est que de 2.6 et 2.2, respectivement (Bejannin et al., 2017). Cette différence de salinité entre les différentes résurgences karstiques de cette région indique qu'elles n'ont pas la même origine. La salinité de l'eau prélevée dans la résurgence de la Palme varie de 4.4 à 9 sur la durée de l'étude. Le maximum a été atteint à l'été 2016 avant de diminuer jusqu'au minimum en avril 2017. La salinité a de nouveau atteint 9 en avril 2018 avant de rapidement chuter à 5 en mai 2018. La température de la résurgence a perdu un degré entre avril 2016 et avril 2017. Après cette date la température se mesure entre 18.5 et 19 °C. Le maximum de pH a été observé le 6 juillet 2017, légèrement plus tard que le minimum de salinité mesuré le 28 avril. L'oxygène dissous varie inversement à la salinité. Les maxima d'oxygène dissous (7 mg L^{-1}) s'observent lors des minima de salinité. Cela indique vraisemblablement des apports d'eau douce et oxygénée à l'aquifère ayant pour origine les eaux de pluie. La variation de salinité des eaux de cette résurgence, et des eaux de l'aquifère serait alors plus probablement soumise à une recharge hydraulique d'eau douce continentale qu'à des infiltrations d'eau salée en période de sécheresse.

5.2 Article: A comparison between water circulation and terrestrially-driven dissolved silica fluxes to the Mediterranean Sea traced using radium isotopes

Résumé de l'article:

La circulation d'eau de mer au travers des sédiments est de plus en plus reconnue comme une importante source de nutriments, dont le silicium dissous (DSi), à l'océan côtier. Dans cette étude nous avons utilisé un bilan de radium (^{223}Ra , $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, ^{228}Ra) pour quantifier les flux de DSi entraînés par la circulation de l'eau en juin 2016 dans un petit étang côtier (l'étang de la Palme). Ces flux ont ensuite été comparés aux apports d'une source souterraine. Les apports de DSi associés à la circulation dans les sédiments (issus du $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$) sont un ordre de grandeur supérieurs ($1900 \pm 1700 \text{ mol d}^{-1}$) aux apports de la source souterraine ($250 \pm 50 \text{ mol d}^{-1}$) et plus importants que les apports associés à la diffusion moléculaire ($970 \pm 750 \text{ mol d}^{-1}$). La circulation de l'eau au travers des sédiments dans l'étang est une source insignifiante de ^{228}Ra . Cela indique que les apports de DSi associés à ce procédé ont lieu à une échelle temporelle de quelques jours. Des transects côte/large ont également été prélevés afin de quantifier les échanges qui ont lieu entre la bande sableuse (qui sépare l'étang à la mer) et les eaux côtières. Les eaux de surface ainsi échantillonnées montrent un enrichissement de radium et de DSi proche de la côte, lié aux échanges d'eau à travers la bande sableuse et l'effet des vagues. Extrapolés aux 9.5 km de bande sableuse adjacents à l'étang, les flux de DSi ainsi estimés sont de $2.3 \pm 1.3 \times 10^4 \text{ mol d}^{-1}$, proche des apports de la Têt en Novembre 2016 ($3.3 \pm 2.4 \times 10^4 \text{ mol d}^{-1}$). La relation entre la concentration de DSi et l'activité de $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, mais pas avec l'activité de ^{228}Ra , dans l'étang et dans l'eau de mer, indique que ces deux éléments ont une source commune, les sédiments. Les apports se font par la dissolution des particules lithogéniques qui a lieu sur une petite échelle de temps. Le flux des apports d'eau souterraine au Golfe du Lion ($3.8 \pm 2.2 \times 10^5 \text{ mol d}^{-1}$) sont probablement assez stables. Ces apports réguliers de DSi dus à la circulation d'eau au travers des sédiments des étangs et des plages bordant le littoral méditerranéen français permet de maintenir la production primaire dans la zone côtière. En effet, alors que ces flux sont constants, les apports de nutriments (N, P, DSi) par les eaux souterraines d'origine continentale ou par les fleuves peuvent fortement varier puisqu'ils dépendent essentiellement des précipitations, écoulements et recharges des aquifères.

Etude des décharges d'eau souterraine et flux de circulation d'eau de mer dans les sédiments dans et au large de l'étang de La Palme

Référence de l'article : Tamborski, J., Bejannin, S., Garcia-Orellana, J., Souhaut, M., Charbonnier, C., Anschutz, P., Pujo-Pay, M., Conan, P., Crispi, O., Monnin, C., Stieglitz, T., Rodellas, V., Andrisoa, A., Claude, C., van Beek, P., 2018. A comparison between water circulation and terrestrially-driven dissolved silica fluxes to the Mediterranean Sea traced using radium isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 238, 496–515. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.07.022>



A comparison between water circulation and terrestrially-driven dissolved silica fluxes to the Mediterranean Sea traced using radium isotopes

Joseph Tamborski^{a,*}, Simon Bejannin^a, Jordi Garcia-Orellana^{b,c}, Marc Souhaut^a,
Céline Charbonnier^d, Pierre Anschutz^d, Mireille Pujo-Pay^e, Pascal Conan^e,
Olivier Crispi^e, Christophe Monnin^f, Thomas Stieglitz^{g,h}, Valentí Rodellas^g,
Aladin Andrisoa^g, Christelle Claude^g, Pieter van Beek^a

^a LEGOS, Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales (Université de Toulouse, CNES, CNRS, IRD, UPS),
Observatoire Midi Pyrénées, 14 Ave Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

^b ICTA, Institut de Ciència i Tecnologia Ambientals, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Catalunya, Spain

^c Departament de Física, Universitat Autònoma de Barcelona, 08193 Bellaterra, Catalunya, Spain

^d EPOC, Environnements et Paléoenvironnements Océaniques et Continentaux, Université de Bordeaux, CNRS, UMR 5805, Talence, France

^e CNRS, UMR7621, Laboratoire d'Océanographie Microbienne (LOMIC), 66650 Banyuls/Mer, France

^f GET, Géosciences Environnement Toulouse (Université de Toulouse, CNRS, IRD, UPS), Observatoire Midi Pyrénées, 14 Ave Edouard
Belin, 31400 Toulouse, France

^g Aix-Marseille Université, CNRS, IRD, INRA, Coll France, CEREGE, Europôle de l'Arbois, BP80, 13545 Aix-en-Provence, France

^h Centre for Tropical Water & Aquatic Ecosystem Research, James Cook University, Townsville, QLD 4811, Australia

Received 11 December 2017; accepted in revised form 13 July 2018; available online 20 July 2018

Abstract

The circulation of seawater through permeable coastal sediments is increasingly recognized as an important source of nutrients, including dissolved silica (DSi), to the coastal ocean. Here, we utilized a Ra isotope (^{223}Ra , $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, ^{228}Ra) mass balance to quantify DSi fluxes driven by water circulation to a small shallow coastal lagoon (La Palme; French Mediterranean) during June 2016, as compared to karstic groundwater spring inputs. The DSi flux driven by lagoon water circulation (derived from $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$) was approximately one order of magnitude greater ($1900 \pm 1700 \text{ mol d}^{-1}$) than the DSi load of the karstic groundwater spring ($250 \pm 50 \text{ mol d}^{-1}$) and greater than molecular diffusion ($970 \pm 750 \text{ mol d}^{-1}$). Lagoon water circulation was a negligible source of ^{228}Ra , indicating that circulation-driven DSi inputs occur over a time-scale of days. Off-shore transects were studied to quantify fluxes of marine-derived submarine groundwater discharge (SGD) from the permeable sandy coastline adjacent to the lagoon, into the Mediterranean Sea. Surface water transects revealed near-shore enrichments of Ra and DSi, attributed to wave-setup and water exchange through the permeable beach between the lagoon and the sea. Upscaling over the 9.5 km stretch of sandy beaches results in a marine SGD-driven DSi flux of $2.3 \pm 1.3 \times 10^4 \text{ mol d}^{-1}$, similar in magnitude to the Têt river during November 2016 ($3.3 \pm 2.4 \times 10^4 \text{ mol d}^{-1}$), the largest river in the region. A positive relationship between DSi and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ in lagoon water and seawater, but not ^{228}Ra , suggests that $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and DSi enrichments are derived from a similar source, the sediment (i.e. lithogenic particle dissolution), operating on short time-scales. A marine SGD-driven DSi flux to the Gulf of Lions ($3.8 \pm 2.2 \times 10^5 \text{ mol d}^{-1}$) is likely continuous over time. The relatively constant DSi inputs from water circulation for the shallow lagoons and beaches along the French Mediterranean Sea

* Corresponding author.

E-mail address: joseph.tamborski@legos.obs-mip.fr (J. Tamborski).

may sustain primary production in the coastal zone. In comparison, terrestrial groundwater and rivers supply temporally variable nutrient (N, P, Si) inputs via changes in regional precipitation, runoff and aquifer storage.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Circulation; Submarine groundwater discharge; Pore water exchange; Radium isotopes; Dissolved silica; Mediterranean Sea

1. INTRODUCTION

Dissolved silica (DSi) is a major nutrient which partly supports diatom primary productivity in coastal oceans (Tréguer and De La Rocha, 2013). There is increasing evidence that fluxes of DSi to the coastal ocean may be enhanced either by dissolution of biogenic particles within permeable coastal sediments (Anschutz et al., 2009) or by dissolution of the permeable sediment itself in the presence of seawater (Ehlert et al., 2016). In either scenario, the primary mechanism behind DSi transport to the water column is from the advective movement of pore water across the sediment-water interface or from the coastal aquifer, broadly defined as submarine groundwater discharge (SGD), “regardless of fluid composition or driving force” (Burnett et al., 2003). In the absence of terrestrial (i.e. fresh) groundwater inputs, this process may be defined as water circulation or marine SGD, which includes both large-scale and short-scale (sometimes referred as pore water exchange; PEX) circulation processes (Burnett et al., 2003; Santos et al., 2012).

Pore waters obtain unique geochemical signatures in terms of carbon (Cyronak et al., 2014), nutrients (Bernier, 1980; Slomp and Van Cappellen, 2004), trace metals (Beck et al., 2010; Trezzi et al., 2016) and natural radionuclides (Moore, 1996; Garcia-Orellana et al., 2013) within permeable coastal sediment (Moore, 1999). DSi enrichments in pore waters, which cannot be explained by simple binary mixing between seawater and groundwater, have been observed in various coastal water bodies throughout the world (Ullman et al., 2003; Kim et al., 2005; Weinstein et al., 2011; Anschutz et al., 2016; Ehlert et al., 2016; Urquidí-Gaume et al., 2016). This non-conservative DSi enrichment, combined with terrestrial inputs of DSi (rivers and groundwater), may have a significant biogeochemical impact on the coastal ocean. For example, SGD-driven DSi inputs were suggested to help maintain mixed-algal populations in a bay surrounded by heavy industry (Lee et al., 2009) and have also lead to increased diatom assemblages adjacent to coastal groundwater springs (Walti et al., 2015). SGD-driven nutrient fluxes, including DSi, have been shown to impact primary production in a setting dominated by diffuse SGD, while groundwater spring environments were more variable (Tovar-Sánchez et al., 2014; Sugimoto et al., 2017). In karstic watersheds, DSi is generally enriched in terrestrial groundwater and depleted in ocean waters, making DSi a useful tracer of terrestrial SGD, particularly when combined with radium isotopes (García-Solsona et al., 2010a, 2010b; El-Gamal et al., 2012; Null et al., 2014).

Naturally occurring radium isotopes (^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra , ^{228}Ra) have been widely used to estimate volumetric water fluxes,

as these tracers can spatially integrate different flow paths over large areas (Swarzenski, 2007). These radionuclides are enriched in pore water relative to surface waters due to alpha recoil following production from the decay of their particle-associated Th parent, and due to desorption from sediment solids via cation substitution and displacement in high ionic strength solutions (Webster et al., 1995). Mass balances of Ra isotopes can be used to quantify inputs of SGD in enclosed and semi-enclosed environments (Beck et al., 2007; Rodellas et al., 2017). Shore-perpendicular surface water transects from the coast to the open sea are commonly investigated to determine net exchange offshore, which in turn can be used to derive SGD fluxes from long-lived ^{226}Ra and ^{228}Ra surface water gradients (Moore, 2000a). Short-lived ^{223}Ra ($t_{1/2} = 11.4$ d) and ^{224}Ra ($t_{1/2} = 3.66$ d) can be used to trace short time-scale processes, while longer-lived ^{226}Ra ($t_{1/2} = 1600$ y) and ^{228}Ra ($t_{1/2} = 5.75$ y) may capture longer time-scale discharge processes (Cai et al., 2014; Rodellas et al., 2017).

Total SGD-driven DSi inputs are comparable or higher than riverine inputs in the Mediterranean Sea (Rodellas et al., 2015). There is little information to date in the Mediterranean Sea comparing the flux of DSi from water circulation or marine SGD, either via dissolution of sediment or biogenic particles, to that of terrestrial groundwater and riverine inputs (Anschutz et al., 2016). The Mediterranean Sea is, globally considered, an oligotrophic sea rich in oxygen and deficient in nutrients such as silica, nitrogen and phosphorus; however, nutrient budget calculations are based on non-synoptic and sometimes sparse data (Durrieu de Madron et al., 2011). The release of DSi from lithogenic particle dissolution in the presence of seawater has been experimentally (Techer et al., 2001; Anschutz et al., 2009; Morin et al., 2015) and physically (Ehlert et al., 2016) observed, and has been invoked as a mechanism to explain the DSi imbalance in the Mediterranean Sea (Jeandel and Oelkers, 2015). At a regional scale, the Gulf of Lions (France) is a nutrient sink compared to other Mediterranean regions (Schroeder et al., 2010). Major Mediterranean basin river fluxes over the last several decades have experienced an increase in nitrogen and decrease in phosphorus loadings due to anthropogenic activity (Durrieu de Madron et al., 2011), which has considerably modified the N:P stoichiometry (Ludwig et al., 2009); however, information on nutrient inputs from water circulation to coastal lagoons and from marine SGD to the Gulf of Lions remain poorly known.

In this study, we utilize a Ra mass balance in a shallow coastal lagoon to assess the relative importance of DSi inputs from a karstic groundwater spring compared to lagoon water circulation. In addition, we provide a first-order approximation of the marine SGD-driven DSi flux

(from wave-setup and water exchange across permeable sand barriers) to the Gulf of Lions, as compared to riverine DSI inputs. The purpose of this study is to demonstrate the broad importance of water circulation in conveying DSI to the coastal ocean on a local and regional scale, and its general biogeochemical impact.

2. METHODOLOGY

2.1. Site description

La Palme lagoon is a small, shallow lagoon located on the French Mediterranean coastline (Fig. 1). Tides have a minor influence on La Palme lagoon, as the tidal range in this area of the Mediterranean Sea is approximately 20–30 cm. Water exchange between the lagoon and the sea is confined to a small inlet in the southeast corner of

the lagoon, and can be seasonally opened from high-energy storm-events, which frequently occur during winter months. Stream inputs vary seasonally with the local hydrologic conditions, and typically cease flow during the summer. A karstic groundwater spring feeds into a former wash basin (lavoir), which discharges into the northern basin of the lagoon via a small-stream. Groundwater discharge from this spring (salinity 4–10) varies between 0.01 and $0.04 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (Stieglitz et al., 2013; Bejannin et al., 2017), and has been shown to maintain brackish ecosystem functioning in the lagoon during the dry summer months (Stieglitz et al., 2013).

Previous estimates of lagoon water circulation within La Palme lagoon vary from 0.29 to $2.1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ during summer 2009, estimated from a ^{222}Rn , water and salt balance, where strong winds were hypothesized to drive circulated water exchange (Stieglitz et al., 2013). Bejannin et al. (2017)

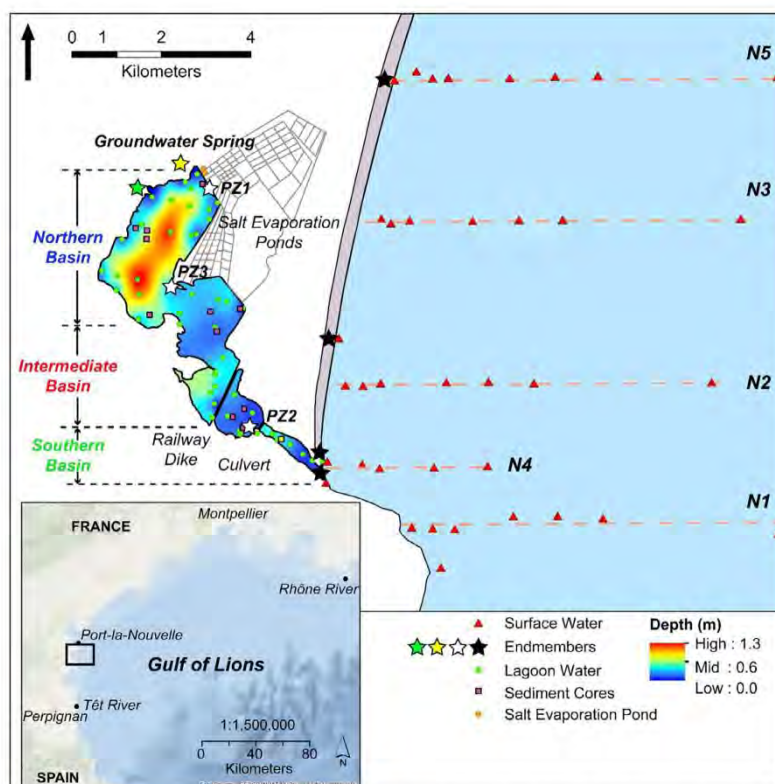


Fig. 1. La Palme lagoon, located in southern France, adjacent to the Mediterranean Sea (inset; black square). Lagoon surface waters were collected during June 2016 (green circles), open surface water transects were collected during November 2016 (red triangles). Sediment cores (purple squares) were collected during May and September 2017. The sediment core for the DSI incubation experiment is indicated by a yellow square. The sediment core for the Ra diffusion experiment was collected next to PZ2. Lagoon water depth is specific to the June 2016 sampling period. Endmember samples are indicated by stars, including the sewage outlet (green), groundwater spring (yellow), lagoon pore waters (white) and beach pore waters (black). The gray shaded area indicates the sandy 9.5 km long shoreline (not to scale). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

estimated a predominantly circulation-driven flux between 0.56 and $1.7 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ during July 2009, derived from a ^{223}Ra and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ mass balance, while Rodellas et al. (2018) recently estimated ^{222}Rn and water balance-derived circulation fluxes between 0.5 and $1.0 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ in the northern basin of the lagoon, between June 2016 and June 2017. The northern, intermediate and southern lagoon basins have limited water exchange due to long surface water residence times (Bejannin et al., 2017) from constructed dikes and railways which impede surface exchange between basins (Fig. 1). The southern basin encompasses the area between the lagoon outlet and the railway dike; the intermediate basin is defined as the area between the railway dike north to the 0.4 m bathymetric contour (during June 2016), which separates the intermediate basin from the northern basin (Fig. 1).

Surficial sediments (upper 5 cm) vary in grain size throughout the lagoon; fine-grained sediments ($\leq 50 \mu\text{m}$) dominate the deepest ($\leq 1.3 \text{ m}$) section of the northern basin of the lagoon while fine-to-coarse grained sands (~ 100 – $500 \mu\text{m}$) make up the rest of the northern basin (41 – 60% of bottom-surface area). Fine-to-coarse grained sands (~ 100 – $500 \mu\text{m}$) dominate the shallower intermediate ($\leq 0.6 \text{ m}$) and southern ($\leq 0.4 \text{ m}$) lagoon basins ($>90\%$ of bottom-surface area) (IFREMER, 2003). The permeable shoreline from the lagoon outlet north toward Port-la-Nouvelle (Fig. 1) is made up of fine-to-coarse sands (~ 200 – $500 \mu\text{m}$). There are no river or stream inputs along this 9.5 km stretch of coastline.

2.2. Field sampling

La Palme lagoon surface waters were sampled between 14 and 16 June 2016. Surface water samples were collected throughout the lagoon ($\sim 20 \text{ L}$) via submersible or hand pumps into triple-rinsed plastic cubitainers for Ra analysis; water depth was simultaneously measured with a leveling rod (Fig. 1). Salinity and pH were measured *in-situ* using a WTW probe (Multi 3430), for all surface samples. Additional samples were taken from the groundwater spring to determine the karstic groundwater endmember, as well as two salt evaporation ponds and a sewage outlet. The discharge of the groundwater spring was directly measured using a flow-meter (Hydrek BFM 801) during September 2016. Pore water samples were taken from select locations (PZ1, PZ2 and PZ3; Fig. 1) in the lagoon during March 2016 and June 2016 using a stainless-steel drive-point piezometer for Ra isotopes; nutrient samples were collected during June 2016 only. Pore waters were collected between 20 and 140 cm depth below the sediment surface; depending on the station, this corresponded to specific sample depths of 20 , 30 , 40 , 50 , 75 , 100 and 140 cm . Small volumes of pore water ($<0.5 \text{ L}$) were sampled for Ra isotopes to prevent mixing between different depth layers and with overlying lagoon waters.

A wide-diameter (22 cm) fine-grained sediment core ($D_{10} \sim 50 \mu\text{m}$) was collected in La Palme Lagoon during November 2016 to determine the diffusive flux of Ra from the sediment to the water column (Fig. 1). Additional sediment cores (10 – 20 cm in length; 10 cm diameter) were col-

lected in May and September 2017 to define the vertical distribution of DSI at the sediment-water interface, to assess the diffusive flux between the sediment and the water column. Three to five stations were sampled for each basin of the lagoon (Fig. 1); DSI core sampling was carried out manually using 10-cm diameter PVC tubes. Sealed cores were immediately brought to the shore for pore water extraction. A sub-sample of each core interval (1 – 2 cm thick slices) was immediately sealed in a pre-weighed vial for further water content determination and porosity calculation. A second sub-sample was placed in a centrifuge vial ($0.2 \mu\text{m}$ VIVASPIN20; Anschutz and Deborde, 2016) and pore waters were extracted by centrifugation at 4000 rpm for 20 min . Waters were stored at 4°C until DSI analysis.

Five surface water transects ($\sim 100 \text{ L}$ for Ra isotopes) were sampled offshore of La Palme Lagoon, into the Mediterranean Sea, during November 2016 aboard the *R/V Nereis II* (Fig. 1). These profiles extend from 0.2 to 8.0 km offshore and cover over 7 km of the 9.5 km sandy shoreline between the outlet of La Palme lagoon and Port-la-Nouvelle (Fig. 1). Depth profiles of salinity and temperature were measured at each station using a calibrated CTD (Sea-Bird SBE 19 SeaCat). Coastal surface waters and shallow (0.5 m) beach pore waters (dug from boreholes) were sampled directly adjacent to the shoreline during the cruise (two northern beach stations; Fig. 1). Pore waters were sampled in June 2016 at the two southern end-member stations in a shore-perpendicular transect between the lagoon and sea (Fig. 1), from the shoreline to $<60 \text{ m}$ distance from the sea across the beach ($n = 3$ samples per transect).

2.3. Analytical methods

Mediterranean surface water, karstic groundwater, lagoon surface water and pore waters (taken from the drive-point piezometer) were immediately filtered in the field (using $0.45 \mu\text{m}$ cellulose acetate filters) and stored in 20 mL polyethylene vials at -20°C until analysis for DSI, NO_3^- , NO_2^- , and PO_4^{3-} . In the laboratory, samples were analyzed by colorimetry on a Seal-Bran-Luebbe autoanalyzer AA3 HR (Aminot and Kérouel, 2007); analytical precision for DSI, NO_3^- , NO_2^- and PO_4^{3-} is $\pm 0.1 \mu\text{M}$, $\pm 0.05 \mu\text{M}$, $\pm 0.02 \mu\text{M}$ and $\pm 0.02 \mu\text{M}$, respectively. Samples were diluted either $10\times$ or $100\times$ with deionized water and analyzed for Ba, Sr and Si via ICP-OES; analytical precision is $\leq 10\%$ for all analytes. Lagoon water saturation states ($\log Q/K$) were calculated in PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2013) using the THERMOCHEM database (Blanc et al., 2012).

Dissolved Ra was quantitatively adsorbed onto MnO_2 coated acrylic fiber by passing the water through the fiber at a low flow rate ($<0.5 \text{ L min}^{-1}$); fibers were triple rinsed with Ra-free deionized water and partially dried in a compressed air stream (Sun and Torgersen, 1998). Short-lived ^{223}Ra and ^{224}Ra were counted using a radium delayed coincidence counting system (RaDeCC) (Moore and Arnold, 1996). ^{223}Ra was determined from a second count approximately 10 days after the first count; ^{228}Th was determined

from a third count ~4 weeks after sample collection to determine supported ^{224}Ra activities that are used to determine excess ^{224}Ra (denoted $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$). Samples were counted again ≥ 6 months after collection to determine the initial ^{228}Ra activity (Moore, 2008). Detector efficiencies were determined using ^{232}Th and ^{227}Ac standards in secular equilibrium with their daughters. Analytical counting uncertainties were estimated by standard rules of error propagation and are reported with a 1σ confidence interval (Garcia-Solsona et al., 2008a).

The sediment core for Ra analysis was incubated following the methods of Beck et al. (2007). The core was incubated in the laboratory with lagoon water (of a known Ra activity) for various time intervals, after which the overlying water was extracted and replaced with new lagoon water (of a known Ra activity), to determine the sediment Ra flux driven by diffusion and bioirrigation (polychaetes found within the core). Suspended particle concentrations in the lagoon surface waters were measured in February 2017 (during high winds) via vacuum filtration using 0.45

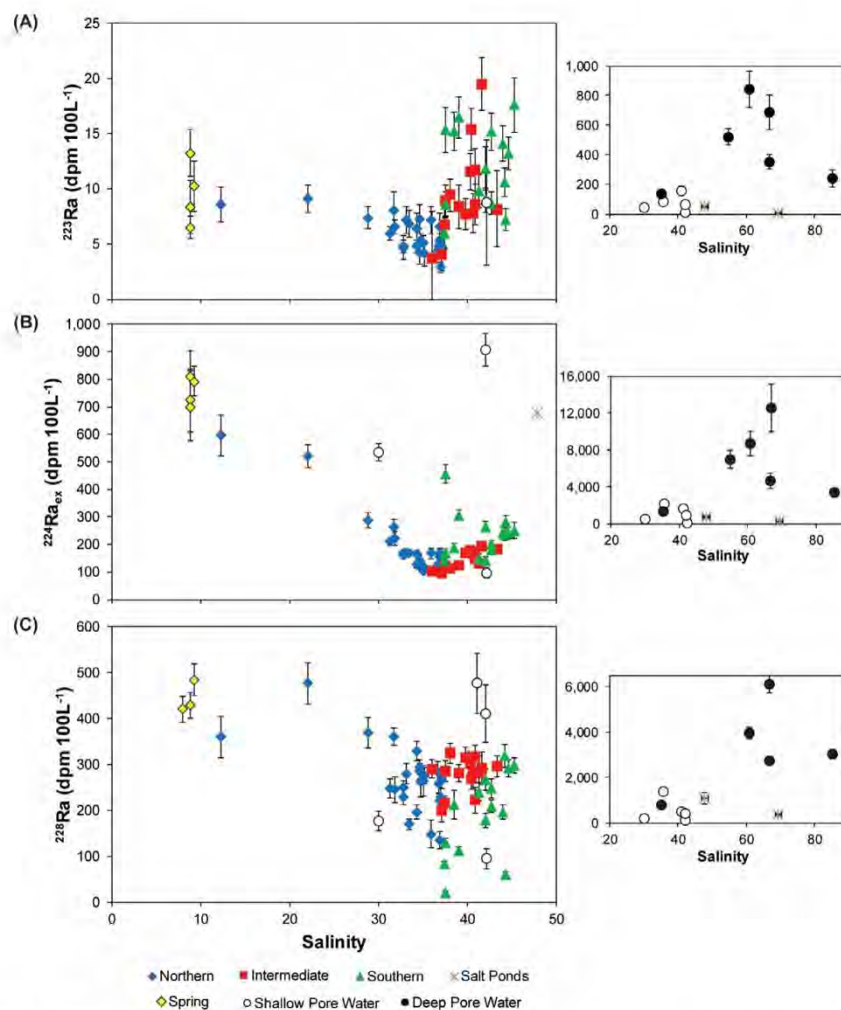


Fig. 2. ^{223}Ra (A), $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ (B) and ^{228}Ra (C) activity vs. salinity for La Palme lagoon surface waters and pore waters. Lagoon surface water samples are grouped by basin (northern, intermediate and southern). Pore water and salt pond samples are presented on the right-hand side for improved visualization. Note that most of these points are out of range on the left-hand panels. Shallow pore waters (20–40 cm) are indicated by hollow circles; deep pore waters (50–140 cm) are indicated by filled circles.

μm pore space filters. Additions of fine-grained dry-sediment (sieved to grain size $\geq 0.45 \mu\text{m}$, $\leq 50 \mu\text{m}$; sampled next to PZ1; Fig. 1) were added to 20 L of Ra-free lagoon water, shaken for 5 min, and measured following the methodology outlined above, to determine the Ra flux driven by desorption of re-suspended sediments ($n = 6$; Luek and Beck, 2014).

DSi diffusive fluxes were calculated using Fick's first law for the May and September 2017 cores. The molecular diffusion coefficient value (Schultz and Zabel, 2006) was corrected for *in-situ* temperature and porosity (Boudreau, 1996). Porosity was calculated from particle density and water content determined by the weight difference between wet and freeze-dried sediment, after sea salt correction. The density of particles was estimated at 2.65 g cm^{-3} (Bernier, 1980), i.e. mean density of aluminosilicate and calcium carbonate minerals. Sediment from the southern basin (~ 200 – $250 \mu\text{m}$) was incubated with *in-situ* lagoon water (Fig. 1) in order to assess the kinetics of DSi enrichment in pore water through lithogenic particle dissolution, for two different water/particle ratios (Anschutz et al., 2009). In the first incubation, 7 g sand and 6 mL water were continuously stirred. The second experiment consisted of 2 g sand with 40 mL water. One mL of water was regularly sampled and replaced by 1 mL *in-situ* lagoon water over 16 days.

3. RESULTS

3.1. La Palme Lagoon

Four distinct geochemical endmembers were observed in La Palme Lagoon: (i) the karstic groundwater spring (salinity = 8.4 ± 0.7); (ii) an evaporative, hyper-saline pore water (salinity > 38); (iii) the salt evaporation ponds (salinity = 48–69) and (iv) the open Mediterranean Sea (salinity ~ 38) (Figs. 2 and 3). Lagoon surface waters were brackish in the northern basin (salinity = 33 ± 5), reflecting inputs from the karstic groundwater spring, with increasing salinity in the intermediate (salinity = 40 ± 2) and southern (salinity = 42 ± 3) basins, both of which were higher on average than the open Mediterranean Sea (38; Table 1). The karstic groundwater spring exhibited Ra activities of $11 \pm 3 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$ for ^{223}Ra , $710 \pm 80 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$ for $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and $450 \pm 30 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$ for ^{228}Ra ($n = 4$). Over the course of six different sampling events, Bejannin et al. (2017) found ^{223}Ra , $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and ^{228}Ra activities between 16–43 dpm 100 L^{-1} , 427–652 dpm 100 L^{-1} and 84–237 dpm 100 L^{-1} , respectively, linked to the changing salinity of the spring. Mean Ra activities ($\pm \text{STD}$) were greatest for lagoon pore waters and exhibited strong vertical gradients, where deep samples ($^{223}\text{Ra} = 400 \pm 270 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$, $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}} = 5500 \pm 3900 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$, $^{228}\text{Ra} = 2800 \pm 1900 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$; $n = 7$) were approximately 5–10 times greater than shallow samples ($^{223}\text{Ra} = 70 \pm 49 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$, $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}} = 1060 \pm 740 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$, $^{228}\text{Ra} = 500 \pm 450 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$; $n = 5$; Table 1). The salt evaporation ponds ($^{223}\text{Ra} = 7$ – $51 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$, $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}} = 287$ – $676 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$, $^{228}\text{Ra} = 362$ – $1090 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$) likely contributed little Ra to La Palme lagoon, based on the measured Ra concentration and salinity (Fig. 2); we found no evidence of a

connection between the salt ponds and the lagoon through visual inspection. There was no evidence of a Ra isotope or nutrient (DSi, NO_3^-) source from samples taken adjacent to the sewage outlet during June 2016 (Figs. 1 and 3).

Lagoon waters in the northern basin showed high activities of Ra isotopes derived from the groundwater spring, where Ra activities were elevated closest to the spring (Figs. 2 and 3). In the intermediate and southern basins of the lagoon, ^{223}Ra and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities increased with increasing salinity. Despite these general trends, there was observable spatial variability between the three Ra isotopes. Lagoon waters adjacent to the groundwater spring outlet were highest in $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and ^{228}Ra . ^{223}Ra was greatest at the intersection between the intermediate and southern basins, while $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities were lowest in the intermediate basin. In contrast, ^{228}Ra activities were more uniform throughout the entire lagoon, but lowest in the southern basin, near the outlet to the Mediterranean Sea (Fig. 3). Lagoon waters were near equilibrium with respect to barite in the northern and intermediate basins and under-saturated in the southern basin; all lagoon basins were under-saturated with respect to celestine (Table 2). In the northern basin, we observed lagoon water Ra activity distributions that reflected two-endmember linear mixing between the groundwater spring and higher salinity lagoon waters (Fig. 2); thus, barite (and celestine) precipitation likely did not scavenge Ra and therefore did not impact the distribution of dissolved Ra.

The spatial distribution of dissolved silica (DSi) was similar to that of $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ (Figs. 3 and 4), with higher concentrations adjacent to the groundwater spring outlet, lower concentrations in the intermediate basin and elevated concentrations (above seawater) in the southern basin. DSi was negatively correlated with salinity in the northern basin (p value < 0.001 ; $R^2 = 0.79$) and positively correlated with salinity in the intermediate (p value = 0.0346; $R^2 = 0.34$) and southern (p value = 0.001; $R^2 = 0.65$) basins. DSi was positively correlated with $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ in the northern (p value < 0.001 ; $R^2 = 0.90$) and southern (p value = 0.0146; $R^2 = 0.42$) basins (Fig. 5). In the northern basin, DSi was positively correlated with ^{223}Ra (p value = 0.0021; $R^2 = 0.49$) and ^{228}Ra (p value = 0.0342; $R^2 = 0.35$), while there was no relationship between DSi and ^{223}Ra or ^{228}Ra in the intermediate and southern basins (Fig. 5). Quartz and amorphous silica were under-saturated in the surface waters of the lagoon (Table 2).

3.2. Offshore transects

Surface water transects sampled offshore of La Palme lagoon during November 2016 (Fig. 1) displayed elevated ^{223}Ra , $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and DSi near the coastline that decreased with increasing distance offshore (Fig. 6). Pore waters sampled from shallow (0.5 m) beach pits next to the shoreline were significantly enriched in ^{223}Ra (44–65 dpm 100 L^{-1}), $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ (1030–1730 dpm 100 L^{-1}), ^{228}Ra (58–62 dpm 100 L^{-1}) and DSi (5.8–24.2 μM); mean pore water salinity (37.0 ± 0.5) was slightly lower than coastal Mediterranean seawater ($n = 8$). Short-lived $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ was significantly correlated with DSi in surface water samples (Fig. 5). There

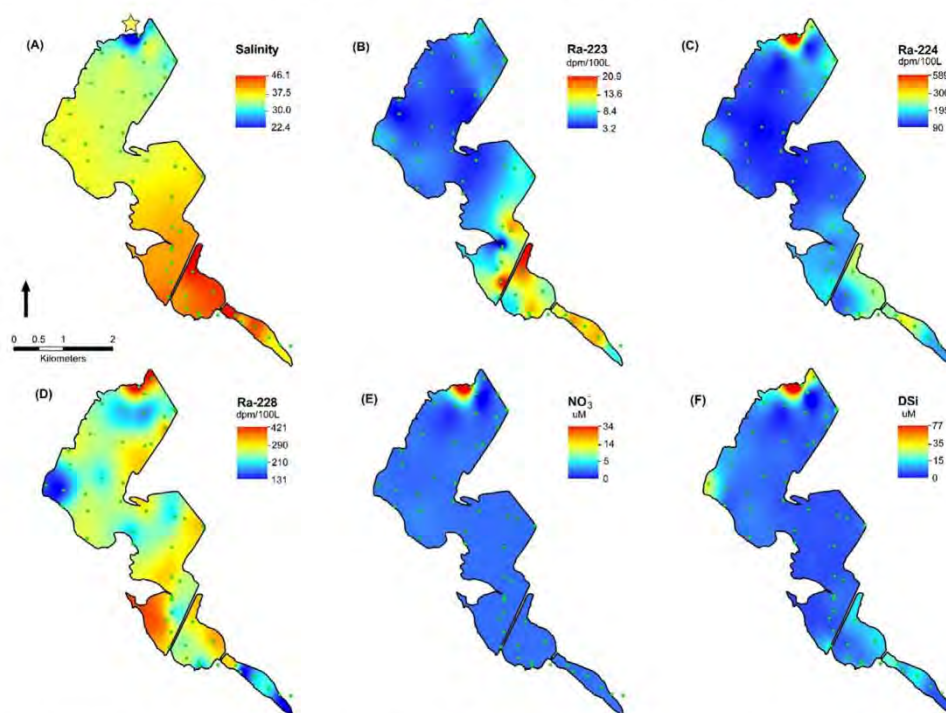


Fig. 3. Interpolated surface water distributions of (A) salinity, (B) ^{223}Ra , (C) $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, (D) ^{228}Ra , (E) NO_3^- and (F) DSi in La Palme lagoon, during June 2016. The green dots represent the sampling locations. Note the interpolation color scale is not linear and differs between plots to improve visualization. The yellow star in (A) marks the location of the karstic groundwater spring. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 1

Mean ($\pm$ STD) lagoon water (northern, intermediate and southern), karstic groundwater spring and lagoon pore water salinity, ^{223}Ra , $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, ^{228}Ra and DSi during June 2016. Shallow PW = shallow lagoon pore water samples. DSi concentrations are from <10 cm depth, used in the flux calculation (June 2016, May 2017 and September 2017). Shallow pore water DSi concentrations are corrected for overlying lagoon water DSi. Shallow Ra activities are from 20 to 40 cm depth. Deep PW = lagoon pore water samples between 50 and 140 cm depth from the drive-point piezometers; DSi concentrations are for 50 cm depth only (June 2016).

Endmember	Salinity	^{223}Ra dpm 100 L $^{-1}$	$^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ dpm 100 L $^{-1}$	^{228}Ra dpm 100 L $^{-1}$	DSi μM	n
Northern	33 ± 5	6 ± 2	180 ± 120	270 ± 70	15 ± 21	Ra = 27; DSi = 24
Intermediate	40 ± 2	9 ± 4	140 ± 30	280 ± 40	4 ± 4	Ra = 15; DSi = 15
Southern	42 ± 3	12 ± 4	230 ± 80	190 ± 90	9 ± 7	Ra = 15; DSi = 14
Spring	8.4 ± 0.7	11 ± 3	710 ± 80	450 ± 30	114.0 ± 0.2	Ra = 4; DSi = 3
Shallow PW	38 ± 8	70 ± 49	1060 ± 740	500 ± 450	32 ± 14	Ra = 5; DSi = 17
Deep PW	59 ± 16	400 ± 270	5500 ± 3900	2800 ± 1900	129 ± 23	Ra = 7; DSi = 3

are no external input sources (i.e. rivers or streams) along the 9.5 km investigated shoreline to cause the observed geochemical gradients, aside from molecular diffusion from the sediment, such that surface enrichments were likely derived

from marine SGD (exchange between permeable sand barriers and wave-setup). Assuming that advection is negligible and the system is in steady-state, we estimated horizontal eddy diffusivity (K_h ; Moore, 2000a) between 18–70 $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

Table 2

Summary of lagoon water pH and relevant saturation state indices ($\pm$ STD), determined using PHREEQC. Negative values indicate under-saturation conditions, positive values indicate saturation conditions.

	pH	Barite log SI	Celestine log SI	Quartz log SI	Amorphous Silica log SI	n
Northern	8.41 ± 0.23	0.09 ± 0.02	-0.84 ± 0.06	-1.3 ± 0.3	-2.3 ± 0.3	23
Intermediate	8.35 ± 0.03	0.12 ± 0.03	-0.76 ± 0.01	-1.6 ± 0.2	-2.6 ± 0.2	7
Southern	8.35 ± 0.15	-0.10 ± 0.20	-0.75 ± 0.03	-1.3 ± 0.3	-2.3 ± 0.3	11

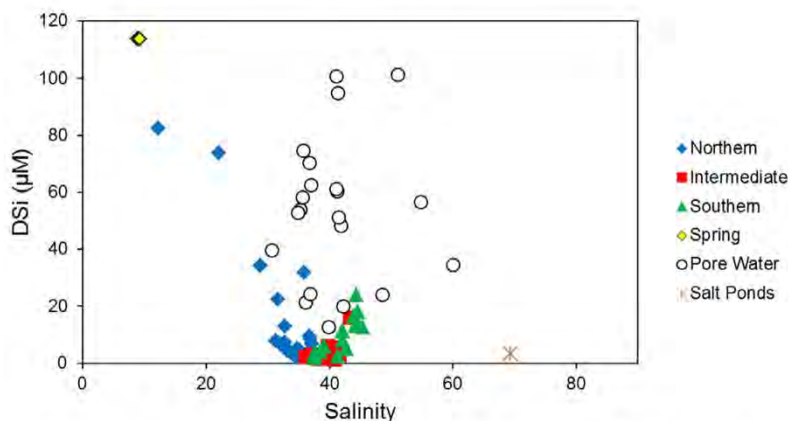


Fig. 4. DSi vs. salinity for La Palme lagoon surface waters and pore waters collected during June 2016. Lagoon surface water samples are grouped by basin (northern, intermediate and southern). Pore water samples were taken from drive-point piezometers within the lagoon (Fig. 1).

for ^{223}Ra and $14\text{--}219\text{ m}^2\text{ s}^{-1}$ for $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, for the five-surface water transects ($\geq 200\text{ m}$ offshore).

3.3. Sediment: diffusive fluxes & dissolution experiments

Ra fluxes from fine-grained sediments (J_{Ra}) were estimated for each individual incubation time point as:

$$J_{\text{Ra}} = \frac{(Ra_t - Ra_o) \times V}{A \times t} \quad (1)$$

where Ra_t is the measured Ra activity at time t , Ra_o is the initial Ra activity of the overlying water, V is the water volume overlying the core and A is the sediment core surface area. Burrow structures were apparent on the sides of the core; therefore, we assume that the measured Ra flux was supported by both molecular diffusion and bioirrigation. Mean ($\pm$ SD) ^{223}Ra and ^{224}Ra fluxes equal 3.6 ± 1.4 and $75 \pm 50\text{ dpm m}^{-2}\text{ d}^{-1}$, respectively ($n = 5$). We use an average of the first two incubation time points for ^{228}Ra , which have the lowest analytical uncertainties, with an assumed uncertainty of 50% ($15 \pm 8\text{ dpm m}^{-2}\text{ d}^{-1}$). Mean ($\pm$ SD) fine-grained sediment (grain size $\geq 0.45\text{ }\mu\text{m}$, $\leq 50\text{ }\mu\text{m}$) available for desorption was $0.24 \pm 0.05\text{ dpm g}^{-1}$ sediment dry weight for ^{224}Ra and $0.008 \pm 0.007\text{ dpm g}^{-1}$ for ^{223}Ra ($n = 6$).

Lagoon pore waters showed gradients of DSi at the sediment-water interface during June 2016, May 2017 and

September 2017. The concentration of DSi in sandy sediments was between 10 and $100\text{ }\mu\text{M}$ at 10 cm depth (Fig. 7). In muddy sediments of the northern basin and in sites with sea-grass in the southern basin, DSi concentrations reached $400\text{ }\mu\text{M}$ at the bottom of the cores ($\sim 10\text{--}20\text{ cm}$ depth). Permeable sandy sediments have relatively low and constant DSi vs. depth concentrations, unlike DSi profiles from muddy sediments which exhibit strong vertical DSi gradients. The small DSi concentration gradient in permeable sandy sediments suggests that DSi concentrations are homogenized through advective flows. Mean ($\pm$ SD) diffusive fluxes of DSi to the water column in May and September 2017 were 56 ± 51 and $188 \pm 173\text{ }\mu\text{mol m}^{-2}\text{ d}^{-1}$, respectively ($n = 12$), considering both muddy and sandy sediments. The hydrologic conditions in September 2017 were close to those of June 2016, with low water level and high salinities in the water column; therefore, we assume that the gradient of DSi in June 2016 was in the range of what was measured in September 2017 (Fig. 7). DSi fluxes were highest in the northern and the southern basins. Accordingly, the total diffusive DSi flux, assessed from the addition of fluxes for each basin, equaled $970 \pm 750\text{ mol d}^{-1}$ in September 2017 (Table 3).

The release of DSi from lithogenic particle (i.e. sediment) dissolution in the presence of lagoon water from the incubation experiments showed a constant increase in DSi of $100\text{ }\mu\text{M}$ for the first several days until a stable,

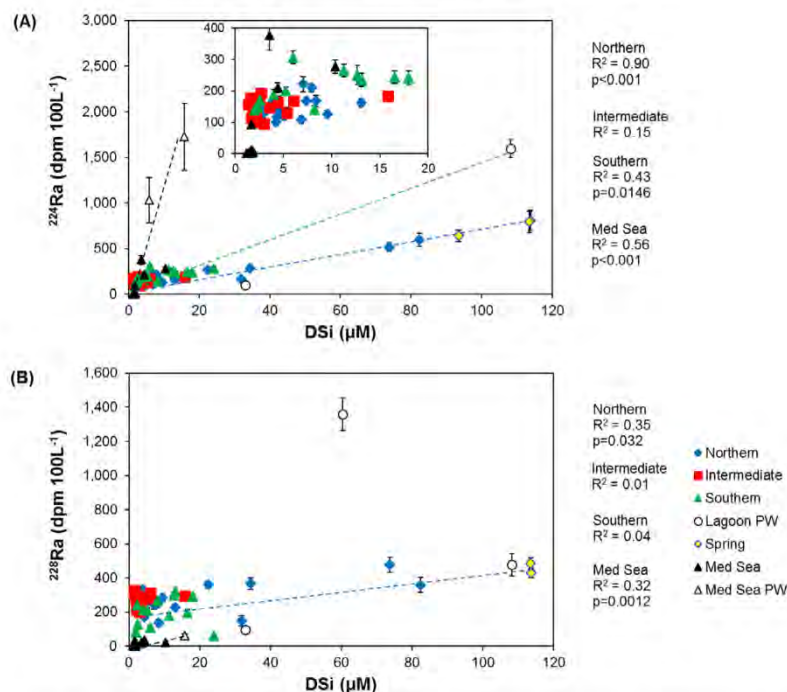


Fig. 5. $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ (A) and ^{228}Ra (B) vs. DSi. Lagoon surface water samples are grouped by basin (northern, intermediate and southern). Lagoon pore waters (PW) are for shallow (20–40 cm) depths only, during June 2016. P-values and trend lines are only shown for statistically significant correlations.

saturated equilibrium concentration was reached (Fig. 8). DSi increased with a slope of $82 \mu\text{M d}^{-1}$ in the experiment with a water/rock ratio (W/R) of 6 mL water/7 g sand. After 3 days DSi remained below $200 \mu\text{M}$, close to the concentration at equilibrium with quartz. DSi increased for 10 days at a rate of $12 \mu\text{M d}^{-1}$ in the incubation with a higher W/R (40 mL water/2 g sand; Fig. 8).

4. DISCUSSION

4.1. Ra isotope distributions in La Palme lagoon

Ra isotope activity distributions in the lagoon waters are influenced by inputs from the groundwater spring and the lagoon bottom-sediments (Fig. 2), in addition to decay and mixing. The mean $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{223}\text{Ra}$ and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{228}\text{Ra}$ activity ratio of the groundwater spring was 84 ± 21 and 1.7 ± 0.3 , respectively (Fig. 9). Lagoon surface waters closest to the mouth of the groundwater spring have relatively high $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{223}\text{Ra}$ and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{228}\text{Ra}$ activity ratios; the activity ratios quickly decreased with increasing distance away from the groundwater spring (distance from spring measured using current high-resolution imagery in Google Earth; assumed 10% uncertainty). $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{223}\text{Ra}$ activity ratios of the lagoon waters reached a relatively constant

value near the boundary between the northern and intermediate basins, reflective of either the underlying pore waters (~ 10 – 25 ; Fig. 9a) or rapid mixing and homogenizing of surface waters between basins. At the interface between the northern and intermediate basin, there was a pulse in the $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{228}\text{Ra}$ activity ratio, most likely reflecting inputs from pore water (Fig. 9b). $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{228}\text{Ra}$ activity ratios between the intermediate and southern basins began to increase with increasing distance from the groundwater spring. This increase possibly reflects the changing grain-size of the surficial bottom sediments (less ^{228}Ra present due to smaller sediment surface-area of the larger grains), where the bottom-sediment transitioned from finer-grained sediment in the north to increasingly coarser-grained surficial sediment in the intermediate and southern basins (i.e. Fig. 7), in addition to increased water circulation likely as a consequence of higher sediment hydraulic conductivities. The bottom-sediment was clearly the source controlling the distribution of short-lived Ra isotopes in the overlying waters of La Palme lagoon, while the groundwater spring influenced the Ra distribution closest toward the groundwater spring outlet in the northern basin.

The apparent Ra age of the lagoon waters may be estimated using $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{223}\text{Ra}$ and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{228}\text{Ra}$ activity ratios (Moore et al., 2006). The use of Ra activity ratios to derive

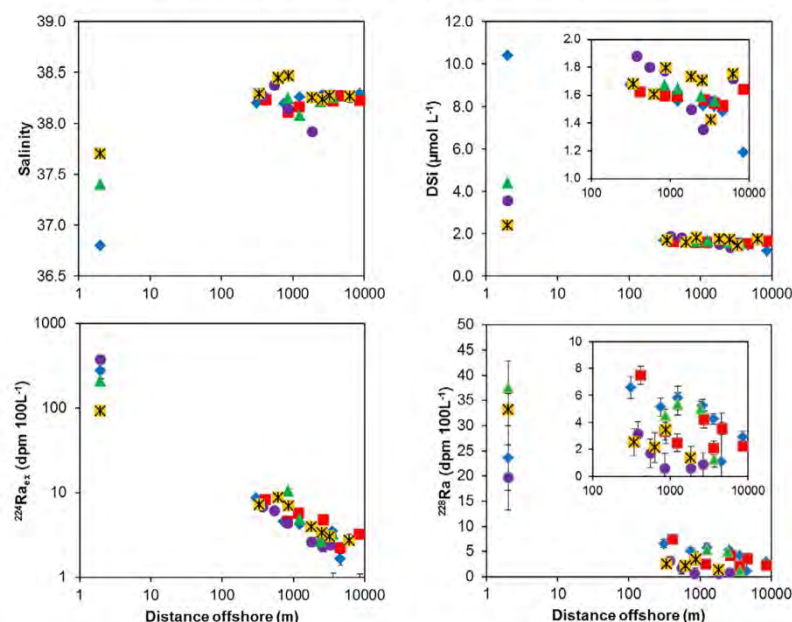


Fig. 6. Surface water transects of salinity, DSI, (log) $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and ^{228}Ra off the coast of La Palme lagoon into the coastal Mediterranean Sea, during November 2016.

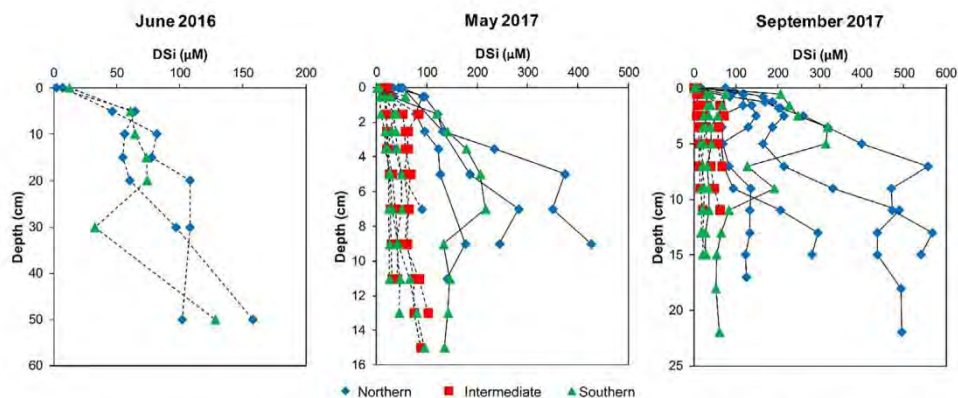


Fig. 7. DSI pore water concentration profiles collected in La Palme lagoon during June 2016, May 2017 and September 2017, grouped by lagoon basin (northern, intermediate and southern). Samples collected in permeable, sandy sediments are depicted by a dashed-line (mean down-core porosity ≤ 0.5); samples collected in impermeable, muddy sediments are depicted by a solid-line (mean down-core porosity > 0.5). Note the x- and y-axes differ between plots. June 2016 pore waters were taken by drive-point piezometer; May 2017 and September 2017 pore waters were extracted from sediment cores. Note that there is no sample for the intermediate basin during June 2016.

apparent ages considers a principal source of Ra at a set activity ratio, which will decrease as a function of the distance from the input source due to radioactive decay and mixing (Moore et al., 2006). Surface water samples taken

within several hundred meters of the karstic groundwater spring may be dated (Bejannin et al., 2017); however, the strong influence of pore waters and bottom-sediment prevents us from accurately using Ra activity ratios to estimate

Table 3

Diffusive DSi fluxes to La Palme lagoon (May and September 2017) at the sediment water interface, arranged by lagoon basin.

Basin	Surface area *10 ⁶ m ²	Diffusive flux May mol d ⁻¹	Diffusive flux Sept. mol d ⁻¹
Northern	2.48	145 ± 176	817 ± 747
Intermediate	1.55	23 ± 20	48 ± 25
Southern	0.53	32 ± 23	106 ± 61
Total	4.56	201 ± 179	972 ± 750

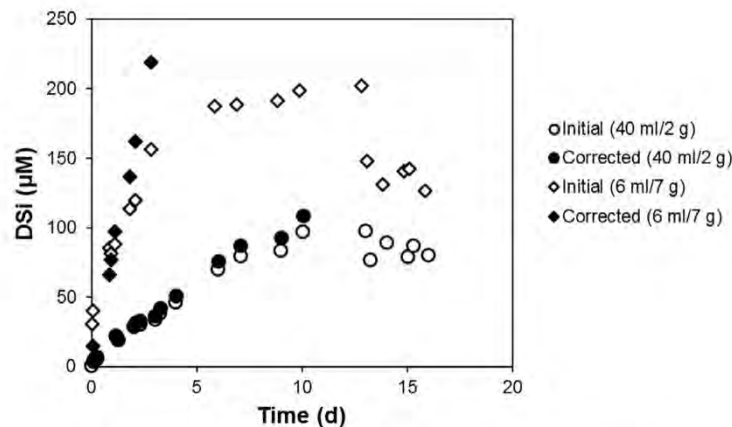


Fig. 8. Evolution of DSi concentration during experimental incubations of La Palme lagoon sandy sediments for a water/rock ratio = 40 mL/2 g (circles) and a water/rock ratio = 6 mL/7 g (diamonds). Hollow symbols represent the measured DSi concentration; filled symbols represent the DSi concentration after correcting for sea water addition after water sampling.

water ages between lagoon basins at the scales considered here (several km). Thus, we cannot combine the lagoon water age and the basin water volume to derive a surface water exchange rate between basins and with the sea.

4.2. Ra mass balance for La Palme lagoon: estimation of water circulation fluxes

A one-box mass balance is constructed to assess the inventory of dissolved Ra in La Palme lagoon during June 2016 (Eq. (2)),

$$J_{out} + J_{decay} = J_{spring} + J_{sediment} + J_{desorp} + J_{circulation} \quad (2)$$

where J_{out} is the Ra water flux lost from the lagoon to the Mediterranean Sea, J_{decay} is the Ra lost from radioactive decay, J_{spring} is the brackish groundwater Ra input from the karstic groundwater spring in the northern basin, $J_{sediment}$ is the Ra input from the bottom sediments which includes both molecular diffusion and bioirrigation, J_{desorp} is the Ra input from desorption of re-suspended sediments and $J_{circulation}$ is the Ra exchanged from water circulation. Ra inputs from molecular diffusion and bioirrigation, determined from the sediment core incubation experiments, are explicitly separated from Ra inputs driven by lagoon water circulation. Terms used in the mass balances are summarized in Table 4.

The groundwater spring Ra flux is estimated as the mean endmember Ra activity multiplied by the discharge of the groundwater spring (Table 1), which was manually measured at its outlet using a flow-meter in September 2016 ($0.025 \pm 0.005 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$). Here we assume that the flow of the groundwater spring was relatively constant during the dry season, between June and September. The small streams in the northern basin were not flowing during the June 2016 sampling campaign and therefore are not considered.

Ra isotopes released from re-suspended sediments were quantified following the methods of Luck and Beck (2014). The amount of ^{223}Ra and ^{224}Ra available for desorption (X_{desorp}) from fine-grained sediment (Section 3.3) equal $0.008 \pm 0.007 \text{ dpm g}^{-1}$ and $0.21 \pm 0.05 \text{ dpm g}^{-1}$ sediment dry weight, respectively, whereas desorption for ^{228}Ra and coarse-grained sediment is assumed to be negligible. A maximum suspended sediment concentration (C_{sed} , $40 \pm 10 \text{ mg L}^{-1}$) measured during a high-wind event (max wind gust speed = 20 m s^{-1} ; February 2017) is used to represent the maximum potential input of Ra desorbed from re-suspended sediments; we assume a maximum concentration of new sediments are re-suspended once per day. The Ra flux driven by the desorption of re-suspended sediment (J_{desorp}) was estimated with respect to the volume of water within the lagoon (V), and represents the smallest input

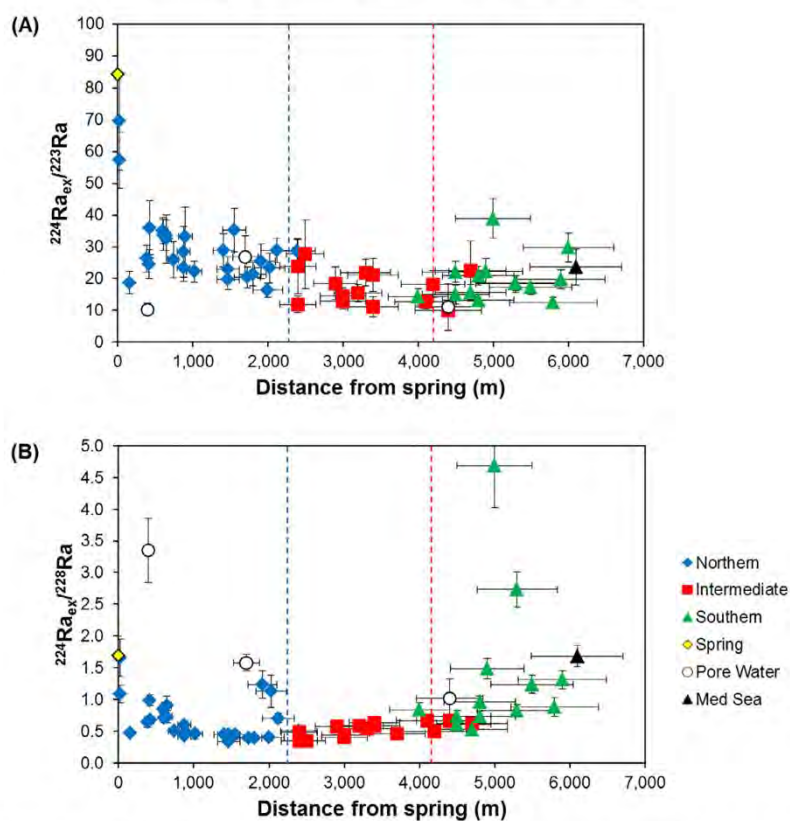


Fig. 9. Lagoon surface water $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{223}\text{Ra}$ (A) and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{228}\text{Ra}$ (B) activity ratios as a function of distance from the groundwater spring, during June 2016. Distances were measured using high resolution visible light imagery in Google Earth and assume a 10% measurement uncertainty. Shallow pore water endmember activity ratios (20–40 cm depth) are indicated by hollow circles (June 2016). The approximate interface between the northern and intermediate basin is indicated by a blue dashed line, and between the intermediate and southern basin by a red dashed line. (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 4

Summary of the terms used in the Ra mass balance. The groundwater spring inflow has an assumed uncertainty of 20%.

Term	Description	Value	Units
A	Lagoon Surface Area	4.56 ± 0.23	$*10^6 \text{ m}^2$
V	Lagoon Volume	2.28 ± 0.11	$*10^6 \text{ m}^3$
Q_{spring}	Groundwater Spring Inflow	0.025 ± 0.005	$\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$
C_{sed}	Suspended Solids	40 ± 10	mg L^{-1}
X_{desorp}^{223}	^{223}Ra available for desorption	0.008 ± 0.007	dpm g^{-1}
X_{desorp}^{224}	^{224}Ra available for desorption	0.24 ± 0.05	dpm g^{-1}
$J_{\text{sediment}}^{223}$	^{223}Ra diffusive flux from fine sediment	3.6 ± 1.4	$\text{dpm m}^{-2} \text{ d}^{-1}$
$J_{\text{sediment}}^{224}$	^{224}Ra diffusive flux from fine sediment	75 ± 50	$\text{dpm m}^{-2} \text{ d}^{-1}$
$J_{\text{sediment}}^{228}$	^{228}Ra diffusive flux from fine sediment	15 ± 8	$\text{dpm m}^{-2} \text{ d}^{-1}$

source of Ra by an order of magnitude. Ra inputs from molecular diffusion and bioirrigation are estimated using the results from the sediment incubation experiment, which contained visible burrow structures, indicative of bioirrigation

(Section 3.3). For coarse-grained sediment, we assume that the Ra sediment fluxes are ~50% lower than the fine-grained sediment fluxes, as observed in coastal sediments from Long Island Sound (Garcia-Orellana et al., 2014).

Diffusive fluxes are multiplied by the surface area of the lagoon with respect to the distribution of fine (~25%) and coarse-grained (~75%) surficial sediments. Experimental diffusive fluxes (Table 4) are in relative agreement with previous estimates for shallow water basins using the same technique, including Venice lagoon ($^{223}\text{Ra} = 1.1 \text{ dpm m}^{-2} \text{ d}^{-1}$; $^{224}\text{Ra} = 32 \text{ dpm m}^{-2} \text{ d}^{-1}$; $^{228}\text{Ra} = 27 \text{ dpm m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ in Garcia-Solsona et al., 2008b) and Jamaica Bay, NY ($^{223}\text{Ra} = 1.1 \text{ dpm m}^{-2} \text{ d}^{-1}$; $^{224}\text{Ra} = 28 \text{ dpm m}^{-2} \text{ d}^{-1}$; in Beck et al., 2007).

During June 2016 the inlet between the lagoon and the Mediterranean Sea was only partially open, with visibly minor surface water exchange. Therefore, the mass balance is simplified by assuming that the net surface water exchange between the lagoon and the sea (J_{out}) was only significant in the area of the southern basin between the culvert and lagoon outlet (Fig. 1), based on the observed surface water salinity distribution (~38; Fig. 3). Surface water exchange farther north of this location is primarily restricted by constructed railway dikes (Fig. 1). Ra surface water exchange fluxes are calculated by subtracting the coastal Mediterranean surface water Ra activity from the mean Ra activity in this section of the lagoon ($^{223}\text{Ra} = 11.4 \pm 3.5 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$; $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}} = 197 \pm 41 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$; $^{228}\text{Ra} = 156 \pm 52 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$; $n = 5$), and are multiplied by the volume of lagoon water in this section ($4.0 \times 10^4 \text{ m}^3$), with an assumed flushing rate of 1.0 d (Stieglitz et al., 2013). The ^{228}Ra deficit from exchange with the Mediterranean Sea is equal to $6.0 \pm 2.0 \times 10^7 \text{ dpm d}^{-1}$, approximately in balance with the ^{228}Ra inputs from diffusion and bioirrigation ($4.3 \pm 3.0 \times 10^7 \text{ dpm d}^{-1}$) and the groundwater spring ($1.0 \pm 0.2 \times 10^7 \text{ dpm d}^{-1}$). The export flux of ^{223}Ra and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ to the Mediterranean Sea is approximately $0.4 \pm 0.1 \times 10^7 \text{ dpm d}^{-1}$ and $7.4 \pm 1.6 \times 10^7 \text{ dpm d}^{-1}$, respectively.

From the mass balance (Eq. (2)), the $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ flux supplied by water circulation is equal to $6.4 \pm 1.9 \times 10^8 \text{ dpm d}^{-1}$; the ^{223}Ra flux is highly uncertain ($4.4 \pm 6.6 \times 10^6 \text{ dpm d}^{-1}$) and inputs of ^{228}Ra are negligible. Differences in Ra-derived water circulation fluxes are interpreted to reflect the time-scale length of water circulation through the lagoon sediment (Rodellas et al., 2017). The water circulation flux drives significant inputs of $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ but not ^{228}Ra , suggesting that circulation is operating on a time-scale of days. The $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ flux is divided by the average shallow pore water $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activity (20–40 cm depth; Table 1) to estimate a volumetric water circulation flux, assuming the $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ deficit is balanced by inputs of water circulation through the lagoon sediment.

The volume flux of water circulation to La Palme lagoon during June 2016 is $0.7 \pm 0.5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ for $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$; uncertainties are propagated throughout each term in Eq. (2). If the “true” $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ pore water endmember is from a shallower depth (<20 cm), then the water circulation flux will be larger (Cook et al., 2018). In comparison, Stieglitz et al. (2013) estimated a water flux between 0.4 and $2.1 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ during summer 2009 from a combined ^{222}Rn , water and salt balance, which was hypothesized to be driven by wind-forcing, while Bejannin et al. (2017) estimated a predominantly circulation-driven flux between 0.56 and $1.7 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

It is important to note the Ra mass balance calculations in Bejannin et al. (2017) used the karstic groundwater spring as the Ra endmember (opposed to pore water collected from permeable sediments), while the diffusive flux of Ra from the sediments was underestimated; further, the study was conducted under different seasonal conditions (July 2009), in which the lagoon was completely closed off to the sea. As noted by Rodellas et al. (2018), water circulation in the northern basin of La Palme lagoon varies over time. The $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ -derived water circulation flux ($0.7 \pm 0.5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$), divided by the volume of water within the lagoon ($2.28 \times 10^6 \text{ m}^3$) during the time of sampling (Table 4), suggests that 2.6% of the lagoon volume was circulated through the sediment per day, in agreement with previous summer-time estimates (1.4–7.0%; Stieglitz et al., 2013). The $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ -derived water circulation flux, normalized to the lagoon basin surface area (Table 4), is therefore $1.3 \pm 1.0 \text{ cm d}^{-1}$. The physical mechanisms that may drive water circulation through permeable sediments are summarized in Santos et al. (2012). Drivers such as density gradients (temperature and/or salinity), flow- and topography-induced advection, and shear-stress may circulate water through the permeable sediment of La Palme lagoon. During the five days preceding the lagoon surface water sampling, mean wind speed was approximately 6 m s^{-1} with mean wind gusts of 16 m s^{-1} (www.weatherunderground.com); we speculate that wind may be an adequate driver of water circulation in La Palme lagoon during this time period, as hypothesized by Stieglitz et al. (2013). Cook et al. (2018) found that pore water ^{222}Rn profiles in La Palme lagoon were consistent with wave action-driven circulation, locally generated by winds.

4.3. DSI fluxes: terrestrial vs. marine sources

4.3.1. La Palme lagoon

There is an enrichment of DSI in the hyper-saline (>38) lagoon waters of the intermediate and southern basins, which cannot be explained by external inputs (e.g. salt ponds, offshore Mediterranean seawater; Figs. 3F, 4, 5). Intermediate and southern basin surface waters increased in DSI with increasing salinity, reflecting underlying pore waters. DSI may be added to overlying lagoon waters from bottom-sediments through both molecular diffusion and water circulation; in addition, DSI in lagoon waters can be concentrated by evaporation, which we do not quantitatively take into account here. In La Palme lagoon, the DSI enrichment is not likely associated with biogenic Si dissolution (Loucaides et al., 2008), as bottom sediments in the intermediate and southern basins are dominated by fine-sand (Fig. 7). A similar result was concluded in a sandy barrier island subterranean estuary, where diatom dissolution within the sediment was unable to support enriched DSI concentrations in pore waters, which was primarily driven by sediment dissolution from seawater circulation (Ehlert et al., 2016). Longer circulated water residence times permit a longer contact period of pore fluid with sediment, which in turn increases pore water DSI concentrations via lithogenic particle dissolution, until a saturated equilibrium concentration is reached (Fig. 8).

Experimental sediment dissolution rates conducted with sandy La Palme lagoon sediment (from the southern basin; ~200–250 μm) showed very high dissolution rates with the two-different water/rock ratios tested (82 and 12 μM DSi d^{-1} ; Fig. 8). These values are much higher than previously reported rates of 1.18 μM DSi d^{-1} for 50 g of sediment (170 μm grain size) in 27 mL seawater (Ehlert et al., 2016) and of 0.23 μM DSi d^{-1} for 50 g of sediment (300 μm grain size) in 50 mL seawater (Anschutz et al., 2009). From the $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ mass balance, $1.3 \pm 1.0 \text{ cm d}^{-1}$ of lagoon water is circulated through the bottom-sediment; this relatively low rate of pore water advection is in agreement with the relatively low concentration of pore water DSi in sandy sediments (Fig. 7), despite the high rate of DSi dissolution obtained experimentally (Fig. 8).

Pore water DSi is high only in sediment with high porosity, i.e. muddy and low permeable sediments, where circulation is likely restricted (Fig. 7). In sandy permeable sediments (porosity below 50%), pore waters of the top cm below the sediment-water interface have mean DSi concentrations below 100 μM , suggesting that the residence time of pore waters is between 1 and 8 days (Fig. 8). The DSi flux driven by water circulation is estimated as the mean concentration difference between the shallow pore water within the top 10 cm of sandy sediments and the lagoon water overlying the sediment. We do not observe significant seasonal variability in the shallow pore water DSi endmember concentration (Fig. 7); therefore, we take a mean pore water DSi concentration equal to $32 \pm 14 \mu\text{M}$ ($n = 17$) from June 2016, May 2017 and September 2017 (0–10 cm depth). The mean DSi endmember concentration is multiplied by the $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ -derived water circulation flux ($0.7 \pm 0.5 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$) to derive a DSi flux equal to $1900 \pm 1700 \text{ mol d}^{-1}$ ($0.42 \pm 0.36 \text{ mmol m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ over the entire lagoon), at least a factor of two greater than inputs from molecular diffusion alone (Table 5). If the “true” Ra endmember is from a shallower depth (<20 cm; Cook et al., 2018), then the water circulation flux will be larger; this would effectively increase the DSi flux driven by water circulation, and therefore the flux calculated above is a conservative estimate. The significant relationship between short-lived $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and DSi, but not with ^{228}Ra , indicates that the water circulation-driven DSi flux operates over a

time-scale of days. ^{224}Ra is regenerated daily in the sediment from its longer-lived (surface-bound) parent ^{228}Th , such that continuous circulation inputs can be easily traced. Longer-term studies in La Palme lagoon indicate significant water circulation in the northern basin, between 0.5 and 1.0 $\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$ regardless of the season (Rodellas et al., 2018), signifying that various forcing mechanisms (wind, waves, density-gradients) continuously drive lagoon water circulation and therefore supply DSi to La Palme lagoon. The groundwater spring is enriched in DSi, with a mean concentration of $114.0 \pm 0.2 \mu\text{M}$ (Fig. 4) and a resultant DSi flux equal to $250 \pm 50 \text{ mol d}^{-1}$ (Table 5). The sediment contribution of DSi through water circulation (and molecular diffusion) is an order of magnitude greater than the DSi flux from the groundwater spring, indicating that water circulation through the lagoon sediment is significant in controlling the DSi inventory within La Palme lagoon.

4.3.2. Offshore transects

On the seaward side of the lagoon, wind and wave action drive seawater into the sandy, permeable beach face. Additionally, a hydraulic gradient exists between the lagoon and the sea when lagoon water levels are high, driving lagoon water through the beach toward the sea; this gradient may cease or reverse direction when lagoon water levels are low or when wind blows from the sea toward the beach. We will broadly define flow paths which enter the Mediterranean Sea from these two separate processes as marine SGD (Burnett et al., 2003); being synonymous with the term “water circulation” used for La Palme lagoon (Section 4.2). Shallow pore waters sampled between the lagoon and sea were slightly reduced in salinity (37.0 ± 0.5 ; $n = 8$) compared to Mediterranean seawater; therefore, these samples likely reflect a combination of a wave-setup endmember and an endmember driven by the hydraulic gradient between the lagoon and sea, as traced by elevated ^{228}Ra activities (Fig. 6).

Pore water can become enriched in DSi from lithogenic particle dissolution, depending on the subsurface residence time (Fig. 8). The DSi inventory of coastal surface waters represents inputs from molecular diffusion (e.g. Table 3), bioturbation, lateral/onshore advection, upwelling and marine SGD. We explicitly subtract coastal surface water DSi concentrations from the shallow pore water samples collected along the beach to derive a non-conservative DSi enrichment; this non-conservative DSi enrichment must be derived from lithogenic particle dissolution from both wave-setup and exchange between the permeable sand barrier. Beach pore water DSi concentrations were enriched over seawater concentrations ($1.6 \pm 0.1 \mu\text{M}$, $n = 36$, $\geq 100 \text{ m}$ offshore), with an average non-conservative pore water DSi enrichment of $18 \pm 7 \mu\text{M}$ during June and November 2016 ($n = 8$), after correcting for seawater. The observed Ra and DSi surface water enrichments must be driven by marine SGD inputs, as there are no other solute sources in this area to drive the observed gradients, aside from the partially open outlet of La Palme lagoon, adjacent to transect N4 (Fig. 1).

^{223}Ra -derived horizontal eddy diffusivity was slightly lower than estimates derived from $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ (Section 3.2).

Table 5

Summary of DSi fluxes to La Palme lagoon (June 2016) and the coastal Mediterranean Sea (November 2016). The marine SGD flux to the coastal Mediterranean Sea is for the 9.5 km long stretch of shoreline from the outlet of La Palme lagoon to Port-la-Nouvelle (Fig. 1).

	DSi Flux $\times 10^3 \text{ mol d}^{-1}$
<i>Lagoon</i>	
Groundwater spring	0.25 ± 0.05
Water circulation	1.9 ± 1.7
Molecular diffusion	0.97 ± 0.75
<i>Mediterranean Sea</i>	
Marine SGD	23 ± 13
Tet river	33 ± 24

$^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, with respect to ^{223}Ra , is typically less sensitive to onshore advection of Ra-depleted offshore waters and the advection of Ra in the longshore direction, due to the shorter half-life of ^{224}Ra (Colbert and Hammond, 2007). We therefore use $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ -derived horizontal eddy diffusivity in the ensuing analysis. Multiplying the ^{228}Ra surface water gradients (transects N1, N2 and N3 ≥ 200 m offshore; Fig. 6) and the $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ -derived horizontal eddy diffusivity, integrated over a 2.5 m thick impacted water column and distributed over the 9.5 km long shoreline, results in a ^{228}Ra flux driven by marine SGD between 3.7 and $13.5 * 10^8$ dpm d^{-1} for the three transects. Transect N4 is not included here, as it may be influenced by surface water exchange from the outlet of La Palme lagoon (Fig. 1); ^{228}Ra uncertainties for transect N5 are relatively high and is therefore excluded from this analysis. Dividing the ^{228}Ra flux by the mean shallow beach pore water ^{228}Ra end-member (60 dpm 100 L^{-1}) results in a marine SGD flux between 0.6 and $2.2 * 10^6 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$. Multiplying the marine SGD flux by the shallow beach pore water DSi enrichment ($18 \pm 7 \mu\text{M}$) yields a DSi flux of $2.3 \pm 1.3 * 10^4 \text{ mol d}^{-1}$ ($2.4 \pm 1.4 \text{ mol d}^{-1} \text{ m}^{-1}$ of shoreline). The ^{228}Ra marine SGD-derived DSi flux here is within the range of the DSi flux driven by brackish SGD to the entire Mediterranean Sea, between 1 and $28 \text{ mol d}^{-1} \text{ m}^{-1}$ of shoreline (Rodellas et al., 2015).

To assess the relevance of marine SGD-driven DSi fluxes, we will compare with DSi inputs from the largest river in the region, the Têt river (Sadaoui et al., 2016). The marine SGD flux calculated above (0.6 – $2.2 * 10^6 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$) is significantly higher than the discharge of the Têt river during November 2016 ($2.7 \pm 1.9 * 10^5 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$). The DSi flux from the Têt river is calculated from the monthly mean discharge of the river gauging station (Station Y0474030; hydro.eaufrance.fr) and the mean DSi concentration of the river (Station 06172100; siern.eaurmc.fr). Riverine DSi samples are not available after 2013; therefore, we take an average DSi concentration of $122 \pm 25 \mu\text{M}$ ($n = 48$) from January 2010–December 2013. The amount of DSi supplied by the Têt river during November 2016 is estimated as $3.3 \pm 2.4 * 10^4 \text{ mol d}^{-1}$; therefore, the marine SGD-driven DSi flux is on the same order of magnitude as the DSi flux from the Têt river during November 2016 (Table 5). The Têt river varies in response to regional precipitation; the average monthly discharge for 2016 was $3.1 \pm 1.6 * 10^5 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ with a maximum during May ($7.3 \pm 6.3 * 10^5 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$; DSi flux = $9.0 \pm 2.9 * 10^4 \text{ mol d}^{-1}$). The relative significance of marine SGD in supplying DSi to the coastal Mediterranean Sea is thus seasonally dependent with respect to the terrestrial DSi load supplied by coastal rivers and terrestrial groundwater.

Coastal lagoons and sandy beaches dominate the French Mediterranean coastline, from Perpignan to Montpellier, buffered on each end by impermeable rock. The shoreline length of sandy beaches within this region is approximately 160 km (Fig. 1). If we assume that the marine SGD flux measured here, driven by wave-setup and water level differences between permeable sand barriers, affects the 160 km long shoreline in a similar manner, and that the derived $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, ^{228}Ra and DSi gradients offshore of La Palme lagoon are sim-

ilar between each of these sandy beaches, then we may be able to provide a first-order approximation of the marine SGD-driven DSi flux to the sandy shoreline of the Gulf of Lions. Extrapolation of the DSi flux of $2.4 \pm 1.4 \text{ mol DSi d}^{-1} \text{ m}^{-1}$ of shoreline for La Palme, over the 160 km sandy shoreline of the Gulf of Lions, results in a marine SGD-driven DSi flux of $3.8 \pm 2.2 * 10^5 \text{ mol d}^{-1}$. This DSi flux is between one and two orders of magnitude lower than the Rhône River ($\sim 2 * 10^7 \text{ mol DSi d}^{-1}$; depending on the season), the largest river which discharges into the Gulf of Lions and the Mediterranean Sea (Billen and Garnier, 2007; Ludwig et al., 2009). In contrast, Rodellas et al. (2015) showed that total SGD-driven DSi inputs (terrestrial + marine flow paths) to the Mediterranean can be comparable or higher than riverine inputs. Differences between the marine SGD-driven DSi flux estimated here to the DSi flux supplied by the Rhône River is likely a function of scale-length (only 160 km shoreline length) and the fact that the Rhône River is the largest river in the Mediterranean Sea. The relative role of marine SGD as a source of DSi is likely more significant in Mediterranean coastal areas which receive limited riverine inputs (Trezzini et al., 2016).

4.4. Potential nutrient limitation

The relationship between short-lived $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and DSi for La Palme lagoon and the coastal Mediterranean Sea (Fig. 5) suggests that these dissolved constituents are derived from a similar source, the sediment (Fig. 8), operating over a time-scale of days. The constant wind and wave action along the permeable shoreline of the investigated study area provides a mechanism in which sediment is consistently exposed to seawater (or lagoon water), and therefore, by this process, carries a distinct geochemical signature upon discharge back into the sea or lagoon. A water circulation-driven DSi flux derived from lithogenic particle dissolution is likely a continuous DSi source over long time-scales, aside from minor variations in circulated water residence times within the permeable coastal sediment, as for example, due to seasonally variable winds and storms. The relatively constant DSi inputs from water circulation for the shallow lagoons along the French Mediterranean Sea may sustain primary production in the coastal zone. In comparison, terrestrial groundwater and rivers supply temporally variable nutrient (N, P, Si) inputs via changes in regional precipitation, runoff and aquifer storage (Slomp and Van Cappellen, 2004; Michael et al., 2005). For example, Rodellas et al. (2018) estimated karstic groundwater discharge to La Palme lagoon during November 2016 that was approximately one order of magnitude higher than June 2016; such temporal variability drives temporally variable nutrient loads that may impact primary production.

Analysis of La Palme lagoon water, Mediterranean seawater and pore water nutrient ratios (DSi:DIN, DSi:DIP, DIN:DIP) reveals stark differences in the potential limiting nutrient of La Palme lagoon and the coastal Mediterranean Sea (Justic et al., 1995; Garcia-Solsona et al., 2010b). Here, DIN is equal to the sum of NO_3^- , NO_2^- and NH_4^+ ; DIP is equal to PO_4^{3-} . Surface waters from the coastal Mediter-

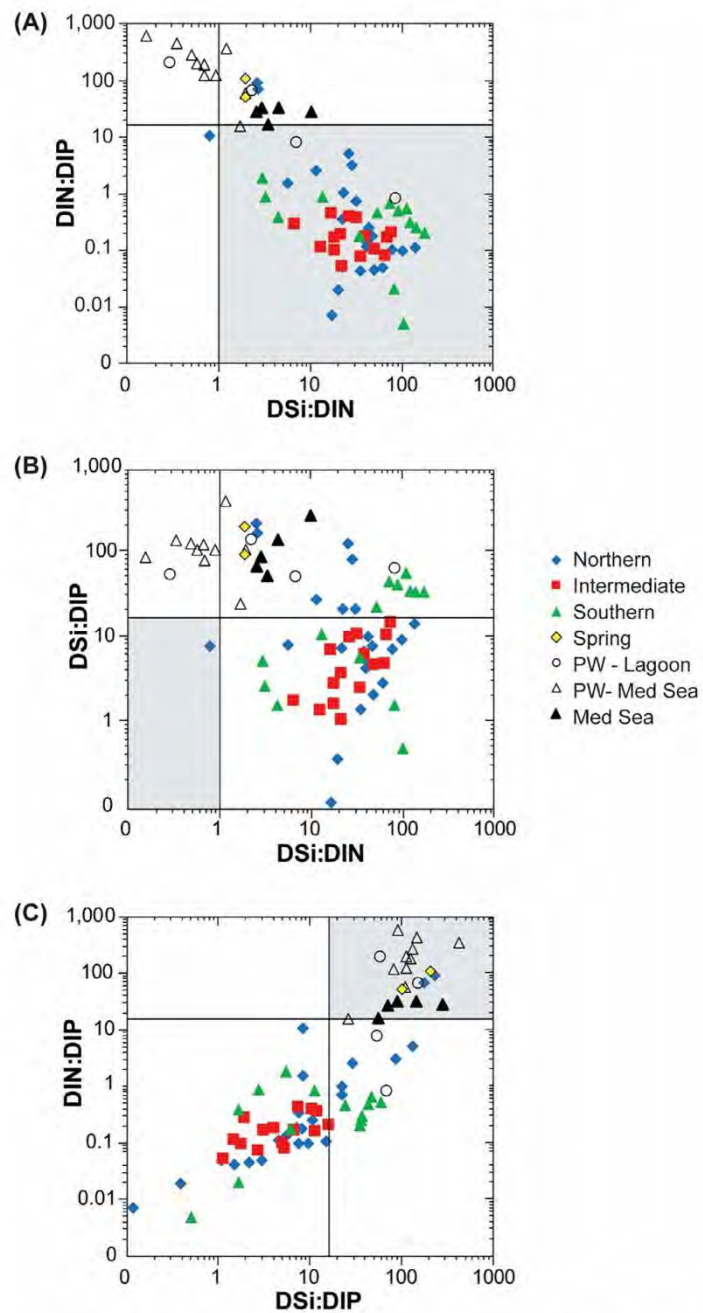


Fig. 10. Stoichiometric ratios of DIN:DIP, DSi:DIN and DSi:DIP. Nutrient limitation is indicated by a shaded gray box for DIN (A), DSi (B) and DIP (C).

anean Sea were limited in DIP (Fig. 10), similar to other karstic areas impacted by SGD along the Mediterranean Sea (García-Solsona et al., 2010a, 2010b) and the eastern Mediterranean basin (Krom et al., 2010). Considering a mean beach pore water concentration of $0.18 \pm 0.07 \mu\text{M}$ DIP (after subtracting surface seawater concentrations; $n = 8$), the marine SGD-driven DIP flux (derived from the ^{228}Ra surface water gradient calculations; Section 4.3.2) to the Mediterranean Sea is $0.02 \pm 0.01 \text{ mol d}^{-1} \text{ m}^{-1}$ of shoreline ($230 \pm 130 \text{ mol DIP d}^{-1}$ over the 9.5 km long shoreline), which is approximately 5–23% of the DIP load from the Têt river ($\sim 1\text{--}5 \times 10^3 \text{ mol P d}^{-1}$). In comparison, the marine SGD-driven NO_3^- flux to the Mediterranean Sea is $5.7 \pm 3.2 \text{ mol d}^{-1} \text{ m}^{-1}$ of shoreline ($5.4 \pm 3.0 \times 10^4 \text{ mol N d}^{-1}$), considering a mean beach pore water concentration of $43 \pm 28 \mu\text{M NO}_3^-$ (after subtracting surface seawater concentrations; $n = 8$). Therefore, marine SGD along the Mediterranean shoreline drives a DIN:DSi flux ratio of approximately 2.4, higher than Redfield ratio (0.8). This flux is at least a factor of two times greater than the NO_3^- load of the Têt river ($\sim 1\text{--}3 \times 10^4 \text{ mol N d}^{-1}$).

La Palme lagoon surface waters were primarily DIN limited, with the exception of three samples taken closest to the karstic groundwater spring, which were limited in DIP (Fig. 10). The NO_3^- load of the groundwater spring to La Palme lagoon during June 2016 (220 mol N d^{-1} ; Rodellas et al., 2018) is likely the primary driver limiting nutrient utilization in the northern-most section of the lagoon (Fig. 3e), in addition to DIN inputs (in the form of NH_4^+) from lagoon water circulation ($1900 \pm 900 \text{ mol N d}^{-1}$ during June 2016). In comparison, the circulation-driven DIP flux estimated for June 2016 was relatively minor ($71 \pm 36 \text{ mol DIP d}^{-1}$; Rodellas et al., 2018). The water circulation-driven DIN:DSi flux ratio to La Palme lagoon is approximately 1.0 ($1900 \text{ mol DIN}/1900 \text{ mol DSi}$), slightly higher than Redfield ratio (0.8). An increase in circulation-driven DSi inputs by lithogenic particle dissolution may not impact diatom coastal zone primary production here.

Primary production of diatoms is dependent upon DSi loading: shifting DIN and DIP loads over time, with respect to DSi, may shift coastal zone primary production from diatoms to non-siliceous algae (Billen and Garnier, 2007; Ludwig et al., 2009). DSi limitation can occur for diatoms in Mediterranean rivers, a persistent phenomenon between the 1970s and 1990s due to reductions in DIP loadings (Ludwig et al., 2009). The sandy beaches subject to wave-setup driven circulation may transfer DIP to the coastal ocean as a remineralized nutrient product (Anschutz et al., 2009). However, DIP may be removed from groundwater and adsorbed onto the beach sediment in settings where sediment surfaces are coated with Fe-oxides (Charette and Sholkovitz, 2002). Future work studying coastal zone nutrient limitation should therefore carefully consider DSi loads driven by water circulation, with respect to DIP and DIN loads.

5. SUMMARY & CONCLUSIONS

In this study, we have quantified water circulation through the permeable sediment of a coastal lagoon and

along its adjacent sandy shoreline using Ra isotopes as tracers of water circulation. We observed significant relationships between short-lived Ra isotopes and dissolved silica (DSi), which point toward a common source, the sediment. DSi enrichment from lithogenic particle (i.e. sediment) dissolution is supported by experimental dissolution rate calculations, which suggests that the DSi enrichments were not derived from diatom (i.e. biogenic) dissolution. The DSi flux from lagoon water circulation is an order of magnitude greater than a local karstic groundwater spring and at least a factor of two greater than inputs from molecular diffusion. In comparison, the DSi flux from marine SGD along the 9.5 km sandy shoreline into the Mediterranean Sea, driven by wave-setup and water level differences between permeable sand barriers, is similar to the DSi flux from the nearby Têt River, the largest river in the region. Upscaling this flux to the permeable sandy shoreline of the Gulf of Lions results in a DSi flux that is one to two orders of magnitude lower than the Rhône River; however, the importance of water circulation-driven DSi inputs may be significant for Mediterranean shoreline segments that are not impacted by terrestrial (riverine and groundwater) DSi inputs. Despite these large water circulation-driven DSi fluxes, coastal-zone primary production is limited by inputs of DIN to the lagoon and DIP to the coastal Mediterranean Sea.

ACKNOWLEDGMENTS

This study was funded by ANR-MED-SGD (ANR-15-CE01-0004; PI: Pieter van Beek). The postdoctoral fellowship of Joseph Tamborski and the PhD thesis of Simon Bejannin are supported by FEDER funded by Europe and Région Occitanie Pyrénées-Méditerranée (SELECT project). The fellowship of Céline Charbonnier is supported by ANR-MED-SGD. Jordi García Orellana wants to thank the support of the Generalitat de Catalunya to MERS (2018 SGR-1588). This work is contributing to the ICTA 'Unit of Excellence' (MinECo, MDM2015-0552). Thomas Stieglitz holds a chair at RAdaction of the French Agence National de Recherche ANR (ANR-14-ACHN-0007-01, project medLOC), and is supported by the Labex OT-Med (ANR-11-LABEX-0061) funded by the "Investissements d'Avenir" program through the AMIDEX project (ANR-11-IDEX-0001-02). Valentí Rodellas acknowledges financial support from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No 748896. We thank Eric Martinez, Arnaud Catania, Germain Maldonado and Christophe Mariotti from R.V. NEREIS II. We thank Jean-François Ghiglione, Jocelyne Caparros, Audrey Gueneugues, Jean-Luc Seidel and Carolina Olid for help in sampling during the field trip in La Palme in June 2016. We are grateful to Kattalin Fortuné-Sans and Camille Pfeiffer (Parc Naturel Régional de la Narbonnaise en Méditerranée) and Laurence Fonbonne (Syndicat mixte RIVAGE Salses-Leucate).

REFERENCES

- Aminot, A., and Kérouel, R. (2007) Dosage automatique des nutriments dans les eaux marines: méthodes en flux continu, Ifremer ed., 188 pp.
- Anschutz, P., and Deborde, J. (2016) Spectrophotometric determination of phosphate in matrices from sequential leaching of sediments. *Limnol. Oceanogr. Methods* **14**, 245–256.

- Anschutz P., Smith T., Mouret A., Deborde J., Bujan S., Poirier D. and Lecroart P. (2009) Tidal sands as biogeochemical reactors. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **84**, 84–90. <https://doi.org/10.1002/lom3.1008510.1016/j.ecss.2009.06.015>.
- Anschutz P., Charbonnier C., Deborde J., Deirmendjian L., Poirier D., Mouret A., Buquet D. and Lecroart P. (2016) Terrestrial groundwater and nutrient discharge along the 240-km-long Aquitanian coast. *Mar. Chem.* **185**, 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2016.04.002>.
- Beck A., Rapaglia J., Cochran J. and Bokuniewicz H. (2007) Radium mass-balance in Jamaica Bay, NY: evidence for a substantial flux of submarine groundwater. *Mar. Chem.* **106**(3–4), 419–441. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.03.008>.
- Beck A., Cochran J. and Sanudo-Wilhelmy S. (2010) The distribution and speciation of dissolved trace metals in a shallow subterranean estuary. *Mar. Chem.* **121**(1–4), 145–156. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2010.04.003>.
- Berner R. A. (1980) *Early Diagenesis: A Theoretical Approach*. Princeton Univ Press, p. 245.
- Bejannin S., van Beek P., Stieglitz T., Souhaut M. and Tamborski J. (2017) Combining airborne thermal infrared images and radium isotopes to study submarine groundwater discharge along the French Mediterranean coastline. *J. Hydrol.: Reg. Stud.* **13**, 72–90. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2017.08.001>.
- Billen G. and Garnier J. (2007) River basin nutrient delivery to the coastal sea: assessing its potential to sustain new production of non-siliceous algae. *Mar. Chem.* **106**, 148–160. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2006.12.017>.
- Blanc P., Lassin A., Piantone P., Azaroual M., Jacquemet N., Fabbri A. and Gaucher E. C. (2012) Thermodem: a geochemical database focused on low temperature water/rock interactions and waste materials. *Appl. Geochem.* **27**, 2107–2116. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.06.002>.
- Boudreau B. P. (1996) The diffusive tortuosity of fine-grained unlithified sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**(16), 3139–3142. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(96\)00158-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(96)00158-5).
- Burnett W. C., Bokuniewicz H., Huettel M., Moore W. S. and Taniguchi M. (2003) Groundwater and pore water inputs to the coastal zone. *Biogeochemistry* **66**, 3–33. <https://doi.org/10.1023/B:BiOG.0000006066.21240.53>.
- Cai P., Shi X., Moore W. S., Peng S., Wang G. and Dai M. (2014) ^{224}Ra – ^{228}Th disequilibrium in coastal sediments: implications for solute transfer across the sediment–water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta* **125**, 68–84. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.09.029>.
- Charette M. A. and Sholkovitz E. R. (2002) Oxidative precipitation of groundwater-derived ferrous iron in the subterranean estuary of a coastal bay. *Geophys. Res. Lett.* **29**(10), 1444. <https://doi.org/10.1029/2001GL014512>.
- Cook P. G., Rodellas V., Andrisoa A. and Stieglitz T. C. (2018) Exchange across the sediment–water interface quantified from porewater radon profiles. *J. Hydrol.* **559**, 873–883. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2018.02.070>.
- Cyronak T., Santos I. R., Erler D. V., Maher D. T. and Eyre B. D. (2014) Drivers of $p\text{CO}_2$ variability in two contrasting coral reef lagoons: the influence of submarine groundwater discharge. *Global Biogeochem. Cycles* **28**(4), 398–414. <https://doi.org/10.1002/2013GB004598>.
- Colbert S. L. and Hammond D. E. (2007) Temporal and spatial variability of radium in the coastal ocean and its impact on computation of nearshore cross-shelf mixing rates. *Cont. Shelf Res.* **27**(10–11), 1477–1500. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2007.01.003>.
- Durrieu de Madron X. et al. (2011) Marine ecosystems' responses to climatic and anthropogenic forcings in the Mediterranean. *Prog. Oceanogr.* **91**(2), 97–166. <https://doi.org/10.1016/j.pcean.2011.02.003>.
- Ehlert C., Reckhardt A., Greskowiak J., Liguori B. T. P., Boning P., Paffrath R., Brumsack H. J. and Pahnke K. (2016) Transformation of silicon in a sandy beach ecosystem: insights from stable silicon isotopes from fresh and saline groundwaters. *Chem. Geol.* **440**, 207–218. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.07.015>.
- El-Gamal A., Peterson R. and Burnett W. (2012) Detecting freshwater inputs via groundwater discharge to Marina Lagoon, Mediterranean Coast, Egypt. *Estuar. Coasts* **35**(6), 1486–1499. <https://doi.org/10.1007/s12237-012-9539-2>.
- García-Orellana J., Rodellas V., Casacuberta N., López-Castillo E., Vilarrasa M., Moreno V., García-Solsona E. and Masque P. (2013) Submarine groundwater discharge: natural radioactivity accumulation in a wetland ecosystem. *Mar. Chem.* **156**, 61–72. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2013.02.004>.
- García-Orellana J., Cochran J. K., Bokuniewicz H., Daniel J. W. R., Rodellas V. and Heilbrun C. (2014) Evaluation of ^{224}Ra as a tracer for submarine groundwater discharge in Long Island Sound (NY). *Geochim. Cosmochim. Acta* **141**, 314–330. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.05.009>.
- García-Solsona E., García-Orellana J., Masque P. and Dulaiova H. (2008a) Uncertainties associated with Ra-223 and Ra-224 measurements in water via a Delayed Coincidence Counter (RaDeCC). *Mar. Chem.* **109**(3–4), 198–219. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.11.006>.
- García-Solsona E., Masque P., García-Orellana J., Rapaglia J., Beck A. J., Cochran J. K., Bokuniewicz H. J., Zaggia L. and Collavini F. (2008b) Estimating submarine groundwater discharge around Isola La Cura, northern Venice Lagoon (Italy), by using the radium quartet. *Mar. Chem.* **109**(3–4). <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2008.02.007>.
- García-Solsona E., García-Orellana J., Masque P., Garces E., Radakovitch O., Mayer A., Estrade S. and Basterretxea G. (2010a) An assessment of karstic submarine groundwater and associated nutrient discharge to a Mediterranean coastal area (Balearic Islands, Spain) using radium isotopes. *Biogeochemistry* **97**(2–3), 211–229. <https://doi.org/10.1007/s10533-009-9368-y>.
- García-Solsona E., García-Orellana J., Masque P., Rodellas V., Mejías M., Ballesteros B. and Domínguez J. (2010b) Groundwater and nutrient discharge through karstic coastal springs (Castello, Spain). *Biogeosciences* **7**(9), 2625–2638. <https://doi.org/10.5194/bg-7-2625-2010>.
- IFREMER (2003) Réseau de Suivi Lagunaire du Languedoc-Roussillon: 4 – Etang de La Palme, Sète, France.
- Jeandel C. and Oelkers E. (2015) The influence of terrigenous particulate material dissolution on ocean chemistry and global element cycles. *Chem. Geol.* **395**, 50–66. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2014.12.001>.
- Justic D., Rabalais N. and Turner R. (1995) Stoichiometric nutrient balance and origin of coastal eutrophication. *Mar. Pollut. Bull.* **30**, 41–46. [https://doi.org/10.1016/0025-326X\(94\)00105-1](https://doi.org/10.1016/0025-326X(94)00105-1).
- Kim G., Ryu J. W., Yang H. S. and Yun S. T. (2005) Submarine groundwater discharge (SGD) into the Yellow Sea revealed by ^{228}Ra and ^{226}Ra isotopes: implications for global silicate fluxes. *Earth Planet. Sci. Lett.* **237**, 156–166. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2005.06.011>.
- Krom M. D., Emeis K. C. and Van Cappellen P. (2010) Why is the Eastern Mediterranean phosphorus limited? *Prog. Oceanogr.* **85**, 236–244. <https://doi.org/10.1016/j.pcean.2010.03.003>.
- Lee Y. W., Hwang D. W., Kim G., Lee W. C. and Oh H. T. (2009) Nutrient inputs from submarine groundwater discharge (SGD) in Masan Bay, an embayment surrounded by heavily industri-

- alized cities, Korea. *Sci. Total Environ.* **407**, 3181–3188. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.04.013>.
- Loucaide S., Van Cappellen P. and Behrends T. (2008) Dissolution of biogenic silica from land to ocean: role of salinity and pH. *Limnol. Oceanogr.* **53**, 1614–1621. <https://doi.org/10.4319/lo.2008.53.4.1614>.
- Ludwig W., Dumont E., Meybeck M. and Heussner S. (2009) River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: major drivers for ecosystem changes during past and future decades? *Prog. Oceanogr.* **80**, 1999–2217. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2009.02.001>.
- Luek J. L. and Beck A. J. (2014) Radium budget of the York River estuary (VA, USA) dominated by submarine groundwater discharge with a seasonally variable groundwater end-member. *Mar. Chem.* **165**, 55–65. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.08.001>.
- Michael H., Mulligan A. and Harvey C. (2005) Seasonal oscillations in water exchange between aquifers and the coastal ocean. *Nature* **436**(7054), 1145–1148. <https://doi.org/10.1038/nature03935>.
- Moore W. S. (1996) Large groundwater inputs to coastal waters revealed by Ra-226 enrichments. *Nature* **380**(6575), 612–614. <https://doi.org/10.1038/380612a0>.
- Moore W. S. (1999) The submarine estuary: a reaction zone of ground water and sea water. *Mar. Chem.* **65**(1–2), 111–125. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(99\)00014-6](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(99)00014-6).
- Moore W. S. (2000a) Determining coastal mixing rates using radium isotopes. *Cont. Shelf Res.* **20**(15), 1993–2007. [https://doi.org/10.1016/S0278-4343\(00\)00054-6](https://doi.org/10.1016/S0278-4343(00)00054-6).
- Moore W. S. (2008) Fifteen years experience in measuring ^{224}Ra and ^{223}Ra by delayed-coincidence counting. *Mar. Chem.* **109**, 188–197. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.06.015>.
- Moore W. S. and Arnold R. (1996) Measurement of Ra-223 and Ra-224 in coastal waters using a delayed coincidence counter. *J. Geophys. Res.-Oceans* **101**(C1), 1321–1329. <https://doi.org/10.1029/95JC03139>.
- Moore W. S., Blanton J. O. and Joye S. B. (2006) Estimates of flushing times, submarine groundwater discharge, and nutrient fluxes to Okeechestee Estuary, South Carolina. *J. Geophys. Res.* **111**, C09006. <https://doi.org/10.1029/2005JC003041>.
- Morin G., Vigier N. and Verney-Carron A. (2015) Enhanced dissolution of basaltic glass in brackish waters: impact on biogeochemical cycles. *Earth Planet. Sci. Lett.* **417**, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2015.02.005>.
- Null K. A., Knee K. L., Crook E. D., de Sieyes N. R., Rebolledo-Vieyra M., Hernandez-Terrones L. and Paytan A. (2014) Composition and fluxes of submarine groundwater along the Caribbean coast of the Yucatan Peninsula. *Cont. Shelf Res.* **77**, 38–50. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2014.01.011>.
- Parkhurst D. L. and Appelo C. A. J. (2013) Description of input and examples for PHREEQC version 3: a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *Techniques and Methods 6-A43, Section A: Groundwater*. U.S. Geological Survey.
- Rodellas V., Garcia-Orellana J., Masque P., Feldman M. and Weinstein Y. (2015) Submarine groundwater discharge as a major source of nutrients to the Mediterranean Sea. *PNAS* **112** (13), 3926–3930. <https://doi.org/10.1073/pnas.1419049112>.
- Rodellas V., Garcia-Orellana J., Trezzi G., Masque P., Stieglitz T. C., Bokuniewicz H., Cochran J. K. and Berdalet E. (2017) Using the radium quartet to quantify submarine groundwater discharge and porewater exchange. *Geochim. Cosmochim. Acta* **196**, 58–73. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.09.016>.
- Rodellas V., Stieglitz T. C., Andrisoa A., Cook P. G., Raimbault P., Tamborski J. J., van Beek P. and Radakovitch O. (2018) Groundwater-driven nutrient inputs to coastal lagoons: the relevance of lagoon water recirculation as a conveyor of dissolved nutrients. *Sci. Total Environ.* **642**, 764–780. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.095>.
- Sadaoui M., Ludwig W., Bourrin F. and Raimbault P. (2016) Controls, budgets and variability of riverine sediment fluxes to the Gulf of Lions (NW Mediterranean Sea). *J. Hydrol.* **540**, 1002–1015. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2016.07.012>.
- Santos I., Eyre B. and Huettel M. (2012) The driving forces of porewater and groundwater flow in permeable coastal sediments: a review. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **98**, 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2011.10.024>.
- Schroeder K., Gasparini G. P., Borghini M., Cerrati G. and Delfanti R. (2010) Biogeochemical tracers and fluxes in the Western Mediterranean Sea, spring 2005. *J. Mar. Syst.* **80**, 8–24. <https://doi.org/10.1016/j.marsys.2009.08.002>.
- Schulz H. D. and Zabel M. (2006) *Marine Geochemistry*, second ed. Springer, Berlin, Heidelberg, New York.
- Slopp C. and Van Cappellen P. (2004) Nutrient inputs to the coastal ocean through submarine groundwater discharge: controls and potential impact. *J. Hydrol.* **295**(1–4), 64–86. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2004.02.018>.
- Stieglitz T., van Beek P., Souhaut M. and Cook P. (2013) Karstic groundwater discharge and seawater recirculation through sediments in shallow coastal Mediterranean lagoons, determined from water, salt and radon budgets. *Mar. Chem.* **156**, 73–84. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2013.05.005>.
- Sugimoto R., Kitagawa K., Nishi S., Honda H., Yamada M., Kobayashi S., Shoji J., Ohsawa S., Taniguchi M. and Tominaga O. (2017) Phytoplankton primary productivity around submarine groundwater discharge in nearshore coasts. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* **563**, 25–33. <https://doi.org/10.3354/meps11980>.
- Sun Y. and Torgersen T. (1998) The effects of water content and Mn-fiber surface conditions on ^{224}Ra measurement by ^{220}Rn emanation. *Mar. Chem.* **62**(3–4), 299–306. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(98\)00019-X](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(98)00019-X).
- Swarzenski P. (2007) U/Th series radionuclides as coastal groundwater tracers. *Chem. Rev.* **107**(2), 663–674. <https://doi.org/10.1021/cr0503761>.
- Techer I., Advocat T., Lancelot J. and Liotard J. (2001) Dissolution kinetics of basaltic glasses: control by solution chemistry and protective effect of the alteration film. *Chem. Geol.* **176**, 235–263. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00400-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00400-9).
- Tovar-Sánchez A., Basterretxea G., Rodellas V., Sánchez-Quiles D., Garcia-Orellana J., Masqué P., Jordi A., Lopez J. M. and Garcia-Solsona E. (2014) Contribution of groundwater discharge to the coastal dissolved nutrients and trace metal concentrations in Majorca Island: karstic vs detrital systems. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 11819–11827. <https://doi.org/10.1021/es502958t>.
- Tréguer P. and De La Rocha C. (2013) The world ocean silica cycle. *Ann. Rev. Mar. Sci.* **5**, 477–501. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-121211-172346>.
- Trezzi G., Garcia-Orellana J., Rodellas V., Santos-Echeandía J., Tovar-Sánchez A., Garcia-Solsona E. and Masqué P. (2016) Submarine groundwater discharge: a significant source of dissolved trace metals to the North Western Mediterranean Sea. *Mar. Chem.* **186**, 90–100. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2016.08.004>.
- Ullman W. J., Chang B., Miller D. C. and Madsen J. A. (2003) Groundwater mixing, nutrient diagenesis, and discharges across a sandy beachface, Cape Henlopen, Delaware (USA). *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **57**, 539–552. [https://doi.org/10.1016/S0272-7714\(02\)00398-0](https://doi.org/10.1016/S0272-7714(02)00398-0).
- Urquidí-Gaume M., Santos I. R. and Lechuga-Deveze C. (2016) Submarine groundwater discharge as a source of dissolved nutrients to an arid coastal embayment (La Paz, Mexico).

- Environ. Earth Sci.* **75**, 154. <https://doi.org/10.1007/s12665-015-4891-8>.
- Webster I. T., Hancock G. J. and Murray A. S. (1995) Modelling the effect of salinity on radium desorption from sediments. *Geochem. Cosmochim. Acta* **59**(12), 2469–2476. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00141-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00141-7).
- Weinstein Y., Yechieli Y., Shalem Y., Burnett W. C., Swarzenski P. W. and Herut B. (2011) What is the role of fresh groundwater and recirculated seawater in conveying nutrients to the coastal ocean? *Environ. Sci. Technol.* **45**, 5195–5200. <https://doi.org/10.1021/es104394r>.
- Walti N., Gale D., Hayes M., Kumar A., Gasparon M., Gibbes B. and Lockington D. (2015) Intertidal diatom communities reflect patchiness in groundwater discharge. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **163**(B), 116–124. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2015.06.006>.

Associate editor: Timothy J. Shaw

5.3 Conclusion

Le suivi des paramètres chimiques de la source d'eau douce à l'étang de La Palme a d'abord montré que l'eau de la résurgence souterraine n'est pas douce mais saumâtre. Ensuite, les variations de salinité observées en sortie de cette résurgence couplées aux variations de concentration en oxygène dissous suggèrent que l'aquifère connaît des intrusions d'eau douce par ruissellement. Un bilan de radium dans l'étang a permis de montrer que les apports de silicium dissous associés aux flux de circulation de l'eau de l'étang dans les sédiments sont un ordre de grandeur supérieurs aux apports de silicium dissous associés à la résurgence d'eau saumâtre. Les échanges côte/large en face de l'étang ont également été quantifiés à l'aide des isotopes du radium. Les apports de silicium dissous ainsi estimés, extrapolés le long des 9.5 km de côte se rapprochent des apports de silicium dissous associés à la Têt, une des plus importantes rivières locales. Si l'extrapolation de cette estimation se fait sur la totalité du Golfe du Lion, les apports de silicium dissous sont seulement un ou deux ordres de grandeur inférieurs aux apports du Rhône. Cette étude a également mis en évidence une très forte corrélation entre les activités de radium et les concentrations de silicium dissous, suggérant une source commune, les sédiments. Malgré l'importance des apports de silicium dissous associés au flux de circulation de l'eau salée au travers des sédiments, la production primaire dans la zone côtière est limitée par les apports de phosphate dissous, alors que les apports d'azote dissous limitent la production primaire dans l'étang.

6 Etude des flux associés aux décharges d'eau souterraine en mer et à la circulation de l'eau de mer dans les sédiments le long de la Côte Bleue

Sommaire

6.1	Introduction	151
6.2	Article en préparation : Evaluating submarine groundwater discharge from a coastal karst aquifer affected by seawater-intrusion (Laurons bay, French Mediterranean coastline)	
	152	
6.2.1	Introduction.....	154
6.2.2	Material and methods.....	156
6.2.2.1	Study site.....	156
6.2.2.2	Sampling.....	159
6.2.2.3	Analytical Methods	159
6.2.2.4	Water and solute flux estimations.....	160
6.2.3	Results	161
6.2.3.1	Chemical signature of the endmembers.....	161
6.2.3.2	Distribution of Ra and nutrients in the bays.....	164
6.2.4	Discussion	168
6.2.4.1	Nutrient concentrations in the system	168
6.2.4.2	Estimate of water and solute flux.....	169
6.2.4.3	Significance of SGD flux.....	171
6.2.4.4	Biogeochemical transformations within the aquifer	173

6.2.5	Conclusion	173
6.2.6	Acknowledgements:.....	174
6.3	Article en préparation: Method comparison to estimate Submarine Groundwater Discharge fluxes from karstic coastal aquifers: Application to Côte Bleue, French Mediterranean coastline.	175
6.3.1	Introduction.....	177
6.3.2	Material and methods.....	179
6.3.2.1	Study site.....	179
6.3.2.2	Field Methods	180
6.3.2.3	Laboratory Methods	181
6.3.2.4	Water and solute flux estimations.....	182
6.3.2.4.1	Method #1:.....	182
6.3.2.4.2	Method #2:.....	184
6.3.2.4.3	Method #3:.....	185
6.3.3	Results and discussion.....	186
6.3.3.1	Airborne Thermal infrared images.....	186
6.3.3.2	Radon and radium activities along Côte Bleue	187
6.3.3.3	Nutrient concentrations along Côte Bleue	192
6.3.3.4	Estimate of the SGD fluxes.....	193
6.3.3.4.1	Determination of the horizontal eddy diffusivity coefficients K_h	193
6.3.3.4.2	Method #1: K_h x nutrient gradient.....	195
6.3.3.4.3	Method #2: ^{228}Ra gradient method	200
6.3.3.4.4	Method #3: Near-shore radium mass balance	202
6.3.3.5	Significance of the SGD fluxes.....	204
6.3.4	Conclusion	206
6.3.5	Acknowledgements:.....	207
6.4	Conclusions.....	208

6.1 Introduction

Ce chapitre est composé de deux articles en préparation. Ces deux articles sont intimement liés puisque ce sont deux études des flux d'eau souterraine le long de la côte karstique de la Côte Bleue. Dans un premier temps (section 6.2), le flux d'eau d'origine terrestre se déversant dans la baie des Laurons a été quantifié. Cette baie a été choisie puisque plusieurs résurgences d'eau souterraine en mer s'y déversent. Ces résurgences sont facilement visibles à l'œil nu, à l'aide de l'imagerie infrarouge thermique ou sur des cartes de bathymétrie de la région. Un bilan de radium a été utilisé pour estimer les flux d'eau et de nutriments induits par ces résurgences. Les flux de certains composés chimiques (NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- ...) étant sensiblement différents de ce qui a été montré pour d'autres sites semblables, nous nous sommes intéressés aux transformations biogéochimiques ayant lieu dans l'aquifère qui connaît des intrusions salines.

Une étude à plus grande échelle a également été menée le long de la Côte Bleue (section 6.3). Des transects côtes/large ont été réalisés à différentes saisons (Avril, Octobre, Décembre 2016 et Mars 2017) pendant un an pour étudier la variabilité temporelle des flux. Différentes méthodes d'estimation des flux d'eau souterraine ont été utilisées et ont été comparées. Ces méthodes nous ont permis de différencier les apports d'origine terrestre (décharges d'eau souterraine) des flux de circulation de l'eau de mer dans les sédiments. Les flux de nutriments estimés le long de ce littoral représentent jusqu'à vingt fois les apports d'un fleuve côtier se déversant à quelques kilomètres seulement, l'Huveaune.

6.2 Article en préparation : Evaluating submarine groundwater discharge from a coastal karst aquifer affected by seawater-intrusion (Laurons bay, French Mediterranean coastline)

Bejannin Simon^{a*}, Tamborski Joseph^a, van Beek Pieter^a, Souhaut Marc^a, Stieglitz Thomas^b, Claude Christelle^b, Monnin Christophe^c, Pujo-Pay Mireille^d, Conan Pascal^d, Ghiglione Jean-François^d, Crispi Olivier^d

^a LEGOS, Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales (CNRS/UPS/CNES/IRD), Observatoire Midi-Pyrénées, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

^b CEREGE, Centre de Recherche et d'Enseignement de Géosciences de l'Environnement (Aix Marseille Univ, CNRS, IRD, Coll France), 13545 Aix-en-Provence, France

^c Géosciences Environnement Toulouse, Université de Toulouse/CNRS/IRD/OMP, 14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

^d Laboratoire d'océanographie biologique, UMR 7621, laboratoire Arago, BP 44, 66651 Banyuls-sur-Mer cedex, France

* Corresponding authors

Tel. + 00-33 (0)5 61 33 27 95

Fax + 00-33 (0)5 61 25 32 05

14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

Email : simon.bejannin@legos.obs-mip.fr / vanbeek@legos.obs-mip.fr

Abstract:

Submarine Groundwater Discharge (SGD) is now recognized as an important vector for many chemical elements that may impact the quality of the coastal environment and marine ecosystems. Although these fluxes have been investigated in many places of the world, very few studies have been conducted along the French Mediterranean coastline. We report radium data (^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{228}Ra) that were obtained in a semi-enclosed bay, (Laurons bay) located on the French Mediterranean coastline where several karstic springs are known to discharge. Using radium isotopes, we provide estimates of the water residence time in the bay and a radium mass balance was used to determine the water and solute (NO_3^- , NH_4^+ , DSi , DIC , DON) fluxes associated with the karstic springs. The springs display relatively high concentrations of DIC suggesting that these systems are a net source of CO_2 to the atmosphere. In contrast to many other karstic springs worldwide, the springs discharging in Laurons bay display very low NO_3^-

6.2 Article en préparation : Evaluating submarine groundwater discharge from a coastal karst aquifer affected by seawater-intrusion (Laurons bay, French Mediterranean coastline)

concentrations but relatively high concentrations of NH_4^+ , a pattern that may be related to high DON concentrations in groundwater. These results suggest that biogeochemical transformations likely take place within the coastal aquifer, including remineralization of organic matter and potentially denitrification (low NO_3^-) processes. These processes may be linked to seawater intrusion into this coastal aquifer. We show that NH_4^+ fluxes driven by SGD in this bay are similar to the ammonium fluxes driven by small rivers discharging in the Gulf of Lions (e.g. Agly River). The redox state of the karstic springs likely explains the very specific chemical composition of the groundwaters that discharge in the bay; the resulting solute fluxes therefore impact the chemical composition of the semi-enclosed bay as well as the coastal ecosystems.

Keywords: Submarine Groundwater Discharge, Mediterranean Sea, karstic spring, radium isotopes, nutrient fluxes, GEOTRACES

6.2.1 Introduction

Submarine Groundwater Discharge (SGD) is an important component of the hydrologic cycle that may impact the quality and the ecology of coastal waters (Burnett et al., 2006; Charette and Buesseler, 2004; Moore, 1996; Slomp and Van Cappellen, 2004). Both the direct discharge of terrestrial – fresh or brackish - groundwater to the sea (driven by hydraulic gradient between the aquifer and the seawater) and the seawater circulation through permeable sediments (driven by physical processes, such as waves and tides) are included in the SGD definition (Burnett et al., 2006; Santos et al., 2012). Moore (1999) thus defined the mixing zone between groundwater and seawater as the subterranean estuary, a geochemically reactive zone within the subsurface. Groundwater may reach the coastal seas by diffusing through permeable sediments or via conduits when the aquifer is connected to the sea, as it is the case in karstic formations (Fleury et al., 2007). Although SGD is known to supply essential nutrients (Beusen et al., 2013; Slomp and Van Cappellen, 2004) and trace elements to the coastal sea (Jeong et al., 2012; Trezzi et al., 2017), SGD-driven chemical fluxes are often not considered in oceanic chemical budgets. Additionally, because coastal aquifers are highly susceptible to contamination from urban, industrial and agricultural waste waters (Tapia González et al., 2008), these groundwater inputs may constitute a rapid pathway of nutrients and pollutants to the sea.

While SGD drives a flux of groundwater towards the coastal seas, there may also exist, alternatively, a flux of seawater towards the coastal aquifers (i.e. seawater intrusion) due to natural or anthropogenic stresses (Klassen and Allen, 2017). The natural factors leading to seawater intrusion include precipitation (low recharge of the aquifer), tides, storm events and the density difference between salt and fresh waters (Boschetti et al., 2015; Khublaryan et al., 2008). Anthropogenic factors include groundwater pumping for human consumption or agriculture activities which lead to a decrease of the water table. In the next several decades, continued sea level rise and an increasing water supply demand will likely lead to greater seawater intrusion to coastal aquifers (Webb and Howard, 2011). Karst aquifers are particularly sensitive to seawater intrusion because open conduits are direct links to the sea. Seawater intrusion can occur directly in the conduit that facilitates SGD or through additional conduits which connect with the main outlet, resulting in a mixture between seawater and freshwater, thus, many coastal karstic springs are brackish (Fleury et al., 2007; Bejannin et al., 2017; Xu et al., 2018). Coastal-zone managers must address seawater intrusion to protect freshwater resources (Moosdorf and Oehler, 2017). For example, in Port-Miou, Calanques de Marseille-

6.2 Article en préparation : Evaluating submarine groundwater discharge from a coastal karst aquifer affected by seawater-intrusion (Laurons bay, French Mediterranean coastline)
Cassis, France (Arfib et al., 2006; Fleury et al., 2007), a dam was constructed to prevent seawater intrusion into a first magnitude spring; however, the spring remains brackish to date and is therefore not a viable source of drinking or agricultural water.

Several studies have focused on nitrogen inputs driven by SGD and describe the fate of nitrogen in the aquifer (Gonneea and Charette, 2014) and in the subterranean estuary (Erler et al., 2014; Rocha et al., 2015; Santos et al., 2008). These studies describe several parameters (pH, temperature, salinity, organic matter content ...) that may have an influence on the nitrogen transformation within the aquifer and consequently have an impact on the N flux associated with SGD. The oxidation-reduction (redox) potential is a key factor in determining the transformation of nutrient concentrations and ratios in coastal groundwaters (Kroeger et al., 2007; Santos et al., 2008). In karst aquifers, which are often well oxygenated because of the fast flowing of groundwater in preferential flow paths through karst, groundwater transport of nitrate is favoured (Slomp and Van Cappellen, 2004). SGD-driven nitrate fluxes have been shown to rival river inputs (Niencheski et al., 2007; Pavlidou et al., 2014). Although several studies have stressed the significant impact of SGD on the quality of coastal waters and ecosystems worldwide, very few studies have been conducted on nutrient fluxes driven by SGD along the French Mediterranean coastline, despite the presence of several well-known karstic springs along this coastline (Arfib et al., 2006; Bejannin et al., 2017; Fleury et al., 2007; Rodellas et al., 2018; Tamborski et al., 2018).

The radium quartet (^{223}Ra , $t_{1/2}=11.4$ d; ^{224}Ra , $t_{1/2}=3.66$ d; ^{226}Ra , $t_{1/2}=1600$ y; ^{228}Ra , $t_{1/2}=5.75$ y), as well as ^{222}Rn ($t_{1/2}=3.83$ d), has been widely used to study SGD. These radionuclides are produced within an aquifer by the decay of their sediment-bound U/Th series parent nuclide. Production near the mineral surface provides sufficient energy to recoil the daughter isotope into the surrounding pore fluid (Swarzenski, 2007). Ra isotopes tend to be adsorbed onto sediments at low ionic strengths (i.e. freshwater); however, Ra isotopes are desorbed and released into the surrounding pore fluid under brackish conditions (Webster et al., 1995). Ra isotope activities are typically 2 – 3 orders of magnitude greater in groundwater than in surface waters; thus, Ra isotopes are powerful tracers of SGD inputs to the sea. The range of half-lives (from days to thousands of years) of these isotopes allows for the quantification of SGD flow-paths which may occur over a wide-range of time scales (Charette et al., 2001; Moore, 1996).

In this work, we investigated two semi-enclosed bays located on the French Mediterranean coastline, the first bay is Laurons bay that is known to host several karstic springs that discharge into the bay and the second is Bonnieu bay, where thermal infrared images allowed us to identify potential terrestrial groundwater inputs. In these two bays, we report in situ data (thermal infrared images, salinity, radium isotopes, nutrients) that we use to derive the SGD fluxes in this specific area and we evaluate the significance of SGD in transporting chemical compounds (NO_3^- , NH_4^+ , DSi, DIC, DON) into the coastal Mediterranean Sea.

6.2.2 Material and methods

6.2.2.1 Study site

We investigated a semi-enclosed bay located in the western part of Côte Bleue along the French Mediterranean coastline. This area is divided into two small bays, Laurons bay in the north and Bonnieu bay in the south (Figure 6.1). An intermediary basin (middle basin) connects these two bays to the sea. The maximum depths are 1.5 m and 2.0 m in Laurons bay and Bonnieu bay, respectively, while the middle basin reaches ca. 6 m depth. This site was chosen because karstic springs are locally known to discharge in Laurons bay. The springs discharge from conduits that are located at the bottom of the bay and that form holes (1-2 m diameter) in the sediment. These holes can be seen on the bathymetry map of the bay, and are thus indicative of the presence of the springs (Figure 6.2b). The groundwater plumes reach the surface and can be observed from shore (Figure 6.2a). Thermal infrared images acquired with a camera OPTRIS PI 640 mounted on a drone DJI S800 (owned and operated by Société Cambulle) (on 2/07/2017) allowed us to further document the location of the main springs (Figure 6.2c). Although the spring is flowing few meters below water surface, it can be visible on the thermal infrared images as a warmer circle. In contrast, the presence of karstic springs in Bonnieu bay is not known but airborne thermal infrared images (acquired on 12/09/2012) allowed us to identify temperature signals that could potentially indicate the presence of terrestrial groundwater discharge (Figure 6.3). Three plumes are visible in each of the head of Bonnieu bay. These plumes displayed temperature 0.5°C lower than the surrounding waters in Bonnieu bay. Thermal infrared images later acquired with a drone (2/07/2017) allowed us to confirm the presence of the temperature signatures previously observed with the plane at the western head of Bonnieu bay and suggest that the pattern is relatively persistent through time. The plumes

6.2 Article en préparation : Evaluating submarine groundwater discharge from a coastal karst aquifer affected by seawater-intrusion (Laurons bay, French Mediterranean coastline)

observed in 2012 in the two other heads of the bay are not visible on the image acquired with the drone. The springs in Laurons bay were known by the Romans (Gassend et al., 1984; Vella et al., 2000); the remains of the harbor and a submerged dyke suggest that they used the springs as a fresh water supply.

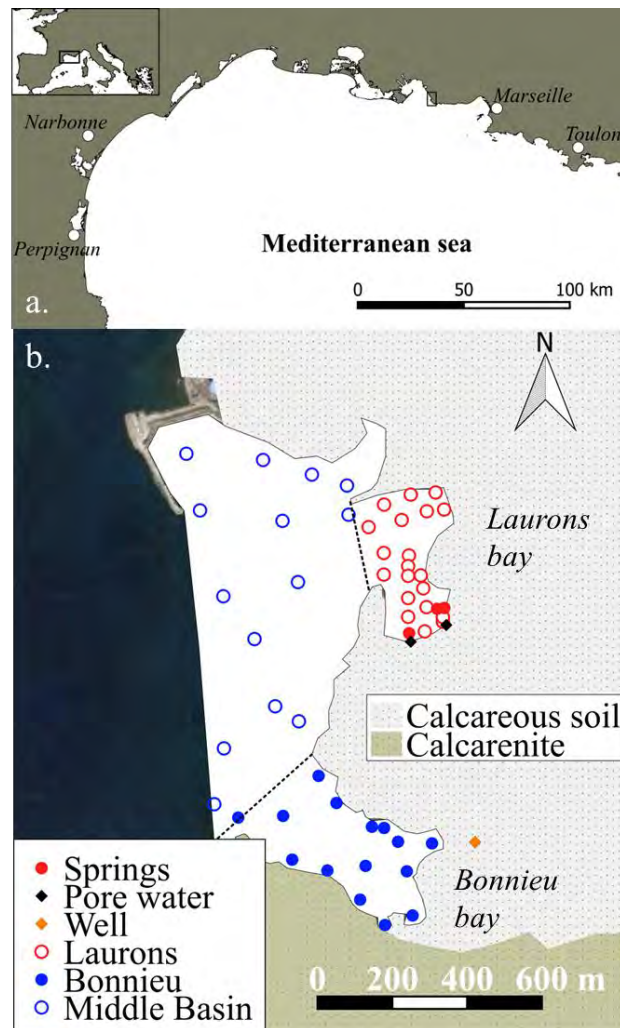


Figure 6.1 : Location of the semi-enclosed bay on the French Mediterranean coastline (a) and of samples collected within the semi-enclosed bays, including Laurons bay, Bonnieu bay and the middle basin (b). The samples were collected on 31 May 2017.

Côte Bleue is a stretch of karstic coastline situated west of the city of Marseille. The semi-enclosed bay investigated in this study is located at the extreme west of this coastline, 15 km east from the Rhône River, the largest river discharging in the French Mediterranean Sea. The waters from the bay are not affected by the plume of the Rhône river, which is transported westward due to the Liguro-Provençal current (Millot and Wald, 1980). The land and sea

Etude des flux associés aux décharges d'eau souterraine en mer et à la circulation de l'eau de mer dans les sédiments le long de la Côte Bleue

adjacent to Côte Bleue are protected areas (Natura 2000 area and ZNIEFF) and are subject to biologic monitoring (Jouvenel et al., 2004); fishing and diving is banned in the area. Artificial reefs have been installed to improve fish populations (Jensen et al., 2012). The climate of the region is Mediterranean, with dry summers (water stress from June to September) and low precipitation rates throughout the remainder of the year, with a total of 560 mm of rainfall per year on average (fr.climate-data.org). The geology around the bay is essentially composed of calcareous soils of different origin (Barremian, Hauterivian, Valanginian) (infoterre.brgm.fr) while the southern part is composed of calcarenite (Figure 6.1).

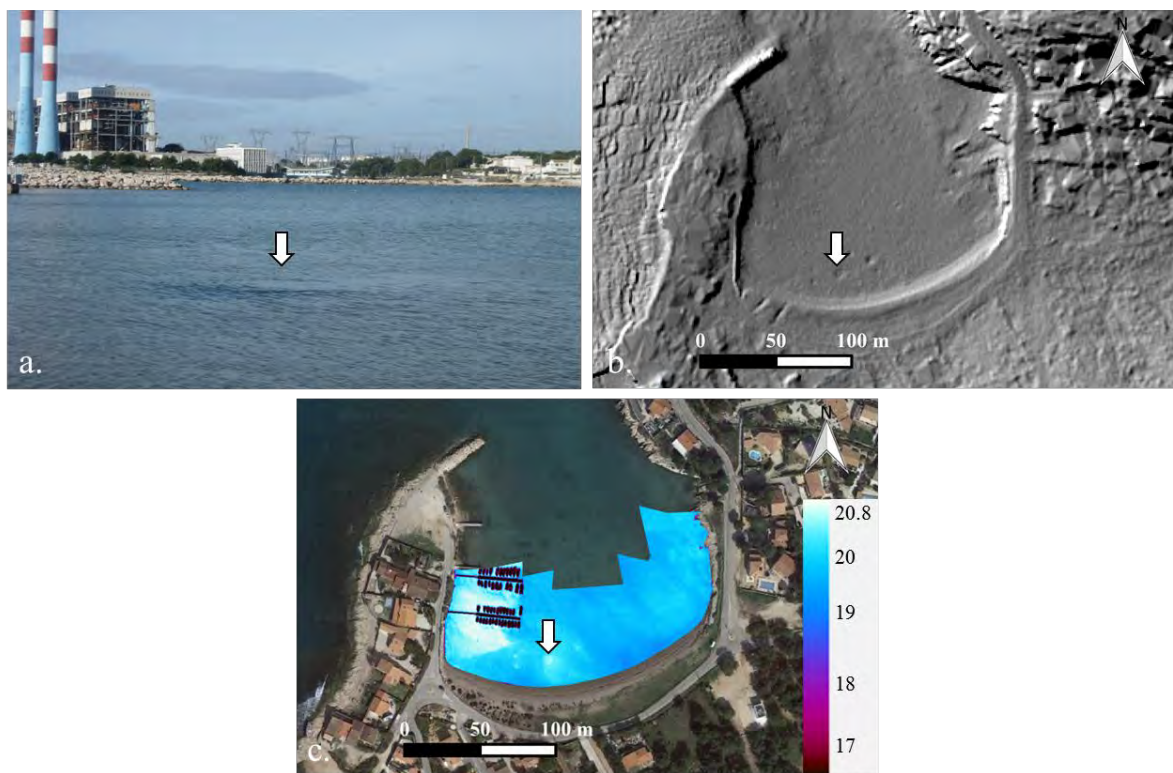


Figure 6.2 : Picture showing the major karstic spring that discharges into Laurons bay (a). We also report the bathymetry map in Laurons bay (b) that allows us to highlight the holes where groundwater discharges (the white arrow indicates the major spring observed on panel a., while other holes indicate presence of other springs in the bay), as well as (c). the thermal infrared images acquired with a drone on 02/07/2017.

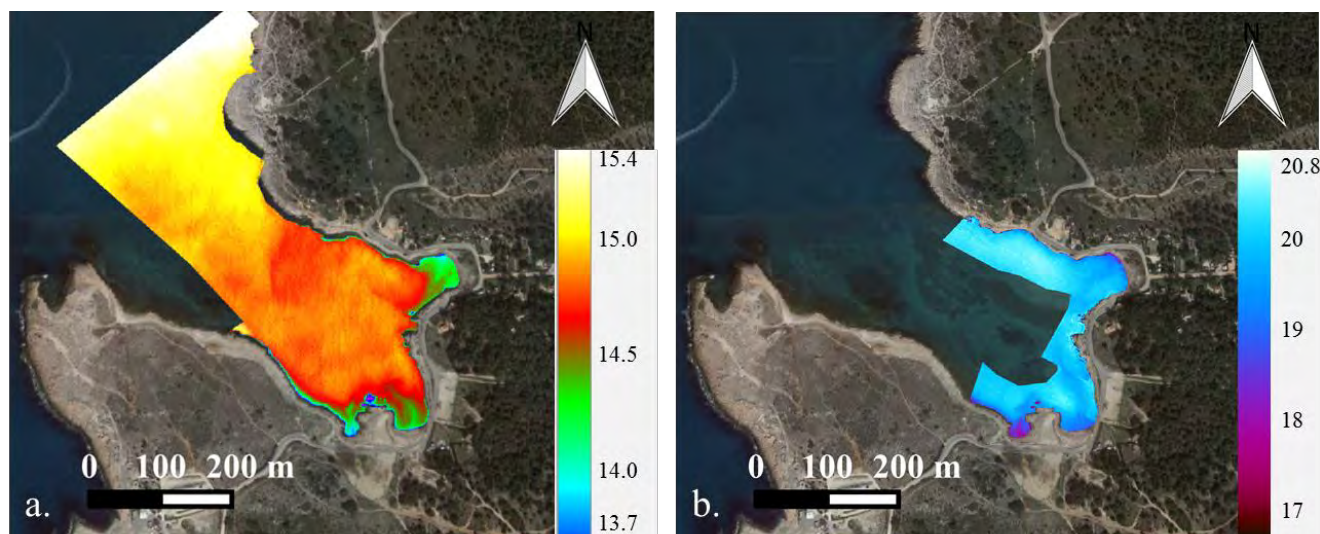


Figure 6.3 : Airborne thermal infrared images acquired with a plane on 12/09/2012 (a) and with a drone on 02/07/2017 in Bonnieu bay (b). Note that the temperature scales are different and are stretched to improve visualization.

6.2.2.2 Sampling

Samples were collected in the bay on 31 May, 2017. Three different brackish springs discharging into Laurons bay were sampled by divers to collect water samples as close as possible from the outlet (Figure 6.2). Groundwater from a well found inland was also sampled. Surface water samples were collected in Laurons bay, Bonnieu bay and the middle basin using a rubber boat and either a submersible pump or a manual hand pump (Figure 6.1). 20 L of seawater was collected for radium analysis. Pore water samples (~2 – 5 L) for Ra isotopes were also collected (Figure 6.1). These pore water samples were collected from hand-dug bore holes which intersected the saturated zone of the beach for areas where there was permeable sediment (Figure 6.1). Water samples for Ra isotopes were passed through MnO₂-coated acrylic fibers (“Mn-fiber”) at a flow rate less than 1 L min⁻¹ to ensure a 100 % yield of radium extraction onto the fiber (Moore and Reid, 1973).

Salinity was recorded *in situ* during the sampling operations using a handheld WTW probe (Xylem). Samples were also collected in surface waters and in pore waters for nutrient analyses (NO₂⁻, NO₃⁻, DSi) using a submersible pump and field filtered (0.45 µm).

6.2.2.3 Analytical Methods

Once back in the laboratory, the Mn-fibers were rinsed three times with Ra-free deionized water and partially-dried with compressed air until a water:fiber ratio of 1:1 was

reached (Sun and Torgersen, 1998). Short-lived ^{223}Ra and ^{224}Ra activities were determined using a Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC; Moore and Arnold (1996)). Detector efficiency for ^{224}Ra and error propagation calculations was calculated after Moore (2008) and Garcia-Solsona et al. (2008). The efficiency for ^{223}Ra was calculated by correcting the ^{224}Ra efficiency according to Moore and Cai (2013). A first counting session was conducted after sample collection to determine the total ^{224}Ra and ^{223}Ra activities. For pore water samples, another session was conducted after one week to determine the total ^{223}Ra activity. The Mn-fibers were analyzed again three weeks after sampling to determine the ^{224}Ra activities supported by ^{228}Th . These supported activities were then subtracted to the total ^{224}Ra activities to determine excess ^{224}Ra (denoted $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$). The samples were analyzed via RaDeCC one year after sampling to determine the ^{228}Ra activities following Moore (2008).

Samples for nutrients were immediately poisoned with HgCl_2 ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) and stored at 4°C in the dark. Back to the laboratory, nitrate ($\text{NO}_3^{2-} \pm 0.02 \mu\text{M}$), nitrite ($\text{NO}_2^- \pm 0.01 \mu\text{M}$), and silicate ($\text{Si(OH)}_4 \pm 0.05 \mu\text{M}$) concentrations were measured on a continuous flow autoanalyzer Technicon® AutoAnalyzer II (Aminot and Kérouel, 2007). Samples for ammonium ($\text{NH}_4^+ \pm 2 \text{ nM}$) were collected in ultra-cleaned glass bottles. NH_4^+ determinations were performed by fluorimetry according to Holmes et al. (1999) on a Jasco FP-2020 fluorimetre.

Samples for dissolved organic matter analyses were collected as nutrients in combusted glass bottles. Samples were then immediately filtered through 2 precombusted (24 h, 450°C) glass fiber filters (Whatman GF/F, 25 mm). Samples for dissolved organic carbon (DOC), collected into precombusted glass tubes and acidified with Orthophosphoric acid (H_3PO_4), were analyzed by high temperature catalytic oxidation (HTCO) (Cauwet, 1994) on a Shimadzu TOCL analyzer. Typical analytical precision is $\pm 0.1\text{--}0.5$ (SD) or $0.2\text{--}1\%$ (CV). Samples for dissolved organic nitrogen (DON), collected in Teflon vials and poisoned with HgCl_2 ($10 \mu\text{g L}^{-1}$), were rapidly analyzed by persulfate wet-oxidation according to Pujo-Pay et al. (1997).

6.2.2.4 Water and solute flux estimations

The apparent water ages in the semi-enclosed bay were determined following Moore (2000), using the $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{228}\text{Ra}$ activity ratios (AR). Here we consider the samples collected at the outlet of the springs as the endmember (AR_0 i.e., samples with the highest AR that we use as the initial AR):

$$t = \ln \frac{\left[\frac{{}^{224}\text{Ra}}{{}^{228}\text{Ra}} \right]_{(0)}}{\left[\frac{{}^{224}\text{Ra}}{{}^{228}\text{Ra}} \right]_{(t)}} \times \frac{1}{\lambda_{224} - \lambda_{228}} \quad (\text{Equation 6.1})$$

Where ${}^x\text{Ra}$ is the activity of the radium isotope and λ_x is the respective decay constant.

We used a mass balance box-model approach to estimate the inputs of radium, water and nutrients into the semi-enclosed bay. This method has been widely used to estimate the flux of SGD in enclosed bays or lagoons (Baudron et al., 2015; Beck et al., 2007; Garcia-Solsona et al., 2008b; Tamborski et al., 2018; Wang et al., 2018). Assuming steady state, Ra inputs balance Ra losses in Laurons bay and the mass balance equations can be written as follows:

$$J_{\text{SGD-La}} + J_{\text{Diff-La}} = J_{\text{Decay}} + J_{\text{La-M}} \quad (\text{Equation 6.2})$$

Where $J_{\text{SGD-La}}$ is the radium flux driven by SGD in Laurons bay; $J_{\text{Diff-La}}$ is the diffusive flux of radium out of the sediments in Laurons bay; J_{Decay} represents the loss of radium by radioactive decay and $J_{\text{La-M}}$ is the radium flux that is transferred from Laurons bay to the middle basin (Figure 1).

The Ra flux transferred to the middle basin ($J_{\text{La-M}}$) is estimated as follows:

$$J_{\text{La-M}} = \frac{Ra_{\text{La}} - Ra_{\text{M}}}{\tau_{\text{La}}} \times V_{\text{La}} \quad (\text{Equation 6.3})$$

where Ra_{La} is the average radium activity in Laurons bay; Ra_{M} is the mean radium activity in the middle basin; V_{La} is the volume of water in Laurons bay and τ_{La} is the residence time of the water in Laurons bay (average of the apparent ages), as determined following Equation 1 (section 2.4). Uncertainties are propagated throughout each term in Eq. 6.1 – 6.3 to calculate a final SGD Ra flux uncertainty.

6.2.3 Results

6.2.3.1 Chemical signature of the endmembers

The radium activities in samples collected by divers at the outlet of three different springs in Laurons bay varied from 1028 to 2239 dpm 100L⁻¹, 13 to 65 dpm 100L⁻¹ and 202 to 877 dpm 100L⁻¹ for ${}^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, ${}^{223}\text{Ra}$ and ${}^{228}\text{Ra}$, respectively. The average ($\pm$ standard deviation) radium activities are thus 1582 ($\pm$ 571) dpm 100L⁻¹, 46 ($\pm$ 24) dpm 100L⁻¹ and 670 ($\pm$ 314) dpm 100L⁻¹ for ${}^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, ${}^{223}\text{Ra}$ and ${}^{228}\text{Ra}$, respectively. We will later consider these values to be

the SGD endmember activities. The average $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{228}\text{Ra}$ ratio in the springs is $3.7 (\pm 2.5)$, which is significantly higher than the $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{228}\text{Ra}$ ratio determined in surface waters of Laurons bay (0.9 to 3.3). This average ratio is also higher than the ratios reported in Bonnieu bay (0.3 to 1.6) (Figure 6.4), including the water samples where a sea-surface temperature anomaly was observed (Figure 6.3). The mean ($\pm$ standard deviation) salinity of these three springs was 27.0 (± 1.9). An inland groundwater well sample was slightly brackish (2.6) with radium activities of $166 (\pm 9) \text{ dpm } 100\text{L}^{-1}$, $36 (\pm 4) \text{ dpm } 100\text{L}^{-1}$ and $118 (\pm 10) \text{ dpm } 100\text{L}^{-1}$ for $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, ^{223}Ra and ^{228}Ra , respectively. The brackish springs are significantly enriched in Ra isotopes over that of the brackish groundwater well. The radium activities of the pore waters sampled on the beach in Laurons bay are significantly lower than the activities determined in the brackish springs at their outlet, although the salinity is similar (Table 6.1). The high salinity of the three brackish springs (27.0), and knowing that these springs were used as freshwater resource during Roman times, suggests that seawater intrusion has increased with time.

The karstic groundwater springs in Laurons bay displayed higher concentrations of NH_4^+ , SO_4^{2-} and DON than the inland groundwater well. NH_4^+ concentrations were $32.6 (\pm 21.1)$ and $0.2 \mu\text{M}$ for the springs and the well respectively. SO_4^{2-} and DON concentrations in the springs were $23 (\pm 8) \text{ mM}$ and $38.1 (\pm 28.4) \mu\text{M}$, respectively while they were 1.1 and $16.7 \mu\text{M}$ in the well. DSi and DIC displayed similar concentrations in both endmembers with concentrations of $113 (\pm 40)$ and $109 \mu\text{M}$ for DSi and $3.7 (\pm 0.9)$ and $4.8 \mu\text{M}$ for DIC, for the karstic springs and the well, respectively. NO_3^- concentration was greater in the well ($83 \mu\text{M}$) than in the brackish springs ($2.3 \pm 3.3 \mu\text{M}$). DSi and NO_3^- concentrations of the pore water samples were between the concentration of the well and the brackish springs, with concentrations of $104 (\pm 34)$ and $83.0 \mu\text{M}$, respectively.

These differences of concentrations between the two endmembers (brackish springs and the groundwater well) suggest either (1) the waters are of different origin; (2) the waters are from the same source but have undergone different biogeochemical transformations within the aquifer or (3) a combination of the two. Seawater intrusion may promote chemical reactions in the aquifer (Moore, 1999).

6.2 Article en préparation : Evaluating submarine groundwater discharge from a coastal karst aquifer affected by seawater-intrusion
(Laurons bay, French Mediterranean coastline)

Tableau 6.1 : Average $\pm$ standard deviation of salinity, short live radium isotopes and nutrient concentration of the endmembers sampled in the semi-enclosed bay on May 2017. Sample locations are presented in Figure 6.1 (inset b). The average values are reported for the springs sampled at the bottom (B) and at the surface (S).

Sample location	n	Salinity	^{223}Ra	^{224}Ra	^{228}Ra	Si(OH)_4	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$	NH_4^+	DON	DIC	SO_4^{2-}
			dpm 100L $^{-1}$	dpm 100L $^{-1}$	dpm 100L $^{-1}$	μM	μM	μM	μM	mM	mM
Springs (B)	3	27,0 $\pm$ 0,9	46 $\pm$ 24	1582 $\pm$ 571	670 $\pm$ 314	113 $\pm$ 40	2,3 $\pm$ 3,3	32,6 $\pm$ 21,1	38,1 $\pm$ 28,4	3,7 $\pm$ 0,9	23,0 $\pm$ 8,0
Springs (S)	3	31,5 $\pm$ 0,8	9,5 $\pm$ 5,4	270 $\pm$ 210	177 $\pm$ 136	25 $\pm$ 10	1,9 $\pm$ 0,2	11,9 $\pm$ 3,3	15,1 $\pm$ 4,4	-	-
Well*	1	2,6	35,4 $\pm$ 3,9	166 $\pm$ 9	118 $\pm$ 10	109 $\pm$ 0,05	146 $\pm$ 0,07	0,2 $\pm$	16,7 $\pm$	4,8 $\pm$	1,1 $\pm$
Pore water	2	27,0 $\pm$ 8,3	9,7 $\pm$ 2,0	255 $\pm$ 110	186 $\pm$ 85	104 $\pm$ 34	83,0 $\pm$ 0,1			4,7 $\pm$ 0,8	20,5 $\pm$ 7,1

Tableau 6.2 : Average $\pm$ standard deviation of salinity, short live radium isotopes and nutrient concentration in the semi-enclosed bay sampled on May 2017. Sample locations are presented in Figure 6.1 (inset b). Numbers under brackets are the numbers of samples collected for DIC and SO_4^{2-} .

Sample location	n	Salinity	^{223}Ra	^{224}Ra	^{228}Ra	Si(OH)_4	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$	NH_4^+	DON	DIC	SO_4^{2-}
			dpm 100L $^{-1}$	dpm 100L $^{-1}$	dpm 100L $^{-1}$	μM	μM	μM	μM	mM	mM
Laurons Bay	21	31,9 $\pm$ 0,4	3,3 $\pm$ 1,8	105 $\pm$ 82	71 $\pm$ 4,6	13 $\pm$ 7,4	2,2 $\pm$ 0,2	7,1 $\pm$ 4,8	9,5 $\pm$ 4,3	2,5 $\pm$ 0,1	21,7 $\pm$ 3,4
Bonnieu Bay	13(7)	30,6 $\pm$ 0,4	0,6 $\pm$ 0,3	5,5 $\pm$ 3,2	7,6 $\pm$ 1,5	5,2 $\pm$ 0,3	2,7 $\pm$ 0,5	0,5 $\pm$ 0,4	9,7 $\pm$ 1,1	2,4 $\pm$ 0,04	21,8 $\pm$ 0,6
Middle Basin	15(5)	31,2 $\pm$ 0,7	0,6 $\pm$ 0,2	6,8 $\pm$ 4,0	9,7 $\pm$ 2,5	5,5 $\pm$ 0,5	3,4 $\pm$ 0,7	0,4 $\pm$ 0,3	8,8 $\pm$ 1,3	2,4 $\pm$ 0,03	22,4 $\pm$ 0,5
Seawater	12	36,1 $\pm$ 2,9	0,2 $\pm$ 0,1	1,3 $\pm$ 0,7	4,0 $\pm$ 0,6	1,5 $\pm$ 0,1	0,11 $\pm$ 0,04	0,08 $\pm$ 0,01	6,0 $\pm$ 0,5	-	-

6.2.3.2 Distribution of Ra and nutrients in the bays

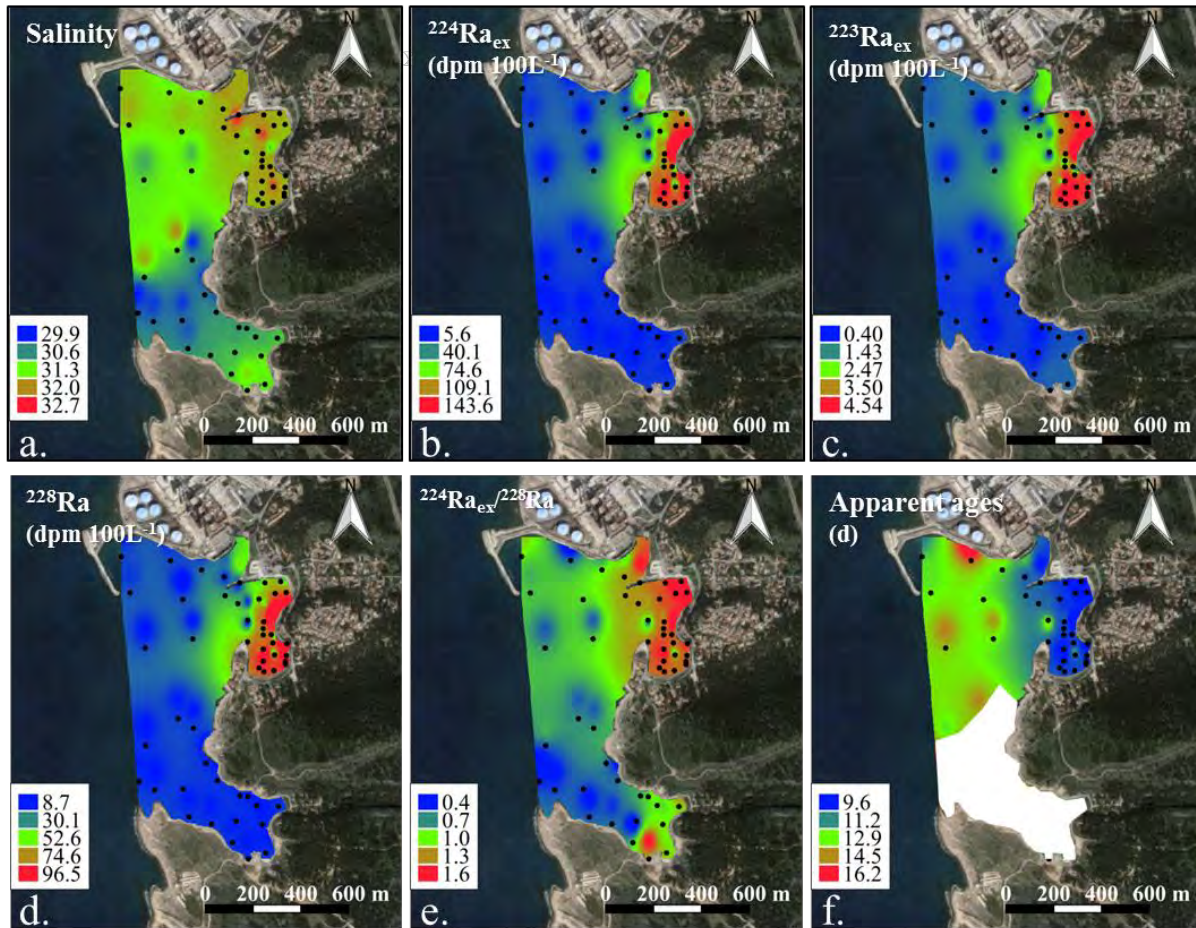


Figure 6.4 : Surface water distributions of salinity (a); $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ (b); ^{223}Ra (c); ^{228}Ra (d); $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{228}\text{Ra}$ activity ratios (e) and apparent water ages derived from the $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{228}\text{Ra}$ ratios (f) in the semi enclosed bay on 31 May 2017.

The average ($\pm$ standard deviation) $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, ^{223}Ra , and ^{228}Ra activities determined in Laurons bay equal $105 (\pm 82) \text{ dpm } 100\text{L}^{-1}$, $3.3 (\pm 1.8) \text{ dpm } 100\text{L}^{-1}$, and $71 (\pm 4.6)$, respectively, for an average bay salinity of $31.9 (\pm 0.4)$. This mean salinity is significantly lower than Mediterranean seawater (Table 6.2, Figure 6.4). These Ra activities are one order of magnitude higher than the activities of the coastal water sampled along the Côte Bleue coastline (Bejannin et al., in prep, Section 6.3). In Bonnieu bay, salinity was further reduced (30.6 ± 0.4) but Ra activities were not, with a mean $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, ^{223}Ra and ^{228}Ra activity of $5.5 (\pm 3.2)$, $0.6 (\pm 0.3)$ and $7.6 (\pm 1.5) \text{ dpm } 100\text{L}^{-1}$, respectively. The mean $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{228}\text{Ra}$ activity ratio was higher in Laurons bay and decreased toward the middle basin (Figure 6.4); this ratio is greater in the south of Bonnieu bay compared to the middle basin. Apparent water ages (derived from $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{228}\text{Ra}$ activity ratios) increased from the area near the spring (located in Laurons bay) to the middle basin and

then the sea. We do not display any ages in the southern part of the bay (Bonnieu bay) because the water in that bay may have been impacted by another source, as evidenced by the reduced salinity and negligible Ra activities. The $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{228}\text{Ra}$ activity ratios determined in Bonnien bay may thus not be compared to the AR_0 determined in the springs that discharge in Laurons bay to derive apparent ages.

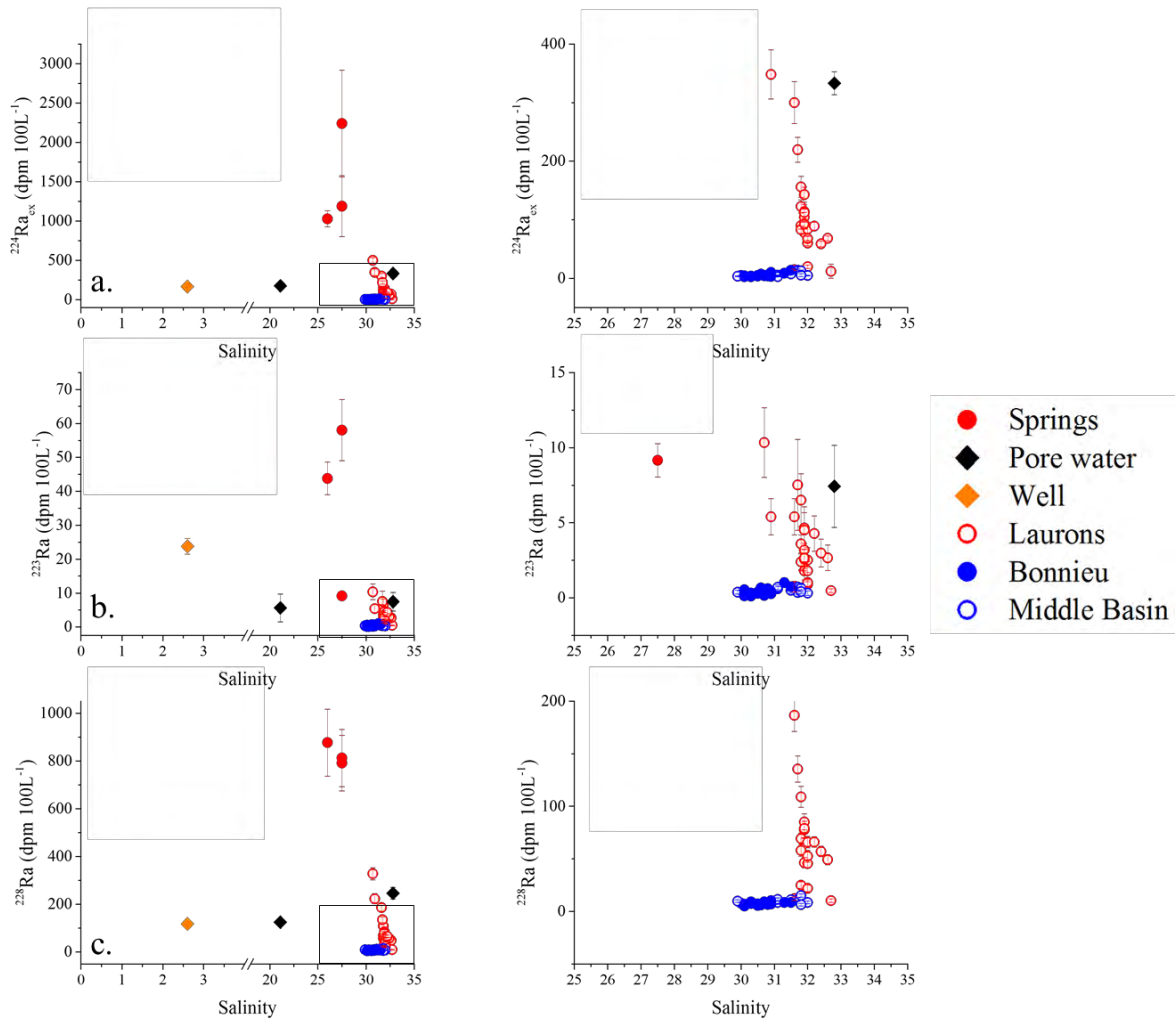


Figure 6.5 : a. $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, b. ^{223}Ra , and c. ^{228}Ra within the semi enclosed bay as a function of salinity. Samples are categorized by location and were sampled on 31 May 2017. The panels on the right-hand side represent the portion of the graph on the left-hand side outlined by a black rectangle.

Figure 6.5 shows the $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, ^{223}Ra and ^{228}Ra distributions as a function of salinity. These plots show that the two bays (Laurons, Bonnien) are independent from one another. Linear mixing between the brackish springs and middle basin waters indicate that the springs are the endmembers of Laurons bay but are not for Bonnien bay, which displays Ra activities similar to that of the middle basin. According to these plots, we can assume that there are three

endmembers in this semi-enclosed bay: the brackish springs in Laurons bay, seawater, and an unidentified endmember for Bonnieu bay. This last endmember could explain the low salinity, Ra activities and Ra activity ratios in Bonnieu bay. As no river is flowing in this area this endmember could be an outlet of a wastewater or rainwater pipe.

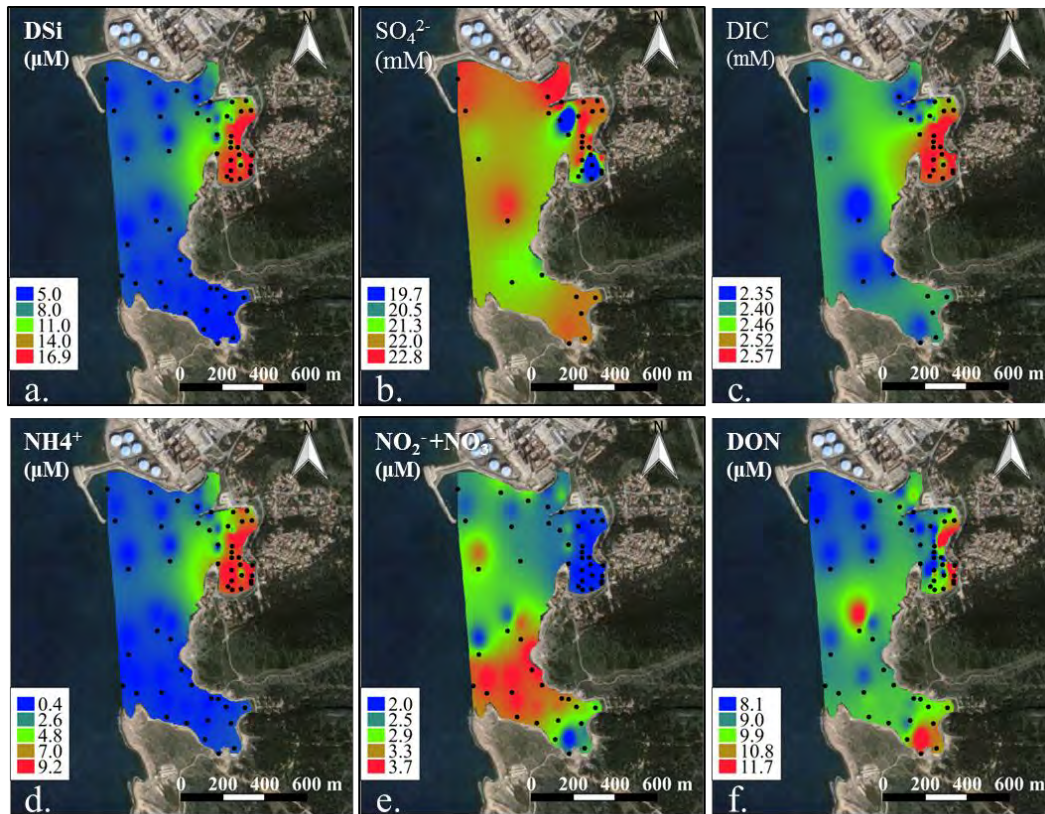


Figure 6.6 : Surface water distribution of DSi (a); SO_4^{2-} (b); DIC (c); NH_4^+ (d); $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (e); DON (f) in the semi enclosed bay on 31 May 2017.

DSi distribution was similar to that of radium isotopes (Figure 6.6) with maximum concentrations observed in Laurons bay ($13.2 \pm 7.4 \mu\text{M}$) and lower concentrations in Bonnieu bay and the middle basin ($5.2 \pm 0.3 \mu\text{M}$ and $5.5 \pm 0.5 \mu\text{M}$, respectively). DIC concentrations were similar between the three basins (Table 6.2) but with a relative maximum within Laurons bay (Figure 6), due to the input from the brackish spring (Table 6.1). Maximum NH_4^+ concentrations were in Laurons Bay near the brackish springs ($7.1 \pm 4.8 \mu\text{M}$) with significantly lower concentrations in Bonnieu bay ($0.5 \pm 0.4 \mu\text{M}$) and the middle basin ($0.4 \pm 0.3 \mu\text{M}$) (Table 2). In contrast, NO_3^- displayed minimum concentrations in Laurons bay and maximum concentrations at the outlet of Bonnieu bay (Figure 6.6), where a lower salinity surface water anomaly was observed (Figure 6.4). Concentrations of DON were elevated in both Laurons bay and in the

6.2 Article en préparation : Evaluating submarine groundwater discharge from a coastal karst aquifer affected by seawater-intrusion (Laurons bay, French Mediterranean coastline)

southern section of Bonnieu bay. SO_4^{2-} concentrations were lowest next to the springs located in Laurons bay, which could not be explained by simple two-endmember mixing between groundwater and seawater (Figure 6.4). SO_4^{2-} is the only element discussed here which displayed lower concentrations (for two springs on the three sampled here) in the brackish springs and the well than in the bay waters. DSi, DIC, NH_4^+ and DON displayed a similar relationship with salinity as the three radium isotopes (Figure 6.5). These elements exhibited linear mixing between the karstic springs and Laurons bay while Bonnieu bay and the middle basin samples seem to have another endmember. NO_3^- seems to come from a single endmember (Figure 6.7) while SO_4^{2-} displayed linear mixing between freshwater (with low concentrations) and salty water (with high concentrations) (Figure 6.7). Therefore, the springs that discharge into Laurons bay are a source of DSi, DIC, NH_4^+ and DON, but they are not a source of NO_3^- and SO_4^{2-} (Figure 6.4). The different patterns observed in Bonnieu bay suggest that the input terms are different. The endmember in Bonnieu bay is less clear than in Laurons bay and has yet not been identified (as was the case for Ra). Therefore, in the following section, SGD fluxes will only be calculated in Laurons bay.

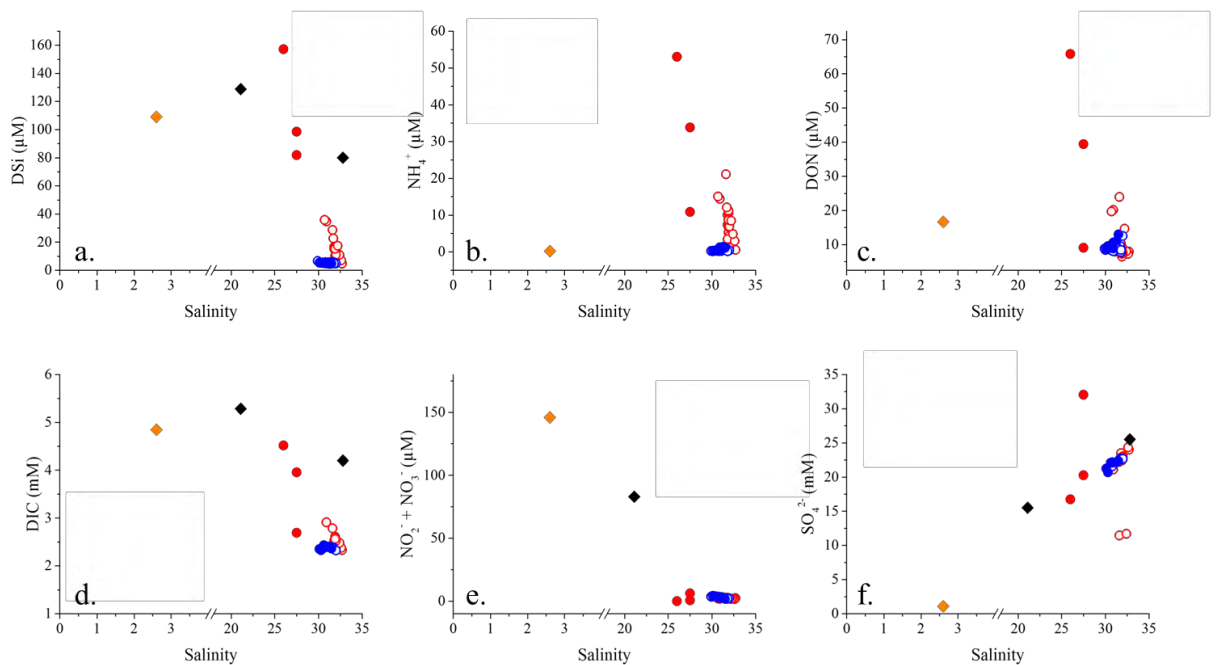


Figure 6.7 : a. DSi, b. NH_4^+ , c. DON, d. DIC, e. $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ and f. SO_4^{2-} within the semi enclosed bay as a function of salinity. Samples are categorized by location and were sampled on 31 May 2017.

Surface water salinities of the samples collected offshore of the semi-enclosed bay (36.1 ± 2.9) were slightly lower than the salinity of the open Mediterranean Sea (38.2 ± 0.3). The nutrient concentration in seawater samples were close to zero for the three nutrients discussed here (Table 6.2). The concentrations were $1.5 (\pm 0.1) \mu\text{M}$, $0.11 (\pm 0.04) \mu\text{M}$ and $0.08 (\pm 0.01) \mu\text{M}$ for DSi , NO_3^- and NH_4^+ respectively. These low concentrations in seawater suggest a rapid mixing and/or consumption of nutrients within the bay.

6.2.4 Discussion

6.2.4.1 Nutrient concentrations in the system

In the system investigated here, the two identified endmembers have totally different nutrient concentrations, especially regarding to the nitrogen dominant form. In the low saline inland groundwater (2.3), the NH_4^+ concentrations were low ($0.4 \mu\text{M}$) and the NO_3^- concentrations were high ($146 \mu\text{M}$). In the brackish karstic springs (salinity of 27.0 ± 0.9) the dominant form of nitrogen is NH_4^+ with concentrations of $32.6 (\pm 211) \mu\text{M}$, while the NO_3^- concentrations were $2.3 (\pm 3.3) \mu\text{M}$.

This change in the nitrogen dominant form seems unique in karst systems. Garcia-Solsona et al. (2009) report nutrient concentrations of wells and cove waters sampled in Balearic Islands. The salinity of the wells is 2.9 (similar to the salinity of the well sampled in this study) while the salinities of the cove waters are between 28.7 and 36.9; the lower value is thus similar to the brackish springs sampled in our system. The dominant form of nitrogen in the cove waters and the wells is NO_3^- in the Balearic Islands. The wells display NO_3^- and NH_4^+ concentrations of $1.89 - 2.49 \mu\text{M}$ and $961 - 1,101 \mu\text{M}$, respectively. The cove waters display lower concentration with $23.04 - 73.73 \mu\text{M}$ for NO_3^- and $0.73 - 18.85 \mu\text{M}$ for NH_4^+ . In this system, there is no change in the dominant form of nitrogen as we observed in Laurons Bay. Another study in the Balearic Island (Tovar-Sánchez et al., 2014) reports nutrient concentrations of karst water displaying salinity between 29.9 and 36.8. In this saline water, NH_4^+ concentrations are $0.13 \mu\text{M}$, similar to the concentration of the inland well sampled in our study, while the NO_3^- concentrations are $5.6 \mu\text{M}$, which is slightly higher than the NO_3^- concentrations of the brackish springs. The dominant form of nitrogen in the karst water is thus NO_3^- . Further East in the Mediterranean Sea, Weinstein et al. (2011) reports NO_3^- concentration of $280 \mu\text{M}$ in fresh groundwaters (similar to the concentration of our inland well) and $438 \mu\text{M}$ in saline (19) groundwaters. In this system, the NO_3^- concentration increases with the salinity as

6.2 Article en préparation : Evaluating submarine groundwater discharge from a coastal karst aquifer affected by seawater-intrusion (Laurons bay, French Mediterranean coastline)

the NH_4^+ concentrations ($<4 \mu\text{M}$ in fresh groundwaters and $8 - 10 \mu\text{M}$ in the saline groundwaters). In Laurons system, NH_4^+ follows the same pattern with NH_4^+ concentrations reaching higher values ($32.6 \mu\text{M}$). However the NO_3^- concentrations of the karstic springs are significantly lower than the values reported in Weinstein et al. (2011). In these latter studies conducted in the Mediterranean Sea as well as in other karstic SGD studies, the dominant source of nitrogen driven by SGD is thus NO_3^- (Pavlidou et al., 2014; Slomp and Van Cappellen, 2004). The presence of high NH_4^+ concentrations is due to the remineralization of organic detritus (Windom and Niencheski, 2003), indicating the presence of organic detritus within the aquifer. To our knowledge, this study is the first case where this pattern is observed in coastal karst aquifer. Our system is thus similar to the subterranean estuary (non karstic) in the Gulf of Mexico (Santos et al., 2009), where the dominant form of nitrogen in the saline water is NH_4^+ while it is NO_3^- in the brackish water. Even though both our endmembers are brackish, we consider the karstic springs are saline and the well is brackish due to the large difference of salinity between these two endmembers.

6.2.4.2 Estimate of water and solute flux

The apparent water ages in Laurons bay range from 5.3 to 12.1 days as deduced from the $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{228}\text{Ra}$ ratios (Moore, 2000). The mean ($\pm$ standard deviation) apparent water age in Laurons bay is thus $9.7 (\pm 1.4)$ days. This mean apparent water age (residence time of the waters) in the bay will be used to calculate the Ra export flux transferred from Laurons bay toward the middle basin.

We estimated the radium flux supplied by SGD into the Laurons bay using the radium mass balance described in section 6.2.2.4. J_{Decay} is estimated by multiplying the radium inventory in the Laurons bay (average radium activity in the box multiplied by the volume of the box) and the decay constant of the considered Ra isotope. Using an average $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activity of $105 (\pm 82) \text{ dpm } 100\text{L}^{-1}$ in Laurons bay and a volume of $1.4 * 10^5 \text{ m}^3$, the loss of $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ by radioactive decay is estimated at $29 (\pm 23) * 10^6 \text{ dpm d}^{-1}$ in Laurons bay. Similarly, the ^{223}Ra loss can be calculated as $0.25 (\pm 0.14) * 10^6 \text{ dpm d}^{-1}$. The ^{228}Ra decay on this small time scale (9.7 days) is insignificant.

Using the residence time of waters in the bay (section 6.2.4.1), we estimated an export flux from Laurons Bay to the middle basin ($J_{\text{La-M}}$) of $14 (\pm 12) * 10^6 \text{ dpm d}^{-1}$, $0.35 (\pm 0.24) * 10^6 \text{ dpm d}^{-1}$ and $9.0 (\pm 1.5) * 10^6 \text{ dpm d}^{-1}$ for $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, ^{223}Ra and ^{228}Ra , respectively.

To determine J_{diff} in Laurons bay, we used values reported in the literature (22.2 - 31.8 dpm m⁻² d⁻¹ for ²²⁴Ra_{ex}; 1.01 - 1.08 dpm m⁻² d⁻¹ for ²²³Ra; Baudron et al., 2015; Garcia-Solsona et al., 2008b). These latter diffusive fluxes were determined in Mar Menor and Venice lagoon, two (semi-)enclosed bays along the Mediterranean shoreline. We used the average fluxes in the mass balance approach (27 dpm m⁻² d⁻¹ for ²²⁴Ra_{ex} and 1.1 dpm m⁻² d⁻¹ for ²²³Ra). These diffusive fluxes were then multiplied by the area of Laurons Bay (0.14 km²); we applied an apparent uncertainty of 10% on the diffusive flux. The diffusive fluxes used in the calculations are thus 3.8 (± 0.4) *10⁶ dpm d⁻¹ and 0.16 (± 0.02) *10⁶ dpm d⁻¹ for ²²⁴Ra_{ex} and ²²³Ra, respectively. For ²²⁸Ra, we assumed negligible diffusion out of the sediment (Beck et al., 2008).

Using Equation 6.2, we can calculate a SGD flux of 39 (± 26) *10⁶ dpm d⁻¹, 0.44 (± 0.28) *10⁶ dpm d⁻¹ and 9.0 (± 1.5) *10⁶ dpm d⁻¹ for ²²⁴Ra, ²²³Ra and ²²⁸Ra. The volumetric water flux is then obtained by dividing the radium flux by the mean radium activity in the endmember (brackish groundwater collected at the outlet) (Table 6.3). We chose the average value of the three brackish springs collected in the bay as the endmember (1592 ± 571 dpm 100L⁻¹ for ²²⁴Ra_{ex}, 46 ± 24 dpm 100L⁻¹ for ²²³Ra and 670 ± 314 dpm 100L⁻¹ for ²²⁸Ra; n=3). This leads to a total SGD flux to Laurons bay of 2.5 (± 1.8) *10³ m³ d⁻¹ estimated with ²²⁴Ra_{ex}, 1.3 (± 0.2) *10³ m³ d⁻¹ estimated with ²²³Ra and 1.3 (± 0.7) *10³ m³ d⁻¹ estimated with ²²⁸Ra. The three estimations are in good agreement, considering error bars of the estimates. The ²²⁴Ra_{ex} estimate is two times higher than the two other estimates but has larger uncertainty. This is due to the heterogeneous distribution of the ²²⁴Ra_{ex} activities within Laurons Bay (activities ranging from 12.0 to 348.0 dpm 100L⁻¹), which as a large standard deviation of the mean activity (up to 78 %), which is propagated into the final SGD estimate.

Similarly, we can estimate the nutrient flux associated with SGD into Laurons bay by multiplying the SGD flux by the nutrient concentration of the endmember (brackish springs). We estimate the nutrient flux using the ²²⁸Ra mass balance, due to its smaller uncertainty on fluxes as well as on measurements. Doing so, we determine a DSi flux of 150 (± 92) mol d⁻¹. The SGD-driven NH₄⁺ flux is estimated to equal 44 (± 36) mol d⁻¹, while the DON flux is estimated as 51 (± 46) mol d⁻¹. NH₄⁺ was the dominant form of N in the brackish groundwater springs, and therefore NO₃⁻ inputs are negligible. The DIC flux is estimated at 6.4 (± 3.3) *10³ mol d⁻¹.

The nutrient distribution in Bonnieu bay is different to that in Laurons bay. A plume enriched in NO₃⁻ is associated with a lower salinity near the exit of Bonnieu bay and suggests an

6.2 Article en préparation : Evaluating submarine groundwater discharge from a coastal karst aquifer affected by seawater-intrusion (Laurons bay, French Mediterranean coastline)

input of water in this part of the bay. However, it is difficult to clearly identify the endmember associated with this water input, and therefore no nutrient flux is calculated in this zone of the semi-enclosed bay.

Tableau 6.3 : Parameters used in the mass balance model and corresponding water flux estimates.

Terms	Value			Units
General parameters				
A _{La}	14			*10 ⁴ m ²
A _{BM}	98			*10 ⁴ m ²
V _{La}	1,4			*10 ⁵ m ³
V _{BM}	39			*10 ⁵ m ³
Radium terms				
	²²³ Ra	²²⁴ Ra	²²⁸ Ra	
Ra _{La}	2,9 ± 1,6	105 ± 82	71 ± 5	dpm 100L ⁻¹
Ra _M	0,5 ± 0,1	6,8 ± 4,0	9,7 ± 2,5	dpm 100L ⁻¹
Ra _{SW}	0,2 ± 0,1	1,3 ± 0,7	4,0 ± 0,6	dpm 100L ⁻¹
Ra _{Springs}	46 ± 24	1582 ± 571	670 ± 314	dpm 100L ⁻¹
τ _{La}		9,7 ± 1,4		days
F _{diff}	1,11	27	0	dpm m ⁻² d ⁻¹
Radium fluxes				
J _{decay}	0,25 ± 0,14	29 ± 23	0	*10 ⁶ dpm d ⁻¹
J _{diff}	0,16 ± 0,02	3,8 ± 0,38	0	*10 ⁶ dpm d ⁻¹
J _{La-M}	0,35 ± 0,24	14 ± 12	9,0 ± 1,5	*10 ⁶ dpm d ⁻¹
J _{SGD-La}	0,44 ± 0,28	39 ± 26	9,1 ± 1,5	*10 ⁶ dpm d ⁻¹
Water flow				
F _{SGD-La}	1,3 ± 0,2	2,5 ± 1,8	1,3 ± 0,7	*10 ³ m ³ d ⁻¹

6.2.4.3 Significance of SGD flux

The DSi flux estimated here falls within the same order of magnitude as other SGD studies for coastal karst aquifers. Pavlidou et al. (2014) report a flux of 22 $*10^3 \text{ mol}$ of DSi per month (7.1 $*10^2 \text{ mol d}^{-1}$) for a karstic spring located on the Greek coastline, in good agreement with our estimations. In Balearic Islands, Garcia-Solsona et al. (2009) and Tovar-Sánchez et al.

(2014) report DSi fluxes of $1,140 \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ and $22 - 13,000 \text{ mmol d}^{-1} \text{m}^{-1}$ (equivalent to $\text{mol d}^{-1} \text{km}^{-1}$). Our DSi estimation falls thus in estimation given by Tovar-Sánchez et al. (2014). Dividing our fluxes by the total area of Laurons bay ($142,000 \text{ m}^2$) gives DSi flux of $1,100 (\pm 700) \mu\text{mol m}^{-2} \text{d}^{-1}$ in great agreement with the estimation of Garcia-Solsona et al. (2009).

Despite the difference of nitrogen behavior, the fluxes estimated here falls in the range reported in Balearic Islands by Tovar-Sánchez et al. (2014). They reported DIN flux of $21 - 6,500 \text{ mmol d}^{-1} \text{m}^{-1}$ (equivalent to $\text{mol d}^{-1} \text{km}^{-1}$). Dividing our estimation by 200 m (the length of the border between Laurons Bay and the middle basin) gives NH_4^+ flux of $22 \text{ mol d}^{-1} \text{km}^{-1}$ in the lower estimation. Weinstein et al. (2011) report NH_4^+ fluxes of $23.7 \text{ mol y}^{-1} \text{d}^{-1}$ ($8.7 \text{ mol d}^{-1} \text{km}^{-1}$) in the same order of magnitude as our estimation.

We now want to compare the nutrient inputs driven by SGD with the inputs by rivers that discharge into the Gulf of Lions (Western Mediterranean Sea). We estimated the nutrient fluxes supplied by the rivers using river gauging stations (hydro.eaufrance.fr) and monthly chemical element analyses (sierm.eaurmc.fr), where the nutrient flux is equivalent to the river discharge multiplied by the nutrient concentration. We first compared the nutrient flux driven by SGD to the Agly River (a small river discharging in the Mediterranean Sea North of the city of Perpignan) using the gauging station (Y0664060) and the chemical analyses station (06180800) in Rivesaltes. We then compared SGD fluxes to the chemical fluxes associated with the Rhône River that is the largest river discharging into the Gulf of Lions. We used the gauging station located in Tarascon (Station: V7200015) and the concentrations of nutrients determined in Roquemaure, the most downstream sampling station (Station: 06121500). The NH_4^+ flux driven by SGD in Laurons bay (24 mol d^{-1}) rivals the Agly inputs of NH_4^+ (28 mol d^{-1}) while the DSi flux driven by SGD represents 5% of the Agly inputs (Table 6.4). Although the SGD fluxes are significant in regard with this small river, the nutrient fluxes are small compared to the fluxes associated with the Rhône River. SGD represents 0.005% of the NH_4^+ and 0.002% of the DSi flux driven by the Rhône River. Note, however, that the concentration of NH_4^+ in the karstic springs ($21.1 \mu\text{M}$) is one order of magnitude higher than the concentrations reported in the Rhône River ($2.2 \mu\text{M}$ measured on 19/05/2017) and two orders of magnitude higher than the concentration in the Agly River ($0.6 \mu\text{M}$ measured on 02/05/2017).

6.2 Article en préparation : Evaluating submarine groundwater discharge from a coastal karst aquifer affected by seawater-intrusion (Laurons bay, French Mediterranean coastline)

Tableau 6.4 : Estimation of NH_4^+ , DSI, DON and DIC fluxes (mol d^{-1}) driven by submarine groundwater discharge (SGD), and NH_4^+ and DSI fluxes driven by the Agly River and the Rhône River in May 2017. The SGD fluxes were estimated using the ^{228}Ra mass balance. Note that the Rhône River fluxes are reported in 10^6 mol d^{-1} .

	NH_4^+	DSi	DON	DIC
SGD (mol d^{-1})	44	150	51	6400
Agly River (mol d^{-1})	24	2900	-	-
Rhône River ($*10^6 \text{ mol d}^{-1}$)	0,58	6,5	-	-

6.2.4.4 Biogeochemical transformations within the aquifer

The chemical signatures observed at the outlet of the springs discharging in Laurons bay are indicative of (bio)geochemical transformations that take place in the aquifer. These transformations may be promoted by seawater intrusion in the aquifer. The high DIC concentrations observed in our system may be (at least partly) explained by water-rock interaction; circulation of brackish waters into the karstic aquifer may thus promote carbonate dissolution. The input of DSI may also be related to such water-rock interaction, as it has been observed in other coastal systems (Tamborski et al., 2018).

Biological processes may also be at play in the coastal aquifer. The chemical concentrations determined in the springs at their outlet in Laurons bay indicate that the waters in the coastal aquifer likely highlights very specific redox conditions that impact the nutrient concentrations and fluxes that discharge into the bay via SGD. In contrast to other karstic systems worldwide, the NO_3^- concentrations are low in the groundwater that discharge into Laurons bay, whereas the NH_4^+ and DON concentrations are high. Meanwhile the SO_4^{2-} concentrations are lower than seawater concentrations. These chemical patterns suggest that significant remineralization of organic matter takes place into the karstic aquifer (potentially associated with the high DON concentrations observed at the outlet), a process that releases NH_4^+ into the waters. The low NO_3^- and SO_4^{2-} concentrations may highlight denitrification and sulfato-reduction processes within the aquifer.

6.2.5 Conclusion

The present work is among the very few studies conducted along the French Mediterranean coastline on submarine groundwater discharge. Here, we report estimates of the residence time in the semi-enclosed bays and we quantified the fluxes (water, NH_4^+ , DSI,

DIC, DON) associated with the karstic springs that discharge into the Laurons bay. The salinity of groundwater at the outlet is especially high (27.0), which suggests significant seawater intrusion into the coastal aquifer. The signature of the karstic spring is unique in terms of nutrient input; the N input is dominated by NH_4^+ , which points to N transformation within the aquifer (remineralization of organic matter; denitrification). The NH_4^+ fluxes associated with the karstic springs reported here challenge the NH_4^+ inputs of small rivers discharging in the Mediterranean Sea.

6.2.6 Acknowledgements:

The PhD thesis of Simon Bejannin and the postdoctoral fellowship of Joseph Tamborski are supported by FEDER funded by Europe and Région Occitanie Pyrénées-Méditerranée (SELECT project). The project was funded by ANR-MED-SGD (ANR-15-CE01-0004; PI: Pieter van Beek) for the field work and analyses. We thank CNES for funding the airborne TIR images acquired in 2012 as part of the Geomether project (PI: Pascal Allemand, Pieter van Beek being responsible for the acquisition of TIR images in that project). We thank European Union and Région Occitanie Pyrénées-Méditerranée for supporting the LAFARA underground laboratory through a FEDER funding (SELECT project). We are grateful to EDF (Electricité De France) for allowing us to run our germanium detectors in the tunnel of Ferrières. We thank Société Cambulle for the acquisition of the thermal infrared images acquired with a drone in July 2017. We thank xxx for their help during sampling in the field.

6.3 Article en préparation: Method comparison to estimate Submarine Groundwater Discharge fluxes from karstic coastal aquifers: Application to Côte Bleue, French Mediterranean coastline.

6.3 Article en préparation: Method comparison to estimate Submarine Groundwater Discharge fluxes from karstic coastal aquifers: Application to Côte Bleue, French Mediterranean coastline.

Bejannin Simon^{a*}, Tamborski Joseph^a, van Beek Pieter^a, Souhaut Marc^a, Radakovitch Olivier^b, Stieglitz Thomas^b, Pujo-Pay Mireille^c, Conan Pascal^c, Crispi Olivier^c, Le Roy Emilie^a,

^a LEGOS, Laboratoire d'Etudes en Géophysique et Océanographie Spatiales (CNRS/UPS/CNES/IRD), Observatoire Midi-Pyrénées

14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

^b CEREGE, Centre de Recherche et d'Enseignement de Géosciences de l'Environnement (Aix Marseille Univ, CNRS, IRD, Coll France), 13545 Aix-en-Provence, France

^c Laboratoire d'océanographie biologique, UMR 7621, laboratoire Arago, BP 44, 66651 Banyuls-sur-Mer cedex, France

* Corresponding authors

Tel. + 00-33 (0)5 61 33 27 95

Fax + 00-33 (0)5 61 25 32 05

14 Avenue Edouard Belin, 31400 Toulouse, France

Email : simon.bejannin@legos.obs-mip.fr / vanbeek@legos.obs-mip.fr

Abstract:

Although submarine groundwater discharge has been investigated in many places of the world as an important vector for many chemical elements to the coastal seas, few studies have documented this process along the French Mediterranean coastline. Here, we investigated a karstic region of suspected groundwater discharge by a previous airborne thermal infrared overflight and extended this sampling with offshore seawater transects. We report radium data (^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{228}Ra) that we used to derive fluxes (water, nutrients) associated with terrestrial groundwater discharge and/or seawater circulation through the sediments. The sampling scheme combined with the analysis of three Ra isotopes allow us to derive fluxes using different methods that are compared with each other. Additionally, this study was conducted at different periods of the year to provide information on the temporal variability of the fluxes. Offshore transects of radium isotopes were used to derive horizontal eddy diffusivity coefficients that were subsequently combined with surface water nutrient gradients (N, DSi) in order to determine the net nutrient flux from SGD (Method #1). In comparison, we combined K_n and

²²⁸Ra gradients to derived SGD-driven nutrient fluxes (Method #2). Finally, we employed a near-shore Ra mass balance (Method #3). The DSi fluxes estimated with the two first methods are in strong agreement and show relatively little temporal variability (average DSi fluxes of $3.5 \pm 0.4 \cdot 10^3$ and $6.2 \pm 3.5 \cdot 10^3$ mol d⁻¹ per kilometer of coastline respectively) while the near-shore mass balance is approximately one order of magnitude lower, suggesting that the mass balance is only capturing the circulation of seawater through the nearshore permeable sediment (average DSi flux of $0.1 \pm 0.1 \cdot 10^3$ mol d⁻¹ per kilometer of coastline). However, the NO₃⁻ fluxes estimated with the two first methods are not in agreement (one order of magnitude of difference) likely due to low concentration of NO₃⁻ in the endmember we choose. We show that nutrient fluxes driven by SGD reach up to 20 times the nutrient fluxes driven by a small local river (Huveaune River). In comparison, DSi fluxes driven by SGD vary between 0.1 and 1.4 % of the DSi inputs of the Rhône River, while the NO₂⁻ + NO₃⁻ fluxes driven by SGD are between 0.1 – 0.3 % of the Rhône River inputs, the largest river that discharges into the Mediterranean Sea.

Keywords: Submarine Groundwater Discharge, Mediterranean Sea, radium isotopes, thermal infrared remote sensing, nutrient fluxes, GEOTRACES

6.3.1 Introduction

Submarine Groundwater Discharge (SGD) is now recognized as a vector for many chemical elements that impact the biogeochemistry and ecology of the coastal seas (Burnett et al., 2006; Charette and Buesseler, 2004; Moore, 1996; Slomp and Van Cappellen, 2004). SGD can favor phytoplankton development in coastal areas (Paytan et al., 2006) or have adverse impacts as eutrophication of coastal seas (Paerl, 1997), including in some cases harmful algal blooms (Gobler and Sañudo-Wilhelmy, 2001). SGD includes i) the discharge of terrestrial groundwater to the sea and ii) the circulation of seawater through permeable sediments (Burnett et al., 2003; Moore, 2010). The mixing zone between groundwater and seawater has been defined as the subterranean estuary (Moore, 1999), which is a geochemically reactive zone where many chemical species are modified by biogeochemical reactions and water-rock interactions.. Although SGD is known to supply essential nutrients (Beusen et al., 2013; Slomp and Van Cappellen, 2004) and trace elements to the coastal sea (Jeong et al., 2012; Trezzi et al., 2017), very few studies have been conducted on nutrient fluxes driven by SGD along the French Mediterranean coastline, despite the presence of several well-known karstic springs (Arfib et al., 2006; Bejannin et al., 2017; Fleury et al., 2007). Relatively little information is available on the temporal variability of these fluxes and how these fluxes respond to precipitation events (aquifer recharge/discharge) along the French Mediterranean Sea.

Several methods based on the use of geochemical tracers (i.e. radium isotopes and radon) are used to quantify SGD fluxes (Burnett et al., 2006), including mass balances and gradient flux calculations. The radium quartet (^{223}Ra , $t_{1/2}=11.4$ d; ^{224}Ra , $t_{1/2}=3.66$ d; ^{226}Ra , $t_{1/2}=1600$ y; ^{228}Ra , $t_{1/2}=5.75$ y), as well as ^{222}Rn ($t_{1/2}=3.83$ d), has been widely used to study SGD worldwide (Charette et al., 2001; Moore, 1996; Paytan et al., 2006; Rodellas et al., 2015; Tamborski et al., 2015). These radionuclides are produced within an aquifer by the decay of their sediment-bound U/Th series parent nuclide. Production near the mineral surface provides sufficient energy to recoil the daughter isotope into the surrounding pore fluid (Swarzenski, 2007). Ra isotopes tend to be adsorbed onto sediments at low ionic strengths (i.e. freshwater); however, Ra isotopes are desorbed and released into the surrounding pore fluid under brackish conditions (Webster et al., 1995). Ra isotope activities are typically 2 – 3 orders of magnitude greater in groundwater than in surface waters; thus, Ra isotopes are powerful tracers of SGD inputs to the sea. The range of half-lives (from days to thousands of years) of these isotopes

allows for the quantification of SGD flow-paths which may occur over a wide-range of time scales (Charette et al., 2001; Moore, 1996).

SGD fluxes can be quantified by combining horizontal eddy diffusivity coefficients K_h (derived from short-lived Ra isotopes) and offshore gradients of conservative chemical elements, including ^{228}Ra and ^{226}Ra (Moore, 2000b; Windom et al., 2006). In this latter case, when the K_h is combined to the offshore gradient of ^{228}Ra , the calculated ^{228}Ra flux can then be converted into a chemical flux by dividing it by the chemical element/ ^{228}Ra ratio in the SGD endmember. Combining K_h to the offshore gradient of chemical element provides a direct estimate of the chemical flux. These methods have been widely used to derive SGD fluxes (Charette et al., 2001; Hancock et al., 2006; Knee et al., 2011; Li and Cai, 2011; Niencheski et al., 2007). Alternatively, Ra mass balances have also been widely used to derive SGD fluxes (Baudron et al., 2015; Beck et al., 2007; Garcia-Solsona et al., 2008b; Hwang et al., 2005a; Ollivier et al., 2008; Tamborski et al., 2018). In this latter case, inputs of Ra into a defined area are assumed to equal Ra losses, and assuming steady-state the SGD flux can be calculated providing that all the other fluxes are known (Moore et al., 2008). The Ra mass balance approach has been used at different scales, including small coastal lagoons (Tamborski et al., 2018), semi-enclosed bays (Baudron et al., 2015; Beck et al., 2007; Garcia-Solsona et al., 2008b; Hwang et al., 2005a), coastal seas (Tamborski et al., 2015), open seas at regional scale (Ollivier et al., 2008; Rodellas et al., 2015) and the entire Atlantic Ocean (Moore et al., 2008). Studies conducted on SGD in a specific area usually employ a single geochemical method; hardly no study reports on the use and comparison of different geochemical methods, although the use of two or more independent geochemical methods may overcome uncertainties related to assumptions from a single method.

In this work, we studied the karstic coastline of the Côte Bleue region located west of the city of Marseille, France. This area is of specific interest since it may exhibit significant transfer of water and associated solutes towards the sea through terrestrial groundwater discharge, as is the case in other karstic systems worldwide (Garcia-Solsona et al., 2010; Pavlidou et al., 2014; Tovar-Sánchez et al., 2014). Different methods were used in this study with the aim to better constrain these fluxes. First, offshore transects of radium isotopes were used to derive horizontal eddy diffusivity coefficients that were subsequently combined with surface water nutrient gradients (N, DSi) in order to determine the net nutrient flux from SGD. Second, offshore transects of ^{228}Ra were investigated with the aim to derive SGD-driven nutrient fluxes

6.3 Article en préparation: Method comparison to estimate Submarine Groundwater Discharge fluxes from karstic coastal aquifers: Application to Côte Bleue, French Mediterranean coastline. by combining K_h and ^{228}Ra gradients. Third, we employed a near-shore Ra mass balance. Finally, these fluxes were investigated over a one-year period (April 2016, October 2016, December 2016 and March 2017) to provide information on the temporal variability of these fluxes.

6.3.2 Material and methods

6.3.2.1 Study site

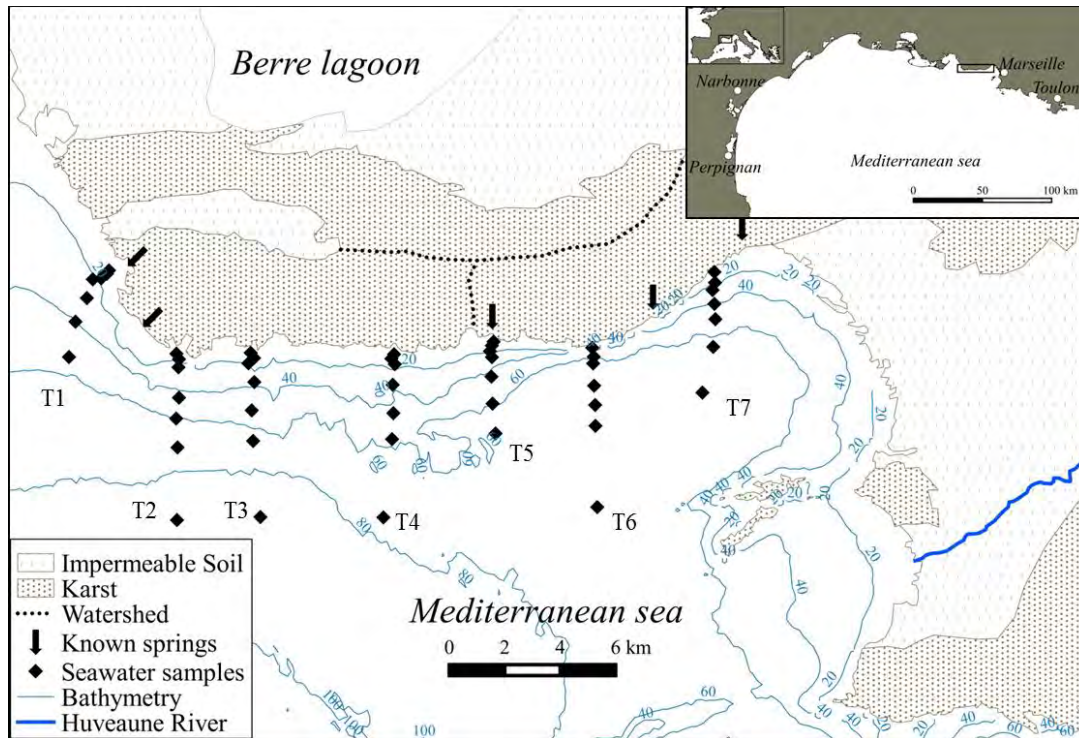


Figure 6.8 : Location of the study site, Côte Bleue, a karstic coastline that is situated in south-eastern France. Previous hydrogeological characterizations (based on Carte Hydrogéologique des bouches du Rhône, 1972, BRGM) are reported on the map. The location of the offshore transects (T1 to T7) are shown, with diamonds indicating the surface water samples. Arrows indicate the presence of known springs along this coastline.

Côte Bleue is a 22 km long stretch of karstic coastline situated along the French Mediterranean Sea, west of the city of Marseille and east of the outlet of Berre lagoon (Figure 6.8). Côte Bleue hosts a series of Calanques (steep rocky coast dug in a resistant limestone) which shelters small harbors, beaches and bays. Côte Bleue is a karstic formation composed of three watersheds where submarine flow paths and springs are known to exist (Figure 6.8; Carte Hydrogéologique des Bouches du Rhône, 1972, BRGM). However, relatively little information exists on groundwater discharge magnitude, seasonality and associated solute fluxes. This area is dry during the summer (water stress from June to September) with low precipitation rates throughout the year (Figure 6.9), with a total of 558 mm of rainfall per year on average

(fr.climate-data.org). However the total precipitation recorded during the two years of this study (2016-2017) is 632 mm (meteociel.fr), suggesting that these years were particularly dry years. The water depth in this area is 6-20 m at 100 m offshore and it reaches 70-80 m depth at 8 km offshore (see bathymetry on Figure 6.8). Côte Bleue is located 15 km east of the Rhône River, the largest river discharging into the French Mediterranean Sea and 15 km west to Huveaune River, a small river discharging in Marseille (Figure 6.8); there are no additional riverine inputs along Côte Bleue. The land and sea adjacent to Côte Bleue are protected areas (Natura 2000 and ZNIEFF) and are subject to biologic monitoring (Jouvenel et al., 2004); fishing and diving is banned in the area. Artificial reefs have been installed to improve fish populations (Jensen et al., 2012).

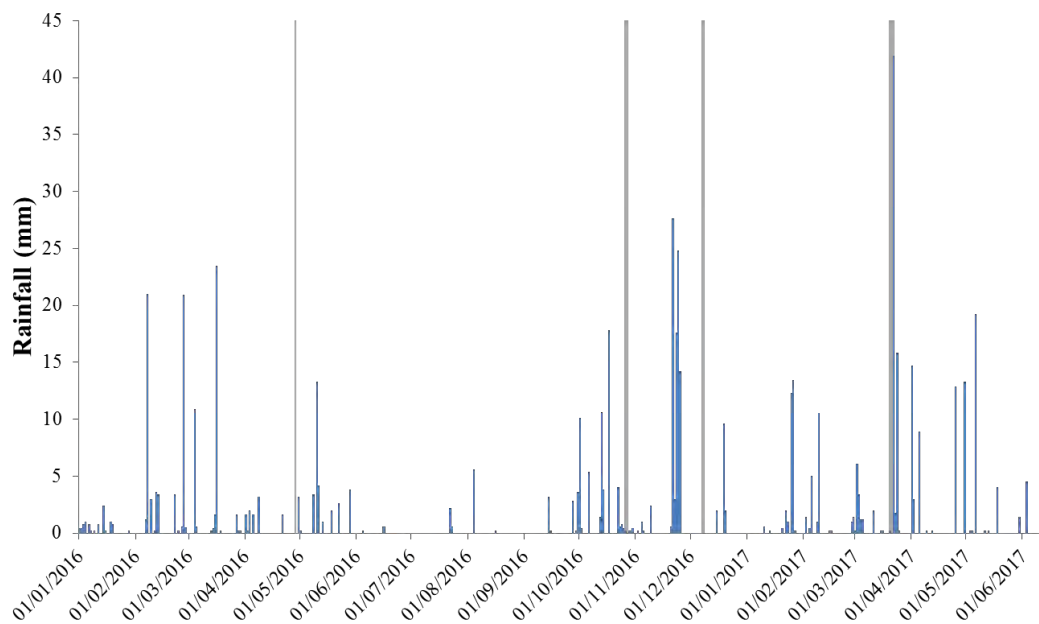


Figure 6.9 : Daily precipitation recorded at Marseille-Marignane airport (data from meteociel.fr). Periods when field work was conducted are indicated by the vertical grey lines.

6.3.2.2 Field Methods

Airborne thermal infrared images were previously acquired on 20 September 2012 using a FLIR Systems ThermaCAM SC 3000 along the coast of Côte Bleue. Detailed information on the flight acquisition is presented in Bejannin et al. (2017). Images were acquired along Côte Bleue in the morning (7:30 a.m.) to provide the largest relative temperature difference between suspected discharging groundwater and ambient surface waters. Thermal infrared images were cropped and overlain on visible-light orthorectified imagery (Google Earth) to improve

6.3 Article en préparation: Method comparison to estimate Submarine Groundwater Discharge fluxes from karstic coastal aquifers: Application to Côte Bleue, French Mediterranean coastline. visualization. These images were used to guide the selection of coastal surface water and pore water sampling stations (Figure 6.11).

The ^{222}Rn activity of surface waters was measured *in situ* on 27-28 October 2016 using two Rn-in-air detectors (RAD7-Durridge, Co. Inc.) routed simultaneously through an air-water exchanger (Dulaiova et al., 2005). Surface water was pumped from 0.5 m depth at a constant flow rate of 2.5 L min^{-1} and filtered through an $80 \mu\text{m}$ cartridge while continuously moving along the coastline.

Data from the airborne thermal infrared imagery and continuous ^{222}Rn survey were used to select offshore transect sampling stations. Nearshore surface water samples ($\sim 20 \text{ L}$; within 5 meters of the shoreline) and pore water samples ($\sim 2 - 5 \text{ L}$) for Ra isotopes were collected using either a submersible pump or a manual hand pump (Figures 6.8 and 6.11). These samples were collected in the bay heading transect 1 (Laurons Bay) and in the areas where temperature anomalies exist. Additionally, three brackish karstic springs have been sampled on May 2017 in a small bay (Laurons bay) in the head of transect 1 by SUBA divers. These springs are also discussed in Bejannin et al., (in prep). Pore water samples were collected from hand-dug bore holes which intersected the saturated zone of the beach for areas where there was permeable sediment. Seawater samples ($\sim 100 \text{ L}$; from 100 meters to 8.5 kilometers offshore) were collected along offshore transects (Figure 1) using a submersible pump on board the R/V Antedon II (MIO, Marseille). Various transects and coastal water samples were collected in 2016 during April 28, October 26-27, December 7-8 and in 2017 (March 20-22). Seven different shore-perpendicular transects were investigated in total over these four campaigns (Figure 6.8); only transect T4 was sampled during all four seasonal campaigns. In total, 16 transects were thus investigated in this study. Salinity was recorded *in situ* during the sampling operations using the shipboard CTD for the seawater samples, and using a handheld WTW probe (Xylem) for the nearshore samples. Water samples for nutrients were collected during each cruise using a submersible pump and field filtered ($0.45 \mu\text{m}$).

6.3.2.3 Laboratory Methods

Water samples for Ra isotopes were passed through MnO_2 -coated acrylic fibers ("Mn-fiber") at a flow rate less than 1 L min^{-1} to ensure a 100 % yield of Ra extraction onto the fiber (Moore and Reid, 1973). Once back in the laboratory, the fibers were rinsed three times with Ra-free deionized water and dried with compressed air until a water: fiber ratio of 1:1 was

reached (Sun and Torgersen, 1998). Short-lived ^{223}Ra and ^{224}Ra activities were determined using a Radium Delayed Coincidence Counter (RaDeCC; Moore and Arnold (1996)). Detector efficiencies and error propagation calculations were calculated after Moore (2008) and Garcia-Solsona et al. (2008). A first counting session was run after sample collection to determine the total ^{224}Ra and ^{223}Ra activities. For high activity samples, another counting session was run after one week to determine the total ^{223}Ra activity. The Mn-fibers were analyzed again three weeks after sampling to determine the ^{224}Ra activities supported by ^{228}Th . These supported activities are then subtracted to the total ^{224}Ra activities to determine excess ^{224}Ra (denoted $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$). In the following, we report ^{223}Ra and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities. Select samples were counted at least one year after sampling to determine ^{228}Ra activities using RaDeCC following (Moore, 2008). Select samples (T1 and T7 for each cruises) were additionally analyzed for ^{228}Ra using the low-background gamma detectors at the LAFARA underground laboratory in Ferrières, French Pyrénées (van Beek et al., 2010, 2013). Prior to analysis, the Mn-fibers were dried, pressed using a hydraulic press at 20 metric tons, placed into plastic boxes and vacuum sealed into bags to prevent from any Rn loss. A semi-planar detector (ORTEC/AMETEK; van Beek et al., 2013) was used to determine ^{228}Ra activities from an average of the ^{228}Ac photo-peaks (338, 911 and 969 keV).

Nutrient samples were immediately poisoned with HgCl_2 ($10 \mu\text{g L}^{-1}$) and stored at 4°C in the dark. In the laboratory, nitrate ($\text{NO}_3^- \pm 0.02 \mu\text{M}$), nitrite ($\text{NO}_2^- \pm 0.01 \mu\text{M}$), and DSi ($\text{Si(OH)}_4 \pm 0.05 \mu\text{M}$) concentrations were measured on a continuous flow autoanalyzer Technicon® AutoAnalyzer II at LOMIC, Banyuls-sur-Mer (Aminot and Kérouel, 2007).

6.3.2.4 Water and solute flux estimations

We estimate SGD-driven nutrient fluxes using three different calculations: (1) combining horizontal eddy diffusivity coefficients K_h (determined by short-lived Ra gradients) with surface water nutrient gradients; (2) combining horizontal eddy diffusivity coefficients with surface water ^{228}Ra gradients and nutrient endmember concentrations; and (3) using a near-shore mass balance.

6.3.2.4.1 Method #1:

Surface water $^{223,224}\text{Ra}$ activities are used to estimate the exchange rate between the Côte Bleue coastline and the coastal sea. If horizontal dispersion can be approximated by a diffusive

6.3 Article en préparation: Method comparison to estimate Submarine Groundwater Discharge fluxes from karstic coastal aquifers: Application to Côte Bleue, French Mediterranean coastline. process, then a one-dimensional model can be written, assuming that advection is negligible and conditions are in steady-state (Moore, 2000b):

$$\frac{dA}{dt} = K_h \frac{\partial^2 A}{\partial d^2} - \lambda A \quad (\text{Equation 6.4})$$

Where A is the radium isotope activity; K_h is the horizontal eddy diffusivity coefficient; d is the distance offshore; and λ is the decay constant of the Ra isotope used. Assuming steady state, the solution of Equation 6.4 is:

$$A_d = A_0 \exp \left(-d \sqrt{\frac{\lambda}{K_h}} \right) \quad (\text{Equation 6.5})$$

Where A_d is the Ra isotope activity at the distance d from the coast and A_0 is the radium activity at the boundary ($d=0$). The horizontal eddy diffusivity coefficient (K_h) can thus be estimated from a plot of $\ln(^{224}\text{Ra}_{\text{ex}})$ as a function of offshore distance (Moore, 2000b). K_h is then calculated from the estimate of the slope of the linear regression ($K_h = \lambda/m^2$ where m is the slope of the linear regression). Horizontal eddy diffusivity coefficients ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) were calculated for each campaign. The horizontal eddy diffusivity coefficient uncertainty was determined using Origin Software from the error associated with the slope of the $\ln[\text{Ra}]$ versus offshore distance relationship, which includes the analytical uncertainty on the Ra measurement (Garcia-Solsona et al., 2008). The uncertainty of K_h is thus:

$$\Delta(K_h) = 2K_h \frac{\Delta m}{m} \quad (\text{Equation 6.6})$$

Where $\Delta(K_h)$ is the uncertainty associated with K_h , Δm is the error on the slope determined using Origin Software and m is the slope of the linear relationship ($\ln[\text{Ra}]$ versus offshore distance).

The horizontal eddy diffusivity coefficients obtained for each campaign are then multiplied by the observed surface water nutrient gradient to calculate the SGD-driven nutrient flux. The offshore nutrient gradient ($\mu\text{mol L}^{-1} \text{km}^{-1}$) is defined as the slope of the plot of a nutrient concentration as a function of offshore distance. A nutrient flux ($\mu\text{mol s}^{-1} \text{km}^{-1}$) is calculated by multiplying the horizontal eddy diffusivity coefficient with the nutrient gradient by the thickness of waters impacted by SGD (i.e., terrestrial groundwater inputs and also potentially circulation of seawater through the sediment). This thickness was determined from the CTD vertical profiles acquired at each sampling station (Figure 6.10) A range of 5 - 10 m depth was used in the calculation. This calculation assumes that nutrient uptake and utilization is negligible over

the time-scale of offshore water transport. Uncertainty in the nutrient flux was propagated as the uncertainty of the horizontal eddy diffusivity coefficients and the uncertainty of the slope of the nutrient concentration surface water gradient.

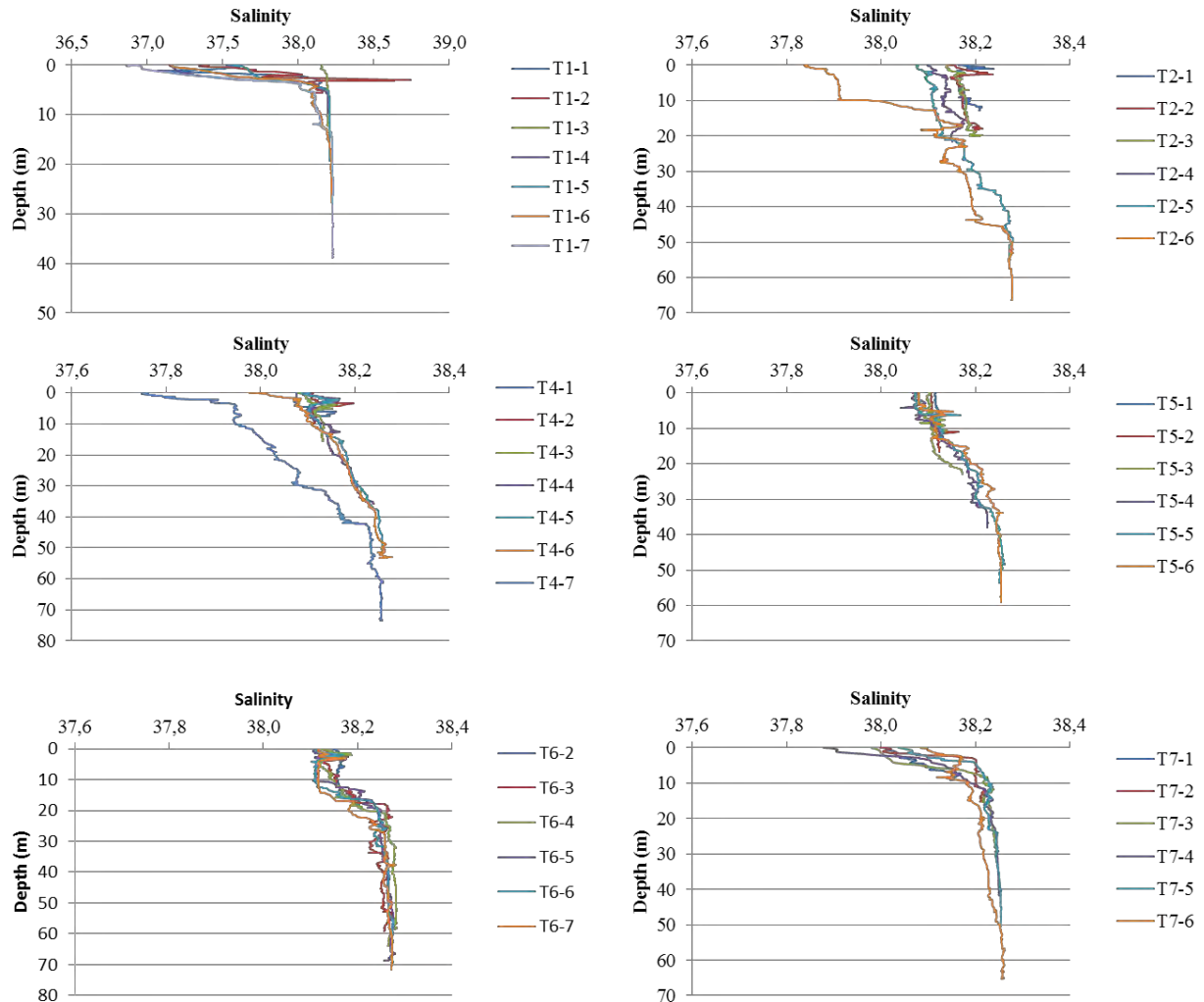


Figure 6.10 : Salinity profile of all the transects sampled in March 2017

6.3.2.4.2 Method #2:

SGD-driven nutrient fluxes were also calculated using the observed surface water ^{228}Ra gradient for each transect, as a comparison to the above approach (Charette et al., 2007; Moore, 2000b). The horizontal eddy diffusivity coefficient is multiplied by the ^{228}Ra surface water gradient and the thickness of waters impacted by SGD to determine a ^{228}Ra flux ($\text{dpm d}^{-1} \text{ km}^{-1}$). The volumetric SGD flux is estimated by dividing the ^{228}Ra flux by the ^{228}Ra activity of the SGD endmember. The nutrient flux can finally be estimated by multiplying this water flux with

6.3 Article en préparation: Method comparison to estimate Submarine Groundwater Discharge fluxes from karstic coastal aquifers: Application to Côte Bleue, French Mediterranean coastline. the nutrient concentration of the endmember. We choose the average ^{228}Ra activity and nutrient concentrations of the three brackish springs sampled in Laurons bay as the SGD endmember. Unlike Method #1, the SGD endmember must be well characterized in this approach, which can introduce additional uncertainty; this is further discussed in Section 6.3.3.4.3.

6.3.2.4.3 Method #3:

We used a near-shore mass balance box-model approach to provide an estimate of the SGD-driven nutrient fluxes along Côte Bleue. The coastline is rocky so we assume that the sediment diffusive flux of Ra is negligible. Then we can use the equation defined in Knee et al. (2010), to determine a SGD flux:

$$SGD = \frac{(Ra_{nw} - Ra_{sw}) \times V}{Ra_{pw} \times T \times L} \quad (\text{Equation 6.7})$$

Where SGD is the SGD flux ($\text{m}^3 \text{d}^{-1} \text{km}^{-1}$); Ra_{nw} , Ra_{sw} and Ra_{pw} are the radium ($^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, ^{223}Ra or ^{228}Ra) activities ($\text{dpm } 100\text{L}^{-1}$) of near-shore water, seawater and pore water (as previously defined), respectively; V is the volume of the near-shore box; T is the surface water residence time within the near-shore box and L is the length of shoreline of the near-shore box. We consider one box which is defined as 1 m depth and 20 m offshore, defined in the area where we sampled surface and pore waters in the surface water temperature anomalies indicated by the airborne TIR images (Figure 3). This box is thus in front of transect 4. The seawater activity was chosen as the mean activity of all of the seawater samples for this transect (0.5 - 8.5 km offshore). The radium activities of the nearshore box are defined as the average value of the samples included in the box. Here, the residence time of surface waters within this near-shore box cannot be estimated using the $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}/^{223}\text{Ra}$ activity ratio as defined in Moore (2000b) because there is no significant difference between the activity ratios of near-shore water and seawater. This pattern suggests that ^{224}Ra has not decayed enough and that this latter method to determine the residence time of surface waters is not well suited in this case. Rather, we estimated a maximum apparent water age (t) using the analytical error (ΔRa) associated with the short-lived Ra measurement following (Knee et al., 2010):

$$t = \frac{\ln \left(1 - \sqrt{(\Delta^{223}\text{Ra})^2 + (\Delta^{224}\text{Ra})^2} \right)}{\lambda_{223} - \lambda_{224}} \quad (\text{Equation 6.8})$$

We used the average analytical errors of 14 % and 35 % for $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and ^{223}Ra activities, respectively, to estimate a maximum apparent water age of 3.6 d for near-shore waters. The SGD flux is multiplied by the nutrient concentration of the groundwater endmember (as previously defined; Method #2) to estimate the nutrient fluxes ($\text{mol d}^{-1} \text{ km}^{-1}$), assuming that the transport of nutrients in the mixing zone is conservative.

6.3.3 Results and discussion

6.3.3.1 Airborne Thermal infrared images

Airborne thermal infrared images were acquired along the shoreline of Côte Bleue between 7:37 am and 7:41 am on 20 September 2012; selected TIR images are presented in Figure 6.11. There are several cooler surface water temperature plumes ($\sim 14^\circ\text{C}$) along the coastline with respect to the warmer, ambient seawater ($>15^\circ\text{C}$). Locations of cooler surface water temperatures may be influenced by groundwater inputs, as groundwater temperatures reflect the mean annual air temperature (Anderson, 2005). However, it cannot be excluded that other processes may also impact the temperature of surface waters in such coastal environments (waves; water runoff; waste water, etc.). One of these plumes is located in a small bay in front of transect 1 (Figure 6.11a; Bonnieu Bay). This image is also shown in another study where we estimate the SGD flux of this bay and in a bay nearby (Laurons bay) in which karstic springs are known to discharge (Bejannin et al, in prep). There is a relatively small, low temperature plume in a bay in front of transect 3 (Figure 6.11c). Finally, several plumes are visible at two locations where the coastline transitions to a beach near transect 4 (Sausset-le-Pins and Carry-le-Rouet, Figures 6.11d and 6.11e, respectively). For Sausset-le-Pins (Figure 6.11d), some plumes are visible between jetties, while no temperature differences are visible on other parts of the coastline. For Carry-le-Rouet (Figure 6.11e), the plumes are located all throughout the coastline. These two locations were further investigated with salinity and radium isotope measurements (Section 6.3.3.2) to validate that the surface water temperature signatures were impacted by SGD. It is important to note that the airborne TIR flight was not conducted at the same time as the water sampling campaigns.

6.3 Article en préparation: Method comparison to estimate Submarine Groundwater Discharge fluxes from karstic coastal aquifers: Application to Côte Bleue, French Mediterranean coastline.

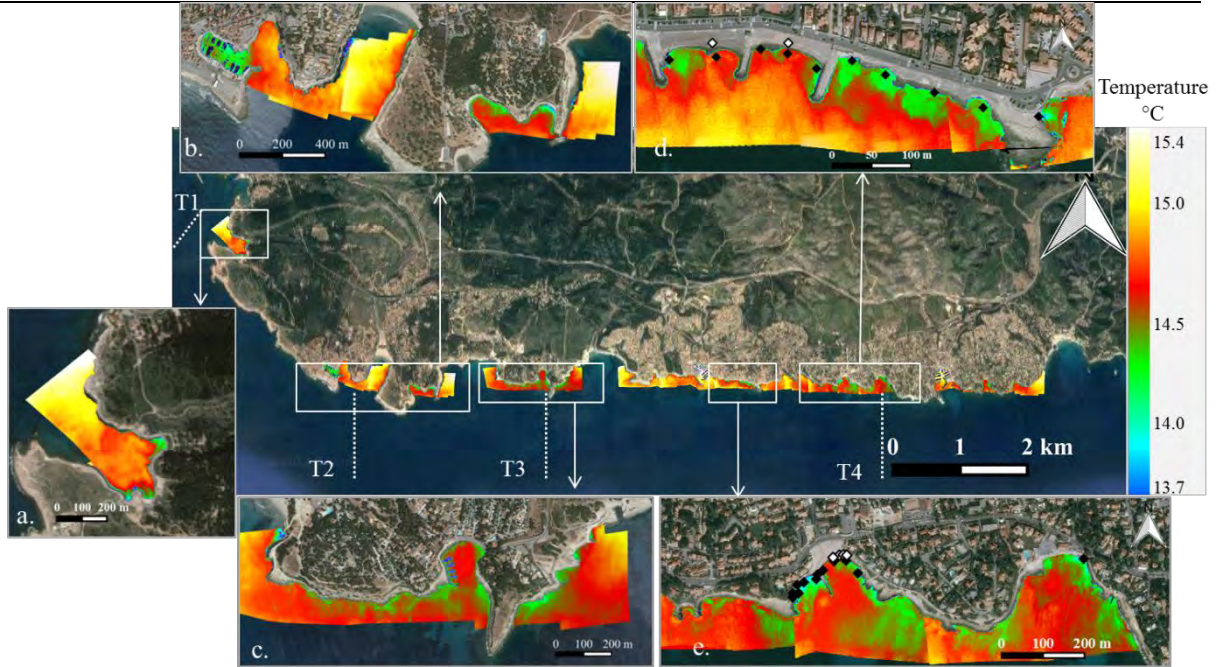


Figure 6.11 : Thermal infrared imagery acquired along Côte Bleue on 21/09/2012 at 7:40 am. In the insets, the locations of the nearshore water and pore water samples are displayed on the TIR images. Black diamonds denote nearshore water samples and white diamonds denote pore water samples. It is important to note that the water sample collection and the thermal infrared overflight were not conducted at the same time.

6.3.3.2 Radon and radium activities along Côte Bleue

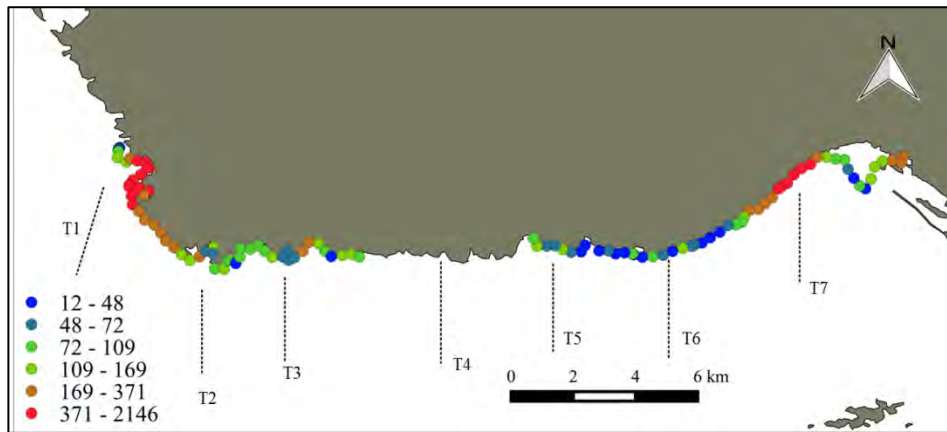


Figure 6.12 : Radon activities (dpm 100L⁻¹) acquired from a continuous shoreline survey on 27-28 October 2016. The dotted lines represent the location of the offshore surface water transects. Note that the color scale is not linear.

There were two large-scale surface water enrichments (>1 km of shoreline length) of ²²²Rn along Côte Bleue during 27-28 October 2016 (Figure 6.12). The local ²²²Rn enrichments reach activities up to two orders of magnitude higher than the other *in situ* measurements taken along the coast, indicating two prominent locations of SGD that include the bays west of Côte Bleue (Laurons bay; T1) and Niolon bay (T7) east of Côte Bleue. These two areas correspond to

sites where springs are known to discharge into the coastal seas (Figure 6.8). Slight increase in ^{222}Rn may also be observed in front of transect 3, which is an area where temperature signatures were also observed (Figure 6.11).

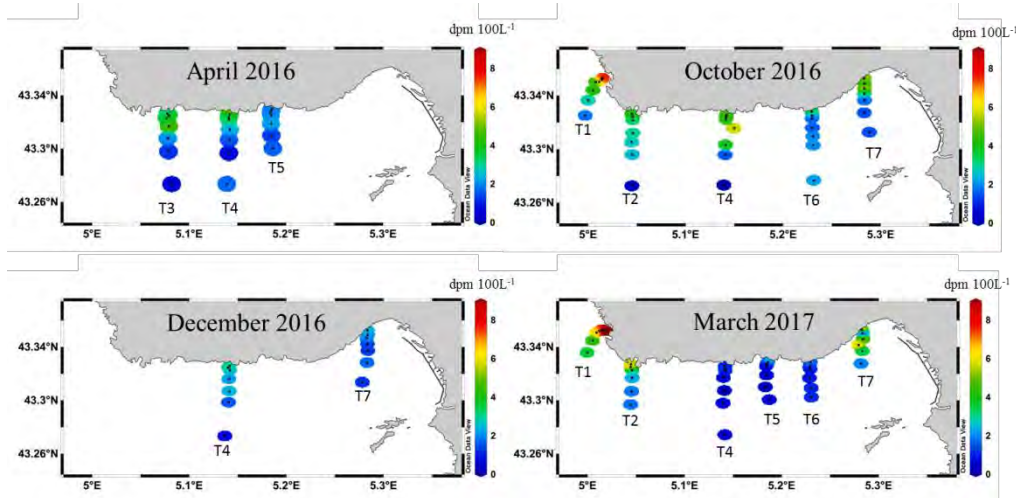


Figure 6.13 : $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities ($\text{dpm } 100\text{L}^{-1}$) determined in surface waters along the transects off Côte Bleue in April 2016, October 2016, December 2016 and March 2017. The same color scale is used for the four panels.

^{223}Ra and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities were highest closest to the shoreline and decreased in activity with increasing distance offshore, with significant temporal variability (Figure 6.13; ^{223}Ra not shown). Transect 4 was sampled for all four months of this study; the sample collected closest to the shoreline denotes large activity differences, with a maximum value in October ($4.8 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$) and a minimum value in March ($1.0 \text{ dpm } 100 \text{ L}^{-1}$). During October 2016 and March 2017, the highest observed Ra activities were observed for the western most and the eastern most transects (Figure 6.13), which coincides with the shoreline areas where the ^{222}Rn signal was the highest (Figure 6.12); however, T1 was not sampled in April and December 2016 and T7 was not sampled in April 2016. The sampling stations farthest from the coast ($\sim 6\text{--}8 \text{ km}$) have $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities ranging from below detection limit (i.e. no excess ^{224}Ra) to $3.6 \text{ dpm } 100\text{L}^{-1}$, with an average ($\pm \text{STD}$) value of $1.3 (\pm 0.9) \text{ dpm } 100\text{L}^{-1}$ ($n=16$).

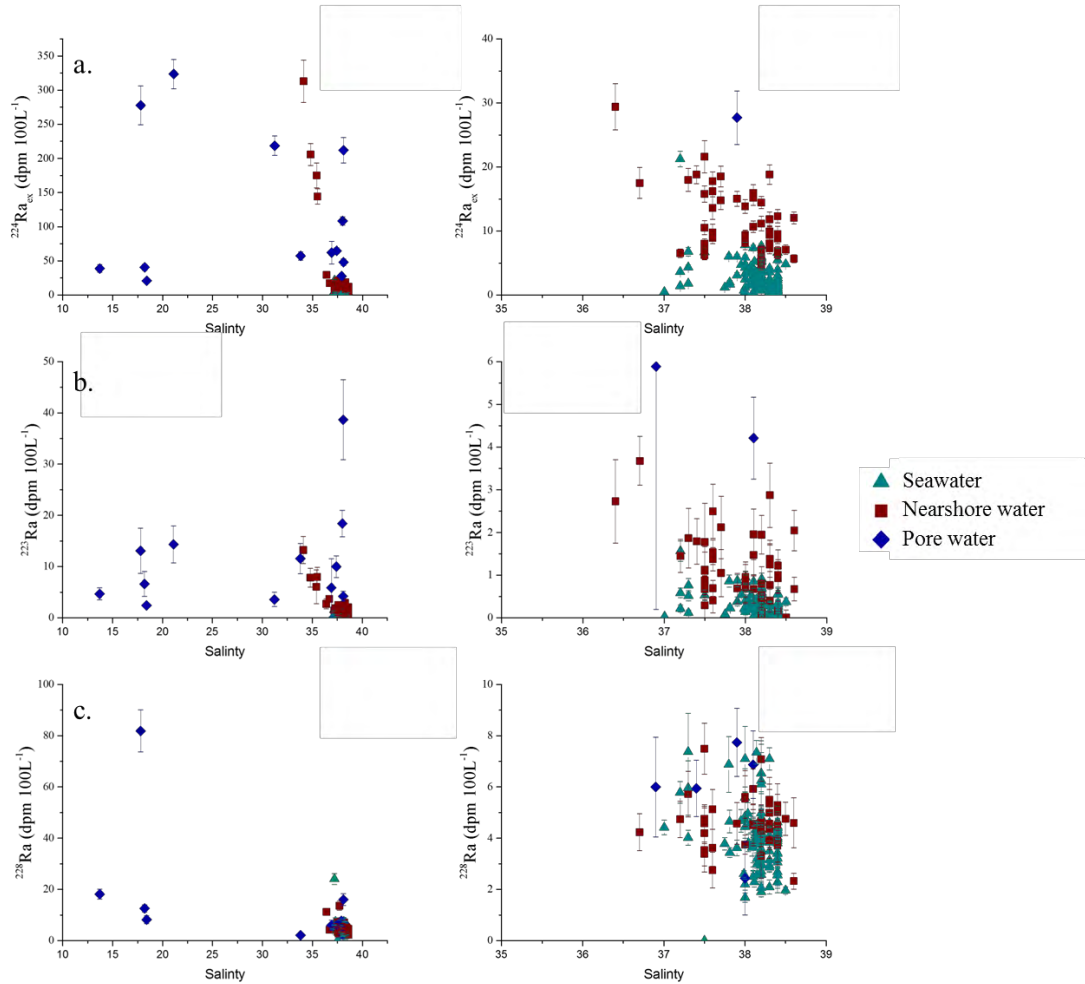


Figure 6.14 : a. $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ (dpm 100L^{-1}), b. ^{223}Ra (dpm 100L^{-1}) and c. ^{228}Ra (dpm 100L^{-1}) along Côte Bleue as a function of salinity, for all sampling dates. Samples are categorized by location (pore water, nearshore water within 5 m from the shoreline, and seawater from 100 m to 8 km offshore). Right-hand side panels are zooms between salinity 35 and 39.

Surface water samples collected in locations of cooler surface water temperatures within the first five meters of the shoreline, as identified by the previous airborne TIR flight (Figure 6.11), were relatively lower in salinity (37.7 ± 0.9) and relatively higher in short-lived Ra activities, with respect to offshore waters (salinity = 38.1 ± 0.3 ; Table 6.5). Shallow pore water samples (0.5 m) taken along the coastline were further reduced in salinity (29.3 ± 9.7 ; minimum = 13.7) and higher in short-lived Ra activities, reflecting a potential terrestrial groundwater endmember. ^{223}Ra and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities were between 2 – 39 and 21 – 233 dpm 100L^{-1} in pore waters while ^{228}Ra activities were 2.1 – 203 dpm 100L^{-1} ; the high standard deviation reflecting the range in salinity of the pore water samples (Figure 6.14). The differences in radium activity between the different pore water samples can also be explained by the location of the sampling. The pore water (and coastal waters) sampled in Laurons bay displayed higher activities than the

other sampled due to the identified brackish springs flowing in the bay. The average ^{223}Ra , $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ and ^{228}Ra activities of the springs sampled in Laurons bay in front of transect T1 are $46 (\pm 24)$, $1580 (\pm 570)$ and $670 (\pm 370)$ dpm 100L^{-1} , respectively. ^{223}Ra and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities averaged $1.1 (\pm 0.8)$ and $11 (\pm 5)$ dpm 100L^{-1} in nearshore waters, respectively, while mean seawater activities were $0.3 (\pm 0.2)$ and $2.9 (\pm 2.5)$ dpm 100L^{-1} for ^{223}Ra and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, respectively. ^{228}Ra activities in nearshore waters (along the beach) and seawaters (up to 8.5 km) were similar with activities of $4.8 (\pm 1.4)$ and $4.2 (\pm 2.3)$ dpm 100L^{-1} , respectively. The relatively low ^{228}Ra activities in pore waters and in the coastal waters (Table 6.5) suggest that the SGD flux occurring in these areas are due to the circulation of seawater through permeable coastal sediments. During this process, seawater becomes enriched in short-lived Ra isotopes but not in long-lived isotopes (Rodellas et al., 2017).

6.3 Article en préparation: Method comparison to estimate Submarine Groundwater Discharge fluxes from karstic coastal aquifers: Application to Côte Bleue, French Mediterranean coastline.

Tableau 6.5: Average $\pm$ standard deviation of salinity and Ra isotopes in seawater (from 100 m to 8 km offshore), nearshore water (within 5 meters offshore) and minimum - maximum values of salinity and Ra isotopes for shallow pore water (0.5 m depth) sampled from April 2016, October 2016, December 2016 and March 2017. Shallow pore water and coastal water sample locations are presented in Figure 6.11; seawater sample locations are presented in Figure 6.8. Numbers under brackets are the number of samples analyzed for ^{228}Ra

Sample type	Sampling Month	n	Salinity	^{223}Ra	$^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$	^{228}Ra
				dpm 100L ⁻¹	dpm 100L ⁻¹	dpm 100L ⁻¹
Seawater	Apr-16	21	38.0 $\pm$ 0.3	0.3 $\pm$ 0.1	2.3 $\pm$ 1.3	4.0 $\pm$ 4.0
	Oct-16	36 (32)	38.2 $\pm$ 0.1	0.4 $\pm$ 0.2	3.4 $\pm$ 1.9	3.3 $\pm$ 1.6
	Dec-16	14	-	0.2 $\pm$ 0.1	1.5 $\pm$ 0.7	3.6 $\pm$ 0.8
	Mar-17	46 (31)	38.1 $\pm$ 0.4	0.3 $\pm$ 0.3	2.9 $\pm$ 3.5	4.0 $\pm$ 1.2
	Average	117 (98)	38.1 $\pm$ 0.3	0.3 $\pm$ 0.2	2.9 $\pm$ 2.5	4.2 $\pm$ 2.3
Nearshore water	Oct-16	9	37.1 $\pm$ 0.7	2.2 $\pm$ 1.7	31 $\pm$ 51	5.4 $\pm$ 2.6
	Dec-16	14	21.8 $\pm$ 0.4	0.7 $\pm$ 0.5	8.1 $\pm$ 3.3	4.5 $\pm$ 0.8
	Mar-17	18 (15)	37.7 $\pm$ 1.3	2.6 $\pm$ 3.4	45 $\pm$ 83	4.7 $\pm$ 0.9
	Average	41 (38)	37.7 $\pm$ 0.9	1.1 $\pm$ 0.8	11 $\pm$ 5.0	4.8 $\pm$ 1.4
Porewater	Oct-16	2	17.8 - 37.5	2.4 - 13.1	21 - 278	5.9 - 82
	Dec-16	5	18.2 - 38.1	6 - 39	28 - 212	2.1 - 16
	Mar-17	5 (3)	13.7 - 38.1	3.6 - 18.4	39 - 324	2.4 - 203
	Average	13 (11)	13.7 - 38.1	2 - 39	21 - 324	2.1 - 203

6.3.3.3 Nutrient concentrations along Côte Bleue

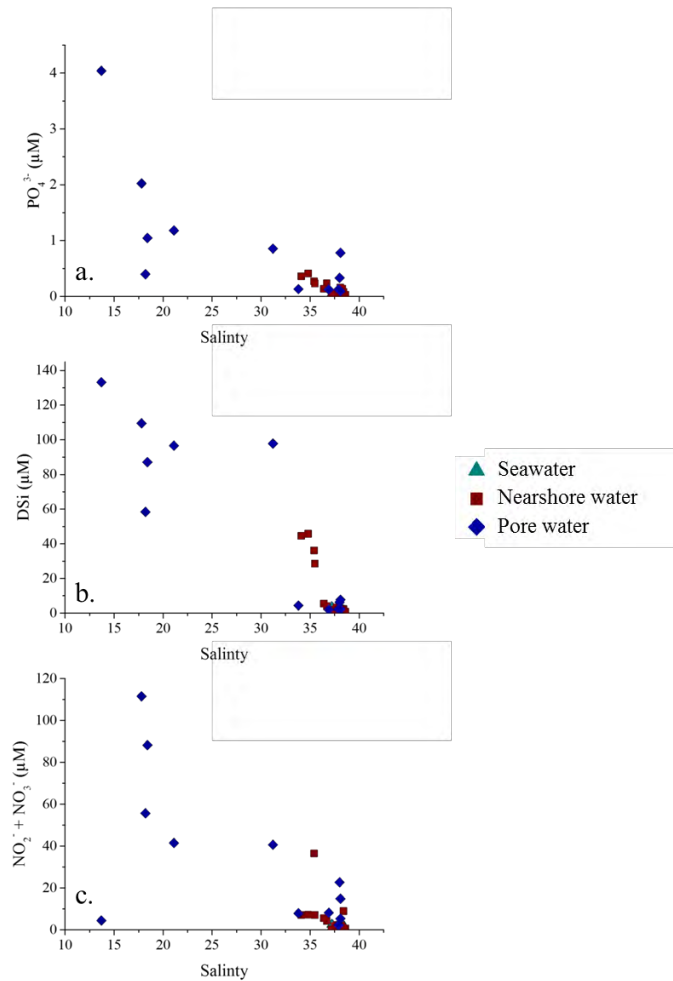


Figure 6.15 : a. PO_4^{3-} (μM), b. DSi (μM) and c. $NO_2^- + NO_3^-$ (μM) along Côte Bleue as a function of salinity, for all sampling dates. Samples are categorized by location (pore water, nearshore water within 5 m from the shoreline, and seawater from 100 m to 8 km offshore).

Average ($\pm$ STD) nutrient concentrations for nearshore waters (<5 m offshore) and seawater samples are reported in Table 6.6 as well as minimum and maximum values of nutrient concentrations for shallow pore waters, and are arranged by sampling season. During October 2016, coastal surface waters (taken in areas of previously identified thermal infrared anomalies) had an average ($\pm$ STD) concentration of $0.1 (\pm 0.1) \mu M PO_4^{3-}$, $5.8 (\pm 11.5) \mu M DSi$ and $3.8 (\pm 6.9) \mu M NO_2^- + NO_3^-$ (sum of NO_2^- and NO_3^- , hereafter NO_3^- as this sum is >80% of NO_3^- on average). Nearshore waters sampled during December 2016 had lower nutrient concentrations than the samples collected in October, with average values of $0.03 (\pm 0.02) \mu M$, $1.1 (\pm 0.4) \mu M$ and $0.8 (\pm 0.3) \mu M$ for PO_4^{3-} , DSi and NO_3^- respectively. In general, offshore samples collected were

6.3 Article en préparation: Method comparison to estimate Submarine Groundwater Discharge fluxes from karstic coastal aquifers: Application to Côte Bleue, French Mediterranean coastline. greatest for PO_4^{3-} , DSi and NO_3^- during April and March, while average concentrations were lower in December and October. In general, the concentrations of DSi and NO_3^- decreased with increasing salinity, and thus distance offshore, similar to ^{223}Ra and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ (Figures 6.13, 6.14, 6.15). Most PO_4^{3-} concentrations in seawater were below the detection limit (0.01 μM).

Tableau 6.6 : Average $\pm$ standard deviation of nutrient concentrations in seawater (from 100 m to 8 km offshore), nearshore water (within 5 meters offshore) and minimum - maximum values of salinity and Ra isotopes for shallow pore water (0.5 m depth) sampled from April 2016, October 2016, December 2016 and March 2017.

Sample type	Sampling Month	n	PO_4^{3-} μM	Si(OH)_4 μM	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ μM
Seawater	Apr-16	21	0.04 $\pm$ 0.02	2.1 $\pm$ 0.5	1.3 $\pm$ 0.5
	Oct-16	36	0.02 $\pm$ 0.02	1.4 $\pm$ 0.3	0.3 $\pm$ 0.2
	Dec-16	14	0.02 $\pm$ 0.02	1.5 $\pm$ 0.4	0.7 $\pm$ 0.3
	Mar-17	46	0.03 $\pm$ 0.02	1.6 $\pm$ 0.5	1.5 $\pm$ 0.5
	Average	117	0.02 $\pm$ 0.02	1.6 $\pm$ 0.5	1.0 $\pm$ 0.7
Nearshore water	Oct-16	9	0.09 $\pm$ 0.1	5.8 $\pm$ 11.5	3.8 $\pm$ 6.9
	Dec-16	14	0.03 $\pm$ 0.02	1.1 $\pm$ 0.4	0.8 $\pm$ 0.3
	Mar-17	18	0.08 $\pm$ 0.13	7.0 $\pm$ 15.4	1.7 $\pm$ 2.5
	Average	41	0.06 $\pm$ 0.09	4.2 $\pm$ 10.8	1.8 $\pm$ 3.8
Porewater	Oct-16	2	1.1 - 2.0	87 - 109	44 - 194
	Dec-16	5	0.01 - 4.0	2 - 58	2 - 56
	Mar-17	5	0.3 - 1.2	6 - 133	22 - 41
	Average	12	0.01 - 4.0	2 - 133	22 - 194

Pore water concentrations were approximately an order of magnitude higher than coastal surface waters, with values between 0.01 – 4.0 μM for PO_4^{3-} , 1.9 – 133 μM for DSi and 22 – 194 μM for NO_3^- over the sampled salinity gradient (Figure 6.15). The variable average nutrient concentrations between sampling months (Table 6.6) may reflect changes in pore water salinity (Figure 6.15).

6.3.3.4 Estimate of the SGD fluxes

6.3.3.4.1 Determination of the horizontal eddy diffusivity coefficients K_h

All the surface water transects sampled along Côte Bleue were used to estimate horizontal eddy diffusivity coefficients, K_h (Figure 6.16). We do not observe any significant difference

between the ^{223}Ra and $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ derived K_h . Here, we choose to report the K_h values derived from the $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities that often display lower uncertainties (Figure 6.16). The slopes (together with their associated uncertainty) of the linear relationships between $\ln[^{224}\text{Ra}]$ and offshore distance are reported for each campaign on Figure 6.16, together with the correlation coefficients r and p -values. For a given season, the $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities reported for the different transects are similar and decrease with increasing offshore distance. Therefore, we report a single K_h value for each season that is deduced from the slope of the linear relationship (following Equation 6.5). Doing so, the number of data points is increased and the significance of the correlation coefficient is thus improved. Using Origin Software, we calculate the error on the slope, which we use to determine the uncertainty on the K_h estimate. This contrasts with many studies that report K_h values without considering any associated uncertainty. Note that in March 2017, two different trends were observed (transects T1, T2, T7 showing higher Ra activities than transects T4, T5, T6). In this latter case, two K_h estimates were determined from the two trends (Figure 6.16). However, the slopes obtained are the same (within error bars) and therefore the K_h estimates are not significantly different. This suggests that the two trends observed in March 2017 were not the result from different offshore mixing but are rather explained by differences in the absolute Ra activities at the coast.

6.3 Article en préparation: Method comparison to estimate Submarine Groundwater Discharge fluxes from karstic coastal aquifers: Application to Côte Bleue, French Mediterranean coastline.

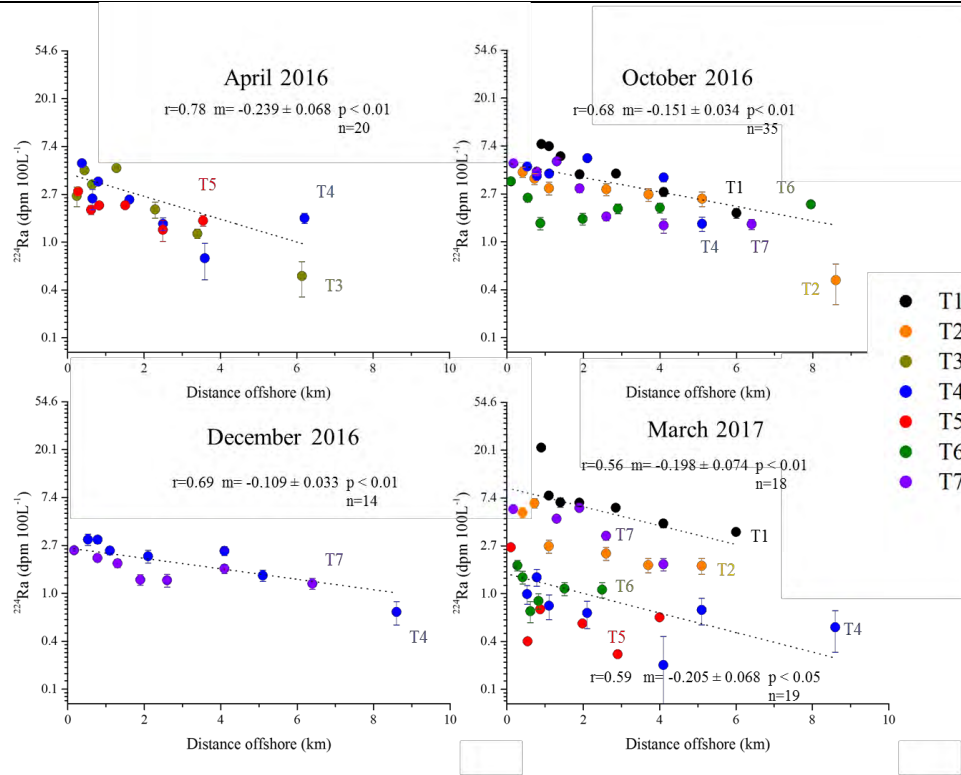


Figure 6.16 : Plot of $\ln^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ (dpm 100L⁻¹) as a function of distance offshore. The transects are arranged by sampling date (a. April 2016, b. October 2016, c. December 2016, and d. March 2017). Each transect is presented by a unique color. For each transect, we report the correlation coefficient r , slope m (and associated uncertainty), p -value and the number of values (n) used to build the linear regression (same color code as the transect symbols). We do not report any slope values when the p -values are not statistically significant.

The mean K_h for the two transects sampled in April 2016 is $39 (\pm 22) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (Table 3). In October 2016, 5 transects were investigated and the mean K_h is $96 (\pm 44) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. The highest eddy diffusivity was estimated for December 2016, with a K_h of $184 (\pm 112) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. In March 2017, the K_h values associated with the two groups of transects were $56 (\pm 42)$ and $52 (\pm 35) \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, for transects T1, T2, T7, and transects T4, T5, T6, respectively. The K_h values do not exhibit a significant temporal variability when considering their associated uncertainties. The significance of the correlation coefficients suggests that the offshore dispersion of the Ra activities may indeed be approximated by a 1D diffusive mixing model.

6.3.3.4.2 Method #1: $K_h \times$ nutrient gradient

Offshore nutrient gradients were additionally investigated for each transect. We do not report PO_4^{3-} gradients, as the concentration of PO_4^{3-} is very low and uniform in the Mediterranean seawater samples (Table 6.6). In some cases, there is no significant nutrient gradient (for example, no DSi gradient for T5 in April 2016; Figure 6.17a); in this latter case, a slope is not reported and the nutrient flux is not estimated. Statistically significant surface water

gradients (and gradient uncertainties) are reported in Figure 6.17 for DSi , and in Figure 6.18 for NO_3^- . Average surface water DSi and NO_3^- gradients, with estimated uncertainties, are summarized by sampling season in Table 6.7.

Mean surface water DSi gradients were comparable between March 2017 ($-0.08 \pm 0.02 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ km}^{-1}$) and October 2016 ($-0.08 \pm 0.03 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ km}^{-1}$) (Table 6.7). In comparison, mean surface water gradients for NO_3^- were greatest during April 2016 ($-0.10 \pm 0.04 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ km}^{-1}$) and decreased in October ($-0.05 \pm 0.03 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ km}^{-1}$) as compared to the remaining sampling months; only one statistically significant NO_3^- gradient was observed during December 2016 and March 2017. Transect 4 displays three significant DSi and NO_3^- gradients. While the DSi gradients were relatively stable from $-0.052 (\pm 0.044) \mu\text{mol L}^{-1} \text{ km}^{-1}$ in April 2016 to $-0.101 (\pm 0.051) \mu\text{mol L}^{-1} \text{ km}^{-1}$ in October 2016, the NO_3^- gradients display a significant temporal variability. The NO_3^- surface water gradient was greatest in April 2016 ($-0.125 \pm 0.058 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ km}^{-1}$) and was approximately two times lower in October and December 2016 (-0.042 ± 0.017 and $-0.043 \pm 0.035 \mu\text{mol L}^{-1} \text{ km}^{-1}$, respectively). Some transects do not display any DSi or NO_3^- gradient; this can be possibly be due to nutrient uptake in seawater by primary producers, significant offshore advection, or a combination of these two processes.

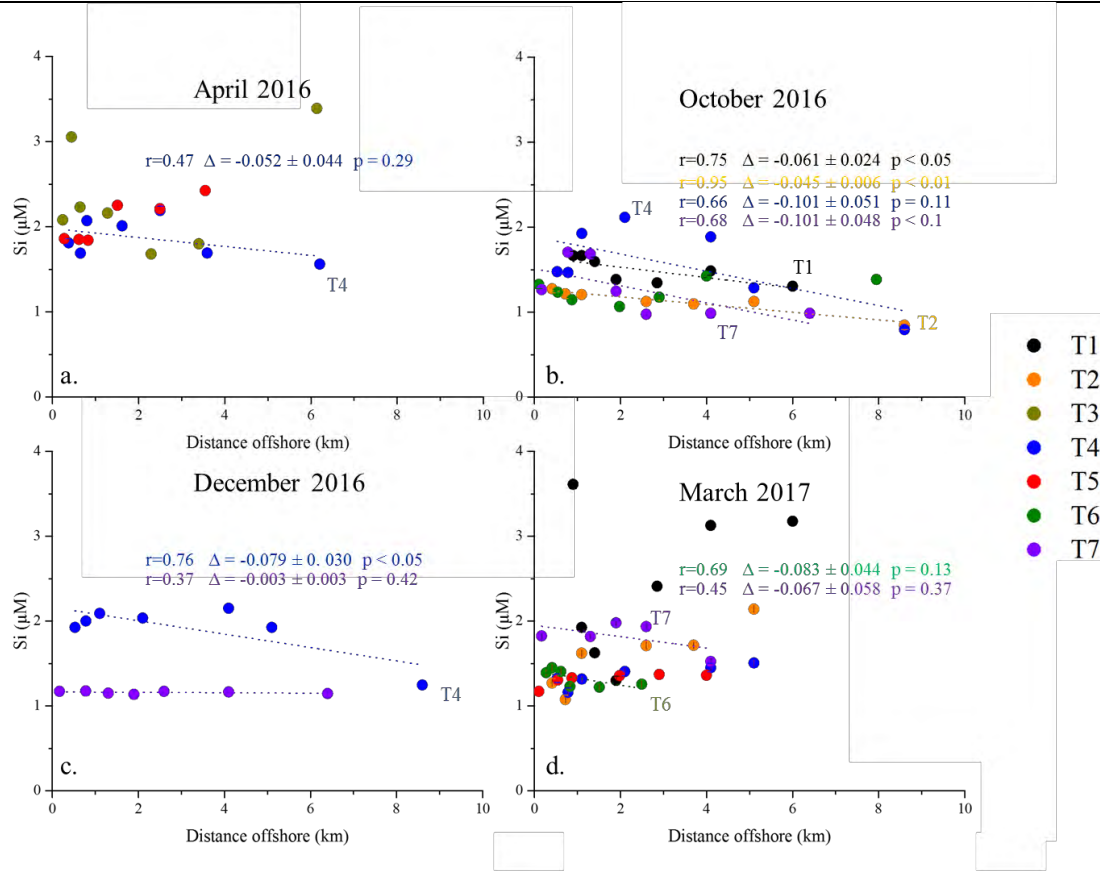


Figure 6.17 : Plot of DSi (μM) as a function of distance offshore. The transects are arranged by sampling date (a. April 2016, b. October 2016, c. December 2016, and d. March 2017). Each transect is presented as a unique color. The correlation coefficient r , slope (Δ) and associated uncertainty, p -values are listed for each transect (same color code as the transect symbols). We do not report any slope values when the p -values are not statistically significant.

$^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ -derived horizontal eddy diffusivity coefficients (K_h ; Figure 6.16) were multiplied by statistically significant surface water nutrient gradients (Figure 6.17 and 6.18; Table 6.7). We do not estimate a SGD-driven nutrient flux if there is no surface water nutrient gradient (i.e. March 2017 NO_3^- gradients; Figure 10). Corresponding DSi fluxes varied between $0.9 (\pm 0.9) - 1.7 (\pm 1.8) \times 10^3 \text{ mol d}^{-1} \text{ km}^{-1}$ of shoreline and $6.3 (\pm 4.5) - 13 (\pm 9.4) \times 10^3 \text{ mol d}^{-1} \text{ km}^{-1}$ of shoreline, estimated in April 2016 and December 2016, respectively (Figure 6.19). NO_3^- fluxes were between $0.5 (\pm 0.4) - 1.1 (\pm 0.7) \times 10^3$ and $3.4 (\pm 3.5) - 6.9 (\pm 6.9) \times 10^3 \text{ mol d}^{-1} \text{ km}^{-1}$ of shoreline (Figure 6.19).

Etude des flux associés aux décharges d'eau souterraine en mer et à la circulation de l'eau de mer dans les sédiments le long de la Côte Bleue

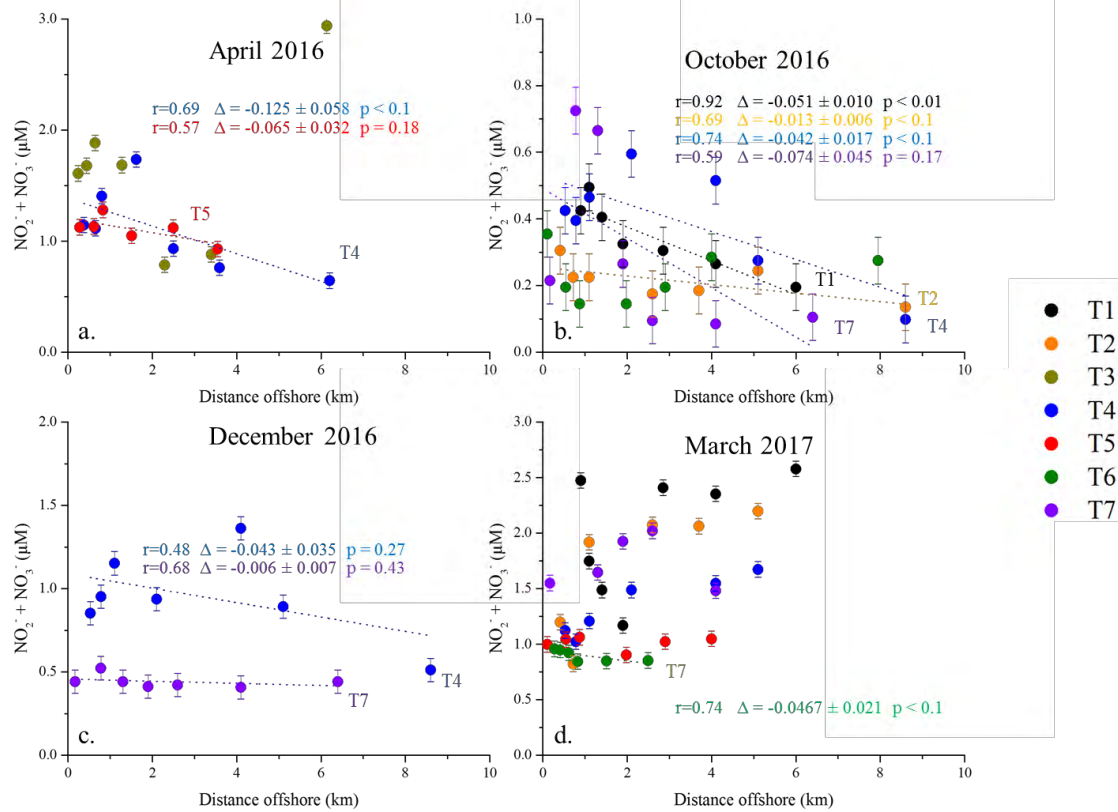


Figure 6.18 : Plot of $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (μM) as a function of distance offshore. The transects are arranged by sampling date (a. April 2016, b. October 2016, c. December 2016, and d. March 2017). Each transect is presented as a unique color. The regression coefficient r , slope (Δ) and uncertainty, p -values are listed for each transect (same color code as the transect symbols). We do not report any slope values when the p -values are not statistically significant. Note that the plots have different y-axes scale.

Tableau 6.7 : Monthly averaged eddy diffusivity (K_h ; $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), nutrient gradients ($\mu\text{mol L}^{-1} \text{km}^{-1}$) and nutrient fluxes ($\text{mol d}^{-1} \text{km}^{-1}$) along Côte Bleue. The flux estimation was made using 10 m as the water depth impacted by submarine groundwater discharge.

Sampling time	K_h ^{224}Ra $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	DSi Gradient $\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{km}^{-1}$	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ Gradient $\mu\text{mol.L}^{-1}.\text{km}^{-1}$	DSi Flux $\text{mol.d}^{-1}.\text{km}^{-1}$	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ Flux $\text{mol.d}^{-1}.\text{km}^{-1}$
Apr-16	39 ± 22	-0.05 ± 0.04	-0.09 ± 0.04	$1.7\text{E}+03 \pm 1.8\text{E}+03$	$3.2\text{E}+03 \pm 2.3\text{E}+03$
Oct-16	96 ± 44	-0.08 ± 0.03	-0.04 ± 0.03	$6.4\text{E}+03 \pm 3.8\text{E}+03$	$3.7\text{E}+03 \pm 2.7\text{E}+03$
Dec-16	184 ± 112	-0.08 ± 0.03	-0.04 ± 0.03	$1.3\text{E}+04 \pm 9.0\text{E}+03$	$6.9\text{E}+03 \pm 6.9\text{E}+03$
Mar-17	54 ± 38	-0.07 ± 0.01	-0.05 ± 0.02	$3.5\text{E}+03 \pm 2.5\text{E}+03$	$2.2\text{E}+03 \pm 1.8\text{E}+03$

Monthly average DSi and NO_3^- fluxes estimated using method #1 are approximately equal between sampling seasons (Figure 6.19; Table 6.7) despite differences in precipitation days prior to sampling (Figure 6.9). The lack of apparent seasonality may be due to the sampling scheme,

6.3 Article en préparation: Method comparison to estimate Submarine Groundwater Discharge fluxes from karstic coastal aquifers: Application to Côte Bleue, French Mediterranean coastline.

as all transects were not sampled for each seasonal campaign. The seasonality may be hidden by a spatial variability of the flux, therein artificially creating a similar average value per season. Despite a lack of significant seasonality among the monthly average nutrient fluxes, we do observe significant temporal variability among individual transects that were repeatedly sampled (transects 4 and 7). DSi fluxes were four times higher in October than in April for transect 4. NO_3^- fluxes estimated for transect 4 were in good agreement in April and October, while NO_3^- fluxes were higher in December (Figure 6.19). For comparison, the total precipitation registered (during 4 days) 12 days before the December sampling equaled 88 mm while 33 mm of rainfall were registered (during 4 days) 11 days prior to the October sampling. The average ($\pm$ STD) DSi and NO_3^- flux, for all the transects in which a nutrient gradient was estimated, is equal to $2.9 (\pm 1.8) - 5.9 (\pm 3.6) \cdot 10^3 \text{ mol d}^{-1} \text{ km}^{-1}$ and $1.9 (\pm 1.0) - 3.8 (\pm 2.0) \cdot 10^3 \text{ mol d}^{-1} \text{ km}^{-1}$, respectively (Figure 11; Table 3).

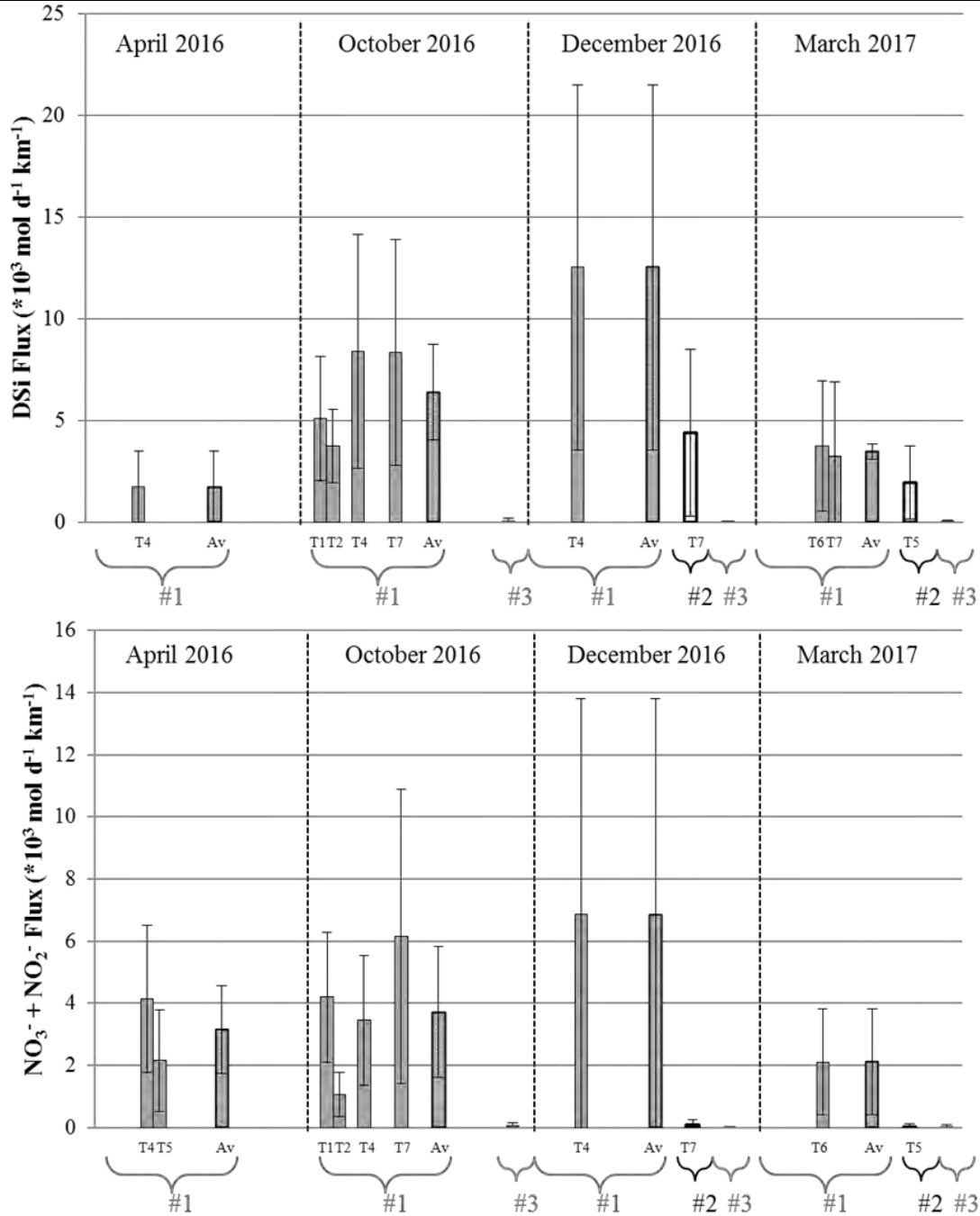


Figure 6.19 : Monthly averaged fluxes of DSi and NO₃⁻ (μmol d⁻¹ km⁻¹) estimated along Côte Bleue using Method #1 (Kh * nutrient gradient), Method #2 and Method #3. The mean (± standard deviation) of the four seasonal fluxes (April 2016, October 2016, December 2016, March 2017) is also reported for Method #1.

6.3.3.4.3 Method #2: ²²⁸Ra gradient method

²²⁸Ra activities displayed local enrichments in nearshore waters (Figure 6.20), particularly in front of transects where springs are known to discharge (T1, T5, T7). In some cases, however, the ²²⁸Ra activities are smaller near the coast (see the low activities in April and October 2016 at

6.3 Article en préparation: Method comparison to estimate Submarine Groundwater Discharge fluxes from karstic coastal aquifers: Application to Côte Bleue, French Mediterranean coastline.

the beginning of transects T2, T4, T6). The regional view of the entire dataset is that the ^{228}Ra activities do not decrease with increasing distance offshore (Figure 6.20). The lack of significance in the offshore ^{228}Ra gradient may be due to the short distance of our sampling scheme. In this study we only sampled the transects up to 8 km offshore while Moore (2000a) collected samples up to 120 km. Over such small distances, ^{228}Ra activities are more homogenous because there is a smaller distance over which molecular diffusion is operating as a significant process, in contrast to advection. Overall, Method #2 is not suitable to estimate SGD fluxes with the sampling strategy employed here.

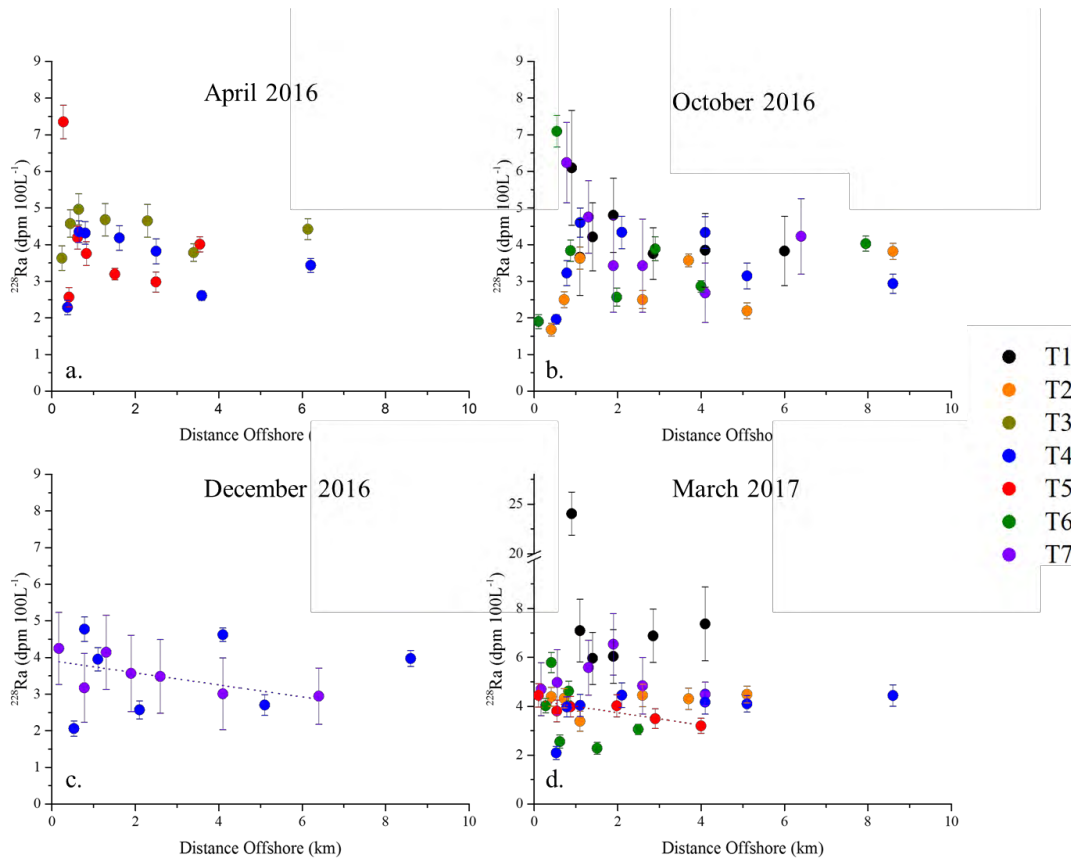


Figure 6.20 : Plot of ^{228}Ra (dpm 100L⁻¹) as a function of distance offshore. The transects are arranged by sampling date (a. April 2016, b. October 2016, c. December 2016, and d. March 2017). Each transect is presented as a unique color. Note that the plots have different y-axes scale. The dotted lines represent the linear regressions with significant p-values.

Only two transects among the 16 transects investigated here display statistically significant offshore ^{228}Ra gradients ($p < 0.01$; T7 December 2016 and T5 March 2017) and we thus attempted to derive SGD fluxes from these data. The ^{228}Ra gradient for T7 in December 2016 is $-0.16 (\pm 0.07) \text{ dpm } 100\text{L}^{-1} \text{ km}^{-1}$ while the ^{228}Ra gradient for T5 in March 2017 is $-0.26 (\pm 0.06)$. The ^{228}Ra fluxes are estimated by combining these gradients with the ^{224}Ra -derived horizontal

diffusivity corresponding to the appropriate month (Section 3.4.1). The ^{228}Ra fluxes are thus $2.6 (\pm 1.9) \cdot 10^8 \text{ dpm d}^{-1} \text{ km}^{-1}$ and $1.8 (\pm 0.8) \cdot 10^8 \text{ dpm d}^{-1} \text{ km}^{-1}$ for T7 and T5, respectively. These fluxes were multiplied by the average ^{228}Ra activity of the karstic springs sampled in the bay at the head of transect 1 ($670 \pm 310 \text{ dpm } 100\text{L}^{-1}$; $n = 3$; Bejannin et al., in prep) in order to estimate volumetric water fluxes. The volumetric SGD fluxes for T7 in December 2016 and T5 in March 2017 are therefore $1.9 (\pm 1.7) - 3.9 (\pm 3.4) \cdot 10^4 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$ and $0.86 (\pm 0.63) - 1.7 (\pm 1.4) \cdot 10^4 \text{ m}^3 \text{ d}^{-1}$. Finally, the water flux is divided by the nutrient concentration of the SGD endmember (the karstic springs sampled in the bay at the head of transect 1). DSi fluxes are $2.2 (\pm 2.1) - 4.4 (\pm 4.1) \cdot 10^3 \text{ mol d}^{-1} \text{ km}^{-1}$ and $0.97 (\pm 0.89) - 1.9 (\pm 1.8) \cdot 10^3 \text{ mol d}^{-1} \text{ km}^{-1}$ for T7 and T5. These estimations are on the same order of magnitude as the estimations derived from Method #1 (Figure 6.19). However, as the NO_3^- concentrations of the brackish springs are astonishingly low compared to other karstic springs (Bejannin et al., in prep), the estimations of NO_3^- fluxes are lower than the estimations made using Method #1. The NO_3^- fluxes estimated using method #2 are $0.5 (\pm 0.8) - 0.9 (\pm 1.5) \cdot 10^2 \text{ mol d}^{-1} \text{ km}^{-1}$ and $0.2 (\pm 0.3) - 0.4 (\pm 0.7) \cdot 10^2 \text{ mol d}^{-1} \text{ km}^{-1}$ for T7 and T5, respectively. It strikes the importance of the endmember in the flux estimation using this method. We should be able to estimate an SGD-driven PO_4^{3-} flux using this method, whereas we could not from Method #1 because there was no surface water PO_4^{3-} gradient. Unfortunately, no PO_4^{3-} were measured in the karstic springs sampled in the bay at the head of transect 1.

As ^{228}Ra gradients were mainly observed in front of known springs, we suspect that the flux estimated using the ^{228}Ra gradient method is mainly made of terrestrial SGD. Method #1 does not discriminate between terrestrial SGD and seawater circulation through the sediment. The similar fluxes estimated using both methods suggest that most of the nutrient fluxes driven by SGD in this area comes from terrestrial groundwater.

6.3.3.4.4 Method #3: Near-shore radium mass balance

We estimated the SGD flux within the nearshore coastal zone using $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, ^{223}Ra and ^{228}Ra mass balances. The fluxes estimated with the three isotopes are in agreement; therefore, we only report fluxes estimated with $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ due to its smaller analytical uncertainty. Values used for the near-shore mass balance box-model are presented in Table 6.8. A mass balance was constructed for October, December and March, but not constructed for April 2016 because only seawater samples (and no nearshore water samples) were collected during April. As an endmember, we used the average concentrations of the all the pore waters sampled during

6.3 Article en préparation: Method comparison to estimate Submarine Groundwater Discharge fluxes from karstic coastal aquifers: Application to Côte Bleue, French Mediterranean coastline. study (Section 6.3.3.2). The ^{228}Ra activities of the pore water samples in the two areas were relatively low (Section 6.3.3.2) while the ^{223}Ra and ^{224}Ra activities were locally enriched. This signature is therefore representative of a seawater circulation flux rather than an input of terrestrial groundwater that would exhibit high activities of the four Ra isotopes (Rodellas et al., 2017). Terrestrial SGD would drive a higher ^{228}Ra flux, as the water would have a longer time to become enriched in long-lived Ra isotopes via ingrowth and from desorption due to mixing between terrestrial (fresh) groundwater and seawater within the coastal karst aquifer. The fluxes determined here using the short-lived Ra isotopes for the mass balance thus primarily represent a seawater circulation flux.

The DSi fluxes thus calculated are $82 (\pm 112)$, $17 (\pm 24)$, and $46 (\pm 54)$ $\text{mol d}^{-1} \text{ km}^{-1}$ October, December and March, respectively. The NO_3^- fluxes were $59 (\pm 100)$, $12 (\pm 22)$, and $33 (\pm 52)$ $\text{mol d}^{-1} \text{ km}^{-1}$ for October, December and March, respectively. Finally for PO_4^{3-} fluxes were $1.5 (\pm 2.3)$, $0.3 (\pm 0.5)$, $0.8 (\pm 12)$ $\text{mol d}^{-1} \text{ km}^{-1}$ for October, December and March, respectively. The maximum nutrient fluxes were in October while the minimum fluxes were in March (Table 4). SGD-driven nutrient fluxes averaged over the three sampling months are $35 (\pm 50)$ $\text{mol d}^{-1} \text{ km}^{-1}$, $25 (\pm 45)$ $\text{mol d}^{-1} \text{ km}^{-1}$ and $0.6 (\pm 1.0)$ $\text{mol d}^{-1} \text{ km}^{-1}$ for DSi, NO_3^- and PO_4^{3-} , respectively (Table 6.8). The large uncertainties on these estimations reflect the range of concentrations in the pore water. These fluxes are two orders of magnitude lower than the fluxes estimated using Method #1 and Method #2 (Figure 6.19; Tables 6.7 and 6.8), suggesting that seawater circulation through permeable coastal sediments in this area is an insignificant vector of nutrients compared to terrestrial groundwater discharge, according to the previous assumption (Section 6.3.3.4.2).

Tableau 6.8 : ^{224}Ra activities used in the near shore mass balance model and a summary of the estimated fluxes. The number of sample (n) used for the different average radium activity values are given for any season as number of sample in (ns) October ; ns December ; ns March ; ns used for the average.

Parameter	n	Oct-16	Dec-16	Mar-17	Average	Units
$^{224}\text{Ra}_{\text{pw}}$	2 ; 5 ; 3 ; 10	43 $\pm$ 31	80 $\pm$ 75	65 $\pm$ 38	68 $\pm$ 56	dpm 100L ⁻¹
$^{224}\text{Ra}_{\text{nw}}$	9 ; 17 ; 15 ; 41	16 $\pm$ 6,8	7,0 $\pm$ 1,5	11 $\pm$ 2,1	11 $\pm$ 5	dpm 100L ⁻¹
$^{224}\text{Ra}_{\text{cw}}$	7 ; 7 ; 7 ; 21	3,4 $\pm$ 2,0	2,2 $\pm$ 0,9	0,8 $\pm$ 0,4	2,1 $\pm$ 1,6	dpm 100L ⁻¹
SGD flux		16 $\pm$ 15	3,3 $\pm$ 3,4	9,0 $\pm$ 5,5	6,9 $\pm$ 7,1	*10 ² m ³ d ⁻¹ km ⁻¹
DSi Flux		81 $\pm$ 112	17 $\pm$ 24	46 $\pm$ 54	35 $\pm$ 50	mol d ⁻¹ km ⁻¹
NO ₂ ⁻ + NO ₃ ⁻ Flux		59 $\pm$ 101	12 $\pm$ 21	33 $\pm$ 52	25 $\pm$ 45	mol d ⁻¹ km ⁻¹
PO ₄ ³⁻ flux		1,5 $\pm$ 2,3	0,3 $\pm$ 0,5	0,8 $\pm$ 1,1	0,6 $\pm$ 1,0	mol d ⁻¹ km ⁻¹

6.3.3.5 Significance of the SGD fluxes

Tamborski et al. (2018) estimated fluxes along La Palme lagoon, a sandy alluvial stretch of the French Mediterranean coastline, of (1.1 – 4.3) *10³ mol d⁻¹ km⁻¹ of shoreline for DSi into the Mediterranean Sea. These fluxes are in agreement with the DSi fluxes reported here (5.9 $\pm$ 3.6 *10³ mol d⁻¹ km⁻¹) despite the different lithology of the two areas (detrital vs karst systems). For the entire Mediterranean coastline, Rodellas et al. (2015) reported DSi and DIN fluxes of (0.1-27) *10³ mol d⁻¹ km⁻¹ of shoreline and (0.1-64) *10³ mol d⁻¹ km⁻¹ of shoreline, respectively, in relative agreement with the fluxes estimated here. Our estimations are on the same order of magnitude as other karst aquifer SGD studies in the Mediterranean Sea. Weinstein et al. (2011) estimate a terrestrial SGD flux of 1.5 *10³ and 1.4 *10³ mol d⁻¹ km⁻¹ of DSi and DIN respectively. The different coves sampled along Majorca Island displayed SGD-driven DSi fluxes ranging from 22 and 13,000 mol d⁻¹ km⁻¹ and DIN fluxes of 21 – 6,500 mol d⁻¹ km⁻¹ (Tovar-Sánchez et al., 2014). These examples suggest that Côte Bleue is similar to other Mediterranean karstic areas.

We estimated nutrient fluxes supplied by local rivers using river gauging stations (hydro.eaufrance.fr) and monthly chemical elements analyses (sierm.eaurmc.fr), where the nutrient flux is equivalent to the river discharge multiplied by the nutrient concentration. Here, we first compared the nutrient flux driven by SGD to the Huveaune River (flowing in Marseille)

6.3 Article en préparation: Method comparison to estimate Submarine Groundwater Discharge fluxes from karstic coastal aquifers: Application to Côte Bleue, French Mediterranean coastline. using the gauging station (Y4424040) in Aubagne and the chemical analyses station (06198100) in Marseille. We then compared SGD fluxes in Côte Bleue to the largest river discharging in the French Mediterranean Sea: The Rhône River. We use the gauging station in Tarascon (Station: V7200015) and the chemical analyses made in Roquemaure, the most downstream sampling station (Station: 06121500). We compared these river fluxes to the SGD-driven NO_3^- and DSi fluxes estimated from Method #1. These nutrient fluxes are multiplied by the coastal length of Côte Bleue impacted by terrestrial SGD; here we take a shoreline length of 5 km, where the coastal ^{222}Rn activities were the highest (Figure 6.12).

SGD represents between 3 and 22 times the DSi and NO_3^- fluxes driven by the Huveaune River, with significant temporal variability (Table 6.9). While the DSi flux driven by SGD is 4 times greater than the DSi flux driven by the Huveaune River in March 2017, SGD is 22 times greater than the river fluxes in December 2016. NO_3^- fluxes follow the same pattern, with SGD fluxes slightly higher than the Huveaune river flux in March 2017 and reaching 5 times the river flux in October 2016. In comparison, the DSi fluxes driven by SGD represents between 0.1 – 1.4 % of the DSi fluxes driven by the Rhône River (Table 6.9). The NO_3^- flux driven by SGD is only between 0.1 – 0.3 % of the Rhône River NO_3^- inputs (Table 6.9). Nutrient inputs of SGD may still be significant compared to the Rhône River, as SGD is the only terrestrial input of nutrients to Côte Bleue. The average (from January 2016 to March 2017) nutrient inputs of DSi and NO_3^- to the Mediterranean Sea through SGD along Côte Bleue thus represents 1.6% and 0.5 % of the Rhône River.

Tableau 6.9 : Estimation of nutrient fluxes (mol d^{-1}) driven by SGD, the Huveaune River and the Rhône River in April, October and December 2016 and March 2017. DSi and NO_3^- fluxes were estimated using Method #1 ($K_h \cdot \text{nutrient gradients}$) considering 10 m as the water depth impacted by submarine groundwater discharge; Note than the Rhône River fluxes are reported in 10^6 mol d^{-1} .

		Nutrient Flux				
		SGD			Huveaune River	Rhône River
		($\cdot 10^3 \text{ mol d}^{-1}$)			($\cdot 10^3 \text{ mol d}^{-1}$)	($\cdot 10^6 \text{ mol d}^{-1}$)
DSi	Apr-16	9	±	9	1,7	13
	Oct-16	32	±	12	1,4	5,3
	Dec-16	63	±	45	2,9	4,4
	Mar-17	17	±	2	4,4	6,5
$\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$	Apr-16	16	±	7	5,4	14
	Oct-16	19	±	11	3,9	9,4
	Dec-16	34	±	35	10,1	10
	Mar-17	11	±	9	13,3	14

6.3.4 Conclusion

This work reports on one of the first studies conducted on nutrient fluxes driven by submarine groundwater discharge (SGD) along the French Mediterranean coastline. We studied SGD along the coastline of Côte Bleue where the presence of terrestrial groundwater discharge was suspected from the thermal infrared signature of nearshore waters and from a radon survey that was conducted along the coastline. Nutrient fluxes driven by SGD along the 22 km of coastline studied here represent up to 22 times the DSi flux and 5 times the NO_3^- flux of a small river flowing into the Mediterranean Sea. We also compared the nutrient fluxes to the Rhône River, the most important river discharging in the French Mediterranean Sea. SGD-driven DSi fluxes vary between 0.1 and 1.4 % of the DSi inputs of the Rhône river while the NO_3^- fluxes driven by SGD are 0.1 – 0.3 % of the Rhône river inputs.

We used three different methods to estimate SGD fluxes using geochemical tracers. Horizontal eddy diffusivity (K_h), derived from offshore $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ transects, combined with offshore nutrient gradients (Method #1) provided the most consistent results, as we could derive SGD fluxes for all the investigated transects during all sampling periods. Knowledge of the SGD endmember is not required for this method, which constitutes a strong advantage in such an

6.3 Article en préparation: Method comparison to estimate Submarine Groundwater Discharge fluxes from karstic coastal aquifers: Application to Côte Bleue, French Mediterranean coastline. area where the endmember is difficult to constrain. In contrast, offshore ^{228}Ra gradients combined with K_h yielded significant flux estimations for only 2 of investigated transects. Insignificant ^{228}Ra gradients may be a function of the transect scale-length (0 – 8.5 km offshore), where advection and mixing may dominate diffusive processes. This approach is also disadvantageous in that it requires a well-constrained SGD endmember, which is difficult to determine given the karstic geology of Côte Bleue. The use of an additional nearshore Ra mass balance allowed us to differentiate between the different SGD inputs along this coastline (terrestrial groundwater discharge versus circulation of seawater through permeable sediments). This study highlights the importance of using multiple approaches to quantify SGD; the use of a single method may lead to a misunderstanding of SGD fluxes, with particular regard to temporal variability.

6.3.5 Acknowledgements:

The PhD thesis of Simon Bejannin and the postdoctoral fellowship of Joseph Tamborski are supported by FEDER funded by Europe and Région Occitanie Pyrénées-Méditerranée (SELECT project). The project was funded by i) ANR-MED-SGD (ANR-15-CE01-0004; PI: Pieter van Beek) and ii) CNES for funding the airborne TIR images acquired in 2012 as part of the Geomether project (PI: Pascal Allemand, Pieter van Beek being responsible for the acquisition of TIR images in that project). We thank Pierre, captain of RV Antédon II and XXX for help during sampling at sea. We thank Dorian Guillemain, Nagib Bhairy and Deny Malengros (MIO/ OSU PYTHEAS) for providing the CTD data acquired on RV Antédon II. We thank M. Plantevin at Saumaty harbor. We thank European Union and Région Occitanie Pyrénées-Méditerranée for supporting the LAFARA underground laboratory through a FEDER funding (SELECT project). We are grateful to EDF (Electricité De France) for allowing us to run our germanium detectors in the tunnel of Ferrières. We thank Bruno Lansard for the help provided at the LAFARA underground laboratory of Ferrières. We thank Virginie Sanial for her participation to the survey that allowed us to acquire airborne TIR images.

6.4 Conclusions

Ces deux études ont mis en évidence l'importance des flux de nutriments associés aux décharges d'eau souterraine et à la circulation d'eau de mer dans les sédiments dans cette région où il n'existe pas de flux en surface. Le fleuve le plus proche, l'Huveaune, affiche des flux de nutriments très inférieurs à ceux des flux souterrains rapportés à l'échelle de la Côte Bleue. Le Rhône également assez proche affiche quant à lui des flux de nutriments bien plus élevés que les flux souterrains. Cependant, malgré des flux d'eau souvent faibles, les flux de nutriments ne sont pas négligeables. Il faut donc les prendre en compte dans les bilans océaniques. Ces flux peuvent avoir un impact sur la qualité des eaux côtières et sur les écosystèmes.

Les flux de silicium dissous et d'ammonium associés aux résurgences karstiques se déversant dans la baie des Laurons ont été respectivement estimés à $152 (\pm 92) \text{ mol d}^{-1}$ et $44 (\pm 36) \text{ mol d}^{-1}$. Les flux de silicium dissous et de nitrate associés aux décharges d'eau souterraine en mer le long de l'intégralité de la Côte Bleue ont été respectivement estimés à $9 (\pm 9) - 63 (\pm 45) \text{ mol d}^{-1}$ et $11 (\pm 9) - 34 (\pm 45) \text{ mol d}^{-1}$. Les apports de silicium dissous associés aux décharges d'eau souterraine en mer représentent 0.1 à 1.4 % des apports du Rhône alors que les apports de nitrate associés aux décharges d'eau souterraine représentent 0.2 à 0.3 % des apports du Rhône.

Contrairement à ce qui est observé au large de l'étang de la Palme, le principal vecteur d'éléments chimiques à la mer dans cette région est l'eau d'origine terrestre. Cela n'est pas étonnant puisque la côte bleue est une côte karstique, favorisant les écoulements d'eau souterraine. Malgré la différence de nature des apports souterrains, due à la différence de géologie entre ces deux zones, les flux de nutriments (silicium dissous et nitrate) observés dans ces deux zones sont similaires et non négligeables, voire supérieurs, par rapport aux apports fluviaux.

Les flux d'eau estimés dans ce chapitre au moyen des isotopes du radium pourront ensuite être utilisés pour estimer les flux d'autres éléments chimiques (Hg, éléments traces...) à la zone côtière.

7 Conclusions et perspectives

Sommaire

7.1	Conclusions.....	211
7.2	Perspectives.....	214

7.1 Conclusions

Les décharges d'eau souterraine en mer et les flux de circulation de l'eau de mer au travers des sédiments sont désormais reconnus comme étant des vecteurs importants de différents composés chimiques à l'océan côtier. Ces apports peuvent avoir des impacts positifs (développement du phytoplancton) mais peuvent aussi altérer le milieu marin s'ils sont excessifs (prolifération d'algues, eutrophisation). De nombreuses études ont été menées à travers le monde, y compris en mer Méditerranée, pour estimer ces apports et évaluer leurs impacts. Cependant, malgré la présence de nombreuses résurgences sur le littoral français méditerranéen très peu d'études ont été menées jusqu'à présent. Les travaux réalisés au cours de cette thèse font donc partie des premières études cherchant à caractériser ces apports d'eau souterraine et à estimer les flux d'eau et d'éléments chimiques transportés à la zone côtière le long du littoral. Au cours de cette étude, de nombreuses campagnes de terrain ont été réalisées dans le but de caractériser les différentes résurgences identifiées et de quantifier les flux d'eau et d'éléments chimiques associés aux décharges d'eau souterraine en mer. Nous avons également étudié les flux de circulation de l'eau au travers des sédiments. Certains sites ont été échantillonnés de façon répétée afin d'étudier la variabilité temporelle de ces flux. Deux régions ont été étudiées de façon privilégiée dans cette étude: l'étang de la Palme, et la Côte Bleue.

L'acquisition d'images en infrarouge thermique a permis de localiser différentes résurgences d'eau souterraine se déversant en mer ou dans les étangs côtiers le long du littoral français méditerranéen. Certaines de ces résurgences étaient connues des scientifiques et des autochtones et ont permis de valider la méthode alors que d'autres sites de décharge d'eau souterraine ont été localisés grâce à cette technique. Cependant, les panaches thermiques visibles sur les images aéroportées ne traduisent pas forcément des décharges d'eau souterraine en mer. En effet, cette méthode ne permet pas la discrimination entre les résurgences d'eau souterraine et d'autres processus qui peuvent également impacter la température des eaux de surface (station d'épuration, exutoire de réseau de collecte des eaux pluviales, impact potentiel des vagues...). Les flux de circulation de l'eau de mer au travers des sédiments n'ayant pas de signature thermique propre, ils ne peuvent pas être étudiés à l'aide de cette méthode. Les isotopes du radium ont permis de confirmer l'origine de certains panaches thermiques observés le long du littoral et d'estimer les flux d'eau associés à ces décharges d'eau souterraine. Une relation linéaire entre la surface impactée par la signature thermique et le

débit de la décharge d'eau souterraine correspondante a été mise en évidence pour les étangs de la Palme et de Salses-Leucate. Cette relation a été utilisée pour estimer les flux de décharge d'eau souterraine en utilisant les images en infrarouge thermique acquises dans ces deux étangs.

L'étang de la Palme est alimenté en eau douce par une résurgence karstique. Cet étang est connecté par intermittence à la mer via un grau. Les propriétés chimiques de l'eau de la résurgence karstique ont été suivies tout au long de l'étude. Une variation de la salinité a été observée malgré une relative stabilité des températures. Le débit d'eau de la résurgence a été estimé à l'aide des isotopes du radium. Cette estimation est en bon accord avec la mesure effectuée à l'aide d'un débitmètre. Ce débit d'eau a été utilisé pour estimer les apports de silicium dissous à l'étang. Parallèlement, un bilan de radium a été réalisé afin d'estimer les apports de silicium dissous associés au flux de circulation de l'eau de l'étang au travers des sédiments. Nous montrons que ce dernier apport est un ordre de grandeur supérieur aux apports de la résurgence karstique, ce qui indique l'importance géochimique du processus de circulation des eaux de l'étang au travers des sédiments. Les apports de silicium dissous ont également été estimés au large de l'étang de la Palme. Extrapolés sur la dizaine de kilomètres de côte, ces apports sont équivalents aux apports de la Têt, rivière s'écoulant à quelques kilomètres au sud.

Un bilan de radium a également été utilisé dans la baie des Laurons, située à l'extrême ouest de la Côte Bleue, afin de quantifier les apports d'eau et d'éléments chimiques des résurgences d'eau souterraine se déversant dans celle-ci. Les eaux prélevées en sortie de ces résurgences sont salées 27.0 (± 0.9), ce qui indique que l'intrusion saline impacte les aquifères côtiers de ce secteur. Ces eaux présentent des concentrations de nitrates très faibles alors que les concentrations en ammonium sont élevées. C'est un des rares exemples étudiés présentant de telles caractéristiques en région karstique. Les eaux d'un puit prélevé présente une salinité proche de 0 (2.6) et des concentrations en accord avec celles observées au niveau d'autres résurgences karstiques. Il semble donc que les concentrations observées en sortie des résurgences résultent de transformations géochimiques ayant lieu dans l'aquifère.

Différentes méthodes d'estimation des flux d'eau et d'éléments chimiques associés aux décharges d'eau souterraine et à la circulation d'eau de mer dans les sédiments ont été utilisées le long de la Côte Bleue. La variabilité temporelle des apports d'eau souterraine dans cette

région a été étudiée et comparée aux précipitations. Nous montrons que le temps de réponse de l'aquifère karstique de la Côte Bleue est de l'ordre d'une dizaine de jours. Les méthodes d'estimation des flux ont permis de montrer que les flux de circulation de l'eau de mer au travers des sédiments sont négligeables dans cette zone karstique. Les décharges d'eau souterraine en mer représentent entre 4 et 24 fois, suivant la saison, les apports de silicium dissous et de nitrates par l'Huveaune, rivière s'écoulant à Marseille. Ces apports représentent entre 0.1 et 1.4 % du silicium dissous transporté par le Rhône alors que les apports de nitrates associés aux décharges d'eau souterraine représentent entre 0.1 et 0.3 % des apports du Rhône. Ces flux restent cependant significatifs et doivent être pris en compte dans les bilans océaniques.

La relation linéaire entre la surface impactée par le panache thermique (détecté par imagerie infrarouge thermique) et le débit des résurgences d'eau souterraine (estimé au moyen des isotopes du radium) constitue un nouvel outil pour estimer les flux d'eau associés aux résurgences souterraines. D'autres études, qui ont été menées sur le littoral de deux îles volcaniques (Hawaï ; Kelly et al. (2013) et Jeju ; Lee et al. (2016)) et à Long Island (Tamborski et al., 2015) ont également montré des relations linéaires entre ces deux paramètres. Cependant, chaque étude donne une relation différente. Dans tous les cas étudiés, la surface impactée par le panache thermique est proportionnelle au flux de décharge d'eau souterraine mais le coefficient de proportionnalité varie et semble dépendre des conditions géologiques et météorologiques du site d'étude. A ce stade, nous n'avons pas identifié un facteur précis qui expliquerait cette variabilité. Ainsi, des images en infrarouge thermique acquises au niveau des étangs côtiers et du littoral méditerranéen français pourraient ne pas suivre la relation donnée dans cette étude.

Les deux sites étudiés au cours de cette thèse ont montré des comportements différents. Alors que les apports d'éléments chimiques associés aux flux de circulation de l'eau salée dans les sédiments au niveau de l'étang de la Palme ont une plus grande importance que les apports associés aux décharges d'eau souterraine, les décharges d'eau souterraine représentent le principal apport d'éléments chimiques au niveau de la Côte Bleue. La différence de géologie entre les deux sites favorise l'un ou l'autre de ces deux processus d'écoulement souterrain. Toutefois, les apports de nutriments associés aux décharges d'eau souterraine et au flux de circulation de l'eau salée dans les sédiments au niveau de ces deux régions sont similaires malgré leurs différentes origines. De plus, les apports d'eau souterraine étudiés ici sont souvent

la seule source d'éléments chimiques pérenne dans ces régions où les apports fluviaux peuvent être très faibles ou inexistantes durant l'été. Une meilleure estimation de la variabilité temporelle est néanmoins nécessaire afin de mieux connaître la réponse des décharges d'eau souterraine et des processus de circulation de l'eau de mer dans les sédiments aux événements météorologiques. En effet, des prélèvements immédiatement après de fortes précipitations, répétés tous les jours pendant deux semaines permettraient de mieux contraindre le temps de réponse de l'aquifère. Additionnellement, des prélèvements après une longue période de sécheresse permettraient de quantifier les apports associés aux décharges d'eau souterraine en mer quand les apports de surface sont très faibles ou nuls. Ce type d'étude (haute fréquence d'échantillonnage en lien avec les événements météorologiques) peut également être mené pour l'étude des processus de circulation de l'eau de mer dans les sédiments (impact des tempêtes, impact de l'intensité des vagues...)

7.2 Perspectives

Ces travaux pourront servir de base à de futures études ayant pour objectifs d'étudier les apports d'eau souterraine et leurs impacts sur l'écosystème côtier. En effet, l'étude infrarouge thermique menée en septembre 2012 peut être utilisée afin d'étudier les zones où des panaches thermiques ont été observés et qui n'ont pas encore fait l'objet d'investigation de terrain. De plus, de nouvelles acquisitions d'images en infrarouge thermique pourraient être envisagées afin de visualiser la potentielle variabilité temporelle des signaux thermiques. La loi (surface TIR vs flux de décharge) mise en évidence dans la section 4.2 peut être utilisée et testée. L'installation d'une caméra infrarouge thermique permettant de capter les panaches thermiques au bord des étangs de Salses-Leucate ou de la Palme (lieux où la relation a été validée) permettrait de suivre l'évolution temporelle de ces panaches thermiques et donc des flux d'eau associés, en réponses aux différents événements météorologiques. Une comparaison des différents sites où ces relations ont été validées permettrait de comprendre les facteurs engendrant la variabilité temporelle et spatiale des relations entre le signal thermique et le flux de décharges. Enfin, l'outil satellitaire, puissant mais ayant une résolution beaucoup plus faible (90 m), peut être utilisé pour l'étude et le suivi des sites présentant les flux de décharges d'eau souterraine les plus importants (ex Cassis).

Les travaux d'étude de flux d'eau et d'éléments chimiques effectués lors de cette thèse peuvent également servir de base dans l'estimation des flux d'autres éléments chimiques. En

effet, en connaissant la concentration d'un élément chimique dans les endmembers, il est facile de quantifier le flux de cet élément. Ces prélèvements ont été réalisés pour plusieurs éléments qui n'ont pas été présentés dans cette thèse, notamment le mercure et les éléments traces. Les apports de ces éléments associés aux flux souterrains pourront donc être quantifiés à partir de flux d'eau que j'ai pu quantifier dans ce travail. Leurs impacts sur l'écosystème côtier pourront également être évalués.

Le projet MED-SGD n'étant pas terminé à l'issue de cette thèse, il reste une année pour finir la compilation du grand jeu de données acquis lors de ces trois années. L'objectif final du projet, l'estimation du flux d'eau et d'éléments chimiques associé aux décharges d'eau souterraine dans le Golfe du Lion, pourra ainsi être atteint en utilisant les différentes études présentées dans cette thèse. En effet la plus grande partie du littoral est composée d'étangs côtiers (comme celui de La Palme) ou de zones karstiques (comme la Côte Bleue). Une extrapolation des différents flux déterminés dans les différents secteurs étudiés permettra de fournir une estimation globale des flux associés aux décharges d'eau souterraine et à la circulation de l'eau de mer apportés au Golfe du Lion.

Une étude qui pourrait être pertinente consiste à étudier la variation spatiale et/ou temporelle des flux de décharge d'eau souterraine en période touristique et en période où l'activité touristique est plus faible. Une étude des stations balnéaires où des panaches thermiques ont été observés (la Grande Motte par exemple) permettrait de quantifier l'impact du tourisme sur les apports souterrains à la mer (qualité ; quantité).

Finalement, j'ai eu la chance de participer à deux projets scientifiques ayant pour but l'utilisation des isotopes du radium dans l'eau douce. Dans le premier projet, des échantillons ont été prélevés dans la lagune de Nokoué au Bénin par Thomas Stieglitz. J'ai analysé les isotopes ^{223}Ra , ^{224}Ra et ^{228}Ra et estimé les temps de résidence des eaux. J'ai eu une participation plus active dans le second projet. Ce projet est un projet piloté à l'OMP par Frédéric Guérin (IRD, GET). L'objectif de ce projet (présenté en annexe B) est de quantifier les émissions de gaz à effet de serre d'un lac artificiel au Laos sur la rivière Nam Theun. Les isotopes du radium ont été appliqués à l'eau douce avec succès, puisque nous avons réussi à estimer des temps de résidence des eaux et les coefficients de mélange vertical (K_z) à l'aide des profils verticaux réalisés. Les isotopes du radium peuvent donc constituer des traceurs pour étudier les

interactions eau souterraine-eau douce, alors que jusqu'à présent, ces outils ont été surtout utilisés pour étudier la connectivité eau souterraine et eau salée.

Annexes

Annexe A

Tableaux de données

Sommaire

A.1 Tableau de données La Palme (section 5.2).....	221
A.2 Tableau de donnée baie des Laurons (section 6.2).....	225
A.3 Tableau de donnée Côte Bleue (section 6.3)	228

A.1 Tableau de données La Palme (section 5.2)

Location	Samples ID	Latitude (°N)	Longitude (°E)	Sampling Date	Sampling Time	Weight kg	Salinity	²²⁴ Ra _{ex}		²²³ Ra		Analyse 224/223	²²⁸ Ra		PO ₄ ³⁻	Si(OH) ₄	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺
								dpm.100L ⁻¹		dpm.100L ⁻¹			dpm.100L ⁻¹	228					
Etang	Endmember1	42,9764	3,0148	15/06/2016	18:10:00	21,3	47,9	676 ± 94	50,5 ± 5,9	LEGOS		Radec	2,12	202	0,08	0,00	0,01		
Etang	LAP-I-1	42,9422	3,0175	15/06/2016	19:21:00	19,0	41,6	194 ± 12	19,5 ± 2,4	LEGOS		Radec	2,35	2,68	0,02	0,06	0,04		
Etang	LAP-I-2	42,9448	3,0176	15/06/2016	19:31:00	19,7	40,9	148 ± 11	11,7 ± 1,9	LEGOS		Radec	1,32	3,55	0,02	0,03	0,05		
Etang	LAP-I2-1	42,9402	3,0171	16/06/2016	10:20:00	13,3	43,4	184 ± 10	8,2 ± 3,4	LEGOS		Radec	1,37	15,8	0,03	0,02	0,18		
Etang	LAP-I2-2	42,9439	3,0167	16/06/2016	10:35:00	12,4	40,9	157 ± 12	8,6 ± 1,9	LEGOS		Radec	0,45	1,38	0,02	0,03	0,02		
Etang	LAP-I2-3	42,9469	3,0177	16/06/2016	10:56:00	11,6	41,3	130 ± 16	0,9 ± 1,9	LEGOS		Radec	0,34	5,38	0,03	0,02	0,02		
Etang	LAP-I2-4	42,9490	3,0191	16/06/2016	11:05:00	12,0	40,5	171 ± 10	15,4 ± 4,3	LEGOS		Radec	0,21	2,49	0,02	0,03	0,03		
Etang	LAP-I2-5	42,9584	3,0130	16/06/2016	10:26:00	12,7	36,1	101 ± 6	3,7 ± 1,4	LEGOS		Radec	0,54	2,21	0,02	0,03	0,05		
Etang	LAP-I2-6	42,9556	3,0105	16/06/2016	10:44:00	13,7	37,1	96 ± 5	4,0 ± 1,4	LEGOS		Radec	0,44	3,00	0,02	0,03	0,03		
Etang	LAP-I2-7	42,9539	3,0105	16/06/2016	11:01:00	12,0	38,1	112 ± 6	9,4 ± 2,0	LEGOS		Radec	0,22	1,67	0,02	0,03	0,05		
Etang	LAP-I2-8	42,9576	3,0183	16/06/2016	11:24:00	12,9	37,5	124 ± 11	6,7 ± 1,8	LEGOS		Radec	0,20	2,15	0,02	0,03	0,03		
Etang	LAP-I-3	42,9465	3,0175	15/06/2016	19:45:00	20,9	40,7	165 ± 19	7,8 ± 1,7	LEGOS		Radec	0,88	4,44	0,02	0,03	0,04		
Etang	LAP-I-4	42,9495	3,0177	15/06/2016	19:57:00	21,1	40,4	179 ± 11	11,6 ± 2,0	LEGOS		Radec	0,89	1,58	0,02	0,03	0,04		
Etang	LAP-I-5	42,9535	3,0176	15/06/2016	20:15:00	20,9	39,1	122 ± 6	8,4 ± 1,4	LEGOS		Radec	0,99	1,89	0,02	0,03	0,24		
Etang	LAP-I-6	42,9563	3,0232	15/06/2016	20:30:00	21,7	39,8	169 ± 9	7,7 ± 1,4	LEGOS		Radec	1,15	6,03	0,02	0,03	0,04		
Etang	LAP-I-7	42,9573	3,0200	15/06/2016	20:40:00	18,3	37,6	115 ± 8	8,9 ± 1,6	LEGOS		Radec	1,39	2,04	0,02	0,03	0,11		
Etang	LAP-NN-1	42,9673	3,0139	15/06/2016	09:08:00	22,64	33,1	168 ± 12	7,2 ± 1,2	CEREGE		Radec	0,05	4,41	0,01	0,14	0,01		
Etang	LAP-NN-10	42,9739	3,0166	15/06/2016	13:14:00	21,2	32,8	169 ± 9	4,7 ± 1,1	LEGOS		Radec	0,25	7,36	0,02	0,60	0,02		
Etang	LAP-NN-11	42,9761	3,0140	15/06/2016	13:30:00	21,9	28,8	252 ± 16	7,7 ± 0,8	UAB		Radec	0,26	34,4	0,06	0,31	0,95		
Etang	LAP-NN-12	42,9749	3,0116	15/06/2016	13:50:00	21,86	22,1	474 ± 40	10,0 ± 1,1	UAB		Radec	0,41	73,8	0,11	27,6	0,42		
Etang	LAP-NN-13	42,9620	3,0088	15/06/2016	16:20:00	23,34		98 ± 5	3,9 ± 0,4	UAB		Radec							
Etang	LAP-NN-14	42,9628	3,0049	15/06/2016	16:36:00	22,08		90 ± 7	4,8 ± 0,5	UAB		Radec							
Etang	LAP-NN-15	42,9645	2,9990	15/06/2016	16:50:00	23,24	37,0	95 ± 7	3,3 ± 0,5	UAB		Radec							
Etang	LAP-NN-2	42,9670	3,0128	15/06/2016	09:27:00	21,8	34,6	142 ± 17	4,3 ± 1,1	LEGOS		Radec	36,0	2,04	0,01	0,08	0,04		
Etang	LAP-NN2-1	42,9717	3,0182	16/06/2016	12:20:00	22,4	31,7	263 ± 30	8,1 ± 1,7	LEGOS		Radec	2,28	22,4	0,02	0,17	0,03		
Etang	LAP-NN2-2	42,9694	3,0164	16/06/2016	12:33:00	22,4	34,3	166 ± 10	6,4 ± 1,3	LEGOS		Radec	0,50	3,90	0,01	0,14	0,03		
Etang	LAP-NN2-3	42,9749	3,0116	16/06/2016	13:03:00	22,3	12,3	596 ± 74	8,6 ± 1,6	LEGOS		Radec	0,35	82,4	0,09	31,3	0,50		

Etang	LAP-NN2-4	42,9739	3,0127	16/06/2016	13:14:00	22,5	34,6	136 ± 7	7,3 ± 1,3	LEGOS	Radec	0,14	3,16	0,02	0,09	0,03
Etang	LAP-NN-3	42,9675	3,0086	15/06/2016	09:46:00	19,9	35,2	117 ± 8	4,1 ± 1,1	LEGOS	Radec	11,0	4,29	0,01	0,13	0,07
Etang	LAP-NN-4	42,9686	3,0028	15/06/2016	10:03:00	22,14	34,8	120 ± 12	5,4 ± 0,6	CEREGE	Radec	5,57	5,07	0,02	0,14	0,07
Etang	LAP-NN-5	42,9709	3,0163	15/06/2016	11:07:00	21,32	31,3	210 ± 12	6 ± 0,6	CEREGE	Radec	0,73	7,92	0,01	0,13	0,04
Etang	LAP-NN-6	42,9714	3,0125	15/06/2016	11:19:00	20,9	33,5	168 ± 9	6,8 ± 1,2	LEGOS	Radec					0,04
Etang	LAP-NN-7	42,9722	3,0088	15/06/2016	11:30:00	22,42	34,3	126 ± 12	4,8 ± 0,6	CEREGE	Radec	0,63	2,88	0,01	0,05	0,01
Etang	LAP-NN-8	42,9727	3,0049	15/06/2016	11:45:00	20,9	32,8	162 ± 12	4,8 ± 0,6	CEREGE	Radec	1,55	13,1	0,25	0,68	
Etang	LAP-NN-9	42,9718	3,0181	15/06/2016	12:59:00	21,42	31,9	222 ± 24	6,6 ± 0,6	CEREGE	Radec	0,31	7,04	0,01	0,20	0,01
Etang	LAP-NS-1	42,9618	2,9948	15/06/2016	09:08:00	20,92	35,9	168 ± 18	7,2 ± 1,2	CEREGE	Radec	4,37	31,8	0,04	0,66	0,12
Etang	LAP-NS-2	42,9611	2,9979	15/06/2016	09:23:00	23,82	36,9	168 ± 18	6,6 ± 1,2	CEREGE	Radec	2,77	8,37	0,03	0,02	0,09
Etang	LAP-NS-3	42,9606	3,0020	15/06/2016	09:38:00	21,62	36,8	102 ± 12	4,8 ± 0,6	CEREGE	Radec	1,92	4,22	0,02	0,03	0,04
Etang	LAP-NS-4	42,9596	3,0083	15/06/2016	09:57:00	22,2	35,1	104 ± 7	4,6 ± 0,5	UAB	Radec	1,43	2,16	0,02	0,03	0,01
Etang	LAP-NS-5	42,9664	2,9989	15/06/2016	11:00:00	22,52	36,7	128 ± 9	5,1 ± 0,7	UAB	Radec	0,63	9,55	0,02	0,03	0,02
Etang	LAP-NS-6	42,9583	3,0024	15/06/2016	11:30:00	22,74	37,1	108 ± 12	6,6 ± 0,6	CEREGE	Radec	0,51	4,28	0,02	0,03	0,02
Etang	LAP-NS-7	42,9547	3,0022	15/06/2016	11:47:00	22,1	37,1	138 ± 6	4,8 ± 0,6	CEREGE	Radec	0,61	4,68	0,02	0,03	0,01
Etang	LAP-NS-8	42,9589	2,9977	15/06/2016	12:07:00	21,84	36,9	156 ± 12	5,4 ± 0,6	CEREGE	Radec	0,50	2,75	0,02	0,03	0,02
Etang	LAP-S-1	42,9338	3,0392	15/06/2016	09:30:00	19,5	37,5	140 ± 8	5,9 ± 1,4	LEGOS	Radec	1,16	1,95	0,04	0,32	0,09
Etang	LAP-S-10	42,9387	3,0203	15/06/2016	13:35:00	22,8	42,1	148 ± 7	9,4 ± 0,8	UAB	Radec	0,23	8,18	0,03	0,00	0,02
Etang	LAP-S-11_LEGOS	42,9381	3,0225	15/06/2016	14:00:00	23,02	42,7	201 ± 13	15,2 ± 1,7	LEGOS	Radec	0,22	5,26	0,02	0,07	0,01
Etang	LAP-S-11_UAB	42,9381	3,0225	15/06/2016	14:00:00	23,24	42,7	175 ± 16	10,0 ± 1,0	UAB	Radec					
Etang	LAP-S-2	42,9338	3,0372	15/06/2016	09:45:00	22,08	37,6	158 ± 5	9,4 ± 0,9	UAB	Radec	0,90	2,54	0,05	0,37	0,38
Etang	LAP-S2-1	42,9377	3,0227	16/06/2016	15:25:00	21,9	42,1	265 ± 19	11,8 ± 1,9	LEGOS	Radec	22,2	11,3	0,02	0,05	0,03
Etang	LAP-S2-2	42,9369	3,0302	16/06/2016	15:45:00	21,9	39,1	306 ± 20	16,5 ± 1,9	LEGOS	Radec	3,57	6,01	0,02	0,05	
Etang	LAP-S2-3	42,9337	3,0393	16/06/2016	16:00:00	21,9	37,6	456 ± 34	15,3 ± 2,0	LEGOS	Radec	0,63	3,47	0,06	1,10	
Etang	LAP-S-3	42,9347	3,0353	15/06/2016	10:10:00	22,56	38,5	171 ± 16	13,6 ± 0,9	UAB	Radec	0,35	3,98	0,04	0,17	0,09
Etang	LAP-S-4	42,9362	3,0327	15/06/2016	10:30:00	22,48	44,0	254 ± 11	12,8 ± 0,8	UAB	Radec	0,37	16,5	0,04	0,04	0,11
Etang	LAP-S-5	42,9377	3,0292	15/06/2016	10:55:00	21,98	44,6	241 ± 16	15,7 ± 1,4	UAB	Radec	0,37	18,0	0,03	0,10	0,12
Etang	LAP-S-6	42,9378	3,0260	15/06/2016	12:00:00	21,3	44,3	258 ± 18	7,7 ± 0,8	UAB	Radec	0,40	24,0	0,03	0,05	0,13
Etang	LAP-S-7	42,9408	3,0251	15/06/2016	12:30:00	19,84	44,2	244 ± 9	10,2 ± 0,9	UAB	Radec	0,35	13,1	0,03	0,07	0,01
Etang	LAP-S-8	42,9435	3,0214	15/06/2016	13:00:00	23,1	45,3	250 ± 30	17,6 ± 2,5	LEGOS	Radec	0,35	12,7	0,03	0,02	0,04
Etang	LAP-S-9	42,9404	3,0201	15/06/2016	13:20:00	12,16	41,3	134 ± 14	10,8 ± 1,2	UAB	Radec	0,39	2,37	0,02	0,04	0,01
Etang	Lavoir_CEREGE	42,9788	3,0114	15/06/2016	15:30:00	22,44	8,9	810 ± 114	8,4 ± 2,4	CEREGE	Radec	0,23	8,18	0,03	0,00	0,02

Etang	Lavoir1_LEGOS	42,9788	3,0114	15/06/2016	15:30:00	19,4	8,9	723 ± 126	13,2 ± 2,1	LEGOS		Radec	0,22	5,26	0,02	0,07	0,01
Etang	Lavoir1_UAB	42,9788	3,0114	15/06/2016	15:30:00	22,44	8,9	704 ± 22	6,3 ± 0,7	UAB		Radec	1,11	114	0,01	58,0	
Etang	Lavoir2	42,9788	3,0114	16/06/2016	13:40:00	18,6	9,3	794 ± 117	10,2 ± 2,3	LEGOS		Radec	0,54	114	0,01	58,6	
Etang	LavoirRiver	42,9777	3,0120	15/06/2016	18:25:00	21,7	9,3	852 ± 181	8,2 ± 2,1	LEGOS		Radec	0,56	114	0,04	55,3	
Etang	RiverSTEP	42,9741	3,0027	15/06/2016	18:35:00	21,9	7,9	466 ± 47	11,5 ± 1,8	LEGOS		Radec	14,7	69,8	4,46	9,24	
Etang	Salins1	42,9763	3,0151	15/06/2016	18:10:00	23,2	69,4	287 ± 27	7,2 ± 1,5	LEGOS		Radec	1,77	3,15	0,13	0,08	1,65
Plage	Lap-PW	3,0380	42,9325	17/11/2016	12:37:00	54,6	54,8	6949 ± 975	520 ± 56	LEGOS			0,81	56,7	0,14	0,54	
Etang	Lavoir	3,0114	42,9788	17/11/2016	09:00:00		7,4	641 ± 64	15,5 ± 6,5	LEGOS			0,17	93,5	0,02	54,2	
Etang	LW	3,0228	42,9375	17/11/2016	10:45:00		32,7	92 ± 3	5,7 ± 1,3	LEGOS			0,23	51,9	0,11		
Mer	N1-0-SW	3,0399	42,9306	16/11/2016	14:06	36,6	36,8	277 ± 21	14,8 ± 2,4	LEGOS	24 ± 6,44	Radec	0,04	10,4	0,55	0,48	
Mer	N1-1	3,0572	42,9240	17/11/2016	12:09:00	31,632	32,6	8,6 ± 0,5	0,7 ± 0,1	LEGOS	3,7 ± 0,54	Radec	0,01	1,68	0,06	0,10	
Mer	N1-1b	3,0631	42,9180	17/11/2016	12:18:00	37,2009	38,2	3,4 ± 0,4	0,4 ± 0,1	LEGOS	6,6 ± 0,83	Radec	0,01	1,66	0,04	0,07	
Mer	N1-2	3,0614	42,9238	17/11/2016	12:01:00	37,196	38,2	4,5 ± 0,3	0,6 ± 0,1	LEGOS	5,1 ± 0,68	Radec	0,01	1,60	0,07	0,09	
Mer	N1-3	3,0658	42,9238	17/11/2016	11:54:00	37,2603	38,3	4,3 ± 0,3	0,9 ± 0,1	LEGOS	5,8 ± 0,87	Radec	0,01	1,56	0,07	0,09	
Mer	N1-4	3,0777	42,9256	17/11/2016	11:48:00	37,2878	38,3	2,9 ± 0,3	0,5 ± 0,1	LEGOS	5,2 ± 0,49	Radec	0,01	1,53	0,08	0,13	
Mer	N1-5	3,0866	42,9257	17/11/2016	11:40:00	37,2804	38,3	3,5 ± 0,3	0,3 ± 0,1	LEGOS	4,3 ± 0,40	Radec	0,01	1,52	0,07	0,13	
Mer	N1-6	3,0957	42,9253	17/11/2016	11:28:00	37,2802	38,3	1,7 ± 0,3	0,2 ± 0,1	LEGOS			0,01	1,49	0,08	0,14	
Mer	N1-7	3,1318	42,9224	17/11/2016	11:13:00	37,2906	38,3	1,0 ± 0,1	0,2 ± 0,1	LEGOS	2,9 ± 0,43	Radec	0,01	1,19	0,05	0,21	
Mer	N2-1	3,0439	42,9449	17/11/2016	10:07	37,2351	38,2	8,3 ± 0,4	0,8 ± 0,1	LEGOS	7,5 ± 0,66	Radec	0,01	1,63	0,04	0,08	
Mer	N2-2	3,0474	42,9449	17/11/2016	10:13:00	37,1132	38,1	4,7 ± 0,3	0,6 ± 0,1	LEGOS	3,4 ± 0,69	Radec	0,01	1,60	0,05	0,11	
Mer	N2-3	3,0510	42,9452	17/11/2016	10:19	37,1643	38,2	5,7 ± 0,4	0,7 ± 0,1	LEGOS	2,5 ± 0,64	Radec	0,01	1,59	0,06	0,14	
Mer	N2-4	3,0642	42,9454	17/11/2016	10:28:00	37,2458	38,2	4,8 ± 0,3	0,5 ± 0,1	LEGOS	4,2 ± 0,63	Radec	0,01	1,57	0,06	0,15	
Mer	N2-5	3,0726	42,9455	17/11/2016	10:38:00	37,2248	38,2	1,0 ± 0,2	0,1 ± 0,1	LEGOS	2,1 ± 0,51	Radec	0,01	1,55	0,05	0,13	
Mer	N2-6	3,0818	42,9452	17/11/2016	10:43:00	37,2739	38,3	2,3 ± 0,2	0,3 ± 0,1	LEGOS	3,6 ± 0,46	Radec	0,01	1,53	0,08	0,19	
Mer	N2-7	3,1176	42,9454	17/11/2016	10:59	37,2252	38,2	3,3 ± 0,2	0,4 ± 0,1	LEGOS	2,2 ± 0,40	Radec	0,01	1,65	0,10	0,20	
Plage	N3-0-PW	3,0414	42,9518	16/11/2016	15:30:00	37,3	37,5	1728 ± 367	64,5 ± 16,6	LEGOS			0,22	5,80	0,11	3,29	
Mer	N3-0-SW	3,0421	42,9518	16/11/2016	15:20:00	37,3	37,7	377 ± 49	20,7 ± 3,5	LEGOS	20 ± 6,5	Radec	0,05	3,56	0,73	0,65	
Mer	N3-1	3,0511	42,9695	16/11/2016	14:42:00	37,2701	38,3	6,9 ± 0,68	0,53 ± 0,07	UAb	3,2 ± 0,91	Radec	0,01	1,88	0,06	0,16	
Mer	N3-2	3,0531	42,9689	16/11/2016	14:35:00	37,3755	38,4	6,2 ± 0,65	0,46 ± 0,06	UAB	1,7 ± 1,07	Radec	0,01	1,80	0,06	0,16	
Mer	N3-3	3,0568	42,9693	16/11/2016	14:29:00	37,1454	38,1	4,4 ± 0,52	0,37 ± 0,05	UAB			0,01	1,78	0,07	0,17	
Mer	N3-4	3,0694	42,9692	16/11/2016	14:20:00	26,9203	27,9	2,7 ± 0,34	0,27 ± 0,04	UAB			0,01	1,50	0,06	0,14	
Mer	N3-5	3,0788	42,9693	16/11/2016	14:12:00	37,2635	38,3	2,3 ± 0,32	0,26 ± 0,04	UAB			0,01	1,36	0,06	0,16	

Mer	N3-6	3,0875	42,9693	16/11/2016	14:06:00	37,2828	38,3	2,4 ± 0,29 0,30 ± 0,04 UAB						0,01	1,56	0,09	0,22
Mer	N3-7	3,1235	42,9695	16/11/2016	13:50:00	37,2549	38,3	2,9 ± 0,32 0,37 ± 0,05 UAB						0,01	1,72	0,13	0,26
Etang	N4-0-LW	3,0387	42,9337	16/11/2016	13:04:00	35,8	36,0	139 ± 9 8,3 ± 1,7 LEGOS				91 ± 10	Radec	0,12	19,0	0,07	0,43
Plage	N4-0-PW	3,0389	42,9337	16/11/2016	13:20:00	37,4	37,6	1032 ± 248 44,2 ± 10,2 LEGOS				58 ± 9,6	Radec	0,04	15,8	0,60	12,60
Mer	N4-0-SW	3,0392	42,9337	16/11/2016	12:50:00	37,2	37,4	211 ± 15 11,3 ± 2,5 LEGOS				38 ± 5,3	Radec	0,08	4,41	0,68	0,61
Mer	N4-1	3,0472	42,9332	16/11/2016	15:02:00	37,2507	38,3	11 ± 1 1,1 ± 0,2 LEGOS				4,5 ± 0,48	Radec	0,01	1,67	0,04	0,11
Mer	N4-2	3,0508	42,9327	16/11/2016	15:09:00	37,0815	38,1	4,9 ± 0,3 0,8 ± 0,1 LEGOS				5,4 ± 0,83	Radec	0,01	1,65	0,04	0,12
Mer	N4-3	3,0617	42,9328	16/11/2016	15:15:00	37,2136	38,2	2,7 ± 0,4 0,4 ± 0,1 LEGOS				5,0 ± 0,60	Radec	0,01	1,59	0,06	0,13
Mer	N4-4	3,0725	42,9330	16/11/2016	15:22:00	37,2511	38,3	3,2 ± 0,3 0,5 ± 0,1 LEGOS				1,3 ± 0,59	Radec	0,01	1,56	0,06	0,14
Plage	N5-0-PW	3,0530	42,9899	16/11/2016	17:50:00	37,5	37,7	1406 ± 255 58,5 ± 15,3 LEGOS				62 ± 17	Radec				
Mer	N5-0-SW	3,0537	42,9899	16/11/2016	17:45:00	37,5	37,7	93 ± 6 7,0 ± 1,5 LEGOS				33 ± 3,2	Radec	0,03	2,39	0,47	0,36
Mer	N5-1	3,0581	42,9912	16/11/2016	12:40:00	38,2946	39,3	7,2 ± 0,7 0,54 ± 0,07 UAB						0,01	1,68	0,07	0,16
Mer	N5-2	3,0614	42,9901	16/11/2016	12:45:00	37,4451	38,4	8,8 ± 0,9 0,62 ± 0,07 UAB						0,01	1,61	0,07	0,15
Mer	N5-3	3,0646	42,9902	16/11/2016	12:52:00	37,4648	38,5	7,0 ± 0,7 0,63 ± 0,07 UAB				3,4 ± 0,98	Radec	0,01	1,80	0,09	0,19
Mer	N5-4	3,0769	42,9902	16/11/2016	13:02:00	37,2519	38,3	4,0 ± 0,5 0,36 ± 0,05 UAB						0,01	1,74	0,08	0,16
Mer	N5-5	3,0861	42,9904	16/11/2016	13:09:00	37,2373	38,2	3,4 ± 0,4 0,34 ± 0,05 UAB						0,01	1,71	0,09	0,15
Mer	N5-6	3,0947	42,9905	16/11/2016	13:16:00	37,2749	38,3	3,0 ± 0,3 0,29 ± 0,04 UAB						0,01	1,43	0,08	0,14
Mer	N5-7	3,1308	42,9904	16/11/2016	13:35:00	37,2651	38,3	2,8 ± 0,3 0,3 ± 0,04 UAB						0,01	1,75	0,12	0,21

A.2 Tableau de donnée baie des Laurons (section 6.2)

Location	Samples ID	Latitude (°N)	Longitude (°E)	Sampling Date	Sampling Time	Weight kg	Salinity	$^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ dpm.100L ⁻¹	^{223}Ra dpm.100L ⁻¹	Analyse 224/223	^{228}Ra dpm.100L ⁻¹	Analyse 228	Si(OH) ₄	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	DON
Bonnieu	B1	5,0237	43,3454	30/05/2017	17:18	23,1	31,5	13,8 ± 1,1	0,74 ± 0,25	LEGOS	8,6 ± 1,2	RadeCC	4,71	0,16	1,63	1,11	13,01
Bonnieu	B10	5,0218	43,3467	30/05/2017	16:45	21,9	30,7	4,4 ± 0,6	0,43 ± 0,14	LEGOS	9,2 ± 1,3	RadeCC	5,10	0,23	3,36	0,41	9,38
Bonnieu	B11	5,0206	43,3469	30/05/2017	16:35	23,6	30,3	3,7 ± 0,4	0,12 ± 0,09	LEGOS	9,1 ± 1,2	RadeCC	5,25	0,21	3,58	0,24	9,58
Bonnieu	B12	5,0221	43,3483	30/05/2017	16:25	22,7	30,3	2,6 ± 0,4	0,31 ± 0,12	LEGOS	7,5 ± 1,1	RadeCC	5,38	0,21	3,80	0,27	9,02
Bonnieu	B13	5,0215	43,3490	30/05/2017	16:53	22,1	30,1	4,2 ± 1,2	0,36 ± 0,06	CEREGE	5,2 ± 0,8	RadeCC	5,51	0,21	4,01	0,34	8,81
Bonnieu	B14	5,0203	43,3480	30/05/2017	16:41	21,9	30,1	3,5 ± 0,6	0,13 ± 0,16	LEGOS			5,41	0,21	3,70	0,18	8,50
Bonnieu	B15	5,0188	43,3480	30/05/2017	16:39	17,9	30,1	2,6 ± 0,8	0,55 ± 0,27	LEGOS	6,9 ± 1,2	RadeCC	5,41	0,19	3,79	0,19	8,96
Bonnieu	B2	5,0246	43,3456	30/05/2017	17:40	23,1	31,3	8,6 ± 1,0	1,02 ± 0,32	LEGOS	8,5 ± 1,1	RadeCC	4,45	0,17	2,24	1,41	11,07
Bonnieu	B3	5,0252	43,3473	30/05/2017	18:00	22,8	30,9	10,2 ± 1,8	0,42 ± 0,12	CEREGE	7,4 ± 1,2	RadeCC	5,23	0,20	2,23	1,25	10,61
Bonnieu	B4	5,0244	43,3467	30/05/2017	17:50	22,3	30,8	5,9 ± 0,8	0,62 ± 0,20	LEGOS	6,7 ± 1,0	RadeCC	5,14	0,21	2,88	0,72	9,80
Bonnieu	B5	5,0241	43,3474	30/05/2017	18:00	21,6	30,6	7,2 ± 0,7	0,66 ± 0,21	LEGOS	6,2 ± 1,0	RadeCC	5,07	0,20	3,26	0,43	9,62
Bonnieu	B6	5,0229	43,3460	30/05/2017	17:41	21,4	30,9	3,2 ± 0,5	0,28 ± 0,14	LEGOS	10,4 ± 1,3	RadeCC	4,82	0,19	2,84	0,48	8,84
Bonnieu	B7	5,0230	43,3468	30/05/2017	17:44	21,7	30,7	4,3 ± 0,5	0,17 ± 0,13	LEGOS			5,05	0,19	3,26	0,23	9,14
Bonnieu	B8	5,0236	43,3477	30/05/2017	17:57	21,1	30,5	3,7 ± 0,6	0,38 ± 0,17	LEGOS	7,3 ± 1,1	RadeCC	5,34	0,22	3,48	0,47	9,15
Bonnieu	B9	5,0232	43,3477	30/05/2017	16:53	21,6	30,5	4,8 ± 1,2	0,30 ± 0,06	CEREGE	5,7 ± 1,1	RadeCC	5,53	0,20	3,52	0,37	9,57
Laurons	L1	5,0256	43,3527	30/05/2017	09:04	23,5	31,8	156 ± 18	3,60 ± 0,60	CEREGE	109,0 ± 9,9	RadeCC	16,6	0,25	1,92	7,32	7,83
Laurons	L12	5,0253	43,3558	30/05/2017	09:10	19,7	31,9	78 ± 6	2,40 ± 0,60	CEREGE			9,85	0,21	2,00	5,28	9,23
Laurons	L13	5,0245	43,3557	30/05/2017	09:21	21,9	31,9	78 ± 6	1,80 ± 0,60	CEREGE	46,3 ± 4,8	RadeCC	10,4	0,21	2,11	6,76	8,78
Laurons	L14	5,0232	43,3557	30/05/2017	09:35	19,4	31,8	90 ± 6	2,40 ± 0,60	CEREGE	58,0 ± 5,7	RadeCC	7,02	0,24	2,50	3,41	10,33
Laurons	L15	5,0231	43,3549	30/05/2017	09:45	20,8	32,7	12 ± 12	0,48 ± 0,12	CEREGE	10,4 ± 1,7	RadeCC	4,79	0,19	2,12	0,55	7,93
Laurons	L16	5,0242	43,3551	30/05/2017	11:05	21,8	32	60 ± 5	2,52 ± 0,83	LEGOS	45,5 ± 3,8	RadeCC	8,24	0,19	1,96	4,38	8,74
Laurons	L17	5,0251	43,3553	30/05/2017	10:52	21,6	31,8	123 ± 11	6,51 ± 1,74	LEGOS	69,2 ± 5,4	RadeCC	15,3	0,20	1,91	10,1	7,53
Laurons	L18	5,0256	43,3553	30/05/2017	10:47	22,8	31,8	83 ± 6	2,40 ± 0,53	LEGOS	25,0 ± 3,1	RadeCC	7,79	0,23	2,19	3,50	10,1
Laurons	L19	5,0245	43,3542	30/05/2017	12:56	21,8	32,6	68 ± 4	2,66 ± 0,86	LEGOS	49,2 ± 4,8	RadeCC	7,09	0,16	1,54	2,94	7,32
Laurons	L2	5,0256	43,3528	30/05/2017	09:18	20,8	31,6	300 ± 36	5,40 ± 1,20	CEREGE	187 ± 15	RadeCC	28,6	0,18	1,61	21,1	24,0
Laurons	L20	5,0236	43,3543	30/05/2017	12:47	21,5	31,6	15 ± 1	0,75 ± 0,36	LEGOS	12,2 ± 1,7	RadeCC	6,54	0,18	2,42	1,33	7,84
Laurons	L21	5,0224	43,3559		11:25	12,5	32	20 ± 3	0,90 ± 0,18	CEREGE	22,0 ± 3,0	RadeCC	5,49	0,18	2,00	1,13	8,18
Laurons	L3	5,0249	43,3538	30/05/2017	09:30	18,4	30,9	348 ± 42	5,40 ± 1,20	CEREGE	223 ± 21	RadeCC	34,8	0,21	1,72	14,4	20,2
Laurons	L4	5,0250	43,3524	30/05/2017	11:12	22,7	32,4	59 ± 5	2,98 ± 0,93	LEGOS	57,0 ± 5,0	RadeCC	10,9	0,21	1,72	4,84	8,03
Laurons	L5	5,0250	43,3530	30/05/2017	11:06	23,1	32	68 ± 5	1,02 ± 0,24	CEREGE	52,6 ± 5,6	RadeCC	13,8	0,20	1,91	7,17	7,28
Laurons	L6	5,0249	43,3535	30/05/2017	10:59	22,5	31,9	143 ± 13	4,66 ± 1,02	LEGOS	85,1 ± 7,7	RadeCC	16,4	0,19	1,85	8,11	9,41
Laurons	L7	5,0244	43,3540	30/05/2017	10:38	19,8	31,9	104 ± 8	2,57 ± 0,63	LEGOS	77,9 ± 7,8	RadeCC	16,5	0,22	2,07	10,58	8,31

Laurons	L8	5,0242	42,3525	30/05/2017	10:02	22,3	31,9	114 ± 12	3,18 ± 1,09	CEREGE	77,7 ± 8,0	RadeCC	15,0	0,20	1,77	11,23	6,53
Laurons	L9	5,0244	43,3528	30/05/2017	10:20	22,2	31,9	112 ± 6	4,52 ± 1,55	LEGOS	78,0 ± 7,7	RadeCC	15,8	0,20	1,94	9,01	7,30
Laurons	L10	5,0244	43,3532	30/05/2017	10:45	13,3	32	84 ± 12	1,80 ± 0,60	CEREGE	66,0 ± 5,4	RadeCC	11,0	0,21	1,91	6,93	7,64
Laurons	L11	5,0244	43,3538	30/05/2017	11:07	20,9	31,9	93 ± 5	2,64 ± 0,59	LEGOS	78,9 ± 4,1	RadeCC	15,3	0,22	1,97	8,65	7,57
Source	LA1 (1)	-	-	30/05/2017		22,1	26	1028 ± 103	44 ± 5	LEGOS	877 ± 140	RadeCC	157	0,04	0,02	53,0	65,8
Source	LA2 (1)	-	-	30/05/2017		23,1	27,5	1189 ± 386	9 ± 1	LEGOS	791 ± 116	RadeCC	81,9	0,12	0,61	33,8	39,4
Source	LA3 (1)	-	-	30/05/2017		23	27,5	2239 ± 677	58 ± 9	LEGOS	812 ± 120	RadeCC	98,5	1,85	4,26	10,9	9,08
Source	LA3 (1)F	-	-	30/05/2017		22,2	28,5	1874 ± 670	28 ± 4	LEGOS	202 ± 95	RadeCC					
Source	LA1 (2)	-	-	30/05/2017		19,5	26	1218 ± 162	48 ± 6	CEREGE	606 ± 119	RadeCC					
Source	LA2 (2)	-	-	30/05/2017		19,3	28	858 ± 132	24 ± 6	CEREGE	293 ± 71	RadeCC					
Source	LA3 (2)	-	-	30/05/2017		20,4		300 ± 24	9 ± 2	CEREGE	129 ± 21	RadeCC					
Source	LA3 (2)F	-	-	30/05/2017		20,4	28,3	2190 ± 312	36 ± 6	CEREGE	515 ± 57	RadeCC					
Laurons	LA1-S	5,0245	43,3524	30/05/2017		19,2	31,7	220 ± 21	8 ± 3	LEGOS	135 ± 13	RadeCC	22,7	0,15	1,64	12,1	11,0
Laurons	LA2-S	5,0256	43,3530	30/05/2017		19,3	32,2	89 ± 7	4 ± 1	LEGOS	66 ± 5	RadeCC	17,4	0,19	1,58	8,46	14,7
Laurons	LA3-S	5,0254	43,3530	30/05/2017		17,5	30,7	500 ± 37	10 ± 2	LEGOS	328 ± 25	RadeCC	35,9	0,23	1,90	15,1	19,7
Plage	L-PW1	5,0245	43,3522	30/05/2017	20:15	2,6	21,1	177 ± 19	6 ± 4	LEGOS	125 ± 17	RadeCC	129	0,011	83,0		
Plage	L-PW2	5,0257	43,3526	30/05/2017	21:00	3,8	32,8	333 ± 20	7 ± 3	LEGOS	246 ± 25	RadeCC	80,0	72,45	1101		
Milieu	M1	5,0225	43,3552		11:48	21,1	31,7	13,8 ± 2,4	0,36 ± 0,12	CEREGE	11,2 ± 1,7	RadeCC	5,11	0,18	2,18	0,62	9,58
Milieu	M10	5,0208	43,3503	30/05/2017	16:59	21,6	30	4,8 ± 1,2	0,36 ± 0,12	CEREGE	7,8 ± 1,1	RadeCC	6,18	0,19	3,30	0,23	8,46
Milieu	M11	5,0213	43,3562	30/05/2017	14:01	23	31,1	5,3 ± 0,5	0,60 ± 0,15	LEGOS	8,6 ± 1,0	RadeCC	5,62	0,18	3,03	0,27	9,52
Milieu	M12	5,0197	43,3565	30/05/2017	13:54	22,1	31,1	2,8 ± 0,4	0,70 ± 0,16	LEGOS	11,5 ± 1,5	RadeCC	5,46	0,19	2,77	0,46	7,99
Milieu	M13	5,0171	43,3567	30/05/2017	13:45	22,6	31,7	12,6 ± 1,8	0,72 ± 0,18	CEREGE	11,4 ± 1,6	RadeCC	5,96	0,18	2,28	0,89	7,98
Milieu	M3	5,0176	43,3553	30/05/2017	12:49	23,1	31,8	12,7 ± 1,2	0,66 ± 0,24	LEGOS	15,1 ± 1,6	RadeCC	5,15	0,15	2,11	0,44	7,85
Milieu	M4	5,0183	43,3533	30/05/2017	13:05	22,3	30,8	4,0 ± 0,6	0,37 ± 0,17	LEGOS	7,2 ± 1,0	RadeCC	5,24	0,18	2,11	0,65	7,84
Milieu	M5	5,0208	43,3536	30/05/2017	13:13	22,2	30,9	4,2 ± 0,6	0,44 ± 0,18	LEGOS	7,1 ± 1,0	RadeCC	5,80	0,20	3,21	0,21	8,14
Milieu	M6	5,0236	43,3535	30/05/2017	12:32	20,4	31,5	7,5 ± 0,7	0,50 ± 0,17	LEGOS	11,2 ± 1,5	RadeCC	5,02	0,17	2,28	0,27	8,06
Milieu	M7	5,0201	43,3506	30/05/2017	12:21	22,2	32	4,7 ± 0,7	0,32 ± 0,16	LEGOS	8,5 ± 1,2	RadeCC	5,60	0,21	2,44	0,91	8,85
Milieu	M8	5,0184	43,3496	30/05/2017	12:10	21,8	31,8	5,4 ± 2,4	0,42 ± 0,12	CEREGE	6,5 ± 1,1	RadeCC	4,91	0,17	2,08	0,39	12,54
Milieu	M9	5,0180	43,3483	30/05/2017	16:25	21,2	29,9	3,4 ± 0,6	0,38 ± 0,13	LEGOS	9,9 ± 1,4	RadeCC	4,79	0,16	1,93	0,18	8,44
Mer	TL1	5,0194	43,3522	31/05/2017	12:09	43,4	27,1	1,5 ± 0,3	0,04 ± 0,09	LEGOS			6,64	0,18	3,37	0,23	8,86
Mer	TL2	5,0169	43,3515	31/05/2017	11:52	69,3	37,2	1,5 ± 0,2	0,13 ± 0,05	LEGOS	4,5 ± 0,5	RadeCC	1,55	0,04	0,00	0,10	6,16
Mer	TL2-6m	-	-	31/05/2017	12:04	68,1	37,7	5,1 ± 0,4	0,20 ± 0,07	LEGOS			1,54	0,04	0,03	0,07	5,42
Mer	TL3	5,0142	43,3503	31/05/2017	11:43	114,5	37,1	1,2 ± 0,2	0,12 ± 0,05	LEGOS	4,4 ± 0,4	RadeCC	1,47	0,05	0,16	0,08	5,40
Mer	TL4-18m	-	-	31/05/2017	11:28	113,8	38,1	5,4 ± 0,4	0,37 ± 0,09	LEGOS	2,7 ± 0,3	RadeCC	1,57	0,04	0,02	0,07	6,14
Mer	TL4-11m	-	-	31/05/2017	11:38	109,7	37,9	1,9 ± 0,3	0,11 ± 0,05	LEGOS	6,6 ± 0,7	RadeCC	1,62	0,03	0,02	0,06	5,66
Mer	TL4-S	5,0106	43,3486	31/05/2017	11:09	113,4	36,9	1,0 ± 0,2	0,04 ± 0,03	LEGOS	3,2 ± 0,4	RadeCC	1,29	0,02	0,00	0,06	5,71
Mer	TL5	5,0034	43,3456	31/05/2017	11:02	115,6	37,1	2,3 ± 0,2	0,29 ± 0,05	LEGOS	3,9 ± 0,5	RadeCC	1,23	0,03	0,05	0,07	4,92

Mer	TL6	4,9908	43,3421	31/05/2017	10:50	107	37,2	2,5 ± 0,2	0,17 ± 0,05	LEGOS	5,2 ± 0,6	RadeCC	1,51	0,03	0,11	0,09	6,21
Mer	TT1	5,0233	43,3383	31/05/2017	13:48	66,7	37	1,2 ± 0,2	0,15 ± 0,07	LEGOS			1,55	0,04	0,12	0,09	6,12
Mer	TT2	5,0223	43,3372	31/05/2017	13:41	67,1	37,1	1,2 ± 0,2	0,14 ± 0,06	LEGOS	3,8 ± 0,4	RadeCC	1,38	0,04	0,12	0,08	6,05
Mer	TT3	5,0199	43,3355	31/05/2017	13:32	65,3	36,9	1,2 ± 0,3	0,07 ± 0,06	LEGOS	4,0 ± 0,5	RadeCC	1,37	0,02	0,11	0,08	6,29
Mer	TT4	5,0173	43,3337	31/05/2017	13:24	91,5	36,8	0,9 ± 0,2	0,07 ± 0,04	LEGOS	3,5 ± 0,5	RadeCC	1,54	0,03	0,14	0,09	7,19
Mer	TT5	5,0098	43,3289	31/05/2017	13:18	110,3	36,7	0,2 ± 0,1	0,12 ± 0,04	LEGOS	3,5 ± 0,3	RadeCC	1,46	0,02	0,08	0,08	6,20
Mer	TT6	5,0007	43,3219	31/05/2017	12:56	89,3	36,6	0,4 ± 0,1	0,13 ± 0,04	LEGOS	3,7 ± 0,4	RadeCC	1,49	0,03	0,07	0,09	6,14
Puit	Puit (1)	5,0266	43,3474	30/05/2017	15:00	22	2,6	166 ± 9	24 ± 2	LEGOS	118 ± 10	RadeCC	1,52	0,04	0,09	0,10	5,86
Puit	Puit (2)	5,0266	43,3474	30/05/2017	15:00	22,1	2,6	168 ± 18	21 ± 2	CEREGE	84 ± 7	RadeCC	109	0,02	146	0,20	16,70

A.3 Tableau de donnée Côte Bleue (section 6.3)

Location	Samples ID	Latitude (°N)	Longitude (°E)	Sampling Date	Sampling Time	Weight kg	Salinity	²²⁴ Ra _{av} dpm.100L ⁻¹	²²³ Ra dpm.100L ⁻¹	Analvse 224/223	²²⁸ Ra dpm.100L ⁻¹	Analvse 228	PO ₄ ³⁻	Si(OH) ₄ μM	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
Trans 6	T1-2	5,1855	43,3301	28/04/2016	9:40	112,84	38,1	2,9 ± 0,2	0,3 ± 0,1	LEGOS	7,3 ± 0,5	RaDeCC	0,03	1,86	0,20	0,92
Trans 6	T1-3	5,1847	43,3288	28/04/2016	9:33	113,98	38,1	0,8 ± 0,2	0,1 ± 0,0	LEGOS	2,6 ± 0,3	RaDeCC	0,02	1,81	0,22	0,83
Trans 6	T1-4	5,1839	43,3270	28/04/2016	9:24	111,82	38,1	2,0 ± 0,2	0,2 ± 0,0	LEGOS	4,2 ± 0,3	RaDeCC	0,03	1,85	0,24	0,89
Trans 6	T1-5	5,1848	43,3251	28/04/2016	9:15	111,46	38,1	2,2 ± 0,2	0,3 ± 0,1	LEGOS	3,8 ± 0,3	RaDeCC	0,03	1,84	0,24	1,05
Trans 6	T1-6	5,1845	43,3188	28/04/2016	9:06	114,8	38,1	2,2 ± 0,1	0,2 ± 0,1	LEGOS	3,2 ± 0,2	RaDeCC	0,06	2,25	0,23	0,82
Trans 6	T1-7	5,1850	43,3101	28/04/2016	8:54	113,94	38,1	1,3 ± 0,3	0,2 ± 0,1	LEGOS	3,0 ± 0,3	RaDeCC	0,04	2,21	0,21	0,91
Trans 6	T1-8	5,1863	43,3005	28/04/2016	8:39	117,06	38,1	1,6 ± 0,2	0,2 ± 0,0	LEGOS	4,0 ± 0,2	RaDeCC	0,01	2,42	0,21	0,72
Trans 1	T2-3	5,1417	43,3260	28/04/2016	14:30	113,32	38,1	5,2 ± 0,3	0,4 ± 0,1	LEGOS	2,3 ± 0,2	RaDeCC	0,10	1,81	0,28	0,87
Trans 1	T2-4	5,1409	43,3235	28/04/2016	14:44	110,18	38,1	2,5 ± 0,5	0,4 ± 0,1	LEGOS	4,4 ± 0,3	RaDeCC	0,02	1,69	0,24	0,87
Trans 1	T2-5	5,1410	43,3222	28/04/2016	14:54	114,26	38,1	3,5 ± 0,2	0,4 ± 0,1	LEGOS	4,3 ± 0,3	RaDeCC	0,04	2,07	0,27	1,14
Trans 1	T2-6	5,1421	43,3146	28/04/2016	15:05	114,8	38,1	2,4 ± 0,1	0,3 ± 0,1	LEGOS	4,2 ± 0,3	RaDeCC	0,05	2,01	0,36	1,38
Trans 1	T2-7	5,1412	43,3070	28/04/2016	15:13	115,26	38,0	1,5 ± 0,2	0,3 ± 0,0	LEGOS	3,8 ± 0,3	RaDeCC	0,04	2,19	0,29	0,64
Trans 1	T2-8	5,1410	43,2969	28/04/2016	15:23	113,2	38,0	0,7 ± 0,3	0,2 ± 0,1	LEGOS	2,6 ± 0,1	RaDeCC	0,06	1,69	0,15	0,61
Trans 1	T2-9	5,1390	43,2736	28/04/2016	15:40	114,08	37,8	1,7 ± 0,2	0,2 ± 0,1	LEGOS	3,4 ± 0,2	RaDeCC	0,01	1,56	0,13	0,52
Trans 7	T3-2	5,0777	43,3265	28/04/2016	14:03	114,02	38,1	2,6 ± 0,5	0,3 ± 0,1	LEGOS	3,6 ± 0,3	RaDeCC	0,06	2,08	0,23	1,38
Trans 7	T3-3	5,0792	43,3248	28/04/2016	13:53	113,9	38,1	4,5 ± 0,2	0,5 ± 0,1	LEGOS	4,6 ± 0,4	RaDeCC	0,04	3,05	0,22	1,46
Trans 7	T3-4	5,0767	43,3231	28/04/2016	13:46	114,72	38,0	3,3 ± 0,3	0,4 ± 0,1	LEGOS	5,0 ± 0,4	RaDeCC	0,08	2,23	0,31	1,58
Trans 7	T3-5	5,0793	43,3170	28/04/2016	13:35	113,6	38,0	4,7 ± 0,2	0,5 ± 0,1	LEGOS	4,7 ± 0,4	RaDeCC	0,06	2,16	0,22	1,46
Trans 7	T3-6	5,0782	43,3079	28/04/2016	13:22	114,9	37,8	2,0 ± 0,3	0,2 ± 0,1	LEGOS	4,6 ± 0,4	RaDeCC	0,03	1,68	0,16	0,63
Trans 7	T3-7	5,0788	43,2980	28/04/2016	13:10	113,9	37,8	1,2 ± 0,1	0,1 ± 0,0	LEGOS	3,8 ± 0,2	RaDeCC	0,01	1,80	0,14	0,74
Trans 7	T3-8	5,0821	43,2735	28/04/2016	12:07	113,48	37,0	0,5 ± 0,2	0,0 ± 0,0	LEGOS	4,4 ± 0,3	RaDeCC	0,04	3,39	0,21	2,73
Côte	CB-1	5,1333	43,3287	26/10/2016	10:18	22,22	37,6	9,8 ± 1,3	0,7 ± 0,2	LEGOS	2,8 ± 0,7	RaDeCC	0,03	1,10	0,06	0,17
Côte	CB-10	5,1181	43,3283	26/10/2016	15:21	23,7	37,6	13,6 ± 1,8	1,5 ± 0,3	LEGOS	5,1 ± 0,8	RaDeCC	0,03	0,91	0,02	0,09
Côte	CB-11	5,1189	43,3282	26/10/2016	15:36	20,9	36,4	29,4 ± 3,6	2,7 ± 1,0	LEGOS	11,2 ± 1,3	RaDeCC	0,14	5,50	0,12	20,32
Côte	CB-2	5,1341	43,3290	26/10/2016	10:50	20,5	37,6	16,2 ± 2,1	1,4 ± 0,3	LEGOS	3,6 ± 0,7	RaDeCC				
Côte	CB-3	5,1342	43,3292	26/10/2016	10:33	23,56	37,5	21,6 ± 2,5	1,8 ± 0,9	LEGOS	7,5 ± 1,0	RaDeCC	0,06	1,85	0,08	0,77
Côte	CB-4	5,1349	43,3294	26/10/2016	11:15	23,9	37,3	18,0 ± 1,8	1,9 ± 0,7	LEGOS	5,7 ± 0,9	RaDeCC				
Côte	CB-5	5,1349	43,3295	26/10/2016	11:44	7,5	18,4	20,9 ± 3,1	2,4 ± 0,5	LEGOS	8,2 ± 1,5	RaDeCC	1,05	87	0,20	194
Côte	CB-6	5,1347	43,3295	26/10/2016	11:56	11,5	37,4	64,8 ± 4,4	10,0 ± 2,1	LEGOS	5,9 ± 1,1	RaDeCC				
Côte	CB-7	5,1131	43,3289	26/10/2016	13:30	21,2	37,5	7,2 ± 1,0	1,1 ± 0,6	LEGOS	3,4 ± 0,7	RaDeCC	0,03	0,98	0,03	0,20
Côte	CB-8	5,1150	43,3290	26/10/2016	14:10	18,9	37,5	10,5 ± 1,1	0,3 ± 0,4	LEGOS	4,6 ± 0,7	RaDeCC	0,02	1,02	0,02	0,10
Côte	CB-9	5,1151	43,3291	26/10/2016	14:30	10,4	36,7	17,5 ± 2,4	3,7 ± 0,6	LEGOS	4,2 ± 0,7	RaDeCC	0,24	4,06	0,05	11,38
Côte	O1-0	5,1413	43,3294	26/10/2016	9:25	23,26	37,5	15,8 ± 1,3	1,1 ± 0,4	LEGOS			0,02	1,38	0,05	0,31
Trans 1	O1-1	5,1420	43,3260	26/10/2016	12:47	113,3	38,5	4,8 ± 0,3	0,4 ± 0,1	LEGOS	2,0 ± 0,1	RaDeCC	0,07	1,48	0,11	0,31
Trans 1	O1-2	5,1415	43,3244	26/10/2016	12:35	116,4	38,4	4,0 ± 0,3	0,3 ± 0,1	LEGOS	3,2 ± 0,3	RaDeCC	0,11	1,47	0,14	0,26
Trans 1	O1-3	5,1414	43,3223	26/10/2016	12:25	115,7	38,3	4,2 ± 0,3	0,4 ± 0,1	LEGOS	4,6 ± 0,4	RaDeCC	0,01	1,93	0,03	0,43

Trans 1	O1-4	5,1497	43,3157	26/10/2016	12:12	114,8	38,2	5,7 ± 0,4	0,4 ± 0,1	LEGOS	4,3 ± 0,4	RaDeCC	0,01	2,12	0,04	0,55
Trans 1	O1-5	5,1410	43,3031	26/10/2016	11:55	115	38,2	3,8 ± 0,3	0,3 ± 0,1	LEGOS	4,3 ± 0,4	RaDeCC	0,01	1,89	0,03	0,48
Trans 1	O1-6	5,1406	43,2958	26/10/2016	11:45	114,8	38,3	1,5 ± 0,2	0,1 ± 0,1	LEGOS	3,1 ± 0,4	RaDeCC	0,01	1,29	0,02	0,26
Trans 1	O1-7	5,1392	43,2732	26/10/2016	11:24	114,4	38,3	0,0 ± 0,2	0,0 ± 0,0	LEGOS	2,9 ± 0,3	RaDeCC	0,01	0,80	0,01	0,09
Trans 2	O2-1	5,2293	43,3281	26/10/2016	14:48	114,3	38,2	3,5 ± 0,2	0,4 ± 0,1	LEGOS	1,9 ± 0,2	RaDeCC	0,01	1,33	0,03	0,33
Trans 2	O2-2	5,2299	43,3252	26/10/2016	14:35	116,3	38,3	2,5 ± 0,2	0,3 ± 0,1	LEGOS	7,1 ± 0,4	RaDeCC	0,01	1,24	0,02	0,18
Trans 2	O2-3	5,2297	43,3231	26/10/2016	14:25	112,6	38,3	1,5 ± 0,2	0,3 ± 0,1	LEGOS	3,8 ± 0,3	RaDeCC	0,01	1,15	0,01	0,13
Trans 2	O2-4	5,2301	43,3159	26/10/2016	14:14	115,3	38,4	1,6 ± 0,2	0,2 ± 0,1	LEGOS	2,6 ± 0,2	RaDeCC	0,01	1,07	0,02	0,13
Trans 2	O2-5	5,2306	43,3096	26/10/2016	13:59	113,9	38,4	2,0 ± 0,2	0,3 ± 0,1	LEGOS	3,9 ± 0,3	RaDeCC	0,01	1,18	0,02	0,17
Trans 2	O2-6	5,2307	43,3029	26/10/2016	13:45	115,4	38,3	2,0 ± 0,2	0,3 ± 0,1	LEGOS	2,9 ± 0,2	RaDeCC	0,01	1,43	0,02	0,26
Trans 2	O2-7	5,2315	43,2767	26/10/2016	13:25	114,7	38,2	2,2 ± 0,2	0,2 ± 0,0	LEGOS	4,0 ± 0,2	RaDeCC	0,01	1,39	0,02	0,25
Cote	O3-0	5,0549	43,3282	26/10/2016	16:44	22,8	37,6	17,8 ± 1,5	2,5 ± 0,6	LEGOS			0,02	1,05	0,03	0,18
Trans 3	O3-1	5,0448	43,3262	27/10/2016	12:00	111,8	38,0	4,3 ± 0,5	0,4 ± 0,1	LEGOS	1,7 ± 0,2	RaDeCC	0,01	1,28	0,03	0,27
Trans 3	O3-2	5,0459	43,3244	27/10/2016	11:53	113,4	38,1	3,7 ± 0,4	0,2 ± 0,1	LEGOS	2,5 ± 0,2	RaDeCC	0,01	1,22	0,03	0,20
Trans 3	O3-3	5,0457	43,3218	27/10/2016	11:47	114,3	37,9	3,1 ± 0,4	0,4 ± 0,1	LEGOS	3,6 ± 0,3	RaDeCC	0,01	1,21	0,03	0,20
Trans 3	O3-4	5,0459	43,3120	27/10/2016	11:38	114,7	38,1	3,0 ± 0,4	0,3 ± 0,1	LEGOS	2,5 ± 0,2	RaDeCC	0,01	1,13	0,02	0,15
Trans 3	O3-5	5,0447	43,3053	27/10/2016	11:28	114,6	38,2	2,7 ± 0,4	0,3 ± 0,1	LEGOS	3,6 ± 0,2	RaDeCC	0,01	1,10	0,02	0,16
Trans 3	O3-6	5,0453	43,2960	27/10/2016	11:17	115,9	38,0	2,5 ± 0,4	0,2 ± 0,1	LEGOS	2,2 ± 0,2	RaDeCC	0,01	1,13	0,03	0,22
Côte	O3-7	5,0451	43,2725	27/10/2016	10:59	99,72	38,1	0,4 ± 0,2	0,0 ± 0,0	LEGOS	3,8 ± 0,2	RaDeCC	0,01	0,85	0,01	0,12
Côte	O4-0a	5,0245	43,3524	26/10/2016	18:30	23,2	35,4	175 ± 18	6,1 ± 3,3	LEGOS			0,27	36,20	0,35	4,26
Côte	O4-0b	5,0225	43,3460	26/10/2016	19:30	22,9	37,4	18,8 ± 1,4	1,8 ± 0,5	LEGOS						
Côte	O4-0pw	5,0246	43,3521	26/10/2016	18:50	9,6	17,8	278 ± 28	13,1 ± 4,4	LEGOS	81,9 ± 8,2	RaDeCC	2,02	109	0,05	44
Trans 4	O4-2	5,0149	43,3531	27/10/2016	10:20	115,1	38,2	7,7 ± 0,4	0,7 ± 0,1	LEGOS	6,1 ± 1,6	RaDeCC	0,02	1,67	0,05	0,38
Trans 4	O4-3	5,0140	43,3520	27/10/2016	10:14	114,3	38,1	7,4 ± 0,4	0,8 ± 0,2	LEGOS	3,7 ± 1,0	RaDeCC	0,03	1,67	0,05	0,44
Trans 4	O4-4	5,0114	43,3505	27/10/2016	10:06	115,2	38,2	6,0 ± 0,4	0,5 ± 0,1	LEGOS	4,2 ± 0,9	RaDeCC	0,02	1,60	0,04	0,36
Trans 4	O4-5	5,0077	43,3502	27/10/2016	9:58	114,6	38,2	4,1 ± 0,3	0,6 ± 0,1	LEGOS	4,8 ± 1,0	RaDeCC	0,02	1,39	0,04	0,29
Trans 4	O4-6	5,0051	43,3441	27/10/2016	9:45	115,2	38,1	4,2 ± 0,3	0,3 ± 0,1	LEGOS	3,8 ± 0,7	RaDeCC	0,01	1,35	0,04	0,27
Trans 4	O4-7	5,0000	43,3365	27/10/2016	9:34	113,6	38,2	2,8 ± 0,2	0,4 ± 0,1	LEGOS	3,8 ± 1,0	RaDeCC	0,01	1,49	0,03	0,24
Trans 4	O4-8	4,9972	43,3251	27/10/2016	9:17	115,2	38,1	1,8 ± 0,2	0,2 ± 0,0	LEGOS	3,8 ± 0,9	RaDeCC	0,01	1,31	0,02	0,17
Trans 5	O5-1	5,2833	43,3529	26/10/2016	9:44	118,3	38,2	5,2 ± 0,3	0,5 ± 0,1	LEGOS			0,01	1,27	0,02	0,20
Trans 5	O5-2	5,2833	43,3489	26/10/2016	9:32	114,9	38,2	4,3 ± 0,3	0,6 ± 0,1	LEGOS	6,2 ± 1,1	LAFARA	0,01	1,71	0,04	0,69
Trans 5	O5-3	5,2833	43,3454	26/10/2016	9:21	114,2	38,2	5,4 ± 0,3	0,9 ± 0,1	LEGOS	4,8 ± 1,0	LAFARA	0,01	1,69	0,05	0,62
Trans 5	O5-4	5,2832	43,3416	26/10/2016	9:10	116,2	38,4	3,0 ± 0,3	0,3 ± 0,1	LEGOS	3,4 ± 1,3	LAFARA	0,02	1,25	0,02	0,24
Trans 5	O5-5	5,2834	43,3367	26/10/2016	8:59	114,9	38,4	1,7 ± 0,1	0,1 ± 0,0	LEGOS	3,4 ± 1,3	RaDeCC	0,01	0,98	0,02	0,08
Trans 5	O5-6	5,2831	43,3271	26/10/2016	8:45	91,1	38,4	1,4 ± 0,2	0,3 ± 0,1	LEGOS	2,7 ± 0,8	LAFARA	0,01	0,99	0,02	0,07
Trans 5	O5-7	5,2884	43,3127	26/10/2016	8:30	117,2	38,4	1,4 ± 0,2	0,2 ± 0,0	LEGOS	4,2 ± 1,0	LAFARA	0,02	0,99	0,02	0,09
Côte	Ca-10-12	5,1349	43,3294	08/12/2016	12:31	23,2	38,0	9,0 ± 1,2	1,0 ± 0,4	LEGOS	3,7 ± 0,4	RaDeCC	0,02	1,05	0,08	0,19
Côte	Ca-11-12	5,1352	43,3291	08/12/2016	12:53	22,4	37,5	6,2 ± 0,7	0,8 ± 0,3	LEGOS	4,2 ± 0,4	RaDeCC	0,03	1,06	0,07	0,20
Côte	Ca-1-12	5,1335	43,3287	08/12/2016	10:28	23	38,2	5,8 ± 0,7	0,5 ± 0,3	LEGOS	4,3 ± 0,8	RaDeCC	0,02	1,42	0,09	0,29
Côte	Ca-2-12	5,1334	43,3288	08/12/2016	10:43	21	38,4	6,9 ± 0,7	1,2 ± 0,4	LEGOS	5,0 ± 0,7	RaDeCC	0,01	0,71	0,06	0,08
Côte	Ca-3-12	5,1336	43,3289	08/12/2016	10:57	23,1	38,2	5,1 ± 0,8	0,4 ± 0,2	LEGOS	4,4 ± 0,7	RaDeCC	0,01	0,93	0,06	0,15
Côte	Ca-4-12	5,1340	43,3290	08/12/2016	11:16	23,4	38,5	7,1 ± 0,7	0,0 ± 0,2	LEGOS	4,8 ± 0,7	RaDeCC	0,01	0,98	0,06	0,11
Côte	Ca-5-12	5,1342	43,3292	08/12/2016	11:56	23,2	38,0	9,3 ± 0,7	0,8 ± 0,3	LEGOS	5,6 ± 0,8	RaDeCC	0,05	1,74	0,10	0,71
Côte	Ca-6-12	5,1345	43,3294	08/12/2016	12:11	23,4	38,1	10,7 ± 0,9	0,7 ± 0,3	LEGOS	5,9 ± 0,8	RaDeCC	0,03	1,50	0,08	0,57

Côte	Ca-7-12-pw	5,1345	43,3294	08/12/2016	10:49	13,8	38,1	212 ± 19	38,7 ± 7,8	LEGOS	16,1 ± 2,3	RaDeCC	0,78	7,76	0,07	5,24
Côte	Ca-8-12-pw	5,1348	43,3295	08/12/2016	11:45	13,7	37,9	28 ± 4	±	LEGOS	7,7 ± 1,3	RaDeCC	0,13	2,25	0,17	2,00
Côte	Ca-9-12-pw	5,1349	43,3295	08/12/2016	12:10	18	18,2	41 ± 5	6,6 ± 2,4	LEGOS	12,6 ± 1,4	RaDeCC	0,40	58,39	0,61	55,03
Trans 1	D1-0	5,1414	42,3294	08/12/2016	9:27	21,7	38,0	14 ± 1	0,7 ± 0,4	LEGOS			0,03	1,45	0,13	0,21
Trans 1	D1-1	5,1413	43,3260	08/12/2016	10:08	113,2	38,2	3,1 ± 0,4	0,2 ± 0,1	LEGOS	2,1 ± 0,2	RaDeCC	0,08	1,93	0,23	0,62
Trans 1	D1-2	5,1402	43,3246	08/12/2016	10:01	114,1	38,2	3,1 ± 0,2	0,3 ± 0,1	LEGOS	4,8 ± 0,3	RaDeCC	0,01	2,00	0,21	0,74
Trans 1	D1-3	5,1417	43,3228	08/12/2016	9:55	113,4	38,2	2,4 ± 0,2	0,2 ± 0,1	LEGOS	4,0 ± 0,3	RaDeCC	0,01	2,09	0,23	0,92
Trans 1	D1-4	5,1408	43,3162	08/12/2016	9:46	113,7	38,2	2,2 ± 0,3	0,2 ± 0,1	LEGOS	2,6 ± 0,2	RaDeCC	0,01	2,04	0,21	0,73
Trans 1	D1-5	5,1410	43,3070	08/12/2016	9:36	112	38,2	2,4 ± 0,2	0,3 ± 0,1	LEGOS	4,6 ± 0,2	RaDeCC	0,01	2,15	0,29	1,08
Trans 1	D1-6	5,1405	43,2986	08/12/2016	9:27	113,4	38,2	1,5 ± 0,2	0,1 ± 0,1	LEGOS	2,7 ± 0,3	RaDeCC	0,01	1,93	0,18	0,71
Trans 1	D1-7	5,1366	43,2734	08/12/2016	9:06	111,3	38,2	0,7 ± 0,2	0,1 ± 0,0	LEGOS	4,0 ± 0,2	RaDeCC	0,01	1,25	0,20	0,31
Trans 5	D5-1	5,2835	43,3525	08/12/2016	11:43	108,5	38,2	2,5 ± 0,2	0,2 ± 0,1	LEGOS	4,2 ± 1,0	LAFARA	0,01	1,17	0,17	0,27
Trans 5	D5-2	5,2837	43,3491	08/12/2016	11:37	108,5	38,2	2,1 ± 0,2	0,1 ± 0,1	LEGOS	3,2 ± 0,9	LAFARA	0,01	1,18	0,22	0,30
Trans 5	D5-3	5,2826	43,3467	08/12/2016	11:30	112,4	38,2	1,9 ± 0,2	0,2 ± 0,1	LEGOS	4,1 ± 1,0	LAFARA	0,01	1,15	0,18	0,26
Trans 5	D5-4	5,2835	43,3423	08/12/2016	11:24	108,9	38,2	1,3 ± 0,1	0,1 ± 0,0	LEGOS	3,6 ± 1,0	LAFARA	0,01	1,14	0,18	0,23
Trans 5	D5-5	5,2839	43,3373	08/12/2016	11:15	111,2	38,2	1,3 ± 0,2	0,1 ± 0,1	LEGOS	3,5 ± 1,0	LAFARA	0,01	1,17	0,20	0,22
Trans 5	D5-6	5,2829	43,3284	08/12/2016	11:06	113,4	38,2	1,7 ± 0,2	0,1 ± 0,0	LEGOS	3,0 ± 1,0	LAFARA	0,01	1,17	0,20	0,21
Trans 5	D5-7	5,2781	43,3136	08/12/2016	10:52	106,7	38,2	1,2 ± 0,1	0,1 ± 0,1	LEGOS	2,9 ± 0,8	LAFARA	0,01	1,15	0,15	0,29
Côte	Esta1	5,2790	43,3512	08/12/2016	17:00	9,5	37,7	19 ± 2	2,1 ± 0,7	LEGOS						
Côte	Esta2	5,2788	43,3510	08/12/2016	17:00	10,4	37,7	15 ± 1	1,1 ± 0,6	LEGOS	13,7 ± 1,8	RaDeCC	0,05	3,26	0,12	2,16
Côte	Sa-10-12	5,1173	43,3285	07/12/2016	16:39	23,2	38,3	7,3 ± 0,8	-0,1 ± 0,2	LEGOS	5,4 ± 0,8	RaDeCC	0,03	0,79	0,10	0,17
Côte	Sa-11-12	5,1181	43,3283	07/12/2016	16:50	23,72	38,6	5,7 ± 0,6	0,7 ± 0,3	LEGOS	2,3 ± 0,3	RaDeCC	0,03	0,86	0,06	0,26
Côte	Sa-1-12	5,1132	43,3289	07/12/2016	14:20	24	37,6	8,9 ± 0,9	0,4 ± 0,3	LEGOS			0,03	0,56	0,06	0,12
Côte	Sa-12-12	5,1189	43,3282	07/12/2016	17:00	22,32	38,4	6,3 ± 0,7	0,9 ± 0,3	LEGOS	4,5 ± 0,4	RaDeCC	0,08	2,40	0,11	8,79
Côte	Sa-2-12-pw	5,1138	43,3291	07/12/2016	14:25	22,14	33,8	57 ± 6	11,6 ± 2,9	LEGOS	2,1 ± 0,7	RaDeCC	0,13	4,41	0,12	7,77
Côte	Sa-3-12	5,1139	43,3289	07/12/2016	14:30	24,3	37,5	7,4 ± 1,0	0,7 ± 0,3	LEGOS	4,8 ± 0,5	RaDeCC	0,03	0,54	0,03	0,13
Côte	Sa-4-12	5,1146	43,3290	07/12/2016	15:06	23,78	37,5	6,4 ± 0,8	0,9 ± 0,3	LEGOS	4,7 ± 0,5	RaDeCC	0,02	0,58	0,05	0,13
Côte	Sa-5-12	5,1150	43,3289	07/12/2016	15:17	23,44	37,5	8,0 ± 0,7	0,7 ± 0,3	LEGOS	3,5 ± 0,6	RaDeCC	0,03	0,54	0,05	0,20
Côte	Sa-6-12-pw	5,1150	43,3291	07/12/2016	15:00	3,8	36,9	62 ± 17	5,9 ± 5,7	LEGOS	6,0 ± 1,9	RaDeCC	0,12	1,93	0,14	8,04
Côte	Sa-7-12	5,1155	43,3288	07/12/2016	15:29	23,4	37,2	6,5 ± 0,7	1,4 ± 0,4	LEGOS	4,7 ± 0,7	RaDeCC	0,03	0,51	0,04	0,14
Côte	Sa-8-12	5,1160	43,3289	07/12/2016	16:07	22,98	38,2	7,0 ± 0,8	0,0 ± 0,2	LEGOS	4,4 ± 0,6	RaDeCC	0,03	0,78	0,07	0,25
Côte	Sa-9-12	5,1165	43,3287	07/12/2016	16:20	23,24	38,2	4,8 ± 0,8	0,1 ± 0,2	LEGOS	4,7 ± 0,6	RaDeCC	0,02	0,80	0,06	0,17
Côte	Ca-10-03	5,1349	43,3294	22/03/2017	10:05	23,1	37,9	15,0 ± 1,1	0,7 ± 0,4	LEGOS	4,6 ± 0,8	RaDeCC	0,02	0,49	0,03	0,61
Côte	Ca-1-03	5,1335	43,3287	22/03/2017	8:35	17,4	38,0	8,2 ± 1,1	0,8 ± 0,5	LEGOS	5,5 ± 1,1	RaDeCC	0,03	0,64	0,10	0,38
Côte	Ca-2-03	5,1334	43,3288	22/03/2017	8:45	23	38,2	11,2 ± 1,1	0,8 ± 0,4	LEGOS	3,3 ± 0,9	RaDeCC	0,02	0,54	0,05	0,29
Côte	Ca-3-03	5,1336	43,3289	22/03/2017	8:55	20,1	38,3	9,4 ± 1,3	1,2 ± 0,5	LEGOS	5,0 ± 0,9	RaDeCC	0,01	0,49	0,05	0,27
Côte	Ca-4-03	5,1340	43,3290	22/03/2017	9:05	22,5	38,3	11,8 ± 1,1	1,2 ± 0,5	LEGOS	4,6 ± 0,9	RaDeCC	0,01	0,38	0,02	0,40
Côte	Ca-5-03	5,1342	43,3292	22/03/2017	10:20	20,1	38,1	15,2 ± 1,2	1,5 ± 0,5	LEGOS	4,5 ± 0,8	RaDeCC	0,15	0,51	0,05	0,65
Côte	Ca-6-03	5,1345	43,3294	22/03/2017	9:40	18,4	38,1	15,9 ± 1,3	2,0 ± 0,6	LEGOS	4,6 ± 0,8	RaDeCC	0,04	1,08	0,15	2,18
Côte	Ca-7-03-pw	5,1345	43,3294	22/03/2017	9:30	17,1	38,1	48,0 ± 4,9	4,2 ± 1,0	LEGOS	6,9 ± 1,3	RaDeCC	0,10	2,29	0,45	14,39
Côte	Ca-9-03-pw	5,1349	43,3295	22/03/2017	10:00	16,4	13,7	38,9 ± 5,6	4,7 ± 1,2	LEGOS	18,2 ± 1,9	RaDeCC	4,04	133	0,63	3,83
Côte	M1-0	5,1414	42,3294	22/03/2017	8:00	22,5	38,3	18,8 ± 1,5	2,9 ± 0,8	LEGOS			0,13	0,85	0,03	1,00
Trans1	M1-1	5,1418	43,3258	21/03/2017	14:08	114,5	38,3	1,0 ± 0,2	0,0 ± 0,0	LEGOS	2,1 ± 0,3	RaDeCC	0,09	1,33	0,36	0,77
Trans1	M1-2-0	5,1412	43,3237	21/03/2017	13:21	115,7	38,4	1,4 ± 0,2	0,3 ± 0,1	LEGOS	4,0 ± 0,4	RaDeCC	0,02	1,16	0,29	0,73

Trans1	M1-2-1			21/03/2017	13:31	119,3	38,4	0,2 ± 0,2	0,0 ± 0,0	LEGOS			0,01	1,31	0,31	0,77
Trans1	M1-2-2	5,1432	43,3245	21/03/2017	13:50	115,5	38,4	1,4 ± 0,3	0,2 ± 0,1	LEGOS			0,02	1,32	0,31	0,82
Trans1	M1-3	5,1421	43,3222	21/03/2017	13:15	116,6	38,4	0,8 ± 0,2	0,1 ± 0,1	LEGOS	4,0 ± 0,5	RaDeCC	0,04	1,32	0,34	0,87
Trans1	M1-4-0	5,1401	43,3171	21/03/2017	11:58	115,7	38,4	0,7 ± 0,2	0,1 ± 0,1	LEGOS	4,5 ± 0,5	RaDeCC	0,02	1,41	0,44	1,05
Trans1	M1-4-1			21/03/2017	12:05	120,6	38,4	0,2 ± 0,2	0,1 ± 0,0	LEGOS			0,02	1,36	0,33	0,85
Trans1	M1-4-2	5,1472	43,3164	21/03/2017	12:28	112,9	38,4	1,6 ± 0,2	0,3 ± 0,1	LEGOS			0,04	1,39	0,43	1,21
Trans1	M1-5	5,1411	43,3074	21/03/2017	11:49	115,1	38,4	0,2 ± 0,2	0,1 ± 0,1	LEGOS	4,2 ± 0,5	RaDeCC	0,02	1,45	0,46	1,09
Trans1	M1-6	5,1397	43,2979	21/03/2017	11:40	113,9	38,3	0,7 ± 0,2	0,2 ± 0,1	LEGOS	4,1 ± 0,3	RaDeCC	0,02	1,51	0,49	1,18
Trans1	M1-7	5,1415	43,2743	21/03/2017	11:20	113,6	38,0	0,5 ± 0,2	0,2 ± 0,1	LEGOS	4,4 ± 0,4	RaDeCC	0,02	1,64	0,59	1,72
Trans2	M2-1	5,1859	43,3287	21/03/2017	15:22	69,6	38,4	2,6 ± 0,4	0,2 ± 0,1	LEGOS	4,4 ± 0,5	RaDeCC	0,02	1,17	0,26	0,73
Trans2	M2-2	5,1846	43,3272	21/03/2017	15:15	92,1	38,4	0,4 ± 0,2	0,2 ± 0,1	LEGOS	3,8 ± 0,4	RaDeCC	0,01	1,31	0,29	0,75
Trans2	M2-3	5,1842	43,3256	21/03/2017	15:08	114,6	38,3	0,7 ± 0,2	0,1 ± 0,1	LEGOS	4,0 ± 0,4	RaDeCC	0,02	1,33	0,29	0,77
Trans2	M2-4	5,1844	43,3190	21/03/2017	14:58	111,8	38,3	0,5 ± 0,2	0,1 ± 0,1	LEGOS	4,0 ± 0,5	RaDeCC	0,02	1,36	0,26	0,65
Trans2	M2-5	5,1833	43,3101	21/03/2017	14:45	113,7	38,3	0,3 ± 0,2	0,1 ± 0,0	LEGOS	3,5 ± 0,4	RaDeCC	0,02	1,37	0,28	0,74
Trans2	M2-6	5,1872	43,3007	21/03/2017	14:34	110,8	38,4	0,6 ± 0,2	0,1 ± 0,1	LEGOS	3,2 ± 0,3	RaDeCC	0,02	1,36	0,28	0,77
Trans3	M3-1	5,0447	43,3271	22/03/2017	11:40	116,7	38,4	5,5 ± 0,6	0,6 ± 0,2	LEGOS	4,4 ± 0,4	RaDeCC	0,04	1,27	0,33	0,86
Trans3	M3-2	5,0444	43,3252	22/03/2017	11:34	116,7	38,4	6,6 ± 0,6	0,5 ± 0,2	LEGOS	4,3 ± 0,4	RaDeCC	0,04	1,08	0,26	0,56
Trans3	M3-3	5,0459	43,3227	22/03/2017	11:28	116,5	38,4	2,7 ± 0,4	0,2 ± 0,1	LEGOS	3,4 ± 0,4	RaDeCC	0,05	1,62	0,50	1,42
Trans3	M3-4	5,0459	43,3170	22/03/2017	11:20	110,3	38,4	2,3 ± 0,3	0,3 ± 0,1	LEGOS	4,4 ± 0,5	RaDeCC	0,04	1,71	0,55	1,53
Trans3	M3-5	5,0453	43,3069	22/03/2017	11:10	119,9	38,4	1,8 ± 0,3	0,3 ± 0,1	LEGOS	4,3 ± 0,4	RaDeCC	0,04	1,72	0,54	1,52
Trans3	M3-6	5,0445	43,2970	22/03/2017	10:58	114,4	38,1	1,8 ± 0,3	0,2 ± 0,1	LEGOS	4,5 ± 0,3	RaDeCC	0,02	2,14	0,58	1,62
Côte	M4-0-A	5,0245	43,3524	20/03/2017	17:40	21,4	34,8	206 ± 16	7,8 ± 1,8	LEGOS			0,41	46	1,39	5,8
Côte	M4-0-B	5,0257	43,3528	20/03/2017	18:00	22,2	34,1	313 ± 31	13,2 ± 2,6	LEGOS			0,36	45	1,35	5,8
Côte	M4-0-C	5,0257	43,3532	20/03/2017	18:25	20,7	35,5	144 ± 11	8,0 ± 1,9	LEGOS			0,23	29	1,00	6,0
Côte	M4-0-PW	5,0246	43,3521	20/03/2017	18:00	8,7	21,1	324 ± 21	14,3 ± 3,6	LEGOS	81,8 ± 3,7	RaDeCC	1,18	97	0,06	41,4
Côte	M4-0-PWb	5,0257	43,3526	20/03/2017	18:30	14,3	31,2	219 ± 14	3,6 ± 1,4	LEGOS	203,0 ± 9,5	RaDeCC	0,86	98	0,05	40,5
Trans4	M4-1	5,0192	43,3520	22/03/2017	10:29	115,5	37,2	21,2 ± 1,2	1,6 ± 0,2	LEGOS	24,0 ± 2,2	LAFARA	0,05	3,61	0,46	2,01
Trans4	M4-2	5,0163	43,3530	22/03/2017	10:22	114,8	38,0	7,8 ± 0,4	0,9 ± 0,2	LEGOS	7,1 ± 1,3	LAFARA	0,04	1,93	0,49	1,26
Trans4	M4-3	5,0144	43,3530	22/03/2017	10:16	117	37,3	6,8 ± 0,7	0,8 ± 0,2	LEGOS	6,0 ± 1,1	LAFARA	0,03	1,63	0,35	1,14
Trans4	M4-4	5,0119	43,3520	22/03/2017	10:08	114,9	37,5	6,7 ± 0,5	0,5 ± 0,1	LEGOS	0,0 ± 0,0	LAFARA	0,03	1,30	0,36	0,81
Trans4	M4-5	5,0092	43,3508	22/03/2017	9:57	115,8	37,8	6,0 ± 0,4	0,9 ± 0,1	LEGOS	6,9 ± 1,1	LAFARA	0,04	2,41	0,63	1,78
Trans4	M4-6	5,0053	43,3449	22/03/2017	9:48	114,8	37,3	4,3 ± 0,4	0,5 ± 0,1	LEGOS	7,4 ± 1,5	LAFARA	0,02	3,13	0,65	1,70
Trans4	M4-7	4,9995	43,3359	22/03/2017	9:33	115	37,2	3,6 ± 0,2	0,6 ± 0,1	LEGOS			0,02	3,18	0,69	1,89
Trans5	M5-1	5,2826	43,3531	21/03/2017	10:32	112,5	38,0	5,8 ± 0,4	0,8 ± 0,2	LEGOS	4,7 ± 1,1	LAFARA	0,01	1,82	0,15	1,40
Trans5	M5-2-0	5,2835	43,3504	21/03/2017	9:56	115,4	38,0	1,2 ± 0,2	0,1 ± 0,1	LEGOS			0,01	1,75	0,15	1,37
Trans5	M5-2-1			21/03/2017	10:06	113,4	38,3	3,6 ± 0,5	0,3 ± 0,1	LEGOS			0,01	1,59	0,21	1,03
Trans5	M5-2-2	5,2835	43,3482	21/03/2017	10:16	114,6	38,2	2,6 ± 0,3	0,7 ± 0,2	LEGOS	5,0 ± 1,3	LAFARA	0,01	1,64	0,29	1,22
Trans5	M5-3	5,2839	43,3460	21/03/2017	9:48	114,6	38,0	4,8 ± 0,4	0,7 ± 0,1	LEGOS	5,6 ± 1,1	LAFARA	0,01	1,82	0,15	1,49
Trans5	M5-4-0	5,2793	43,3416	21/03/2017	9:02	117,4	37,9	6,0 ± 0,4	0,9 ± 0,1	LEGOS			0,01	1,98	0,15	1,78
Trans5	M5-4-1			21/03/2017	9:10	116,2	38,2	2,2 ± 0,3	0,1 ± 0,1	LEGOS			0,02	1,59	0,40	1,44
Trans5	M5-4-2	5,2795	43,3376	21/03/2017	9:30	114,6	38,2	1,8 ± 0,2	0,1 ± 0,1	LEGOS	6,5 ± 1,3	LAFARA	0,04	1,61	0,56	2,09
Trans5	M5-5	5,2833	43,3370	21/03/2017	8:53	116,7	38,0	3,3 ± 0,3	0,7 ± 0,1	LEGOS	4,8 ± 1,2	LAFARA	0,01	1,93	0,21	1,81
Trans5	M5-6	5,2818	43,3275	21/03/2017	8:43	121,5	38,1	1,9 ± 0,2	0,3 ± 0,1	LEGOS	4,5 ± 0,5	LAFARA	0,03	1,52	0,27	1,21
Trans6	M6-2	5,2297	43,3285	22/03/2017	13:30	115,3	37,3	1,8 ± 0,2	0,1 ± 0,1	LEGOS	4,0 ± 0,3	RaDeCC	0,03	1,39	0,24	0,71

Trans6	M6-3	5,2291	43,3253	22/03/2017	13:20	114,9	37,2	1,4 ± 0,2	0,2 ± 0,1	LEGOS	5,8 ± 0,4	RaDeCC	0,02	1,45	0,23	0,71
Trans6	M6-4	5,2293	43,3234	22/03/2017	13:12	112,9	38,4	0,7 ± 0,1	0,1 ± 0,1	LEGOS	2,6 ± 0,3	RaDeCC	0,02	1,41	0,23	0,69
Trans6	M6-5	5,2288	43,3167	22/03/2017	13:02	114,5	38,4	0,9 ± 0,1	0,3 ± 0,1	LEGOS	4,6 ± 0,4	RaDeCC	0,02	1,23	0,20	0,64
Trans6	M6-6	5,2304	43,3092	22/03/2017	12:52	114,3	38,4	1,1 ± 0,2	0,2 ± 0,1	LEGOS	2,3 ± 0,2	RaDeCC	0,01	1,22	0,20	0,65
Trans6	M6-7	5,2307	43,3025	22/03/2017	12:42	114	38,4	1,1 ± 0,2	0,3 ± 0,1	LEGOS	3,1 ± 0,2	RaDeCC	0,02	1,26	0,20	0,65
Côte	Sa-11-03	5,1181	43,3283	22/03/2017	14:55	21,3	38,3	8,1 ± 0,8	0,8 ± 0,3	LEGOS	4,3 ± 0,8	RaDeCC	0,01	0,25	0,01	0,29
Côte	Sa-1-03	5,1132	43,3289	22/03/2017	12:50	20,9	38,4	9,5 ± 1,2	0,2 ± 0,2	LEGOS	3,7 ± 0,8	RaDeCC	0,01	0,36	0,00	0,53
Côte	Sa-12-03	5,1189	43,3282	22/03/2017	14:40	22	38,2	14,4 ± 1,0	1,9 ± 0,5	LEGOS	7,1 ± 0,8	RaDeCC	0,01	0,49	0,05	1,69
Côte	Sa-2-03-pw	5,1138	43,3291	22/03/2017	13:00	18,4	38,0	108 ± 6	18,4 ± 2,6	LEGOS	2,4 ± 1,4	RaDeCC	0,33	6,28	0,59	22,12
Côte	Sa-3-03	5,1139	43,3289	22/03/2017	13:15	20,3	38,3	9,9 ± 1,0	1,4 ± 0,4	LEGOS	3,9 ± 0,7	RaDeCC	0,01	0,37	0,01	0,33
Côte	Sa-4-03	5,1146	43,3290	22/03/2017	13:30	21,8	38,6	12,0 ± 0,9	2,0 ± 0,5	LEGOS	4,6 ± 1,0	RaDeCC	0,02	0,42	0,02	0,60
Côte	Sa-5-03	5,1150	43,3289	22/03/2017	13:45	20,9	38,4	8,8 ± 0,8	1,0 ± 0,4	LEGOS	5,3 ± 0,8	RaDeCC	0,01	0,35	0,00	0,40
Côte	Sa-7-03	5,1155	43,3288	22/03/2017	14:00	22,2	38,4	12,3 ± 1,0	0,9 ± 0,4	LEGOS	3,9 ± 0,8	RaDeCC	0,01	0,31	0,01	0,40
Côte	Sa-9-03	5,1165	43,3287	22/03/2017	14:25	21,5	38,3	9,5 ± 1,1	0,4 ± 0,3	LEGOS	5,5 ± 0,9	RaDeCC	0,01	0,25	0,00	0,31

Annexe B

Utilisation des isotopes du radium en eau douce

Sommaire

B.1 Présentation du projet	235
B.2 Présentation du site d'étude	235
B.3 Matériel et méthode	237
B.4 Résultats et discussion	239
B.4.1 Activités de radium des puits.....	240
B.4.2 Activités de radium des échantillons collectés en surface	240

B.1 Présentation du projet

Frédéric Guérin et ses collaborateurs suivent le cycle du carbone et les émissions de CO₂ et CH₄ du barrage de Nam Theun 2 depuis sa mise en eau en 2008. Parmi leurs nombreux résultats, ils ont montré une très grande variabilité spatio-temporelle avec une très forte saisonnalité des émissions liée à la dynamique physique de la colonne d'eau. La masse d'eau est monomictique c'est-à-dire que la colonne d'eau est thermiquement stratifiée pendant toute la saison chaude alors que la colonne d'eau est mélangée en saison froide.

L'objectif de ce projet est de mieux caractériser le cycle du CH₄ en milieu lacustre, notamment connaître l'origine du CH₄ dans les eaux de surface. Frédéric a fait appel à nous afin que l'on utilise les isotopes du radium pour définir la source de CH₄. Les isotopes du radium sont utilisés dans cette étude comme traceur du mélange vertical et horizontal et pour estimer l'âge apparent de l'eau en surface du lac.

B.2 Présentation du site d'étude

Le lac artificiel de Nam Theun 2 se situe en République Démocratique Populaire du Laos sur le plateau de Nakai et plus précisément sur la rivière Nam Theun (Figure B.1). Le projet de construction et la gestion du barrage est assurée par EDF et NTPC (Nam Theun Power Company). La mise en eau du réservoir s'est effectuée en 2008 et la production hydroélectrique a commencé deux ans plus tard. Le volume maximal du réservoir est de 3.9 milliards de m³ pour une superficie allant de 86 km² (en basses eaux) et 489 km² (en hautes eaux) (Figure B.1).

La zone d'étude se situe en zone subtropicale et a donc trois différentes saisons : une saison chaude et humide (Juin-Octobre), une saison froide et sèche (Novembre-Février) et une saison chaude et sèche (Mars-Septembre). 90 % des précipitations (moyenne annuelle de 2432 mm an⁻¹) ont lieu pendant la période humide (moussons). Le barrage est construit sur le lit de la Nam Theun (NTH) entre les stations de prélèvement RES1 (amont du barrage) et NTH3 (l'aval). Cette rivière est un affluent du Mékong. Le réservoir est alimenté par d'autres rivières : la Nam On, la Nam Yang, la Nam Noy, la Nam Mon et la Nam Xot. Une petite partie du réservoir se déverse après le barrage afin de ne pas laisser à sec le lit de la Nam Theun à l'aval du barrage. La plus grosse partie du débit de ces rivières est maintenant dirigé vers la prise d'eau qui se situe proche sur la côte ouest du bassin proche de la station RES9 (Figure B1, encadré). Après passage dans la centrale hydraulique l'eau est acheminée par un canal artificiel dans la Xe Bangfai. Le

Annexe B

Utilisation des isotopes du radium en eau douce

débit d'eau dans le canal est régulé par la centrale électrique et varie de 0 à $333 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. La Xe Bangfai se jette ensuite dans le Mékong.

Deux laboratoires ont été mis en place avant la construction du barrage et continuent d'exister. Le premier est un laboratoire de sciences sociétales qui a étudié les pratiques des habitants du plateau et accompagne leur changement d'habitat. En effet suite à la mise en eau du plateau, des villages ont été délocalisés et les habitants ont dû changer d'activités. Le second laboratoire est un laboratoire de sciences environnementales qui effectue un échantillonnage régulier et analyse la qualité des eaux, les gaz à effet de serre, et les réserves de phytoplancton et zooplancton, de macro-invertébré benthiques et de poisson. C'est ce laboratoire qui m'a accueilli et qui accueille Frédéric Guérin à chacune de ses missions.

Plus d'information sur le site d'étude sont disponible dans l'article de Descloux et al. (2016). Les résultats scientifiques de Frédéric et son équipe ont également été publiés (Chanudet et al., 2016; Deshmukh et al., 2014, 2013; Guérin et al., 2015).

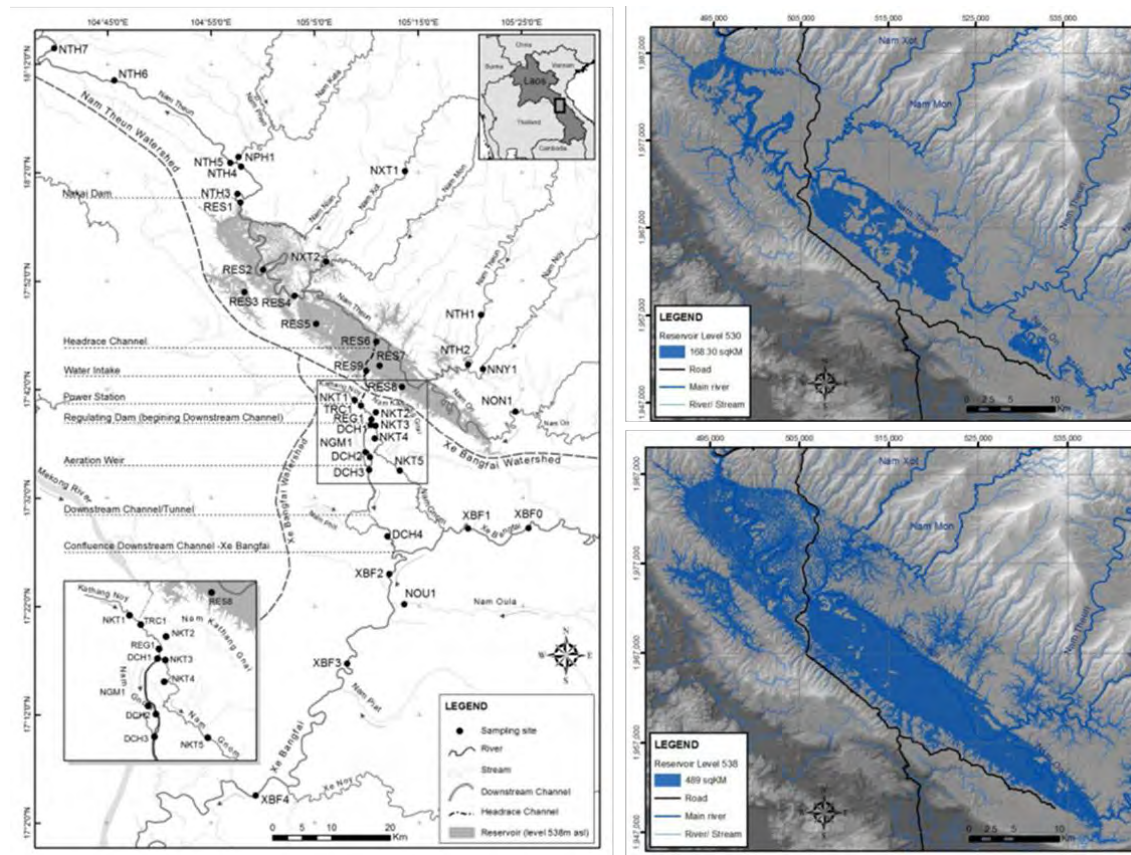


Figure B.1: a. Localisation du réservoir de Nam Theun 2 et des stations de prélèvement; Représentation de la superficie réservoir en b. Basses eaux et c. hautes eaux. Modifié de Descloux et al. (2016)

B.3 Matériel et méthode

J'ai été au Laos du 2 au 16 novembre 2017 en saison froide et sèche. Deux détecteurs RaDeCC ont été apportés et installés dans les locaux du laboratoire de sciences environnementales de NTPC (Figure B.2). Le protocole de comptage était identique à celui utilisé dans le cadre du projet MED-SGD. Nous avons prélevé entre 20 et 80 L d'eau dans des cubitainers de 20 L avant de pré-concentrer le radium sur fibre Mn à un débit inférieur à 1 L min^{-1} . La fibre est ensuite rincée 3 fois à l'eau Mili-Q avant d'être séchée avec du papier essuie-tout pour atteindre un ratio fibre : eau de 1:1. Les fibres sont immédiatement analysées au RaDeCC. Un blanc a été réalisé sur une fibre avec l'eau Mili-Q fournie et séchée à l'aide du papier essuie tout. Cette fibre a été comptée sur chaque détecteur et constitue le bruit de fond de toutes les analyses. Nous n'avons pas déplacé nos standards et avons donc utilisé les efficacités des détecteurs mesurées à Toulouse. Les efficacités ont été contrôlées avant et après la campagne. Les activités de radium dans l'eau douce étant très faible, les temps de comptage ont été importants. En pratique 6 échantillons étaient prélevés par jour dans la matinée. 2 sont comptés pendant la nuit, 2 pendant l'échantillonnage suivant (le matin) et les deux derniers durant l'après-midi (filtrations des échantillons suivants). Certains échantillons (rivières et quelques points de surface) ont été analysés au RaDeCC 8 mois après l'échantillonnage pour la détermination de l'activité de ^{228}Ra . Les activités de ^{228}Ra de certains autres échantillons de surface ont été déterminées au LAFARA (tableau B.1).

Annexe B

Utilisation des isotopes du radium en eau douce

Tableau B.1: Date, heure et volume des échantillons prélevés sur le plateau de Nakaï et sur le réservoir e Nam Theun en novembre 2017

Echantillon	Prélèvement		Volume L
	Date	Heure locale	
NAK1308	04/11/2017	11:20:00	22
NAK1901	04/11/2017	13:55:00	22
N1K1915	04/11/2017	14:00:00	22
NTH3	05/11/2017	10:40:00	66
TRC1	05/11/2017	15:00:00	66
XBF1	06/11/2017	10:05:00	66
Res5-1-Surface	06/11/2017	13:00:00	88
Res5-1-Fond	06/11/2017	13:20:00	66
Res5-2-Surface	06/11/2017	14:00:00	88
Res5-2-6m	06/11/2017	14:20:00	88
Res5-2-Fond	06/11/2017	14:35:00	88
Res5-3-Surface	07/11/2017	11:10:00	88
Res5-3-7_5m	07/11/2017	11:15:00	88
Res5-3-10m	07/11/2017	11:25:00	66
Res5-4-Surface	07/11/2017	09:40:00	88
Res5-4-9m	07/11/2017	11:15:00	88
Res5-4-Fond	07/11/2017	11:25:00	66
Res3-4-Surface	08/11/2017	09:50:00	88
Res3-4-4m	08/11/2017	10:00:00	88
Res3-4-8m	08/11/2017	10:10:00	88
Res3-4-11m	08/11/2017	10:20:00	66
Res3-4-Fond	08/11/2017	10:30:00	66
Res3-1-Surface	08/11/2017	11:20:00	88
Res2-Surface	10/11/2017	10:00:00	88
Res-2-6m	10/11/2017	10:10:00	88
Res2-12m	10/11/2017	10:20:00	88
Res2-18m	10/11/2017	10:30:00	88
Res2-24m	10/11/2017	10:40:00	66
Res2-Fond	10/11/2017	10:55:00	66
Res6-Surface	11/11/2017	09:30:00	88
Res6-5m	11/11/2017	09:40:00	66
Res6-10m	11/11/2017	09:50:00	66
Res6-15m	11/11/2017	10:05:00	88
Res6-20m	11/11/2017	10:15:00	88
Res6-Fond	11/11/2017	10:25:00	88
Res7-Surface	12/11/2017	08:55:00	66
Res7-3m	12/11/2017	09:05:00	66
Res7-6m	12/11/2017	09:15:00	88
Res7-9m	12/11/2017	09:25:00	88
Res7-13m	12/11/2017	09:35:00	88
NON1	13/11/2017	09:10:00	66
NTH2	13/11/2017	10:30:00	66
Res12	13/11/2017	11:20:00	66

Nous avons échantillonné trois puits (20 L ; NAK1308, NAK1901 et NAK1915), les deux sorties du réservoir (60 L ; NTH3 en aval du barrage et TRC1 en aval de la prise d'eau). Nous avons également prélevé de l'eau de la Nam Theun et de la Nam On, les deux principales rivières alimentant le réservoir (60 L ; NTH2 et NON1). La Xe Bangfai (rivière où est déversée l'eau passée par les turbines) a été prélevée en aval de cette affluence artificielle (60 L ; XBF1). Des profils verticaux (6 profondeurs ; 80 L) ont été réalisés aux stations Res2, Res3, Res6 et Res7. La station Res5 a été prélevée à quatre positions (plus ou moins proche de la berge) et à différentes profondeurs pour un total de 12 échantillons (80 L). Enfin les stations Res8 et Res12 ont été prélevées en surface (60 L) (Figure B.1, tableau B.1). Les puits ont été prélevés à l'aide des pompes manuelles permettant aux villageois de prélever l'eau de l'aquifère. Les rivières ont été échantillonnées à l'aide d'une pompe électrique (sur batterie) du LEGOS utilisée dans le cadre du projet MED-SGD. Les échantillons prélevés dans le réservoir l'ont été par une pompe branchée sur un groupe électrogène. Nos déplacements sur le réservoir se sont fait sur deux bateaux de NTPC pilotés par San et Xiphan.

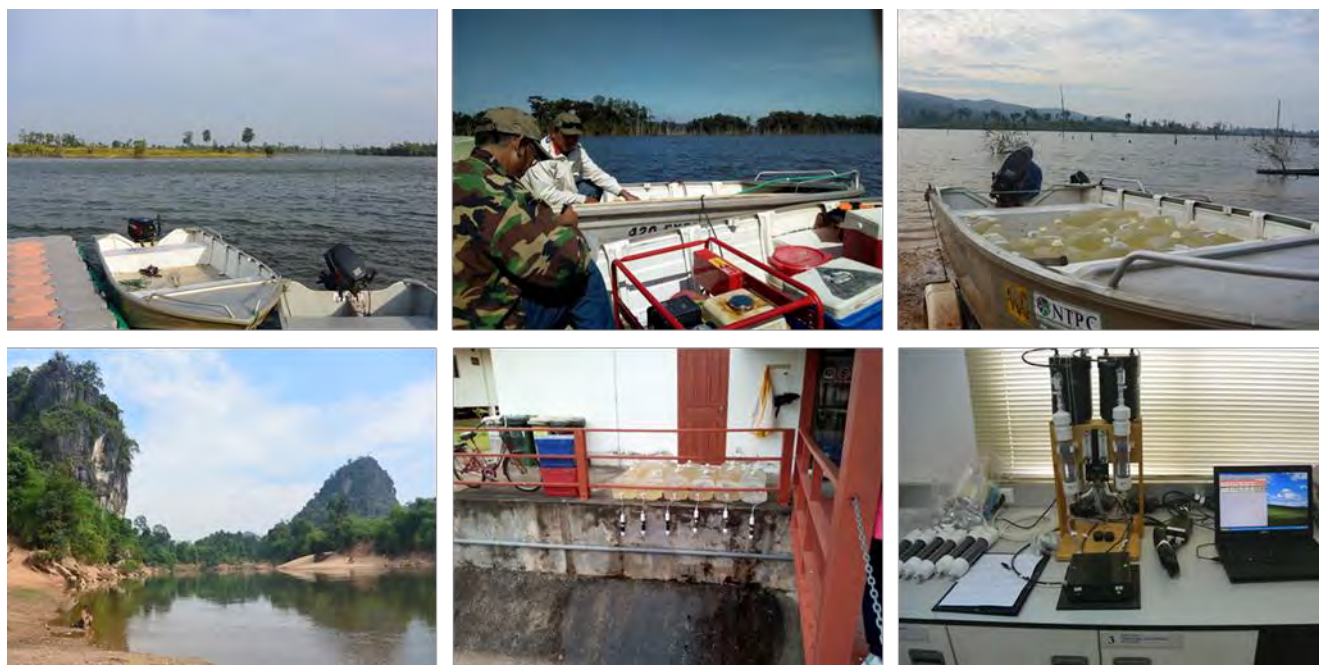


Figure B.2 : Illustrations des méthodes de prélèvements, de filtrations et de l'installation des détecteurs RaDeCC au Laos en novembre 2017

B.4 Résultats et discussion

B.4.1 Activités de radium des puits

Les activités de ^{223}Ra et ^{224}Ra des trois puits prélevés sur le plateau de Nakaï sont similaires aux activités des eaux interstitielles saumâtres prélevées sur la Côte Bleue (Tableau B.2). Cependant les activités des eaux souterraines prélevées le long du littoral méditerranéen français sont un ordre de grandeur supérieur à ces valeurs.

Tableau B.2 : Activités de ^{224}Ra et ^{223}Ra des puits prélevés sur le plateau de Nakaï

	^{224}Ra dpm 100L ⁻¹	^{223}Ra dpm 100L ⁻¹
NAK1308	40 ± 5	10 ± 2
NAK1901	52 ± 3	2 ± 1
NAK1915	71 ± 5	3 ± 1

B.4.2 Activités de radium des échantillons collectés en surface

Les activités de ^{223}Ra des échantillons collectés en surface sur le réservoir sont très faibles et l'erreur sur la mesure est élevée. Nous reportons donc seulement les activités de ^{224}Ra (Figure B.3). Ces activités sont un ou deux ordres de grandeurs inférieurs aux activités des puits. Les activités maximum se trouvent dans les rivières alimentant le réservoir avec des activités de 2.8 et 4.1 dpm 100L⁻¹ prélevées respectivement dans la Nam Theun et la Nam On. Les activités diminuent ensuite jusqu'au milieu du réservoir (Res7, 1.6 dpm 100L⁻¹). La partie aval du réservoir affiche des activités très faibles (entre 0.2 et 0.8 dpm 100L⁻¹) confirmant la circulation de l'eau à travers le réservoir. La majorité des eaux à fortes activités de radium provenant des rivières empruntent la prise d'eau et passe les turbines. En sortie de barrage, l'activité en radium est élevée (TRC1, 2.4 dpm 100L⁻¹) suggérant un rapide transfert des eaux des rivières vers la prise d'eau.

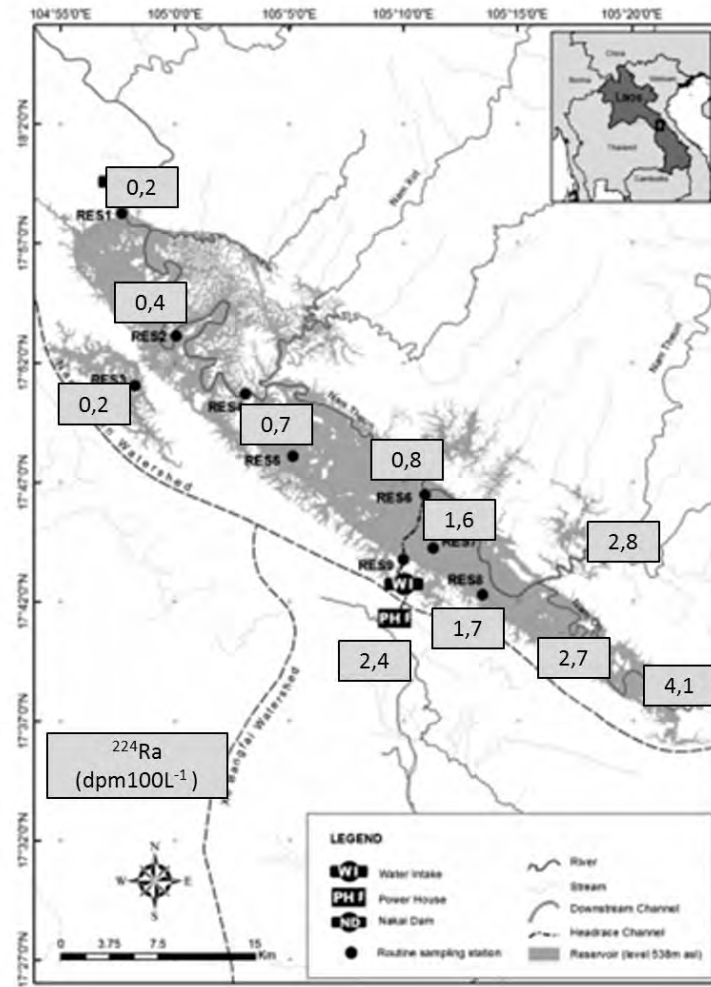


Figure B.3 : Activités de ^{224}Ra des échantillons de surface prélevé sur le réservoir de Nam Theun en novembre 2017

Les activités de ^{228}Ra seront utilisées afin de déterminer le temps de résidence des eaux de surface dans le réservoir. La figure B.4 présente les premiers âges déterminés. L'intégralité des échantillons n'a pas été analysée. Ces premiers résultats confirment les premières conclusions déduites des activités de ^{224}Ra . Les eaux de la partie amont sont rapidement (<10 jours) transférées vers la prise d'eau et utilisées pour produire de l'énergie alors que les eaux de la partie amont stagnent plus longtemps dans le réservoir (>15 jours).

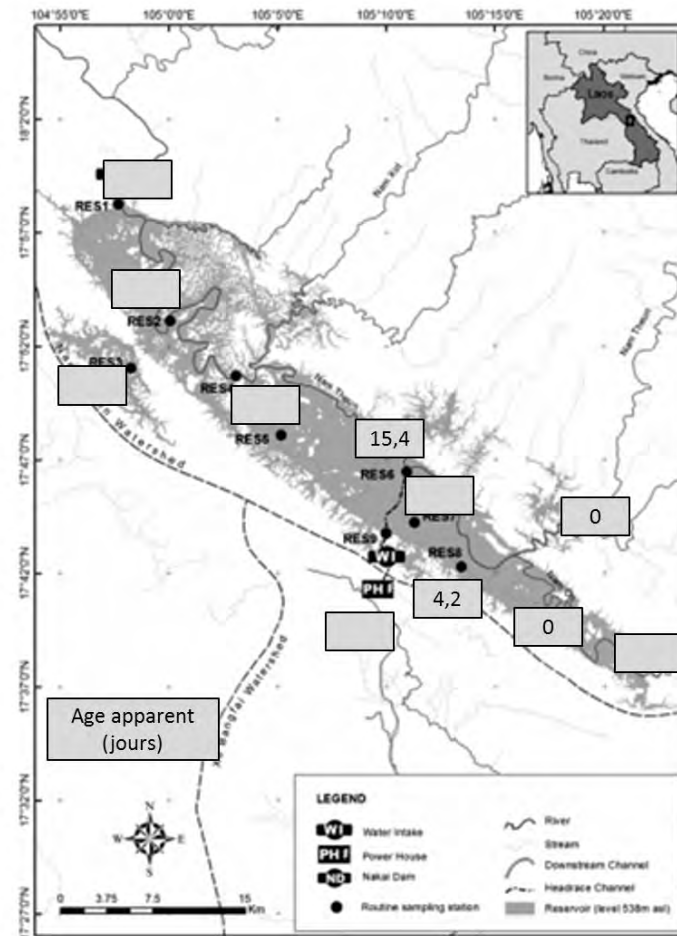


Figure B.4 : Ages apparents des échantillons de surface prélevés sur le réservoir de Nam Theun en novembre 2017

B.4.3 Profils verticaux de radium

Certains profils verticaux (Res7, figure B.5) présentent des activités de radium similaires sur toute la colonne d'eau. Ces profils ne permettent pas la détermination de flux de radium provenant des sédiments. En revanche d'autres profils montrent des enrichissements de radium sous la surface du réservoir (Res2) ou en s'approchant du fond du réservoir (Res6) (figure B.5).

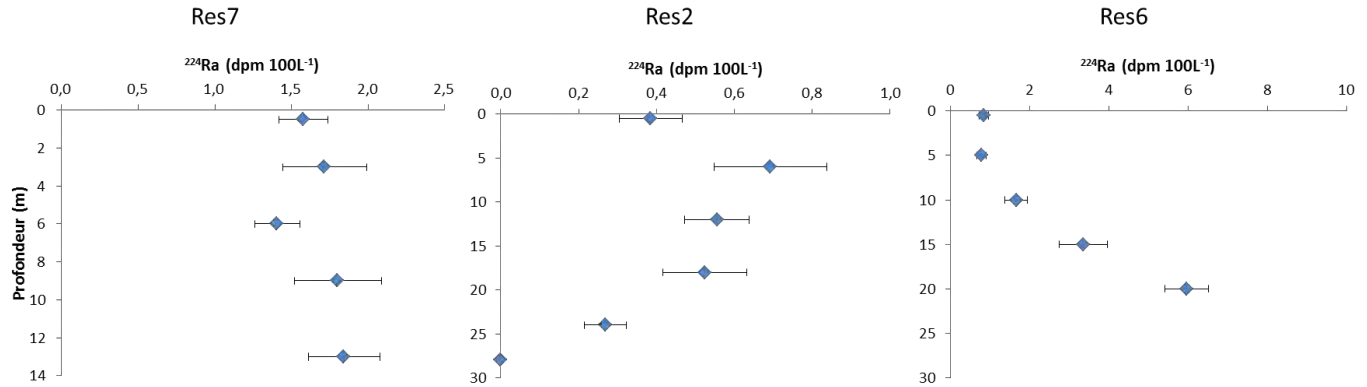


Figure B.5 : Profils verticaux de ²²⁴Ra prélevés dans le réservoir de Nam Theun en novembre 2017

Ces profils montrent que les enrichissements de radium peuvent se produire latéralement, comme dans le cas de Res2 où l'apport de radium vient très probablement des berges, ou verticalement, comme pour Res6 où le radium provient du fond du réservoir. Les apports latéraux ne peuvent pas être quantifiés avec l'échantillonnage qui a été effectué lors de cette campagne. En effet la quantification de ces apports nécessiterait des transects de la berge au milieu du réservoir afin d'estimer un coefficient de diffusion horizontal (K_h).

En revanche les apports de radium venant du fond du réservoir peuvent être estimés à l'aide du coefficient de diffusion verticale (K_z). Ce coefficient est estimé en prenant en compte les échantillons de 5 à 24 mètres de profondeur. La pente du $\ln^{224}\text{Ra}$ en fonction de la profondeur est de -0.1702 m^{-1} ($r=0.93$). Le coefficient de diffusion verticale est donc $7.6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ d}^{-1}$ ($K_z = \lambda_{224}/m^2$).

B.5 Conclusion

Cette étude préliminaire a permis de valider l'utilisation des isotopes du radium pour des études de flux en eau douce. En effet nous avons été capables d'estimer le temps de résidence des eaux dans le réservoir et d'estimer un coefficient de diffusion verticale. Une stratégie d'échantillonnage différente aurait permis d'estimer le coefficient de diffusion horizontale pour tracer les apports de radium, et d'autres éléments chimiques venant des berges. Ces premières estimations devraient servir à Frédéric Guérin dans l'estimation des flux de méthane et l'origine des flux de méthane.

Table des figures

Figure 2.1 : Principaux chemins des flux d'eau souterraine à la côte. Ces flux incluent 1) flux d'eau douce et (2) circulation de l'eau de mer dans les sédiments perméables. (Issu de Barton, 2010).....	30
Figure 2.2 : Illustration schématique des principales forces physiques, terrestres ou marines ayant une influence sur le flux de SGD. Le gradient hydraulique terrestre est la seule force (parfois avec la convection) qui apporte de l'eau douce à l'océan côtier. (Santos et al., 2012) ...	35
Figure 2.3 : Image en infrarouge thermique aéroportée acquise en août 2013 à Smithtown Bay, Long Island, New York (issue de Tamborski et al. (2015))	38
Figure 2.4 : Schéma d'un <i>seepage meter</i> artisanal (Adapté de Lee, 1997).....	40
Figure 2.5 : Schémas de recroissance des quatre isotopes du radium. La recroissance est estimée selon : $A_2 = A_1^0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t})$, avec A_2 l'activité du fils, A_1^0 l'activité initiale du père (ici 1), et λ_1 et λ_2 respectivement les constantes radioactives du père et du fils. Pour le ^{223}Ra , la constante radioactive utilisée n'est pas celle du père (^{227}Th ; 18.7 j) qui est trop courte. On suppose donc que le ^{227}Th est en équilibre avec l' ^{227}Ac et on utilise la constante radioactive de ce dernier (21.7 ans).	42
Figure 2.6 : Chaines de décroissance des trois familles radioactives naturelles. La période de chaque élément est indiquée. Les flèches verticales noires indiquent une désintégration alpha (α). Les flèches en diagonales bleues indiquent une désintégration bêta (β).	46
Figure 2.7 : Schéma du bilan de radium (applicable aux lagunes côtières, aux baies ou au domaine côtier)	51
Figure 2.8 : Photos de a. la résurgence de Font Estamar (étang de Salses-Leucate), b. le lavoir de la Palme, b. la résurgence de la Vise (étang de Thau) et d. les écoulements dans la Calanque de Port Miou.....	56

Figure 2.9 : Localisation des différents sites étudiés lors de cette thèse	61
Figure 3.1 : Traces des vols a. aller et b. retour réalisés le 20/09/2012 à 800 m d'altitude	68
Figure 3.2 : Illustration des différents types d'échantillonnages réalisés au cours de cette étude : a. Eau collectée en mer à bord de l'Antedon II ; b. Eau collectée en bord de plage (Côte Bleue) ; c. Eau collectée dans l'étang de Salses-Leucate ; d. et e. Prélèvements d'eaux interstitielles (Baie des Laurons) et (f.) passage des échantillons sur fibre Mn.....	70
Figure 3.3 : Schéma du circuit électronique du détecteur RaDeCC (extrait de Moore and Arnold (1996))	71
Figure 3.4 : Illustrations du séchage de la fibre Mn par air comprimé, de la pesée de la fibre et d'une analyse RaDeCC.....	73
Figure 3.5 : Photos représentant l'entrée du tunnel, et l'intérieur du tunnel (à l'entrée et devant le préfabriqué accueillant les détecteurs à partir de 2016).....	79
Figure 3.6 : Schéma montrant la nouvelle salle de mesure du LAFARA. a : emplacement du détecteur SP (château de plomb et passeur automatique) ; b. Emplacement du château de plomb anciennement utilisé pour le détecteur de type puits (diamètre du puits 15 mm) et c. emplacement des quatre nouveaux châteaux de plomb accueillant les détecteurs P21, et le détecteur CX. Un de ces châteaux est actuellement vide est accueillera prochainement le détecteurs P32.	80
Figure 3.7 : Spectromètres gamma bas-bruit et leurs équipements (passeur automatique, cryogénérateur, château de plomb et magasins) installés au LAFARA.....	82
Figure 3.8 : Illustrations de la mise en boîte d'un échantillon pour analyse Gamma.....	83
Figure 3.9 : Résultat de l'exercice d'inter-calibration des détecteurs RaDeCC réalisé entre le LEGOS et le CEREGE en février 2016.	85
Figure 3.10 : Résultat de l'inter-calibration des détecteurs RaDeCC entre le LEGOS, le CEREGE et l'UAB et le spectromètre gamma d'HSM en juin 2016.	86
Figure 4.1 : Image en infrarouge thermique acquise à Farinette Plage le 20/09/2012 à 9h50..	110
Figure 4.2 : Images en infrarouge thermique acquises en Camargue le 20/09/2012 à 7h45	111

Figure 4.3 : Images en infrarouge thermique acquise au Grau du Roi (Sud) et à la Grande Motte (Nord) le 20/09/2012 à 8h04	112
Figure 4.4 : Images en infrarouge thermique acquises à Banyuls-sur-Mer le 20/09/2012 à 16h30.	113
Figure 4.5 : Images en infrarouge thermique acquises au niveau de l'étang de Canet le 20/09/2012 à 10h.....	115
Figure 4.6 : Images en infrarouge thermique acquises au niveau de l'étang de Salses-Leucate le 20/09/2012 entre 9h et 9h35.....	116
Figure 4.7 : Images en infrarouge thermique acquises sur la partie Nord de l'étang de Salses-Leucate	117
Figure 5.1 : Variations de salinité, pH, température et oxygène dissous de la résurgence d'eau souterraine du lavoir, source de l'étang de la Palme.....	124
Figure 6.1 : Location of the semi-enclosed bay on the French Mediterranean coastline (a) and of samples collected within the semi-enclosed bays, including Laurons bay, Bonnieu bay and the middle basin (b). The samples were collected on 31 May 2017.....	157
Figure 6.2 : Picture showing the major karstic spring that discharges into Laurons bay (a). We also report the bathymetry map in Laurons bay (b) that allows us to highlight the holes where groundwater discharges (the white arrow indicates the major spring observed on panel a., while other holes indicate presence of other springs in the bay), as well as (c). the thermal infrared images acquired with a drone on 02/07/2017.	158
Figure 6.3 : Airborne thermal infrared images acquired with a plane on 12/09/2012 (a) and with a drone on 02/07/2017 in Bonnieu bay (b). Note that the temperature scales are different and are stretched to improve visualization.	159
Figure 6.4 : Surface water distributions of salinity (a); $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ (b); ^{223}Ra (c); ^{228}Ra (d); $^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ activity ratios (e) and apparent water ages derived from the $^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ ratios (f) in the semi enclosed bay on 31 May 2017.....	164
Figure 6.5 : a. $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$, b. ^{223}Ra , and c. ^{228}Ra within the semi enclosed bay as a function of salinity. Samples are categorized by location and were sampled on 31 May 2017. The panels on the	

right-hand side represent the portion of the graph on the left-hand side outlined by a black rectangle.....	165
Figure 6.6 : Surface water distribution of DSi (a); SO_4^{2-} (b); DIC (c); NH_4^+ (d); $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (e); DON (f) in the semi enclosed bay on 31 May 2017.	166
Figure 6.7 : a. DSi, b. NH_4^+ , c. DON, d. DIC, e. $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ and f. SO_4^{2-} within the semi enclosed bay as a function of salinity. Samples are categorized by location and were sampled on 31 May 2017.....	167
Figure 6.8 : Location of the study site, Côte Bleue, a karstic coastline that is situated in south-eastern France. Previous hydrogeological characterizations (based on Carte Hydrologéologique des bouches du Rhône, 1972, BRGM) are reported on the map. The location of the offshore transects (T1 to T7) are shown, with diamonds indicating the surface water samples. Arrows indicate the presence of known springs along this coastline.	179
Figure 6.9 : Daily precipitation recorded at Marseille-Marignane airport (data from meteociel.fr). Periods when field work was conducted are indicated by the vertical grey lines.....	180
Figure 6.10 : Salinity profile of all the transects sampled in March 2017.....	184
Figure 6.11 : Thermal infrared imagery acquired along Côte Bleue on 21/09/2012 at 7:40 am. In the insets, the locations of the nearshore water and pore water samples are displayed on the TIR images. Black diamonds denote nearshore water samples and white diamonds denote pore water samples. It is important to note that the water sample collection and the thermal infrared overflight were not conducted at the same time.	187
Figure 6.12 : Radon activities ($\text{dpm } 100\text{L}^{-1}$) acquired from a continuous shoreline survey on 27-28 October 2016. The dotted lines represent the location of the offshore surface water transects. Note that the color scale is not linear.	187
Figure 6.13 : $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ activities ($\text{dpm } 100\text{L}^{-1}$) determined in surface waters along the transects off Côte Bleue in April 2016, October 2016, December 2016 and March 2017. The same color scale is used for the four panels.....	188
Figure 6.14 : a. $^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ ($\text{dpm } 100\text{L}^{-1}$), b. ^{223}Ra ($\text{dpm } 100\text{L}^{-1}$) and c. ^{228}Ra ($\text{dpm } 100\text{L}^{-1}$) along Côte Bleue as a function of salinity, for all sampling dates. Samples are categorized by location (pore water, nearshore water within 5 m from the shoreline, and seawater from 100 m to 8 km offshore). Right-hand side panels are zooms between salinity 35 and 39.	189

Figure 6.15 : a. PO_4^{3-} (μM), b. DSi (μM) and c. $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (μM) along Côte Bleue as a function of salinity, for all sampling dates. Samples are categorized by location (pore water, nearshore water within 5 m from the shoreline, and seawater from 100 m to 8 km offshore). 192

Figure 6.16 : Plot of $\text{In}^{224}\text{Ra}_{\text{ex}}$ ($\text{dpm } 100\text{L}^{-1}$) as a function of distance offshore. The transects are arranged by sampling date (a. April 2016, b. October 2016, c. December 2016, and d. March 2017). Each transect is presented by a unique color. For each transect, we report the correlation coefficient r , slope m (and associated uncertainty), p-value and the number of values (n) used to build the linear regression (same color code as the transect symbols). We do not report any slope values when the p-values are not statistically significant. 195

Figure 6.17 : Plot of DSi (μM) as a function of distance offshore. The transects are arranged by sampling date (a. April 2016, b. October 2016, c. December 2016, and d. March 2017). Each transect is presented as a unique color. The correlation coefficient r , slope (Δ) and associated uncertainty, p-values are listed for each transect (same color code as the transect symbols). We do not report any slope values when the p-values are not statistically significant.....197

Figure 6.18 : Plot of $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ (μM) as a function of distance offshore. The transects are arranged by sampling date (a. April 2016, b. October 2016, c. December 2016, and d. March 2017). Each transect is presented as a unique color. The regression coefficient r , slope (Δ) and uncertainty, p-values are listed for each transect (same color code as the transect symbols).transect We do not report any slope values when the p-values are not statistically significant. Note that the plots have different y-axes scale. 198

Figure 6.19 : Monthly averaged fluxes of DSi and NO_3^- ($\mu\text{mol d}^{-1} \text{ km}^{-1}$) estimated along Côte Bleue using Method #1 ($K_h * \text{nutrient gradient}$), Method #2 and Method #3. The mean ($\pm$ standard deviation) of the four seasonal fluxes (April 2016, October 2016, December 2016, March 2017) is also reported for Method #1.....200

Figure 6.20 : Plot of ^{228}Ra ($\text{dpm } 100\text{L}^{-1}$) as a function of distance offshore. The transects are arranged by sampling date (a. April 2016, b. October 2016, c. December 2016, and d. March 2017). Each transect is presented as a unique color. Note that the plots have different y-axes scale. The dotted lines represent the linear regressions with significant p-values.....201

Figure B.1: a. Localisation du réservoir de Nam Theun 2 et des stations de prélèvement; Représentation de la superficie réservoir en b. Basses eaux et c. hautes eaux. Modifié de Descloux et al. (2016) 236

Figure B.2 : Illustrations des méthodes de prélèvements, de filtrations et de l'installation des détecteurs RaDeCC au Laos en novembre 2017	239
Figure B.3 : Activités de ^{224}Ra des échantillons de surface prélevé sur le réservoir de Nam Theun en novembre 2017	241
Figure B.4 : Ages apparents des échantillons de surface prélevés sur le réservoir de Nam Theun en novembre 2017	242
Figure B.5 : Profils verticaux de ^{224}Ra prélevés dans le réservoir de Nam Theun en novembre 2017	243

Liste des tableaux

Tableau 2.1 : Les différentes techniques utilisées pour la détection et la quantification des flux d'eau souterraine, les informations obtenues par chacune de ces techniques ainsi que leur avantages et limites sont présentés (modifié de Santos et al., 2012)	44
Tableau 2.2 : Principales énergie (E) et pourcentage d'émission (I) associés aux quatre isotopes du radium. Valeurs extraites de http://www.nucleide.org/Laraweb/index.php	48
Tableau 2.3 : Récapitulatif des périodes d'ouverture (bleu) et de fermeture (blanc) du grau de la Franqui. En pointillé rouge, les ouvertures ou fermetures artificielles. En gris, données indisponibles. (Communication C. Pfleger, PNRNM)	59
Tableau 2.4: Informations sur les principales campagnes de terrains auxquelles j'ai participé. Le radon (Rn) a été analysé par le CEREGE ou HSM, les sels nutritifs par le LOMIC, les éléments majeurs par le GET, les éléments traces et les terres rares par le LEGOS et le mercure (Hg) par le MIO.....	63
Tableau 3.1 : Dates de préparation et activités (désintégration par minute, dpm) des standards utilisés pour la calibration des détecteurs RaDeCC	75
Tableau 3.2 : Moyenne des efficacités et bruits de fond (coup par minute, cpm) des différents détecteurs RaDeCC du LEGOS mesurées entre janvier 2016 et mai 2018. 223 m indique les efficacités mesurées à l'aide du standard d' ²²⁷ Ac, 223 d indique les efficacités déduites du standard de ²²⁸ Th d'après Moore et Cai (2013)	76
Tableau 3.3 : Principales énergies (keV) et pourcentages d'émission associés aux raies utilisées pour la quantification de l'activité du ²²⁶ Ra et du ²²⁸ Ra à l'aide de leurs descendants. Valeurs extraites de http://www.nucleide.org/Laraweb/index.php	77
Tableau 3.4 : Caractéristiques des différents spectromètres gamma du LAFARA	81

Tableau 6.1 : Average $\pm$ standard deviation of salinity, short live radium isotopes and nutrient concentration of the endmembers sampled in the semi-enclosed bay on May 2017. Sample locations are presented in Figure 6.1 (inset b). The average values are reported for the springs sampled at the bottom (B) and at the surface (S).....	163
Tableau 6.2 : Average $\pm$ standard deviation of salinity, short live radium isotopes and nutrient concentration in the semi-enclosed bay sampled on May 2017. Sample locations are presented in Figure 6.1 (inset b). Numbers under brackets are the numbers of samples collected for DIC and SO_4^{2-}	163
Tableau 6.3 : Parameters used in the mass balance model and corresponding water flux estimates.	171
Tableau 6.4 : Estimation of NH_4^+ , DSi, DON and DIC fluxes (mol d^{-1}) driven by submarine groundwater discharge (SGD), and NH_4^+ and DSI fluxes driven by the Agly River and the Rhône River in May 2017. The SGD fluxes were estimated using the ^{228}Ra mass balance. Note than the Rhône River fluxes are reported in 10^6 mol d^{-1}	173
Tableau 6.5: Average $\pm$ standard deviation of salinity and Ra isotopes in seawater (from 100 m to 8 km offshore), nearshore water (within 5 meters offshore) and minimum - maximum values of salinity and Ra isotopes for shallow pore water (0.5 m depth) sampled from April 2016, October 2016, December 2016 and March 2017. Shallow pore water and coastal water sample locations are presented in Figure 6.11; seawater sample locations are presented in Figure 6.8. Numbers under brackets are the number of samples analyzed for ^{228}Ra	191
Tableau 6.6 : Average $\pm$ standard deviation of nutrient concentrations in seawater (from 100 m to 8 km offshore), nearshore water (within 5 meters offshore) and minimum - maximum values of salinity and Ra isotopes for shallow pore water (0.5 m depth) sampled from April 2016, October 2016, December 2016 and March 2017.	193
Tableau 6.7 : Monthly averaged eddy diffusivity (K_h ; $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$), nutrient gradients ($\mu\text{mol L}^{-1} \text{ km}^{-1}$) and nutrient fluxes ($\text{mol d}^{-1} \text{ km}^{-1}$) along Côte Bleue. The flux estimation was made using 10 m as the water depth impacted by submarine groundwater discharge.....	198
Tableau 6.8 : ^{224}Ra activities used in the near shore mass balance model and a summary of the estimated fluxes. The number of sample (n) used for the different average radium activity	

values are given for any season as number of sample in (ns) October ; ns December ; ns March ;
 ns used for the average.....204

Tableau 6.9 : Estimation of nutrient fluxes (mol d^{-1}) driven by SGD, the Huveaune River and the
 Rhône River in April, October and December 2016 and March 2017. DSi and NO_3^- fluxes were
 estimated using Method #1 ($K_h \cdot \text{nutrient gradients}$) considering 10 m as the water depth
 impacted by submarine groundwater discharge; Note than the Rhône River fluxes are reported
 in 10^6 mol d^{-1} 206

Tableau B.1: Date, heure et volume des échantillons prélevés sur le plateau de Nakaï et sur le
 réservoir e Nam Theun en novembre 2017 238

Bibliographie

- Agence des aires Marines Protégées, 2007. tome 1 : Pêche professionnelle.
- Anderson, M.P., 2005. Heat as a Ground Water Tracer. *Ground Water* 43, 951–968. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2005.00052.x>
- Aquilina, L., Ladouche, B., Doerfliger, N., Seidel, J.L., Bakalowicz, M., Dupuy, C., Le Strat, P., 2002. Origin, evolution and residence time of saline thermal fluids (Balaruc springs, southern France): implications for fluid transfer across the continental shelf. *Chem. Geol.* 192, 1–21. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(02\)00160-2](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(02)00160-2)
- Arfib, B., Cavallera, T., Gilli, E., 2006. Influence de l'hydrodynamique sur l'intrusion saline en aquifère karstique côtier. *Comptes Rendus Geosci.* 338, 757–767. <https://doi.org/10.1016/j.crte.2006.07.001>
- Bakalowicz, M., 2005. Karst groundwater: a challenge for new resources. *Hydrogeol. J.* 13, 148–160. <https://doi.org/10.1007/s10040-004-0402-9>
- Bakken, T.H., Ruden, F., Mangset, L.E., 2012. Submarine groundwater: a new concept for the supply of drinking water. *Water Resour. Manag.* 26, 1015–1026.
- Baudron, P., Cockenpot, S., Lopez-Castejon, F., Radakovitch, O., Gilabert, J., Mayer, A., Garcia-Arostegui, J.L., Martinez-Vicente, D., Leduc, C., Claude, C., 2015. Combining radon, short-lived radium isotopes and hydrodynamic modeling to assess submarine groundwater discharge from an anthropized semiarid watershed to a Mediterranean lagoon (Mar Menor, SE Spain). *J. Hydrol.* 525, 55–71. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.03.015>
- Beck, A.J., Cochran, J.K., Sañudo-Wilhelmy, S.A., 2009. Temporal Trends of Dissolved Trace Metals in Jamaica Bay, NY: Importance of Wastewater Input and Submarine Groundwater Discharge in an Urban Estuary. *Estuaries Coasts* 32, 535–550. <https://doi.org/10.1007/s12237-009-9140-5>
- Beck, A.J., Cochran, M.A., 2013. Controls on solid-solution partitioning of radium in saturated marine sands. *Mar. Chem., Radium and Radon Tracers in Aquatic Systems* 156, 38–48. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2013.01.008>
- Beck, A.J., Rapaglia, J.P., Cochran, J.K., Bokuniewicz, H.J., 2007. Radium mass-balance in Jamaica Bay, NY: Evidence for a substantial flux of submarine groundwater. *Mar. Chem.* 106, 419–441. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.03.008>
- Beck, A.J., Rapaglia, J.P., Cochran, J.K., Bokuniewicz, H.J., Yang, S., 2008. Submarine groundwater discharge to Great South Bay, NY, estimated using Ra isotopes. *Mar.*

- Chem., Measurement of Radium and Actinium Isotopes in the marine environment 109, 279–291. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.07.011>
- Bejannin, S., van Beek, P., Stieglitz, T., Souhaut, M., Tamborski, J., 2017. Combining airborne thermal infrared images and radium isotopes to study submarine groundwater discharge along the French Mediterranean coastline. *J. Hydrol. Reg. Stud.* 13, 72–90. <https://doi.org/10.1016/j.ejrh.2017.08.001>
- Béoutis, A., Jean, P., Colas, S., 2009. L'observatoire du littoral : démographie et économie du littoral.
- Beusen, A.H.W., Slomp, C.P., Bouwman, A.F., 2013. Global land–ocean linkage: direct inputs of nitrogen to coastal waters via submarine groundwater discharge. *Environ. Res. Lett.* 8, 034035. <https://doi.org/10.1088/1748-9326/8/3/034035>
- Black, Frank J., Paytan, A., Knee, K.L., de Sieyes, N.R., Ganguli, P.M., Gray, E., Flegal, A.R., 2009. Submarine Groundwater Discharge of Total Mercury and Monomethylmercury to Central California Coastal Waters. *Environ. Sci. Technol.* 43, 5652–5659. <https://doi.org/10.1021/es900539c>
- Black, F J., Paytan, A., Knee, K.L., Sieyes, N.R.D., Ganguli, P.M., Gray, E., Flegal, A.R., 2009. Submarine Groundwater Discharge of Total Mercury and Monomethylmercury to Central California Coastal Waters. *ResearchGate* 43, 5652–9. <https://doi.org/10.1021/es900539c>
- Blanco, A.C., Watanabe, A., Nadaoka, K., Motooka, S., Herrera, E.C., Yamamoto, T., 2011. Estimation of nearshore groundwater discharge and its potential effects on a fringing coral reef. *Mar. Pollut. Bull.* 62, 770–785. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2011.01.005>
- Bone, S.E., Charette, M.A., Lamborg, C.H., Gonnee, M.E., 2007. Has Submarine Groundwater Discharge Been Overlooked as a Source of Mercury to Coastal Waters? *Environ. Sci. Technol.* 41, 3090–3095. <https://doi.org/10.1021/es0622453>
- Boschetti, T., González-Hernández, P., Hernández-Díaz, R., Naclerio, G., Celico, F., 2015. Seawater intrusion in the Guanahacabibes Peninsula (Pinar del Rio Province, western Cuba): effects on karst development and water isotope composition. *Environ. Earth Sci.* 73, 5703–5719. <https://doi.org/10.1007/s12665-014-3825-1>
- Broecker, W.S., Peng, T.H., 1982. *Tracers in the Sea*, 690 pp. Lamont-Doherty Geol. Obs. Palisades NY.
- Burnett, B., 1999. Offshore springs and seeps are focus of working group. *Eos Trans. Am. Geophys. Union* 80, 13–15. <https://doi.org/10.1029/99EO00014>
- Burnett, W.C., Aggarwal, P.K., Aureli, A., Bokuniewicz, H., Cable, J.E., Charette, M.A., Kontar, E., Krupa, S., Kulkarni, K.M., Loveless, A., Moore, W.S., Oberdorfer, J.A., Oliveira, J., Ozyurt, N., Povinec, P., Privitera, A.M.G., Rajar, R., Ramessur, R.T., Scholten, J., Stieglitz, T., Taniguchi, M., Turner, J.V., 2006. Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods. *Sci. Total Environ.* 367, 498–543. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2006.05.009>
- Burnett, W.C., Bokuniewicz, H., Huettel, M., Moore, W.S., Taniguchi, M., 2003. Groundwater and pore water inputs to the coastal zone. *Biogeochemistry* 66, 3–33. <https://doi.org/10.1023/B:BIOG.0000006066.21240.53>

- Burnett, W.C., Dulaiova, H., 2006. Radon as a tracer of submarine groundwater discharge into a boat basin in Donnalucata, Sicily. *Cont. Shelf Res.* 26, 862–873. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2005.12.003>
- Burnett, W.C., Dulaiova, H., 2003. Estimating the dynamics of groundwater input into the coastal zone via continuous radon-222 measurements. *J. Environ. Radioact.* 69, 21–35. [https://doi.org/10.1016/S0265-931X\(03\)00084-5](https://doi.org/10.1016/S0265-931X(03)00084-5)
- Burnett, W. C., Lambert, M., Dulaiova, H., 2001. Tracing groundwater discharge into the ocean via continuous radon-222 measurements, in: *MTS/IEEE Oceans 2001. An Ocean Odyssey. Conference Proceedings (IEEE Cat. No.01CH37295)*. Presented at the MTS/IEEE Oceans 2001. An Ocean Odyssey. Conference Proceedings (IEEE Cat. No.01CH37295), pp. 251–255 vol.1. <https://doi.org/10.1109/OCEANS.2001.968734>
- Burnett, William C., Taniguchi, M., Oberdorfer, J., 2001. Measurement and significance of the direct discharge of groundwater into the coastal zone. *J. Sea Res.* 46, 109–116.
- Cable, J.E., Bugna, G.C., Burnett, W.C., Chanton, J.P., 1996. Application of ²²²Rn and CH₄ for assessment of groundwater discharge to the coastal ocean. *Limnol. Oceanogr.* 41, 1347–1353. <https://doi.org/10.4319/lo.1996.41.6.1347>
- Cable, J.E., Martin, J.B., 2008. In situ evaluation of nearshore marine and fresh pore water transport into Flamengo Bay, Brazil. *Estuar. Coast. Shelf Sci., Submarine groundwater discharge studies along the Ubatuba coastal area in south-eastern Brazil* 76, 473–483. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2007.07.045>
- Cai, W.-J., Wang, Y., Krest, J., Moore, W.S., 2003. The geochemistry of dissolved inorganic carbon in a surficial groundwater aquifer in North Inlet, South Carolina, and the carbon fluxes to the coastal ocean. *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 631–639. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(02\)01167-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(02)01167-5)
- Cauwet, G., 1994. HTO method for dissolved organic carbon analysis in seawater: influence of catalyst on blank estimation. *Mar. Chem.* 47, 55–64. [https://doi.org/10.1016/0304-4203\(94\)90013-2](https://doi.org/10.1016/0304-4203(94)90013-2)
- Cavalera, T., 2007. Etude du fonctionnement et du bassin d'alimentation de la source sous-marine de Port Miou (Cassis, Bouches-du-Rhône). Approche multicritère (phdthesis). Université de Provence - Aix-Marseille I.
- Chanudet, V., Guédant, P., Rode, W., Godon, A., Guérin, F., Serça, D., Deshmukh, C., Descloux, S., 2016. Evolution of the physico-chemical water quality in the Nam Theun 2 Reservoir and downstream rivers for the first 5 years after impoundment. *Hydroécologie Appliquée* 19, 27–61. <https://doi.org/10.1051/hydro/2015001>
- Charette, M.A., Buesseler, K.O., 2004. Submarine groundwater discharge of nutrients and copper to an urban subestuary of Chesapeake Bay (Elizabeth River). *Limnol. Oceanogr.* 49, 376–385. <https://doi.org/10.4319/lo.2004.49.2.0376>
- Charette, M.A., Buesseler, K.O., Andrews, J.E., 2001. Utility of radium isotopes for evaluating the input and transport of groundwater-derived nitrogen to a Cape Cod estuary. *Limnol. Oceanogr.* 46, 465–470. <https://doi.org/10.4319/lo.2001.46.2.0465>

- Charette, M.A., Gonneea, M.E., Morris, P.J., Statham, P., Fones, G., Planquette, H., Salter, I., Garabato, A.N., 2007. Radium isotopes as tracers of iron sources fueling a Southern Ocean phytoplankton bloom. *Deep Sea Res. Part II Top. Stud. Oceanogr.* 54, 1989–1998. <https://doi.org/10.1016/j.dsr2.2007.06.003>
- Charette, M.A., Moore, W.S., Burnett, W.C., 2008. Chapter 5 Uranium- and Thorium-Series Nuclides as Tracers of Submarine Groundwater Discharge, in: *Radioactivity in the Environment*. Elsevier, pp. 155–191.
- Charette, M.A., Sholkovitz, E.R., 2006. Oxidative precipitation of groundwater-derived ferrous iron in the subterranean estuary of a coastal bay. *Geophys. Res. Lett.* 29, 85-1-85–4. <https://doi.org/10.1029/2001GL014512>
- Christensen, J.B., Jensen, D.L., Christensen, T.H., 1996. Effect of dissolved organic carbon on the mobility of cadmium, nickel and zinc in leachate polluted groundwater. *Water Res.* 30, 3037–3049. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00091-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00091-7)
- Church, T.M., 1996. An underground route for the water cycle. *Nature* 380, 579–580. <https://doi.org/10.1038/380579a0>
- Colbert, S.L., Hammond, D.E., 2007. Temporal and spatial variability of radium in the coastal ocean and its impact on computation of nearshore cross-shelf mixing rates. *Cont. Shelf Res.* 27, 1477–1500. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2007.01.003>
- Colette-Bregand, M., James, A., Munshy, C., Bocquené, G., 2009. Contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques et cosmétiques - Etat des lieux et perspectives.
- Condomines, M., Gourdin, E., Gataniou, D., Seidel, J.-L., 2012. Geochemical behaviour of Radium isotopes and Radon in a coastal thermal system (Balaruc-les-Bains, South of France). *Geochim. Cosmochim. Acta* 98, 160–176. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.09.010>
- Cook, P.G., Wood, C., White, T., Simmons, C.T., Fass, T., Brunner, P., 2008. Groundwater inflow to a shallow, poorly-mixed wetland estimated from a mass balance of radon. *J. Hydrol.* 354, 213–226. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2008.03.016>
- Cyronak, T., Santos, I.R., Erler, D.V., Maher, D.T., Eyre, B.D., 2014. Drivers of pCO₂ variability in two contrasting coral reef lagoons: The influence of submarine groundwater discharge. *ResearchGate* 28. <https://doi.org/10.1002/2013GB004598>
- Dai, A., Trenberth, K.E., 2002. Estimates of Freshwater Discharge from Continents: Latitudinal and Seasonal Variations. *J. Hydrometeorol.* 3, 660–687. [https://doi.org/10.1175/1525-7541\(2002\)003<0660:EOFDFC>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1175/1525-7541(2002)003<0660:EOFDFC>2.0.CO;2)
- Descoux, S., Guedant, P., Phommachanh, D., Luthi, R., 2016. Main features of the Nam Theun 2 hydroelectric project (Lao PDR) and the associated environmental monitoring programmes. *Hydroécologie Appliquée* 19, 5–25. <https://doi.org/10.1051/hydro/2014005>
- Deshmukh, C., Guérin, F., Delon, C., Pighini, S., Vongkhamso, A., Descoux, S., Chanudet, V., Tardif, R., Godon, A., Guédant, P., Galy-Lacaux, C., Zouiten, C., Oliva, P., Audry, S., Serça, D., 2013. The net GHG (CO₂, CH₄ and N₂O) footprint of a newly impounded

- subtropical hydroelectric reservoir: Nam Theun 2. Presented at the EGU General Assembly Conference Abstracts, pp. EGU2013-10815.
- Deshmukh, C., Serça, D., Delon, C., Tardif, R., Demarty, M., Jarnot, C., Meyerfeld, Y., Chanudet, V., Guédant, P., Rode, W., Descoux, S., Guérin, F., 2014. Physical controls on CH₄ emissions from a newly flooded subtropical freshwater hydroelectric reservoir: Nam Theun 2. *Biogeosciences* 11, 4251–4269. <https://doi.org/10.5194/bg-11-4251-2014>
- Direction Générale des Entreprises, 2016. Memento du tourisme.
- Dulai, H., Kamenik, J., Waters, C.A., Kennedy, J., Babinec, J., Jolly, J., Williamson, M., 2016. Autonomous long-term gamma-spectrometric monitoring of submarine groundwater discharge trends in Hawaii. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 307, 1865–1870.
- Dulaiova, H., Peterson, R., Burnett, W.C., Lane-Smith, D., 2005. A multi-detector continuous monitor for assessment of ^{222}Rn in the coastal ocean. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 263, 361–363. <https://doi.org/10.1007/s10967-005-0063-8>
- Elbaz-Poulichet, F., Seidel, J.-L., Othoniel, C., 2002. Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France. *Water Res.* 36, 1102–1105. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00370-0](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00370-0)
- El-Gamal, A.A., Peterson, R.N., Burnett, W.C., 2012. Detecting Freshwater Inputs via Groundwater Discharge to Marina Lagoon, Mediterranean Coast, Egypt. *Estuaries Coasts* 35, 1486–1499. <https://doi.org/10.1007/s12237-012-9539-2>
- Elsinger, R.J., Moore, W.S., 1980. ^{226}Ra behavior in the Pee Dee River-Winyah Bay estuary. *Earth Planet. Sci. Lett.* 48, 239–249. [https://doi.org/10.1016/0012-821X\(80\)90187-9](https://doi.org/10.1016/0012-821X(80)90187-9)
- Erler, D.V., Santos, I.R., Zhang, Y., Tait, D.R., Befus, K.M., Hidden, A., Li, L., Eyre, B.D., 2014. Nitrogen transformations within a tropical subterranean estuary. *Mar. Chem.* 164, 38–47. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.05.008>
- Fisher, A.T., 2005. Marine hydrogeology: recent accomplishments and future opportunities. *Hydrogeol. J.* 13, 69–97. <https://doi.org/10.1007/s10040-004-0400-y>
- Fleury, P., Bakalowicz, M., de Marsily, G., 2007. Submarine springs and coastal karst aquifers: A review. *J. Hydrol.* 339, 79–92. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2007.03.009>
- FranceAgriMer, 2018. Les filières pêche et aquaculture. Bilan 2017.
- Garcia-Orellana, J., Cochran, J.K., Bokuniewicz, H., Daniel, J.W.R., Rodellas, V., Heilbrun, C., 2014. Evaluation of ^{224}Ra as a tracer for submarine groundwater discharge in Long Island Sound (NY). *Geochim. Cosmochim. Acta* 141, 314–330.
- Garcia-Solsona, E., Garcia-Orellana, J., Masqué, P., Dulaiova, H., 2008a. Uncertainties associated with ^{223}Ra and ^{224}Ra measurements in water via a Delayed Coincidence Counter (RaDeCC). *Mar. Chem.* 109, 198–219. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.11.006>
- Garcia-Solsona, E., Garcia-Orellana, J., Masqué, P., Garcés, E., Radakovitch, O., Mayer, A., Estradé, S., Basterretxea, G., 2009. An assessment of karstic submarine groundwater and associated nutrient discharge to a Mediterranean coastal area (Balearic Islands, Spain)

- using radium isotopes. *Biogeochemistry* 97, 211–229. <https://doi.org/10.1007/s10533-009-9368-y>
- Garcia-Solsona, E., Garcia-Orellana, J., Masqué, P., Rodellas, V., Mejías, M., Ballesteros, B., Domínguez, J.A., 2010. Groundwater and nutrient discharge through karstic coastal springs (Castello, Spain). *Biogeosciences* 7, 2625–2638. <https://doi.org/10.5194/bg-7-2625-2010>
- Garcia-Solsona, E., Masqué, P., Garcia-Orellana, J., Rapaglia, J., Beck, A.J., Cochran, J.K., Bokuniewicz, H.J., Zaggia, L., Collavini, F., 2008b. Estimating submarine groundwater discharge around Isola La Cura, northern Venice Lagoon (Italy), by using the radium quartet. *Mar. Chem., Measurement of Radium and Actinium Isotopes in the marine environment* 109, 292–306. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2008.02.007>
- Gassend, J.-M., Liou, B., Ximénès, S., 1984. L'épave 2 de l'anse des Laurons (Martigues, Bouches-du-Rhône). *Archaeonautica* 4, 75–105. <https://doi.org/10.3406/nauti.1984.953>
- Gattacceca, J.C., Mayer, A., Cucco, A., Claude, C., Radakovitch, O., Vallet-Coulomb, C., Hamelin, B., 2011. Submarine groundwater discharge in a subsiding coastal lowland: A ^{226}Ra and ^{222}Rn investigation in the Southern Venice lagoon. *Appl. Geochem.* 26, 907–920. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.03.001>
- Giffin, C., Kaufman, A., Broecker, W., 1963. Delayed coincidence counter for the assay of actinon and thoron. *J. Geophys. Res.* 68, 1749–1757. <https://doi.org/10.1029/JZ068i006p01749>
- Gilli, E., 2001. Compilation d'anciennes mesures de débit à Port-Miou. Apport à l'hydrogéologie de la Basse Provence. Presented at the 7th Conference on Limestone Hydrology and fissured Media, Université de Franche Comté, Besançon, France.
- Giorgi, F., 2006. Climate change hot-spots. *Geophys. Res. Lett.* 33, L08707. <https://doi.org/10.1029/2006GL025734>
- Gobler, C., Sañudo-Wilhelmy, S., 2001. Effects of organic carbon, organic nitrogen, inorganic nutrients, and iron additions on the growth of phytoplankton and bacteria during a brown tide bloom. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 209, 19–34. <https://doi.org/10.3354/meps209019>
- Goñi, M.A., Gardner, I.R., 2003. Seasonal Dynamics in Dissolved Organic Carbon Concentrations in a Coastal Water-Table Aquifer at the Forest-Marsh Interface. *Aquat. Geochem.* 9, 209–232. <https://doi.org/10.1023/B:AQUA.0000022955.82700.ed>
- Gonneea, M.E., Charette, M.A., 2014. Hydrologic Controls on Nutrient Cycling in an Unconfined Coastal Aquifer. *Environ. Sci. Technol.* 48, 14178–14185. <https://doi.org/10.1021/es503313t>
- Gonneea, M.E., Morris, P.J., Dulaiova, H., Charette, M.A., 2008. New perspectives on radium behavior within a subterranean estuary. *Mar. Chem., Measurement of Radium and Actinium Isotopes in the marine environment* 109, 250–267. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.12.002>
- Guérin, F., Deshmukh, C., Labat, D., Pighini, S., Vongkhamsoo, A., Guédant, P., Rode, W., Godon, A., Chanudet, V., Descloux, S., 2015. Effect of sporadic destratification, seasonal

- overturn and artificial mixing on CH 4 emissions at the surface of a subtropical hydroelectric reservoir (Nam Theun 2 Reservoir, Lao PDR). *Biogeosciences Discuss.* 12.
- Hancock, G.J., Webster, I.T., Stieglitz, T.C., 2006. Horizontal mixing of Great Barrier Reef waters: Offshore diffusivity determined from radium isotope distribution. *J. Geophys. Res.* 111. <https://doi.org/10.1029/2006JC003608>
- Hoefel, F.G., Evans, R.L., 2001. Impact of Low Salinity Porewater on Seafloor Electromagnetic Data: A Means of Detecting Submarine Groundwater Discharge? *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 52, 179–189. <https://doi.org/10.1006/ecss.2000.0718>
- Horn, D.P., 2006. Measurements and modelling of beach groundwater flow in the swash-zone: a review. *Cont. Shelf Res., Swash-Zone Processes* 1st International Workshop on Swash-Zone Processes 26, 622–652. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2006.02.001>
- Hwang, D.-W., Kim, G., Lee, Y.-W., Yang, H.-S., 2005a. Estimating submarine inputs of groundwater and nutrients to a coastal bay using radium isotopes. *Mar. Chem.* 96, 61–71. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2004.11.002>
- Hwang, D.-W., Lee, Y.-W., Kim, G., 2005b. Large submarine groundwater discharge and benthic eutrophication in Bangdu Bay on volcanic Jeju Island, Korea. *Limnol. Oceanogr.* 50, 1393–1403. <https://doi.org/10.4319/lo.2005.50.5.1393>
- Ivanovich, M., Harmon, R.S., 1982. Uranium series disequilibrium: applications to environmental problems. Oxford University Press, USA.
- Jensen, A., Collins, K., Lockwood, A.P., 2012. Artificial Reefs in European Seas. Springer Science & Business Media.
- Jeong, J., Kim, G., Han, S., 2012. Influence of trace element fluxes from submarine groundwater discharge (SGD) on their inventories in coastal waters off volcanic island, Jeju, Korea. *Appl. Geochem.* 27, 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.08.014>
- Johannes, R.E., others, 1980. Ecological significance of the submarine discharge of groundwater. *Mar. ECOL- PROG SER* 3, 365–373.
- Johnson, A.G., Glenn, C.R., Burnett, W.C., Peterson, R.N., Lucey, P.G., 2008. Aerial infrared imaging reveals large nutrient-rich groundwater inputs to the ocean. *Geophys. Res. Lett.* 35, L15606. <https://doi.org/10.1029/2008GL034574>
- Jouvenel, J.-Y., Bachet, F., Harmenin, J.-G., Bellan-Santini, D., 2004. Suivi biologique d'une réserve marine de la Côte Bleue (Golfe de Marseille, Méditerranée, France), in: Colloque «Importance de La Recherche Dans Les Aires Protégées: Des Fondements à La Gestion», Organisé En Guadeloupe Par La SNPN, 5-7 Juin 2002. Société nationale de protection de la nature et d'acclimatation de France, Paris (FRA).
- Kara, M.H., Quignard, J.-P., 2018. Les poissons des lagunes et des estuaires de Méditerranée 3A: Les poissons migrants. ISTE Editions.
- Kaufman, A., Trier, R.M., Broecker, W.S., Feely, H.W., 1973. Distribution of ^{228}Ra in the world ocean. *J. Geophys. Res.* 78, 8827–8848. <https://doi.org/10.1029/JC078i036p08827>
- Kelly, J.L., Glenn, C.R., Lucey, P.G., 2013. High-resolution aerial infrared mapping of groundwater discharge to the coastal ocean. *Limnol Ocean. Methods* 11, 262–277.

- Khublaryan, M.G., Frolov, A.P., Yushmanov, I.O., 2008. Seawater intrusion into coastal aquifers. *Water Resour.* 35, 274–286. <https://doi.org/10.1134/S0097807808030032>
- Klassen, J., Allen, D.M., 2017. Assessing the risk of saltwater intrusion in coastal aquifers. *J. Hydrol.* 551, 730–745. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.02.044>
- Knee, K., Paytan, A., 2011. 4.08 Submarine groundwater discharge: A source of nutrients, metals, and pollutants to the coastal ocean. *Treatise Estuar Coast Sci* 4, 205–234.
- Knee, K.L., Garcia-Solsona, E., Garcia-Orellana, J., Boehm, A.B., Paytan, A., 2011. Using radium isotopes to characterize water ages and coastal mixing rates: A sensitivity analysis. *Limnol. Oceanogr. Methods* 9, 380–395.
- Knee, K.L., Street, J.H., Grossman, E.E., Boehm, A.B., Paytan, A., 2010. Nutrient inputs to the coastal ocean from submarine groundwater discharge in a groundwater-dominated system: Relation to land use (Kona coast, Hawaii, U.S.A.). *Limnol. Oceanogr.* 55, 1105–1122. <https://doi.org/10.4319/lo.2010.55.3.1105>
- Kohout, F., 1966. Submarine springs: a neglected phenomenon of coastal hydrology. *Hydrology* 26, 391–413.
- Kroeger, K.D., Swarzenski, P.W., Greenwood, W.J., Reich, C., 2007. Submarine groundwater discharge to Tampa Bay: Nutrient fluxes and biogeochemistry of the coastal aquifer. *Mar. Chem.* 104, 85–97. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2006.10.012>
- Langevin, C.D., 2003. Simulation of Submarine Ground Water Discharge to a Marine Estuary: Biscayne Bay, Florida. *Ground Water* 41, 758–771. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2003.tb02417.x>
- Lee, D.R., 1977. A device for measuring seepage flux in lakes and estuaries1. *Limnol. Oceanogr.* 22, 140–147. <https://doi.org/10.4319/lo.1977.22.1.0140>
- Lee, E., Hyun, Y., Lee, K.-K., 2013. Sea level periodic change and its impact on submarine groundwater discharge rate in coastal aquifer. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 121–122, 51–60. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2013.02.011>
- Lee, E., Kang, K., Hyun, S.P., Lee, K.-Y., Yoon, H., Kim, S.H., Kim, Y., Xu, Z., Kim, D., Koh, D.-C., Ha, K., 2016. Submarine groundwater discharge revealed by aerial thermal infrared imagery: a case study on Jeju Island, Korea. *Hydrol. Process.* 30, 3494–3506. <https://doi.org/10.1002/hyp.10868>
- Lee, Y.-W., Hwang, D.-W., Kim, G., Lee, W.-C., Oh, H.-T., 2009. Nutrient inputs from submarine groundwater discharge (SGD) in Masan Bay, an embayment surrounded by heavily industrialized cities, Korea. *Sci. Total Environ., Human Impacts on Urban Subsurface Environments* 407, 3181–3188. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.04.013>
- Lee, Y.-W., Kim, G., 2007. Linking groundwater-borne nutrients and dinoflagellate red-tide outbreaks in the southern sea of Korea using a Ra tracer. *Estuar. Coast. Shelf Sci., Sedimentological and ecohydrological processes of Asian deltas: The Yangtze and the Mekong* 71, 309–317. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2006.08.004>

- Leleu, K., 2012. Suivi et évaluation de la pêche professionnelle au sein d'une Aire Marine Protégée : protocoles d'enquêtes et indicateurs de pression et d'impact. Application au Parc Marin de la Côte Bleue. Université Aix Marseille.
- Leleu, K., Pelletier, D., Charbonnel, E., Letourneur, Y., Alban, F., Bachet, F., Boudouresque, C.F., 2014. Métiers, effort and catches of a Mediterranean small-scale coastal fishery: The case of the Côte Bleue Marine Park. *Fish. Res.* 154, 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.fishres.2014.02.006>
- Li, C., Cai, W.-J., 2011. On the calculation of eddy diffusivity in the shelf water from radium isotopes: High sensitivity to advection. *J. Mar. Syst.* 86, 28–33. <https://doi.org/10.1016/j.jmarsys.2011.01.003>
- Ludwig, W., Dumont, E., Meybeck, M., Heussner, S., 2009. River discharges of water and nutrients to the Mediterranean and Black Sea: Major drivers for ecosystem changes during past and future decades? *Prog. Oceanogr.* 80, 199–217. <https://doi.org/10.1016/j.pocean.2009.02.001>
- Manheim, F.T., Krantz, D.E., Bratton, J.F., 2004. Studying ground water under Delmarva coastal bays using electrical resistivity. *Ground Water* 42, 1052–1068.
- Mejías, M., Ballesteros, B.J., Antón-Pacheco, C., Domínguez, J.A., Garcia-Orellana, J., Garcia-Solsona, E., Masqué, P., 2012. Methodological study of submarine groundwater discharge from a karstic aquifer in the Western Mediterranean Sea. *J. Hydrol.* 464–465, 27–40. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2012.06.020>
- Michael, H.A., Mulligan, A.E., Harvey, C.F., 2005. Seasonal oscillations in water exchange between aquifers and the coastal ocean. *Nature* 436, 1145–1148. <https://doi.org/10.1038/nature03935>
- Mijatović, B., 2006. The groundwater discharge in the Mediterranean karst coastal zones and freshwater tapping: set problems and adopted solutions. Case studies. *Environ. Geol.* 51, 737–742. <https://doi.org/10.1007/s00254-006-0390-2>
- Millot, C., Wald, L., 1980. The effect of Mistral wind on the Ligurian current near Provence. *Oceanol. Acta* 3, 399–402.
- Moore, W.S., 2015. Inappropriate attempts to use distributions of ^{228}Ra and ^{226}Ra in coastal waters to model mixing and advection rates. *Cont. Shelf Res.* 105, 95–100. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2015.05.014>
- Moore, W.S., 2010. The Effect of Submarine Groundwater Discharge on the Ocean. *Annu. Rev. Mar. Sci.* 2, 59–88. <https://doi.org/10.1146/annurev-marine-120308-081019>
- Moore, W.S., 2008. Fifteen years experience in measuring ^{224}Ra and ^{223}Ra by delayed-coincidence counting. *Mar. Chem.* 109, 188–197. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.06.015>
- Moore, W.S., 2000a. Ages of continental shelf waters determined from ^{223}Ra and ^{224}Ra . *J. Geophys. Res. Oceans* 105, 22117–22122. <https://doi.org/10.1029/1999JC000289>
- Moore, W.S., 2000b. Determining coastal mixing rates using radium isotopes. *Cont. Shelf Res.* 20, 1993–2007.

- Moore, W.S., 1999. The subterranean estuary: a reaction zone of ground water and sea water. *Mar. Chem.* 65, 111–125. [https://doi.org/10.1016/S0304-4203\(99\)00014-6](https://doi.org/10.1016/S0304-4203(99)00014-6)
- Moore, W.S., 1997. High fluxes of radium and barium from the mouth of the Ganges-Brahmaputra River during low river discharge suggest a large groundwater source. *Earth Planet. Sci. Lett.* 150, 141–150. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(97\)00083-6](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(97)00083-6)
- Moore, W.S., 1996. Using the radium quartet for evaluating groundwater input and water exchange in salt marshes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 4645–4652. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00289-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00289-X)
- Moore, W.S., 1987. Radium 228 in the South Atlantic Bight. *J. Geophys. Res. Oceans* 92, 5177–5190. <https://doi.org/10.1029/JC092iC05p05177>
- Moore, W.S., 1976. Sampling 228Ra in the deep ocean. *Deep Sea Res. Oceanogr. Abstr.* 23, 647–651. [https://doi.org/10.1016/0011-7471\(76\)90007-3](https://doi.org/10.1016/0011-7471(76)90007-3)
- Moore, W.S., Arnold, R., 1996. Measurement of 223Ra and 224Ra on coastal waters using a delayed coincidence counter. *J. Geophys. Res. Oceans* 101, 1321–1329. <https://doi.org/10.1029/95JC03139>
- Moore, W.S., Cai, P., 2013. Calibration of RaDeCC systems for 223Ra measurements. *Mar. Chem.* 156, 130–137. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2013.03.002>
- Moore, W.S., Reid, D.F., 1973. Extraction of radium from natural waters using manganese-impregnated acrylic fibers. *J. Geophys. Res.* 78, 8880–8886. <https://doi.org/10.1029/JC078i036p08880>
- Moore, W.S., Sarmiento, J.L., Key, R.M., 2008. Submarine groundwater discharge revealed by ²²⁸Ra distribution in the upper Atlantic Ocean. *Nat. Geosci.* 1, 309–311. <https://doi.org/10.1038/ngeo183>
- Moore, W.S., Shaw, T.J., 2008. Fluxes and behavior of radium isotopes, barium, and uranium in seven Southeastern US rivers and estuaries. *Mar. Chem.* 108, 236–254. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.03.004>
- Moosdorf, N., Oehler, T., 2017. Societal use of fresh submarine groundwater discharge: An overlooked water resource. *Earth-Sci. Rev.* 171, 338–348. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2017.06.006>
- Nakada, S., Yasumoto, J., Taniguchi, M., Ishitobi, T., 2011. Submarine groundwater discharge and seawater circulation in a subterranean estuary beneath a tidal flat. *Hydrol. Process.* 25, 2755–2763.
- Navarro, J.Á.S., López, P.C., Perez-Garcia, A., 2004. Evaluation of geothermal flow at the springs in Aragon (Spain), and its relation to geologic structure. *Hydrogeol. J.* 12, 601–609.
- Nickson, R., McArthur, J., Burgess, W., Ahmed, K.M., Ravenscroft, P., Rahman, M., 1998. Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater. *Nature* 395, 338–338. <https://doi.org/10.1038/26387>

- Niencheski, L.F.H., Windom, H.L., Moore, W.S., Jahnke, R.A., 2007. Submarine groundwater discharge of nutrients to the ocean along a coastal lagoon barrier, Southern Brazil. *Mar. Chem.* 106, 546–561. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.06.004>
- Ollivier, P., Claude, C., Radakovitch, O., Hamelin, B., 2008. TIMS measurements of ^{226}Ra and ^{228}Ra in the Gulf of Lion, an attempt to quantify submarine groundwater discharge. *Mar. Chem., Measurement of Radium and Actinium Isotopes in the marine environment* 109, 337–354. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2007.08.006>
- Orton, F., Tyler, C.R., 2015. Do hormone-modulating chemicals impact on reproduction and development of wild amphibians? *Biol. Rev.* 90, 1100–1117. <https://doi.org/10.1111/brev.12147>
- Paerl, H.W., 1997. Coastal eutrophication and harmful algal blooms: Importance of atmospheric deposition and groundwater as “new” nitrogen and other nutrient sources. *Limnol. Oceanogr.* 42, 1154–1165.
- Paulsen, R.J., Smith, C.F., O’Rourke, D., Wong, T.F., 2001. Development and evaluation of an ultrasonic ground water seepage meter. *Ground Water* 39, 904–911.
- Pavlidou, A., Papadopoulos, V.P., Hatzianestis, I., Simboura, N., Patiris, D., Tsabaris, C., 2014. Chemical inputs from a karstic submarine groundwater discharge (SGD) into an oligotrophic Mediterranean coastal area. *Sci. Total Environ.* 488–489, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.04.056>
- Paytan, A., Shellenbarger, G.G., Street, J.H., Gonneea, M.E., Davis, K., Young, M.B., Moore, W.S., 2006. Submarine groundwater discharge: An important source of new inorganic nitrogen to coral reef ecosystems. *Limnol. Oceanogr.* 51, 343–348. <https://doi.org/10.4319/lo.2006.51.1.0343>
- Pearce, F., Crivelli, A.J., 1994. Characteristics of Mediterranean wetlands. Tour du Valat Arles (France).
- Polemio, M., Casarano, D., Limoni, P.P., 2009. Karstic aquifer vulnerability assessment methods and results at a test site (Apulia, southern Italy). *Nat. Hazards Earth Syst. Sci.*
- Porcelli, D., Swarzenski, P.W., 2003. The Behavior of U- and Th-series Nuclides in Groundwater. *Rev. Mineral. Geochem.* 52, 317–361. <https://doi.org/10.2113/0520317>
- Pujo-Pay, M., Conan, P., Raimbault, P., 1997. Excretion of dissolved organic nitrogen by phytoplankton assessed by wet oxidation and ^{15}N -tracer procedures. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 153, 99–111.
- Rama, Moore, W.S., 1996. Using the radium quartet for evaluating groundwater input and water exchange in salt marshes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 4645–4652. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(96\)00289-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(96)00289-X)
- Rapaglia, J., Di Sipio, E., Bokuniewicz, H., Maria Zuppi, G., Zaggia, L., Galgaro, A., Beck, A., 2010. Groundwater connections under a barrier beach: A case study in the Venice Lagoon. *Cont. Shelf Res.* 30, 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.csr.2009.10.001>
- Robinson, C., Li, L., Prommer, H., 2007. Tide-induced recirculation across the aquifer-ocean interface. *Water Resour. Res.* 43.

- Rocha, C., Wilson, J., Scholten, J., Schubert, M., 2015. Retention and fate of groundwater-borne nitrogen in a coastal bay (Kinvara Bay, Western Ireland) during summer. *Biogeochemistry* 125, 275–299. <https://doi.org/10.1007/s10533-015-0116-1>
- Rocher, V., Mailler, R., Gaspéri, J., Coquet, Y., Nauleau, F., Rousselot, O., Azimi, S., 2016. Élimination des polluants émergents dans les rejets de STEP 17.
- Rodellas, V., Garcia-Orellana, J., Masqué, P., Feldman, M., Weinstein, Y., 2015. Submarine groundwater discharge as a major source of nutrients to the Mediterranean Sea. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 112, 3926–3930.
- Rodellas, V., Garcia-Orellana, J., Tovar-Sánchez, A., Basterretxea, G., López-García, J.M., Sánchez-Quiles, D., Garcia-Solsona, E., Masqué, P., 2014. Submarine groundwater discharge as a source of nutrients and trace metals in a Mediterranean bay (Palma Beach, Balearic Islands). *Mar. Chem.* 160, 56–66. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2014.01.007>
- Rodellas, V., Garcia-Orellana, J., Trezzi, G., Masqué, P., Stieglitz, T.C., Bokuniewicz, H., Cochran, J.K., Berdalet, E., 2017. Using the radium quartet to quantify submarine groundwater discharge and porewater exchange. *Geochim. Cosmochim. Acta* 196, 58–73. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.09.016>
- Rodellas, V., Stieglitz, T.C., Andrisoa, A., Cook, P.G., Raimbault, P., Tamborski, J.J., van Beek, P., Radakovitch, O., 2018. Groundwater-driven nutrient inputs to coastal lagoons: The relevance of lagoon water recirculation as a conveyor of dissolved nutrients. *Sci. Total Environ.* 642, 764–780. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.095>
- Röper, T., Greskowiak, J., Massmann, G., 2014. Detecting Small Groundwater Discharge Springs Using Handheld Thermal Infrared Imagery. *Groundwater* 52, 936–942. <https://doi.org/10.1111/gwat.12145>
- Sanchez, F., Rodriguez-Alvarez, M.J., 1999. Effect of pH, temperature, conductivity and sediment size on thorium and radium activities along Júcar River (Spain). *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 242, 671–681. <https://doi.org/10.1007/BF02347378>
- Santos, I.R., Burnett, W.C., Dittmar, T., Suryaputra, I.G.N.A., Chanton, J., 2009. Tidal pumping drives nutrient and dissolved organic matter dynamics in a Gulf of Mexico subterranean estuary. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 1325–1339. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.11.029>
- Santos, I.R., Eyre, B.D., Huettel, M., 2012. The driving forces of porewater and groundwater flow in permeable coastal sediments: A review. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 98, 1–15.
- Santos, I.R.S., Burnett, W.C., Chanton, J., Mwashote, B., Suryaputra, I.G.N.A., Dittmar, T., 2008. Nutrient biogeochemistry in a Gulf of Mexico subterranean estuary and groundwater-derived fluxes to the coastal ocean. *Limnol. Oceanogr.* 53, 705–718. <https://doi.org/10.4319/lo.2008.53.2.0705>
- Sharples, J., Middelburg, J.J., Fennel, K., Jickells, T.D., 2017. What proportion of riverine nutrients reaches the open ocean? *Glob. Biogeochem. Cycles* 31, 39–58. <https://doi.org/10.1002/2016GB005483>

- Shellenbarger, G.G., Monismith, S.G., Genin, A., Paytan, A., 2006. The importance of submarine groundwater discharge to the near shore nutrient supply in the Gulf of Aqaba (Israel). *Limnol. Oceanogr.* 51, 1876–1886. <https://doi.org/10.4319/lo.2006.51.4.1876>
- Sholkovitz, E., Herbold, C., Charette, M., 2003. An automated dye-dilution based seepage meter for the time-series measurement of submarine groundwater discharge. *Limnol. Oceanogr. Methods* 1, 16–28. <https://doi.org/10.4319/lom.2003.1.16>
- Slomp, C.P., Van Cappellen, P., 2004. Nutrient inputs to the coastal ocean through submarine groundwater discharge: controls and potential impact. *J. Hydrol.* 295, 64–86. <https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2004.02.018>
- Stieglitz, T., Rapaglia, J., Bokuniewicz, H., 2008. Estimation of submarine groundwater discharge from bulk ground electrical conductivity measurements. *J. Geophys. Res. Oceans* 113.
- Stieglitz, T.C., van Beek, P., Souhaut, M., Cook, P.G., 2013. Karstic groundwater discharge and seawater recirculation through sediments in shallow coastal Mediterranean lagoons, determined from water, salt and radon budgets. *Mar. Chem., Radium and Radon Tracers in Aquatic Systems* 156, 73–84. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2013.05.005>
- Sun, Y., Torgersen, T., 1998. The effects of water content and Mn-fiber surface conditions on ²²⁴Ra measurement by ²²⁰Rn emanation. *Mar. Chem.* 62, 299–306.
- Swarzenski, P.W., 2007. U/Th series radionuclides as coastal groundwater tracers. *Chem. Rev.* 107, 663–674.
- Swarzenski, P.W., Burnett, W.C., Greenwood, W.J., Herut, B., Peterson, R., Dimova, N., Shalem, Y., Yechieli, Y., Weinstein, Y., 2006. Combined time-series resistivity and geochemical tracer techniques to examine submarine groundwater discharge at Dor Beach, Israel. *Geophys. Res. Lett.* 33, L24405. <https://doi.org/10.1029/2006GL028282>
- Talja, K.M., Kaukonen, S., Kilpi-Koski, J., Malin, I., Kairesalo, T., Romantschuk, M., Tuominen, J., Kontro, M.H., 2008. Atrazine and Terbutryn Degradation in Deposits from Groundwater Environment within the Boreal Region in Lahti, Finland. *J. Agric. Food Chem.* 56, 11962–11968. <https://doi.org/10.1021/jf802528a>
- Tamborski, J., Bejannin, S., Garcia-Orellana, J., Souhaut, M., Charbonnier, C., Anschutz, P., Pujo-Pay, M., Conan, P., Crispi, O., Monnin, C., Stieglitz, T., Rodellas, V., Andrisoa, A., Claude, C., van Beek, P., 2018. A comparison between water circulation and terrestrially-driven dissolved silica fluxes to the Mediterranean Sea traced using radium isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta* 238, 496–515. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2018.07.022>
- Tamborski, J.J., Rogers, A.D., Bokuniewicz, H.J., Cochran, J.K., Young, C.R., 2015. Identification and quantification of diffuse fresh submarine groundwater discharge via airborne thermal infrared remote sensing. *Remote Sens. Environ.* 171, 202–217. <https://doi.org/10.1016/j.rse.2015.10.010>
- Taniguchi, M., Burnett, W.C., Smith, C.F., Paulsen, R.J., O’rourke, D., Krupa, S.L., Christoff, J.L., 2003. Spatial and temporal distributions of submarine groundwater discharge rates obtained from various types of seepage meters at a site in the Northeastern Gulf of Mexico. *Biogeochemistry* 66, 35–53.

- Taniguchi, M., Fukuo, Y., 1993. Continuous Measurements of Ground-Water Seepage Using an Automatic Seepage Meter. *Ground Water* 31, 675–679. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1993.tb00601.x>
- Tapia González, F.U., Herrera-Silveira, J.A., Aguirre-Macedo, M.L., 2008. Water quality variability and eutrophic trends in karstic tropical coastal lagoons of the Yucatán Peninsula. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* 76, 418–430. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2007.07.025>
- Thrupp, T.J., Runnalls, T.J., Scholze, M., Kugathas, S., Kortenkamp, A., Sumpter, J.P., 2018. The consequences of exposure to mixtures of chemicals: Something from ‘nothing’ and ‘a lot from a little’ when fish are exposed to steroid hormones. *Sci. Total Environ.* 619–620, 1482–1492. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.11.081>
- Top, Z., Brand, L.E., Corbett, R.D., Burnett, W., Chanton, J., 2001. Helium and Radon as Tracers of Groundwater Input into Florida Bay. *J. Coast. Res.* 17, 859–868.
- Tovar-Sánchez, A., Basterretxea, G., Rodellas, V., Sánchez-Quiles, D., García-Orellana, J., Masqué, P., Jordi, A., López, J.M., Garcia-Solsona, E., 2014. Contribution of Groundwater Discharge to the Coastal Dissolved Nutrients and Trace Metal Concentrations in Majorca Island: Karstic vs Detrital Systems. *Environ. Sci. Technol.* 48, 11819–11827. <https://doi.org/10.1021/es502958t>
- Townsend, D.W., Pettigrew, N.R., Thomas, A.C., 2001. Offshore blooms of the red tide dinoflagellate, *Alexandrium* sp., in the Gulf of Maine. *Cont. Shelf Res.* 21, 347–369.
- Trezzi, G., Garcia-Orellana, J., Rodellas, V., Masqué, P., Garcia-Solsona, E., Andersson, P.S., 2017. Assessing the role of submarine groundwater discharge as a source of Sr to the Mediterranean Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 200, 42–54. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.12.005>
- Trezzi, G., Garcia-Orellana, J., Rodellas, V., Santos-Echeandia, J., Tovar-Sánchez, A., Garcia-Solsona, E., Masqué, P., 2016a. Submarine groundwater discharge: A significant source of dissolved trace metals to the North Western Mediterranean Sea. *Mar. Chem.* 186, 90–100.
- Trezzi, G., Garcia-Orellana, J., Santos-Echeandia, J., Rodellas, V., Garcia-Solsona, E., Garcia-Fernandez, G., Masqué, P., 2016b. The influence of a metal-enriched mining waste deposit on submarine groundwater discharge to the coastal sea. *Mar. Chem.* 178, 35–45.
- UNEP/MAP, 2012. State of the Mediterranean Marine and Coastal Environment. Barcelona Convention Athens.
- UNESCO, 2004. Submarine groundwater discharge: management implications, measurements and effects. UNESCO, Paris, France.
- Valiela, I., Costa, J., Foreman, K., Teal, J.M., Howes, B., Aubrey, D., 1990. Transport of Groundwater-Borne Nutrients from Watersheds and Their Effects on Coastal Waters. *Biogeochemistry* 10, 177–197.
- van Beek, P., Souhaut, M., Lansard, B., Bourquin, M., Reyss, J.-L., von Ballmoos, P., Jean, P., 2013. LAFARA: a new underground laboratory in the French Pyrénées for ultra low-level

- gamma-ray spectrometry. *J. Environ. Radioact.* 116, 152–158. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2012.10.002>
- van Beek, P., Souhaut, M., Reyss, J.-L., 2010. Measuring the radium quartet (^{228}Ra , ^{226}Ra , ^{224}Ra , ^{223}Ra) in seawater samples using gamma spectrometry. *J. Environ. Radioact., Radium and Radon Isotopes as Environmental Tracers* 101, 521–529. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2009.12.002>
- Vella, C., Provansal, M., Long, L., Bourcier, M., 2000. Contexte géomorphologique de trois ports antiques provençaux : Fos, Les Laurons, Olbia. *Méditerranée* 94, 39–46. <https://doi.org/10.3406/medit.2000.3152>
- Wang, G., Wang, S., Wang, Z., Jing, W., Wang, G., Wang, S., Wang, Z., Jing, W., 2018. Significance of Submarine Groundwater Discharge in Nutrient Budgets in Tropical Sanya Bay, China. *Sustainability* 10, 380. <https://doi.org/10.3390/su10020380>
- Webb, M.D., Howard, K.W.F., 2011. Modeling the Transient Response of Saline Intrusion to Rising Sea-Levels. *Groundwater* 49, 560–569. <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2010.00758.x>
- Webster, I.T., Hancock, G.J., Murray, A.S., 1995. Modelling the effect of salinity on radium desorption from sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 2469–2476. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(95\)00141-7](https://doi.org/10.1016/0016-7037(95)00141-7)
- Weinstein, Y., Less, G., Kafri, U., Herut, B., 2006. Submarine groundwater discharge in the southeastern Mediterranean (Israel), in: Povinec, P.P., Sanchez-Cabeza, J.A. (Eds.), *Radioactivity in the Environment, Radionuclides in the Environment*. Elsevier, pp. 360–372. [https://doi.org/10.1016/S1569-4860\(05\)08029-0](https://doi.org/10.1016/S1569-4860(05)08029-0)
- Weinstein, Y., Yechieli, Y., Shalem, Y., Burnett, W.C., Swarzenski, P.W., Herut, B., 2011. What Is the Role of Fresh Groundwater and Recirculated Seawater in Conveying Nutrients to the Coastal Ocean? *Environ. Sci. Technol.* 45, 5195–5200. <https://doi.org/10.1021/es104394r>
- Werner, A.D., Alcoe, D.W., Ordens, C.M., Hutson, J.L., Ward, J.D., Simmons, C.T., 2011. Current practice and future challenges in coastal aquifer management: flux-based and trigger-level approaches with application to an Australian case study. *Water Resour. Manag.* 25, 1831–1853.
- Wilson, A.M., Moore, W.S., Joye, S.B., Anderson, J.L., Schutte, C.A., 2011. Storm-driven groundwater flow in a salt.
- Wilson, A.M., Morris, J.T., 2012. The influence of tidal forcing on groundwater flow and nutrient exchange in a salt marsh-dominated estuary. *Biogeochemistry* 108, 27–38.
- Wilson, J., Rocha, C., 2012. Regional scale assessment of Submarine Groundwater Discharge in Ireland combining medium resolution satellite imagery and geochemical tracing techniques. *Remote Sens. Environ.* 119, 21–34.
- Windom, H., Niencheski, F., 2003. Biogeochemical processes in a freshwater–seawater mixing zone in permeable sediments along the coast of Southern Brazil. *Mar. Chem.* 83, 121–130.

- Windom, H.L., Moore, W.S., Niencheski, L.F.H., Jahnke, R.A., 2006. Submarine groundwater discharge: A large, previously unrecognized source of dissolved iron to the South Atlantic Ocean. *Mar. Chem.* 102, 252–266. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2006.06.016>
- Xu, Z., Hu, B.X., Ye, M., 2018. Numerical modeling and sensitivity analysis of seawater intrusion in a dual-permeability coastal karst aquifer with conduit networks. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 22, 221–239. <https://doi.org/10.5194/hess-22-221-2018>
- Zarroca, M., Linares, R., Rodellas, V., Garcia-Orellana, J., Roqué, C., Bach, J., Masqué, P., 2014. Delineating coastal groundwater discharge processes in a wetland area by means of electrical resistivity imaging, ^{224}Ra and ^{222}Rn . *Hydrol. Process.* 28, 2382–2395.
- Zektser, I.S., Everett, L.G., Dzhamalov, R.G., 2006. *Submarine Groundwater*, Boca Raton. ed.

THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE TOULOUSE III PAUL SABATIER

Simon Bejannin

Décharge d'eau souterraine en mer et circulation d'eau de mer dans les sédiments : flux d'eau et d'éléments chimiques le long du littoral méditerranéens français

Mots Clés

Décharge d'eau souterraine en mer
Flux
Circulation d'eau de mer
SGD
Isotopes du radium
Mer Méditerranée
Nutriments

Résumé

L'importance hydrogéologique et biogéochimique des apports d'eau souterraine en mer a récemment été mise en évidence. De nombreuses études ont été réalisées à travers le monde, mais très peu ont été menées sur le littoral méditerranéen, malgré la présence de nombreuses résurgences karstiques (Port-Miou, La Palme, Font Estamar...). L'utilisation de l'imagerie infrarouge thermique a permis la détection des décharges d'eau souterraine le long de ce littoral. Les flux d'eau et de nutriments ont ensuite été estimés à l'aide des isotopes du radium (^{223}Ra , ^{224}Ra et ^{228}Ra). Nous montrons que les flux de nutriments associés aux décharges d'eau souterraine et aux flux de circulation d'eau dans les sédiments sont similaires voire supérieurs (jusqu'à 20 fois) aux apports de nutriments associés aux fleuves, à l'exception du Rhône. Nous montrons finalement que les flux associés aux décharges d'eau souterraine en mer et à la circulation de l'eau de mer dans les sédiments ont lieu tout le long du littoral méditerranéen français, à l'inverse des fleuves qui se déchargent ponctuellement. Ces flux sont donc à prendre en compte dans les bilans d'éléments chimiques, notamment à l'échelle régionale (Golfe du Lion).

PhD OF THE UNIVERSITY OF TOULOUSE III PAUL SABATIER

Simon Bejannin

Submarine groundwater discharge and circulation of seawater through the sediment as vector of chemical elements along the French Mediterranean Sea

Keywords

Submarine groundwater discharge
Flux
Circulation of seawater
SGD
Radium isotopes
Mediterranean Sea
Nutrients

Abstract

The hydrogeological and biogeochemical importance of submarine groundwater inputs has recently been highlighted. Numerous studies around the world have shown that these contributions can challenge fluvial inputs. However, very few studies have been conducted along the French Mediterranean coastline despite the presence of several springs discharging directly into the sea. Submarine groundwater discharge locations were first detected using thermal infrared images. Water and nutrient flux were then estimated using radium isotopes (^{223}Ra , ^{224}Ra and ^{228}Ra). Nutrient inputs are similar (and even greater, up to 20 times higher) to the local river inputs, except the Rhône River. We show that the nutrient fluxes driven by either submarine groundwater discharge (direct inputs of groundwater) or the circulation of seawater through the sediments are significant. These fluxes exist all along the French Mediterranean coastline. This is in contrast with the river inputs which are local inputs. These fluxes need to be considered in the chemical oceanic budgets (coastal seas and likely also in the sea/ocean budgets). These nutrient fluxes may have an impact on the quality of the coastal waters and on the coastal ecosystems.