HAL
open science

Apports des traceurs environnementaux à la connaissance de l'âge des eaux souterraines

Thierry Labasque

To cite this version:

Thierry Labasque. Apports des traceurs environnementaux à la connaissance de l'âge des eaux souterraines. Sciences de la Terre. Université de Rennes, 2020. Français. NNT : 2020REN1B031 . tel-03238497

HAL Id: tel-03238497

https://theses.hal.science/tel-03238497v1

Submitted on 27 May 2021

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.

THESE DE DOCTORAT DE

L'UNIVERSITE DE RENNES 1

ECOLE DOCTORALE N° 600
Ecole doctorale Ecologie, Géosciences, Agronomie et Alimentation
Spécialité : « *Sciences de la terre et de l'environnement* »

Par
« Thierry LABASQUE »

« Apports des traceurs environnementaux à la connaissance des eaux souterraines»

Thèse présentée et soutenue à « Rennes », le « 27 novembre 2020»
Unité de recherche : Géosciences Rennes - UMR 6118

Rapporteurs avant soutenance :

Frédéric Huneau	Professeur - Université de Corté
Sarah Tweed	Chercheur IRD - UMR G- EAU - Montpellier France

Composition du Jury :

Président	
Olivier Bour	Professeur - Université de Rennes
Frédéric Huneau	Professeur - Université de Corté
Sarah Tweed	Chercheur IRD - UMR G- EAU - Montpellier France
Pierre Deschamps	Chargé de recherche - CEREGE
Geneviève Bordelau	Chercheur INRS - Québec
Marie-Claire Pierret	Enseignant-Chercheur à l'EOST - Strasbourg
Jean-Pierre Landesman	Professeur - Université de Rennes 1
Directeur de thèse	
Luc Aquilina	Professeur - Université de Rennes 1

Remerciements

Ce travail de Thèse sur la connaissance de l'âge de l'eau, m'a permis de me rendre compte et de rendre compte je l'espère, de la complexité de cette notion qu'il est presque impossible de réduire à un chiffre. Cette notion n'a de sens que prise dans une réflexion globale, établie à partir d'une approche multi-traceurs et dans une vision pluridisciplinaire. Les physiciens, chimistes, géologues, hydrogéologues, modélisateurs et biologistes que j'ai eu la chance de côtoyer autour de cette notion, m'ont beaucoup appris sur cette vision globale nécessaire en science. Ce travail scientifique n'est ainsi possible que dans une réflexion perpétuelle, une confrontation d'idées, d'approches expérimentales en laboratoire ou sur le terrain d'étude. Rien n'est jamais acquis, certain, tout n'est que doute et remise en cause. C'est dans cet environnement en perpétuel évolution et changement intellectuel et technologique que j'ai eu la chance d'évoluer depuis 30 ans, d'abord au SHOM, en océanographie, puis au CNRS, en hydrogéologie. De l'étudiant au chercheur, j'ai pu partager mes savoirs et mes doutes, au cours de nombreux projets techniques ou de recherche, qui ont jalonnés mon parcours.

Je dois ainsi tout d'abord avoir une pensée pour Christian Chaumery, Pharmacien Chimiste des Armées, qui le premier m'a fait confiance dans mes souhaits de découvertes scientifiques. Il m'a ainsi fait découvrir l'océanographie et ses beaux projets pluridisciplinaires et permis de côtoyer les scientifiques de l'IFREMER et de l'IUEM à Brest. J'ai ainsi, au cours de ces projets, pu naviguer à bord de navires océanogrpahiques entre les Açores et l'Espagne, l'Afrique et l'Amérique de Sud, la Méditerranée, la mer d'Iroise et mettre en œuvre les techniques de mesure développées. Je dois ainsi remercier chaleureusement Pierre Le Corre, Pascal Morin, Olivier Connan, Jaques Pruvost, Boris Cocquempot et tous mes partenaires de missions océanographiques. Ces campagnes en mer sont sans doute des moments fondateurs dans ma démarche scientifique et technique développée dans ce manuscrit.

Une fois sur le continent (dont les eaux souterraines rejoignent à un moment donné l'océan…), j'ai pu rebondir scientifiquement et techniquement au sein de Géosciences Rennes et à l'OSUR, afin de créer un laboratoire de datation des eaux. Ce beau projet, dont Luc Aquilina est l'instigateur, je l'ai mené avec Virginie Ayraud-Vergnaud, alors en thèse. Que de questions, tests, calibrations, échecs, réussites pendant ces quelques années de développements analytiques. L'aventure continue au sein de la plateforme CONDATE EAU de l'OSUR, mais ces quelques lignes ne me suffiront pas à leur

signifier ma gratitude pour leur confiance et encouragements et mon amitié. Ces développements analytiques en lien avec la notion d'âge de l'eau, ont été confrontés aux autres approches scientifiques menées au sein de Géosciences Rennes et de l'OSUR. De cette confrontation, un réel progrès est en marche, dans la signification même du temps en hydrogéologie. Grâce à cette vision pluridisciplinaire nous avons ainsi pu faire progresser la notion d'âge de l'eau en réduisant notamment l'incertitude de cette notion issue simplement de la mesure. Je tiens à remercier ici pour nos discussions nombreuses et travaux communs mes collègues Olivier Bour, Jean-Raynald de Dreuzy, Tanguy Le Borgne, Hélène Pauwels, Véronique De Montéty et Frédéric Huneau. Ces rencontres m'ont également permis de tester nos méthodes sur de nombreux terrains d'étude, en Bretagne, en Corse, en Inde, en Ukraine et au Brésil notamment. Aux cours de ces projets, il faut savoir transmettre aux étudiants et doctorants notamment les notions développées et leurs limites. J'avoue avoir également beaucoup appris auprès des étudiants, doctorants et post-doctorants dont les questionnements m'ont souvent poussé à mieux préciser mes connaissances. Je tiens à remercier ici dans le désordre, Jo De Ridder, Alexandre Boisson, Clément Roques (marathon man), Julien Lagrée (le pêcheur), Jean Marçais, Sarah Leray, Sarah Ben Maamar, Camille Vautier (ça gaz toujours), Margaux Dupuy, Laïna Perotin (Miss Nouvelle Calédonie !), Olivier Bochet (l'indestructible), Luc Burtet (le coureur), Camille Bouchez (le Kangourou)… et tous les étudiants rencontrés, encadrés, accompagnés…, pardon à celles et ceux que j'ai oublié de nommer.

Parmi ces rencontres, je dois m'attarder sur Eliot Chatton, d'abord brillant étudiant de Master, que nous avons avec Luc, convaincu de réaliser une Thèse. Son investissement et enthousiasme ont ouvert une nouvelle voie de la mesure environnementale et une autre vision des mélanges d'eau et des cinétiques biogéochimiques en jeu. Eliot est désormais, pour mon grand plaisir, un collègue et ami Ingénieur de Recherche au CNRS et compagnon de route pour quelques années j'espère. Je dois également citer Aurélie Guillou (Choupinette du 29N !), rencontrée également au cours de son stage de Master, qui a poursuivi son chemin pendant deux ans au laboratoire en tant qu'ingénieure. Quelle belle rencontre, quel enthousiasme, quelle cuisinière de Kig ar farz !

Sans une équipe nous sommes peu de chose, surtout en dehors du laboratoire. Ces occasions de travail extérieur au laboratoire, permettent parfois des rencontres formidables. Je tiens ici à remer-

cier chaleureusement tout d'abord mes amis Jean-Pierre Caudal, Christophe Petton, Francesco Gomez et Nicolas Lavenant (avec qui je partage mon bureau depuis 10 ans !), pour leur aide et leur soutien dans nos pérégrinations autour des aquifères et cours d'eau. Que de bons moments partagés et à venir…

Je souhaite également remercier mes compagnons de route Patrice Petitjean, Martine Bouhnik Le Coz, Odile Hénin, Annick Battais, Bruno Kergosien, David Vilbert, Dominique Bavay, Isabelle Simier (du 29N aussi !), Isabelle Dibigeon, Catherine Barbedor, et mon collègue Mickael Faucheux de l'INRAe, pour leur aide régulière lors de nos projets, sans oublier les collègues de l'administration sans qui rien ne serait possible. Merci également au pôle VAE de l'Université de Rennes1 et à l'école doctorale pour leur accompagnement dans ce projet.

Enfin et surtout, je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à ma famille, qui m'accompagne depuis si longtemps dans cette aventure. A toi Stéphanie, mon épouse, dont le soutien infaillible, m'a toujours accompagné et éclairé dans mes choix. Quelle chance de pouvoir partager ces moments avec toi. A mes enfants, Corentin, Nathan et Lison, qui m'ont fait grandir et évoluer et j'espère progresser en tant qu'homme et père. Que de belles discussions avons-nous autour des grands sujets sociétaux actuels et historiques notamment.

A mes parents, dont la fierté de voir leur fils (plus si jeune) s'épanouir professionnellement me réconforte. Merci à vous de nous avoir fait voyager et rencontrer de multiples lieux de vie.

A mes grands-parents qui ne sont plus, ma tante Yvonne et mon oncle Pierre qui ont certainement influencé mes choix en m'accueillant dans leurs petites exploitations agricoles finistériennes, à la découverte de la nature et de son exploitation raisonnée. Que de bons souvenirs de moissons et de traites au petit matin…

Je terminerai en exprimant ma reconnaissance aux organismes de recherche français, au sein desquels j'ai pu travailler ou avec lesquels j'ai pu collaborer. Il est important pour moi de souligner la liberté dont j'ai disposé pour oser, tenter, me tromper, me former, évoluer, … tant d'un point de vue technique que scientifique. Merci donc au CNRS notamment, de me donner cette liberté, que l'on oublie souvent au quotidien, mais qui permet toutes les innovations et qui rend si riche le travail de recherche en laboratoire.

Apports des traceurs environnementaux à la connaissance de l'âge des eaux souterraines

Préambule 10

Introduction générale 13

Chapitre 1 : Généralités sur l'apport des traceurs de temps de résidence à l'hydrogéologie 18

A. L'eau souterraine et le cycle de l'eau 18

B. Les traceurs d'âges de l'eau dans le temps 21

C. Définitions et représentations des notions de temps dans le milieu souterrain 24

D. Représentation et modélisation des âges 29

a. Le modèle d'écoulement piston (PFM) 30
b. Le modèle d'écoulement exponentiel (EMM) 31
c. Le modèle combiné Piston et Exponentiel (EPM) 32
d. Le modèle exponentiel partiel (PEM) 33
e. Le modèle dispersif (DM) 34
f. Le modèle à mélange binaire (BMM) 37

E. Conclusion du Chapitre 1 40

Chapitre 2 : Les traceurs environnementaux 42

A. Les traceurs d'eaux « jeunes » 43

a. Le radon – ^{222}Rn 44
i. Origine du Radon 45
ii. Principes de mesure 46
iii. Principes de de la Datation Radon 47
b. Les isotopes stables de l'eau ^{2}H-^{18}O en datation 48
i. Fonctionnement des isotopes stables 49
ii. Modes de mesure des isotopes stables dans l'eau 51
iii. Principe de la datation à l'aide des isotopes stables de l'eau 53
c. La méthode Tritium/hélium (^{3}H/^{3}He) 54
i. Origine du tritium 54
ii. Origine de l'hélium 3 dans l'eau souterraine 56
iii. Modes de mesure du ^{3}H et de l'^{3}He dans l'eau 56
iv. Principe de la datation ^{3}H/^{3}He 59
d. La méthode de datation à l'aide des CFC, SF_6, SF_5CF_3, HCFC et Halons 61
i. Origine des composés halocarbonés dans l'atmosphère 61

ii. Mesures des composés halocarbonés dans l'air et l'eau 69
iii. Détermination de l'âge de l'eau à l'aide des composés halocarbonés atmosphériques 70
e. La méthode de datation par l'isotope ^{85}Kr 73
i. Origine du ^{85}kr dans l'atmosphère 73
ii. Mesure du ^{85}kr dans l'eau. 74
iii. Datation par la méthode ^{85}kr 75
f. La méthode de datation à l'hélium (^{4}He) 76
B. Les traceurs d'eaux « anciennes » 77
a. La méthode de datation par l'isotope ^{39}Ar 77
i. Origine de l'isotope ^{39}Ar dans l'atmosphère 77
ii. Mesure du ^{39}Ar dans l'eau. 78
iii. Datation par la méthode ^{39}Ar 79
b. La méthode de datation à partir du ^{14}C 81
i. Origine de l'isotope ^{14}C dans l'atmosphère 81
ii. Mesure du ^{14}C dans l'eau 82
iii. Datation par le ^{14}C 83
c. La méthode de datation à l'^{4}He 84
d. Méthode de datation indirecte à partir des gaz nobles 84
C. Les traceurs d'eaux « très anciennes » 85
a. La méthode de datation à partir du ^{81}Kr 85
i. Origine de l'isotope ^{81}Kr dans l'atmosphère 85
ii. Mesure du ^{81}Kr dans l'eau 86
iii. Datation par la méthode ^{81}Kr 87
b. Datation par le ^{36}Cl 88
i. Origine de l'isotope ^{36}Cl dans l'atmosphère 89
ii. Mesure du ^{36}Cl dans l'eau 89
iii. Datation par la méthode ^{36}Cl 90
c. Datation par le ^{40}Ar 91
i. Origine du ^{40}Ar dans les eaux 91
ii. Mesure du ^{40}Ar dans les eaux 91
iii. Datation à l'aide du ^{40}Ar 92
d. Autres traceurs d'âge d'eaux très anciennes 92
D. Traceurs d'âges relatifs 93
a. Processus de dissolution minérale 93
b. Température de recharge à partir des gaz nobles atmosphériques (Noble Gas Temperature) 95
Chapitre 3 : Mises au point des méthodes de dosage des CFC, SF6 et COV dans les eaux souterraines par GC/ECD et GC/ECD/MS. 101
A- Introduction 102
B- Cahier technique de Géosciences Rennes, 2006 104
C. Publication dans la revueI2M, 2019 145
D. Conclusion du chapitre 3 159

Chapitre 4 Intercomparaison internationales des méthodes de dosages des traceurs de temps de résidence dans les eaux – (Colloque Gdat 2012, Rennes)160

A. Introduction 160

B. Inter-comparison exercises on dissolved gases for groundwater dating - (1) Goals of the exercise and site choice, validation of the sampling strategy. Thierry Labasque, Luc Aquilina, Virginie Vergnaud, Rebecca Hochreutener, Florent Barbecot, et al. *Applied Geochemistry*, Elsevier, 2014, 40,pp.119-125. ⟨10.1016/j.apgeochem.2013.11.007⟩. ⟨insu-00934494⟩ 162

C. Inter-laboratory comparison of the analyses of sulphur hexafluoride (SF_6) and three chlorofluorocarbons (CFC-11, -12 and -113) in groundwater and an air standard. T. Labasque, L. Aquilina, V. Vergnaud, Florent Barbecot. *Applied Geochemistry*, Elsevier, 2014, pp.50:118-129 (IF 1,708). ⟨hal-01494447⟩ 172

D. Intercomparison of tritium and noble gases analyses, $^3H/^3He$ ages and derived parameters excess air and recharge temperature. A. Visser, E. Fourré, F. Barbecot, L. Aquilina, T. Labasque, et al. *Applied Geochemistry*, Elsevier, 2014, 50, pp.130-141. ⟨hal-01024754⟩ 191

E. Conclusion du chapitre 4 204

Chapitre 5 : Principaux travaux réalisés à Géosciences Rennes/OSUR sur la base des développements technologiques réalisés durant cette thèse. 206

A. Temps de résidence des eaux dans les milieux fracturés hétérogènes 208

B. Utilisation combinée des traceurs environnementaux avec les modèles hydrogéologiques 212

C. Etude de la pollution des aquifères en lien avec le temps de résidence. **215**

D. Caractérisation des écoulements en milieu fracturés, en lien avec la réactivité biogéochimique et la composition microbiologique des eaux **218**

E. Caractérisation des paléo-circulations dans les aquifères à l'aide des traceurs environnementaux. **222**

F. Conclusion **225**

Chapitre 6 – Evaluation de l'^4He comme traceur du temps de résidence des eaux dans un aquifère fracturé superficiel. 227

A. Introduction 227

B. Evaluation of dissolved ^{4}He as a groundwater age tracer of in shallow fractured aquifers 229
C. Bilan 266
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES 268
BIBLIOGRAPHIE 273
LISTE DES FIGURES 301
LISTE DES TABLEAUX 309

Préambule

L'âge est une notion anthropique du temps, entre un début et une fin. Mais d'où vient le temps ? Le temps nous est proche et comprehensible parce que nous ne rendons pas exactement ni immédiatement ce que nous recevons. Les corps physiques élémentaires restituent assez exactement, mais ils restituent avec une perte, une déperdition, un changement de composition, c'est l'entropie selon Olivier Abel (Abel et Simon, 2006). Le philosophe Gaston Bachelard (Bachelard, 1950) indique une réflexion intéressante sur le temps comme rythme, mais indique-t-il, il ne peut y avoir rythme que s'il y a discontinuité, les choses n'existent pas continuellement, elles n'existent que par leurs rythmes et les rythmes sont tous différents. Saint-Augustin (Saint Augustin, env 400 après JC), pensent lui qu'il s'agit d'une question subjective et que peut-être, finalement, le temps n'existe pas : pour lui le temps n'est qu'une distension de l'âme : « parce que je ne connais le passé que par la mémoire, le futur par la crainte, l'espoir ou l'anticipation. Le passé et le futur ne sont d'ailleurs que des distensions de mon âme présente ». « Le temps est le nombre du mouvement selon l'avant et l'après » selon Aristote.

Le temps étant changement, la science permet d'estimer ce temps, ou plutôt une durée, par ses horloges précises. Le temps des choses qui l'entoure revêt ainsi pour l'humanité une importante cruciale afin d'en connaître (et de maîtriser ?) les évolutions et ses conséquences : la météorologie, le climat, les maladies, la croissance des organismes vivants, l'évolution des paysages, le renouvellement des ressources…. Certains modèles mathématiques n'ont-ils d'autres buts que de prévoir (en fonction du temps) les évolutions et changements ? C'est dans ce cadre, que les sociétés demandent aux scientifiques de connaître le temps de l'eau ou l'âge de l'eau. En effet, ressource essentielle à la vie et définie dans un espace limité, seul son temps caractéristique permet d'estimer la pérennité de la ressource. Les scientifiques ont donc recherché des horloges pour mesurer le temps de l'eau, en rapport avec les horloges humaines. Basés sur la radioactivité, sur des gradients ou des processus d'altération, ces horloges géochimiques, calibrées sur le temps humain pourront rendre compte du temps de l'eau.

Cette thèse sur l'âge de l'eau, est le résultat d'un travail de plus de 30 ans dans des laboratoires de recherche, d'abord sur les mouvements océaniques, puis sur les mouvements de l'eau souterraine. Mon approche scientifique s'est d'abord basée sur des développements

techniques, comme outils de compréhension de ces mouvements. J'ai ainsi participé à la mise au point de méthodes de mesure des gaz dissous afin de comprendre leur origine et d'en déduire les propriétés de l'eau dans laquelle ils sont dissous. La curiosité étant trop forte, j'ai cherché à comprendre l'information temporelle en m'intéressant aux résultats des mesures, en les comparant, deux à deux, ou de manière multivariée, afin d'en extraire toutes les informations. Il fut très étonnant pour moi et mes collègues de noter l'attrait de nombreux scientifiques pour ces notions temporelles. Des biologistes, aux biochimistes, en passant par les modélisateurs, beaucoup recherchent cette notion afin de compléter leur approche scientifique, basée sur les observations, l'expérimentation ou la modélisation. L'anthropisation du monde requiert donc, d'en connaître les limites et notamment temporelles, si l'on souhaite préserver un environnement au sein duquel les ressources essentielles à la vie se renouvellent parfois, mais à un rythme souvent différent de celui des besoins humains actuels.

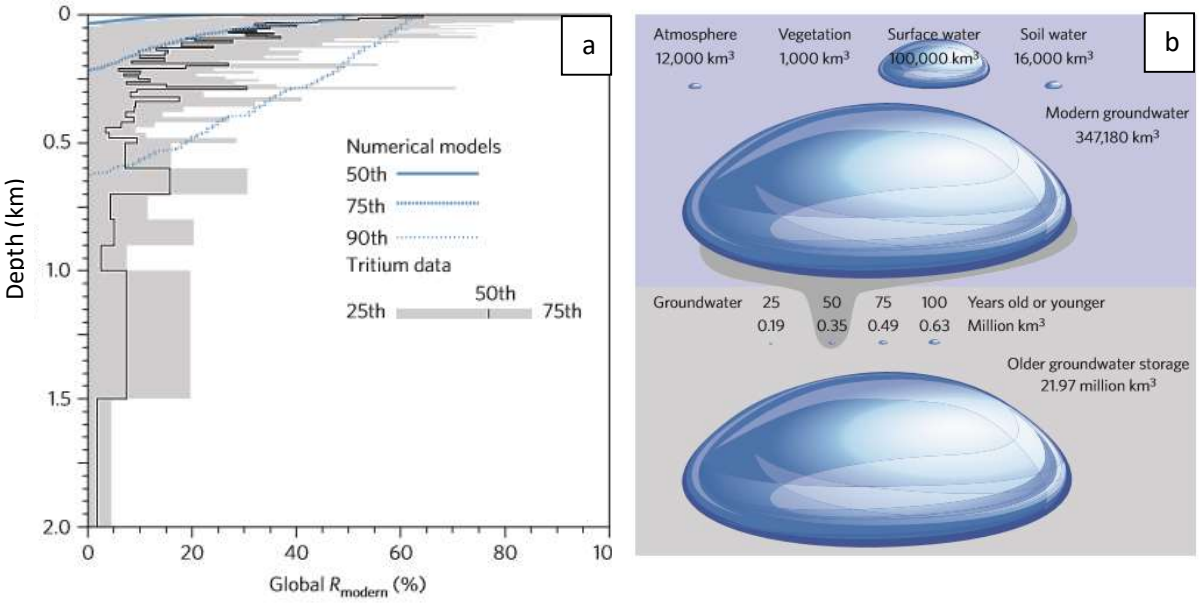
Introduction générale

Les traceurs environnementaux et notamment les traceurs de temps de résidence des eaux, sont des outils communément utilisés depuis la deuxième moitié du XXème siècle en hydrogéologie pour étudier la physique, la chimie, ou la biologie des eaux souterraines. Ils peuvent renseigner sur les connections entre les systèmes (surface, profond), sur les mécanismes de flux et de transport, ainsi que sur les paramètres des aquifères : porosité effective, conductivité hydraulique, porosité de matrice et de fractures, temps de résidence ou âge des eaux…. Ils peuvent ainsi permettre de caractériser et quantifier le taux de recharge des aquifères, ainsi que la réactivité du milieu souterrain et étudier la remédiation des systèmes, notamment lors de contaminations d'origine anthropique. Associés à la molécule d'eau ou dissous sous forme de gaz ou de sels dans l'eau, les traceurs environnementaux sont caractérisés par une fonction d'entrée dans le système souterrain, une fonction de transfert propre à chaque traceur (décroissance, accumulation, …) et à l'écoulement (mélange, dispersion, diffusion par exemple) ainsi qu'une une fonction de sortie, au lieu d'observation. Cette dernière est la plupart du temps le point de prélèvement et/ou de mesure du traceur considéré. La fonction d'entrée peut être l'atmosphère du sol, au sein duquel l'eau s'équilibre avec l'atmosphère (cas des CFCs, SF_6, ^{14}C, ^{36}Cl par exemple), la production par les minéraux des roches (cas de l'^{4}He par exemple), ou l'injection de traceurs artificiels (gaz noble par exemple). Dans le cas de la dissolution de gaz atmosphériques naturels ou anthropiques, la fonction d'entrée est homogène sur une large surface continentale et va permettre une approche intégrée non seulement à l'échelle du bassin versant mais à l'échelle régionale voire continentale et sur de longues périodes d'études. Cette fonction d'entrée doit être bien documentée dans ce cas pour une exploitation optimale de ces traceurs (cas des CFC et du ^{3}H par exemple). Du fait de la complexité de la circulation des eaux souterraines, un seul traceur ou famille de traceurs risque de ne renseigner sur la circulation que d'une partie de la masse d'eau, car il peut être absent ou non représentatif de l'autre fraction de la masse d'eau. Une approche multi-traceurs doit donc être privilégiée afin de mieux contraindre les mélanges des eaux d'origines différentes ou les processus opérant dans le milieu souterrain (advection, diffusion, chemins préférentiels, réactivité...). Cette approche requiert d'utiliser des traceurs d'origines différentes (atmosphère et production par les roches par exemple) et avec des fonctions d'entrée dans l'aquifère contrastées (dissolution lente naturelle, activité

anthropique, …). La gamme d'âges quantifiable par ces traceurs doit de plus être la plus large possible, surtout dans le cas d'aquifères où des mélanges d'eaux récentes (<50 ans) et anciennes (de 50 à plusieurs milliers d'années) sont supposés. Ce besoin de compréhension de la complexité de la circulation des milieux souterrains a ainsi, depuis la seconde moitié du XXeme siècle, amené les scientifiques à rechercher des traceurs et des méthodes d'analyses performantes. Les méthodes d'acquisition des concentrations des traceurs, souvent à l'état de traces ont ainsi beaucoup progressé, que ce soit en termes de volumes d'eau requis, de limite de détection et de cadence analytique, de mobilité/portabilité et donc de distribution spatio-temporelle des données (Kazemi et al., 2006 ; Leibungut et al., 2009). Ces progrès technologiques permettent désormais aux scientifiques de posséder une large gamme de traceurs de différentes origines et de larges gammes d'âges. C'est cette approche dénommée "multi-traceurs" (Fontes, 1980 ; Abbott et al., 2016), couplée à des modèles de distribution des traceurs, comme les lumped parameter models (LPM) (Maloszewski et Zuber, 1996), ou des modèles numériques des aquifères (Reilly et al., 1994 ; Goode, 1996) qui est privilégiée pour l'étude des processus circulatoires et qui permet aux hydrogéologues d'obtenir une image des processus circulatoires et réactifs à l'œuvre dans le milieu souterrain. Parmi ces processus, la caractérisation de la recharge des aquifères est une donnée importante pour la connaissance globale du système. Les traceurs environnementaux associés aux eaux de recharge peuvent permettre de mieux contraindre ces eaux dans un aquifère où la recharge est faible comme les systèmes arides par exemple. Dans ce dernier cas, il est essentiel d'évaluer scientifiquement l'origine et le taux de renouvellement des aquifères pour pouvoir les utiliser comme source durable d'approvisionnement en eau (Bouchez et al., 2019). Le développement important des surfaces imperméables par le développement exponentiel des villes et surfaces commerciales dans le monde, modifie les processus de recharge localement en favorisant un transfert rapide des eaux de pluie et leurs polluants vers les cours d'eau. Une surexploitation des aquifères conduit également à une diminution de la ressource et à un risque accru de pollution (intrusion d'eau saline en milieu côtier par exemple). L'impact de ces perturbations anthropiques sur les bilans d'eau peut être encore caractérisé à l'aide des traceurs environnementaux. A l'échelle du bassin versant, ces traceurs peuvent permettre de caractériser les temps de résidence de l'eau, en lien avec un polluant accidentel (comme à Tchernobyl par exemple) (Le Gall La Salles et al., 2011) ou diffus (comme les nitrates en Bretagne) (Aquilina et al., 2012). La connaissance du temps de résidence de ces eaux doit

également permettre d'évaluer le temps nécessaire à un retour à une eau de bonne qualité chimique. Plus globalement, la vulnérabilité des aquifères à la pollution anthropique ou naturelle, peut être évaluée en partie par l'utilisation de traceurs de temps de résidence. En effet, un aquifère au sein duquel certains transferts d'eau sont rapides (comme une partie de l'eau des karsts par exemple), sont plus sujets au risque de contamination que des aquifères dont les connections avec la surface sont moindres. Les traceurs environnementaux sont ainsi des outils pertinents pour l'étude des mouvements de l'eau dans le milieu souterrain à différentes échelles d'espace et de temps. Malgré la complexité des écoulements en milieux cristallins et karstiques notamment, les traceurs environnementaux permettent d'estimer le temps de résidence des eaux souterraines en lien avec leur utilisation potentielle, leur contamination diffuse ou accidentelle. L'accès à la notion de temps permet également de quantifier des cinétiques de réactions biogéochimiques dans ces milieux et de caractériser les organismes associés à ces réactions. L'ensemble de ces notions sont encore aujourd'hui mal contraintes car globalement peu étudiées à l'échelle de la planète. En effet, la connaissance de l'âge des eaux souterraines, et notamment celles utilisées ou impactées par les activités humaines sont largement inconnues à ce jour (Gleeson et al., 2015). Les eaux les plus jeunes (<50 ans) du milieu souterrain sont pourtant les plus vulnérables à une pollution anthropique, à l'intrusion d'eau salée en milieu côtier, aux perturbations en lien avec le changement climatique. Elles sont également le vecteur de transport géochimique le plus important à l'échelle planétaire, des minéraux du sol et du sous-sol, vers les eaux superficielles que les sont les ruisseaux, rivières ainsi que vers les océans. Elles constituent également un acteur de régulation de la température du climat (Maher et Chamberlain, 2014) et sont celles le plus utilisées pour l'alimentation humaine. Gleeson et al. (2015) ont ainsi estimé à l'aide d'une modélisation de l'analyse de 3769 échantillons d'eau en ^{3}H, une répartition verticale et horizontale de la fraction d'eau « jeune » à l'échelle planétaire. La figure 1 présente le profil moyen de répartition de la fraction « moderne » (<50 ans) basée sur ces travaux. Les 200 premiers mètres semblent contenir au moins 50% d'eau « jeune ». A 500 m de profondeur, la fraction d'eau « jeune » est estimée en moyenne à 20%. On peut noter que du ^{3}H a été mesuré jusqu'à 1500m de profondeur, indiquant potentiellement un mélange dans les forages profonds entre des eaux jeunes et anciennes, a fortiori si les mesures ont été réalisée sur des forages dont l'eau est accessible sur une grande profondeur. Les traceurs de temps de résidence permettent ainsi de préciser les stocks d'eau

planétaires à travers la connaissance du renouvellement de la ressource, de l'évaluation de la recharge et des volumes en jeu. Enfin le changement climatique à l'œuvre actuellement, risque d'influencer les pluies (volume, fréquences, …), les sols (températures, évapotranspiration) et les plantes, et donc le cycle de l'eau. Les eaux souterraines seront impactées par ces changements en termes de quantité et/ou de qualité soit directement (input climatique lui-même) soit par la nécessaire adaptation de l'humanité et des écosystèmes à ces nouvelles contraintes. Là encore, les traceurs environnementaux sont et seront des outils de compréhension de ces changements et permettront également de calibrer par exemple les modèles prédictifs du fonctionnement de ces systèmes souterrains.



Figures 1 : a) Répartition du pourcentage d'eau « jeune » (R_{modern}) sur un profil moyen à l'échelle de la planète, à partir de mesure de ^3H et de modélisation. b) estimation des volumes (et fraction) d'eau souterraine dans les différents compartiments à l'échelle planétaire, en fonction de leurs temps de résidence (Gleeson et al., 2015).

Nous présenterons dans le premier chapitre la place de l'eau souterraine dans le cycle de l'eau et préciserons la notion d'âge de l'eau. Les principaux traceurs, leur gamme d'âges, leurs avantages et limites, ainsi que les champs disciplinaires où ils permettent un accroissement de la connaissance, en lien avec les observations et les modèles seront ensuite détaillés dans le chapitre

2. Nous présenterons ensuite au chapitre 3 les développements méthodologiques menés au sein de Géosciences Rennes et de la plateforme Condate eau de l'OSU de Rennes sur le dosage des CFC et du SF_6 dans les eaux souterraines, pour l'étude du temps de résidence de l'eau et de leur réactivité dans le milieu souterrain. Le chapitre 4 sera dédié à la présentation de trois publications scientifiques dédiées aux résultats de l'exercice d'intercomparaison international sur la mesure des traceurs d'âge de l'eau, organisé à l'OSUR en 2012. Nous développerons au chapitre 5 les principaux travaux scientifiques réalisés et résultats obtenus au sein de l'OSU de Rennes (Géosciences Rennes, Plateforme CONDAT*Eau*) suite aux développements analytiques et travaux réalisés durant cette thèse. Enfin, nous présenterons au chapitre 6 l'évaluation de l'^{4}He, comme potentiel traceur d'âge de l'eau dans un aquifère fracturé superficiel, en précisant ses possibilités d'utilisation et ses limites.

Chapitre 1 : Généralités sur l'apport des traceurs de temps de résidence à l'hydrogéologie.

A. L'eau souterraine et le cycle de l'eau

Les flux et les quantités d'eau (et d'énergie) mis en œuvre dans le milieu souterrain sont fonction de la géologie, du climat et de la topographie de la région concernée. La compréhension de ce système complexe, mettant en jeu les lois de la physique, de la chimie et de la biologie est encore aujourd'hui mal connue. En effet, l'accessibilité limitée du milieu souterrain rend les observations et la compréhension de son fonctionnement très partielles. L'étude de la circulation de l'eau en milieu souterrain a longtemps été et est encore réalisée par des bilans d'eau, entre les pluies et les débits de sources et des rivières, à l'échelle d'un bassin hydrographique. Les travaux de Pierre Perrault (1674) et Edmé Mariotte (1686) montrent les premiers la relation entre les précipitations et le débit des cours d'eau en se basant notamment sur des mesures précises au niveau du bassin de la Seine. Cette vision globale du système ne bénéficie pas alors des progrès de la géologie survenus surtout à partir du 19eme siècle. Il est admis depuis le début du 20eme siècle que l'eau souterraine fait partie intégrante du cycle de l'eau à l'échelle de la planète (figures 2). Le sous-sol reçoit et transmet l'eau aux différents compartiments de la terre et de l'atmosphère. L'eau (la molécule d'eau) est présente sous ses différentes formes physiques le long de son cycle. L'énergie mise en œuvre pour ce cycle provient essentiellement du soleil, de la force de rotation de la terre et de la gravité.

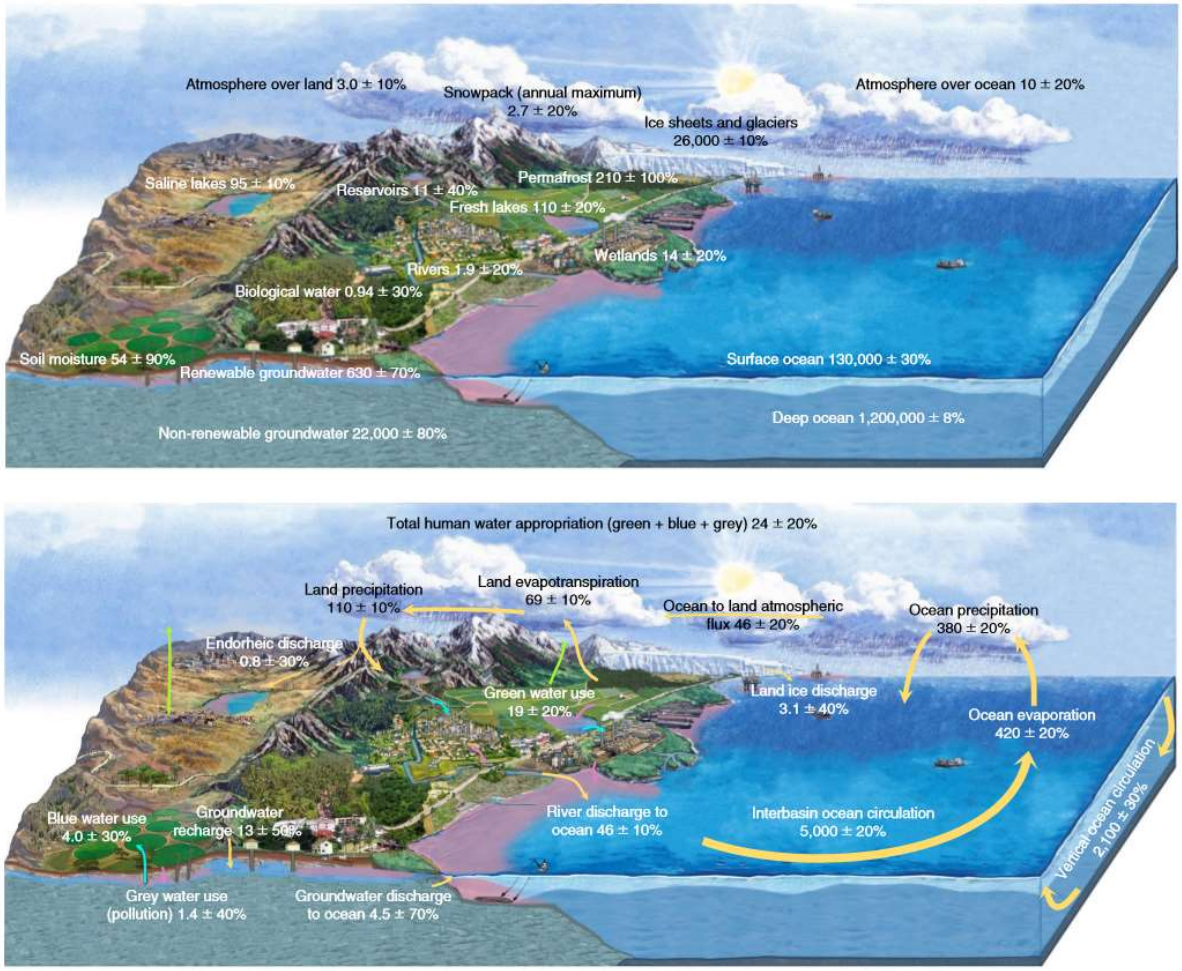


Figure 2 : Diagramme du cycle hydrologique global à l'Anthropocène *. Les volumes sont exprimés en 10^3 Km^3 et les flux en 10^3 km^3/an. Les besoins humains (24 103 Km^3/an) sont présentés en vert (humidité du sol utilisée par l'agriculture, flèches vertes), bleu (eau de consommation utilisée par l'agriculture, l'industrie et les activités domestiques (flèches bleues) et gris (eau nécessaire pour diluer les polluants humains qui est représenté par la couleur rose et les flèches roses) (extrait de Abbott et al., 2019).

Dans le sous-sol, l'eau est principalement présente sous forme liquide et suit essentiellement les lois de la gravité. La tendance générale de l'eau dans la zone non saturée est d'atteindre plus ou moins rapidement le toit de la nappe sous l'effet de la gravité. Une fois au sein de la zone saturée, l'eau se déplace préférentiellement le long de gradients hydrauliques, c'est à dire des hauts topographiques vers les bas topographiques. Les ruisseaux, les rivières, les fleuves, les lacs et les océans sont les exutoires naturels de ces eaux souterraines (Ponce, 2006). L'eau souterraine est

ainsi, à la différence des autres ressources minérales, renouvelable. Doll et Fiedler (2008) ont estimé un volume annuel de recharge d'environ 13 000 Km^3 sur les terres, ce qui représente à peu près un tiers des ressources renouvelables d'eau douce de la planète. Le tableau 1 présente les caractéristiques physiques de chaque compartiment terrestre contenant l'eau.

Paramètre	Surface (km^2) × 10^6	Volume (km^3) × 10^6	Volume (%)	Profondeur équivalente (m)	Temps de résidence
Océans et mers	361	1 370	94	2 500	~4 000 ans
Lacs et réservoirs	1,55	0,13	<0,01	0,25	~10 ans
Marécages	<0,1	<0,01	<0,01	0,007	1–10 ans
Rivières	<0,1	<0,01	<0,01	0,003	~2 semaines
Humidité du sol	130	0,07	<0,01	0,13	2 semaines–1 année
Eau souterraine	130	60	4	120	2 semaines–10 000 ans
Calottes glaciaires et glaciers	17,8	30	2	60	10–1 000 ans
Eau atmosphérique	504	0,01	<0,01	0,025	~10 jours
Eau biosphérique	<0,1	<0,01	<0,01	0,001	~1 semaine

SOURCE : Nace, 1971.

Tableau 1 : estimation du bilan hydrique du monde (Nace, 1971, issu de Freeze and Chery, 1979).

L'eau est donc présente essentiellement dans les océans (le plus souvent salée) et dans une moindre mesure dans l'eau souterraine et dans les glaciers (sous forme d'eau douce). Les volumes globaux d'eau souterraine ont été revus récemment par plusieurs auteurs. Ils ont été estimés à 4 millions de Km^3 par Lvovitch (1979), volume qui caractérise l'eau « active » et à 22,6 millions de km^3 par Gleeson et al. (2015). Cette dernière estimation repose sur le volume d'eau présent dans les deux premiers kilomètres de la croûte terrestre, qui possède une fraction même infime d'eau récente. En termes de profondeur, il est à noter que la profondeur moyenne de la ressource calculée dans le tableau 1 est de 120m. Le temps de résidence de l'eau souterraine, soit le temps qui s'écoule entre l'entrée de la molécule d'eau dans la zone saturée du sous-sol (appelé aussi toit de la nappe) et sa sortie à l'exutoire, est ainsi estimé de quelques semaines à quelques milliers d'années, soit la plage de temps la plus large de l'eau dans le système terrestre. Les structures géologiques rencontrées par l'eau d'infiltration ont des répercussions importantes sur les caractéristiques de la

circulation de l'eau (flux, vitesse, mélange, temps de résidence). L'eau circule en effet dans la porosité des roches, notamment au sein du système fracturé de ces mêmes roches.

Au cours du 20e siècle, la prise en compte de la vulnérabilité de la ressource en eau souterraine par les scientifiques, vient de l'approche intégrative de ces études par les hydrophysiciens, les hydrochimistes, les agronomes et les chercheurs en sciences sociales. Qu'il s'agisse d'étude de pollution ou de protection de la ressource, l'hydrogéologie nécessite ainsi des grandeurs pertinentes de caractérisation comme la porosité, la perméabilité, les volumes, les flux, la recharge, le temps de résidence.

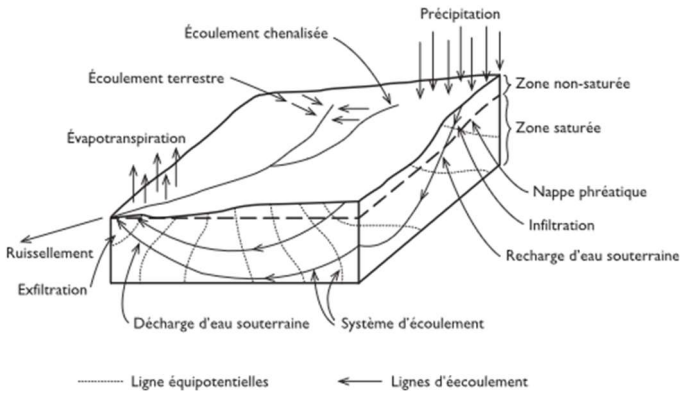


Figure 3 : circulation de l'eau au niveau du bassin hydrographique (Kazemi et al., 2006)

B. Les traceurs d'âges de l'eau dans le temps

Les travaux de Henri Darcy forment les fondements de l'hydrogéologie moderne, associant l'eau et la géologie. La conductivité hydraulique (Darcy, 1956), varie sur plusieurs ordres de grandeurs dans les milieux naturels, du fait de la complexité de ces derniers. Cette complexité s'accompagne d'une grande hétérogénéité dans les lignes de flux des eaux souterraines, qu'il est difficile d'appréhender par les observations. Vogel (1967), fut le premier à identifier la notion de temps de résidence (âge hydraulique) à partir de la loi de Darcy (équation 1). Cette notion, définie au chapitre 2, nécessite de connaître l'épaisseur, la porosité et la recharge de l'aquifère concerné.

$$T = H\theta/R \times \mathrm{Ln}\,(H/(H-Z)) \qquad (1)$$

Avec T : âge hydraulique, H : épaisseur de l'aquifère, θ : porosité, Z : profondeur de l'eau étudiée, R : recharge.

Une autre approche d'estimation du temps de résidence des eaux souterraines s'est développée depuis les années 1950, notamment suite aux travaux de William Frank Libby et Friedrich Begemann (Libby, 1953 ; Begemann and Libby, 1957). Libby et Begemann définissent la notion de « temps de stockage » et d'« âge moyen de la masse d'eau» dans un réservoir, notamment à partir de mesures de ^{3}H d'origine atmosphérique, dans des eaux prélevées en forage. Ils sont à ce titre, identifiés comme les cofondateurs de la science de l'âge de l'eau souterraine (Kazemi et al., 2006). Les essais nucléaires atmosphériques aux États-Unis, en URSS et dans une moindre mesure en France de 1945 à 1962, ont provoqué une introduction importante de ^{3}H dans l'air (Figure 3). Ce tritium radioactif a alors été intégré dans les précipitations à la molécule d'eau (^{3}HHO) qui alimente le milieu souterrain. La décroissance radioactive du ^{3}H, permet de remonter au temps écoulé depuis l'interruption de l'interaction entre l'atmosphère et l'eau (équation 2) :

$$t = \lambda^{-1} \ \ln[(\ ^{3}H_{m}\ )/(\ ^{3}H\ _{0})] \qquad (2)$$

Avec $^{3}H_{m}$: tritium mesuré, $^{3}H_{0}$: concentration initiale de tritium, λ: constante radioactive du tritium, *t*= temps

Au cours de la même décennie, Munnich est le premier auteur à utiliser la décroissance du ^{14}C pour l'étude des eaux souterraines (Munnich, 1957). La publication de Brinkmann, Munnich et Vogel en 1959 (Brinkmann et al, 1959) est également un papier fondateur de la mesure de l'âge de l'eau à l'aide du ^{14}C (Kazemi et al., 2006).

L'utilisation des traceurs environnementaux pour l'étude temporelle des mouvements de l'eau souterraine s'est depuis lors beaucoup développée, notamment en liaison avec les progrès technologiques liés aux développements instrumentaux. Ceci a conduit à une diminution des limites de détection des systèmes de mesure et donc à la possible utilisation de traceurs à l'état de traces. Nous pouvons ici évoquer l'utilisation des isotopes stables de l'eau (Fritz et Fontes, 1980 ; Payne, 1981 ; Mazor, 1997), suite aux développements analytiques en spectrométrie de masse (McKinney et al., 1950 ; Bigeleisen et al., 1952 ; Epstein et Mayeda, 1953 ; Nier et Inghram, 1947 ; Kendall et Coplen, 1985) pour des études hydrogéologiques à l'échelle de la saison à quelques années ou pour

les eaux fossiles (jusqu'au million d'années). Les traceurs atmosphériques anthropiques (CFC, SF_6 notamment) sont utilisés depuis les années 1980 dans les études des courants marins et des mouvements d'eaux souterraines récentes (<70 ans), suite au développement d'un détecteur suffisamment sensible pour les détecter dans l'air et surtout dans l'eau. Les travaux de James Lovelock ont permis le développement du détecteur à capture d'électrons (Lovelock, 1970) et ainsi d'atteindre une sensibilité suffisante pour mesurer ces gaz à l'état de traces dans l'atmosphère et l'hydrosphère : ppt (10^{-12}) dans l'air à ppq (10^{-15}) dans l'eau (Busenberg et Plummer, 1992). L'analyse de l'isotope 3 de l'hélium (^3He), dont la concentration est de l'ordre de 6,4 x10^{-14} cm^3/g dans une eau équilibrée à 10°C, requiert à la fois une séparation de l'isotope 3 et 4 de l'hélium (ce dernier étant 1 million de fois plus concentré) et un système de détection très sensible. Ici encore, c'est la spectrométrie de masse, couplée à une chaîne de purification des gaz, qui permet d'atteindre ces limites de détection très basse, par notamment le développement des spectromètres de masse à secteur magnétique (Tolstikhin et Kamensky, 1969 ; Kamensky, 1990). Des développements analytiques sont toujours d'actualité aujourd'hui, notamment pour l'utilisation des isotopes de l'argon (^{39}Ar), du krypton (^{85}Kr, ^{81}Kr), dont les concentrations naturelles sont très basses (ppq ou 10^{-15} dans l'eau). Des techniques basées sur la spectrométrie de masse à accélération (AMS) ou « atom trapp trace analysis (ATTA) sont mises au point aujourd'hui dans quelques laboratoires seulement dans le monde (Sturchio et al., 2004 ; Chen et al., 1999 ; Jiang et al., 2011), car très couteuses et très contraigantes car elles nécessitent des volumes d'eau importants parfois (de quelques centaines à milliers de litres d'eau).

Des techniques de mesures in situ des gaz dissous apparaissent également depuis quelques années, également basées sur la spectrométrie de masse, couplée à une membrane perméable aux gaz, telles que le MIMS (membrane inlet mass spectrometer) (Kana et al, 1994 ; Ketola, 2002 ; Chatton et al., 2017 ; Chatton, 2018 ; Visser et al., 2013 ; Brennwald et al., 2016). Elles ne permettent pas d'atteindre des sensibilités suffisantes pour mesurer les isotopes à l'état de traces, mais donnent accès à une grande fréquence de mesure (plusieurs mesures par minute), ce qui permet d'imager l'hétérogénéité des milieux souterrains (diagraphie gazeuse en forage), les lacs et les rivières. Les gaz majeurs (Ne, Ar, Kr, Xe, He, N_2, O_2, CO_2, …) peuvent ainsi être analysés et permettre

l'accès à des températures de recharge (Noble Gas Temperature) (Aeschbach-Hertig et al., 2000 ; Chatton, 2017) ainsi qu'à des âges estimés à partir de la mesure de l'hélium-4 (Chatton et al., 2016).

Le développement technologique se poursuit au sein des équipes de recherche dans le monde, pour améliorer encore la sensibilité, la miniaturisation et la fréquence d'acquisition des systèmes de mesures des gaz dissous et des isotopes dans l'eau, afin de mieux comprendre les processus circulatoires difficilement observables. Les besoins des hydrologues et hydrogéologues en mesures de traceurs sont grandes, afin de documenter leur vision de leur domaine d'étude respectif et dans un but également de plus en plus important de validation des modèles numériques prédictifs. Toutefois, associée à la mesure, la notion d'âge de l'eau nécessite d'être bien décrite, notamment par la conceptualisation du terme « d'âge » et à travers l'étude détaillée des processus affectant le mouvement de l'eau dans le milieu souterrain. Les processus de dispersion, d'advection et de diffusion vont affecter la concentration des traceurs dissous et ainsi indiquer un âge ou un temps qui ne sera pas stricto-sensu celui de l'eau. Les mélanges d'eau eux-mêmes doivent être bien compris afin de remonter au temps d'entrée de l'eau dans le milieu souterrain. Il est ainsi nécessaire de connaitre lorsque l'on s'intéresse au temps de résidence de l'eau dans le milieu souterrain, les paramètres spécifiques du site : géologie, structure du bassin versant, lithologie, minéralogie… afin d'acquérir une image précise de l'aquifère étudié. La modélisation numérique pourra compléter cette vision et/ou utiliser les observations d'âges pour étalonner les modèles.

C. Définitions et représentations des notions de temps dans le milieu souterrain

Quel est l'âge de l'eau ? Cette question est fréquemment posée par les hydrogéologues ou les gestionnaires de l'eau afin de répondre au besoin de mieux connaître la ressource, de mieux la préserver pour une exploitation durable, que ce soit en termes de quantité ou de qualité de l'eau. En effet, une eau jeune (<70 ans) dans un aquifère, indique un taux de renouvellement important (donc une réserve d'eau plutôt limitée) et un lien rapide avec les pluies dans la zone de recharge (lié à la petite taille du réservoir et/ou à la bonne transmissivité du milieu). Une eau récente peut également être considérée comme vulnérable au regard d'activités humaines polluantes et donc être un indicateur de vulnérabilité de la ressource. A l'inverse, un temps de résidence important indique un renouvellement lent de la ressource et donc un réservoir important ou une circulation

lente ainsi qu'une vulnérabilité faible au regard des activités polluantes en surface. Cette notion est également importante lorsqu'il est envisagé de stocker des déchets dans le milieu souterrain (nucléaires, CO_2, …), afin d'estimer le risque de dissémination au regard de la circulation de l'eau. Cette notion est enfin très utilisée par les modélisateurs des écoulements souterrains afin de contraindre les modèles numériques développés (Leray et al., 2012). De nombreuses définitions sont utilisées pour caractériser le temps de l'eau dans le milieu souterrain (Kazemi et al., 2006).

Le temps de résidence réfère ainsi à la différence de temps entre l'entrée de l'eau dans le milieu souterrain et sa sortie à l'exutoire naturel. **L'âge de l'eau** quant à lui, considère la différence de temps entre l'entrée de l'eau dans le milieu souterrain et sa mesure à un endroit donné de son parcours, à savoir dans un forage par exemple (Modica et al., 1998). Le temps de résidence prend donc en compte le transfert de l'eau dans la zone non saturée et dans la zone saturée. L'âge à l'exutoire naturel est ainsi équivalent au temps de résidence de l'eau. Dans le même ordre d'idées, **le temps de transit** est défini comme le temps que met une molécule d'eau à aller d'un point à un autre de l'aquifère. Cette notion est particulièrement développée lors d'expériences de traçage souterrain ou dans des études de pollution (Clark et al., 2005). Lorsque le traceur utilisé pour déterminer le temps est intégré à la molécule d'eau (comme le ^3H par exemple) **l'âge traceur** est équivalent à l'âge de la molécule d'eau. Dans le cas de composés dissous comme les gaz ou des composés solides, l'âge traceur et l'âge de l'eau peuvent être différents en raison des processus gravitaires, de diffusion, de dispersion ou d'adsorption de ces composés.

Une notion de temps largement présente dans la littérature est le terme de **temps de résidence moyen** ou **d'âge moyen** de l'eau. Le terme de « moyen » fait référence à une distribution des âges des molécules d'eau présentes dans un échantillon. En effet, chaque molécule d'eau possède sa propre « histoire » ou « trajet » et donc un temps ou un âge qui lui sont associés. Prélevé à l'exutoire ou au point de prélèvement, l'échantillon d'eau sera composé des *n* molécules d'eau d'âges différents. La moyenne statistique de ces âges représente donc le premier moment de la distribution d'âges. La figure 4 présente le concept de mélange d'eau et de temps de résidence moyen.

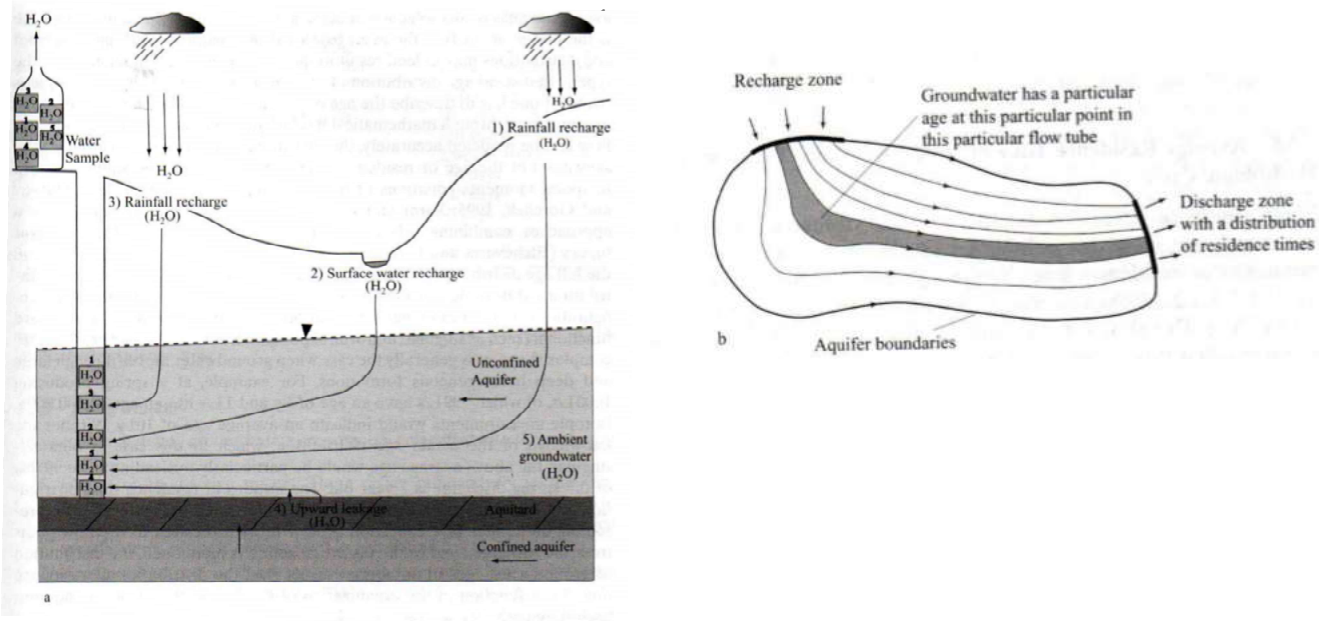


Figure 4 : représentation schématique du mélange d'eau dans le milieu souterrain (a) et du concept de temps de résidence moyen (b) (extrait de Kazemi et al., 2006).

L'âge traceur est obtenu par la mesure d'un traceur d'âge dans un échantillon. La concentration du traceur est liée aux processus de recharge puis aux processus physiques (et parfois chimique) de circulation dans le milieu souterrain. La comparaison de la concentration à la chronique (fonction d'entrée) du traceur (atmosphérique, lithologique ou en décroissance radioactive) permettra de calculer un **âge apparent** de l'eau. L'accès à l'**âge moyen** suppose de connaître le modèle de mélange des eaux (fonction de transfert). La figure 5 présente plusieurs exemples de mélanges d'eau pour un âge moyen équivalent. L'échantillon peut ainsi contenir des molécules d'eau qui ont rechargé l'aquifère sur un intervalle de temps court (5a). Les processus physiques d'écoulement (dispersion, diffusion) génèrent ainsi une distribution gaussienne de l'âge de la masse d'eau considérée, autour de la moyenne t_{ave}. La distribution des âges en 5b, représente pour un même âge moyen, le mélange d'une masse d'eau à recharge courte avec une intrusion diffuse d'eau d'un aquitard adjacent à la ligne de flux. Les mélanges bimodaux présentés en 5c et 5d, ont également le même âge moyen, pour des origines de masses d'eau plus anciennes ou plus jeunes dans le mélange. Il est ainsi important de considérer que l'âge moyen de l'eau représente une composition d'eaux d'origines diverses, associée à une distribution de ces âges.

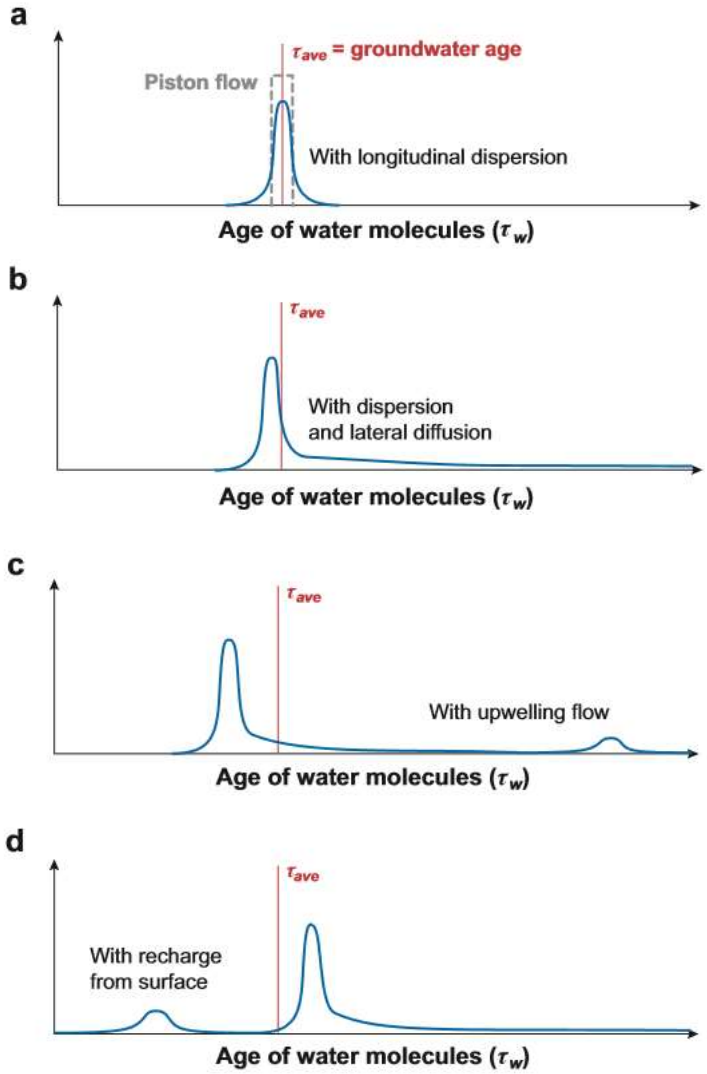


Figure 5 : Présentation de la distribution des âges de l'eau en fonction du modèle de mélange en référence à l'âge moyen (t_{ave}) (Extrait de Bethke and Johnson, 2008).

La distribution des âges de l'eau est ainsi liée aux processus physiques de mélange à différentes échelles d'espace et de temps. La dispersion et l'advection sont liées aux processus hydrodynamiques de transport de l'eau dans les roches en lien avec leur hétérogénéité. A plus large échelle, les processus de mélange sont également liés aux lithologies rencontrées (à leurs propriétés hydrogéologiques, leurs contrastes), aux circulations au sein du bassin versant et au sein d'un forage par exemple. Au point de mesure ou de prélèvement, l'eau est ainsi composée de « lignes de flux » de différents âges. L'âge de l'eau est ainsi représenté par une fonction de distribution des âges, liée

au processus d'écoulement. Mais l'effet du mélange peut varier en fonction du traceur considéré (Bethke and Johnson, 2008). La figure 6 présente l'effet d'un mélange binaire mesuré par 3 traceurs différents.

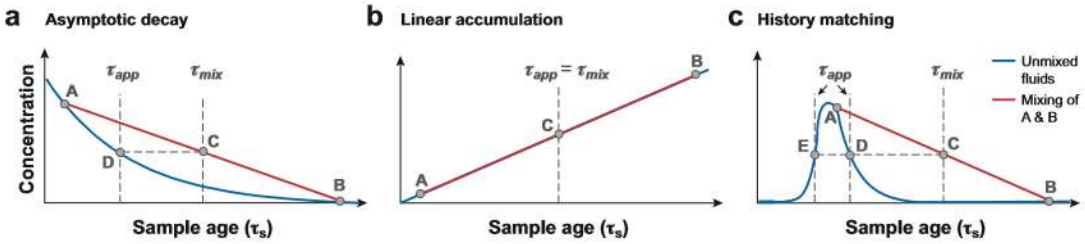


Figure 6 : âge apparent (t_{app}) d'un mélange binaire de deux eaux, observé par une distribution asymptotique (CFC par exemple), linéaire (^{4}He par exemple) et évènementielle (^{3}H par exemple) et âge du mélange (t_{mix}).

La figure 6a présente l'interprétation du mélange à l'aide d'un traceur radioactif décroissant (^{14}C, ^{36}Cl…). La concentration décroit donc de manière asymptotique et le mélange de deux eaux tendra à rajeunir le mélange (t_{app}) par rapport à l'âge réel du mélange (t_{mix}). Dans le cas d'un traceur accumulatif (6b) (^{4}He par exemple), la concentration croit linéairement avec le temps et donc les deux âges ne sont pas différenciés (t_{app}=t_{mix}). Les traceurs évènementiels décroissants auront également tendance à indiquer un mélange d'eau plus jeune (t_{app}) que l'âge réel du mélange (t_{mix}). Les âges D et E sont définitivement plus jeunes que l'âge du mélange et même E est plus jeune que les deux extrêmes du mélanges (A et B). La notion **d'âge « apparent »** (t_{app}) est donc intimement liée au traceur considéré (à sa fonction d'entrée) et aux mélanges inhérents à la circulation de l'eau dans le milieu souterrain. Cette notion doit être vue comme une première approximation de la notion d'âge de l'eau et doit inciter les scientifiques à mieux caractériser les mélanges par une approche multi-traceurs, si possible avec des périodes de quantification différentes (traceurs d'eau jeunes, d'eaux anciennes, traceurs radioactifs, évènementiels, …) afin de reconstruire les origines du mélange d'eau observé.

D. Représentation et modélisation des âges

L'approche « traceurs » pour estimer le temps de résidence de l'eau dans le milieu souterrain suppose de mesurer la concentration du ou des traceurs à l'exutoire (source ou rivière par exemple) ou au point de mesure (forage par exemple) et de connaître (ou de mesurer) les concentrations du même traceur à l'entrée du système. Les chroniques de CFC, SF_6 et ^3H par exemple sont ainsi bien documentées dans la littérature, à partir de réseaux de mesure (NOAA/CMDL pour les CFC et SF6 - https://www.esrl.noaa.gov/gmd/ ; OMM et AIEA pour le ^3H - h2o.iaea.org). L'influence de la topographie et de l'hétérogénéité du milieu souterrain sera prépondérante sur la circulation et le mélange des eaux entre l'entrée (recharge) et la sortie (décharge) des eaux. L'utilisation des traceurs permet une approche simple de cette circulation à l'aide des « lumped parameter models » (Maloszewski and Zuber, 1982 ; Zuber, 1986 ; Zuber and Maloszewski, 2001). On présume ainsi que le milieu souterrain est un système fermé et saturé d'eau, relativement homogène, en en condition stationnaire de circulation, qu'il possède une zone de recharge définie, et une zone de décharge pour la mesure du traceur. Il est possible de considérer une simple ou une double porosité du système souterrain (figure 7).

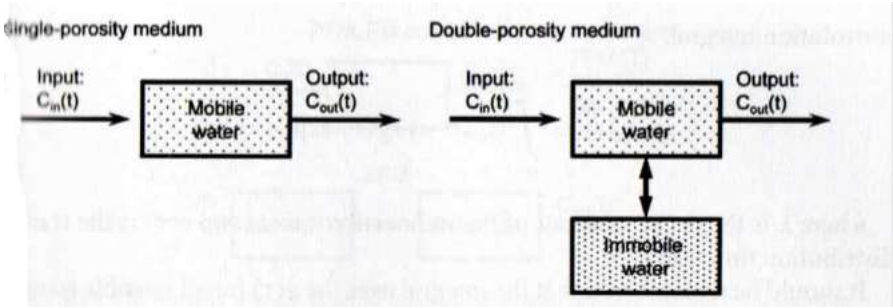


Figure 7 : modèle conceptuel de l'approche « Lumped parameter » dans l'eau souterraine (Leibundgut et al., 2009).

Chaque « lumped parameter model » est caractérisé par sa propre fonction de distribution, qui peut être simplement représentée par 2 paramètres : le temps de transit moyen (t) et le flux (Q) ou le volume (Vm) (Leibungut et al., 2009) :

$$Vm = Qt \tag{2}$$

Le temps de résidence (ou de transit) moyen représente la moyenne des temps de chaque ligne de flux, pondérée par le flux d'eau. La détermination du temps est donc réalisée par la connaissance de la fonction d'entrée du traceur dans l'aquifère ($C_{in}(t)$) et la transformation de cette fonction par la fonction de distribution g (Maloszewski and Zuber, 1982) :

$$C_{out}(t) = \int_{-\infty}^{t} C_{in}(t') \cdot g(t-t') \cdot e^{-\lambda(t-t')} dt' \quad (3)$$

Avec λ, constante de désintégration radioactive et g(t-t'), fonction de distribution du temps de résidence. t = date d'échantillonnage ; t'= date d'entrée de la parcelle d'eau considérée.

$e^{-\lambda(t-t')} = 1$ dans le cas d' un traceur non radioactif.

L'intégrale $g(t\text{-}t')$ de $-\infty$ à t doit être égale à 1 pour l'ensemble des temps de transit considérés. Les fonctions de distribution les plus représentées dans le milieu souterrain sont indiquées et représentées ci-après. L'âge moyen τ est ainsi estimé par l'équation (4) :

$$\tau = \int_{-\infty}^{t} (t-t')\, g(t-t')\, dt \quad (4)$$

Il existe ainsi de nombreuses fonctions de distributions g, dépendantes de la géométrie des aquifères, de leur hétérogénéité et de celle de la zone d'observation du traceur (forage). Les modèles d'écoulement, présentés ici, sont principalement issus des travaux de synthèse de Jurgens et al., (2012) présentant le logiciel LPM tracer, développé au sein de l'USGS afin d'interpréter les traceurs d'âges de l'eau.

a. Le modèle d'écoulement piston (PFM)

Le modèle d'écoulement « Piston » représente la plupart du temps le modèle d'écoulement le plus simple, dans un milieu souterrain idéalisé et représenté comme un tube, limitant ainsi les mélanges. Ce modèle représente donc un traceur allant de la zone de recharge au point d'observation (forage par exemple) sans dispersion ni mélange. Ce modèle peut être considéré dans le cas de faible dispersion, de vélocité élevée et où le chemin de l'eau peut être considéré comme court. Il peut être également observé dans le cas de mesure en forage peu profond et/ou crépiné sur une faible épaisseur. La figure 8 présente schématiquement ce type de circulation.

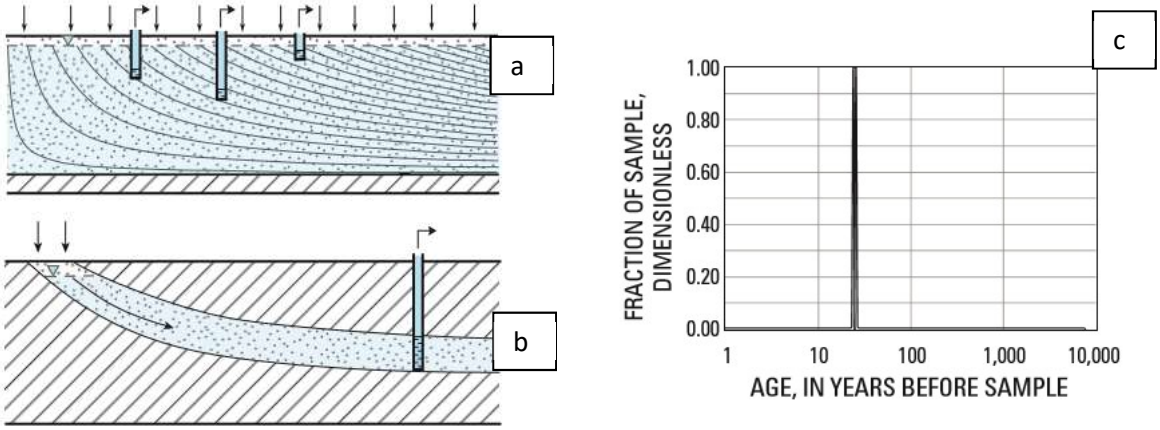


Figure 8 : écoulement de type piston dans un aquifère libre, avec associé à une observation dans des forages crépinés sur une faible épaisseur (a) au sein d'un aquifère confiné (b) et fonction de distribution d'âge piston de 25 ans à l'exutoire associée (c). (Extrait de Jurgens et al., 2012).

La fonction de distribution associée à ce type d'écoulement (figure 7b) est donnée par :

$$g(\tau) = \delta(t - t' - t) \qquad (5)$$

Avec δ : fonction delta Dirac.

b. Le modèle d'écoulement exponentiel (EMM)

Le modèle d'écoulement exponentiel est applicable aux aquifères non confinés, d'épaisseur constante et recevant une recharge homogène sur toute la zone considérée. L'âge de l'eau augmente ainsi de façon logarithmique de la surface au fond de l'aquifère. Ce modèle peut s'appliquer pour des forages d'observation traversant l'aquifère et crépinés sur une grande longueur (figure 9a).

$$g(t - t') = \frac{1}{t}\, e^{-\frac{(t-t')}{t}} \qquad (6)$$

La fonction de distribution associée à ce type d'écoulement est représentée figure 9b.

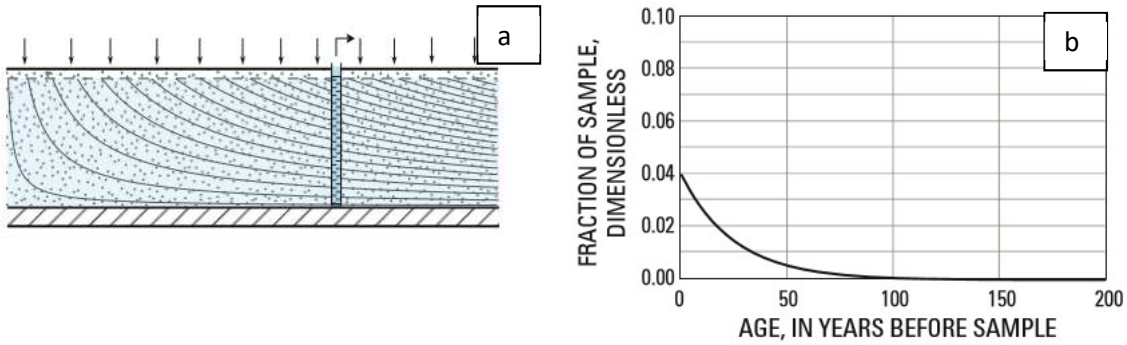


Figure 9 : représentation du modèle d'écoulement exponentiel (a) et de la fonction de distribution associée g(t-t') (b), pour un échantillon ayant un âge moyen (t) de 25 ans, au pas de 1 an. (Jurgens et al., 2012).

c. Le modèle combiné Piston et Exponentiel (EPM)

Le modèle d'écoulement Exponentiel-Piston combine les deux précédents modèles d'écoulement (PFM et EMM) en série, le long des lignes de flux, peu importe l'ordre des écoulements. La fonction de distribution de ce modèle est donnée par l'équation (7) et représentée figure 10.

$$g(\tau) = \frac{\eta}{t} e^{[\frac{-(\eta(t-t'))}{t}(+\eta-1)]} \; pour\ t \geq (\eta-1)t/\eta \qquad (7)$$

$$g(\tau) = 0\ pour\ t \leq (\eta-1)t/\eta$$

η représente la fraction volumique du volume total divisé par le volume d'eau en circulation exponentielle ne recevant pas de recharge (PFM) :

$$\eta = (x^* + x)/x = x^*/x + 1 = EPM\ ratio + 1 \qquad (8)$$

x représente le volume lié à l'écoulement à recharge constante (EMM), x* représente le volume lié à l'écoulement ne recevant pas de recharge (PFM). Ce modèle autorise un modèle d'écoulement proche de l'exponentiel (EPM ratio= 0, η =1) ou du piston pur (EPM >5).

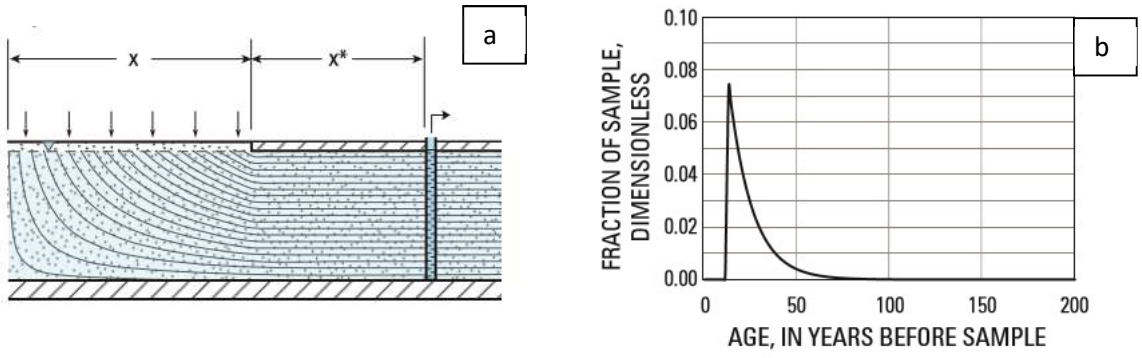


Figure 10 : représentation du modèle d'écoulement EPM (a). La longueur (ou volume caractéristique du EMM est indiqué par x, celle du PFM par x^*. Le forage d'observation traverse l'ensemble de l'aquifère. La fonction de distribution est présentée en (b), avec un EPM=1 et un âge moyen de 25 ans. (Jurgens et al., 2012).

d. Le modèle exponentiel partiel (PEM)

Ce modèle d'écoulement est très proche du modèle exponentiel classique, mais il s'applique au cas particulier, mais fréquent, où seule la partie inférieure de l'aquifère est échantillonnée (figure 11a). Les ouvrages de pompage d'eau pour l'alimentation sont souvent configurés selon ce modèle de fonctionnement. La fonction de distribution associée à ce modèle est indiquée par l'équation (9) et représentée figure 9.

$$g(t-t') = \frac{\eta}{t_{_aq}}\ e^{-\frac{(t-t')}{t_aq}} \quad pour\ t-t' \geq t_aq\ ln(\eta) \qquad (9)$$

$$g(\tau) = 0\ pour\ t-t' \leq t_{_aq}\ ln(\eta)$$

η représente la fraction volumique du volume total divisé par le volume d'eau échantillonné par le puits :

$$h = (z^* + z)/z = z^*/z + 1 = PEM\ ratio + 1 \qquad (10)$$

$$t_{_aq} = t/(1 - \ln(1 - (z^*)/(z + z^*))) \qquad (11)$$

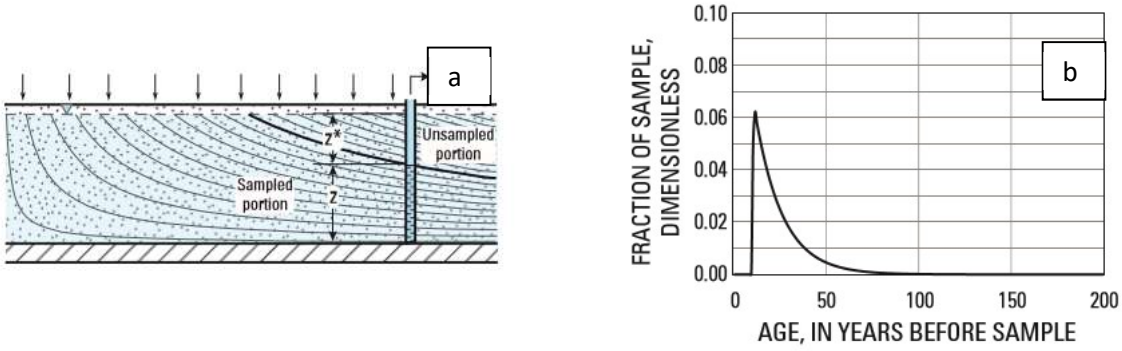


Figure 11 : représentation du modèle d'écoulement PEM (a). z^* représente la longueur de l'aquifère non échantillonnée, z la longueur du forage échantillonné, $z+z^*$ représente l'épaisseur totale de l'aquifère. La fonction de distribution est présentée en (b), avec un PEM=1 et un âge moyen de 25 ans. (Jurgens et al., 2012).

e. Le modèle dispersif (DM)

Ce modèle a été défini dans les années 1980 par les travaux de Kreft et Zuber (1978) et Maloszewski et Zuber (1982). Ce modèle est applicable aux écoulements précédemment présentés, au sein desquels, la dispersion du traceur liée à l'hétérogénéité de l'aquifère et du traceur lui-même doit être prise en compte. Lorsque la vélocité (ou advection) est faible au regard de la dispersion, ce paramètre peut en effet modifier la distribution des temps de résidence à l'exutoire en élargissant cette dernière. La figure 12 présente un schéma de principe des écoulements Piston, Dispersif et Exponentiel.

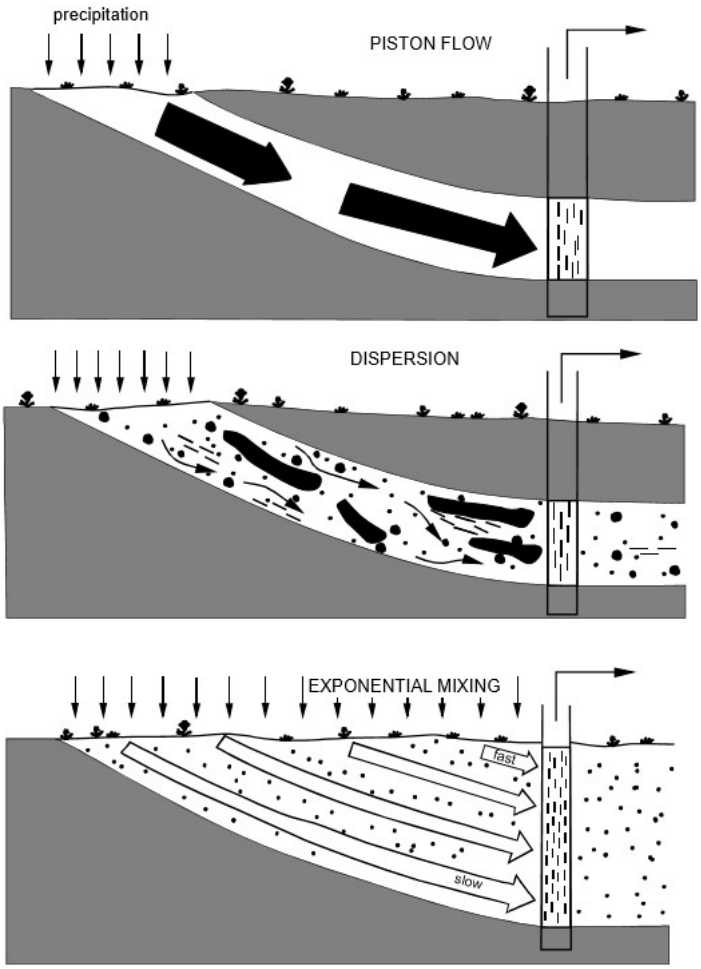


Figure 12 : représentation en deux dimensions des écoulements type « piston », « piston dispersif » et « exponentiel » (extrait de Geyh, dans Mook (2000)).

La dispersion est caractérisée par le paramètre de dispersion D_p, qui est l'inverse du nombre de Peclet et est égal au rapport du coefficient de dispersion sur la vélocité à l'exutoire (équation 12).

$$DM_{g(t-t')} = \frac{1}{\tau_s}\frac{1}{\sqrt{4\pi DP\frac{t-t'}{\tau_s}}}e^{\left(-\frac{\left(1-\frac{t-t'}{\tau_s}\right)^2}{4DP\frac{t-t'}{\tau_s}}\right)} \qquad (12)$$

La figure 13 présente les écoulements précédemment décrits associés à de la dispersion (a) et la représentation de la fonction de distribution g pour un coefficient de dispersion de 0,5 et un âge moyen de 25 ans. Il est intéressant de noter l'élargissement et donc le rajeunissement de l'âge apparent de l'eau par dispersion, par rapport au modèle piston présenté figure 8b (Maloszewski et Zuber, 2001). Le modèle dispersif est sans doute plus représentatif que le modèle piston, de la réalité d'un modèle d'écoulement sans mélange dans le milieu souterrain. La difficulté ici est d'estimer le coefficient de dispersion. Des expériences in situ de traçage, peuvent permettre d'estimer ce dernier, sur une zone restreinte de l'aquifère et d'extrapoler par la suite à l'ensemble de l'aquifère concerné.

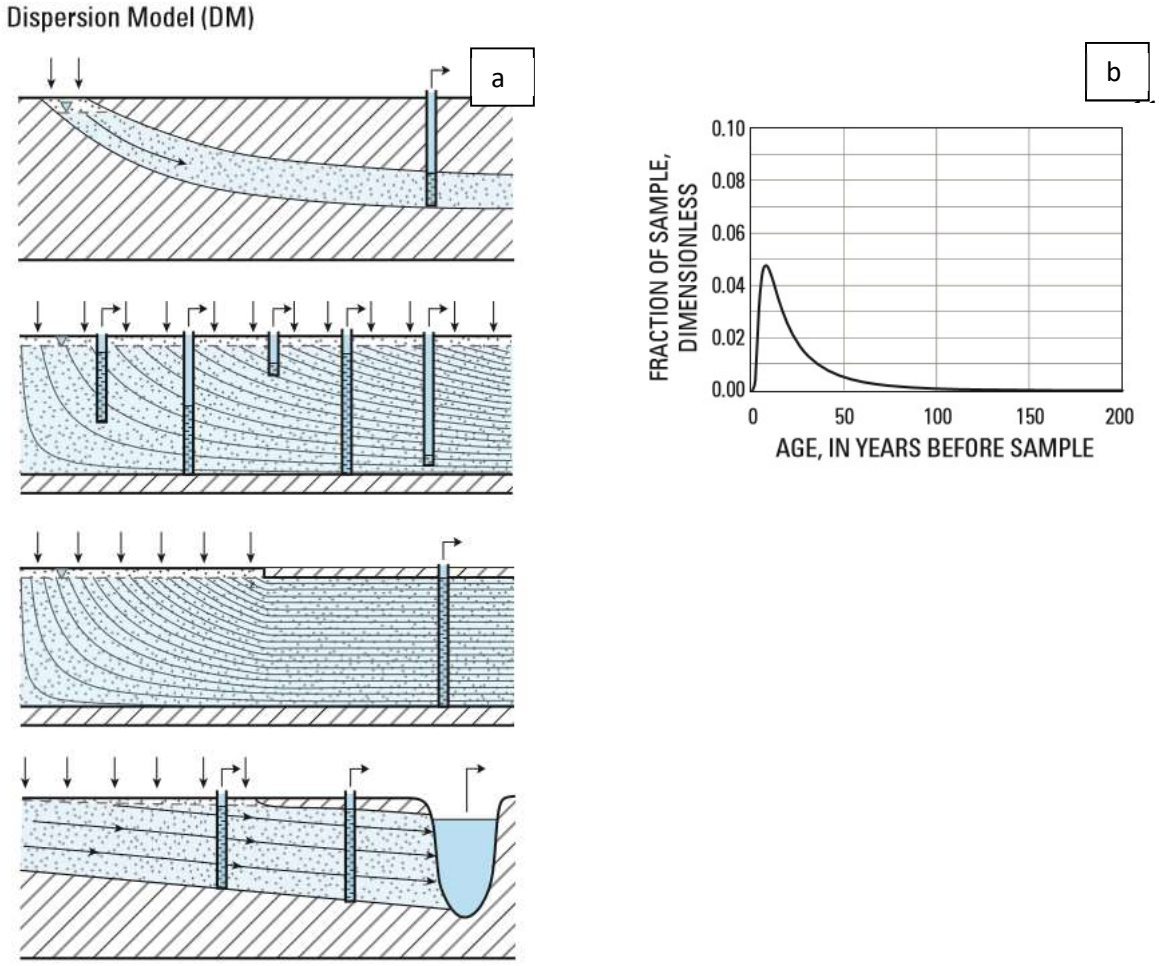


Figure 13 : (a) description schématique du modèle dispersif appliqué aux écoulements type piston, exponentiel, exponentiel partiel et exponentiel-piston. (b) Fonction de distribution à l'exutoire, pour un coefficient de dispersion de 0,5 et un âge moyen de 25 ans. (Jurgens et al., 2012)

f. Le modèle à mélange binaire (BMM)

Le modèle de mélange binaire est le résultat du mélange au point d'observation deux parties de l'aquifère qui s'écoulent selon leur propre modèle d'écoulement (vus plus haut). Nous avons alors à déconvoluer le mélange en proportions et en modèles propres d'écoulement de chacune des parties pour comprendre la composition de ce mélange et préciser l'âge apparent mesuré par les traceurs. La concentration du traceur à l'exutoire est ainsi fonction de la concentration du traceur dans les deux masses d'eau et de la proportion de mélange (équation 13) :

$$C_{out} = f_1 C_1 + (1 - f_1) C_2 \qquad (13)$$

Avec C_1 et C_2 les concentrations respectives du traceur et f_1 la proportion de l'eau 1 dans le mélange. Ce type d'écoulement peut être retrouvé lors de forages d'alimentation sur une grande profondeur, traversant des parties de l'aquifère possédant des perméabilités différentes (Akesson et al., 2015), mais également dans certains aquifères karstiques au sein desquels les transmissivités peuvent être très contractées (Kats et al., 2008), ainsi que les aquifères alluviaux connectés à la rivière. La fonction de distribution associée à ce type d'écoulement est donc la combinaison de l'écoulement des deux pôles du mélange (figure 14). Ainsi, dans le cas (A) d'un écoulement binaire, associant un écoulement type piston pour une eau jeune (injectée au niveau d'un puits comme dans l'exemple de la figure 14), et un écoulement dispersif pour une eau de cent ans, la fonction de distribution est présentée selon la courbe A. le modèle ainsi choisi est nommé BMM-PFM-DM. Dans le cas (B), le mélange dans le forage provient d'un écoulement type exponentiel pour l'eau jeune et piston (sans dispersion) pour l'eau plus profonde et donc plus ancienne. La fonction de distribution est indiquée par la courbe B. Il est important de noter que le traceur n'indiquera qu'une seule valeur suite à l'analyse de l'eau. Il est ainsi indispensable de connaître a priori le contexte de réalisation du forage et de l'aquifère si possible. Il est également possible de représenter graphiquement le mélange binaire en fonction de la concentration d'au moins deux traceurs, afin d'en déterminer les caractéristiques. La figure 15 présente la distribution d'échantillons selon leur concentration en Hélium et en CFC-12 au sein d'un aquifère fracturé en Bretagne (site H+, Ploemeur). La représentation des deux traceurs permet de mettre en évidence la participation de deux masses d'eau de temps de résidence différent au mélange pompé sur ce site.

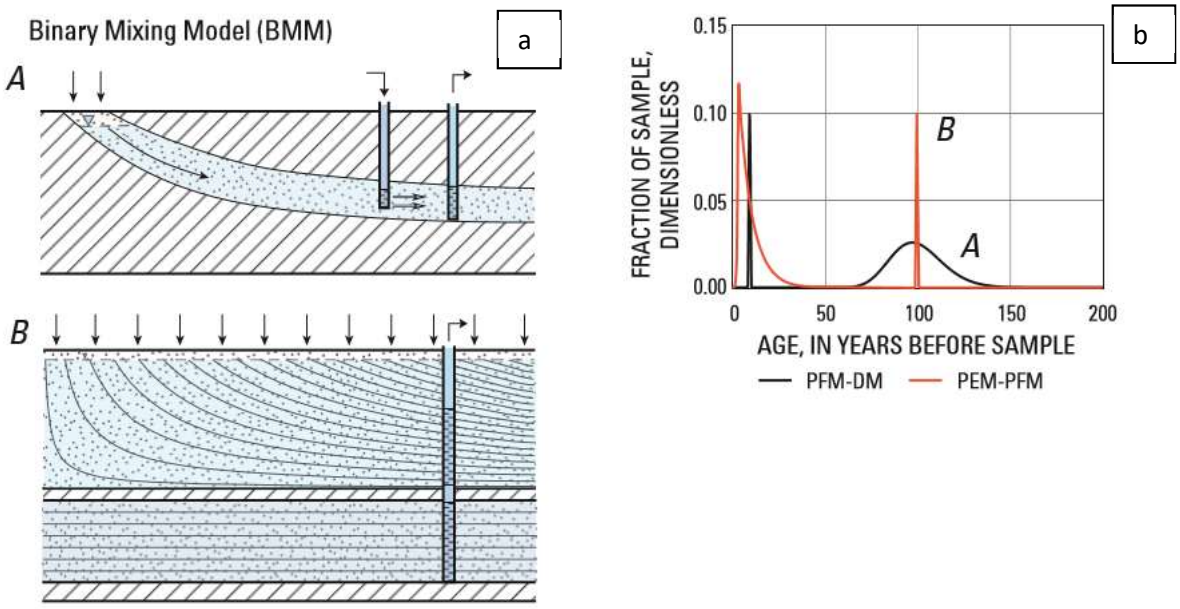


Figure 14 : (a) représentation en 2D de deux modes d'écoulements binaires au sein d'aquifères : A mélange entre une masse d'eau s'écoulant selon un modèle dispersif de temps moyen de 100 ans et l'entrée d'une eau jeune dans le puits en amont et B mélange entre un écoulement exponentiel d'eau récente avec une eau ancienne en écoulement de type Piston et (b) représentation des fonctions de distribution associée.

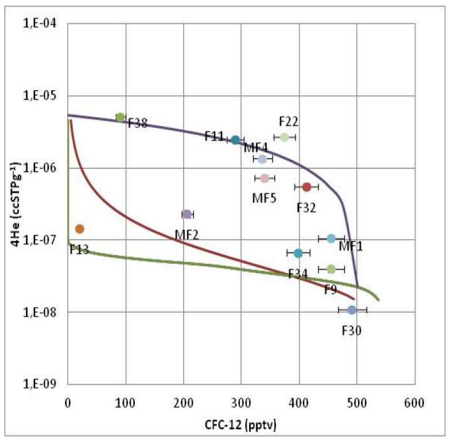


Figure 15 : répartition de la concentration de deux traceurs gazeux (^{4}He et CFC-12) dans des échantillons d'eau de plusieurs forages du site H+ (Poemeur) et des modèles d'écoulement type piston (vert), exponentiel (rouge) et binaire (BMM-PFM-PFM) (violet) (Labasque et al., voir chp6, 2020).

L'utilisation des modèles LPM est régulièrement associée à l'utilisation des traceurs environnementaux afin de mieux contraindre les types d'écoulement et de mélange et de les caractériser. La notion d'âge, si elle doit être formulée, peut et doit ainsi être associée à un ou des modèles de mélange et/ou d'écoulement dans le milieu souterrain. Cette notion d'âge, n'est pas ici la plus pertinente pour la compréhension du système souterrain, au vu des limites de cette notion à reproduire réellement l'écoulement et les mélanges souterrains. La distribution des âges est déjà plus pertinente en prenant en compte les caractéristiques du milieu géologique dans lequel l'écoulement est réalisé. Cette distribution doit ainsi être bien contrainte par une approche multi-traceurs. Ces traceurs doivent si possible couvrir la plus large plage de temps accessibles possibles, posséder une entrée dans l'aquifère différenciée, comme par exemple l'utilisation combinée de traceurs d'origine atmosphérique (CFC par exemple) et lithologique (^{4}He par exemple).

E. Conclusion du Chapitre 1

L'eau souterraine, partie invisible du cycle de l'eau est une ressource essentielle à la vie sur terre et aux activités humaines notamment. La connaissance de cette ressource en termes de quantité et de qualité est un enjeu majeur de la communauté scientifique pour la société. L'eau souterraine fait ainsi partie d'un cycle qui lui est propre, avec une zone de recharge, de circulation en lien avec les propriétés lithologiques rencontrées et un exutoire naturel ou anthropique (forage par exemple). L'hétérogénéité du milieu souterrain engendre des circulations complexes et induit des processus physiques de mélange, de dispersion et de diffusion des molécules d'eau. La vitesse ou les flux, et donc le temps de circulation sont des propriétés recherchées pour caractériser le mouvement de l'eau dans le sous-sol. Le temps de résidence est ainsi caractérisé par le volume de l'aquifère divisé par le flux (la recharge). Ces dernières grandeurs n'étant pas directement mesurables, la notion de temps de résidence ou d'âge de l'eau s'est alors développée, notamment par l'utilisation des traceurs environnementaux. L'utilisation de ces outils géochimiques s'est alors révélée opportune, car ces composés, de par leur propriétés et/ou leur historique dans l'atmosphère ou l'hydrosphère, vont intégrer directement la molécule d'eau ou se dissoudre et suivre la masse d'eau le long de son parcours. La mesure de la concentration de ces traceurs à l'exutoire ou dans l'aquifère informera directement du temps de résidence dans l'aquifère. Les mélanges, la dispersion et la diffusion vont engendrer des modifications des traceurs, qu'il est nécessaire de prendre en compte si l'on souhaite corriger la mesure de ces effets et obtenir un âge représentatif du milieu étudié. Les « Lumped parameter models » (LPM), ont ainsi été développés et permettent de s'affranchir de la connaissance de la complexité du milieu souterrain en modélisant les concentrations des traceurs en fonction du type de mélange considéré et du temps de résidence. Cette approche scientifique récente (moins de 40 ans) permet d'accroitre la connaissance des propriétés des aquifères mais doit être confrontée aux autres approches, comme l'utilisation de modèles numériques. Ces derniers requièrent également pour leur calibration des informations de vitesse, de flux ou d'âges. Les progrès technologiques en sciences analytiques permettent aujourd'hui de posséder de plus en plus de traceurs de temps de résidence, sur des échelles temporelles de la journée à plusieurs millions d'années. Ces avancées technologiques permettront certainement des progrès significatifs sur la connaissance des aquifères et leur

nécessaire préservation.

Chapitre 2 : Les traceurs environnementaux

Un traceur environnemental est défini ici comme un composé chimique ayant une origine naturelle ou anthropique, largement distribué à la surface de la terre, de telle sorte que la connaissance de sa variation en abondance puisse être utilisée pour déterminer les chemins et les échelles de temps des processus environnementaux (Cook et Herczeg, 2000). Il est communément admis de définir les traceurs environnementaux en trois classes :

- Les traceurs radioactifs naturels
- les traceurs accumulatifs
- les traceurs événementiels

A ces trois classes, il faut ajouter les informations temporelles obtenues à l'aide des gaz nobles élémentaires sur les processus de recharge et le calcul des températures de recharge des eaux souterraines, qui permettent d'estimer notamment l'influence de la dernière période glaciaire sur les paléo-recharges (Fontes et al., 1993) et d'accéder à des vitesses et circulation et donc des temps de résidence (Aeschbach-Hertig et al., 2000).

Une autre classification possible présente dans la littérature est de définir des gammes d'âges par traceur (Kazemi et al; 2006):

- traceurs d'eaux jeunes (<70 ans)
- traceurs d'eaux anciennes (<40 000 ans)
- traceurs d'eaux très anciennes (de 40 000 à plusieurs millions d'années).

A. Les traceurs d'eaux « jeunes »

Les traceurs d'eaux dites « jeunes » sont principalement des traceurs évènementiels d'origine anthropique, largement distribués dans l'atmosphère. Leur origine provient donc uniquement des activités humaines, qu'elles soient nucléaires ou industrielles. On peut toutefois citer ici l'utilisation du radon naturel produit dans le milieu souterrain pour des estimations de temps de résidence courts (de l'ordre de quelques jours), ainsi que les isotopes stables de l'eau (^{2}H-^{18}O), qui intègrent les signatures isotopiques des eaux de recharge, pour des estimations de temps de la saison à quelques années. En ce qui concerne les traceurs anthropiques, les chroniques atmosphériques (Figure 16) sont alors le reflet de leur production et de leur capacité d'accumulation dans l'atmosphère. Leur utilisation repose soit sur l'incorporation d'éléments considérés dans la molécule d'eau (cas du ^{3}H) ou du CO_2 (cas du ^{14}C), soit de la dissolution à l'équilibre des gaz atmosphériques au toit de la nappe. La connaissance précise de la concentration atmosphérique des traceurs, de leur constantes radioactives (pour les éléments radioactifs) et de leur solubilité, permet de calculer, après mesure de leur concentration dans l'échantillon d'eau du traceur considéré, une date de recharge potentielle. C'est le cas des CFC et du SF_6, dont les concentrations dans l'atmosphère sont bien documentées dans le monde et les solubilités bien connues (Busenberg et Plummer, 1992, 2000). Au même titre que le ^{3}H d'origine anthropique qui est donc l'un des premiers traceurs d'âge utilisé, le ^{85}Kr s'accumule dans l'atmosphère dès les années 1955 suite aux essais nucléaires atmosphériques (Figure 16). A la différence du ^{3}H, il poursuit aujourd'hui son accumulation atmosphérique, car il est notamment produit par les centrales nucléaires. Il est principalement relargué lors du retraitement des barres de combustibles. Son utilisation en hydrogéologie à partir des années 1980 (Rozanski and Florkowski; 1979) est toutefois plus confidentielle que celle du ^{3}H, car la mise en œuvre nécessite de larges volumes d'eau et une technique de comptage onéreuse. Tout comme les concentrations en ^{3}H et ^{85}Kr, le ^{14}C et le ^{36}Cl atmosphériques ont été impactés par les essais nucléaires atmosphériques (figure 16). Ces variations atmosphériques, ont ainsi pu être utilisées afin d'étudier les temps de résidence des eaux jeunes (Busenberg et al., 2001 ; Bentley et al., 1986a), mais de façon très confidentielle, en raison des difficultés à définir précisément la fonction d'entrée dans l'aquifère dues aux processus de dispersion et de diffusion et un coût analytique élevé (Cook et Solomon, 1997).

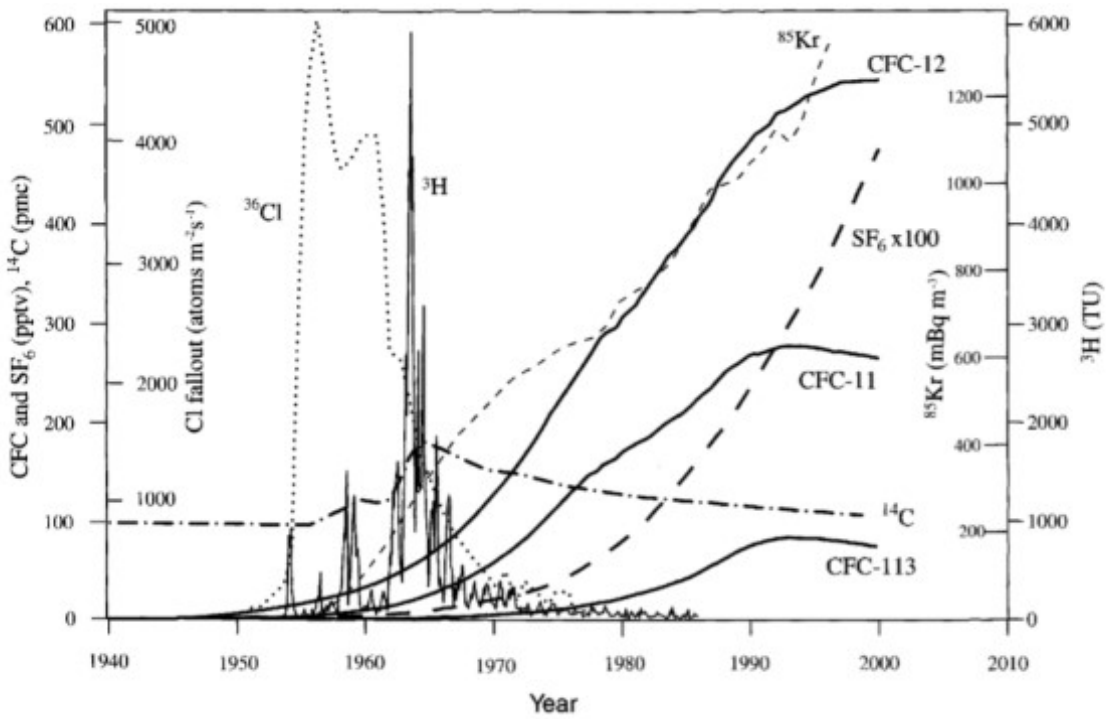


Figure 16 : Courbes atmosphériques des principaux traceurs d'estimation du temps de résidence de l'eau (extrait de Hinsby et al., 2001).

a. Le radon – ^{222}Rn

Le radon est un élément naturel radioactif produit au sein de la chaîne de décroissance radioactive de l'uranium (^{238}U, ^{235}U). Sa période est de 3,82 jours et permet ainsi de s'intéresser à des temps de l'ordre de quelques heures à quelques jours (15 maximum). La figure 17 présente les chaînes de décroissance radioactive en jeux à partir d'uranium 234, 235 et de thorium 232. Seul l'uranium 238 produit le radon 222. Lors de cette décroissance, des particules α sont émises au sein des minéraux contenant de l'uranium. Ce gaz est donc produit dans les minéraux et peut sous certaines conditions se dissoudre dans l'eau souterraine au contact de ces minéraux. Les principaux processus permettant cette dissolution sont :

- La diffusion au sein des minéraux
- Le processus de « recul alpha »

- Le processus de « recul indirect alpha »
- L'effet « Knock out »

Le premier processus étudié par Tanner (1964 ; 1980) et le dernier proposé par Zimen et Mertens (1971) sont négligeables par rapport aux processus de recul direct ou indirect de la particule α en ne seront pas développés ici.

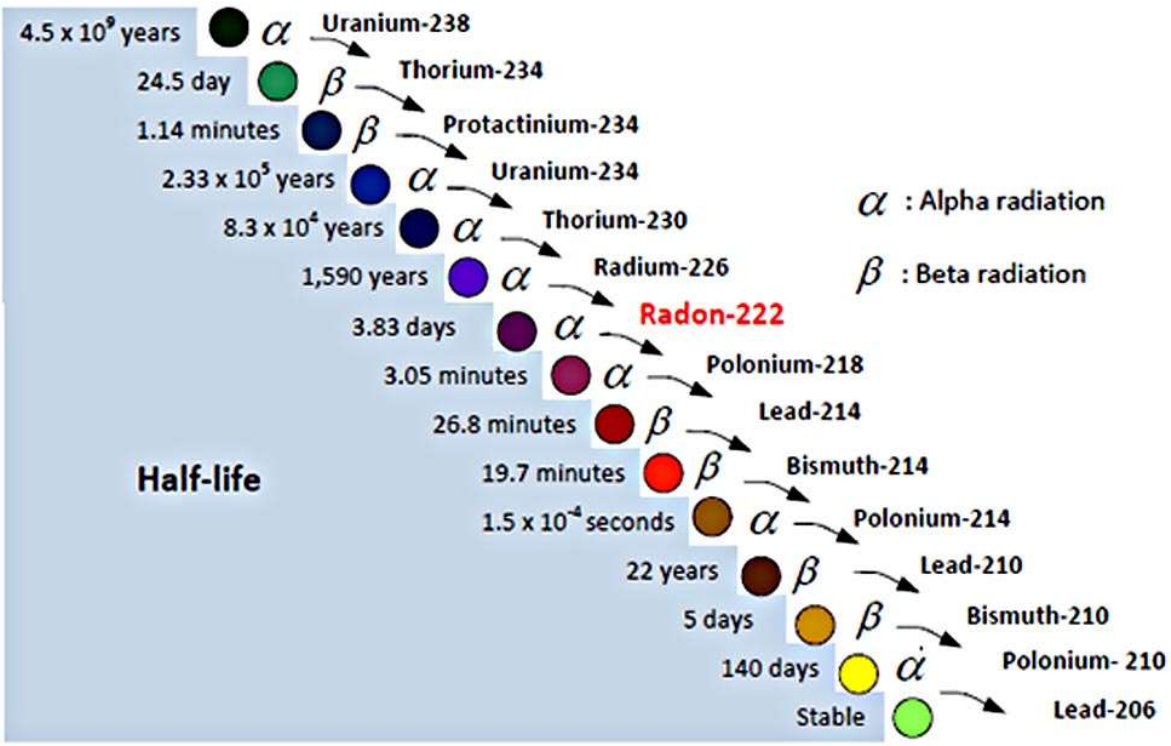


Figure 17 : présentation de la chaîne de décroissance de l'uranium et du thorium. Le radon 222 est présenté en rouge et provient uniquement de l'uranium 238.

i. Origine du Radon

Le recul alpha décrit le mouvement cinétique du radon lors de sa création par le radium 226 au sein du minéral. De la géométrie des roches et des grains qui les constituent, va dépendre la probabilité d'accès à l'eau de cette particule. Ainsi le recul direct, décrit la dissolution de la particule α lors de sa formation par décroissance radioactive du radium 226 (figure 18). Le recul indirect,

signifie que la particule α émise ne passe pas directement dans la phase liquide, mais par une ou des étapes via d'autres grains de la roche.

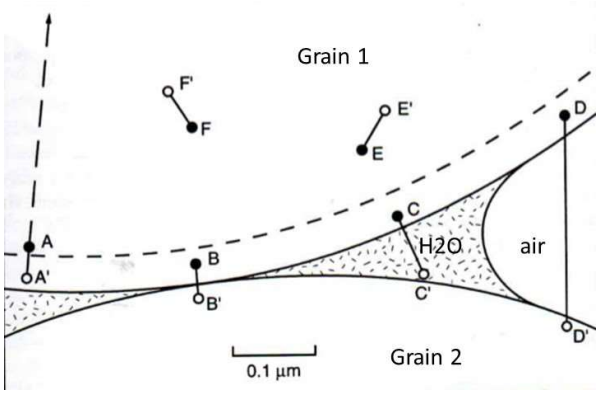


Figure 18 : représentation du recul direct (C), et indirect (A, B, ...) lors de la formation du radon et de son introduction associée dans l'eau souterraine (modifié depuis Tanner 1980, dans Cook et Herczeg, 2000).

ii. Principes de mesure

Le radon est un gaz radioactif. Sa mesure repose la plupart du temps sur son processus de décroissance et donc de formation d'éléments fils (^{214}Po et ^{218}Po). La détection de ses éléments peut être réalisée par un compteur à scintillation liquide (Prichard et al., 1992), par bullage et compteur à scintillation alpha (Matthieu, 1988) et par précipitation électrostatique couplée à un spectromètre alpha (Sadler, 2019). L'unité de mesure est la Bq/L ou Bq/m^3. La figure 19 présente l'analyseur proposé par la compagnie Duridge (Rad7). Le radon est extrait par bullage de l'eau à l'air puis se fixe sur les parois du dôme. Le polonium 218 formé est piégé sur l'électrode en silicone. Cette même électrode détecte les émissions alpha produites pendant un laps de temps variable (de 5 à 30 min), en fonction du volume d'échantillon disponible. Le spectromètre est suffisamment discriminant pour ne considérer que l'énergie alpha liée à la décroissance du Radon. La concentration en radon est déduite de cette mesure, par l'étalonnage préalable du système en usine. Les concentrations mesurées vont de quelques Bq/L à plus de 10^4 Bq/L, dans certaines eaux au contact de granites, riches en uranium. Le coût de mesure est faible (un analyseur est vendu environ 10 k€), mais la mesure est relativement longue, si l'on souhaite une bonne précision (environ 1h par échantillon).

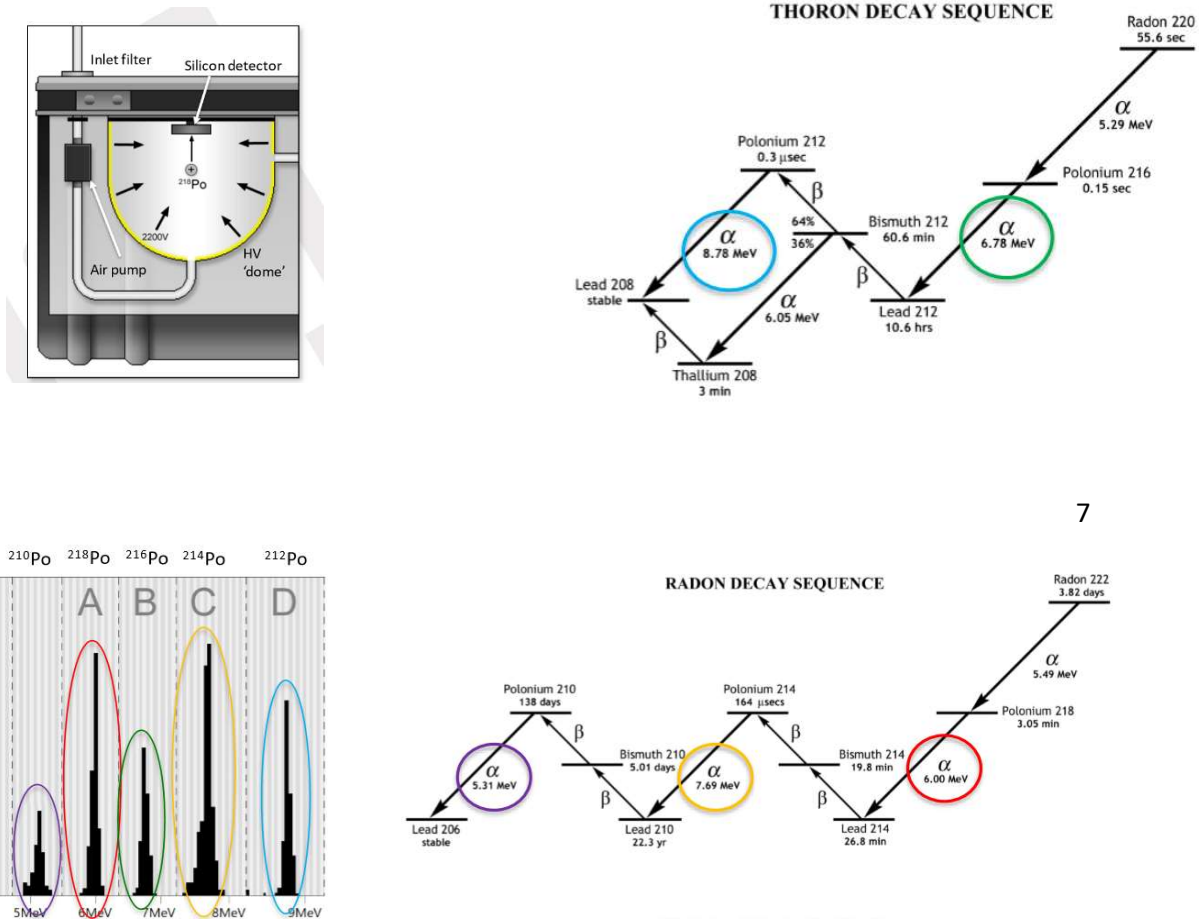


Figure 19 : principe de mesure du Rad7-Duridge et spectres d'énergie des éléments fils détectés (Extrait de Sadler, 2019)

iii. Principes de de la Datation Radon

Le radon étant émis par les minéraux des roches, contenant de l'uranium 238, va ainsi dans certains cas s'accumuler lors du cheminement de l'eau dans ce milieu poreux. C'est cette accumulation qui est à l'origine de quelques travaux de datation des eaux avec ce traceur. Durrance (1986) a ainsi établi une équation pour le calcul d'un état stable du radon dans le milieu souterrain :

$$^{222}Rn = 12{,}38 A\rho U/\theta \text{ en Bq/l} \qquad (14)$$

Avec A : coefficient d'émanation (=1 en granite sain), U ; concentration en Uramium, ρ : densité de la roche et θ porosité.

La différence entre la mesure et l'état d'équilibre peut être utilisée pour estimer un temps de résidence de l'eau (Hoen et al., 1992) :

$$At = A_e\,(1 - e^{-\lambda t}) \qquad (15)$$

Avec At = concentration mesurée ; Ae : concentration à l'équilibre (x) ; l : période du radon.

Sous réserve de considérer un état stationnaire de ce gaz dans le milieu souterrain, il est donc possible d'accéder à des estimations de temps de résidence de l'eau de l'ordre de quelques jours. Ce traceur a ainsi été beaucoup utilisé dans le cadre de travaux sur l'étude de relations entre les nappes et les eaux de surface. L'intrusion d'une eau de surface (sans radon) dans un aquifère (produisant du radon) peut ainsi être quantifiée en termes de vitesse, voire de flux (Hoen et Van Gutten, 1989). Il pâtit toutefois de l'incertitude sur son processus d'accumulation dans les eaux, due à l'hétérogénéité lithologique des roches (θ, concentration en U, altération des minéraux) ainsi que des processus de mélanges, de dispersion et de diffusion. Sa décroissance radioactive rapide, ne permet pas non plus sa potentielle utilisation sur des circulations à l'échelle régionale. Ce traceur reste ainsi peu utilisé en termes de datation, mais permet surtout de caractériser des zones de décharge d'eau souterraine dans les milieux de surface, comme les lacs, les rivières et les océans (Genereux et Hemond, 1990 ; Wanninkhof et al., 1990, Garel et al., 2015).

b. Les isotopes stables de l'eau ^{2}H-^{18}O en datation

Les isotopes stables de l'eau (^{2}H et ^{18}O) sont utilisés depuis les d'années 1950 dans les études hydrogéologiques. En effet, ces isotopes naturels de la molécule d'eau, présents dans la pluie et donc dans l'eau souterraine, permettent dans certains cas de renseigner notamment sur :

- L'origine géographique de la recharge.
- Le temps de résidence des eaux jeunes (de la saison à quelques années) et très anciennes (>40 000 ans).
- Les mélanges potentiels.

i. Fonctionnement des isotopes stables

L'utilisation de ces traceurs est possible sur de larges échelles (régionales voire continentales) et doit être couplée à l'utilisation des outils classiques de l'hydrogéologie (piézométrie, géochimie, et autres traceurs d'âges) (Cook et Herczeg ; 2000). Leur utilité provient de leur fractionnement massique respectif au cours du cycle de l'eau. En effet, l'isotope 18 de l'oxygène et l'isotope 2 de l'hydrogène sont plus lourds que les isotopes majoritaires 16 de l'oxygène et 1 de l'hydrogène. L'oxygène et l'hydrogène vont ainsi s'enrichir ou s'appauvrir en isotopes lourds en fonction des conditions physiques de circularisation des masses d'eau et notamment au cours des étapes d'évaporation et de condensation liées au cycle de l'eau (figure 20). Une description détaillée de ces phénomènes est présentée dans l'ouvrage de Clark et Fritz (1997) ainsi que dans l'ouvrage édité par l'Agence International de l'Energie Atomique (AIEA ou IAEA en anglais) en 1981, dédié à l'utilisation des isotopes stables en hydrologie (Payne, 1981). Le fractionnement isotopique est indiqué par l'équation 16 :

$$\alpha_{(A-B)} = R_A/R_B \qquad (16)$$

Avec R : rapport isotopique de l'espèce considérée ($^{18}O/^{16}O$ ou $^{2}H/^{1}H$ par exemple).

Ainsi, le rapport α de l'oxygène est de 1,0102 entre la phase vapeur et liquide de l'eau à 15°C (Coplen et al., dans Cook et Herzeg, 2000). Il est communément admis, et notamment en raison de la difficulté à mesurer précisément un isotope, d'utiliser la notation δ qui représente le rapport isotopique d'un élément à un standard connu :

$$\delta_A = \delta(A - Std) = [R_A/R_{std} - 1] \times 1000 \qquad (17)$$

Le R_{std} utilisé est une eau dont les rapports isotopiques de $\delta^{18}O$ et $\delta^{2}H$ sont égaux à 0 ‰. Cette eau est nommée VSMOW pou Vienna Standard Mean Ocean Water. Il s'agit d'un mélange d'eau de mer, distillée, dont les propriétés sont constamment vérifiées pour servir de standard international (AIEA, 1968).

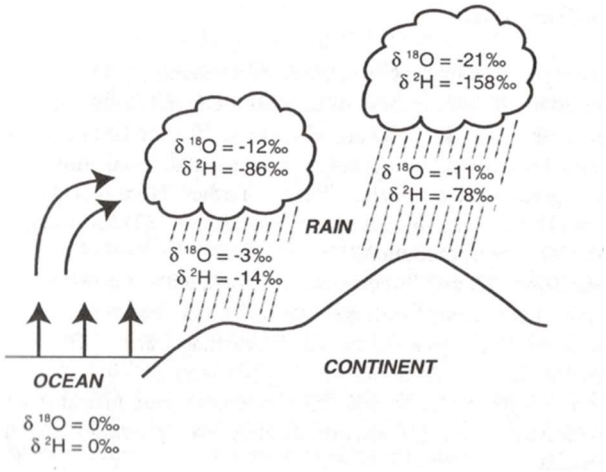


Figure 20 : représentation schématique de l'évolution des $\delta^{18}O$ et $\delta^{2}H$ de l'océan aux continents par les processus d'évaporation et de condensation au cours du cycle de l'eau (extrait de Cook et Herczeg, 2000).

Les principaux processus affectant le fractionnement isotopique de l'oxygène et l'hydrogène sont (Leibundgut et al., 2009) :

- La température de l'air et de l'eau en précisant l'altitude et /ou la température.
- La saison
- L'altitude
- L'effet de continentalité des précipitations
- L'évaporation

Ainsi, au sein de chaque région géographique, la pluie et les eaux souterraines associées auront une signature isotopique propre, en lien avec les processus météorologiques et hydrogéologiques. Il est ainsi communément admis de placer les mesures des isotopes de l'oxygène et de l'hydrogène sur une droite dite météorique, représentant les variations locales des eaux de pluies dans la zone d'étude (figure 21).

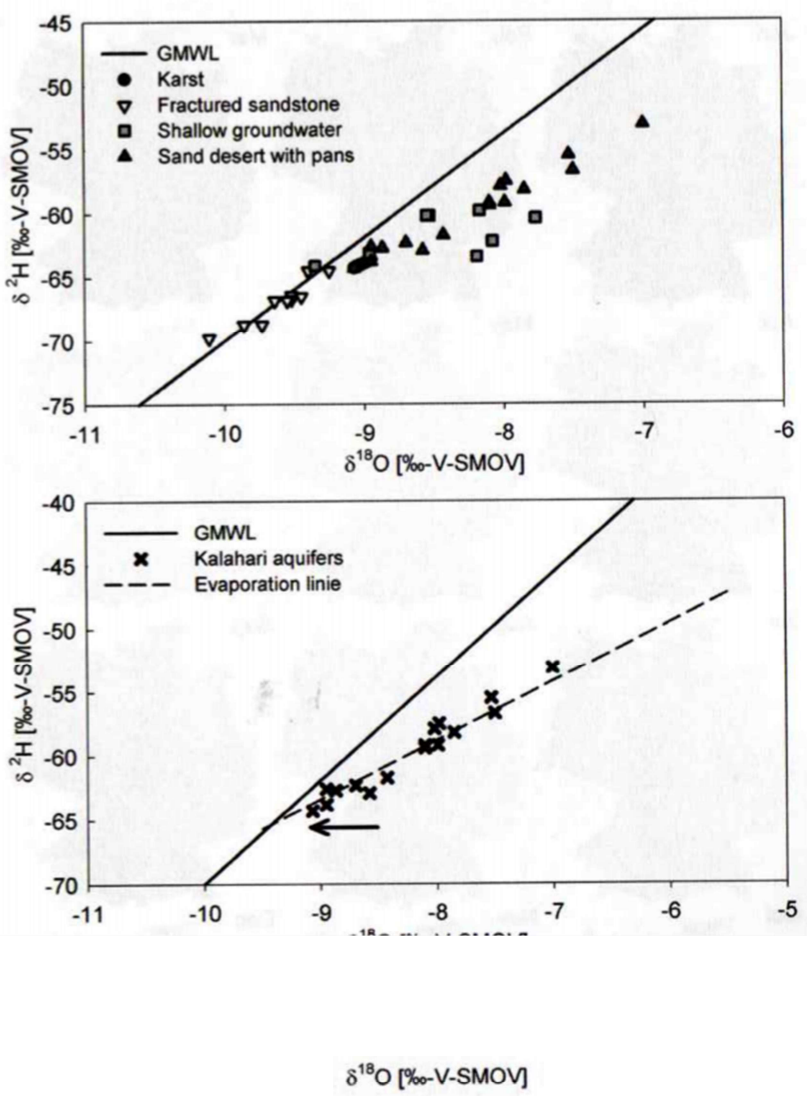


Figure 21 : diagrammes $\delta^{18}O$ vs $\delta^{2}H$ d'échantillons d'eau au Kalahari. La ligne continue représente le la droite météorique (GMWL), la ligne discontinue la droite d'évaporation. La flèche indique la composition isotopique originelle de l'eau de pluie (Extrait de Leibundgut et al., 2009).

ii. Modes de mesure des isotopes stables dans l'eau

Les isotopes 18 de l'oxygène et 2 de l'hydrogène représente respectivement 0,205 % et 0,015 % d'abondance de chaque atome. La spectrométrie de masse (IRMS isotopic ratio mass spectrometry) a été principalement utilisée pour leur mesure (Kendell et Coplen, 1985 ; Coplen et al., 1991). Les progrès analytiques de ces dernières années ont vu l'émergence d'appareils de routine pour la mesure isotopique (voire in situ) basée notamment sur l'absorption infra-rouge

différenciée des isotopes à partir de la lumière laser : CRDS (cavity ring down spectroscopy) (Wheeler et al., 1998 ; Meruyama et Tada, 2014). L'échantillon de faible volume (quelques millilitres) est tout d'abord vaporisé et injecté. Il est ainsi possible de mesurer à une fréquence de 4 échantillons par heure, de façon automatique, à l'aide de passeur d'échantillons, de grandes quantités d'échantillons. La figure 22 présente le principe du mode d'introduction de l'échantillon et de la mesure de la technologie CRDS. La figure 23 présente l'analyseur (Picarro, L230-i) installé au sein de la plateforme Condate Eau de l'OSU pour la mesure en routine des isotopes de l'eau par CRDS.

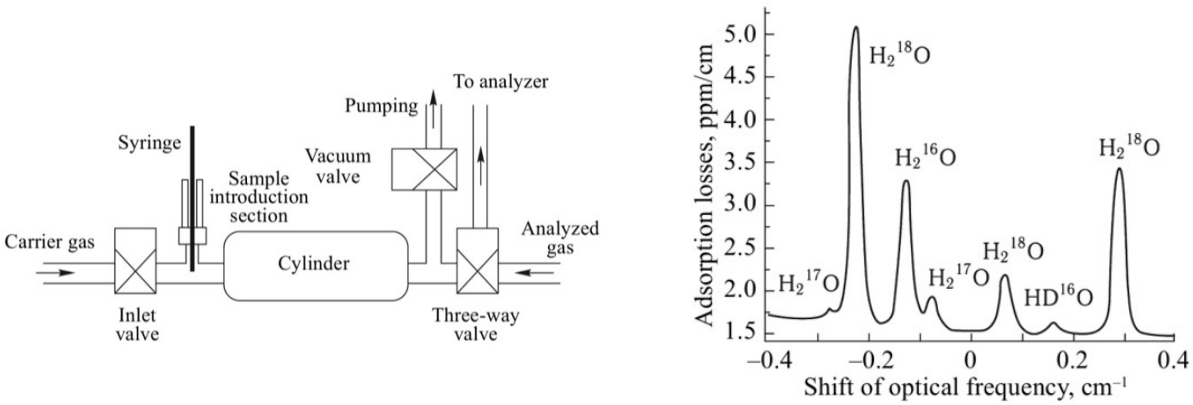


Figure 22 : schéma du principe de vaporisation de l'eau dans l'analyseur CRDS et différenciation spectrale des isotopes de l'eau obtenue par l'analyseur (extrait de Sevastyanov, 2016).

Figure 23 : Analyseur d'isotopes stables CRDS (Picarro L-2130i ç droite) ainsi que le module de mesure en continu (Picarro A0217 à gauche) installé au sein de la plateforme Condate Eau de l'OSUR de Rennes. La précision des mesures est de l'ordre de 0.025‰ pour le $\delta^{18}O$ et de 0.1‰ pour $\delta^{2}H$.

iii. Principe de la datation à l'aide des isotopes stables de l'eau

Outre leur utilisation pour l'étude de la recharge des aquifères, de son origine notamment, les isotopes stables peuvent fournir des informations temporelles sur les processus d'écoulement de l'eau souterraine. En effet, les variations isotopiques des pluies, vont être à l'origine de variations isotopiques équivalentes dans le milieu souterrain. Les processus de dispersion et de diffusion dans le sol et au sein de l'aquifère vont atténuer ces gradients dans le temps (Leibundgut et al., 2009). La précision de cette méthode repose notamment sur le gradient de variation isotopique spatial et/ou temporel entre les différentes eaux de recharge (par exemple entre les pluies d'hiver et d'été, ou sur le régime de pluie lui-même). Burgmann (1987) a proposé d'estimer le temps de résidence de l'eau souterraine à partir de l'équation (18). Un âge apparent de 2 ans a ainsi pu être mesuré.

$$T = (1 / 2\pi \times (1 - A)^{0.5})/A \qquad (18)$$

Avec A : rapport des variations saisonnières de $\delta^{18}O$ ou $\delta^{2}H$ des eaux de sources sur les variations saisonnières de $\delta^{18}O$ ou $\delta^{2}H$ des eaux de pluies.

Frederickson et Criss (1999) ont proposé une évolution de cette équation (19) afin de prendre en compte les spécificités de chaque aquifère et régime des pluies. Ils ont ainsi pu relier la mesure du $\delta^{18}O$ ($\delta^{18}O_m$) d'une source au temps de résidence t de l'eau.

$$\delta^{18}O_m = \sum \delta_i P_i e^{(-ti/t)} / \sum P_i e^{(-ti/t)} \quad (19)$$

Avec δ_i et P_i les valeurs isotopiques et rapports volumiques de l'évènement pluvieux i et t_i est l'intervalle de temps entre la pluie i et la prise d'échantillon.

On peut noter que pour des temps de résidence longs (t=quelques mois), le $\delta^{18}O$ mesuré sera proche de la moyenne volumétrique du rapport isotopique de l'eau de pluie (Frederickson et Criss, 1999). L'intervalle de temps valide pour utiliser cette équation est donc restreint. De plus, cette méthode nécessite un échantillonnage intensif des sources et des pluies étudiées, ce qui limite son utilisation à des projets de recherche spécifiques (Kazemi et al, 2006). Les temps de résidence ainsi accessibles par cette méthode sont donc de l'ordre du mois à quelques années et dépendent beaucoup de la proportion de la recharge au sein du volume de l'aquifère.

c. La méthode Tritium/hélium ($^3H/^3He$)

i. Origine du tritium

Le tritium, comme le deutérium (^2H), est un isotope naturel de l'hydrogène intégré directement à la molécule d'eau. Sa proportion dans l'eau de mer est de $5x10^{-7}$, contre $1,6x10^{-4}$ pour le deutérium et de 0,9984 pour l'hydrogène (Mazor, 2004). Il est produit naturellement dans la haute atmosphère par bombardement neutronique de l'azote et du deutérium (équations 20-21).

$$^{14}_{7}N + n \rightarrow ^{12}_{6}C + \ ^{3}_{1}H \quad (20)$$

$$^{2}_{1}H + \ ^{2}_{1}H \rightarrow ^{3}_{1}H + \ ^{1}_{1}H \quad (21)$$

De cette production naturelle de ^3H, résulte un « bruit de fond » ^3H qui est mesuré sur plusieurs endroits dans le monde, sous l'égide notamment de l'IAEA (http://isohis.iaea.org). L'unité de mesure est le TU (tritium unit) qui est équivalent à une molécule d'eau tritiée (THO) dans 10^{18} molécules d'eau, ou $6,686x10^{10}$ atomes de tritium par kilogramme, ou une activité de 0,1181 Bq/kg, ou 7,1 désintégrations par minute par litre d'eau (Kazemi et al., 2006 ; Salomon and Cook, 2000).

Une certaine hétérogénéité des valeurs naturelles a été relevée par certains auteurs. Les concentrations naturelles sont ainsi estimées entre 3 et 6 TU en Europe et en Amérique du Nord et à 1 à 3 en Australie du Sud (Solomon and Cook, 2000). Mais certaines études ont montré que l'intervalle de concentrations naturelles était de 0,5 à 20 TU (Kazemi et al., 2006). Le tritium peut également être produit au sein des roches par radiation neutronique sur les atomes de lithium. Cet apport est estimé en moyenne à 0,2 TU, mais peut être de 2,5 TU dans les roches cristallines fracturés, riches en thorium et uranium (Andrews et al., 1982 ; Lehmann et al., 1993) (équation 22).

$$ {}^{6}_{3}Li + \rightarrow {}^{3}_{1}H + \alpha \qquad (22) $$

A ces concentrations naturelles viennent s'ajouter celles liées à la production électrique par les centrales nucléaires qui produisent et relarguent du tritium dans l'air et l'eau et peuvent induire des concentrations locales bien supérieures au bruit de fond (IAEA, 2004b). La plus forte introduction de ^{3}H dans l'atmosphère est liée, aux essais nucléaires atmosphériques. Les niveaux de ^{3}H atmosphérique ont atteint 5000 à 6000 TU dans l'hémisphère nord (Figure 16) et quelques dizaines de TU dans l'hémisphère sud, en lien avec les lieux de réalisation des essais nucléaires, qui ont tous été réalisés au nord de l'équateur. L'arrêt des essais nucléaires atmosphériques après le traité de 1962 (traité d'interdiction d'essais nucléaires atmosphériques - Partial Nuclear Test Ban Treaty- que la France n'a d'ailleurs pas ratifié), couplé à la décroissance radioactive du tritium (dont la période est de 12,43 ans) ont eu pour conséquence une décroissance rapide des concentrations en ^{3}H atmosphérique puis une stabilisation dans l'atmosphère depuis les années 1990. Le tritium a fait l'objet de nombreux ouvrages et études en hydrogéologie (Münnich et al., 1967 ; Eriksson, 1983 ; Rozanski, 1991 ; Schlosser, 1988 ; Mitchel, 2005). Son utilisation comme traceur d'âge de l'eau est toutefois délicate et n'a été possible que dans quelques cas, où les concentrations atmosphériques locales et les concentrations naturelles étaient bien documentées (Von Buttlar, 1955 ; Smethie et al., 1989 ; Szabo et al., 1996). Les inconvénients de la méthode utilisant le ^{3}H proviennent essentiellement des incertitudes sur la concentration initiale dans l'air au moment de la recharge, sur les variations géographiques de ces concentrations et sur, finalement, un pic atmosphérique relativement étroit, qui n'a été utilisable que quelques années. Les hydrogéologues ont donc dès les années 1990 couplé la mesure du ^{3}H à celle de l'^{3}He, qui est l'atome résultant de la décroissance du ^{3}H.

ii. Origine de l'hélium 3 dans l'eau souterraine

L'^{3}He est un isotope naturel de l'hélium. Sa proportion dans l'air est de $1,384 \times 10^{-6}$, donc très faible par rapport à l'^{4}He. Il peut provenir également de la décroissance radioactive du ^{3}H. Il est ainsi indirectement produit dans les roches par l'action des neutrons sur le lithium (équation 22). L'excès d'air lors de la recharge (emprisonnement de bulles d'air dans l'eau au toit de la nappe, qui conduisent à une sursaturation en gaz dans l'eau (Aeschbach-Hertig et al., 2000), ou l'apport d'hélium mantellique enrichi en ^{3}He sont également des sources d'hélium 3 dans les eaux souterraines.

iii. Modes de mesure du ^{3}H et de l'^{3}He dans l'eau

Le ^{3}H, qui est à l'état de trace dans l'eau (1 seule molécule d'eau sur 10^{17} molécules d'eau sont marquées avec du ^{3}H) est classiquement mesuré depuis les années 1960 à l'aide de compteurs à scintillation liquide, qui ont évolué de limites de détection de 8-10 TU à moins de 0,1 TU aujourd'hui. Le principe de mesure repose sur l'addition d'un réactif luminescent à l'échantillon d'eau contenant du ^{3}H, qui émettra des photons lors de la désintégration radioactive. Le tritium décroit en ^{3}He en émettant un électron (β^{-}). Les photons avec le réactif luminescent sont alors détectés et amplifiés par un photomultiplicateur qui transforme la lumière en courant (Figure24).

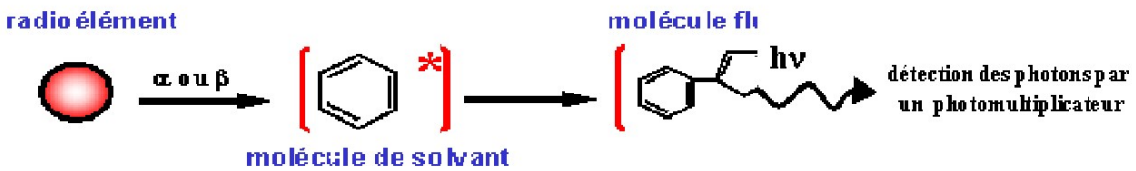


Figure 24 : Schéma de principe du dosage de ^{3}H dans l'eau.

La figure 25 présente deux compteurs à scintillation couramment utilisés pour les mesures de ^{3}H en environnement. L'échantillon doit être prélevé si possible en flacon de 1l en polyéthylène téflonné.

Compteur Packard (P2900 TR)

Compteur Wallac Quantulus

Figure 25 : présentation de deux types de compteurs à scintillation liquide, classiquement utilisés pour la mesure de tritium. Le modèle Wallac (droite), permet les mesures les plus sensibles avec une limite de détection de l'ordre de 0,1 TU et peut être utilisé également pour mesurer l'activité du ^{14}C.

Le tritium est également quantifiable depuis 1969 par la mesure de son élément fils l'^{3}He en spectrométrie de masse (Tolstikhin et Kamensky, 1969 ; Clarke et al., 1976). La mesure de l'isotope 3 de l'hélium requiert une chaîne d'extraction du gaz de l'eau, de purification du gaz et de préconcentration, avant introduction dans un spectromètre de masse à secteur magnétique. La figure 26 présente les systèmes de préparation et d'extraction pour l'analyse des isotopes de l'hélium et du tritium. La figure 27 présente la ligne de purification de l'^{3}He et la figure 28 présente le spectromètre de masse à secteur magnétique pour la mesure de l'^{3}He. Les lignes de préparation consistent en la séparation cryogénique de l'eau du gaz, dans une ligne sous vide. Le gaz extrait de l'eau est stocké dans une ampoule en verre scellée (He-ampoule). Pour la mesure du tritium, l'eau est transférée après dégazage à l'azote, dans une ampoule scellée (TR-Bulb), afin de mesurer l'accumulation de l'3He. Les gaz extraits sont purifiés à l'aide de pièges spécifiques (Getter) et de cryotraps (figure 27). La mesure isotopique de l'hélium est in fine réalisée sur un spectromètre de masse à secteur magnétique (figure 28).

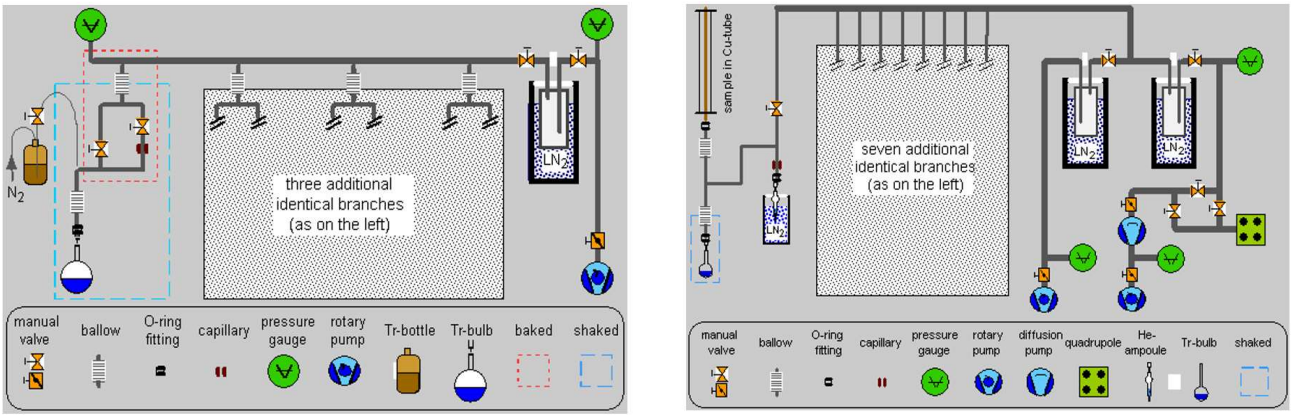


Figure 26 : chaînes d'extraction du tritium (gauche) et de l'hélium de l'eau (droite) pour analyse de l'^{3}He et l'^{4}He (Ludin et al., www.ldeo.columbia.edu).

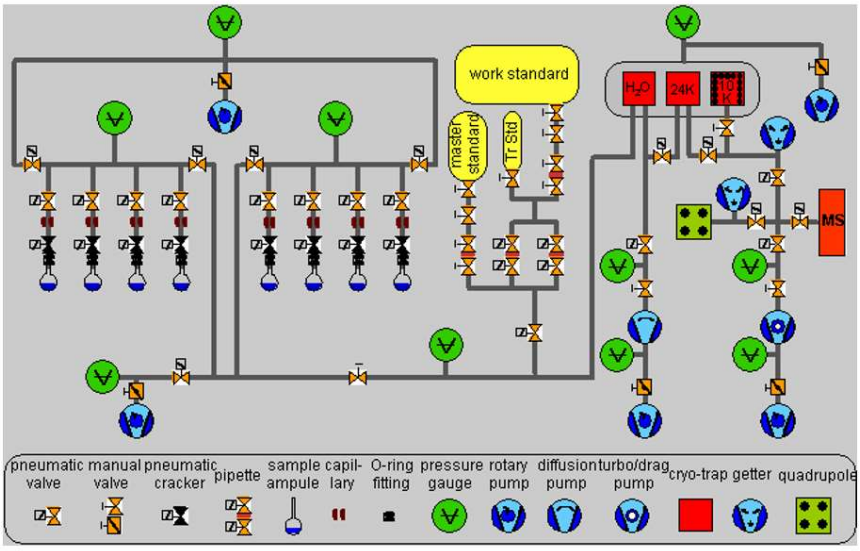


Figure 27 : ligne de purification de l'^{3}He (Ludin et al., www.ldeo.columbia.edu).

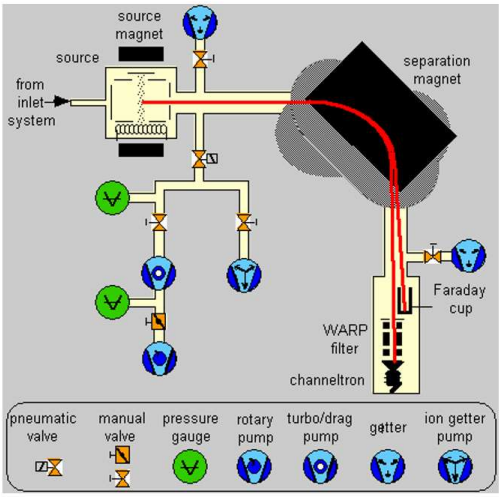


Figure 28 : schéma de principe du spectromètre de la masse à secteur magnétique pour la mesure de l'^{3}He. (Ludin et al., www.ldeo.columbia.edu)

La mesure du tritium ici est basée sur l'accumulation de l'^{3}He et donc peut durer de quelques semaines à quelques mois, en fonction de la concentration initiale de tritium.

iv. Principe de la datation ^{3}H/^{3}He

De nombreuses applications en océanographie et hydrogéologie ont utilisé la mesure couplée du ^{3}H et de l'^{3}He pour la datation des eaux depuis les années 1990 (Weise et Mozer, 1987 ; Schlosser et al., 1988 ; Poreda et al., 1988). Le principe repose sur la mesure de l'abondance relative du tritium et de l'^{3}He dans un échantillon d'eau. La concentration en ^{3}He formé (^{3}He*) (par décroissance du tritium) et en ^{3}H restant est déterminée par la méthode précédemment présentée. Il est alors possible d'écrire les équations 23 et 24 :

$$^3H_0 = {}^3H + {}^3He^* \quad (23)$$

$$^3H = {}^3H_0 \ln^{-\lambda\tau} \quad (24)$$

En combinant les deux équations il est possible d'en déduire le temps t depuis l'isolement de l'atmosphère (équation 25) :

$$\tau = \frac{1}{\lambda} ln(1 + \frac{[3H\ *]}{3H}) \quad (25)$$

Avec λ constante radioactive du tritium (12, 43 ans), H_0 : tritium initial

Les sources d'^3He, autres que celles provenant du ^3H, doivent être connues afin de bien contraindre le modèle d'âge et notamment $^3He^*$. Il est ainsi nécessaire de déterminer la concentration d'^3He totale due à l'excès d'air (^3He_e), à un apport mantellique ($^3He_{man}$), ainsi qu'un apport par production à partir du lithium ($^3He_{nuc}$) (équation 20). Cook et Solomon (2000) ont ainsi proposé les équations (26) et (27) afin de déterminer l'ensemble des sources et d'en déduire l'âge de l'eau à l'aide de cette méthode :

$$^3He_{tot} = {}^3He_{sol} + {}^3He_e + {}^3He^* + {}^3He_{nuc} + {}^3He_{man} \quad (26)$$

$$^3He^* = {}^4He_m R_0 - R_{sol}[{}^4He_{sol} + (Ne_m - Ne_{sol})\alpha R_{He\text{-}Ne}] - R_{rad}[4He_m - 4He_{sol} - (Ne_m - Ne_{sol})R_{He\text{-}Ne}] \quad (27)$$

Avec ^4He_m et Ne_m : concentrations mesurées d'^4He et de Ne ; $^4He_{sol}$ et Ne_{sol} : concentrations d'^4He et de Ne à l'équilibre avec l'atmosphère à la température de recharge ; R_0, R_{sol}, et R_{rad} sont les rapports de $^3He/^4He$ respectivement liés : à la mesure, à l'équilibre isotopique avec l'atmosphère et radiogénique-nucléogénique. $R_{He\text{-}Ne}$ est le rapport He/Ne dans l'atmosphère.

La mesure simultanée du néon est ainsi nécessaire pour estimer les concentrations d'He à l'équilibre et en excès dues à l'excès d'air. Cette méthode largement utilisée souffre néanmoins de quelques limitations :

- La décroissance du ^3H débute dans la zone non saturée, et ainsi l'^3He produit peut s'échapper par diffusion dans l'atmosphère.
- Il est très difficile de connaître précisément toutes les sources d'^3He (équation 27)
- La diffusion de l'^3He dans l'aquifère peut être très marquée dans les systèmes à double porosité.
- La méthode est très sensible à l'excès d'air
- La présence d'hélium mantellique est difficilement déterminée avec précision

La gamme d'âges accessibles par cette méthode, a été complétée, dès les années 1980, par les premières datations à l'aide des CFC, qui eux s'accumulent dans l'atmosphère depuis les années

1950. Ces deux méthodes ont été régulièrement réalisées simultanément sur de nombreux projets de recherche (Ayraud, 2006).

d. La méthode de datation à l'aide des CFC, SF_6, SF_5CF_3, HCFC et Halons

i. Origine des composés halocarbonés dans l'atmosphère

L'accumulation des composés atmosphériques halocarbonés (CFC, SF_6, SF_5CF_3, HCFC, Halon, $CHCl_3$, CH_3Cl_3) à partir des années 1950 (Figure 16), et leur dissolution dans l'hydrosphère, a permis leur utilisation pour l'étude de la circulation des eaux souterraines dites « jeunes ». La croissance quasi linéaire des concentrations atmosphériques et donc des concentrations dissoutes dans les différents compartiments de l'hydrosphère permet d'associer simplement une concentration à une date de recharge.

Ces composés sont très stables chimiquement dans l'atmosphère (et dans l'hydrosphère). Cette stabilité chimique associée à leurs propriétés ininflammable, non corrosive, non toxique, non explosive a permis leur utilisation à l'échelle mondiale notamment dans des applications industrielles comme les systèmes réfrigérants (capacité à transporter les calories une fois le gaz compressé) et gaz propulseurs (bombe aérosol), dans les extincteurs (halon principalement), voire de solvants. Ils étaient ainsi présents dans l'ensemble des composés industriels à base de plastique, les pneus, les graisses, les peintures, les réfrigérateurs…. Leur stabilité couplée à une large production mondiale, a engendré leur accumulation dans l'atmosphère terrestre, sur l'ensemble de la planète, avec toutefois, une concentration plus élevée dans l'hémisphère nord (Rigby et al., 2013), (figure 29).

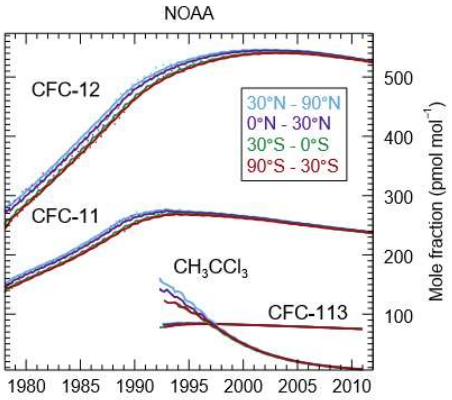


Figure 29 : évolution et répartition par hémisphère des concentrations de CFC-11, CFC-12, CFC-113 et CH_3Cl_3 (modèles et données) selon la NOAA. (Extrait de Rigby et al., 2013).

Ils ont été identifiés comme agents destructeurs de la couche d'ozone dès les années 1975-1980 (Rowland et Molina, 1974 ; Farman et al. 1985 ; Delmas et al. 2005). Le chlore de ces molécules interagit dans la stratosphère avec l'ozone par réduction pour former du dioxygène (Figure 30).

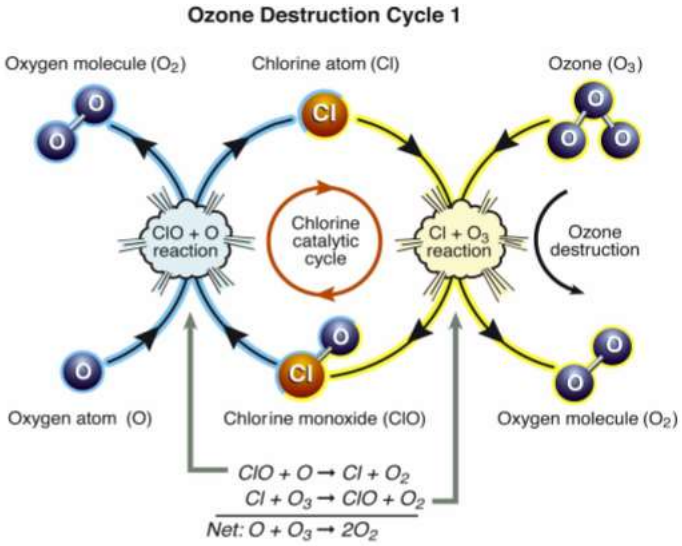


Figure 30 : interaction des composés halocarbonés avec l'ozone stratosphérique (dans Chanin et al., 2015, à partir de WMO, 2010).

Suite à ces travaux scientifiques, fut établi le protocole de Montréal (Montreal Protocole, 1988), signé par 27 nations principalement industrialisées, qui prévoyait une réduction de 50% des émissions des composés halocarbonés (CFC, Halons) en 2000, par rapport à 1986, afin de stopper la destruction d'ozone stratosphérique. Un amendement, signé à Londres en 1990, a instauré l'interdiction de la production des CFC en 2000. Le méthyl-chloroforme (CH_3Cl_3) et le tétrachlorure de carbone (CCl_4) étaient ajoutés à cet amendement. Ce protocole prévoit également la fin de l'utilisation des CFC en 2030 dans les pays développés et en 2040 dans les autres pays. Les CFC et les composés halogénés globalement, possèdent également avec un fort pouvoir à effet de serre. Le CFC-12 notamment possède un pouvoir radiatif 8000 fois supérieur au CO_2. La figure 31 présente la participation relative des composés halocarbonés et leur pouvoir radiatif respectif, ainsi que les protocoles les règlementant.

Le protocole de Kyoto (1992), dédié à la lutte contre le réchauffement climatique, sous l'égide de l'United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC), a également limité la production de ces composés industriels, ainsi que des recommandations sur le CO_2, le CH_4 et le N_2O, pour limiter le réchauffement climatique. Seuls 36 pays ont ratifié ce protocole. L'amendement de Doha (2012) prévoyait des objectifs contraignants pour les membres de Kyoto. A noter que le Canada et les Etats Unis n'ont pas ratifié ces protocoles et amendements.

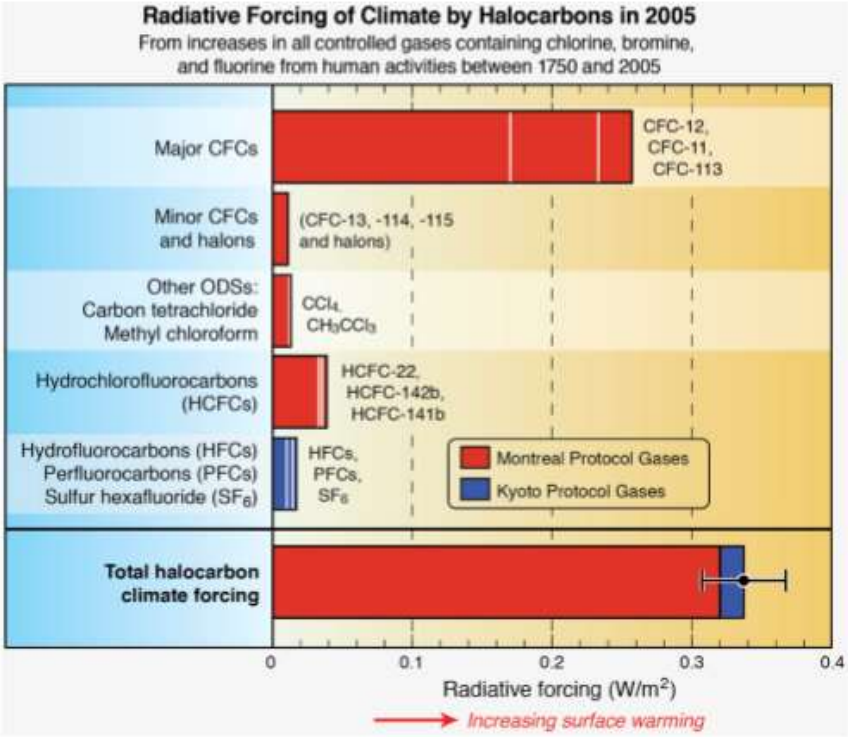


Figure 31 : familles de composés halocarbonés et pouvoir radiatifs associés, ainsi que les protocoles internationaux les règlementant. Pour comparaison, le CO_2, possède actuellement un pouvoir radiatif de 1,62 W/m^2 (dans Chanin et al., 2015, à partir de WMO, 2010).

Suite au protocole de Montréal, des réseaux mondiaux d'observations se sont ainsi constitués, sous l'égide notamment de la National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA). La figure 32 présente l'organisation mondiale des mesures des composés halocarbonés dans l'air, menés par la NOAA. La NASA a également développé son propre réseau de mesure des gaz à effet de serre : le réseau AGAGE (https://agage.mit.edu/data/agage-data).

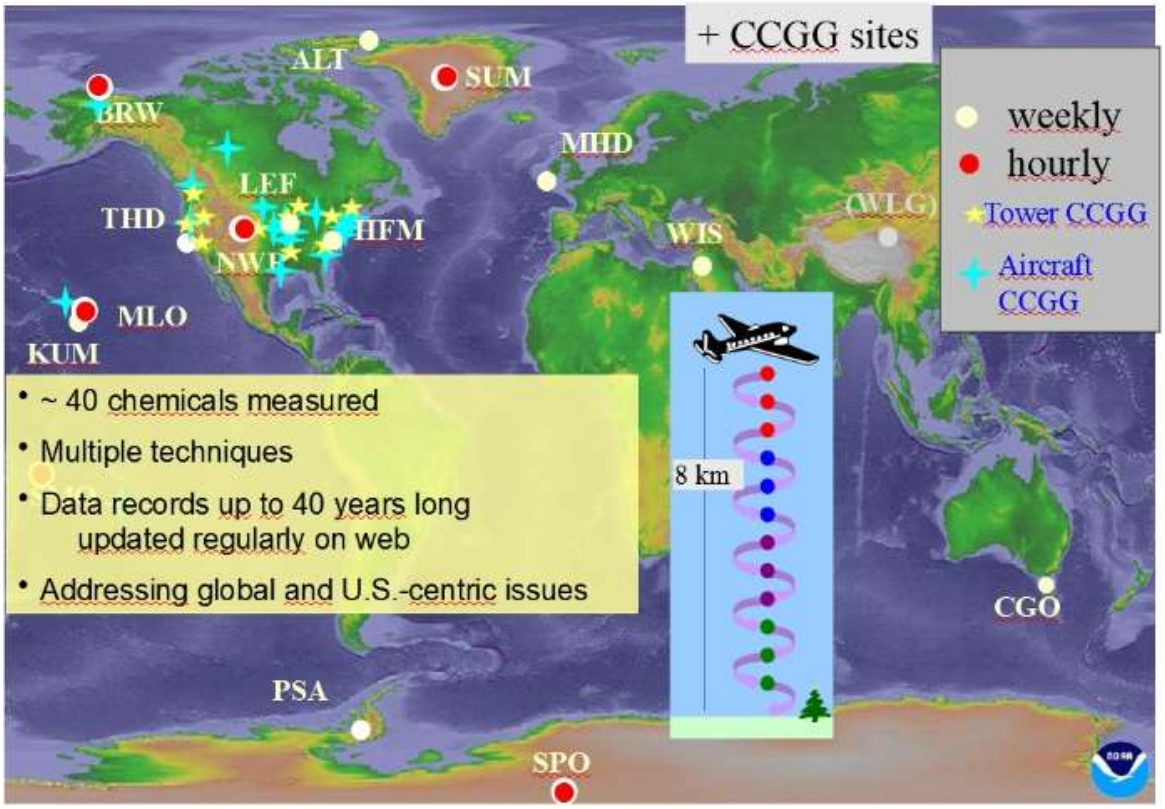
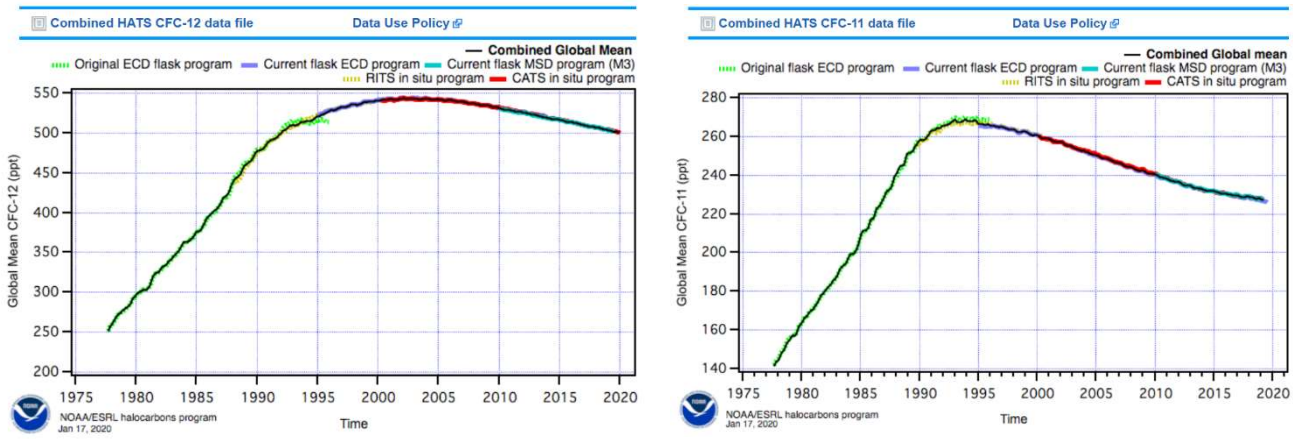


Figure 32 : réseaux de mesures de la NOAA concernant les gaz à effet de serres (NOAA/CMDL) (Montzka et al., 2018). CCGG: Carbone Cycle Greenhouse Gas. Les points blancs et rouges représentent les stations de mesures.

L'application des protocoles précités, va donc entraîner une inversion des courbes des CFC après les années 2000 (figures 14 et 31). Mais la longue durée de vie de ces composés (45 +/-7 ans pour le CFC-11, 100 +/- 17 ans pour le CFC-12 et 85 + /- 32 ans pour le CFC-113) a conduit des réponses proportionnelles à ces temps de résidence, des composés dans l'atmosphère (Volk et al., 1997 ; Montzka et al., 1999, et https://agage.mit.edu/data/agage-data) (figure 33).



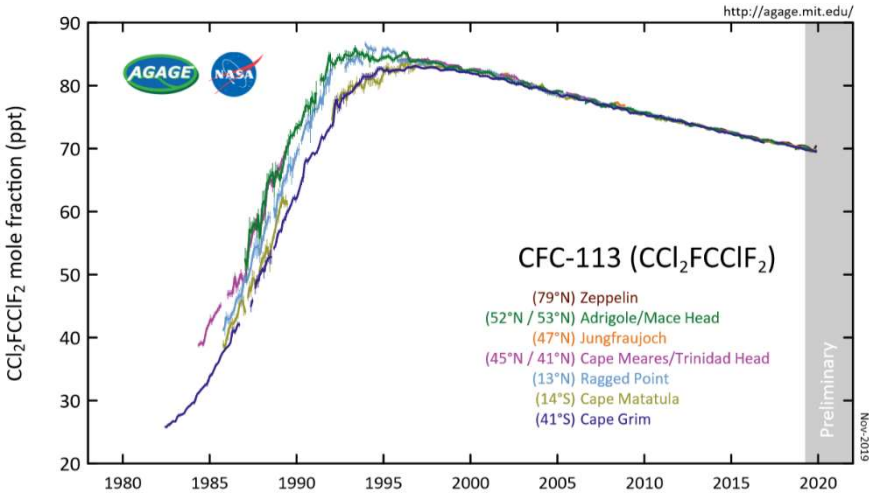


Figure 33 : courbes atmosphériques des CFC-11 et CFC-12 mesurés par les réseaux de mesure de la NOAA (https://www.esrl.noaa.gov/gmd/hats/), de CFC-113 par le réseau AGAGE de la NASA (https://agage.mit.edu/data/agage-data).

Le pic de CFC-11 est donc enregistré en 1994 (270 pptv), en 1995 pour le CFC-113 (85pptv) et entre 2001 et 2003 pour le CFC-12 (546 pptv). La décroissance est fonction de la stabilité chimique des composés dans l'atmosphère.

D'autres composés halocarbonés, moins concentrés que les CFC sont produits et s'accumulent dans l'atmosphère et donc dans l'hydrosphère. Nous pouvons citer ici ceux avec

lesquels des études hydrogéologiques ont été et sont encore réalisées : le SF_6, le SF_5CF_3, le Halon 1301.

Tout comme les CFC, l'hexafluorure de soufre (SF_6) s'accumule dans l'atmosphère (figure 16), du fait de sa stabilité chimique et de son utilisation croissante dans l'industrie notamment électrique. Il est en effet utilisé comme isolant électrique dans les composants de puissance, mais également comme gaz amortisseur dans les chaussures de sport (Busenberg et Plummer ; 2000) ! Malgré son fort pouvoir à effet de serre (23900 fois plus fort que le CO_2 sur 100 ans) lié notamment à son temps de résidence atmosphérique de 3200 ans, et sa citation dans le protocole de Kyoto, sa croissance est quasi-linéaire depuis les années 1980 (figure 35 et 36). Il est ainsi devenu un traceur environnemental potentiellement intéressant pour les eaux jeunes (rechargées depuis 1980), et est utilisé depuis les années 2000 par les hydrogéologues (Busenberg et Plummer, 2000). Son utilisation en tant que traceur de temps de résidence est toutefois compliquée par une production litho-génique non encore comprise et quantifiée (Harnisch et Eisenhauer, 1998). Il est ainsi souvent mesuré en excès par rapport à l'atmosphère dans certains aquifères, notamment cristallins. Il est également affecté par le processus d'excès d'air (Aeschbach-Hertig et al., 2000) et sa mesure doit être corrigée de cet effet, par la mesure concomitante de gaz nobles (Ne, Ar, Kr, Xe).

Plus récemment, de nouveaux traceurs atmosphériques halocarbonés sont apparus comme potentiellement intéressants du fait de leur croissance atmosphérique, comme outil de datation des eaux récentes : Le SF_5CF_3 (Busenberg and Plummer ; 2008), le Halon 1301 (Beyer et al., 2017). Les figures 34 et 35 présentent l'évolution de leur concentration atmosphérique. Malgré leur très faible concentration dans l'air (≤ppt), qui rend l'analyse chimique délicate, ce sont des traceurs potentiellement complémentaires du SF_6 (Struges et al., 2012 ; Beyer et al., 2017) et pertinents pour les eaux très jeunes (<40 ans).

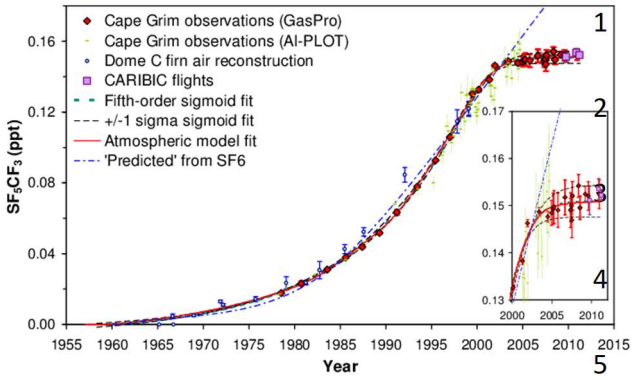


Figure 34 : évolution de la concentration de SF_5SF_3 dans l'atmosphère depuis 1955 (extrait de Sturges et al., 2012), basée sur les mesures et la modélisation. Le point d'inflexion est mesuré en 2002.

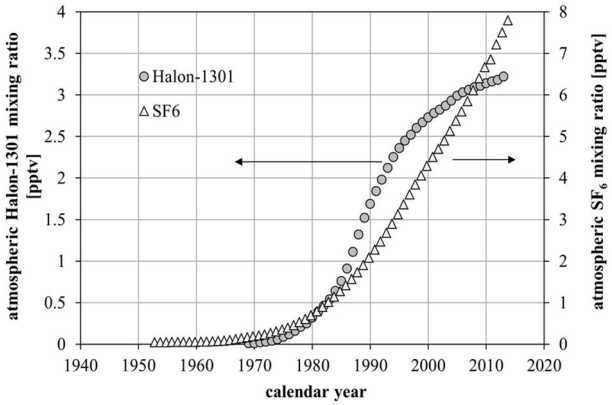


Figure 35 : évolution combinée du SF_6 et du Halon-1301 dans l'atmosphère depuis les années 1950 (extrait de Beyer et al., 2017).

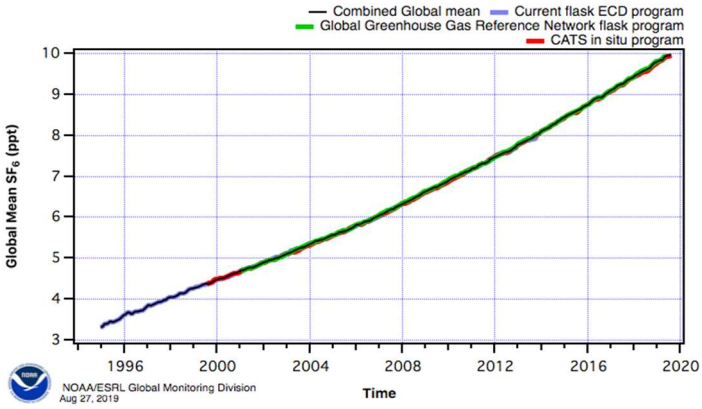


Figure 36 : chronique atmosphérique du SF_6 de 1996 à 2019 (Source NOAA/CMDL).

ii. Mesures des composés halocarbonés dans l'air et l'eau

Les premières mesures de ces gaz anthropiques furent ainsi atmosphériques. Elles furent rendues possibles suite au développement par James Lovelock du détecteur à capture d'électrons (Lovelock, 1958). Ce détecteur (Figure 37) fonctionne à l'aide d'une source radioactive de ^{63}Ni émettrice d'électrons qui permet de détecter avec une sensibilité 1000 fois supérieure aux détecteurs classiques, les traces de composés halogénés dans l'air. Les premières applications dans les eaux souterraines furent menées par Thompson, Hayes et Davis en 1974 à l'aide du CFC-11, qui est le plus facilement détectable des trois CFC utilisables en datation (Thompson et al., 1974). Le faible coût analytique et la rapidité de la mesure des CFC ainsi que leur distribution homogène dans l'atmosphère (Lovelock, 1971) est à l'origine de nombreuses études en océanographie et en hydrogéologie à partir des années 1970. Nous pouvons citer les travaux de Bullister et Weiss en 1983 et ceux de Busenberg et Plummer en 1992, comme des publications pionnières en océanographie et hydrogéologie respectivement. Les CFC sont sans doute parmi les traceurs de temps de résidence les plus utilisés dans le monde actuellement, par une douzaine de laboratoires au moins (Labasque et al., 2014), du fait de leur relative facilité de prélèvement et d'analyse, pour un coût aux alentours d'une centaine d'euros.

Les développements techniques menés pour l'analyse des composés halogénés et organiques chlorés au sein de Géosciences Rennes OSUR dans le cadre des travaux présentés dans cette thèse font l'objet du chapitre 3, où sont présentés le cahier technique (Labasque et al., 2006) dédié à la méthode de dosage des CFC et à l'article publié dans la revue J2M (voir Chapitre 4) dédié à la mesure simultanée du SF_6, des CFC et des composés organiques chlorés par GC/ECD/MS.

Figure 37 : photo du détecteur à capture d'électrons (gauche) et du chromatographe couplé à l'ECD (droite) développé par James Lovelock en 1958.

iii. Détermination de l'âge de l'eau à l'aide des composés halocarbonés atmosphériques

La détermination de l'âge de l'eau, à partir de ces composés atmosphériques anthropiques, est basée sur la différenciation temporelle de leur concentration : à une concentration dans l'eau (et donc dans l'air) correspond une (ou plusieurs) date de recharge. Cette approche nécessite de bien connaître les concentrations atmosphériques ainsi que les solubilités des composés dans l'eau, et donc la température de recharge. La solubilité est calculée à partir de la loi de Henry de solubilité des gaz (équation 28). Pour les gaz idéaux, la fraction molaire x_i peut être remplacée par la fraction volumique dans l'air (Vol/vol soit en ppt = 10^{-12}), notamment mesurée par les réseaux d'observation de ces gaz.

$$p_i = x_i(P - P_{H2O}) \qquad (28)$$

Avec p_i : pression partielle du gaz i, x_i : fraction molaire (ou volumique) du gaz i dans l'air sec ; P : pression atmosphérique ; P_{H2O} : pression de vapeur d'eau.

La solubilité ou concentration du gaz i dans l'eau est calculée par l'équation 29 :

$$C_i = K_H p_i \qquad (27)$$

Avec K_H : constante de Henry du gaz i, C_i : concentration du gaz i dans l'eau (mol/l)

K_H a été déterminée expérimentalement et suit l'équation de Van Hoff (équation 30) par ajustement linéaire des moindres carrés à la température et à la salinité, par Warner et Weiss (1985) pour les CFC-11 et CFC-12, par Bu et Warner (1995) pour le CFC-113, par Bullister et al. (2002) pour le SF_6, Busenberg et Plummer (2008) pour le SF_5CF_3 et le Halon1301.

$$lnK_H = a_1 + a_2\left(\frac{100}{T}\right) + a_3 \ln\left(\frac{T}{100}\right) + S\left[b_1 + b_2\left(\frac{100}{T}\right) + b_3 \ln\left(\frac{T}{100}\right)^2\right] \quad (30)$$

Avec ai et bi, coefficients d'ajustement des moindres carrés, T : température en °K, S :la saliné en PSU.

La pression p_i doit également être corrigée de l'altitude (équation 31), la température et la salinité (équation 32 et 33) de l'humidité de l'air.

$$Pi = -\frac{H}{8300} \quad (31)$$

Avec H : altitude en m, pour une altitude <3000m.

$$LnP_{H2O} = 24{,}4543 - 67.4509\left(\frac{100}{T}\right) - 4{,}8489ln\left(\frac{T}{100}\right) - 0{,}000544S \quad (32)$$

Avec S : salinité

On obtient ainsi la fraction volumique dans l'air sec équivalente du gaz i par la formule (33)

$$x_i = \frac{C_i}{K_H(Pi - P_{H2O})} \quad (33)$$

L'âge de l'eau, ou la date de recharge apparente, sont alors simplement estimées en reportant cette valeur sur les chroniques des gaz correspondant dans l'atmosphère.

La tableau 2 présente un exemple de datation réalisé à partir de mesures de concentrations dans l'eau. La température de recharge est de 12°C et l'altitude de recharge est de 30m.

	Concentration mesurée (C_i) (pmol/l)	Fraction molaire calculée (x_i) (pptv)	Date de recharge estimée
SF_6	$8{,}5 \times 10^{-4}$	2,37	1990
CFC-12	2,39	488,82	1990
CFC-11	4,983	267,61	1989 ou 2008
CFC-113	0,426	74,81	1990 ou 2011

Tableau 2 : exemple d'estimation de la date de recharge d'un échantillon d'eau à partir de la mesure des CFC et du SF_6 pour une température de recharge de 12°C et une altitude de 30m. Les dates de recharge sont estimées à partir des données atmosphériques NOAA.

L'exemple présenté au tableau 2 indique une des limitations de cette méthode, liée à la courbe atmosphérique en cloche de ces composés (figure 16). Ainsi, pour certains composés, comme les CFC-11 et –113 dans cet exemple mais c'est aussi le cas du CFC-12 sur d'autres mesures, deux dates de recharge sont possibles. La mesure simultanée du SF_6, permet ici de résoudre ce problème. Sa croissance est quasi-linéaire depuis les années 1980, une seule date donc est possible.

Les limitations de la méthode sont résumées ci-dessous :

- Les cas de pollutions des eaux par les CFC sont nombreux, principalement autour des villes et sites industriels (Busenberg et Plummer, 1992 ; Ayraud, 2006). De même, l'air dans ces environnements peut être enrichi en CFC et SF_6.

- Le SF_6 peut être produit par les roches cristallines et calcaires (Busenberg et Plummer, 2000 ; Harnisch et Eisenhauer, 1998)

- Le SF_6 et le CFC-12 sont sensibles à l'excès d'air (Aeschbach-Hertig et al., 2000). Il doit donc être estimé par la mesure des gaz nobles (Busenberg et Plummer 1992, 2000).

- Les CFC sont variablement sensibles à la dégradation bactérienne, surtout en milieu anoxique (Busenberg et Plummer, 1992 ; 2000 ; Ayraud, 2006).

- Les CFC peuvent adsorbés sur les matériaux du sol et du sous-sol (Busenberg et Plummer, 1992).

- L'épaisseur de la zone non-saturée peut, si elle est importante (>10m), induire un écart entre la pression partielle estimée au moment du prélèvement et celle présente au toit de la nappe (qui peut être plus ancienne), en fonction de la période de recharge (Busenberg et Plummer, 1992).

- La nature des mélanges va influencer les concentrations. Les types de mélange doivent alors être étudiés à l'aide du maximum de traceurs (voir Chp1-b).

D'autres composés gazeux d'origine anthropique d'accumulent également dans l'atmosphère, depuis les années 1950, notamment en lien avec les activités nucléaires, comme le ^{85}Kr. La courbe atmosphérique du ^{85}Kr a ainsi intéressé les hydrogéologues du fait quasi-linéarité (figure 16), pour son utilisation comme potentiel outil de datation des eaux (Rozanski et Florkowsky, 1979).

e. La méthode de datation par l'isotope ^{85}Kr

L'isotope 85 du krypton est une alternative intéressante et complémentaire à l'utilisation des CFC, SF_6 et $^{3}H/He$. En effet, il possède comme le SF_6 une croissance quasi-linéaire depuis les années 1950 dans l'atmosphère (Figure 14). Cet isotope est radioactif avec une période de 10,75 années, et est un émetteur β. Il est produit naturellement dans l'atmosphère par décroissance du l'uranium et du thorium, mais la production anthropique est 10^6 fois supérieure (Collon et al., 2004).

i. Origine du ^{85}kr dans l'atmosphère

L'augmentation continue du ^{85}kr est liée aux essais nucléaires atmosphériques dans les années 1950-1960, puis à la production électrique par fission nucléaire. Son activité dans l'atmosphère était de 0,02 Bq/m^3 avant 1950 et de 1 Bq/m^3 en 1990 (Rozanski et Florkowsky, 1979 ; Florkowsky et Rozanski, 1986). Les prévisions estiment des activités autour de 3 Bq/m^3 en 2030 (Korsakov et Tertyshnik, 2013), avec néanmoins une variabilité régionale et saisonnière, due aux

activités nucléaires situées principalement dans l'hémisphère nord ainsi qu'au régime saisonnier des vents dans la basse atmosphère (Jacob et al., 1987 ; Zimmermann et al., 1989). Des réseaux de mesure se sont développés à travers le monde depuis les années 1970 (Weiss et al., 1992), offrant ainsi aux hydrogéologues une base robuste pour l'estimation du temps de résidence. Le rapport isotopique du ^{85}Kr/Kr dans l'air est de $2x10^{-11}$ pour une activité mesurée de 1 Bq/m^3.

ii. Mesure du ^{85}kr dans l'eau.

La mesure du ^{85}Kr est classiquement réalisée, après concentration *in situ* sur plusieurs centaines de litres, sur un compteur bas niveau (LLC : low Level Counting method) dans des laboratoires bas bruit (Yang et al., 2013) (Figure 38 et 39). La méthode de préconcentration par dégazage et concentration a été développée par plusieurs auteurs (Rozanski et Florkowsky, 1979 ; Smethie et Matthieu, 1986 ; Kagabu et al., 2017). Elle permet d'obtenir quelques dizaines de millilitres de gaz à partir d'une centaine de litres d'eau, qu'il faut purifier avant analyse par compteur. La durée d'analyse est classiquement d'une semaine. Récemment développée, la méthode ATTA (Atom Trap Trace Analysis), permet de travailler avec des volumes de gaz plus petits et donc des volumes d'eau réduits (quelques litres) (Yang et al., 2013). Cette méthode est basée sur l'excitation laser des atomes, dont la longueur d'onde correspond à la fréquence de résonance des atomes recherchés, et un piège magnéto-optique afin de capturer les isotopes recherchés (Figures 41 et 42).

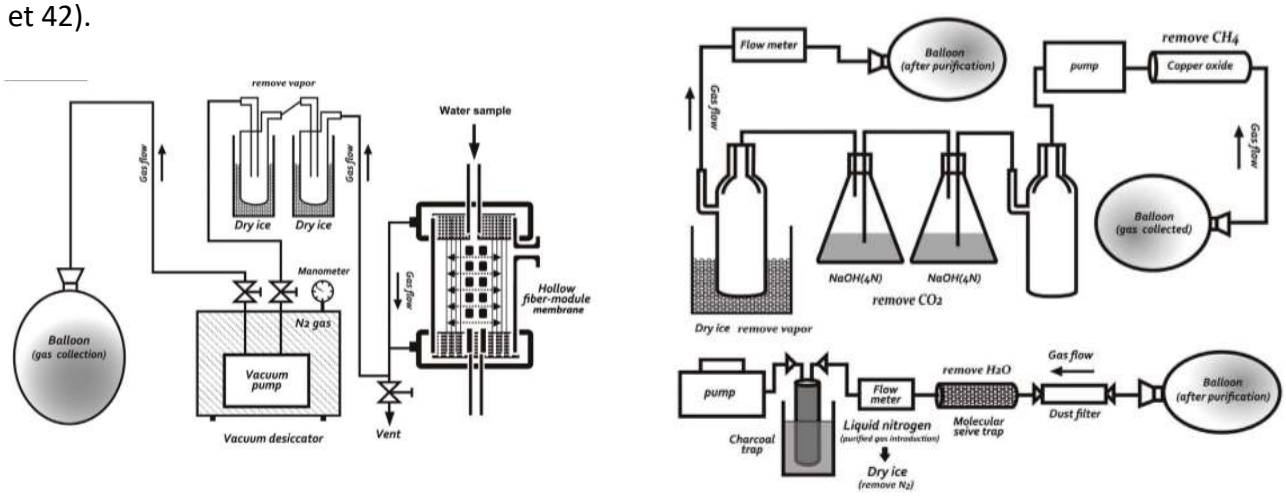
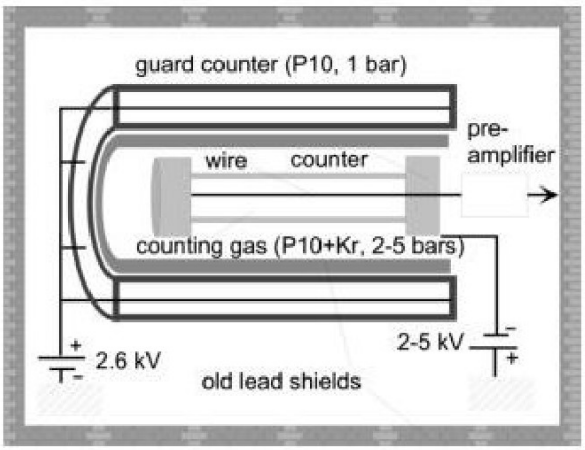


Figure 38 : Principe de concentration sur site (gauche) et de purification au laboratoire du ^{85}Kr (droite) (extrait de Kagabu et al., 2017).



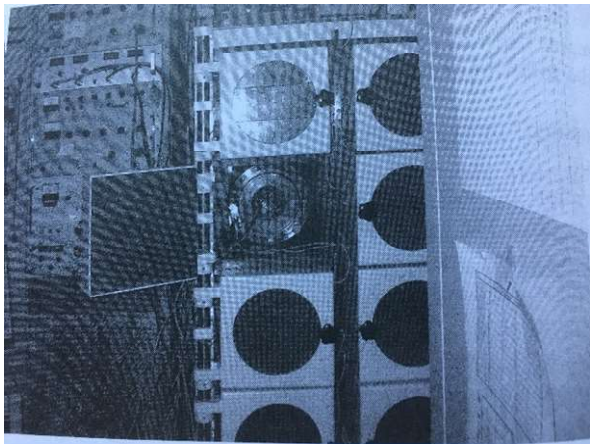


Figure 39 : schéma de principe d'un compteur bas niveau (LLC) (extrait de Collon et al., 2004), pour la mesure du ^{85}Kr ($^{85}Kr/Kr$) et photo du dispositif complet dans le laboratoire souterrain de l'université de Bern (extrait de Kazemi et al., 2006). Le compteur est rempli d'un mélange de 10% de méthane et 90 % d'argon et du gaz à analyser. Les émission β sont comptées par le détecteur (counter).

iii. Datation par la méthode ^{85}kr

Tout comme la méthode basée sur les CFC et le SF_6, la datation à l'aide du ^{85}Kr est basée sur la mesure de l'activité dans l'eau et la connaissance de la concentration atmosphérique. Cette dernière doit être connue dans la zone d'étude, car elle peut varier du fait des activités nucléaires locales. Il faut également utiliser pour la datation, la courbe atmosphérique à la date du prélèvement, du fait de la décroissance radioactive du ^{85}Kr. La figure 40 présente le diagramme de la concentration du ^{85}Kr en fonction de la date d'analyse (Kazemi et a., 2006).

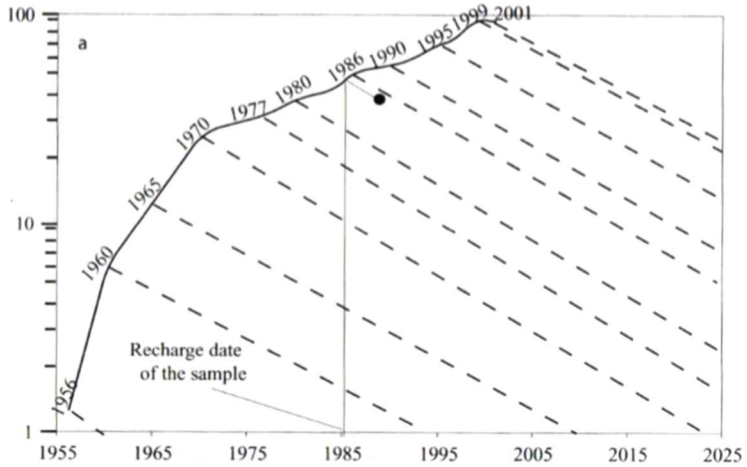


Figure 40 : diagramme d'interprétation des mesures du ^{85}Kr en fonction de la date d'échantillonnage. L'échantillon prélevé en 1989, nous indique une date de recharge en 1986 (extrait de Kazemi et al., 2006).

L'activité mesurée est donc reportée sur le graphique. En suivant la diagonale (qui représente la décroissance radioactive), il est possible de lire la date de recharge de l'eau. Ici, la date de prélèvement est 1989, et nous pouvons lire la date de recharge de 1986. L'âge de l'eau est donc de 3 ans. Le ^{85}Kr est souvent mis en œuvre avec la méthode $^{3}H/^{3}He$, du fait de leur gamme d'âges très proche et de leur mode d'introduction totalement différent dans l'environnement. Ce couplage permet notamment d'identifier des mélanges d'eau récente dans des aquifères anciens (Loosli et al., 2000). Cette méthode n'a été mise en œuvre que dans peu d'études et d'aquifères à travers le monde, mais la croissance continue du ^{85}Kr dans l'atmosphère, couplée aux progrès technologiques du comptage d'atomes radioactifs et à la disparition du ^{3}H, laissent présager d'un développement certain de cette méthode dans les années à venir (Kazemi et al., 2006).

f. La méthode de datation à l'hélium (^{4}He)

L'hélium et son isotope principal l'^{4}He a récemment été utilisé pour l'étude de la circulation d'eau « jeune » dans un aquifère superficiel, caractérisé par des temps de résidence de la dizaine à plusieurs centaines d'années (Solomon et al., 1996). Son utilisation, comme traceur d'âge, repose sur la caractérisation précise de son taux de production, son ou ses origines et des processus diffusifs

associés. Le chapitre 6 de ce manuscrit sera dédié à l'étude de ce traceur comme traceur d'âge, dans un aquifère cristallin superficiel en Bretagne.

B. Les traceurs d'eaux « anciennes »

Les traceurs d'eau ancienne (100 - 40000 ans) en hydrogéologie reposent principalement sur l'utilisation du ^{14}C et dans une moindre mesure sur les traceurs isotopiques d'origine naturelle comme les atomes de ^{32}Si et ^{39}Ar. L'^{39}Ar possède une période de 269 ans et le ^{32}Si de 140 ans, permettant ainsi théoriquement d'accéder à des gammes d'âges inaccessibles par les traceurs d'eau jeunes (<70 ans). L'utilisation du ^{32}Si en hydrogéologie reste très confidentielle du fait de son incertitude sur sa période radioactive (Alburger et al., 1986 ; Morgenstern et al., 1996 ; Lal et al., 2001) et des larges volumes d'eau requis pour l'analyse (5 à 20 m³). L'^{39}Ar a reçu récemment une attention particulière de la part de quelques équipes, car il permet théoriquement de combler une plage de datation difficile d'accès par les autres traceurs, c'est-à-dire de 100 à 1000 ans. Le ^{14}C est utilisé depuis plusieurs décennies en hydrogéologie, car il permet notamment d'accéder à des gammes d'âges de quelques milliers d'années (jusque 40 000 ans) et compléter ainsi la gamme de temps entre les traceurs d'eaux jeunes et d'eau très anciennes.

a. La méthode de datation par l'isotope ^{39}Ar

L'isotope 39 de l'argon possède est caractérisé par une activité de 0,0016 Bq/L dans la troposphère (Loosli et Oeschger, 1969 ; 1979). Cette activité est considérée comme constante depuis plus de mille ans (Loosli, 1983). Une variation de 7% a toutefois été mesurée dans les eaux à l'aide de datations au ^{14}C et serait due aux variations temporelles des rayons cosmiques (Oeschger et al., 1974). L'abondance des isotopes de l'argon sont de 99,6% pour l'argon 40, 0,337% pour l'argon 36 et 0,063 % pour l'argon 38. L'argon 37 et l'argon 39 sont radioactifs. Le rapport atmosphérique $^{39}Ar/^{40}Ar$ est de $8,1 \times 10^{-16}$.

i. Origine de l'isotope ^{39}Ar dans l'atmosphère

L'isotope 39 de l'Ar est principalement produit par l'activité des rayons cosmiques sur l'Ar dans l'atmosphère (équation 34), ainsi que par irradiation du ^{39}K par des neutrons rapides par le

processus de capture neutronique et réaction d'émission de proton (équation 35), dans le milieu souterrain.

$$^{40}_{18}Ar + n \rightarrow ^{39}_{18}Ar + 2n \quad (34)$$

$$^{39}_{19}K + n \rightarrow ^{39}_{18}Ar + P \quad (35)$$

Cette dernière réaction est principalement présente dans les milieux cristallins riches en uranium et thorium. Cette production, si elle est importante peut masquer le signal atmosphérique et rendre cette méthode inutilisable pour ces milieux géologiques. La mesure du radon, permet d'envisager cette contamination (Forster et al., 1992a).

ii. Mesure du ^{39}Ar dans l'eau.

La difficulté majeure de la mesure de l'^{39}Ar dans l'eau provient de sa très faible concentration et de sa décroissance radioactive associée. La concentration de l'^{39}Ar dans l'eau est estimée à quelques atomes par litre. Il faut donc prévoir une méthode d'échantillonnage qui intègre une phase de concentration d'un volume d'eau de quelques centaines de litres, pour pourvoir détecter ensuite cette faible concentration. La technique utilisée est commune à celle développée pour le ^{85}Kr, précédemment présentée. Elle consiste à concentrer dans un ballon de gaz sous pression à l'aide d'un compresseur, les gaz dissous par séparation de la phase gazeuse et liquide sur membrane (Loosli et al., 2000). Les volumes d'eau requis sont de l'ordre de 10 à 15 m^3, pour un volume d'argon gazeux nécessaire de 2 litres (Loosli et al., 1983 ; Pearson et al., 1991 ; Mace et al., 2017). Ce gaz comprimé (100 à 200 kPa) est ensuite purifié, pour ne conserver que l'argon à l'aide d'une chaîne équivalente à celle présentée figure 38. L'argon est également séparé chromatographiquement ou chimiquement des autres gaz (CO_2, N_2, O_2, Kr, Xe, He). Le comptage est réalisé dans un compteur bas bruit, identique à celui présenté figure 39. Le temps de mesure dépend de la concentration initiale d'argon, et est en moyenne d'une semaine. Il est également nécessaire d'estimer la production in situ d'^{39}Ar, par connaissance de la lithologie (U, Th), ainsi que l'activité neutronique (Andrews et al., 1989) et le niveau de fracturation dans les milieux hétérogènes.

Récemment, de nouveaux instruments basés sur la technique ATTA (Atom Trap Trace Analysis) ainsi que la technique AMS (Accelerator Mass Spectrometer) sont en plein développement

technologique afin de diminuer le volume d'échantillon requis et également d'augmenter la sensibilité et la rapidité de la mesure (Ebser et al., 2018 ; Yang et al., 2013 ; Jiang et al., 2012 ; Collon et al., 2004) (figures 41 et 42)

iii. Datation par la méthode ^{39}Ar

Les eaux de pluie sont équilibrées avec l'argon atmosphérique, dont le rapport $^{39}Ar/^{40}Ar$ est constant et connu. Une fois isolées de l'atmosphère dans la zone saturée, l'argon 39 décroit selon l'équation 36 en émettant un électron :

$$^{39}_{18}Ar \rightarrow ^{39}_{19}K + \beta^- + \nu \qquad (36)$$

Comme toute décroissance radioactive, la concentration en ^{39}Ar peut s'écrire selon l'équation 37, en fonction du temps d'isolement de l'eau souterraine :

$$^{39}Ar = {}^{39}Ar_0 e^{-\lambda t} \qquad (37)$$

Ar_0 est généralement équivalent à 0,107 dpm/L (ou 1,78x10-6 Bq.cm-3 (STP) d'argon) et l à 0,0002577 an^{-1}.

Cette méthode a été appliquée avec succès, principalement dans les aquifères sédimentaires et carbonatés, où la production in situ d'argon 39 est négligeable (Corcho Alvarado et al., 2007 ; Beyerle et al., 1998). Outre l'équipement onéreux et spécifique nécessaire à la mesure et au prélèvement, la méthode souffre du temps nécessaire à son prélèvement (quelques heures), des larges volumes d'eau requis (quelques m^3), et du temps de mesure (quelques jours).

Toutefois, les progrès réalisés sur les méthodologies ATTA et AMS, devraient permettre sa démocratisation au sein de la communauté des hydrogéologues, pour l'étude des temps de résidence de l'eau (Collon et al., 2004 ; Rittersbuch et al., 2014 ; Jiang et al, 2011), notamment en réduisant drastiquement les volumes d'eau nécessaires d'un facteur 10 à 100.

Les figures 41 et 42 présentent la méthodologie ATTA, basée sur la mesure laser, développée respectivement à Heidelberg (Rittersbuch et al., 2014) et à l'Université de Hefei (Yang et al, 2013). La technologie ATTA repose sur un piégeage sélectif de l'atome recherché à l'aide d'un piège

magnéto-optique (MOT), basée sur une excitation laser spécifique de l'atome puis de la mesure de sa fluorescence induite mesurée à l'aide d'un capteur CCD (capteur à transfert de charge).

Seuls quelques laboratoires au monde développent et/ou proposent cette méthode de datation :

- L'université de Bern (https://www.climate.unibe.ch/services) en Suisse
- Le SAHRA aux Etats Unis (projet NSF) (http://web.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/argon.html),
- Le PNNL aux Etats-Unis (https://www.pnnl.gov/)
- L'Université de Heidelberg (Allemagne) (https://www.kip.uni-Heidelberg.de/matterwave/atta)
- Le laboratoire Argonne National Laboratory aux Etats Unis (https://www.anl.gov/topic/atta)
- L'Université de Héfei en Chine (http://atta.ustc.edu.cn/en-us/events/attaprimer_ATTA%20instruments.html)

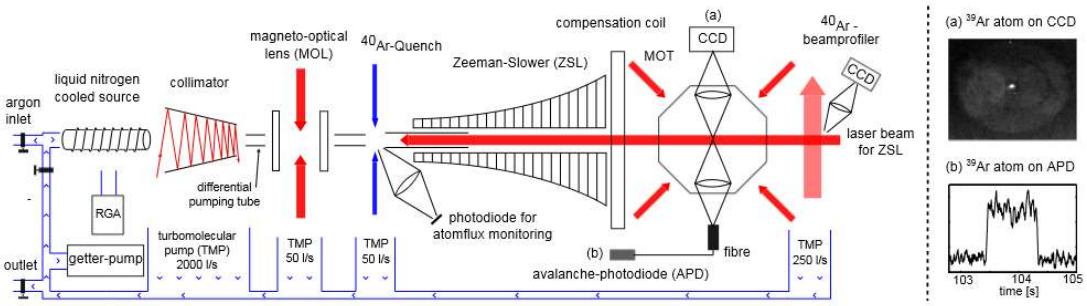


Figure 41 : schéma de principe d'un système de mesure d'^{39}Ar par la méthodologie ATTA (Rittersbuch et al., 2014).

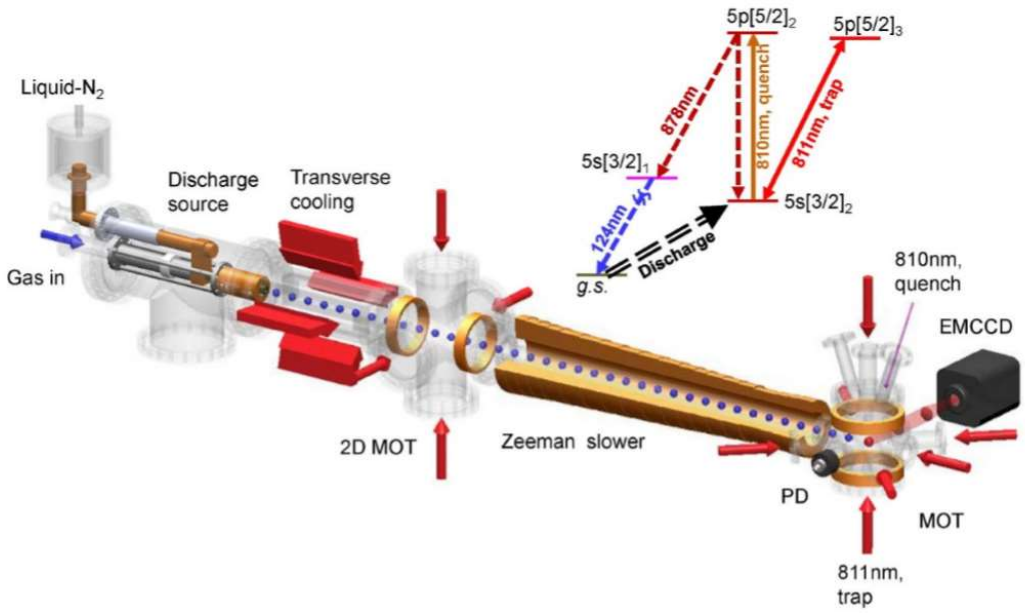


Figure 42 : vue en 3D d'un système ATTA développé à l'Université de Hefei (Yang et al., 2013). MOT : Magneto Optical Trap, EMCCD : Electron multiplier camera; PD : photodiode.

b. La méthode de datation à partir du ^{14}C

Le ^{14}C est à ce jour le traceur le plus utilisé pour estimer le temps de résidence des eaux de 1000 à 45000 ans. Le développement et l'accessibilité des spectromètres de masse à accélération (plus communément nommé AMS en anglais), couplés à la mise au point de modèle de calculs des âges comme le programme NETPATH (Plummer et al., 1994), et la facilité de prélèvement (quelques litres d'eau) expliquent qu'il soit le traceur de référence pour cette gamme d'âge. Néanmoins, la prise en compte des modifications géochimiques du carbone inorganique dissous, de la dispersion et de la diffusion du CO_2, notamment dans les milieux cristallins font encore aujourd'hui l'objet de projets de recherche (Fontes, 1992 ; Neretnieks, 2013), afin de mieux contraindre les modèles d'âges à partir de ce traceur.

i. Origine de l'isotope ^{14}C dans l'atmosphère

L'isotope 14 du carbone est essentiellement produit par action neutronique due aux rayons cosmiques sur l'atome d'azote selon l'équation 38 :

$$^{14}_{7}N + n \rightarrow {}^{14}_{6}C + P \qquad (38)$$

Il est admis que la production moyenne annuelle de ^{14}C dans l'atmosphère est de 7,5 kg, pour une teneur totale de 75 tonnes dans l'atmosphère (Wagner, 1988). Lal et Suess (1968) ont estimé cette production à 2,5 atomes par seconde et par m^2. Cette constance est toutefois débattue encore aujourd'hui, et des variations significatives d'un facteur 2 sont supposées à certaines périodes anciennes (Lal et al., 2005). Le carbone 14 s'oxyde rapidement dans l'atmosphère pour former du $^{14}CO_2$. Le ratio de ^{14}C dans le CO_2 est de 1 pour 10^{12} atomes de ^{12}C.

ii. Mesure du ^{14}C dans l'eau

Le ^{14}C atmosphérique intègre la molécule de CO_2 qui va potentiellement se dissoudre dans l'hydrosphère. Dans l'eau souterraine, le ^{14}C commence à décroitre selon l'équation 39 :

$$^{14}_{6}C \rightarrow {}^{14}_{7}N + \beta^{-} \qquad (39)$$

La méthode d'analyse consistera donc à quantifier l'émission β^{-} ou les électrons émis pendant un laps de temps sur un volume connu d'eau. Pour réaliser cette mesure par comptage LSC (Liquide Scintillation Counter), il faut 2g à 3 g de carbone et donc quelques dizaines de litres d'échantillons en fonction de la teneur en carbone inorganique dissous de l'échantillon. Le carbone est ensuite précipité à l'aide de $BaCO_3$. Le développement de la méthode de mesure par AMS a permis de réduire considérablement le volume d'eau requis pour la mesure de l'activité du ^{14}C. Cette technique est basée sur le comptage d'isotopes (^{14}C) en rapport aux isotopes ^{13}C et ^{12}C du carbone (Hellborg et Skog, 2008). Elle est bien plus sensible (x1000) que celle utilisant le comptage LLC. La figure 43 présente la technique AMS développée au Laurence Livermore laboratory, ainsi qu'une photo du spectromètre AMS installé au CEREGE (Aix en Provence, France).

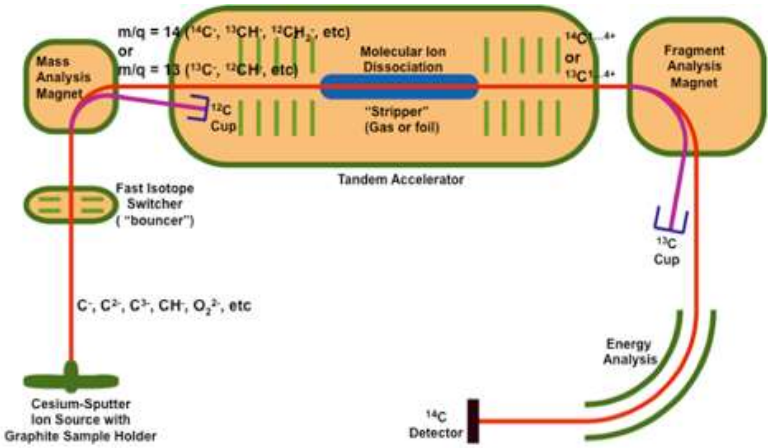


Figure 43 ; Schéma d'un AMS (source Laurence Livermore laboratory, USA) et photo du spectromètre de masse AixMICADAS couplé à son interface d'injection de CO_2 dans la source d'ions. L'échantillon (sous forme de graphite) est bombardé par des ions Cs, pour former des ions négatifs de C (14, 13 et 13). Les ions sont ensuite accélérés et séparés avant d'être détectés.

iii. Datation par le ^{14}C

La méthode de datation à l'aide du ^{14}C a fait, depuis les années 1950, l'objet de nombreuses études et progrès (Vogel et Ehhalt ; 1963 ; Mook, 1972 ; Fontes et Gamier, 1979 ; Fontes, 1992). Cette méthode est sans doute celle la plus utilisée dans les aquifères profonds et anciens. L'estimation du temps (*t*) repose sur la loi de décroissance radioactive (équation 40) :

$$C = C_0 e^{-\lambda t} \qquad (40)$$

Avec C_0 représentant l'activité initiale au toit de la nappe, C l'activité mesurée dans l'échantillon et λ la constante de décroissance (5730 ans).

La théorie suppose que l'eau de pluie entrant dans le sol (zone non saturée), se charge en CO_2 atmosphérique et biogénique (produit par respiration et décomposition du carbone de la matière organique) avec une activité de ^{14}C de 100 pmC (% de carbone moderne), pour former du Carbone Inorganique Dissous (CID) que l'on retrouve notamment sous forme de HCO_3^- (équation 41) :

$$CO_2 + H_2O + CaCO3 \longrightarrow Ca^{++} + 2HCO_3^- \qquad (41)$$

Cette réaction est supposée s'arrêter une fois le carbone dans l'eau souterraine. Tout changement physique ou hydrochimique du ^{14}C le long du chemin de l'eau, entrainera un biais dans l'estimation de l'âge. Ainsi si le pH, la concentration en HCO_3^- et Ca^{2+} restent constants, l'estimation de l'âge ^{14}C sera proche de l'âge réel de la masse d'eau. La valeur initiale C_0 peut ainsi varier de 75 pmC à 200 pmC, en lien avec les essais nucléaires atmosphériques notamment. La constance dans la valeur initiale du CO_2, etsimée par la concentration en carbone inorganique dissous (DIC an anglais) est souvent mesurée par la valeur du $\delta^{13}C$ (Pearson et White, 1967 ; Tamers, 1966 ; Salem, 1980). L'idéal étant de pouvoir mesurer cette valeur, sur le site d'étude, dans une eau sans ^{3}H, et donc rechargée avant les derniers essais nucléaires. Le CO_2 peut également être affecté par les processus diffusifs, notamment dans les milieux fracturés, de la fracture riche en ^{14}C, contenant une eau plus jeune vers la matrice pauvre en ^{14}C (Neretnieks, 2013). De nombreux modèles ont été utilisés pour estimer C_0 (Fontes, 1992 ; Clark and Fritz, 1997 ; Han and Plummer, 2013). Des logiciels ont été développés afin de rendre accessibles les mesures de ^{14}C en termes d'âges. Nous pouvons citer ici les travaux de Appell et Reilly (1988) et Plummer et al., (1994).

c. La méthode de datation à l'^{4}He

L'^{4}He est également utilisé sur cette gamme d'âges d'eaux anciennes dans de nombreuses études, en complément des mesures de ^{14}C (Stute et al., 1992 ; Corcho Alvarado et al., 2007). L'incertitude majeure sur l'utilisation de ce traceur réside sur l'estimation du taux de dissolution de l'hélium dans l'eau à partir des roches. Les processus diffusifs doivent également être pris en compte, notamment dans les aquifères profonds, où de l'hélium mantellique (riche en ^{3}He) peut diffuser dans les systèmes superficiels (Kulongoski et al., 2008). Cette méthode est détaillée dans la publication présentée au chapitre 6 de ce manuscrit.

d. Méthode de datation indirecte à partir des gaz nobles

Les gaz nobles He, Ne, Ar, Kr, Xe, sont également utilisés en hydrogéologie sur cette gamme d'âges, pour reconstruire les processus de recharge actuels ou passés (Tolstikhin et Kamensky, 1979; Torgersen et Clark, 1985 ; Beyerle et al., 2000a ; Aeschbach-Hertig et al., 2000 ; Peeters et al., 2003). Ils peuvent en effet, de par leur stabilité chimique dans le milieu souterrain nous renseigner sur les conditions de recharge passée, en lien avec le climat de l'époque considérée (dernière période

glaciaire par exemple). Leurs concentrations respectives sont en effet fonction de la température et des conditions de recharge (excès d'air). Ils sont ainsi des traceurs pertinents pour l'estimation de la Noble Gas Temperature (NGT) notamment (Aeschbach-Hertig, 2000). Les modèles de calculs prenant en compte les processus de fractionnement entre gaz nobles, ainsi que les techniques performantes de mesure de ces gaz par spectrométrie de masse, permettent à l'aide de ces traceurs d'informer sur la présence au sein d'un aquifère de potentielles recharges, lors de climats plus froids (Stute et al., 1992 ; Visser et al., 2014 ; Chatton et al., 2017 ; Chatton, 2017) et de relier ainsi l'âge des eaux aux climats passés.

C. Les traceurs d'eaux « très anciennes »

Afin d'avoir accès aux temps de résidence des eaux qui dépassent les 40000 ans et jusqu'à plusieurs millions d'années, quelques traceurs radioactifs, dont la période radioactive est compatible avec ces temps de résidence sont disponibles et mis en œuvre par quelques équipes. Ces eaux très anciennes, sont parfois (mais pas toujours) retrouvées dans les matrices rocheuses et dans des milieux sédimentaires très profonds, et ne concernent donc pas ou très peu les eaux dites « circulantes » au sein de ces aquifères. Le ^{81}Kr, le ^{36}Cl et l'^{4}He sont parmi les traceurs les plus utilisés sur cette gamme d'âge. Les deux premiers sont des traceurs radioactifs de période radioactive de 229000 ans et 301000 ans respectivement. L'^{4}He, comme énoncé précédemment est lui un traceur accumulatif au sein même de l'aquifère. Le ^{81}Kr et le ^{36}Cl ont également comme point commun, outre leur plage de datation, leur très faible abondance. Ils requièrent ainsi des méthodes de prélèvement, de préconcentration et d'analyse extrêmement évoluées et coûteuses.

a. La méthode de datation à partir du ^{81}Kr

i. Origine de l'isotope ^{81}Kr dans l'atmosphère

Le ^{81}Kr est produit dans la haute atmosphère par action de protons issus des rayons cosmiques qui induisent l'effet de spallation, c'est-à-dire de modification du noyau d'un atome pour en former un plus petit (équation 42). Cette action met en jeu les isotopes 82 à 86 du Kr. Il peut

également être formé par capture neutronique du ^{80}Kr (équation 43). Dans les deux cas l'émission d'un rayonnement ionisant est réalisée ($\alpha\ et\ \gamma$).

$$^{83}_{36}Kr + P \rightarrow ^{81}_{36}N + P + \alpha \qquad (42)$$

$$^{80}_{36}Kr + n \rightarrow ^{81}_{36}N + \gamma \qquad (43)$$

Il possède la propriété intéressante pour les hydrogéologues de n'être produit que dans l'atmosphère et donc de posséder une source unique qu'est l'eau de pluie.

ii. Mesure du ^{81}Kr dans l'eau

Une fois dissous dans le milieu souterrain, il décroît selon sa période radioactive en ^{81}Br (λ=210000 ans). Le challenge analytique est ici important, du fait de la très faible concentration de cet isotope, évaluée à 1100 atomes par litre d'eau. Les premiers âges ^{81}Kr, compris entre 200000 et 400000 ans, ont été obtenus en 1995 par Ludin et Lehmann (Ludin et Lehmann, 1995), sur l'aquifère australien du « Great Artesian Basin », par la technique du comptage (LLC). Les technologies ATTA et AMS précédemment présentées, semblent prometteuses pour cet élément (Lehmann et al., 2003 ; Chen et al., 1999 ; Du et al., 2003 ; Collon et al., 2004), sans toutefois être utilisable en routine (Gerber et al., 2017). Elles permettent notamment de réduire considérablement le volume d'eau requis (quelques litres), d'augmenter les limites de détection et une cadence analytique accrue. D'autres techniques spécifiques comme le Laser Resonance Ionization Mass Spectrometry (RIMS) (Thonnard et al., 1987 ; Lehmann et al., 1991) ainsi que la Photon Burst Mass Spectrometry (PBMS) (Fairbank, 1987 ; Lu et Wendt, 2003) ont été utilisées avec succès pour doser cet isotope. La figure 44 présente la technique AMS, couplée à un cyclotron (développée au laboratoire de l'Université d'Etat du Michigan).

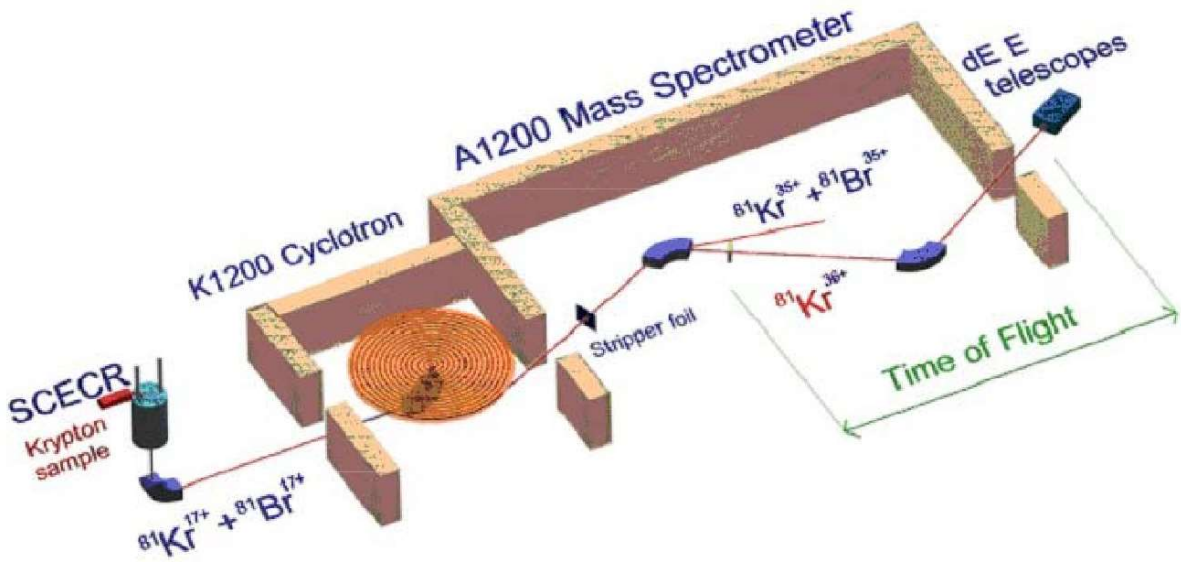


Figure 44 : schéma d'un spectromètre AMS couplé à un cyclotron pour la mesure du ^{81}Kr dans l'eau (Stuchio et al., pers comm). Le cyclotron permet ici d'accélérer les ions formés pour une meilleure séparation et détection ensuite.

iii. Datation par la méthode ^{81}Kr

Comme pour tous les traceurs utilisant la décroissance radioactive (λ), le temps (t) de résidence est lié à la concentration relative du ^{81}Kr au toit de la nappe ($^{81}Kr_0$) et dans l'échantillon d'eau ^{81}Kr (équation 44) :

$$^{81}Kr = {}^{81}Kr_0 e^{-\lambda t} \qquad (44)$$

Avec $^{81}Kr_0$: concentration en ^{81}Kr au moment de la recharge et ^{81}Kr : concentration mesurée

Les techniques analytiques précitées (AMS, ATTA) permettent le plus souvent de mesurer un rapport isotopique du ^{81}Kr dans les échantillons en référence au rapport isotopique dans l'air (équation 45) :

$$\frac{R_{eau}}{R_{air}} = \frac{\left[{}^{81}Kr/_{Kr}\right]eau}{\left[{}^{81}Kr/_{Kr}\right]air} \quad \% \qquad (45)$$

Le résultat est alors, exprimé en % de Krypton initial, tout comme la méthode utilisant le ^{14}C. Le temps est alors exprimé par l'équation 46 :

$$t = -\frac{\ln(\frac{C}{C_0})}{\lambda} = -\frac{\frac{R_{eau}}{R_{air}}}{\lambda} \quad (46)$$

La période accessible par ce traceur va de 50 000 à 761 000 ans, en assumant que 10% ou 90 % du ^{81}Kr initial a décru en ^{81}Br (Kazemi et al., 2006).

L'avantage du ^{81}Kr sur les autres outils d'âges des eaux très anciennes est qu'il n'est pas sensible à la salinisation de ces eaux. Ces dernières sont en effet souvent très chargées en ions majeurs (Cl, Na, Ca). Toutefois, la mise en œuvre de cette méthode reste pour l'instant très confidentielle du fait du coût de mise au point et de mise en œuvre, des volumes d'eau requis et du temps de mesure. Elle n'est développée que dans quelques institutions dans le monde : à l'Université de Hefei (Chine), au Argonne National Laboratory (USA), au laboratoire de l'Université du Michigan (USA) et est en cours de développement à l'Université de Heidelberg (Allemagne). Cette méthode peut permettre également de calibrer la production in situ de l'hélium 4 dans ces systèmes anciens et ainsi de mesurer à l'aide de ces deux traceurs des âges de plusieurs millions d'années (Torgensen et Yvey, 1985 ; Kipfer et al., 2002 ; Beyerle, 1999 ; Weise et al. 1992). Des travaux de développement sont également en cours sur la mesure des isotopes du Kr, au CENBG à Bordeaux, à partir d'un spectromètre de masse basé sur technologie RIS-TOF (Galibert et al., 2016).

b. Datation par le ^{36}Cl

Le ^{36}Cl est utilisé en comme traceur d'âge en hydrogéologie depuis les années 1980 (Bentley et al., 1986a). Il a bénéficié (tout comme le ^{14}C) du développement de la technique analytique AMS (Elmore et al., 1979 ; Leavy et al., 1987 ; Finkel et Suter ; 1993, Bouchez et al., 2015). Cette dernière permet en effet de séparer des isotopes faiblement représentés au sein d'autres isotopes ou éléments de la même famille (en l'occurrence le chlore ici) et réduit ainsi drastiquement les volumes d'échantillons requis initialement pour l'analyse par comptage. Le ^{36}Cl est également utilisé pour l'étude d'autres processus environnementaux, comme le taux d'infiltration dans le zone non saturée (Cecil et al., 1992) et la dispersivité d'aquifères à l'échelle régionale (Cecil et al., 2000).

i. Origine de l'isotope ^{36}Cl dans l'atmosphère

Le chlore possède 16 isotopes de nombres de masse de 31 à 46. Seuls 3 d'entre eux sont mesurables. Le ^{35}Cl et le ^{37}Cl représentent respectivement 75,53 et 24, 47% d'abondance. Le ^{36}Cl est lui radioactif et possède une demi-vie de 301 000 ans +/- 2000 ans (Kazemi et al., 2006). Il est produit par action des rayons cosmiques sur l'argon 40 (équation 47) et action neutronique sur l'argon 36 (équation 48) :

$$^{40}_{18}Ar + P \rightarrow ^{36}_{17}Cl + n + \alpha \qquad (47)$$

$$^{36}_{18}Ar + n \rightarrow ^{36}_{17}Cl + P \qquad (48)$$

La production n'est pas homogène à la surface de la terre et est plus importante aux latitudes moyennes. Dans les années 1950, les tests atmosphériques nucléaires ont également provoqué une augmentation significative de la proportion de cet isotope dans l'atmosphère (figure 16). Cette augmentation est à l'origine de quelques études sur les eaux récentes (Corcho Alvarado et al., 2005 ; Tosaki et al., 2007 ; Bouchez et al., 2019). L'accident de Tchernobyl en 1986 a également permis son utilisation sur le site contaminé (Roux et al., 2014). Le ^{36}Cl peut également être relargué par les centrales nucléaires et produit par action neutronique dans le milieu souterrain dans certaines roches riches en uranium et thorium comme les granites (Bentley et al., 1986b ; Philipps, et al., 1996), mais également d'autres types de roches (Andrews and Fontes, 1992 ; Cecil. 2000, Gascoyne, 2014).

ii. Mesure du ^{36}Cl dans l'eau

La préparation d'un échantillon d'eau consiste à recueillir au minimum 5 à 10 mg de chlore. Du nitrate d'argent est utilisé pour former un précipité de AgCl. Les ion sulfures (de même nombre de masse 36) sont précipités à l'aide d'hydroxyde d'ammonium (pour dissoudre le précipité) et de nitrates de baryum (pour précipiter les ions sulfures en BaSO4), afin d'éviter toutes interférence en AMS. Le précipité purifié peut ainsi être analysé en AMS avec une sensibilité inférieure à 1 atome de ^{36}Cl dans 10^{16} atomes de Cl (Philipps et al., 1996). Cette technique d'analyse n'est disponible à ce jour que dans quelques laboratoires dans le monde : Laurence livermore laboratory (USA), Prime Lab à l'Université de Purdue (USA), à l'Université de Canberra (Australie), au CEREGE en France, et

à l'Université de Zurich notamment. La technologie AMS développée à l'Université de Purdue pour la mesure du ^{36}Cl est présentée figure 45.

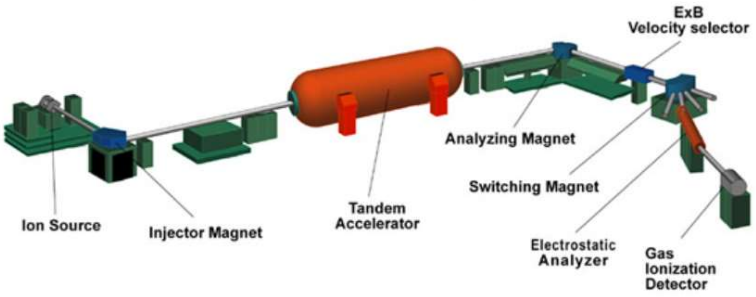


Figure 45 : schéma de l'AMS développé à l'Université de Purdue (USA).

Cette technologie permet de mesurer des isotopes à demi-vie longue dans l'environnement à des concentrations de 1 atome dans 10^{16} atomes. La technologie AMS utilise un accélérateur de particules en conjonction avec des sources d'ions, de gros aimants et plusieurs détecteurs pour séparer les interférences.

iii. Datation par la méthode ^{36}Cl

Le ^{36}Cl entre dans le milieu souterrain par l'infiltration de l'eau de pluie, dont la concentration au toit de la nappe est C_0. Cette concentration va diminuer par décroissance radioactive pour former de l'^{36}Ar et du ^{36}S, selon les équations 49 et 50 :

$$^{36}_{17}Cl \rightarrow ^{36}_{18}Ar + \beta^- + \nu \qquad (49)$$

$$^{36}_{17}Cl + \beta^- \rightarrow ^{36}_{16}S \qquad (50)$$

La loi de décroissance s'applique selon l'équation (51) :

$$^{36}Cl = {}^{36}Cl_0 e^{-\lambda t} \qquad (51)$$

Avec ^{36}Cl : concentration mesurée dans l'échantillon ; λ : constante radioactive ; t : temps.

La technologie AMS mesurant un rapport isotopique, la mesure est généralement exprimée rapport au Cl total (R). Dans la réalité, du fait de sources externes autres que l'atmosphère seul (voir plus haut), il est nécessaire d'introduire dans l'équation 51 les termes de la recharge locale (R_0

= $^{36}Cl/Cl$ météorique), de concentration locale en Cl (C_0), de l'équilibre séculaire de l'aquifère en ^{36}Cl (R_{se} = $^{36}Cl_{se}/Cl_{se}$), de la concentration en Cl au point de mesure (C), R le rapport isotopique $^{36}Cl/Cl$ mesuré. La concentration en ^{36}Cl (^{36}C) est alors exprimée par l'équation 52 (Phillips et al., 1986) :

$$^{36}C = RC = R_0C_0\left(e^{-\lambda t}\right) + R_{se}C_0\left(1 - e^{-\lambda t}\right) + R_{se}(C - C_0) \quad (52)$$

Le temps est alors déduit de l'équation 53 :

$$t = -\frac{1}{\lambda} Ln \frac{C(R - R_{se})}{C_0(R_0 - R_{se})} \quad (53)$$

Cette méthode est appliquée à de nombreux aquifères profonds pour des âges allant de près de 100000 ans à près d'un million d'années. Elle n'est toutefois pas applicable à tous les aquifères, notamment ceux possédant de fortes salinités (Cl>150 mg/L). Certaines incertitudes sont également dues à la méconnaissance de la concentration initiale et aux sources externes de ^{36}Cl dans le sous-sol (Kazemi et al., 2006).

c. Datation par le ^{40}Ar

i. Origine du ^{40}Ar dans les eaux

L'argon 40 est un l'isotope majoritaire de l'argon (99,6%). Il est produit selon les équations 54 et 55 par décroissance radioactive du potassium 40 dans les roches :

$$^{39}_{20}K + {}^{0}_{-1}e \rightarrow {}^{40}_{18}Ar + h\nu \quad (54)$$

$$^{39}_{20}K \rightarrow {}^{40}_{18}Ar + {}^{0}_{+1}e \quad (55)$$

La constante radioactive du ^{40}K est de $1{,}25 \times 10^9$ années. Le taux de production est calculé selon l'équation 56 (Ballentine et Burnard, 2002) :

$$G_{Ar}\ (atoms\ g^{-1}\ an^{-1}) = 102{,}2[K] \quad (56)$$

Avec [K] concentration en potassium dans la roche (ppm), G_{Ar} : taux de production d'^{40}Ar dans la roche.

ii. Mesure du ^{40}Ar dans les eaux

La mesure du ^{40}Ar dans l'eau est réalisée la plupart du temps par chromatographie (Sugisaki et Taki, 1987 ; Capasso et al., 1998 ; Chatton et al., 2016) ou par spectrométrie de masse (Beyerle et al., 2000), après prélèvement sans contact avec l'air d'un volume d'eau de l'ordre du litre. Le rapport $^{40}Ar/^{36}Ar$ étant constant dans l'atmosphère, les deux isotopes doivent être mesurés afin de quantifier réellement la production d'^{40}Ar. La spectrométrie de masse doit alors être privilégiée.

iii. Datation à l'aide du ^{40}Ar

L'âge de l'eau à l'aide de l'^{40}Ar est obtenu par l'équation 57 :

$$t = C_{Ar}/G_{Ar_eau} \qquad (57)$$

avec C_{ar} : concentration en 40_{Ar} dans l'eau ($CCstpg^{-1}$) et G_{Ar_eau} : taux de production d'^{40}Ar dans l'eau en $CCstpg^{-1}an^{-1}$(calculé à partir de l' équation 56).

La période d'âges accessible est de plus de 1 millions d'années, du afit de la longue période radioactive du ^{40}K. La plupart des études qui ont mis en œuvre ce traceur se sont donc intéressées au fluides profonds (Zaikowski et al., 1987 ; Andrews et al., 1991 ; Beyerle et al., 2000), voire aux fluides contenus dans les pores de la roche (Rübel et al., 2002 ; Osenbrück et al., 1998). Ce dernier a mesuré le rapport $^{40}Ar/^{36}Ar$ ainsi que la concentration en ^{4}He et ^{136}Xe dans les eaux porales du site de Morsleben en Allemagne. Le rapport $^{4}He/^{40}Ar$ est intéressant en ce sens où il va renseigner sur les processus de production dans les roches et de diffusion dans la matrice aqueuse. L'hélium étant plus diffusif que l'argon, il est opportun de mesurer ce rapport dans les roches et dans le fluide afin d'identifier ces processus, notamment en rapport au déséquilibre d'^{40}Ar dans la roche et dans l'eau. L'^{40}Ar peut en effet être plus facilement piégé dans la matrice rocheuse (Kazemi et al., 2006). Des âges de 6 millions d'années ont ainsi été estimés pour les eaux porales de ce site (Osenbrück et al., 1998).

d. Autres traceurs d'âge d'eaux très anciennes

Pour la caractérisation de ces eaux très anciennes, il existe des traceurs gazeux ou géochimiques utilisés de manière plus confidentielle ou pour répondre à des applications spécifiques. L'utilisation de l'^{129}I dont la période radioactive est estimée à 15,7 millions d'années s'est souvent limitée aux eaux porales matricielles (Moran et al., 1998 ; Fehn et al., 2003). Le déséquilibre de l'uranium $^{234}U/^{238}U$ est également à l'origine de quelques travaux d'estimation des temps de résidence des eaux. La plage de mesure s'étend de 10000 à 1,5 millions d'année (Ivanovitch et al., 1991). Le rapport $^{234}U/^{238}U$ va théoriquement diminuer le long du chemin de l'eau en raison de la décroissance plus rapide de l'isotope 234. Les conditions oxydantes, réductrices du milieu et la profondeur de l'aquifère auront un impact sur ce rapport, qu'il est important d'évaluer. L''enrichissement en ^{234}U le long du chemin de l'eau par recul alpha du ^{234}Th dans les minéraux peut cependant masquer cette tendance générale. L'utilisation de la production de néon (et notamment de ^{21}Ne) par nucléosynthèse dans les roches (due aux particules α et n lors de la décroissance radioactive de l'uranium), est également une méthode potentielle pour l'étude des eaux très anciennes (>1millions d'années) (Yasevitch et Honda, 1997, Weise et al., 1992). Son utilisation pour contraindre également la production in situ ou la diffusion de l'^{4}He est également pertinente dans ces systèmes très anciens (Weise et al., 1992).

D. Traceurs d'âges relatifs

a. Processus de dissolution minérale

Une approche indirecte d'estimation du temps de résidence des eaux souterraines, basée sur les réactions d'altération minérale ou de dissolution de phases amorphes en fonction du temps, a parfois été mise en œuvre pour des études de circulation et de temps relatifs ou absolus. Edmunds et Smedley (2000) ont ainsi mis en évidence une très bonne corrélation entre les temps de résidence (basée sur la datation ^{14}C) des eaux de l'aquifère sableux du East Midland au Nord-est de l'Angleterre, et leur concentration en certains minéraux dissous. La figure 46 présente ces corrélations ainsi que leur évaluation statistique. Le tableau 3 présente les grandeurs statistiques déduites ainsi que le taux d'accumulation de ces éléments en fonction du temps. C'est ce taux d'accumulation qui permet de remonter au temps en mesurant les concentrations de ces éléments dans l'aquifère (équation 58).

$$\hat{a}ge_{chimique} = (C_{élément} - b_0)/b_1 \quad (58)$$

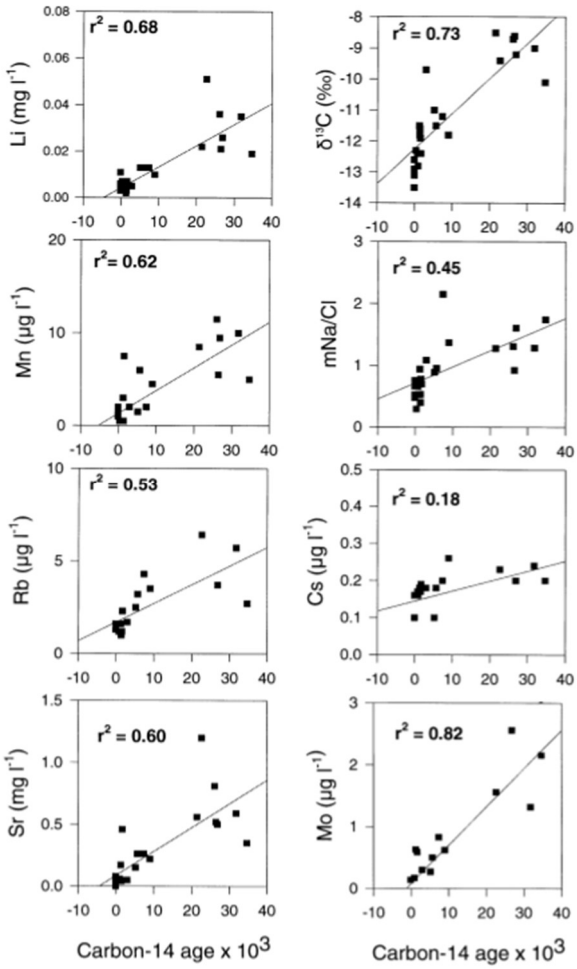


Figure 46 : régression linéaire obtenue entre les âges ^{14}C et les concentrations de certains éléments chimiques dans l'aquifère East Midlands en Angleterre (extrait de Emunds et Smedley, 2000).

Parameter	Intercept (b_0)	Slope (b_1)	Regression coefficient (r^2)	Accumulation rate (µg ka^{-1})
Sr	87	19.2	0.6	20
Rb	1.69	0.101	0.53	0.11
Li	0.145	0.91	0.68	0.95
Cs	0.145	0.0027	0.18	0.003
Mn	2.7	0.242	0.67	0.25
Mo	0.082	0.062	0.82	0.06
Na/Cl	0.724	0.034	0.39	0.025
$\delta^{13}C$	−12.24	0.11	0.74	0.013

Tableau 3: éléments statistiques de régression et taux d'accumulation des éléments dans l'aquifère du East Midlands (d'après Edmunds et Smedley, 2000).

Une approche similaire, mas sur des eaux jeunes, a été menée récemment par Marçais (Marçais et al. (2018), sur la régression significative entre des âges CFC-12 et le taux de silice dissoute.

b. Température de recharge à partir des gaz nobles atmosphériques (Noble Gas Temperature)

Les gaz nobles atmosphériques non réactifs tels que les gaz nobles (He, Ne, Ar, Kr et Xe) se dissolvent dans les eaux souterraines par équilibre de solubilité à la base de la zone non saturée. Cet équilibre physique ne dépend que de la température et de la pression atmosphérique du gaz considéré. Lors du processus de recharge de la nappe, celle-ci va remonter dans la zone non-saturée et dissoudre ces gaz. Leur concentration dans l'eau sera donc proportionnelle à leur solubilité et donc à la température. Cette notion est appelée « Noble Gas Temperature » et permet de reconstruire les conditions de recharge passées dans les aquifères depuis les années 1980 (Mazor, 1972 ; Andrews et Lee, 1979 ; Bath et al., 1978 ; Heaton et al., 1986). La figure 47 présente la corrélation obtenue entre la NGT et la température de la zone de recharge dans plusieurs sites à travers le monde, pour les eaux récentes.

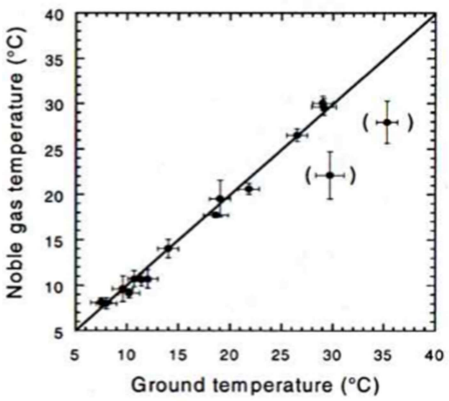


Figure 47 : Corrélation entre la température du sol et de la température estimée par les gaz nobles (NGT) (extrait de Stute et Schlosser., 2006 dans Kazemi et al., 2006).

La figure 48 présente la comparaison entre la NGT et l'âge ^{14}C des eaux souterraines obtenue par Andrews et Lee (1979) sur un aquifère en Grande Bretagne, en comparaison avec les paléo-températures estimées en Grande-Bretagne et aux Pays Bas.

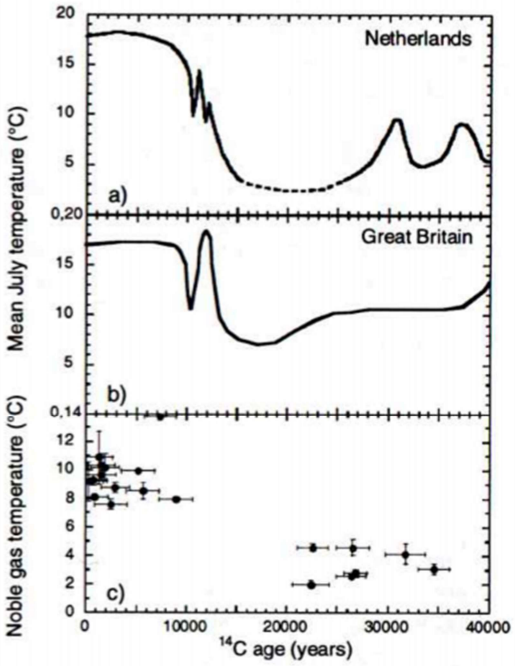


Figure 48 : (a) et (b) présente l'évolution climatique en Grande-Bretagne et aux Pays-Bas sur la période d'âges estimée. (c) NGT estimée sur un aquifère en Grande-Bretagne en fonction de l'âge 14C des eaux (extrait de Andrews et Lee, 1979 dans Kazemi et al., 2006).

La dissolution des gaz nobles au toit de la nappe, subit toutefois quelques modifications du fait du phénomène d'excès d'air (EA) (Heaton et Vogel, 1981). Ce phénomène présenté figure 49, introduit un excès de gaz dans l'eau ainsi qu'un possible fractionnement de cette dissolution en favorisant les gaz les plus lourds (écart par rapport à la composition de l'air atmosphérique). De multiples modèles de fractionnement ont été élaborer afin de prendre en compte ce phénomène dans l'interprétation des concentrations en gaz nobles, notamment pour le calcul de la NGT (Aeschbach-Hertig et al., 2000). L'EA est ainsi utilisé afin de corriger l'excès de certains traceurs environnementaux comme le SF_6 et le CFC-12 (Busenberg et Plummer, 1992, 2002). La NGT est également utilisée en complément des autres traceurs d'âge, notamment sur les eaux anciennes (1000-40000 ans), où l'influence de la période de transition Glaciaire/holocène à impacter fortement la signature des gaz nobles dans les eaux de recharges (Blavoux et al., 1993 ; Aquilina et al., 2015 ; Chatton et al., 2016 ; Stute et al., 1992). La NGT est donc un traceur d'âge relatif, facilement accessible par la mesure des gaz nobles, en intégrant toutefois les processus d'excès d'air.

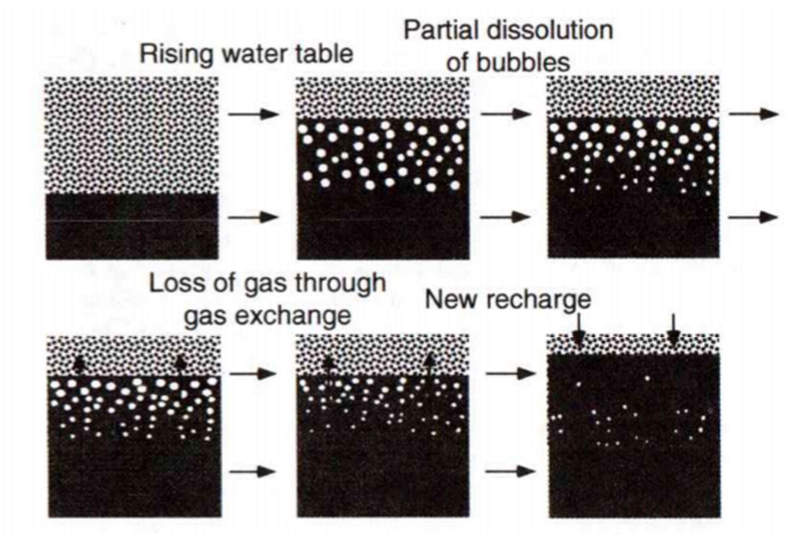


Figure 49 : principe de la formation de l'excès d'air dans l'eau souterraine lors du processus de recharge. La dissolution totale de l'excès d'air n'induit pas de fractionnement de la composition en gaz en rapport à l'atmosphère. La dissolution partielle des bulles d'air, va entrainer un fractionnement qui favorisera la dissolution des gaz lourds (extrait de Stute et Schlosser, 2006).

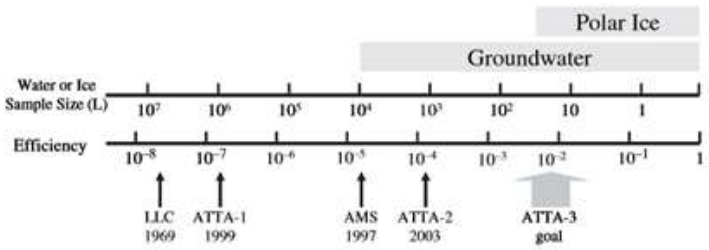
E. Conclusion du chapitre 2

Les traceurs environnementaux ont vu leur utilisation croitre depuis les années 1950 en hydrogéologie, pour l'étude des mouvements de l'eau dans le milieu souterrain. Les raisons du développement d'une telle approche sont multiples. Tout d'abord, l'utilisation de composés chimiques associés à la molécule d'eau (isotopes), ou dissous (gaz ou composés volatils) dans l'eau permet de réaliser un traçage naturel de l'eau sur de courtes aux longues périodes temporelles ainsi que de l'échelle du bassin versant aux écoulements régionaux. La connaissance de la fonction d'entrée de ces composés dans le milieu souterrain ainsi que la concentration de ces composés au point de mesure, vont permettre de reconstituer l'histoire de l'eau et notamment d'estimer son temps de résidence. Celui-ci est intimement liés aux mélanges, à la dispersion et à la diffusion de ces composés dans les roches de nature différentes. Cette approche s'est également beaucoup développée suite aux progrès technologiques analytiques réalisés ces dernières décennies. En effet, beaucoup des traceurs utilisés ont des concentrations extrêmement faibles dans l'eau (jusqu'à quelques atomes par litre pour le ^{81}Kr par exemple). Leur utilisation repose donc sur des techniques analytiques possédant des sensibilités suffisantes, associées à une incertitude analytique satisfaisante. Le manque de sensibilité des techniques analytiques a souvent été compensé par des volumes d'échantillons importants (quelques milliers de litres d'eau parfois), associés à des techniques de préconcentration *in situ* parfois complexe à mettre en œuvre, ce qui réduit le déploiement de ces techniques sur tous les terrains d'étude. Les progrès analytiques réalisés reposent sur des techniques séparatrices comme la chromatographie couplée des détecteurs spécifiques, les techniques spectrales comme la spectrométrie de masse et les compteurs de rayonnement pour les éléments radioactifs. Récemment, des améliorations technologiques importantes ont été réalisées en spectrométrie de masse par le développement de la technique

AMS, et de la technologie ATTA basée sur le laser, principalement issues du domaine de l'atmosphère. Ces dernières, de par leur sensibilité à l'échelle de quelques atomes par litres, ont permis de réduire de plusieurs ordres de grandeurs les volumes d'eau requis pour la mesure et d'accéder à des mesures fiables. La figure 50 présente l'évolution de l'efficacité de détection (et donc de la sensibilité) en rapport au volume d'eau (et de glace) requis pour les techniques LLC, AMS et ATTA, ainsi que l'objectif à atteindre (Lu, 2008). Le volume d'eau échantillonné passe ainsi de 10 millions de litres à un objectif d'une dizaine de litres.

Figure 50 : progrès en efficacité (rapport de détection d'atomes détectés sur le nombre d'atomes excités) et de volume d'eau (et de glace) associé, pour les techniques d'analyse du ^{81}Kr (extrait de Lu, 2008).

La figure 51 présente les principaux traceurs de temps de résidence utilisés à ce jour, associés aux volumes d'eau et aux investissements nécessaires pour la mise en œuvre.



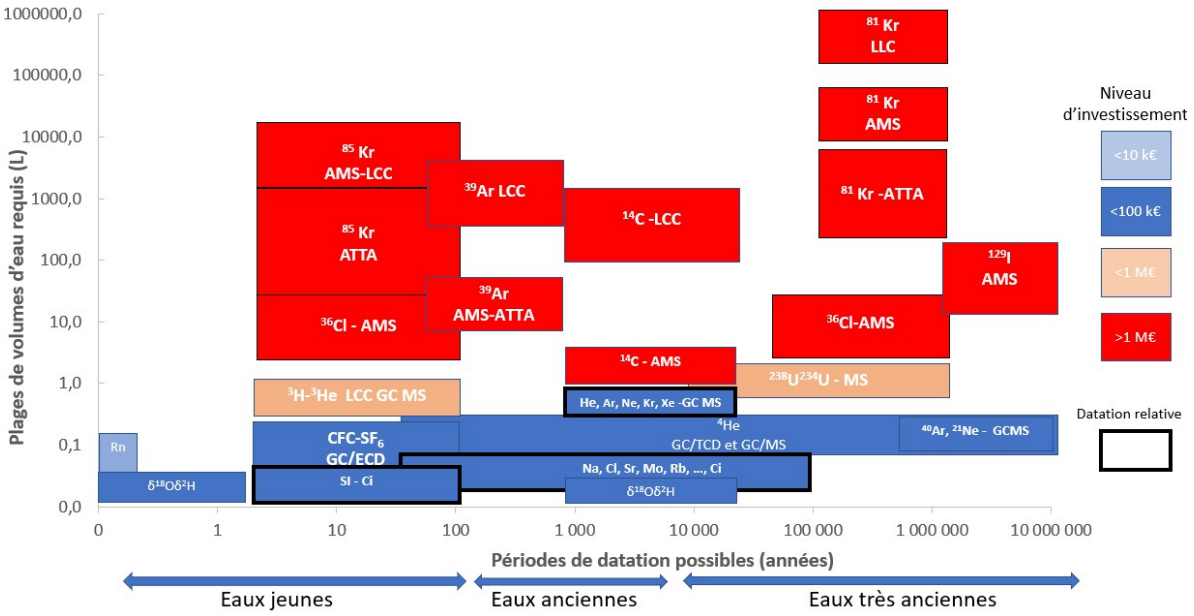


Figure 51 : Principaux traceurs de temps de résidence utilisés en hydrogéologie. La période d'âges et les volumes requis sont indiqués sur les axes. Les couleurs indiquent le niveau d'investissement pour l'acquisition de la technique de dosage. Ci : chromatographie Ionique ; GC/ECD : chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à capture d'électrons ; GC/MS : chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à spectrométrie de masse ; GC/TCD : chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur catharométrique. ATTA: Atom Trap Trace Analysis, LLC: Low Level Lounter; AMS: accelerator mass spectrometer. Les isotopes de l'eau sont classiquement analysés par spectrométrie de masse (IRMS) ou la technologie CRDS. Le Radon est classiquement analysé à l'aide de compteurs spécifique ou par scintillation.

L'utilisation des isotopes radioactifs permet des études hydrogéologiques sur des périodes de temps spécifiques, en lien avec les périodes de décroissance de l'élément dosé. Les traceurs anthropiques sont principalement caractéristiques des eaux dites « jeunes ». Leur utilisation est basée sur la connaissance de leur fonction d'entrée dans les aquifères et reposent donc sur des réseaux de mesure mondiaux, bien établis aujourd'hui. Les techniques mises en œuvre pour ces traceurs sont peu onéreuses et facilement accessibles et les volumes d'eau requis sont de l'ordre du litre maximum. L'utilisation des traceurs accumulatifs, comme l'hélium 4, ainsi que certains sels dissous reposent sur des techniques d'analyse très simples et peu coûteuses et permettent d'accéder théoriquement à des périodes de temps très larges (figure 51). Ces derniers requièrent

néanmoins une calibration externe, à l'aide d'autres traceurs de temps de résidence, où une connaissance approfondie des structures géologiques (porosité, fractures, lithologie), afin de calibrer leur taux de production. Enfin, les processus rapides de recharge des aquifères ou de décharge d'eau souterraine dans les cours d'eau peuvent être étudiés à l'aide des isotopes stables de l'eau et du radon. Ces analyses sont facilement accessibles de nos jours dans de nombreux laboratoires et permettent avec moins d'un litre d'eau d'avoir accès à des informations pertinentes de ces processus. Cette science basée sur l'utilisation des traceurs environnementaux pour remonter aux temps de résidence de l'eau dans le milieu souterrain est aujourd'hui bien établie et possède de nombreux outils pour poursuivre son développement. L'ensemble des gammes d'âges sont désormais accessibles à l'aide de ces traceurs. La compréhension globale des écoulements, notamment par la calibration associée de modèles numériques sera ainsi accrue par l'ensemble de ces développements et part l'approche multi-traceurs.

Chapitre 3 : Mises au point des méthodes de dosage des CFC, SF6 et COV dans les eaux souterraines par GC/ECD et GC/ECD/MS.

A- Introduction

Les traceurs environnementaux, comme énoncé précédemment, sont donc des outils pertinents pour la compréhension du cycle de l'eau souterraine. Parmi ceux-ci, les traceurs d'eaux récentes (<70 ans) se sont beaucoup développés depuis les années 1970 pour étudier notamment l'impact des activités humaines, sur ces eaux. Ces eaux jeunes, circulent relativement rapidement au sein des aquifères et sont des ressources non négligeables pour l'humanité et pour l'environnement au sens large. Elles sont de plus considérées comme renouvelables. Elles présentent toutefois une vulnérabilité vis-à-vis des activités polluantes de surface, du fait de leur lien rapide avec celle-ci. En 2003, le Professeur Luc Aquilina de Géosciences Rennes a obtenu auprès de la région Bretagne le financement d'un Programme de Recherche d'Intérêt Régional (PRIRE DATEAUX) pour le développement des méthodes de datation des eaux souterraines en Bretagne notamment. Ce besoin de connaître le temps de renouvellement des eaux souterraines en Bretagne, provient notamment du fait que les ressources souterraines en Bretagne sont faibles. En effet, le sous-sol breton, principalement constitué de roches cristallines, ne possède pas de larges réservoirs d'eau. Le second objectif était de mieux contraindre les processus circulatoires et réactifs en lien avec la contamination en nitrates des eaux souterraines et leur conséquence avec les processus d'eutrophisation et/ou de marée vertes sur les côtes, via les cours d'eau et les rivières. Le choix de développer les méthodes basées sur les chlorofluorocarbonés (CFC) comme outil de datation des eaux s'est justifié pour plusieurs raisons :

- La gamme d'âges accessibles par ces traceurs va des eaux de recharge de l'année aux eaux rechargées dans les années 1950 (0-70 ans), et correspond donc bien aux eux jeunes des aquifères.

- Cette méthode utilisée depuis les années 1980 en océanographie (Gammon et al., 1982 ; Weiss et Bullister, 1985 ; Bullister et Weiss, 1988) et depuis les années 1990 en hydrogéologie (Busenberg et Plummer, 1992), n'était pas développée dans les laboratoires de recherche en hydrogéologie en France.

- Cette méthode est complémentaire de la méthode $^3H/^3He$ développée au LSCE Saclay et de celle basée sur le ^3H à l'Université d'Avignon.

- Un laboratoire de chimie marine de l'IUEM de Brest (Pr P. Le Corre), partenaire du projet, possédait le savoir- faire pour mettre en œuvre cette méthodologie.

- Le coût analytique de la méthode CFC est un ordre de grandeur en dessous la méthode $^3H/^3He$ (environ 100k€ en investissement pour la méthode CFC).

- La méthode d'analyse des CFC permet d'analyser rapidement une campagne d'échantillonnage (10 à 20 échantillons par jour) dès le retour au laboratoire.

Dans le cadre de ce projet, Virginie Ayraud fût recrutée comme doctorante pour mener le projet de recherche en Bretagne. Je fus recruté en 2003 pour réaliser le montage analytique et mener les premières mesures sur sites dès 2004.

La première méthode développée est présentée dans une publication technique (Cahier Technique de Géosciences Rennes) réalisée en 2006. Elle s'appuie sur une extraction en « purge and trap » couplée à un chromatographe équipé d'un détecteur à capture d'électrons (ECD) afin de doser dans les eaux les composés d'origine atmosphériques CFC-11, CFC-12, CFC-113 et le CCl_4.

Une seconde méthode d'analyse, incluant le SF_6, autre gaz anthropique caractéristique des eaux très jeunes (<40 ans) et les composés organiques volatiles (COV), est présentée dans une publication réalisée en 2019 dans la revue I2M. Cette dernière s'appuie sur une optimisation du « purge and trap » précédemment développé et de l'ajout d'un spectromètre de masse (SM) au chromatographe précédent. Les deux détecteurs en parallèle (ECD et SM) permettent de mesurer sur un seul échantillon d'eau les composés volatiles légers comme le SF_6, les CFC et les composés plus lourds comme les COV (chloroforme, Tétrachloroéthylène, Trichloréthylène, Toluène, …), caractéristiques de l'influence anthropique sur ces eaux.

B- Cahier technique de Géosciences Rennes, 2006

T. LABASQUE
V. AYRAUD
L. AQUILINA
P. LE CORRE

Dosage des composés chlorofluorocarbonés et du tétrachlorure de carbone dans les eaux souterraines. Application à la datation des eaux.

Cahier technique de Géosciences Rennes, N°4 - 2006

Thierry Labasque*
Virginie Ayraud*
Luc Aquilina*
Pierre Le Corre**

Dosage des composés chlorofluorocarbonés et du tétrachlorure de carbone dans les eaux souterraines. Application à la datation des eaux.

***Géosciences – Rennes**
Université de Rennes 1 - CNRS
UMR- 6118
Campus de Beaulieu
Université de Rennes 1
35042 Rennes Cedex (France)

****Laboratoire de Chimie Marine**
Institut Universitaire Européen de la Mer
Université de Bretagne Occidentale
UMR 7144 Roscoff
Technopôle BREST-IROISE – Place Nicolas Copernic
29280 Plouzané (France)

Contact : Thierry Labasque
Tel : 02 23 23 57 49
Fax : 02 23 23 60 90
Adresse électronique : thierry.labasque@univ-rennes1.fr

Résumé

Les chlorofluorocarbones (CFC) et le CCl_4 sont dosés dans les eaux souterraines à l'aide de la technique dite du "Purge and Trap" et d'un chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur ECD. Ils permettent d'estimer l'âge de l'eau, c'est à dire le temps depuis lequel l'eau a quitté le contact de l'atmosphère, ou la zone non saturée du sol. La méthode permet de dater des eaux de 1950 à nos jours. Les concentrations mesurées sont de l'ordre de la picomole par litre d'eau et du pptv dans l'air (partie par trillion de volume). Les techniques de prélèvement, d'échantillonnage et de conservation ont été validées afin de ne pas contaminer les échantillons. La méthode développée permet d'atteindre des limites de détection de l'ordre de 0,01 picomole par litre d'eau ($0{,}01*10^{-12}$ mole/L) pour le CFC-12. Les incertitudes sur les âges déterminés peuvent être inférieures à quatre ans dans les cas favorables.

Abstract

Chlorofluorocarbons and CCl_4 are determined in groundwater by "purge and trap" technique and gas chromatography equipped with an ECD detector. Those compounds are used to estimate the groundwater age: the time since the water became isolated from the unsaturated zone atmosphere. This method can be used to date groundwater from 1950 to nowadays. Measured concentrations are about 10^{-12} mole/L in water and pptv in air. Sampling and preservation techniques has been validated in order to avoid contamination of samples by the atmosphere. The method presented has a detection limit of 0,01 picomole/L for the CFC-12. Uncertainties on ages can be less than four years under optimum conditions.

SOMMAIRE

Introduction.....109
1. Généralités sur les chlorofluorocarbones (CFCs) et le tétrachlorure de carbone (CCl_4) 111
1.1. Détermination des solubilités. 112
1.2. Evolution des concentrations des CFCs et du CCl_4 dans l'atmosphère depuis le début du 20e siècle. 114
2. Analyse par « Purge and Trap » (PT), chromatographie en phase gazeuse et détecteur à capture d'électron. 116
2.1. Purge and Trap (PT) 117
2.1.1. Purification du gaz d'extraction et du gaz vecteur 118
2.1.2. Dégazage, piégeage et désorption.....120
2.2. Conditions chromatographiques 121
2.2.1. Choix de la colonne de chromatographie 122
2.2.2. Détection.....123
2.3. Calibration 123
3. Prélèvements et échantillonnage.....125
3.1. Pompage et purge des puits 125
3.2. Matériel de pompage 127
3.3. Echantillonnage 128
4. Validation de la méthode. 132
4.1. Validation statistique de l'étalonnage.....132
4.1.1. Réalisation de l'étalonnage.....132
4.1.2. Test d'homogénéité des écarts type. Test de l'homocédasticité. 133
4.1.3. Calculs des coordonnées de la droite d'étalonnage 134
4.1.4. Test de la linéarité de la droite d'étalonnage 134
4.1.5. Limites de détection et de quantification calculées à l'aide de la droite d'étalonnage. 135
4.1.6. Prévision et encadrement de la prévision 135
4.1.7. Grandeurs d'étalonnage validées statistiquement.....135
4.2. Fidélité de la méthode : répétabilité et reproductibilité.....136
4.2.1. Répétabilité sur un étalon d'air standard 136
4.2.2. Répétabilité sur l'eau 137
4.2.3. Reproductibilité 137
4.2.4. Justesse 138
5. Conclusion 139
6. Bibliographie 140

Introduction

Les composés halogénés CFC-11, CFC-12 et CFC-113, ainsi que le CCl_4, sont utilisés comme outils

de datation des eaux océaniques et continentales depuis une trentaine d'années (Lovelock et al., 1973 ; Thompson et al., 1974 ; Thompson et Hayes, 1979 ; Bullister et Weiss, 1988 ; Busenberg et Plummer, 1992 ; Cook et al., 1995). Leur intérêt repose principalement sur leur origine et leurs propriétés physico-chimiques :

- temps de résidence atmosphérique élevé,
- homogénéité des concentrations atmosphériques entre les deux hémisphères,
- pas de source naturelle, d'origine uniquement anthropique,
- bonne stabilité chimique dans le sol et dans l'eau.

Leurs concentrations atmosphériques n'ont cessé de croître depuis les années 1930, jusque dans les années 1995, corrélativement à leur production par l'industrie et leur utilisation comme gaz propulseur, réfrigérant, solvant ou isolant électrique. L'accumulation de ces composés dans l'atmosphère a par ailleurs mis en évidence leur pouvoir destructeur de la couche d'ozone (Molina et Rowland, 1974). Ainsi, depuis le protocole de Montréal (World Meteorological Organization, 1988), ils sont progressivement remplacés par des hydrochlorofluorocarbones (HCFCs) et les hydrofluorocarbones (HFCs), qui semblent être moins réactifs avec l'ozone (Hayman et Derwent, 1997).

Les concentrations des CFC et du CCl_4 dans l'atmosphère et leur évolution depuis le début du 20e siècle sont aujourd'hui bien connues (Walker et al., 2000). La loi de solubilité (en fonction de la température et la salinité) de chaque composé est également bien déterminée (Warner et Weiss, 1985 ; Bu et Warner, 1995 ; Bullister et Wisegarver, 1998). Ces deux derniers points permettent d'atteindre des incertitudes de datation des eaux de 1 à 2 ans, dans des cas favorables.

Ces composés sont toutefois peu solubles dans l'eau, ils sont donc présents à l'état de traces (picomole par litre) dans l'eau. Il est alors nécessaire d'utiliser une technique de dosage très sensible et adaptée aux composés gazeux de faible poids moléculaire. Une étape de préconcentration est de plus nécessaire afin de pouvoir les doser. La technique dite du « purge and trap » est communément utilisée par les analystes. Elle consiste à extraire par bullage d'un gaz inerte, les composés volatiles d'un volume d'eau et de les concentrer sur un piège rempli d'un support adapté, le plus souvent à froid. Une désorption à chaud est ensuite réalisée afin d'injecter les gaz extraits dans un chromatographe, qui les séparera. Lovelock (Lovelock et al., 1963) a développé l'utilisation d'un détecteur à capture d'électrons (ECD) qui, couplé à la chromatographie en phase gazeuse (CPG)

permet d'atteindre pour ces composés, des limites de quantification de l'ordre du centième de picomole par litre d'eau ($0,01*10^{-12}$ mol/L). Cette technique a été appliquée à l'origine, aux composés fluorés dans l'atmosphère (Lovelock, 1971) et aux halogénés en milieu océaniques (Lovelock et Maggs, 1973).

Ce cahier présente la détermination de la concentration en CFCs et CCl_4 dans les eaux souterraines, réalisée au sein de l'UMR 6118 Géosciences à Rennes. Les caractéristiques physico-chimiques et l'historique des concentrations en CFCs sont tout d'abord décrits. La méthode d'analyse comprenant la phase « purge and trap » et de chromatographie est détaillée dans une deuxième partie. La méthode de prélèvement et le conditionnement des échantillons sont ensuite présentés. Enfin, une validation statistique de la méthode de dosage est proposée.

1. Généralités sur les chlorofluorocarbones (CFCs) et le tétrachlorure de carbone (CCl_4)

Les chlorofluorocarbones sont des composés halogénés synthétiques produits par l'industrie depuis les années 1930. Ils sont utilisés comme gaz propulseurs, réfrigérants, solvants, et intermédiaires de

synthèse pour les polymères fluorés (Höhener et al., 2003). Le tétrachlorure de carbone est produit par l'industrie depuis les années 1900, soit une trentaine d'années avant les CFCs. Il est principalement utilisé comme solvant dans l'industrie. Les caractéristiques physico-chimiques des halocarbonés utilisés pour la datation des eaux sont présentées dans le tableau 1.

Abréviation	Nom	Formule	Masse molaire g/mol	Point d'ébullition °C	K'	Temps résid. atmosph. (Années)
CFC-11	Trichlorofluorométhane	CCl_3F	137.4	23.6	0.010	60
CFC-12	Dichlorodifluorométhane	CCl_2F_2	120.9	-29.6	0.0028	105
CFC-113	1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroéthane	$C_2Cl_3F_3$	187.35	47.7	0.003	90
CCl_4	Tétrachlorure de carbone	CCl_4	153.8	77	0.030	35

Tableau 1 : caractéristiques physico-chimiques des CFCs et du CCl_4 utilisés pour la datation des eaux. K' : coefficient de solubilité à 25°C en $mol*Kg^{-1}*atm^{-1}$.

Les composés halocarbonés sont globalement peu solubles dans l'eau, le plus soluble étant le CCl_4. On peut noter le temps de résidence élevé des CFCs dans l'atmosphère.

1.1 Détermination des solubilités

Les solubilités ont été bien étudiées lors de travaux spécifiques : Warner et Weiss (1985) pour les CFC-11 et CFC-12, Bu et Warner (1995) pour le CFC-113 et Bullister et Wisegarver (1998) pour le CCl_4. Ces travaux permettent d'exprimer K' sous la forme d'un polynôme, fonction de la température et de la salinité :

$$LnK' = a_1 + a_2(100/T) + a_3\ln(T/100) + S[b_1 + b_2(T/100) + b_3(T/100)^2]$$

Le terme salinité S sera ignoré lors des études en milieu continental. Les valeurs des coefficients a_i sont données dans le tableau 2. La solubilité peut également s'exprimer par la fonction de solubilité définie par Weiss et Price (1980), pour la solubilité d'un constituent atmosphérique à l'état de trace, dont la fraction molaire est très inférieure à 1, dans de l'air humide à l'interface saturée de l'eau :

$$LnF = a1 + a2(100/T) + a3\ln(T/100) + a4(T/100)^2 + S[b1 + b2(T/100) + b3(T/100)^2]$$

La concentration (mol/L ou mol/Kg) s'exprime alors :

$$C = x'F$$

x' : fraction molaire du gaz considéré dans l'air. Les valeurs des coefficients a_i sont données dans le tableau 3.

ai	CFC-11		CFC-12		CFC-113		CCl4	
	$Mol*L^{-1}*atm^{-1}$	$Mol*Kg^{-1}*atm^{-1}$	$Mol*L^{-1}*atm^{-1}$	$Mol*Kg^{-1}*atm^{-1}$	$Mol*L^{-1}*atm^{-1}$	$Mol*Kg^{-1}*atm^{-1}$	$Mol*L^{-1}*atm^{-1}$	$Mol*Kg^{-1}*atm^{-1}$
a1	-134,1536	-136,2685	-122,3246	-124,4395	-134,243	-136,129	-166,321	-167,239
a2	203,2156	206,1150	182,5306	185,4299	203,898	206,475	252,542	253,784
a3	56,2320	57,2805	50,5898	51,6383	54,9583	55,8957	71,5211	71,9821

Tableau 2 : valeurs des coefficients ai pour le calcul de la solubilité K'.

ai	CFC-11		CFC-12		CFC-113		CCl4	
	$Mol*L^{-1}*atm^{-1}$	$Mol*Kg^{-1}*atm^{-1}$	$Mol*L^{-1}*atm^{-1}$	$Mol*Kg^{-1}*atm^{-1}$	$Mol*L^{-1}*atm^{-1}$	$Mol*Kg^{-1}*atm^{-1}$	$Mol*L^{-1}*atm^{-1}$	$Mol*Kg^{-1}*atm^{-1}$
a1	-229,9261	-232,0411	-218,0971	-220,212	-230,016	-231,902	-148,247	-149,163
a2	319,6552	322,5546	298,9702	301,8695	320,338	322,915	227,758	228,998
a3	119,4471	120,4956	113,8049	114,8533	118,173	119,111	62,5557	63,0162
a4	-1,39165	-1,39165	-1,39165	-1,39165	-1,3917	-1,3917	0	0

Tableau 3 : valeurs des coefficients a_i pour le calcul de la fonction de solubilité F.

Afin de déterminer précisément la solubilité des composés et ainsi déterminer x' (pression partielle atmosphérique du gaz considéré), il est impératif de connaître la température de l'eau lors de la dissolution de ces composés atmosphériques. Cette température en hydrogéologie est appelée « **température de recharge** ». Elle peut être estimée par la climatologie de la zone (température moyenne du sol), ou bien par le dosage de composés gazeux comme l'Argon, le Néon, le Krypton et le Xénon (Wilson et McNeill, 1997), qui permettent d'estimer cette température de recharge et les excès d'air éventuels.

La détermination de l'âge de l'eau nécessite enfin de rechercher la valeur x' équivalente dans l'atmosphère, à l'aide des chroniques de concentrations des composés dans l'atmosphère (figure 1).

1.2 Evolution des concentrations des CFCs et du CCl_4 dans l'atmosphère depuis le début du 20e siècle.

Les concentrations en CFC-12 et CFC-11 sont mesurées dans l'atmosphère depuis les années 1970, et depuis les années 1980 pour le CFC-113 et le CCl_4, sous l'égide du programme d'observations expérimentales Atmospheric Lifetime Experiment/Global Atmospheric Gases Experiment/Advanced Global Atmopheric Gases Experiment program (ALE/GAGE/AGAGE). Pour les années antérieures, les concentrations atmosphériques de ces composés ont été déterminées à l'aide d'estimations des émissions industrielles et des temps de résidence dans l'atmosphère (Walker et al., 2000). Les incertitudes pour les reconstructions historiques sont de l'ordre de 4% pour les CFC et de 12% pour le CCl_4.

La figure 1 présente l'évolution des concentrations en pptv (partie par trillons de volume) des CFCs et du CCl_4, depuis les années 1900.

Le maximum de concentration de ces composés se situe pendant les années 1990, date à laquelle les restrictions de fabrication sont entrées en vigueur (Protocole de Montréal). Ainsi, les incertitudes de datation autour de 1990, sont importantes du fait de la stagnation des concentrations. La recherche de nouveaux composés, comme l'hexafluorure de soufre (SF_6) ou les HFCs (hydrofluorocarbones) et les HCFCs (hydrochlorofluorocarbones), dont les concentrations croissent toujours, semble prometteuse. Les faibles concentrations des CFC et du CCl_4 dans l'air et a fortiori dans l'eau, imposent d'utiliser des techniques de dosage très sensibles.

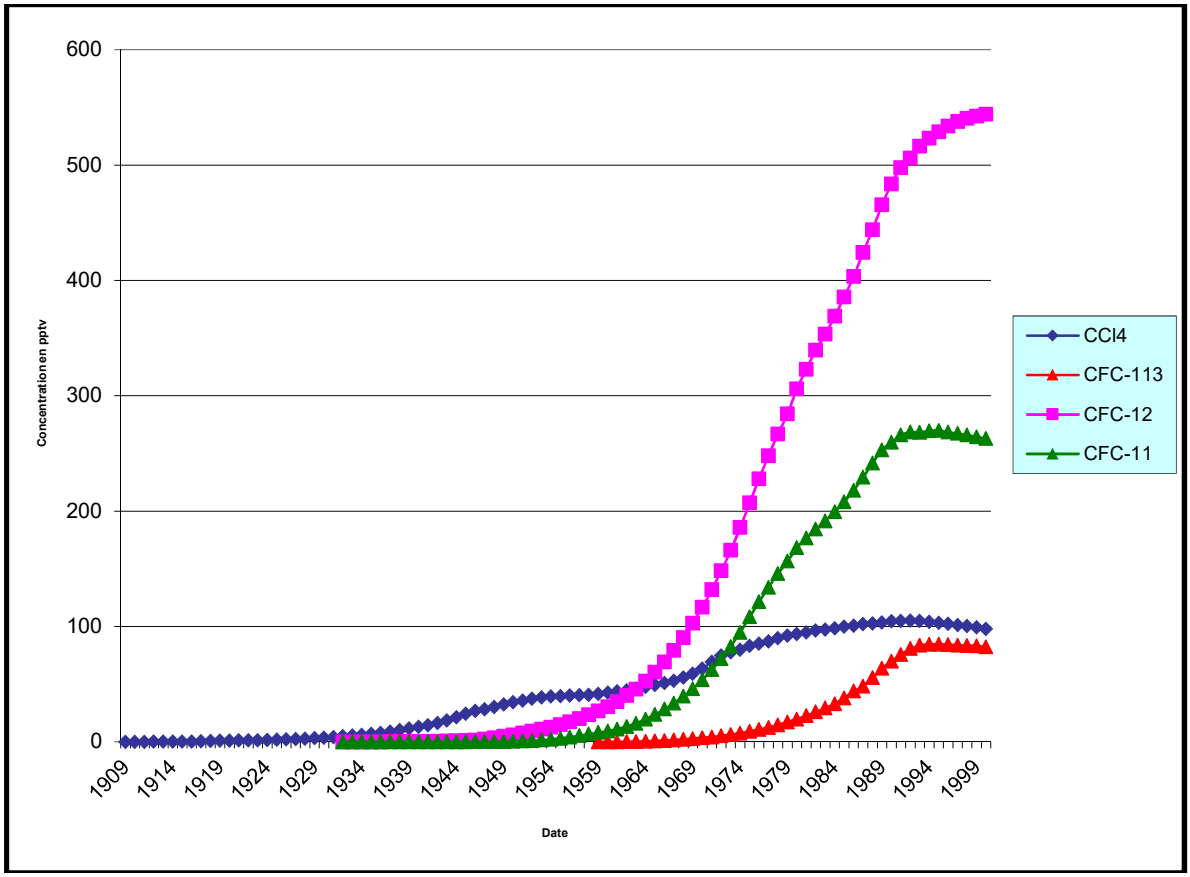


Figure 1 : évolution des concentrations en CFCs et CCl_4, de 1900 à 2000, selon Walker et al., (2000).

2- Analyse par « Purge and Trap » (PT), chromatographie en phase gazeuse et détecteur à capture d'électron.

La séparation des composés halogénés et leur dosage en chromatographie en phase gazeuse doivent être précédés d'une extraction et d'une concentration sur un piège, afin de doser les concentrations très basses des CFCs (~10^{-12} mol/L) rencontrées dans les eaux. La phase d'extraction et de concentration est réalisée à l'aide de la technique du « Purge and trap ». Le schéma du montage est présenté figure 2 et illustré photo 1.

2.1 Purge and Trap (PT)

La technique du « purge and trap », repose sur une extraction gaz-liquide de composés volatiles de l'eau, à l'aide d'un gaz inerte, par bullage, puis concentration sur un support adapté et désorption à chaud (Swinnerton et al., 1967). Dans notre cas, les concentrations des composés à doser étant très basses, il importe d'utiliser un gaz d'extraction extrêmement pur. Les gaz commerciaux ne sont pas satisfaisants. Il est nécessaire de les purifier par un passage sur des filtres appropriés. De plus, le rendement d'extraction doit être élevé et stable afin d'assurer une bonne reproductibilité des mesures. La taille (diamètre et longueur) du piège, la nature de la phase utilisée, ainsi que la température de piégeage et désorption sont des éléments à étudier afin d'obtenir les conditions d'extraction et de piégeage adaptées aux CFCs et au CCl_4.

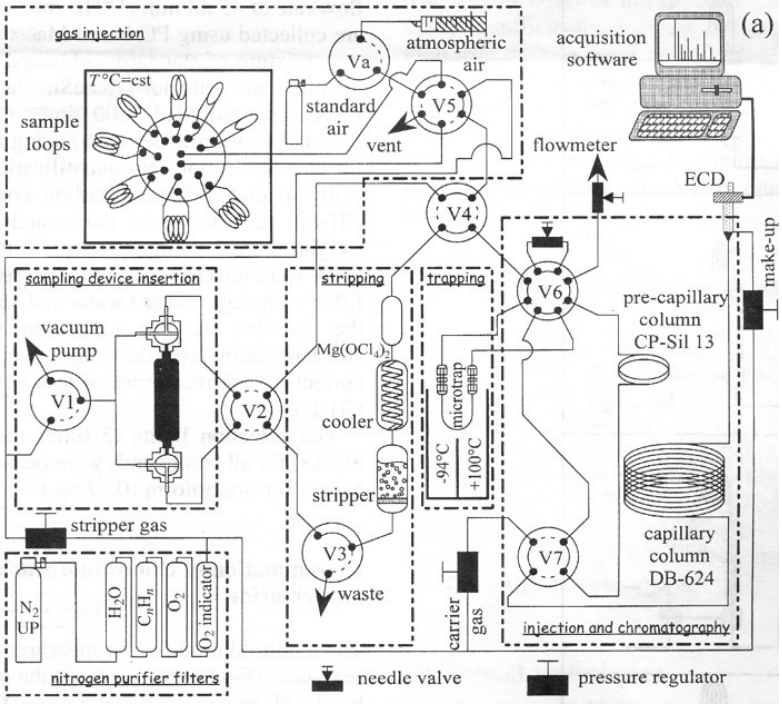


Figure 2 : Schéma du montage réalisé pour le dosage des composés halocarbonés dans les eaux continentales, d'après Pruvost et al., (1999).

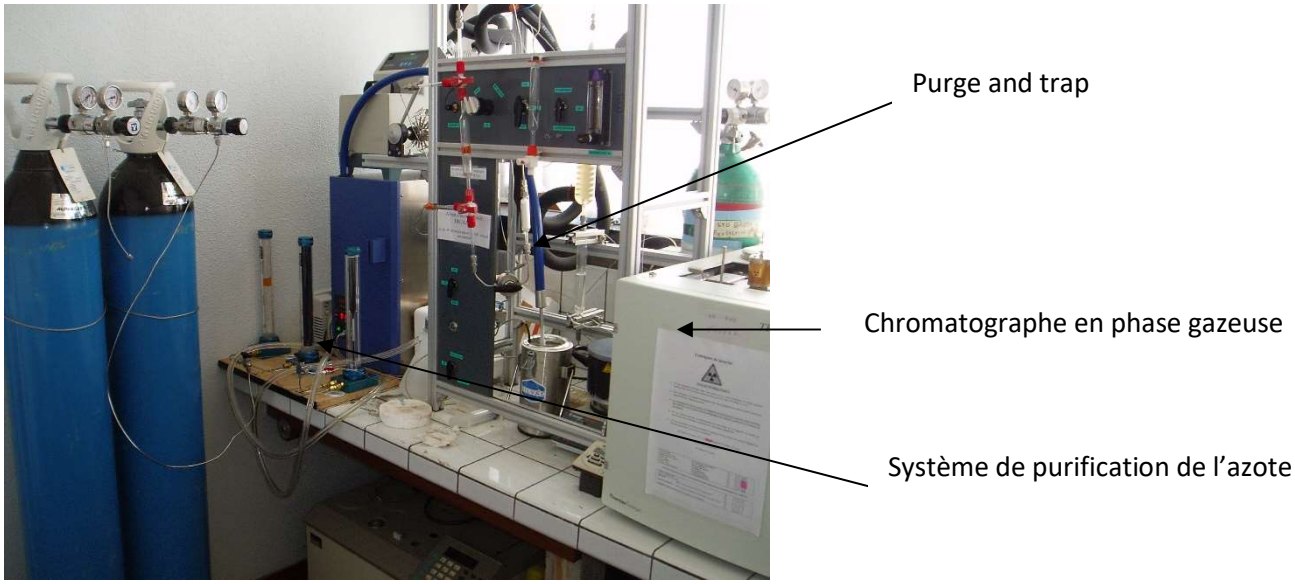
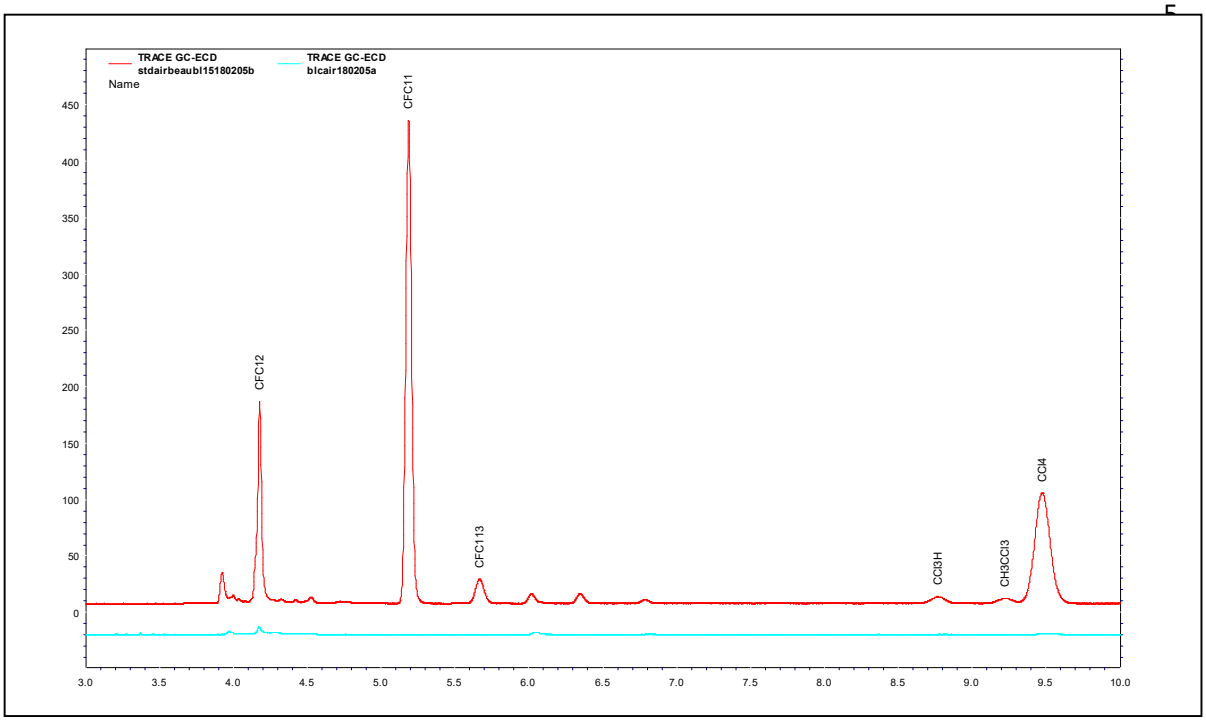


Photo 1 : Montage réalisé à Géosciences Rennes.

2.1.1 Purification du gaz d'extraction et du gaz vecteur

La purification du gaz est réalisée simplement par passage sur des pièges spécifiques. L'élimination de l'oxygène, nécessaire à une utilisation optimale du détecteur de chromatographie, est ainsi réalisée par passage sur un catalyseur métallique commercialement répandu (Busenberg et Plummer, 1992 ; Bulsiewicz et al., 1998).

De la même façon, l'élimination de l'humidité et des composés halocarbonés volatiles (CFCs notamment) contenus dans le gaz commercial est nécessaire avant passage dans le PT et le chromatographe afin d'obtenir des « blancs » de chromatographie parfaits. Enfin, les traces d'hydrocarbures du gaz commercial sont éliminées par un passage sur charbon actif, afin de réduire les



impuretés qui peuvent entraîner un bruit de fond sur le détecteur.

La figure 3 présente le chromatogramme d'un blanc circuit et d'un standard d'air.

Figure 3 : Chromatogrammes d'un standard d'air (rouge) et d'un « blanc circuit » (bleu) superposés.

L'apparition de pics de CFCs sur le chromatogramme d'un « blanc circuit » signifiera soit l'existence de fuites dans le système (pollution atmosphérique), ou un vieillissement du filtre. La plupart des auteurs utilisent des tamis moléculaires du type MS13X (Bullister et Weiss, 1988 ; Busenberg et Plummer, 1992 ; Oster et al., 1996 ; Bulsiewicz et al., 1998). Il s'agit de structures cristallines du type alumino-silicates synthétiques de métaux alcalins. Ils permettent l'absorption de molécules dont le diamètre correspond à celui des pores du tamis moléculaire (13Å ici). De plus, le tamis 13X possède une grande capacité en eau, ce qui lui confère une bonne durabilité. Ces tamis moléculaires sont réactivables par chauffage à environ 300 °C, pendant 3 heures. Certains auteurs reconditionnent leur tamis par un système de « backflush » en chauffant (Bulsiewicz et al., 1998).

L'utilisation de l'azote comme gaz d'extraction et gaz vecteur de chromatographie fait aujourd'hui

l'unanimité (Bulsiewicz et al., 1998 ; Pruvost et al., 1999 ; Volmer et Weiss, 2002). Bullister et Weiss (1988) préconisaient l'utilisation d'un mélange argon/méthane (95/5), pour l'analyse chromatographique et pour l'extraction. Bulsiewicz et al. (1998) ont choisi le mélange argon/méthane (95/5) comme gaz vecteur, puis l'azote. En effet, le mélange Ar/CH_4 permet d'accroître la sensibilité du détecteur ECD (Maggs et al., 1971). Mais il semble toutefois que l'azote offre un bon compromis entre le rendement d'extraction obtenu et ses qualités de gaz vecteur en chromatographie (débit optimal faible pour une séparation maximale des composés).

Nous utilisons pour l'extraction et l'analyse chromatographique, de l'azote Alpha 2 (Air Liquide), préalablement purifié par passage sur des filtres commerciaux de charbon actif, de tamis moléculaire et piège à oxygène (ALLTECH). (Voir Photo 1).

2.1.2 Dégazage, piégeage et désorption

La faible solubilité des CFCs impose d'utiliser des techniques d'extraction et de pré-concentration, avant une analyse (séparation et quantification) en chromatographie phase gazeuse.

Les premières extractions de CFCs par bullage de gaz ont été menées en océanographie par Gammon (Gammon et al.1982). Le principe repose sur le bullage fin d'un gaz inerte (azote ou argon/méthane (95/5)) dans un bulleur, préalablement rempli de l'eau à analyser. Les composés gazeux extraits par le gaz, sont transférés et piégés sur un support adapté à froid. Ce support à la propriété de retenir les molécules gazeuses polaires et ainsi de les concentrer fortement sur une faible surface. La désorption des molécules piégées est réalisée par une augmentation brutale de la température du piège, par chauffage électrique ou immersion dans un bain d'eau bouillante.

Les supports commerciaux les plus utilisés et les conditions de piégeage/désorption sont présentés tableau 4.

Support	Auteurs	Vol mL	T - °C	T +°C	Débit mL/min	Temps min
Porasil C	Gammon et al., 1982	25	-75	85	30 N_2	4
Porasil B	Wallace et Moore, 1985	22.7	-30	100	60 (Ar/CH_4)	5
Porasil C	Smethie et al., 1988	35	-60	100	N_2	?
Porasil C +Porapak T	Vollmer et al., 2002	350	-80	95	65 N_2	3+2
Porasil C +Porapak T	Bullister et Weiss, 1988	30	-30	70	30 (Ar/CH_4)	4
Porasil C +Porapak T	Busenberg et Plummer, 1992	30	-30	100	N_2	4
Porasil C	Pruvost et al., 1999	30	-94	100	60	5
Unibeads 2S	Bulsiewicz et al., 1998	30	-52	110	50 N_2	4
Tenax	Connan et al., 1996	30	-100	200	15 N_2	30
Tube inox creux de 0,75 mm de diamètre	Tanua, 1997	40	-150	100	5 bars N_2+0.5%H_2	8
Carboxen 1000+1003+carbotrap (60-80 mesh)	Wang et Chen, 2001	20	20	250	20 mL/s He	25

Tableau 4 : Principaux pièges utilisés et conditions de piégeage/désorption associées, pour l'analyse des CFC et COV (composés organiques volatiles) à l'état de traces (pmol/kg) dans l'eau.

La nature des molécules à analyser conditionne le type de support du piège, ainsi que les températures et les débits de piégeage/désorption. Les molécules les plus légères comme l'oxygène, le protoxyde d'azote, ne seront de préférence pas retenues sur le piège, afin de ne pas interférer sur le chromatogramme, avec le CFC-12 notamment.

Le piège utilisé dans notre étude est un tube inox de diamètre externe 1/16e de pouce et de 7 cm de long, rempli de Porasil C. Le piégeage est réalisé à -100 °C (bain d'éthanol refroidi par un groupe froid) et la désorption à +100°C (bain d'eau bouillante). Le débit de dégazage est de 80 mL/min. Le temps de dégazage est de 10 min par échantillon.

2.2 Conditions chromatographiques

L'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse (CPG) permet la séparation, puis l'identification et la quantification des molécules gazeuses, qui nous intéressent ici. Leur faible poids moléculaire et leur point d'ébullition relativement bas (tableau 1) les rendent très adaptés à ce type d'analyse. De plus, l'utilisation d'un détecteur à capture d'électrons (ECD), spécifique des composés halogénés,

permet d'atteindre des limites de détection de l'ordre de 10^{-15} mol/L dans l'air.

2.2.1 Choix de la colonne de chromatographie

Le nombre de molécules recherchées, ainsi que leur nature, influeront sur le type de colonne de chromatographie (capillaire ou remplie), sur le gradient de température du four de colonne et le débit de gaz vecteur. De plus, l'utilisation d'une pré-colonne et d'une vanne automatique entre cette dernière et la colonne, permet une première séparation « grossière » des molécules gazeuses dans le but de n'injecter sur la colonne de chromatographie que les molécules recherchées (les molécules les plus lourdes évacuées du système en sortie de précolonne). Le temps d'injection dans la colonne sera ainsi un facteur important.

La technique de référence, est celle mise au point par Bullister et Weiss (1988) sur le dosage du CFC-11 et du CFC-12 dans l'eau de mer, par CPG/ECD sur colonne remplie. L'utilisation de ce type de colonne permet l'introduction de volume de gaz important, provenant du piège. Elle n'offre toutefois pas toujours la résolution nécessaire en cas d'analyse multicomposants.

L'intérêt croissant de l'utilisation de multiples traceurs (CFCs, CCl_4, SF_6) nécessite des séparations chromatographiques plus performantes. L'utilisation de colonnes capillaires peut alors être préférée. Les principaux travaux utilisant ce type de colonne sont présentés dans le tableau 5.

Auteurs	Gaz vecteur	Pré-colonne	Colonne	-Température - Durée - Débit	Temps d'injection
Bulziewicz et al., 1998	N_2	Carbograph 1AC, DE=0,8mm L=10cm	DB-VRX, DI=0,45mm L=75m	- 40 à 140 °C. - 12 min - 5,5 mL/min	60s
Connan et al., 1996	N_2	Aucune	CPsill8, L=50m, DI=0,32mm, EP=5µm	- 40 à 160°C - 12 mn	
Tanhua, 1997	N_2+0,5 %H_2	DB624 L=4m DI=0,53µm, EP=3µm	DB624, L=75m, DI=0,53µm, EP=3µm	- 70°C - 12 min - 8 mL/min	15s environ
Pruvost et al., 1999	N_2	CP-Sil 13CB DI= 0,53 mm, EP=2µm, L=1,6m	DB624, L=75m, DI=0,53mmn EP= 3µm	- 70°C - 14 mn - 5,8 mL/min	60s

Tableau 5 : détails des paramètres chromatographiques des méthodes de dosage des CFCs (CFC-11, CFC-12, CFC-113,), et du CCl_4, basées sur la séparation des composés sur une colonne capillaire. DI : diamètre interne ; EP : épaisseur du film de phase ; L : longueur.

L'utilisation d'une colonne capillaire de gros diamètre (0,53 mm) aussi appelée « Megabore », est intéressante car elle offre un bon compromis entre le volume injectable (important dans le cas du « purge and trap ») et la qualité de la résolution chromatographique.

Pour notre étude, nous utiliserons des colonnes identiques à celles utilisées par Pruvost (Pruvost et al., 1999). Le débit de gaz vecteur est fixé à 6 mL/min et le temps d'injection à 1,3 min.

2.2.2 Détection

La détection est réalisée par un détecteur à capture d'électrons (ECD), qui est extrêmement sensible aux composés halogénés. Ces composés (très avides d'électrons) modifient le courant circulant dans le détecteur par capture des électrons produits par la source ^{63}Ni. Afin d'être efficace, ce détecteur doit être chauffé à 300°C environ. La réponse de ce type de détecteur peut ne pas être linéaire, et semble être très sensible aux changements de certains paramètres comme la pureté et le débit de gaz vecteur, la température du four. La calibration doit ainsi être réalisée le plus fréquemment possible (en général tous les jours) afin d'assurer la justesse et la fidélité (répétabilité et reproductibilité) des résultats.

2.3Calibration

La calibration est le plus souvent réalisée à l'aide d'un standard d'air atmosphérique, calibré par rapport à un standard gravimétrique. Plusieurs laboratoires ont développé et conservé des standards de CFCs et CCl_4 : Oregon Graduate Institute, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO), Scripps Institution of Oceanography (SIO).

Le département Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory (CDML) de la NOAA, réalise et entretient des standards primaires de composés atmosphériques comme les CFCs, les HFCs et les HCFCs. Ces standards primaires permettent de calibrer des standards d'air (secondaires ou tertiaires) qui seront utilisés par les laboratoires pour calibrer leur chaîne d'analyse.

Les caractéristiques du standard secondaire utilisé pour cette étude sont présentées dans le tableau 6.

Composé	Concentration	Ecart type	Echelle
N2O	319,16 ppb	0,14	2000
CFC-12	539,8 ppt	1	2001
CFC-11	256,0 ppt	0,9	1992
CFC-113	81,3 ppt	0,3	2003
CH_3CCl_3	23,2 ppt	0,1	2003
CCl_4	95,3 ppt	0,3	1996
SF_6	5,76 ppt	0,05	2000
$CHCl_3$	10,6 ppt	0,1	1992

Tableau 6 : caractéristiques du standard d'halocarbonés utilisés pour cette étude (source HATS/CDML/NOAA, Bardley Hall).

La calibration du système chromatographique est réalisée par injection successives, via le piège du PT, de plusieurs (5 à 8) volumes précis de standard. Le nombre de moles injectées est calculé à l'aide de la loi de Henry (PV = nRT), fonction donc de la pression atmosphérique et de la température. La droite de calibration relie l'aire des pics chromatographiques aux nombres de moles injectées. Une validation de l'étalonnage est présentée au paragraphe V-1.

3. Prélèvements et échantillonnage.

Les très faibles concentrations en CFCs et CCl_4 (pmol/L) dans les eaux souterraines imposent d'utiliser une stratégie de prélèvement bien élaborée ainsi qu'une technique bien maîtrisée en termes de matériaux utilisés, de purge des puits, de débits de pompage, de recueillement et de conservation des échantillons. En effet, les sources de contamination sont nombreuses, il importe alors de les déterminer afin de s'en affranchir.

3.1 Pompage et purge des puits

Le prélèvement d'eau souterraine est réalisé la plupart du temps au travers de piézomètres installés sur le site à étudier. De diamètre et de longueur variable, ils traversent l'aquifère et l'eau qui les rempli est sensée être représentative de celle de l'aquifère. La problématique de l'analyse repose sur la représentativité de l'échantillonnage, afin de comprendre le phénomène étudié : circulation, vitesse, datation, pollution…

La purge des forages est préconisée par la plupart des auteurs afin de prélever une eau non stagnante (Barcelona et Helfrich, 1986 ; Busenberg et Plummer, 1992 ; Katz et al., 1995 ; Cook et al., 1995 ; Spurlock et al., 2000). Les CFC peuvent être échantillonnées après la purge de 2 à 15 fois le volume des puits selon les auteurs, jusqu'à la stabilisation des paramètres physico-chimiques.

Nous avons testé l'influence de la purge des puits, dans une zone de recharge homogène, sur le site de Kerrien (29). Quatre piézomètres de profondeur croissante (6, 8, 10 et 15m) ont été échantillonnés pour une analyse de CFC avant et après la purge. Les trois premiers puits ont été vidés entièrement par pompage (pompe MP1) et n'ont retrouvé leur niveau piézométrique qu'au bout de deux heures environ. Celui de 15 m n'a pas pu être vidé, environ 3 volumes du puits ont été vidangés. La figure 4 présente les résultats des analyses des CFC.

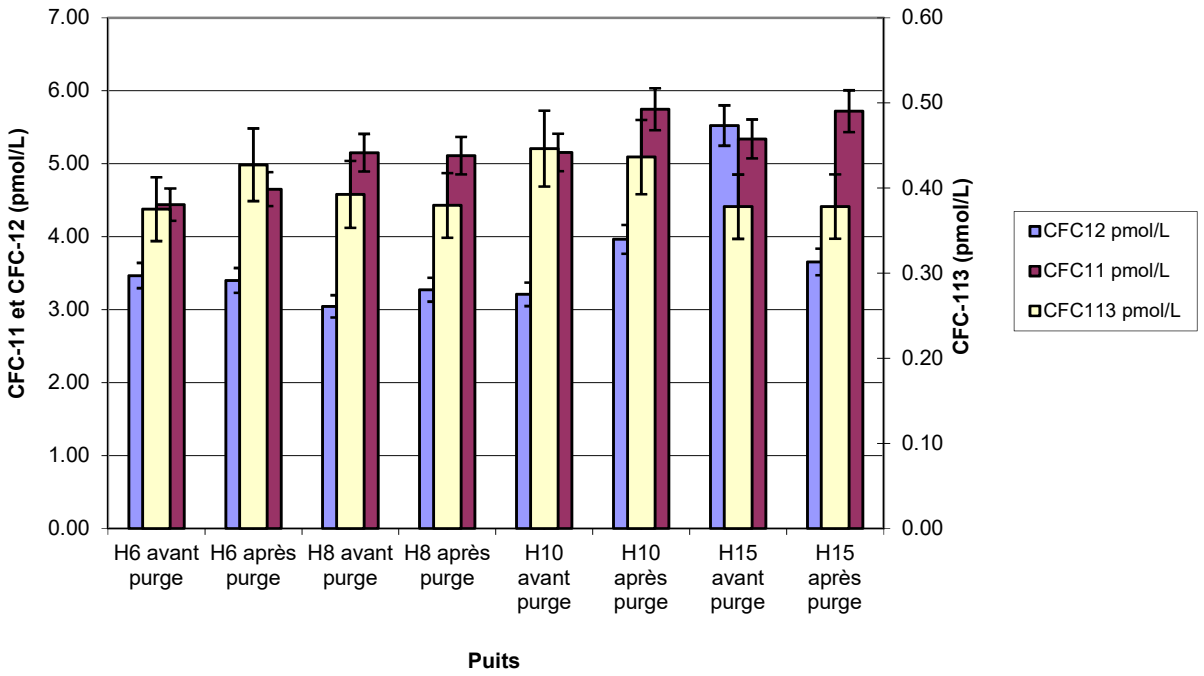


Figure 4 : Résultats des analyses CFC sur 4 puits avant et après purge.

L'influence de la purge est significative sur deux puits (H10 et H15) en CFC-12 uniquement. Ces résultats sont en accord avec les précédentes études sur ce sujet (Barcelona et Helfrich, 1986 ; Gibbs et Imbrigiotta, 1990), à savoir que la purge des puits ne permet pas d'éliminer les incertitudes sur la représentativité de l'échantillon. Une connaissance préalable de l'hydrogéologie du site et des conductivités hydrauliques peut permettre d'améliorer l'échantillonnage.

En milieu homogène, dont les caractéristiques hydrogéologiques sont inconnues, nous avons décidé donc systématiquement de purger les puits trois fois leur volume si possible.

Dans le cas des milieux cristallins fracturés, qui nous concernent principalement (site de Ploemeur (56) et Betton (35) notamment), les circulations sont localisées au niveau de fractures, à des débits qui peuvent être importants (quelques m^3/h, voire quelques centaines de m^3/h). Dans ce cas, la purge des puits est impossible et inutile. Le prélèvement sera alors réalisé par une pompe ou un préleveur mécanique, placé au niveau de la fracture. Dans le cas où également les connaissances sur les arrivées d'eau sont insuffisantes, il est préférable de pomper pendant quelques heures au niveau de la fracture, de mesurer la stabilité des paramètres physico-chimiques (T°, Conductivité, pH, …) et de prélever ensuite à intervalles réguliers les échantillons pour une analyse des CFC.

3.2Matériel de pompage

Le matériel de pompage comprend généralement une pompe, placée au niveau de la fracture reliée à un tuyau qui permet de remonter à la surface l'eau pompée. Les pompes les plus citées dans la littérature sont les marques Grunfoss (MP1), Keck et Fultz. Ces pompes ne semblent pas contaminer les échantillons en CFC.

Le tuyau dans lequel circule l'eau ne doit également pas contaminer l'eau à analyser. Les tuyaux en PTFE sont aujourd'hui utilisés par de nombreux auteurs (Dunkle et al., 1993 ; Katz et al., 1995 ; Szabo et al., 1996). D'autres utilisent des tuyaux en Nylon® (Shapiro et al., 2001) ou en Tygon® (Szabo et al. 1996).

Dans notre cas, nous disposons d'une pompe Grunfoss MP1 et d'un tuyau (peu onéreux) en polyéthylène de 100m (photo 2). Ce système de prélèvement a été comparé à l'utilisation d'un préleveur mécanique en acrylique de 2,5L (ISMA, Forbach, France), fermé à la profondeur désirée (photo 3). Le site d'étude est celui de l'aquifère de la commune de Betton, qui présente des eaux très anciennes (datées à plus de 10 000 ans), à priori sans CFC. Les piezomètres sont en PVC, crépinés sur toute leur longueur.

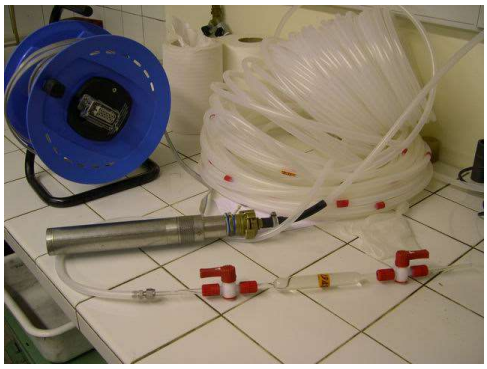


Photo 2 : système de pompage Grunfoss. **Photo 3** : préleveur mécanique (ISMA, Forbach)

Le tableau 7 présente les résultats des concentrations en CFCs et CCl_4, obtenus sur une eau prélevée à 79 m sur le site de la commune de Betton (35), par les deux systèmes.

Echantillon	CFC-12 pmol/L	CFC-11 pmol/L	CFC-113 pmol/L	CCl4 pmol/L
P. mécanique	0,32	<LD	<LD	<LD
MP1 t0	0,39	0,28	0,05	3,91
MP1 t+15 min	0,29	0,22	0,03	3,13
MP1 t+30 min	0,38	0,15	0,05	2,22
MP1 t+45 min	0,30	0,17	0,07	1,95
MP1 t+60 min	0,30	<LD	<LD	1,18

Tableau 7 : Comparaison des concentrations en CFC mesurées sur des échantillons d'eau prélevés à l'aide d'un préleveur mécanique et à l'aide d'une pompe MP1 et d'un tuyau en polyéthylène, en fonction du temps de rinçage. LD : Limite de détection (=0,14 pmol/L pour le CFC-11, 0,01 pmol/L pour le CFC-113 et 0,09 pmol/L pour le CCl_4.

Ces résultats indiquent que le préleveur mécanique ne contamine pas les échantillons en CFC et CCl_4. Il apparaît également que la pompe MP1 et le tuyau en polyéthylène ne contaminent plus les échantillons en CFC après une heure de rinçage. Toutefois, des traces de CCl_4 perdurent. Ces mesures ont été réalisées en milieu cristallin fracturé, avec des débits importants au sein des fractures. Les paramètres physico-chimiques mesurés lors du pompage (T°, Conductivité et pH) sont restés stables pendant toute la durée du pompage, indiquant l'échantillonnage d'une eau homogène. La décroissance des concentrations est uniquement due au rinçage du système de pompage. Le système de prélèvement mécanique est semblable à celui utilisé en océanographie avec les bouteilles type Niskin. En milieu continental, ce mode de prélèvement n'a jamais été cité dans la littérature. Il possède les avantages de ne pas relarguer de CFCs, d'être peu onéreux et très simple d'utilisation dans le cas d'aquifères fracturés à circulation rapide. Il ne permet toutefois pas la purge des puits, parfois nécessaire. Le volume de rinçage des ampoules d'échantillonnage est également limité (mais suffisant), par rapport au système de pompage.

3.3 Echantillonnage

De nombreux systèmes d'échantillonnages ont été publiés pour la détermination des halogénés à l'état de traces dans les eaux douces ou marines. Les premiers systèmes étaient composés de seringues en verre, remplies sans contact avec l'atmosphère à partir des bouteilles de prélèvements (Bullister et Weiss, 1988). Busenberg et Plummer (1992), préconisaient l'utilisation d'ampoules en verre, scellées à chaud, préalablement rincées et remplies avec l'eau pompée, sans contact atmosphérique. Plus récemment, l'USGS a validé l'utilisation d'un flacon en verre, rempli par débordement et scellé

mécaniquement par un joint en polymère et une bague métallique : http://water.usgs.gov/lab/cfc/sampling/newmethod.htm.

Le système de prélèvement utilisé pour notre étude est celui développé par Pruvost en 1999 pour les eaux de mer (Pruvost et al., 1999). Il est composé d'une ampoule en verre de 30 mL environ et de deux robinets 3 voies en téflon à chaque extrémité (figure n°3). Ce système a l'avantage d'être très simple d'utilisation, peu onéreux et réutilisable. Les robinets trois voies permettent de rincer en premier lieu le tube de sortie de la bouteille ou de la pompe et dans un deuxième temps de rincer, remplir et fermer l'ampoule sans contact avec l'atmosphère. L'ampoule doit être rincée au moins par trois fois son volume avant fermeture.

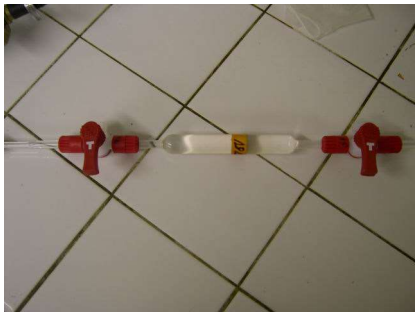


Photo n°4 et n°5 : ampoules de prélèvement en verre de 30 mL, en cours de remplissage.

Son inconvénient majeur provient de la limite de conservation qui est estimée à 2 ou 3 jours pour les CFC. La figure 4, présente l'évolution des concentrations en CFCs et CCl_4 d'échantillons d'une même eau, conservés 4 jours.

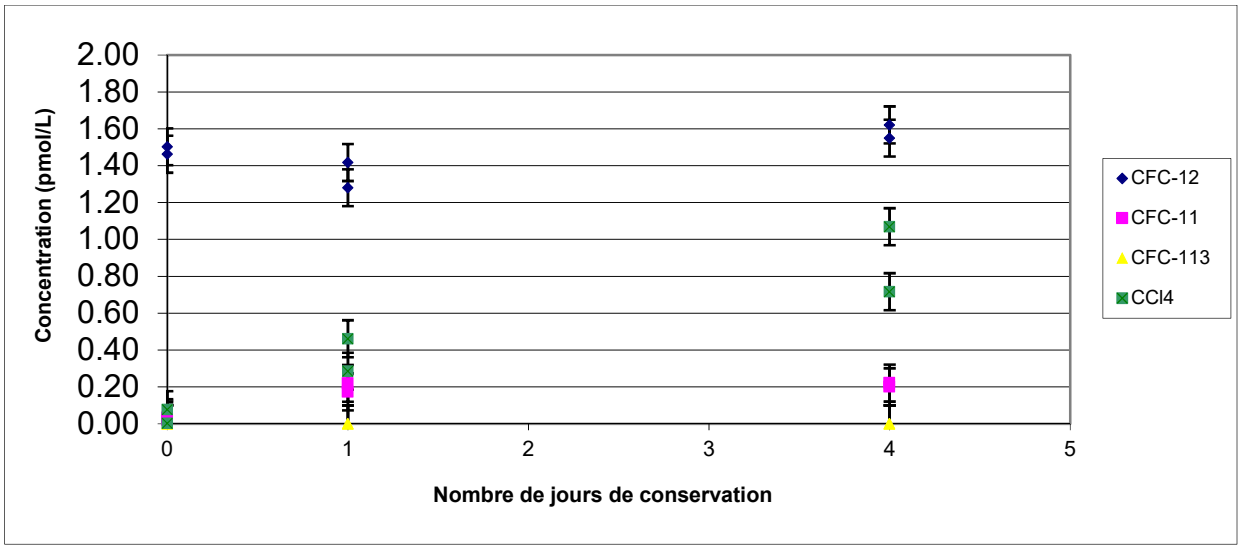


Figure 4 : évolution des concentrations en CFCs et CCl_4, dans les ampoules en verre.

La contamination en CFCs sur 4 jours est faible, voire non significative pour le CFC-12 et le CFC-113. Pour le CCl_4, la contamination est plus marquée. Ce composé possède la plus forte solubilité des 4 composés, il est ainsi un bon marqueur de contamination par l'atmosphère.

Au-delà de deux jours, il est préférable d'utiliser le système de prélèvement avec tubes de cuivre (Jean-Baptiste et al., 1994), qui permet de conserver les échantillons plusieurs semaines, voire plusieurs mois. La figure 5, présente l'évolution des concentrations en CFCs et CCl_4, d'une eau échantillonnée en tubes de cuivre, analysée à plusieurs semaines d'intervalle.

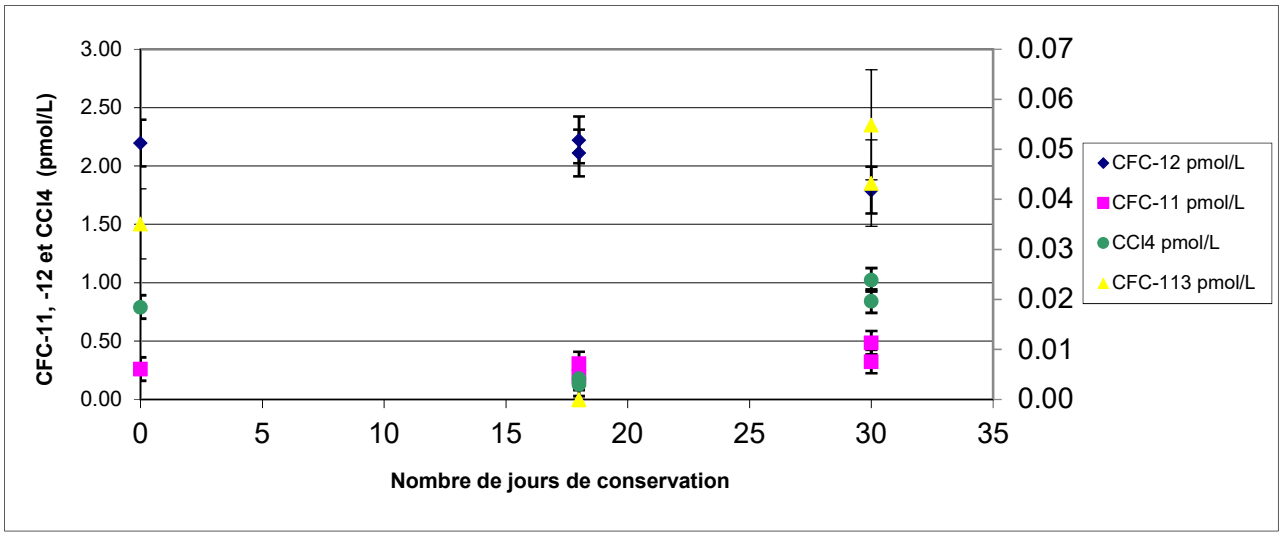


Figure 5 : évolution des concentrations en CFCs et CCl_4, d'échantillons d'eau homogène, prélevés en tube de cuivre et analysés à plusieurs semaines d'intervalle.

La conservation semble correcte pour le CFC-11 et pour le CFC-12, malgré une légère baisse notée au bout de 30 jours de conservation. Les valeurs très basses de CFC-113 (échelle de droite) ne sont pas utilisables pour cet essai. Le CCl_4 semble stable, malgré une baisse significative au 17e jour.

4. Validation de la méthode.

La validation de la méthode d'analyse repose sur la mesure et le calcul de grandeurs statistiques qui peuvent être évaluées à l'aide de simples tests. Elle repose sur la norme ISO 8466-2 (2001). Nous avons également adopté la méthode préconisée par M. Queffellec, président de la SIER (société internationale d'études et de réalisation) et enseignant au DESS OPEx de Brest.

4.1Validation statistique de l'étalonnage

La validation statistique de l'étalonnage est présentée ici uniquement sur le CFC-12. Les résultats de validation des autres composés sont présentés en annexe 1.

Cette validation doit permettre d'estimer les incertitudes liées à l'étalonnage lui-même. On s'est attaché ainsi à étudier la linéarité de la méthode de dosage, les limites de détection et de quantification et à estimer les incertitudes associées.

4.1.1 Réalisation de l'étalonnage

La validation de l'étalonnage impose de répéter un certain nombre de fois l'injection de plusieurs volumes du standard, afin d'estimer l'homocédasticité de la méthode (constance des écarts types par niveau de concentrations). Nous avons ainsi injecté 3 fois (n=3) 5 volumes (p=5) du standard. Le tableau 8 présente les résultats obtenus pour le CFC-12. La figure 6 présente la droite d'étalonnage obtenue.

Moles	21,5^{E}-15	27,2^{E}-15	38.5^{E}-15	129^{E}-15	242^{E}-15
Aire1	224890	297844	431562	1390546	2550060
Aire2	241097	318240	412783	1427593	2595883
Aire3	255409	288527	450001	1422247	2674009
Yi	240465	301537	431448	1413462	2606650
Si	15269	15196	18609	20025	62672

Tableau 8: résultats de l'étalonnage en trois exemplaires en CFC-12. Yi représente la moyenne des aires et Si l'écart type.

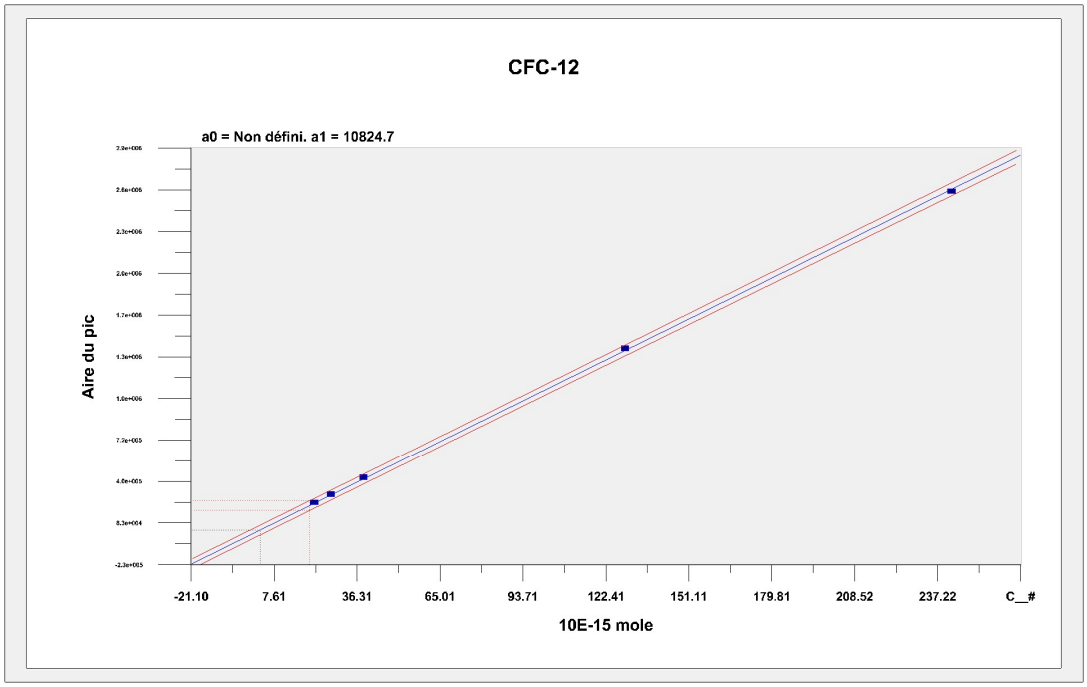


Figure 6 : droite d'étalonnage du CFC-12.

4.1.2 Test d'homogénéité des écarts type. Test de l'homocédasticité.

Ce test permet de vérifier que les écarts types sont indépendants du niveau de concentration. Le test d'homogénéité des écarts type est réalisé à l'aide du test de Bartlett, ou celui de Cochran. Ce dernier permet de ne tester que le plus grand ou le plus petit des écarts types.

Test de Bartlett :

Il consiste à tester la statistique de Bartlett à la valeur théorique du test du Chi², à p-1 ddl :

- E = 6,1085
- Chi² (0,05, p-1 ddl) = 11,07

E est inférieure à la valeur critique de Chi², les écarts type sont homogènes, ils sont donc fusionnables. On peut calculer l'écart type moyen s* ($s^*=(\sum(si^2/p))^{1/2}$; p nombre de niveau, ici p=6).

- **S* = 32059**

S* correspond à l'erreur de mesure de l'aire pour le CFC-12.

4.1.3 Calculs des coordonnées de la droite d'étalonnage

Il s'agit ici d'estimer la valeur des paramètres de la droite d'étalonnage (a et b) et de tester leur signification. Le tableau 9 présente les grandeurs calculées dans le tableur Excel, pour l'étalonnage.

Variable	Coefficient	Ecart-Type	t Student	Confiance %	Risque %
Facteur (a1)	$1.0824E^{19}$	$5.01^{E}16$	215,6495	100,00	0,00

Intervalle de Confiance à 95,00 % :

Variable	Coeff	Mini (2,50 %)	Maxi (97,50 %)
Facteur (a1)	$1.0824E^{19}$	$1.0685E^{19}$	$1.0964E^{19}$

Tableau 9 : grandeurs d'étalonnage calculées par le logiciel Lumière.

4.1.4 Test de la linéarité de la droite d'étalonnage

Ce test consiste à vérifier que la variance résiduelle est du même ordre de grandeur que l'erreur de mesure. Il revient à comparer la variance résiduelle sr^2 à $s^{*2}/n^{1/2}$, avec n : nombre de répétition.

Ecart-Type Résiduel Sr :	D.D.L Nur	Ecart-Type de mesure S0	DDL mesure Nu0
14008,9728	4	18509,8140	10
Statistique calculée $Sr^2/S0^2$	Confiance %	Risque %	
0,5728	31,1278	68,8722	

Tableau 10 : Linéarité de la méthode

L'écart-type (Sr) est du même ordre de grandeur que l'écart-type de mesure annoncé (S0). Le Modèle ajuste correctement la réponse aux points expérimentaux. Les deux estimateurs peuvent être fusionnés. L'étalonnage peut être considéré comme linéaire, dans la plage de mesure choisie, pour le CFC-12.

4.1.5 Limites de détection et de quantification calculées à l'aide de la droite d'étalonnage.

Les limites de détection et de quantification peuvent être calculées à partir du bruit de fond, d'un blanc analyse ou à l'aide des paramètres de la droite d'étalonnage. Cette dernière méthode donne généralement les estimations les plus élevées car elle prend en compte les incertitudes liées à la régression d'étalonnage.

Méthode de la droite d'étalonnage :

$LD = tv*Sr/a1*(1/n0+1/n+xm^2/n*var(x))^{1/2}$

Avec tv: variable de student au degré de liberté choisi, ici tv=n-2 ou np-2 en cas d'homocédasticité ; n0 : nombre de répétition pour chaque mesure (=1) ; xm : moyenne des x.

Pour le CFC-12, nous obtenons :

LD = 0,0028 pmole

Il est commun de calculer alors la LQ de la façon suivante :

LQ = 3,33*LD = 0,0093 pmole

4.1.6 Prévision et encadrement de la prévision

Il s'agit ici pour une aire donnée, de calculer la concentration obtenue associée à un intervalle de confiance, basé sur l'étalonnage. Cette donnée permet d'estimer l'incertitude, à un niveau donné, de la méthode de mesure.

Aire moyenne mesurée sur un étalon : 1083869 n=3 répétitions

Concentration calculée : 100 fmoles

Incertitude sur la concentration : 3,65 fmoles

Pour un échantillon d'eau de 30 mL :

Concentration calculée : 3,48 pmol/L

Incertitude sur la concentration : 0,13 pmol/L

4.1.7 Grandeurs d'étalonnage validées statistiquement

Le tableau 11 présente les grandeurs d'étalonnage pour les CFC et le CCl_4, obtenues après validation statistique.

Grandeur	CFC-12	CFC-11	CFC-113	CCl4
Homocédasticité	oui	oui	oui	non
pente	1,08*10^{e}19	1,05*10^{e}20	2,45*10^{e}19	6,45*10^{e}19
Linéarité	oui	non	oui	non
Limite de détection (air)	2,8 fmol	4,11 fmol	0,27 fmol	2,6 fmol
Limite de détection (eau, 30 mL)	0,07 pmol/L	0,14 pmol/L	0,01 pmol/L	0,09 pmol/L
Incertitudes en milieu de gamme	100 fmol+/-3,6	50 fmol+/-5,6	20,0 fmol+/-0,4	20 fmol+/-3,7

Tableau 11 : grandeurs d'étalonnage validées statistiquement.

La méthode d'étalonnage n'est pas linéaire pour le CFC-11 sur toute la gamme. Nous traitons donc l'étalonnage en fonction des concentrations des échantillons : une gamme basse concentration et une gamme haute concentration. La méthode ainsi utilisée s'avère linéaire.

La méthode ne s'avère pas homocédastique (homogénéité des écarts types) sur l'ensemble de la gamme d'étalonnage pour le CCl_4. Nous rencontrons en effet une variabilité assez forte pour les mesures de ce paramètre. Celle-ci est sans doute due à sa solubilité plus forte que les CFC et aux concentrations élevées mesurées dans l'air du laboratoire.

4.2 Fidélité de la méthode : répétabilité et reproductibilité

4.2.1 Répétabilité sur un étalon d'air standard

L'injection successive d'un étalon doit permettre d'estimer l'incertitude sur la mesure, uniquement liée au système d'analyse. Un standard atmosphérique a ainsi été injecté 5 fois, via la boucle de calibration de 2 mL. Le standard est donc tout d'abord piégé à froid et injecté en chromatographie après 5 min de piégeage. Le tableau 12 présente les résultats en aire pour chaque composé, ainsi que les statistiques de répétabilité associées.

	CFC-12	**CFC-11**	**CFC-113**	**CCl4**
aire1	734314	2072274	219574	272968
aire2	711399	2082354	214034	267921
aire3	703691	2053427	208366	303354
aire4	718249	2045540	215448	315727
aire5	705154	2062684	210318	349785
m	**714561**	**2063256**	**213548**	**301951**
s	**12454**	**14636**	**4400**	**33459**

CV%	2	1	2	11
inc +/-	15464	18173	5464	41544

Tableau 12 : résultats du test de répétabilité d'un étalon d'air standard.

Le coefficient de variation est faible pour les CFCs. Pour le CCl_4, le coefficient de variation indique une plus grande variabilité de la mesure.

Répétabilité sur l'eau

La répétabilité de la méthode a été évaluée par le prélèvement et l'analyse de 10 échantillons d'eau prélevés successivement par pompage. Le forage utilisé est celui du site de Beaulieu, à Rennes dont l'arrivée d'eau principale est située à 27,5 m. L'homogénéité de l'eau prélevée était vérifiée par la mesure en continu de la température et de la conductivité de l'eau échantillonnée. Les résultats statistiques sont présentés au tableau 13 .

	CFC-12 pmol/L	CFC-11 pmol/L	CFC-113 pmol/L	CCl4 pmol/L
moyenne	**1,02**	**1,34**	**0,20**	**5,20**
écart type	0,17	0,19	0,04	0,94
cv %	16,2	14,2	19,3	18,2
incertitude (95%)	**0,12**	**0,13**	**0,03**	**0,67**
Age estimé	**1974**	**1969**	**1980**	**1976**
Incertitude (95%)	**1**	**1**	**2**	**3**

Tableau 13: résultats de l'étude de la répétabilité de le méthode de dosage des CFC, réalisée sur 10 échantillons prélevés successivement sur un forage de Beaulieu (Rennes) à 27,5m. Les âges ont été calculés avec une température de recharge de 12°C.

Les incertitudes sur les âges sont faibles pour les quatre composés.

4.2.2 Reproductibilité

La reproductibilité de la méthode a été évaluée par le prélèvement et l'analyse d'échantillons d'eau, prélevés sur un même forage à trois reprises, à plusieurs semaines d'intervalle. Le tableau 14 présente les résultats des dosages. Le forage échantillonné est Pz2 à 10 m de profondeur, situé sur le site de Betton (35). Les mesures de conductivité et de température de l'eau échantillonnée sont homogènes pour les trois dates, indiquant la présence d'une eau chimiquement stable.

Date	CFC-12(pmol/L)	CFC-11 (pmol/L)	CFC-113 (pmol/L)	CCl4 (pmol/L)
14/01/05	3,83	2,65	0,15	0,17
	4,29	2,55	0,13	0,43
25/11/04	3,98	2,43	0,16	0,59
	3,34	2,62	0,16	0,74
18/11/04	3,94	2,62	0,16	0,51

	3,88	2,71	0,19	0,34
S repro **CV repro %**	**0,34** **9**	**0,10** **4**	**0,02** **12**	**0,2** **46**

Tableau 14: résultats de la reproductibilité de la méthode de dosage des CFC mesurée sur l'eau d'un forage échantillonné à trois reprises. S repro représente l'écart type de reproductibilité.

La reproductibilité obtenue est de bonne qualité pour les CFCs. La mesure du CCl_4 semble plus difficile à maîtriser.

4.2.3 Justesse

La mesure de la justesse de la méthode consiste à vérifier l'exactitude du dosage sur un échantillon référence dont les concentrations sont connues. Il n'existe pas de référence de ce type pour les CFCs. Nous avons donc utilisé un échantillon d'eau sans CFCs prélevé sur le site de Betton (35), dans lequel nous avons fait buller notre standard d'air. Connaissant les concentrations en gaz et la température de l'eau lors du bullage, nous avons pu estimer les concentrations en gaz dissous de l'eau. Le tableau 15 présente les valeurs théoriques et les résultats obtenus.

	CFC-12	CFC-11	CFC-113	CCl_4
Concentration théorique pmol/L	1,90	3,38	0,31	3,86
Concentration mesurée pmol/L	2,02	3,11	0,31	5,52
Saturation %	**106**	**92**	**100**	**143**

Tableau 15 : résultats de la mesure de la justesse de la méthode de dosage.

Les écarts à la saturation sont inférieurs à 10% sauf pour le CCl_4. L'air ambiant du laboratoire d'analyse est contaminé en CCl_4. Il peut alors avoir contaminé l'échantillon lors du bullage, ce qui peut expliquer la surconcentration observée. La méthode peut être considérée comme juste pour les CFCs.

Conclusion

Les chlorofluorocarbones 11, 12 et 113 et le tétrachlorure de carbone sont utilisés comme outils de datation des eaux continentales depuis une trentaine d'années. Ces composés atmosphériques se dissolvent en effet dans les eaux de surface en fonction de leur concentration atmosphérique et de la température de recharge. Les concentrations observées sont de l'ordre de quelques picomoles par litre d'eau. Ceci impose d'utiliser une technique de prélèvement, d'échantillonnage et de d'analyse très performante. La technique de prélèvement par pompage présentée dans ce cahier permet d'échantillonner l'eau sans contamination après rinçage du système pendant une heure. Elle permet également de s'assurer de l'homogénéité et de la stabilité de l'eau prélevée. Le prélèvement à l'aide du préleveur ISMA, est adapté aux forages dont les circulations sont connues et les flux importants. Le stockage en ampoule en verre fermée à l'aide de robinets trois voies en téflon®, permet de conserver les échantillons pendant trois jours maximums. Pour des temps de conservation plus longs, il est préférable d'utiliser les tubes en cuivre fermés par des pinces. La technique de dosage développée ici, s'est inspirée de celle développée par l'équipe de Pierre Le Corre, à l'IUEM de Brest. Elle permet dans les cas favorables d'obtenir des incertitudes de datation de l'ordre de 1 à 2 ans.

Cette méthode a été utilisée lors des travaux de thèse de Virginie Ayraud (2006), appliquée à la détermination des temps de résidence des eaux souterraines en milieu hétérogène.

La principale difficulté dans l'utilisation de ces composés provient des contaminations en CFC de certains sites. Des sursaturations en gaz sont en effet parfois remarquées sur quelques sites, ce qui ne permet pas d'effectuer de datation. De plus, les concentrations en CFC stagnent depuis les années 1990, voire diminuent légèrement aujourd'hui. Les incertitudes de datation sont ainsi assez grandes pour des eaux récentes. L'utilisation d'autres composés, comme l'hexafluorure de soufre (SF_6), dont les concentrations augmentent fortement depuis 1980, devrait permettre une datation précise des eaux récentes. Un développement technologique doit être mis en place afin de doser ce composé dont la concentration est 100 fois plus faible que celle des CFC.

Bibliographie

Ayraud V., 2006. Détermination du temps de résidence des eaux souterraines : Application au transfert d'azote dans les aquifères fracturés hétérogènes. Thèse de 3eme cycle. Rennes.

Barcelona M.J., Helfrich J.A., 1986. Well construction and purging effects on ground-water samples. Environ. Sci.technol., 20 (11), 1179-1184.

Bu X., Warner M.J., 1995. Solubility of chlorofluorocarbon 113 in water and seawater. Deep Sea Research, 42, 1151-1161.

Bullister, J.L., Weiss R.F., 1988. Determination of CCl3F and CCl2F2 in seawater and air. Deep-sea Research. 35 : 839-853.

Bullister J.L., Wisegarver D.P., 1998. The solubility of carbon tetrachloride in water and seawater. Deep-sea research I, 45, 1285-1302.

Bulsiewicz K., H. Rose, O. Klatt, A. Putzka, Roether W.. 1998. A capillary-column chromatographic system for efficient chlorofluorocarbons measurement in ocean waters.
J. Geophys. Res. 103 : 15,959, 15,970.

Busenberg, E., Plummer L.N., 1992. Use of chlorofluorocarbons (CCl_3F and CCl_2F_2) as hydrologic tracers and age-dating tools : the alluvium and terrace system of Central Oklahoma.Water Resour. Res. 28 : 2257-2283.

Connan O., Le Corre P., Morin P., 1996. Analyse de composés halocarbonés volatils dans l'eau de mer : extraction par un système de *purge and trap*, dosage par chromatographie en phase gazeuse. Analusis, 24, 55-59

Cook, P.G., Solomon D.K., 1995. Transport of atmospheric trace gases to the water table : implications for groundwater dating with chlorofluorocarbons and Kryton-85. Water. Resour. Res. 31 : 263-270.

Dunkle, S.A., L.N. Plummer, E. Busenberg, P.J. Phillips, J.M. Denver, P.A. Hamilton, R.L. Michel, Coplen T.B., 1993. Chlorofluorocarbons (CCl3F and CCl2F2) as dating tools and hydrological tracers in shallow groundwater of the Delmarva Peninsula, Atlantic Coastal Plain, U.S. Water Resour. Res. 29 : 3837-3860.

Gammon R.H., Cline J., Wisegarver D., 1982. Chlorofluoromethanes in the Northeast Pacific Ocean : Measured vertical distributions and application as trabsient tracer of upper ocean mixing. J. Geophys. Research, 87(C12), 9441-9454.

Hayman G.D., Derwent R.G., 1997. Atmospheric chemical reactivity and ozone forming potentials of potential CFC replacements. Environ. Sci. Technol., 31, 327-336.

Höhener P., Werner D., Balsiger C., Pasteris G., 2003. Worldwide occurence and fate of chlorofluorocarbons in groundwater. Critical Reviews in Environmental Science and technology, 33(1), 1-29.

Jean-Baptiste P., Messias M.J., Alba C., Charlou J.L., Bougault H. 1994., A simple copper-tube sampler for collecting and storing seawater for post-cruise CFC measurements. Deep-sea Research I, 41(9) 1361-1372.

Katz B.G., Lee T.M., Plummer L.N., Busenberg E., 1995. Chemical evolution of groundwater near a sinkhole lake, northern Florida 1. Flow patterns, age of groundwater, and influence of lake water leakage. Water res. Res., 31(6), 1549-1564.

Lovelock J.E., 1963. Electron absorption detectors and technique for the use in quantitative and qualitative analysis by gas chromatography. Analytical chemistry, 35(4), 474-481.

Lovelock J.E., 1971. Atmospheric fluorine compounds as indicators of air movements. Nature, 230, 379.

Lovelock J.E., Maggs R.J., Wade R.J., 1973. Halogenated hydrocarbons in and over the Atlantic. Nature, 241, 194-196.

Norme ISO 8466-2, 2001. Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics - Part 2: Calibration strategy for non-linear second-order calibration functions.

Oster, H., C. Sonntag, Munnich, K.O., 1996. Groundwater age dating with chlorofluorocarbons. Water Resour. Res. 32 : 2989-3001.

Pruvost J., O. Connan, Y. Marty, Le Corre P. 1999. A sampling device for collection and analysis of volatile halocarbons in coastal and oceanic waters. Analyst. 124 : 1389-1394.

Shapiro A.M., 2001. Effective matrix diffusion in kilometer-sclae transport in fractured crystalline rock. Water Resources Research, 37(3), 507-522.

Smethie W.M. Jr, Chipman D.W., Swift J.H., Koltermann K.P. 1988. Chlorofluoromethanes in the artic Mediterranean seas: evidence for formation of bottom water inthe Eurasian basin and deep-water exchange through arm strait. Deep-sea Research, 35 (3), 347-369.

Spurlock F., Burow K., Dubrovsky N. 2000. Chlorofluorocarbons Dating of herbicide-containing well waters in Fresno and tulare counties, California. J. Environ. Qual. 29 : 274-483.

Swinnerton J.W., Linnenbom V.J., 1967. J. Gas Chromatogr. A 5, 70.

Szabo Z., Rice D.E., Plummer L.N., Busenberg E., Drenkard S., Schlosser P., 1996. Age dating of shallow groundwater with chlorofluorocarbons, Tritium/Helium 3 and flow path analysis, southern New Jersey coastal plain. Water Resources Research, 32(4), 1023-1038.

Tanua T., 1997. Halogenated substances as marine tracers. Ph.D. Thesis, Goteborg University, Goteborg.

Thompson G.M., Hayes J.M., Davis S.N., 1974. Fluorocarbon tracers in hydrology. Geophys. Res. Let., 1(4), 177-180.

Thompson G.M., Hayes J.M., 1979. Trichloromethane in ground water : a possible tracer and indicator of groundwater age. Water Resour. Res., 15, 546-554.

Vollmer M.K., Weiss R.F, 2002. Simultaneous determination of sulfur hexafluoride and thre chlorofluorocarbons in water and air. Marine Chemistry, 78, 137-148.

Walker S.J., Weiss R.F., Salameh P.K., 2000. Reconstructed histories of the annual mean atmospheric mole fractions for halocarbons CFC-11, CFC-12, CFC-113 and carbon tetrachloride. J. Geophys. Res., 105, 14285-14296.

Wallace D.W.R., Moore R.M., 1985. Vertical profiles of CCl3F (f-11) and CCl2F2 (f-12) in the central artic ocean basin. J. Geophys. Res., 90, 1155-1166.

Wang J.L., Chen W.L., 2001. Construction and validation of automated purge-and-trap-gas chromatography for the determination of volatile organic compounds. J. Chromat. A, 927, 143-154.

Weiss R.F., Price B.A., 1985. Nitrous oxide solubility in water and seawater. Marine chemistry, 8, 347-359.

Wilson G.B., McNeill G.W., 1997. Noble gas recharge temperature and the excess air component. Applied Geochemistry, 12, 747-762.

World Meteorological Organization (WMO), The Montreal Protocol on substances that deplete the ozone layer, WMO Bull., 37, 94-97, 1988.

C. Publication dans la revueI2M, 2019

IIETA International Information and Engineering Technology Association
Advancing the World of Information and Engineering

Instrumentation Mesure Métrologie
Vol., No., Month, Year, pp. **-**
Journal homepage: http://iieta.org/journals/i2m

VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (VOCS) ANALYSIS BY "PURGE AND TRAP" AND GC/ECD/MS. APPLICATION TO GROUNDWATER DATING AND VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS CONTAMINATION STUDY.

Labasque Thierry[1], Guillou Aurélie[2] , Chatton Eliot[1], Vergnaud Virginie[2], Aquilina Luc[1]

1. *Univ Rennes, CNRS, Géosciences Rennes, UMR 6118, 35000 Rennes, France*

2. *Univ Rennes, CNRS, INRA, OSUR, UMS 3343, Plateforme Condate Eau, F-35000 Rennes, France*

https://doi.org/10.18280/i2m.xxxxxx

Received:
Accepted:

Keywords:
Purge and trap, GC/ECD/MS, Volatile organic compound (VOC), chlorofluorocarbon (CFCs), Sulfur hexafluoride (SF_6), Groundwater dating.

ABSTRACT

For decades, natural or anthropogenic volatile compounds have been valuable tools for the characterization of groundwater residence times and biogeochemical reactivity. These compounds could also sometimes be identified as contaminants (chlorinated or not), in relation with the land use or water treatment. The chemical analysis of these compounds requires an extraction/concentration step, before a separation phase using gas chromatography and an adapted detection (specific or universal detector). The presented technique is based on the coupling of an extractor (Purge and tarp, PT) to a gas chromatograph (GC) equipped with an electron capture detector (ECD) and a mass spectrometer (MS). It allows with a single analysis to characterize all the volatile compounds from SF_6 (boiling point -63°C) to heavier compound as volatile organic compounds (VOC) family as perchlorethen (PCE).

1. INTRODUCTION

Dissolved gases and volatile compounds analysis in water are widely used to study the physics, the chemistry and the biology of aquatic environments, in relation with the water cycle. Water is able to dissolve several soluble compounds such as noble gases, reactive gases and pollutants (solvents for example). Solubility of these compounds is function of temperature, pressure and salinity (Henry's law for noble gases). We know that a large part of the water cycle can be found as groundwater, sea water and glaciers (www.esf.edu). During rainy periods, water enters the soil by gravity and once isolated form atmosphere, eventually become groundwater. This groundwater has dissolved the atmospheric and the volatile compounds encountered in atmosphere and soil. It is then possible to characterize a groundwater by estimating the nature and the quantity of dissolved gases and volatile compounds present. This property has been used for decades to study the "age" or residence time of the groundwater by the use of chlorofluorocarbons (CFCs) and sulfur hexafluoride SF_6 (Bullister and Weiss, 1988; Busenberg and Plummer, 1992; 2000; Cook et al., 1995). The atmospheric chronicle of these anthropogenic compounds is well documented all over the world (NOAA/CDML), because these gases are known to be greenhouse gases and also affect the ozone layer in high atmosphere (Montreal Protocol WMO, 1988). Due to almost linear increasing of these compounds in atmosphere since the Second World War until the 2000's, it is then possible to determine the period of

atmospheric exchange of water body (Busenberg and Plummer, 1992; 2000; Cook et al., 1995). Mixing processes has to be considered in order to correct dilution and diffusion effects on the tracers (Suckow, 2014).

Heavier volatile compounds such as VOCs could also dissolve in water during the groundwater formation (atmospheric and soil contact). These ubiquitous compounds are largely used as industrial, agricultural or domestic products. Chloroform ($CHCl_3$), Trichlorethene (TCE) and perchlorethene (PCE) are some of the most abundant VOC in groundwater (Miguet, 2015). Water treatments as chlorination, could also form organic chlorinated compounds by interaction with organic material dissolved in the water. Trihalomethanes (THMs), which are suspected to be carcinogenic, are known to be produced by this way (Rook, 1974).

In the aim to characterize groundwater resource, to study the link between groundwater age and its anthropogenic contaminations is of great interest. These pieces of information could reveal a potential vulnerability of the resource and/or a past or an actual contamination. Therefore, the simultaneous determination of "age" of the groundwater and VOCs concentrations could be very helpful.

Difficulties related to a method for multitracer (SF_6, CFCs and VOC) determination is mainly due to the large chemical and physical properties of the analyzed gases: great differences in boiling points (-63°C for SF_6 and 47.7°C for CFC-113) and great differences in solubility (0.00038 and 0.018 mol/kg/atm STP for SF_6 and CFC-11 respectively). These characteristics have to be considered in order to develop an optimized method. The methodology developed here is based on several steps: extraction of dissolved gases in water, trapping in a cold trap, desorption and injection in a GC, and then, separation and detection. The analytical development contains the following specificities:

- A sampling protocol without air contamination and degassing;
- An extraction system with a good output;
- An efficient trap design and composition (complete trapping and desorption);
- A chromatographic system able to separate all the compounds, without any interference;
- A detection (ECD and MS) sensitivity optimized for good precision and good detection limits;
- A high analytical rhythm (several samples a day).

The presented method in this paper allows the simultaneous determination of SF_6, CFC-11, 12, 113 and VOCs (CCl_4, DCE, $CHCl_3$, TCE, PCE and Benzene). They are simultaneous analyzed in laboratory by means of Purge and Trap/Gas Chromatography/Mass Spectrometry/Electron Capture Detector (P&T/GC/MS/ECD).

2. EXPERIMENTAL

The analytical system developed here (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) is based on the Bullister and Weiss (1988) system, modified by Connan (Connan et al., 1996) and Pruvost (Pruvost et al., 1999). Measurements are realized using a purge-and-trap system and a gas chromatograph (Perkin Elmer Clarus 380) equipped with an electron capture detector (ECD) and a quadrupole mass spectrometer (MS) (Perkin Elmer SQ-8T). The sample is transferred without any atmospheric contact to the glass stripping vessel and water is purged for 10 min. Purge is realized in a heated glass stripping vessel with ultrapure helium. Extracted gases are dried and then concentrated in a cryogenic trap. At the end of the purging time, the trap is backflushed by helium and extracted gases are transferred to a precolumn and then to the analytical column. At the end of the injection phase, the precolumn is backflushed in order to desorb undesired components. SF_6, chlorofluorocarbons and VOCs are separated on the analytical column and detected simultaneously on the ECD and MS detectors. Calibration is performed through calibrated air loops (National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA/CDML) air standard) and a VOC standard gas mixture (Restek Ref 34400-PI). All the technical details of the analytical steps are described below.

2.1 Water sampling

Water sampling for dissolved gas measurement requires specific precautions from atmospheric contaminations and also from the water mixing occurrences in boreholes. Atmospheric contaminations could

occur during sampling and also during the conservation of the water sample before the analytical step. Sampling in boreholes is performed by pumping at a flow rate from 1 to 4 L/min using a Grunfoss® MP1 pump. Pump tubing is made of polyethylene, with an internal diameter of 10 mm. The sampling depth is chosen knowing the boreholes characteristics: borehole depth and main flow depth. Electrical conductivity, temperature, pH, Eh and dissolved oxygen are classically monitored during sampling, as these parameters could indicate mixing processes in boreholes. Once these parameters are stabilized, water sampling for dissolved gases measurements could be done. Sampling is realized in steel containers of 40 mL, closed by two ways valves. Containers are flushed by at least three times their volumes before closing. Steel caps are fixed on the valves after. These containers allow the preservation of the sample from air contamination for several weeks.

2.2 The analytical system

The purge and trap (PT) system allows the extraction and the concentration of the dissolved gases from a water sample before an injection in gas chromatography. **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** presents the PT (on the left side), in a "water position", meaning helium is circulating (through valves V5, V2, V3, and V4) in the stripper, the trap and the precolumn. He flow is fixed at 100 mL/min through the flowmeter. He (commercially high purity gas 6.0), is used. If a lower quality is used, then a purification step with three commercial filters (molecular sieve, charcoal and oxygen purifiers) should be realized.

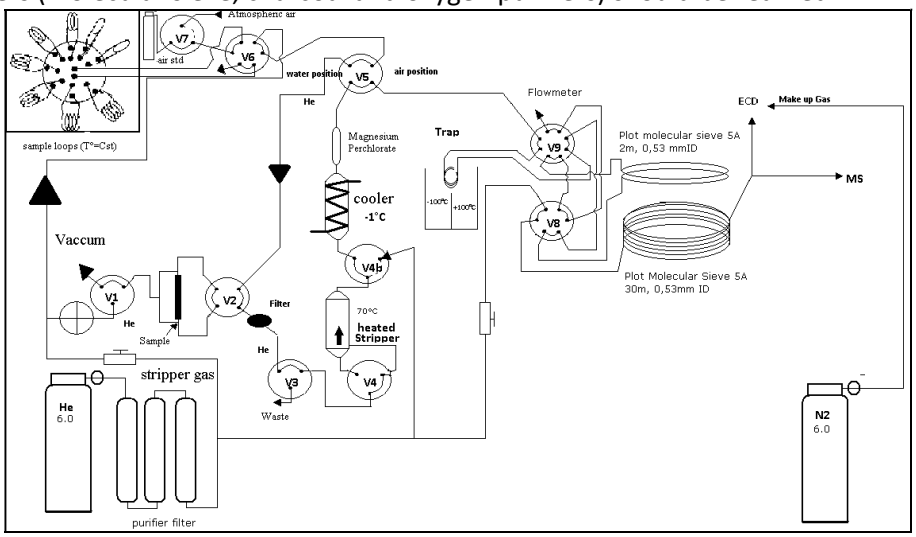


Figure 1. Analytical system developed at Geosciences Rennes for SF_6, CFCs and VOCs in water.

2.1.1 Sample introduction

V5 is in "air" position. The sample is then connected to the Purge and trap by two 1/8th screws on the valves. The valve V1 is in the "Helium" position. This valve is turned alternatively to vacuum and "He", in order to purge the valves and avoid atmospheric contamination. Once the connectors have been flushed five times, V1 is set on "He" position and V2 is turned in the position indicated on **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**.

2.1.2Transfer of water and degassing

Transfer of water in the stripper is realized through V2, V3, and V4, as indicated on **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**. The stripping system is composed of a glass vessel (50 mL volume, 20 cm high and 3 cm diameter), with a sintered filter in the lower part, allowing He to diffuse in water. The water sample is filtered through a steel filter (50 µm) before filling the stripper like indicated on **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**, on the right side of the stripper. Water does not cross the sintered filter at the bottom of the stripper in order to avoid a long-time transfer. V2 is then in opposite position (**Erreur ! Source du renvoi introuvable.**) and the trap is in an ethanol bath set at -100°C (cryocooler Huber). Transfer is around 1 minute

long for 40 mL of water. In order to improve degassing, the stripper is heated at 70°C with an 80 W heating carpet. A regulator maintains water at 70°C during degassing. At 70°C, SF_6 and CFCs solubility coefficients are between 2.7 and 4.3 times less than at 20°C. At this temperature, the stripping time is reduced to 6 min for 40 mL of water. In these conditions, SF_6 and CFCs are completely extracted during this time. For the VOCs, extraction output will depend on the level of concentrations. Then, a second extraction could be necessary, and possibly a third one in the case of large contaminations.

2.1.3 The gas drying system

Water vapour extracted with gases is condensed in a cooler atmosphere in which ethanol circulates at -1°C (Huber Minichiller). Afterwards, gases are then dried in a magnesium perchlorate column (1/4 inch diameter, 20 cm long). In these conditions, CFCs, SF_6 and VOCs are not affected and only water is retained in this system. V4b, V5, V8 and V9 are in the position indicated fig1.

2.1.4 Trapping and desorbing system

Trapping volatiles compounds consist in using a chemical phase, able to fix these compounds, through a gas flow. Most of the time, using cold temperature enhanced the trapping efficiency, by increasing the density of the desired compounds. Trap systems for CFCs, SF_6 and VOCs are well documented in the literature (O'Doherty et al., 1993; Camel and Caude, 1995).

In order to develop a single trap, avoiding trapping temperature lower than -100°C and desorption temperature higher than +100°C, HaysepD® polymer was tested. Its reactive surface is 795 m²/g, and it represents a compromise between carbon molecular sieve (Carboxen 1000, carboxen 1004) with surface area around 1100 m²/g and Porapak-T (200-300 m²/g) or porapak-Q (500-600 m²/g) (Caude et al., 1995). SF_6 and CFCs trapping is very efficient with carbon molecular sieve but desorption needs high temperature and re-trapping (Tanua, 1997, 2005). Porapack T and Q do not retain sufficiently SF_6 during purging time and thus needs a long trap (60 cm) or re-trapping procedures (Vollmer and Weiss, 2002; Busenberg and Plummer, 2000).

Our trap was then realized in a 1/16^{e} inch diameter inox tube (20 cm long), filled with HaysepD® 60/80. Glass wool maintains the powder in the tube. SF_6 is maintained in the trap until 10 min at -80°C with a purge flow of 100 mL/min, without any loss.

Then, after 10 min of stripping, V9 rotates and isolates the trap. V5 is settled in air position. The trap is then transfer to +100°C (water bath) and after 10 seconds, V8 rotates for the desorption step. Helium then flushes the trapped compounds to the precolumn and the column. In order to avoid accumulation on the trap of compounds with high boiling points, desorption and injection of the trapped compounds in the chromatograph is performed by backflushing the trap with the carrier gas during 7 min at +100°C. After 7 min of injection, V8, V9 comes back in initial position as indicate in **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**.

Trapping volatiles compounds consist in using a chemical phase, able to fix these compounds, through a gas flow. Most of the time, using cold temperature enhanced the trapping efficiency, by increasing the density of the desired compounds. Trap systems for CFCs, SF_6 and VOCs are well documented in the literature (O'Doherty et al., 1993; Camel and Caude, 1995). In order to develop a single trap, avoiding trapping temperature lower than -100°C and desorption temperature higher than +100°C, HaysepD® polymer was tested. Its reactive surface is 795 m²/g, and it represents a compromise between carbon molecular sieve (Carboxen 1000, carboxen 1004) with surface area around 1100 m²/g and Porapak-T (200-300 m²/g) or porapak-Q (500-600 m²/g) (Caude et al., 1995). SF_6 and CFCs trapping is very efficient with carbon molecular sieve but desorption needs high temperature and re-trapping (Tanua, 1997, 2005). Porapack T and Q do not retain sufficiently SF_6 during purging time and thus needs a long trap (60 cm) or re-trapping procedures (Vollmer and Weiss, 2002; Busenberg and Plummer, 2000).

Our trap was then realized in a 1/16^{e} inch diameter inox tube (20 cm long), filled with HaysepD® 60/80. Glass wool maintains the powder in the tube. SF_6 is maintained in the trap until 10 min at -80°C with a purge flow of 100 mL/min, without any loss.

Then, after 10 min of stripping, V9 rotates and isolates the trap. V5 is settled in air position. The trap is then transfer to +100°C (water bath) and after 10 seconds, V8 rotates for the desorption step. Helium then flushes the trapped compounds to the precolumn and the column. In order to avoid accumulation on the trap of compounds with high boiling points, desorption and injection of the trapped compounds in the chromatograph is performed by backflushing the trap with the carrier gas during 7 min at +100°C. After 7 min of injection, V8, V9 comes back in initial position as indicate in **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**.

2.3 Chromatographic system

The gas chromatograph (GC) used is a Perkin Clarus 680, equipped with two detectors: an electron capture detector (ECD) and a mass spectrometry (MS). ECD is known to be the more sensitive detector for halogenated compounds, due to the affinity of these compounds for electrons (Lovelock, 1963). It allows detecting compounds as low as 10^{-3} pptv in atmosphere (Labasque et al., 2004; Labasque et al., 2014). Mass spectrometer will detect all volatiles compounds injected (halogenated and others), in the range of ppb level (DSQ8 Perkin Elmer documentation). Pneumatic actuator valves (for V8 and V9), are installed in the oven, in order to trap and desorb the desired compounds. We choose, like most of previous studies to use precolumn temporally connected to the analytical column, in order to avoid compounds interferences and to improve chromatographic separations. The mains reasons that required the use of a precolumn are:

- Pre-separation of the analysed compounds;
- No retention of undesired compounds (O_2, N_2O, CO_2, ...);
- No accumulation of high boiling points compounds.

For these reasons we used a CFC Bond (Restek) precolumn (2 m, 0.53 mm ID). SF_6, CFCs and VOCs were not retained at a He flow rate of 50 mL/min and were injected on the analytical column for 7 min. The analytical column is also a CFC Bond one (30 m, 0.53 mm ID). This column achieves a good separation for SF_6 CFCs and VOCs. Higher boiling point compounds than xylene are retained on the precolumn, then backflushed. Injection temperature of the chromatograph is fixed at 80°C for 3 min, and rise to 150°C in 6 min. Oven is fixed at 150°C for 3 min at the end. The helium flow rate is fixed at 50 mL/min. Nitrogen is used as make up gas for the ECD detector (50 mL/min).

2.3.1 Electron capture dectetion (ECD)

Separated compounds are then detected by an ECD with the following characteristics: temperature 350°C, reference current 1 nA, make-up flow 50 mL/min and pulse amplitude 15 V. ECD parameters are chosen in order to obtain good detection limits (for SF_6 especially) and linearity for CFCs.

2.3.2 Mass spectrometrery dectetion (MS)

The mass detector is a classical quadrupole working with electronic impact ionization (EI). It offers the possibility to acquire chromatograms in total ionic current (TIC) and/or in SIR mode (selected ion recording). This second mode enhances the sensitivity for the detection for the selected compounds. Table 1 presents the technical characteristics of the mass detector.

Table 2 presents the specific mass chosen for each selected compound.

Table 1*: mass detector characteristics*

GC Inlet temp	150°C
Source temp	180°C
TIC mode	46-200 m/z
EI	70 ev
Trap emission current	100 µA

Scan speed	1 per min

Table 2: specific mass (SIR mode) for the detection of selected compounds.

Compounds	m/z
CFC 12	85 / 87
CFC 11	101 / 103
CFC 113	101 / 151 / 85
CCl4	117 / 119
DCE	61 / 96
TCE	130 / 132 / 95
Chloroform	83 / 85
PCE	166 / 164 / 129
Benzene	78

2.4 CALIBRATION

Calibration of CFCs and SF_6 are usually performed with a calibrated atmospheric air standard (see NOAA/CMDL web site). Low concentrations of these compounds (ppt level) require large precautions in order to avoid contaminations. Actual atmospheric air could also be used for routine application. The NOAA/CMDL web site presents the atmospheric concentrations of these compounds, month after month since the 1977 for CFCs. Local contaminations could occur, and analysts have to calibrate their standard with a calibrated one, by an accredited laboratory.

For VOCs compounds, we used a commercial standard (Restek n°34400-PI), which contains 1 ppm of each compounds. The list of the compounds is given in annex.

2.4.1 Protocol

The calibration is realized with air loop, filled with standard air, atmospheric air or VOCs standard. The loops volumes vary from 0.025 mL to 10 mL (see upper left part of the **Erreur ! Source du renvoi introuvable.**). The outlet of the loop circuit is fixed in an open water ampoule, in order to control air bubbling, and to maintain atmospheric pressure in the loop. Temperature and atmospheric pressure are measured for each air loop analysis, in order to calculate the concentration (number of mole) of each component. Each standard fill the loop during 1 minute, in order to rinse the loop. Trapping in performed during 3 min, afterwards the injection is done in the chromatograph. The area of each compound is measured with the help of Perkin Elmer software (TotalChrom). Ideal gas law is used to estimate the concentration of each compound as a function of the volume injected and standard concentration (Equation 1).

$$n_i = \frac{PV}{RT} pi \qquad \text{Equation 1}$$

n_i: number of moles of each component *P*: atmospheric pressure in Pascal
V: volume of the loop in m^3 *R*: perfect gas constant
T: temperature of the loop in K *pi*: partial pressure of each component

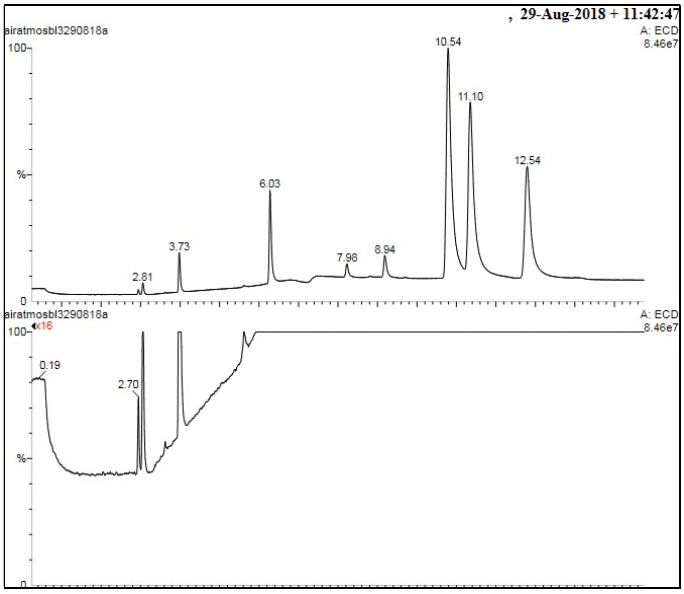


Figure 2: Chromatograms (ECD) of atmospheric compounds in air (10 mL).

Figure 2 presents a chromatogram obtained on a 10 mL of atmospheric air injected. Table 3 presents the identified compounds and the corresponding concentrations in air. SF_6 is visible on the zoomed figure (x16) at 2.70 min. We present here ECD detection only, as MS detector doesn't detect compounds as low as ppt level. The peak at 2.81 min is due to CO_2, which could sometimes interfere with SF_6 peak.

Table 3 : identified compounds in air sample on the GC/ECD system, and concentrations estimated in 2018 (NOAA/CMDL).

Name	Retention time	Concentration (pptv) +/-5%	Name	Retention time	Concentration (pptv) +/- 5%
SF_6	2.70	0.009			
CFC-12	3.73	506	CCl_4	8.94	80
CFC-114	5.80	16	$CHCl_3$	10.54	unknown
CFC-11	6.03	228	m-$CHCl_3$	11.10	unknown
CFC-113	7.98	71	TCE	11.74	unknown

Figure 3 and Figure 4 present the chromatograms obtained on a 0.25 mL of VOC standard (Restek ref 34400-PI) on the ECD (upper) the mass detector (lower) simultaneously. Figure 4 presents the MS chromatograms obtained in TIC and SIR modes. Compounds concentration in the standard is 1 ppm each. It has to be noticed that the VOCs standard contains more compounds than identified here as toluene, xylene, ethylbenzene and dichlorobenzene. These compounds have higher molecular mass than benzene, and were not injected in the chromatograph due to the precolumn selection in the timing of injection chosen (see 2.2.5). Table 5 presents the identified compounds and their retention time.

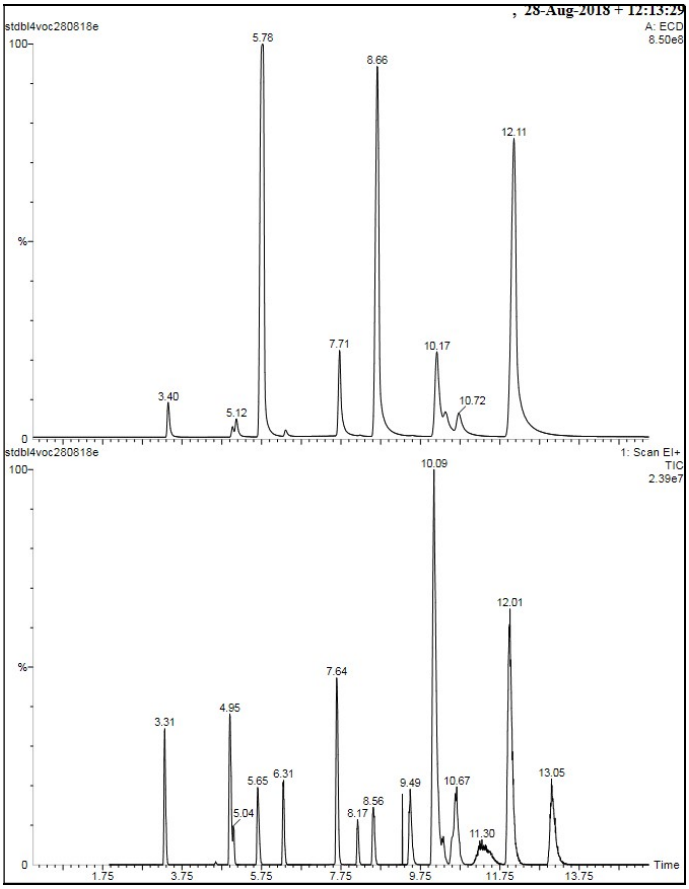


Figure 3: chromatograms obtained by GC/MS/ECD analysis of a VOCs standard. Upper chromatogram is obtained by ECD detection and the lower one by MS detection.

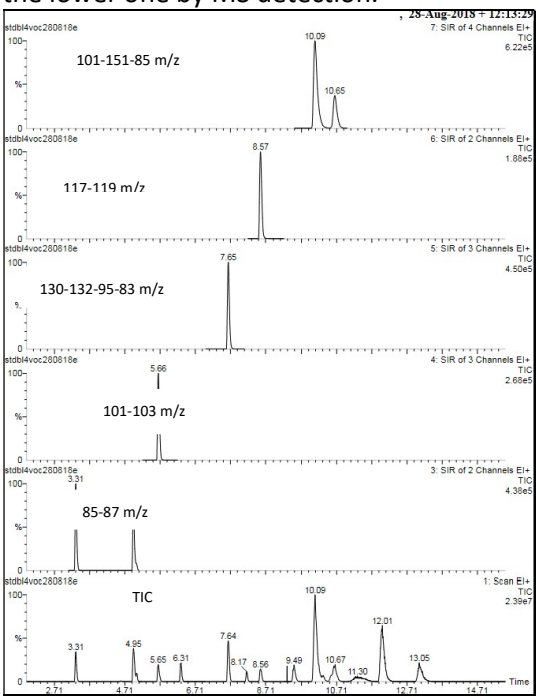


Figure 4: chromatograms obtained by GC/MS analysis of a VOCs standard. The lower chromatogram is obtained in total ionic current (47-200 m/z). The others are obtained in Single Ionic Response (SIR).

Table 4: identified compounds in the VOCs standard on the GC/ECD/MS system. Each compound is at 1 ppm.

Name	Retention time	Name	Retention time
CFC-12	3.31	TCE	10.09
CFC-114	4.95	$CHCl_3$	10.65
CFC-11	5.66	DCE	10.49-11.30
CFC-113	7.65	PCE	12.01
CCl4	8.57	Benzene	13.05

2.4.2 Statistic validation of the calibration and uncertainties

As defined earlier, calibrations are realized using air loop of several volumes (0.025-10 mL). For CFCs/SF_6 and VOCs calibrations, two calibrations steps has to be done, one with air standard and the other one with the VOC standard. Figure 5 and Figure 6 present two calibration curve obtained for CFC-12 (ECD) and PCE (MS). Each standard is injected three times in each loop. Due to the risk of cross contaminations between a high concentrated standard (1ppm) and the air standard (ppt level), the larger loops are dedicated to CFC/SF_6 calibration in air (10, 5, 2, 1 mL) and the smaller one to VOC calibration (0.5, 0.25 and 0.1 mL).

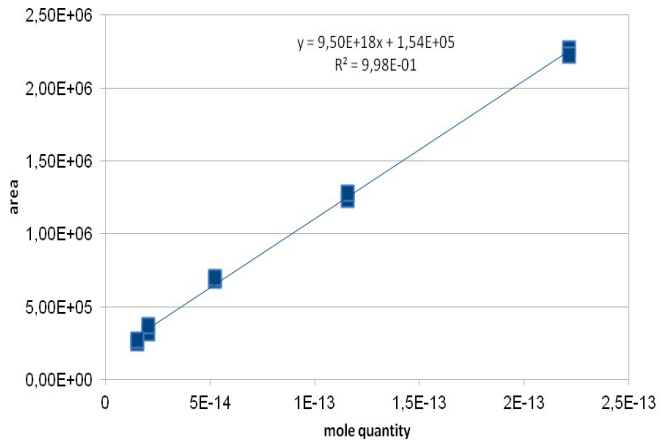


Figure 5: calibration curve obtained for CFC-12 on GC/ECD system.

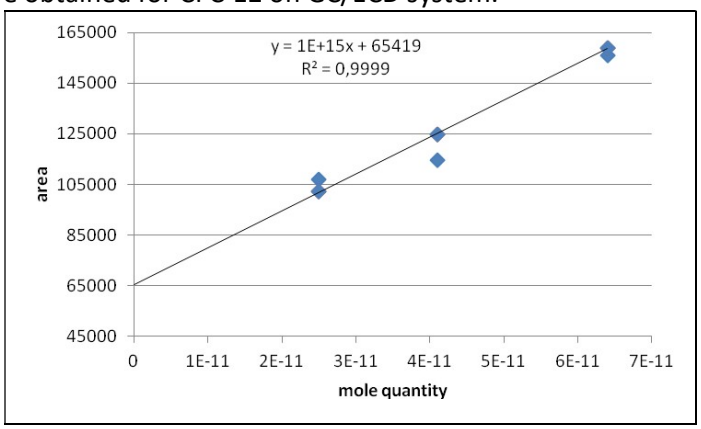


Figure 6 : calibration curve obtained on PCE with the GC/MS system (m/z=166).

In order to evaluate and validate these calibrations, Table 5 presents statistic tests performed on the homogeneity of the variance and linearity (Osborne, 1991).

Table 5: validation of the calibration using statistic tests on variance homogeneity and linearity; df: degree of

freedom. Sr: residual standard deviation; S0: experimental standard deviation.

Variances homogeneity	**Bartlett test on sd**	**Chi² value (p-1 df)**	**conclusion**
CFC-12	E=5.08	18.31	homogeneous
PCE	E=1.07	16.92	homogeneous
Linearity	**$Sr^2/S0^2$**	**Fisher value (p-1 df)**	**conclusion**
CFC-12	2.56	2.98	The curve could be considered as linear
PCE	0.92	3.18	The curve could be considered as linear

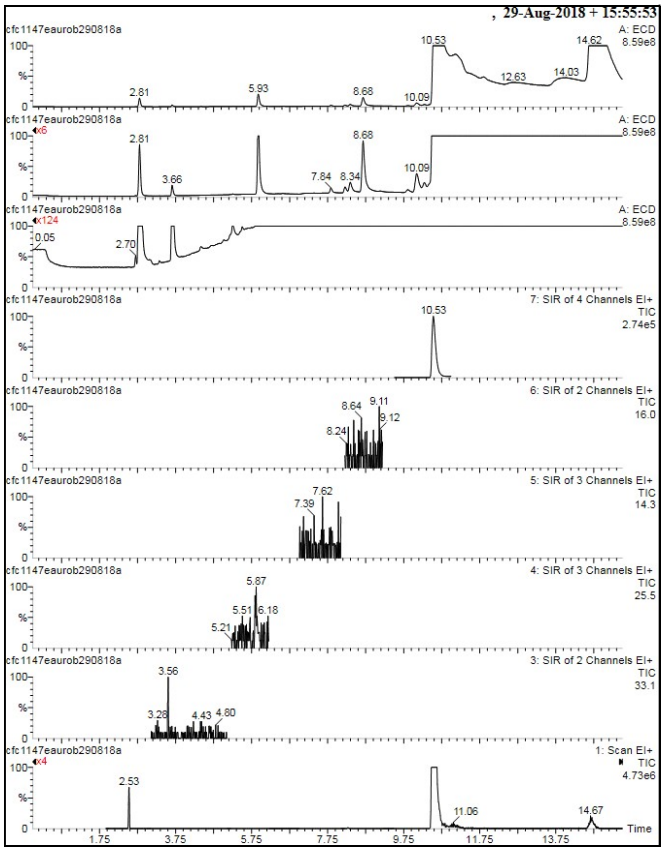
Using these calibration curves, detection limits (dl) and quantification limits (ql) could be estimated. The dl and ql for CFC-12 are estimated at 7 fmoles and 21 fmole respectively. For PCE the dl is estimated at 6 pmoles and the ql at 17 pmoles. For a 40 mL water volume sample, we can then calculate that this method could quantify 175 fmol/L (0.175 pmol/L) of CFC-12 and 425 pmol/L (0.4 nmol/L) of PCE. Table 6 presents the dl and ql for each compound analysed by this method. It is also possible to improve VOCs detection limit using ECD for calibration. In that case, ql of VOC (except for benzene) are in the same order of magnitude than CFCs.

Table 6: Detection limits (dl) and quantification limits (ql) in ECD and MS detection for CFCs, SF_6 and VOCs.

Name	Detection ECD	Name	Detection MS
compound	Ld/lq (pmol)	compound	Ld/lq (nmol)
SF_6	0.03/0.09	TCE	0.13/0.4
CFC-12	1.6/8.7	$CHCl_3$	0.1/0.3
CFC-114	0.5/1.5	DCE	1.1/3.4
CFC-11	1.05/3.48	PCE	0.6/2
CFC-113	0.7/2.34	Benzene	0.5/1.8
CCl_4	2.6/4.8		

2.5 WATER ANALYSIS

The water analysis procedure is detailed from 2.1 to 2.3 sections. Table 7 presents the analyses of a 40 mL water sample of tap water. MS (TIC and SIR modes) and ECD chromatograms are acquired simultaneously. CFCs and SF_6 could be indentified and quantified by ECD detection and VOCs by MS detection. We can notice that CFCs and SF_6 are well detected in ECD system (three upper chromatograms). The MS system (six chromatograms below) detects the CFC-12 and CFC-11 but measured concentrations (Table 7) are under quantification limits for this detector. VOCs, which are largely more concentrated in water than CFCs, could required two or three degassing step, in order to extract all the dissolved VOCs. The number of degassing steps is function of the solubility of the VOC and its concentration in the water. The tap water analyzed and



presented Figure 7 and Table 7, has required three extraction steps to extract all the chloroform contained in the water. Analysts should then verify, in the case of high concentration of VOCs, that all the VOCs have been extracted from the sample, for an accurate estimation of its concentrations.

A complete analysis of a 40 mL water sample is 25 min long (10 min extraction and 15 min chromatography). In the case of high VOCs concentrations, it should be added two or three extraction steps more, which multiplied the analytical time by two or three. For example, at 50 nmol/L (5.95 µg/L) in water, the first degassing step extracts 74% of $CHCl_3$ and the second one 98%.

Three repeated analyses of this water sample allow us to estimate the repeatability of our method. The variation coefficient on the calculated concentrations varies from 2% for the CFCs and the SF_6, and 5% for the VOCs (chloroform here). Labasque et al. (2014) have estimated CFCs and SF_6 uncertainties at 3% for concentrations above 0.1 pmol/L and 0.1 fmol/L respectively. We could then consider that the present methodology offers an analytical precision in agreement with previous validated methods for CFCs and SF_6 determinations. For the VOCs (chloroform here), the standard deviation of 5% agrees with previous methods (IRSST, 2009).

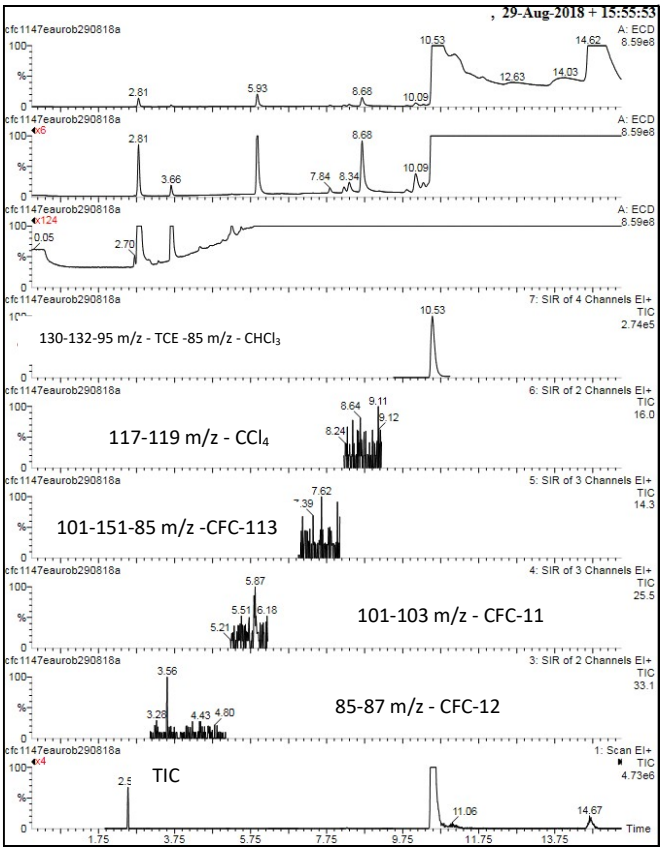


Figure 7 : TIC, ECD and SIR chromatograms obtained on a tap water sample.

Name	Retention time	Concentration pmol/l (+/- 2%)	Name	Retention time	Concentration nmol/L (+/- 5%)
SF_6	2.70	0.0029	TCE	10.09	3.40
CFC-12	3.66	1.39	$CHCl_3$	10.53	52.23
CFC-11	5.66	2.91	DCE	nd	
CFC-113	7.65	0.29	PCE	nd	
CCl_4	8.57	1.90	Benzene	nd	

Table 7: identified components and their concentrations in a tap water sample; nd: not identified.

3. Conclusion

Groundwater resources are crucial for economic and social point of view. Because of their relative preservation from surface pollution, this resource is more and more solicited. In order to better understand the functioning of this crucial resource, “residence time” or “water age” is one of the key parameters used. It allows estimating the renewal time of the groundwater, and the risk of potential contaminations from anthropogenic activities. The youngest the groundwater is, the higher is the risk of potential rapid impact of human activities. The presented analytical method allows the simultaneous determination of dissolved compounds from atmospheric origin (CFCs and SF_6) which inform on “water age” and from anthropogenic soil surface activities (VOCs). Based on “purge and trap” methodology, associated with a gas chromatograph (GC) equipped with two detectors (ECD and MS), the presented method offers the possibility to quantify these compounds from fmole to µmole levels in only one 40 mL sample and one analytical system. Precisions achieved are in the order of 2% for CFCs and SF_6 by ECD detection and 5% for VOCs, by MS detection. On sample can be analyzed in 25 min. VOCs contaminated samples could required longer analytical time due to the necessary multi extraction phases (25 minutes more per extraction).

ACKNOWLEDGMENTS

This study was funded by the Rennes Metropole Project “Soutien à la performance des équipements scientifiques”, Brittany region “CPER “Buffon”, and the CONDATE Eau platform (OSUR/Univ Rennes). The authors would like also to thank Nicolas Lavenant and Christophe Petton for their technical support.

REFERENCES

[1] Bullister J.L., Weiss R.F. (1988). Determination of CCl_3F and CCl_2F_2 in seawater and air. Deep Sea Research, 35, 839-854.

[2] Busenberg E., Plummer L.N. (1992). Use of chlorofluorocarbons (CCl_3F and CCl_2F_2) as hydrologic tracers and age-dating tools: the alluvium and terrace system of Central Oklahoma. Water Resource Research, 28, 2257-2283.

[3] Busenberg E., Plummer L.N. (2000). Dating young groundwater with sulfur hexafiuoride: Natural and anthropogenic sources of sulfur hexafiuoride. Water Resource Research, 36, 3011-3030.

[4] Camel V., Caude M. (1995). J Trace enrichment methods for the determination of organic pollutants in ambient air. Journal of Chromatography, 710, 19.

[5] Connan, O., Le Corre P., Morin P. (1996). Analyse de composés halocarbonés volatils dans l'eau de mer: extraction par un système de purge and trap, dosage par chromatographie en phase gazeuse. Analysis, 24: 55–59.

[6] Cook P.G., Solomon D.K. (1995). The transport of atmospheric trace gases to the water table: implications for groundwater dating with chlorofluorocarbons and krypton 85. Water Resource Research, 31, 263-270.

[7] Labasque T., Aquilna L., Vergnaud V., Barbecot F., and contributors from participating laboratories (2014). Inter-laboratory comparison of the analyses of sulphur hexafluoride (SF_6) and three chlorofluorocarbons (CFC-11, -12 and -113) in groundwater and an air standard. Applied Geochemistry, 50, 118-129.

[8] Labasque T., Ayraud (Vergnaud) V., Aquilina L. (2004). Dosage des composés chlorofluorocarbonés par Purge and trap et GC/ECD. Cahiers Technique du CAREN, n°4.

[9] Lovelock J.E. (1963). Electron absorption detectors and technique for the use in quantitative and qualitative analysis by gas chromatography. Analytical Chemistry, 35(4), 474-481.

[10] Miguet M. (2015). Adsorption de COV issus d'eaux souterraines et régénération des charbons actifs par voie solaire. Thèse en sciences de l'environnement. Université de Perpignan.

[11] Montreal Protocol (1988). WMO Bull, 37, 94-97.

[12] Pruvost J. Connan O., Marty Y., Le Corre P. (1999). A sampling device for collection and analysis of volatile halocarbons in coastal and oceanic waters. The Analyst, 124, 1389-1394

[13] Rook J.J. (1974). Formation of haloforms during chlorination of natural waters. Journal Water treatment & examination, 23, 234-243.

[14] O'Doherty, S. J., Simmonds, P. G., and Nickless, G. (1993) Analysis of replacement chlorofluorocarbons using carboxen microtraps for isolation and preconcentration in gas chromatographymass spectrometry, J. Chromatogr. A, 657, 123–129, doi:10.1016/0021-9673(93)83043-r.

[15] Osborne C. (1991). Statistical Calibration: A Review. International Statistical Review/Revue Internationale de Statistique, 59(3), 309-336.

[16] Suckow A. (2014). The age of groundwater - Definitions, models and why we do not need this term. Applied Geochemistry, 50, 222–230.

[17] Tanhua, T. (1997). Halogenated Substances as Marine Tracers, Ph.D. thesis, Department of Analytical and Marine Chemistry, Göteborg University, Göteborg, Sweden.

[18] Tanhua T., Olsson K.A, Fogelqvist E. (2004). A first study of SF_6 as a transient tracer in the Southern Ocean. Deep Sea Research II, 51(22-24), 2683-2699.

D. Conclusion du chapitre 3

L'estimation de temps de résidence des eaux souterraines peut être abordée à l'aide de traceurs environnementaux, dont les caractéristiques temporelles (croissance, décroissance, production) dans l'air et/ou dans l'eau sont compatibles avec le temps de circulation des eaux étudiées. La Bretagne, région de socle, possède peu de réserves d'eau soutérraine et est donc caractérisée par des temps de résidence de l'eau, correspondant principalement aux eaux dites « jeunes » (<70 ans) (Ayraud, 2006). L'utilisation des CFC et du SF_6 comme outils de datation s'est donc révélée pertinente depuis plus de 15 ans pour de nombreux projets de recherche pour l'UMR Géosciences Rennes, au sein de l'OSU de Rennes. Cette méthode, repose sur la mesure précise de concentrations de ces gaz anthropiques CFC et SF_6 à l'état de traces (pptv ou 10^{-12}, voire 10^{-15}) dans l'air et de l'odre de 10^{-15} mol/l dans l'eau. Les méthodes développées au sein de la plateforme CONDATE Eau de l'OSUR répondent parfaitement aux besoins des projets de recherche, en termes de précision, de cadence analytique et de justesse. Cette plateforme analytique, dont je suis le responsable technique est unique en France sur cette thématique, avec ces méthodes basées sur les CFC et le SF_6. La méthodologie développée au sein de cette plateforme, s'est également enrichie de la réalisation d'une intercomparaison internationale des méthodes de datation des eaux, réalisée à l'OSU de Rennes en 2012, à notre initiative. L'objectif était de comparer et valider les choix technologiques réalisés pour mettre en œuvre la méthodologie basée sur les CFC et le SF_6, mais également de comparer les modes de prélèvements associés. Les autres méthodes de mesure des temps de résidence, basées sur la quasi-totalité des traceurs d'eaux jeunes et anciennes ont également put être mises en œuvre par une trentaine de laboratoire du monde entier lors de cet exercice.

Chapitre 4 Intercomparaison internationales des méthodes de dosages des traceurs de temps de résidence dans les eaux – (Colloque Gdat 2012, Rennes)

A. Introduction

Comme indiqué au chapitre 3, les traceurs environnementaux requièrent des méthodes d'analyse performantes, au vu de la faible concentration de ces éléments dans les eaux. Les CFC sont présents à des concentrations de l'ordre de la picomole par litre (10^{-12}) et le SF_6 de l'ordre de la fentomole par litre (10^{-15}) dans les eaux souterraines. Pour Les gaz nobles, bien que majoritairement plus concentrés (de l'ordre de 10^{-8} à 10^{-5} mole par litre) pour l'hélium par exemple, certains de leurs isotopes très faiblement concentrés requièrent également des techniques analytiques très sensibles. Pour exemple, la concentration de l'isotope 3 de l'hélium est de l'ordre de 10^{-10} mole par litre. Si l'on s'intéresse aux isotopes 39 de l'argon ou 81 du Krypton, les concentrations de ces éléments son alors estimées en nombre d'atomes par litre. Leur dosage nécessite alors des techniques de prélèvements, de préconcentration et d'analyse très performantes. La validation de ces techniques de prélèvement, de préconcentration et d'analyse, est souvent encouragée par des exercices d'intercomparaison entre les laboratoires sur des échantillons communs. L'agence internationale de l'énergie atomique (AIEA), réalise régulièrement des exercices d'intercomparaison sur la mesure du ^3H dans l'eau (http://www-naweb.iaea.org/napc/ih/IHS_programme_ihl_tric.html). Le dernier s'est tenu en 2012. Un exercice d'intercomparaison analytique s'est également tenu en 2005 sous l'égide de l'UNESCO et de l'AIEA pour la mesure du radon, des isotopes de l'eau et du radium dans les décharges d'eau souterraines en mer (Povinec et al., 2012). L'existence d'un standard de calibration international est également une méthode qui permet d'assurer la confiance nécessaire dans les mesures d'éléments à l'état de trace dans les eaux. A instar du standard SRLS pour les cations et anions dans les eaux, il n'existe pas de

standard certifié pour la mesure des traceurs environnementaux de datations de des eaux (Heimburger et al., 2015). L'AIEA propose toutefois des standards certifiés pour les isotopes de l'eau notamment (https://nucleus.iaea.org/sites/ReferenceMaterials/SitePages/Home.aspx).

Afin de combler ce manque dans la communauté internationale des hydrogéologues mettant en œuvre les traceurs environnementaux, nous avons proposé lors du congrès de l'EGU à Vienne en 2011, la réalisation d'un exercice d'intercomparaison international sur les mesures des traceurs environnementaux dédiés à la datation des eaux (Labasque et al., 2011). Au vu de la difficulté à réaliser un prélèvement d'eau homogène par pompage dans un forage, pour plusieurs équipes succéssives, notamment en milieu cristallin fracturé, il a été décidé, avec nos collègues de l'USGS (USA), du BGS (UK) et du laboratoire IDES à Paris, de réaliser un premier exercice en janvier 2012 sur l'aquifère sableux de Fontainebleau, qui offre, en théorie, au vu de son homogénéité, peu de risque de variation de la composition de l'eau pendant l'échantillonnage. Les eaux échantillonnées sur ce site, étaient principalement des eaux anciennes (>70 ans), qui ont permis notamment de valider la non contamination des échantillons pour l'analyse des CFC et du SF_6. Une seconde campagne de mesure, couplée à un congrès international dédié à la datation des eaux souterraines organisé à l'OSUR (GDAT 2012), s'est tenue sur le site de Betton au nord de Rennes, en octobre 2012 (Labasque et al., 2013). Ce site, situé en milieu cristallin fracturé, est pompé pour l'alimentation humaine à raison de 10 à 20 m^3/h. Il possède un aquifère superficiel à circulation rapide et un aquifère beaucoup plus ancien, dont les propriétés (volumes, perméabilités) sont encore mal connues (Ayraud, 2006 ; Ayraud et al., 2008, Aquilina et al., 2015). 31 laboratoires de 14 pays ont participé à ces exercices (Labasque et al., 2013). Afin d'assurer l'homogénéité des prélèvements réalisés au cours de ces exercices, des échantillonnages spécifiques ont été menés par Géosciences Rennes et l'USGS Reston Lab, en début et en fin de phase de prélèvement, afin de s'assurer de la stabilité des eaux prélevées. Ces exercices ont permis de mettre en œuvre la quasi-totalité des traceurs environnementaux disponibles actuellement, sur des gammes d'âges des eaux allant de plusieurs milliers d'années à quelques années. Trois articles scientifiques ont été publiés sur les résultats de ces exercices d'intercomparaison internationale : Labasque et al., 2013 ; Labasque et al., 2014 et Visser et al., 2014. Ils présentent à la fois la méthodologie employée et les résultats analytiques obtenus par les différents laboratoires par traceurs et les incertitudes sur les âges et les températures de recharge et excès d'air calculés.

B. Inter-comparison exercises on dissolved gases for groundwater dating - (1) Goals of the exercise and site choice, validation of the sampling strategy. Thierry Labasque, Luc Aquilina, Virginie Vergnaud, Rebecca Hochreutener, Florent Barbecot, et al. *Applied Geochemistry*, Elsevier, 2014, 40,pp.119-125. ⟨10.1016/j.apgeochem.2013.11.007⟩. ⟨insu-00934494⟩

Applied Geochemistry 40 (2014) 119–152

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Geochemistry

www.elsevier.com/locate/apgeochem

Inter-comparison exercises on dissolved gases for groundwater dating – (1) Goals of the exercise and site choice, validation of the sampling strategy

T. Labasque [a,⇑], L. Aquilina [a], V. Vergnaud [a], R. Hochreutener [a], F. Barbecot [b], G. Casile [c]

[a] Geosciences Rennes – OSUR, CNRS, Université de Rennes 1, Campus Beaulieu, 263 av. du Gal Leclerc, 35042 Rennes Cedex, France [b] Université du Quebec à Montréal, Case Postale 8888, Succursale Centre-ville, Montréal, Québec H3C 3P8, Canada [c] CFC Laboratory, US Geological Survey, 432 National Center, 12201 Sunrise Valley Drive, Reston, VA 20192, USA

article info

Article history:
Received 29 August 2013
Accepted 20 November 2013
Available online 27 November 2013
Editorial handling by M. Kersten

Corresponding author. Tel.: +33 2 23 23 57 49.
E-mail address: thierry.labasque@univ-rennes1.fr (T. Labasque).
0883-2927/$ - see front matter 2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2013.11.007

abstract

Two international inter-comparison exercises devoted to dissolved gases and isotope analyses in groundwater, used as tools for groundwater dating were organized in 2012 in France (IDES – Université Paris Sud – CNRS and OSUR – Université Rennes 1 – CNRS). The goal was to compare sampling and analytical protocols through results obtained by the community of groundwater dating laboratories. The two exercises were: GDAT1 on three supply boreholes in a homogeneous sand-aquifer of Fontainebleau (Paris Basin, France) and GDAT2 on two supply boreholes (shallow and deep) in a fractured rock aquifer in French Brittany. This two-step exercise is the first exercise which included a large number of gases and isotopes usually used in groundwater as dating tools and also permit to discuss the uncertainties related to sampling protocols issuing from each laboratory methods. The two tests allowed 31 laboratories from 14 countries to compare their protocols for both sampling and analyses. This paper presents the participants and parameters measured, and focuses on the validation of the sampling strategy. Two laboratories analyzed CFC and SF_6 samples collected at regular intervals during the sampling operations in order to verify water homogeneity. The results obtained by the two ''reference'' laboratories along with monitoring of field parameters showed no clear trend of gas concentration or physic-chemical properties. It can be concluded that the pumped groundwater composition remained constant during sampling. This study also shows the potential for relatively constant pumped groundwater composition from a specific well despite the complexity and/or mixing processes that may occur at a larger scale in the aquifer.

2013 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Groundwater dating through dissolved gases (CFCs/SF_6) and isotopic analyses (^{14}C, ^{3}H, ^{3}He, ^{20}Ne, ^{40}Ar, ^{84}Kr) has been used for decades, (Busenberg and Plummer, 1992, 2000; Clark and Fritz, 1997; Solomon et al., 1993; Phillips and Castro (2003). More recently ^{39}Ar, ^{81}Kr, ^{85}Kr methods (Loosli et al., 1999), SF_5CF_3 and CF-13 (Busenberg and Plummer, 2008) appeared to have great potential. Environmental tracers such as dissolved gases and various isotopes of some gases are mostly present in very low concentrations in groundwater, due to their low concentration in the atmosphere and their low solubility in water. CFCs and SF_6, among the most used dissolved gases, have ground water concentrations of about 10^{12} to 10^{16} mol/kg, respectively. Noble gas isotopes such as ^{3}He, ^{4}He, ^{20}Ne, ^{22}Ne, ^{36}Ar, ^{40}Ar, ^{84}Kr and ^{132}Xe have ground water concentrations between 10^{4} and 10^{15} CCstp/g. These concentrations require very precise sampling protocols, storage conditions and very sensitive analytical methods. Degassing and air contamination must be avoided at each step of sampling and analysis. Detailed sampling protocols have been published. (IAEA, 2006; Busenberg and Plummer, 1992, 2000). However, each laboratory uses its own specific and adapted sampling and analytical protocol for historical reasons, or due to specific improvements. For

example, in the case of CFC sampling, glass bottles with various caps and volumes, as well as steel flasks or field gas extraction can be used. Both headspace and purge-and-trap extraction are used for SF_6 analysis each requiring different sampling procedures. These differences in protocols may introduce a high degree of variability among different laboratories' measurements.

More than 40 laboratories worldwide use these environmental tracers for hydrogeological characterization. Guidebooks devoted to these methods have been published by the International Atomic Energy Agency (IAEA, 2006, 2011) and this topic has been the subject of special journal issues (Osenbrück et al., 2010). Analytic intercomparison has been carried out for ^3H, ^{14}C and stable isotopes (IAEA organization). However an inter-comparison exercise devoted to groundwater dating has never been carried out. The aim of the 2012 GDAT inter-comparison exercise was to compare how the various sampling and analytical protocols used by different laboratories could affect (or not) the concentration determination of environmental tracers and groundwater dating.

A source of standardized water to sample for each laboratory participating in the intercomparison was established. Laboratory methods such as an equilibrated water tank were difficult to run at the scale of 30 laboratories requiring hundreds of samples. It was decided to run the exercise under field conditions by sampling ground water at a variety of boreholes. Sampling of groundwater from boreholes for drinking-water supply offers several advantages. It ensures a good renewal of water, stabilized water level in the borehole and stable chemistry and temperature. Knowledge of dissolved gas concentrations in chosen boreholes had to be established before the exercise through previous studies, in order to better design the exercise and focus on specific concentration ranges of the target analytes. The desired target ground waters were (1) modern waters (age less than 15 yrs) where ^3H and CFC groundwater dating methods have a poor precision but SF_6 has high resolution, and (2) ''blank'' samples (age greater than 60 yrs) to test for sampling contamination. A key concern in the design of such an intercomparison was to make sure that all participants sampled a similar groundwater. Although it appears as a trivial condition, constant field conditions and steady state chemistry for several hours of pumping cannot be assumed. Besides being the necessary condition for the GDAT exercise, this point represents a fundamental question in chemical hydrogeology. Aquifers present a degree of heterogeneity which makes it difficult to interpret a unique sample as a part of complex mixing processes at various scales. The GDAT exercises thus raised a preliminary question of how to obtain a unique but steady state sample for 30 laboratories representing the same water chemistry.

The results of the intercomparison exercises are described in two companion papers, one devoted to CFCs and SF_6 (Labasque et al. this issue), the second one to noble gases and ^3H (Visser et al., this issue). This paper presents the points that were discussed in order to define the strategy of the intercomparison exercises, the rules used to determine the sampling sites and the sampling strategy. We also present the geological and hydrogeological context of the sampling sites, the team who participated and the methods used.

2. Materials and methods

2.1. Description of the sampling sites

The inter-comparison exercise proposed in parallel to the GDAT-2012 meeting included two sampling phases in homogeneous and heterogeneous fractured rock aquifers (GDAT1 and GDAT2) which are described below

2.1.1. Homogeneous aquifer

The first GDAT1 exercise was carried out in January 2012 close to the Fontainebleau forest (about 40 km south of Paris) in sandy homogeneous aquifers in the Paris basin. The Fontainebleau site is devoted to drinking water abstraction and includes two aquifers, the Albian sand aquifer and the Fontainebleau Oligocene sand aquifer.

This basin is a multi-layered aquifer–aquitard system associated with a southeast to northwest topographically-driven flow with recharge zones at the highest outcrops and discharge zones along the main rivers (Seine, Somme) or in the Manche Channel. Some of these aquifers are exploited, e.g. the Albian sand formation, a deep protected aquifer, is used for water supply. The Albian sands of the Paris Basin represent one of the shallowest (600 mbgl below ground level) confined aquifers in this thick sedimentary basin. Hydrogeological informations lead us to identify and select a flow line between the recharge area (Gien-Auxerre, SE) and the middle of the Basin (Paris). This flow line is characterized by a large cone of depression beneath Paris induced by the massive pumping performed since last century. A recent hydrological and geochemical study (Raoult et al., 1997) demonstrates that locally the Albian groundwater is variously mixed with water rising up from the underlying Neocomian aquifer. One of the three boreholes chosen during the Gdat1 exercise is screened at 556–592 mbgl in the Albian aquifer. This borehole was under continuous pumping until a month before GADT1 sampling.

The Fontainebleau Oligocene sand-aquifer was chosen because it is hydrogeologically well known from previous tracer investigations (Schneider et al., 2005; Corcho Alvarado et al., 2007, 2009). It is located in the shallower part of the Paris Basin and constituted of very fine well-sorted silica grains. The Fontainebleau sandformation has a thickness of 50–70 m, a hydraulic transmissivity of $1 \quad 10^3$ to $5 \quad 10^3$ m^2 s^1 and a mean total porosity of about 25% (Mégnien, 1979; Mercier, 1981; Ménillet, 1988). The hydrogeological situation is characterized by spatially extended recharge rates ranging from 100 to 150 mm/yr (Corcho Alvarado et al., 2007). Wells in the Fontainebleau sand-aquifer have generally long screened intervals. The boreholes SLP4 and SLP5 were selected for the study for two main reasons: (i) because the use of these wells for water supply is continuous and the drawdown was stabilized weeks before sampling, and (ii) because the age structure of groundwater is relatively well constrained. Corcho Alvarado et al. (2007) concluded that flow paths intercepted by the well have residence-times that range from modern to a few hundreds years, with a mean exponential residence-time of about 100 years. The SLP4 and SLP5 wells have a long screened interval between 40 and 54 mbgl (meter below ground level) and 45–68 mbgl respectively, entirely within the sand formation, with an inner diameter of 0.6 m of CUAU inox filter.

Sampling operations were carried out on 1st and 2nd of February 2012 at an unusual outdoor temperature about 4 C. Teams present on site met the day before in order to organize the sampling operations. The three water supply boreholes were sampled successively, directly at the pump tap which provided stabilized water. Except for the borehole in the Albian formation, where the team had to leave before the end of sampling due to an unexpected decision of the site management, sampling took place without technical problems.

2.2.1. Heterogeneous aquifer

The second inter-comparison exercise, GDAT2 was carried out on 18 and 19 of October 2012 in a fractured rock aquifer North of Rennes (France). This water plant is located in Brioverian schists made of alternating centimeter-thick layers of sandstones, silts and clay-rich layers (Trautmann et al., 2000). Alteration of this crystalline rock leads to the formation of an unconsolidated saprolite observed during drilling along the first 10–15 m. The site includes two supply wells: a shallow one 15 m depth, named ''Captage'', and a deep one 105 m-depth, named ''forage''. Pumping for water supply is around 10 m^3/h. Previous studies (Ayraud et al., 2006) indicated that the shallow well provides ''young'' water from the shallow weathered compartment with residence time ranging from 15 to 25 yrs. The deep well, in the fractured fresh

rock, provides ''old'' waters from fault zones below 40 m depth. Groundwater at this depth presents higher salinity (mean Cl = 100 mg/l) indicating a complex origin and mixing between the shallow compartment and deep groundwater. This well has been monitored since the beginning of pumping in 2003. Although a drift of the composition has been observed during this period, the evolution is very slow and offers some guaranty of stability for a short pumping exercise. Although (usual) slightly rainy weather made conditions more difficult, sampling took place without any technical problems and all sampling planned was realized, as well as the test of a passive-sampler chain in a monitoring piezometer.

2.2. Sampling conditions

For the two sites, each borehole was equipped with nylon tubing lines. Each line was kept to minimum practical length. One line was dedicated to CFCs and SF_6 sampling, the second one to noble gases and tritium, and the last one to specific sampling (field extraction or large volume sampling). The flow of each line was around 300 l/h. After 1 h of flushing, the field parameters were stabilized and sampling started with an order decided by the organizers and all the participants. A critical point was the organization of the sampling steps due to the numerous persons waiting for sampling in a very small and confined place. Each Lab's sampling containers were labeled and the order and the time of sampling of each Lab's containers were thus written down along with field parameters during each sampling step.

2.3. Insurance of sample water homogeneity

As mentioned in Section 1, insurance of the homogeneity of all samples collected during the experiment was a necessary condition. In order to measure water homogeneity, three different parameters were monitored during sampling: (1) groundwater samples for CFC and SF_6 analyses were collected at the beginning, in the middle and at the end of sampling operations. These samples were analyzed by two different laboratories (Géosciences Rennes (GR) and USGS Reston laboratory). (2) Major anions and dissolved gases (N_2 and Ar) were also sampled and analyzed in the same way in the Geosciences Rennes Laboratory. (3) Field parameters (T, Cond, pH, Eh, and dissolved oxygen, WTW sensors) were monitored during the entire sampling operation in order to detect any obvious change in the water chemical composition.

CFC and SF_6 were sampled in steel ampouls (40 ml and 300 ml respectively) by GR and analyzed by Purge and trap and GC/ECD. USGS samples were collected in glass bottles (150 ml for CFC and 1 l for SF_6). Analytical systems used at the USGS lab are described in Busenberg and Plummer (1992, 2000). Uncertainty was fixed at 3% for values above 0.1 pmol/kg for CFC and 0.1 fmol/kg for SF_6. For lower values, uncertainty was fixed at 20%. Those values are generally used by most authors (Busenberg and Plummer, 1992, 2000; Vollmer and Weiss, 2002). For anions analyses, ion chromatography (DIONEX DX120) was used with an uncertainty of about 5%. For Ar and N_2 gas, chromatography was used with a thermal conductivity detector (lGC/TCD) after headspace extraction following the Sugisaki et al. method (Sugisaki and Taki, 1987) with analytical precision of 5%. The variations are expressed as the difference between the value at the end and the value at the beginning of the pumping step, divided by the analytical uncertainty (Tables 2 and 3).

2.4. Results of the field GDAT1 and GDAT2 exercises

The list of participants is presented in Table 1. Thirty one laboratories from 14 countries participated in the intercomparison exercises. Parameters measured by each team and their contributions to each exercise are indicated. Details on the sampling system are also specified. The participation in an exercise dedicated to CFC and SF_6 gas standard analysis is also indicated. Results of the exercises are discussed in specific companion publications.

Data analysis focused on (1) field parameters, anions, N_2, Ar (Table 2), (2) CFCs and SF_6 measurements (Table 3) realized on SLP4 (GDAT1), Captage and Forage boreholes (GDAT2) at the beginning and end of sampling and on (3) continuous field parameters acquisition. For SLP5 and Albian wells, the time was too short to sample gases and anions at the end of sampling operations. However, no modification of the field parameters occurred during sampling of these boreholes.

CFC and SF_6 concentration evolutions during sampling operations are illustrated in Figs. 1–3 for SLP4, Captage and Forage boreholes respectively. For the GR and USGS laboratories, A and E labels are used.

SLP4 sampling was realized by all the participants within 4 h. Conductivity, pH, Redox and major anion concentrations remained unchanged during the sampling period (Table 2). A temperature rise was noticed (+3.3 C). A slight decrease (Table 3) in the CFC-113 value (2 and 1 for GR and USGS, respectively) and a decrease in the USGS values for CFC-11 and CFC-12 (5) can be seen. The depletions of CFC-11 and CFC-12 were not measured by GR. The CFC-12 measured by USGS at t + 4 h, is in agreement with values obtained by GR. So a bad sampling at the beginning of the pumping could explain the possible contamination of the USGS sample. For CFC-11, the initial value (t_0) measured by USGS is in agreement with GR values, no reasons was found to explain the decrease measured by USGS, except a slight degradation of this compounds before the analyze for USGS samples. CFC-113 concentrations measured are low (0.04–0.07 pmol/kg) and close to quantification limits, around 0.024 pmol/kg (Vollmer and Weiss, 2002). The modifications of the CFC-113 concentrations during sampling and observed by the two laboratories could be due to rinsing of the tubes. Nylon tubing is not ideal for CFC sampling closed to detection limit, copper tubing should be preferred (Busenberg and Plummer, 1992). SF_6 measurements show almost unchanged concentrations for GR and USGS (2 and 0 respectively). As a whole, it can be concluded that no major modification of the gas water composition was noticed during sampling of SLP4. Very low CFCs and SF_6 concentrations were not affected by the 4 h long sampling period.

Groundwater sampling in the Captage borehole was completed within 6 h. A large change in the redox potential (+7) and a slight decrease in major anion concentrations were noticed (Cl:5; NO_3:10; SO^2_4:1). Conductivity, pH, temperature, N_2 and Ar concentrations remained unchanged during sampling. GR measured a decrease in CFC-113 (10), not correlated with the other CFC or to USGS CFC-113 measurements. An increase of SF_6 concentrations (+7) was measured by USGS but not by GR (2). CFC-11 concentrations remained unchanged for the two laboratories. A decrease of CFC-12 concentrations was noticed by GR (3) but not by USGS. Even if CFC and SF_6 concentrations are high on Captage well, as compared to SLP4, differences between the beginning and the end of pumping are in the same range, without a clear trend.

Sampling by all the participants of the ''Forage'' borehole was completed within 6 h. An increase in redox potential was measured (+5), correlated to a decrease in nitrogen concentrations (12). Other field parameters and Ar concentrations remained unchanged during sampling. An increase in CFC-11 concentration was measured by GR (+2) and USGS (+4). An increase in CFC-12 concentration was measured as well by GR (+4) but not by USGS (1). GR measured a slight increase in CFC-113 (+2) while a slight modification of CFC-113 concentration was measured during the last 3 h of pumping (0.011–0.025 pmol/kg) by USGS. As for the SLP4 borehole, CFC-113 concentrations were close to the detection limits (0.01 pmol/kg and 0.024 pmol/kg) and these evolutions are probably not significant. This is confirmed by the constant SF_6 concentrations measured by the two laboratories (+1 for GR and 1 for USGS).

Table 1
List of participants to the Gdat2012 inter-comparison exercise, parameters measured, sampling system and participation in a specific CFC, SF6 comparison exercise.

Name	Team	Parameters	Sampling system	Gdat1	Gdat2	Air std
Goody D, Darling G.	BGS, England	CFCs, SF_6	Glass bottles	X	X	X
Sukow A., Leaney F.	CSIRO, Autralia	CFCs, SF_6	Cap bottles	X	X	X
		Noble gases, He	Copper tubes	X	X	X
Oster H.	Surenstofflabor, Germany	CFCs, SF_6	Cap bottles	X	X	X
Matsumoto T., Han L.	IAEA, Austria	CFCs	Brown glass bottles	X	X	
		Noble gases	Copper tubes	X	X	
		Tritium	Glass bottles	X	X	
Aeschbach-Hertig W., Freundt F., Schneider T., Reichel T., Kaudse T.	IEP, Heidelberg, Germany	CFCs, SF_6	Steel cylinder/ Wash	X	X	X
		He, noble gases	Bottles	X	X	
		Tritium	Copper tubes	X	X	
		^{39}Ar	Glass bottles Steel cyclinder	X	X	
Yoon Y.	KIGAM, Korea	CFCs	Cap bottles	X	X	
		Tritium	Plastic bottles			
Busenberg E., Casile J.	USGS, USA	CFCs, SF_6	Cap bottles	X	X	X
Sliwka I., Bielewski J.	INP, Poland	CFCs, SF_6	Steel cylinder	X		X
		Noble gases	Copper tubes			
Solomon K., Rigby A.	Utah university, USA	CFCs, SF_6	Cap bottles	X		
		Noble gases	Copper tubes	X		
		Tritium	Glass bottle	X		
Barbecot F., Lefebvre K.	IDES, France	CFCs, SF_6	Steels ampouls	X		
		Tritium	Glass bottle	X		
		^{14}C	Plastic bottle	X		
		^{222}Rn	Glass bottle	X		
Labasque T., Aquilina L., Vergnaud V., Hochreutener R.	Géosciences Rennes, France	CFCs, SF_6	Steel ampouls	X	X	X
		Dissolved gases (Ne, Ar, O_2, N_2, CO_2, CH_4, N_2O, H_2, H_2S)	Glass bottles	X	X	X
Travi Y, Babic M.	Lab Hydrol. Avignon, France	Tritium	Plastic bottle	X	X	
Pauwels H.	BRGM, France	Tritium	Glass bottles	X		
		Dissolved gases	Glass bottles	X		
Fourré E., Jean-Baptiste P.	LSCE, France	Tritium	Glass bottles	X	X	
		Noble gases	Copper tubes	X	X	
Palcsu L.	HLES, Hungary	Tritium	Glass bottles	X	X	
		Noble gases	Copper tubes	X	X	
		^{14}C	Plastic bottles	X	X	
Niedermann S.	GFZ Postdam, Germany	Noble gases	Copper tubes	X	X	
Sültenfuss J.	Univ. Bremen, Germany	Tritium	Copper tubes	X	X	

		Helium	Copper tubes	X	X
		CFCs/SF_6	Glass ampouls		X
Otha T.	H.K.A.T. Japan	Tritium	Glass bottles	X	X
		Noble gases	Copper tubes	X	X
Purtschert R.	Phys. Inst., Univ Bern Germany	^{39}Ar	Field extraction	X	
		^{85}Kr	Filed extraction	X	
Lu Z.T.	Argonne Nat. Lab. USA	^{85} ^{81}Kr– Kr		X	
Hu S.	USTC, China	^{85} ^{81}Kr– Kr		X	
Rosanski K., Bartyzel J.	AGH Poland	Tritium		X	
		SF_6, SF_5CF_3		X	
		St. Isotopes		X	
		^{13}		X	
		^{14}C,			
		C			
Gumm L., Hiscock K., Dennis P.	University of East Anglia, GB	Noble gases	Copper tubes	X	
Hunt A.	USGS, NG lab, USA	Tritium	Glass bottle	X	
		Noble Gases, N_2, CH_4	Copper tubes	X	
Visser A.	LLNL, USA	Tritium	Glass bottle	X	X
		Noble gases	Copper tubes	X	X
		St. Isotopes	Glass bottle	X	X
		N_2, CH_4, O_2, CO_2, N_2O	Glass bottle	X	X
Lavielle B., Thomas B.	CENBG, France	Noble gases	Copper tubes	X	X
		^{85} ^{81}Kr, Kr	Glass bottle	X	X
Malov A.	Russian Academic of Science, Russia	^{234}U, ^{238}U	Plastic bottle	X	
Le Gall La Salle C.	LGIE, France	^{36}Cl	Plastic bottle	X	X
Brenwald M., Kipfer R.	EAWAG, Switzerland	CFCs, SF6	Steel ampouls	X	
		Noble gases	Steel ampouls	X	
		N2, O_2	Steel ampouls	X	

Table 2
Filed physic-chemical parameters measured on field, anions, nitrogen and argon results measured in the Rennes Laboratory. Evolution of parameters is normalized to analytical uncertainty.

Wells	Sampling time	Cond. (lS/cm)	pH	T (C)	Redox (mv)	NO_3(mg/l)	Cl(mg/l)	SO^2_4(mg/l)	N_2 (ccstp/g)	Ar (ccstp/g)
SLP4	T_0	507	6.70	11.7	127	23.57	34.26	34.9	0.0183	4.06 10^4
SLP4	T + 6 h (t_1)	507	6.74	14	120	23.48	34.38	35.3	0.0179	3.98 10^4
(t_1 t_0)/unc		0	0	+5	1	1	0	+1	0	0
Captage	T_0	401	5.83	12.5	183	61.18	49.55	20.3	9.02 10^4	1.83 10^5
Captage	T + 3 h	401	5.89	12.6	121				9.18 10^4	1.87 10^5
Captage	T + 6 h (t_1)	401	5.96	12.7	115	56.15	46.89	19.8	9.26 10^4	1.88 10^5
(t_1 t_0)/unc		0	+1	0	+7	10	5	1	+0.5	+0.5

Forage	T_0	663	6.38	12.5	4	<LQ	90.70	99.7	0.0256	$4.29\ 10^4$
Forage	T + 3 h	660	6.33	12.9	46				0.0256	$4.24\ 10^4$
Forage	T + 6 h (t_1)	661	6.45	12.8	47	2.64	87.98	97.6	0.0177	$4.36\ 10^4$
(t_1 t_0)/unc		0	1	+1	+5	nd	5	4	12	0
Unc.	–	±10	±0.1	±0.5	±10	±0.5	±0.5	±0.5	±5%	±5%

Table 3 is normalized to analytical uncertainty. Dissolved ring sampling operation of parameters

Borehole	Sampling time	CFC11 GR(A)	CFC11 USGS(E)	CFC12 GR(A)	CFC12 USGS(E)	CFC113 GR(A)	CFC113 USGS(E)	SF_6GR(A)	SF_6USGS(E)
SLP4	t_0	0.9885	0.971	0.4696	0.549	0.068	0.074	1.8×10^4	2.49×10^4
SLP4	t_1 (+6 h)	0.9776	0.806	0.4893	0.474	0.041	0.057	1.7 x 104	2.48×10^4
Unc		0.03	0.03	0.015	0.016	0.013	0.013	5×10^6	7×10^6
(t_1 t_0)/unc		0	5	+1	5	2	1	2	0
Captage	t_0	3.869	3.782	2.417	2.491	0.366	0.337	2.26×10^3	2.45×10^3
Captage	t (+3 h)	3.868	3.916	2.184	2.595	0.341	0.338		
Captage	t_1 (+6 h)	3.901	3.923	2.232	2.491	0.265	0.334	2.15×10^3	2.96×10^3
Unc		0.1	0.1	0.07	0.07	0.01	0.01	7×10^5	7×10^5
(t_1 t_0)/unc		0	+1	3	0	10	0	2	+7
Forage	t_0	0.034	0.014	0.963	1.102	0.032		1.37×10^3	1.36×10^3
Forage	t (+3 h)	0.030	0.048	0.951	1.063	0.039	0.011	1.32×10^3	
Forage	t_1 (+6 h)	0.053	0.056	1.086	1.079	0.055	0.025	1.39×10^3	1.34×10^3
Unc		0.01	0.01	0.03	0.03	0.01	0.01	4×10^5	4×10^5
(t_1 t_0)/unc		+2	+4	+4	1	+2	+1[a]	+1	1

[a] Evolution through three last hours.

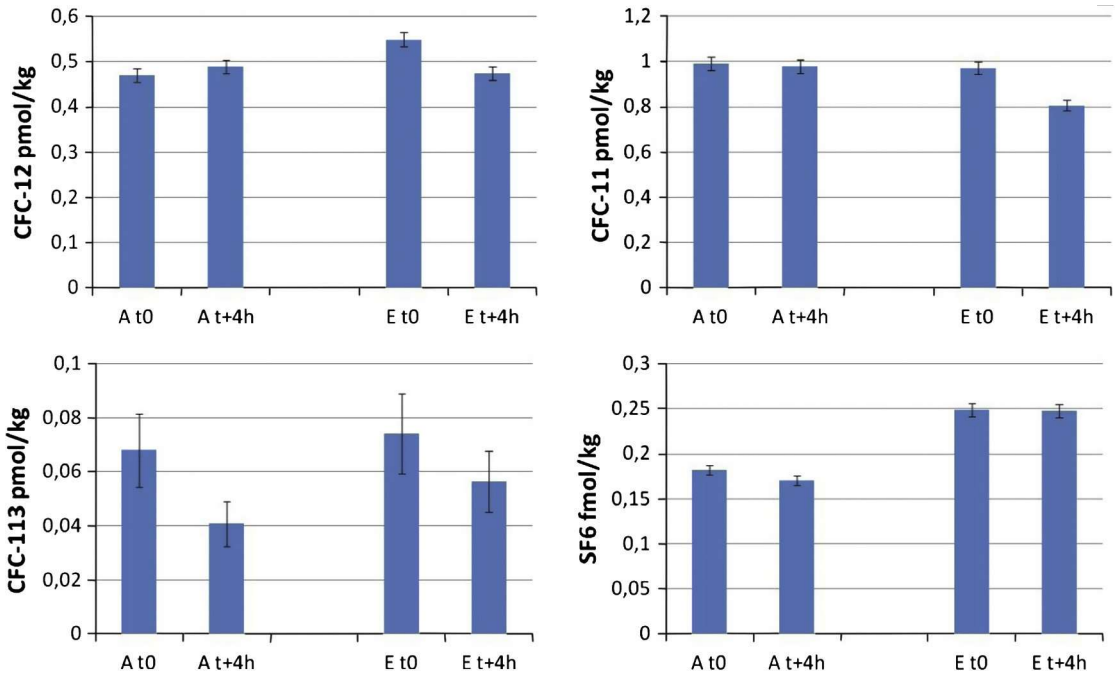


Fig. 1. Evolution of CFCs and SF6 concentrations in groundwater from SLP4 well, at the beginning (t_0) and the end (t + 4 h) of pumping. Data obtained by GR (A) and USGS (E) laboratories.

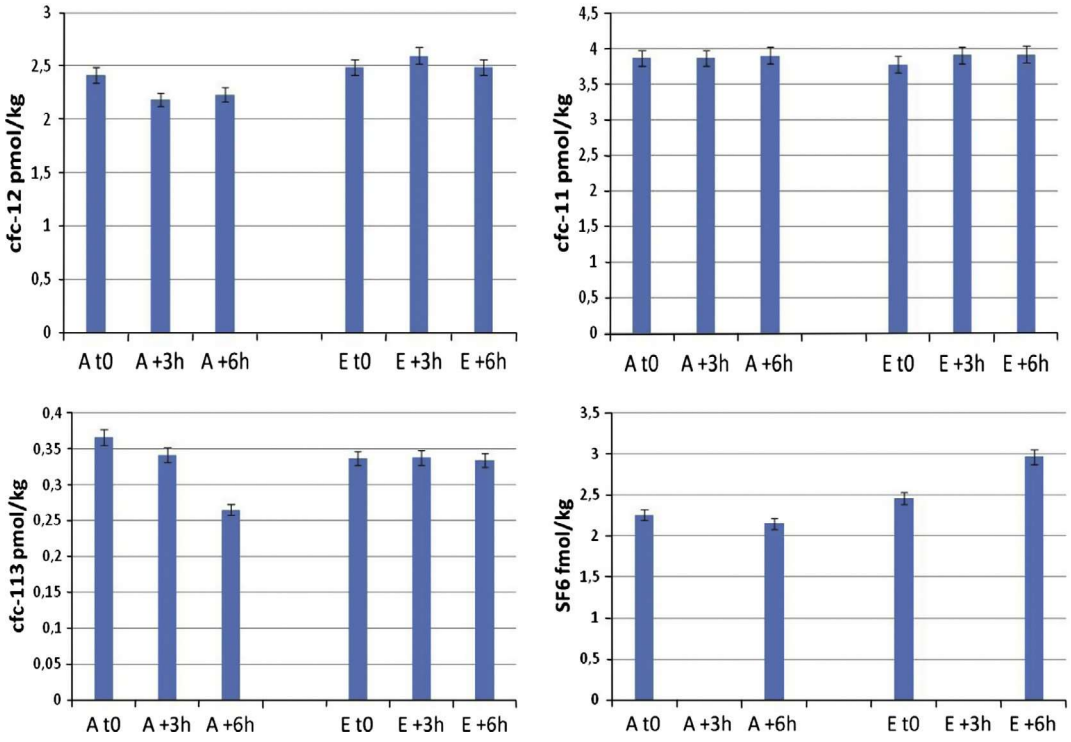


Fig. 2. Evolution of CFCs and SF_6 concentrations in groundwater from ‘‘Captage’’ well during sampling. Data obtained by GR (A) and USGS (E) laboratories.

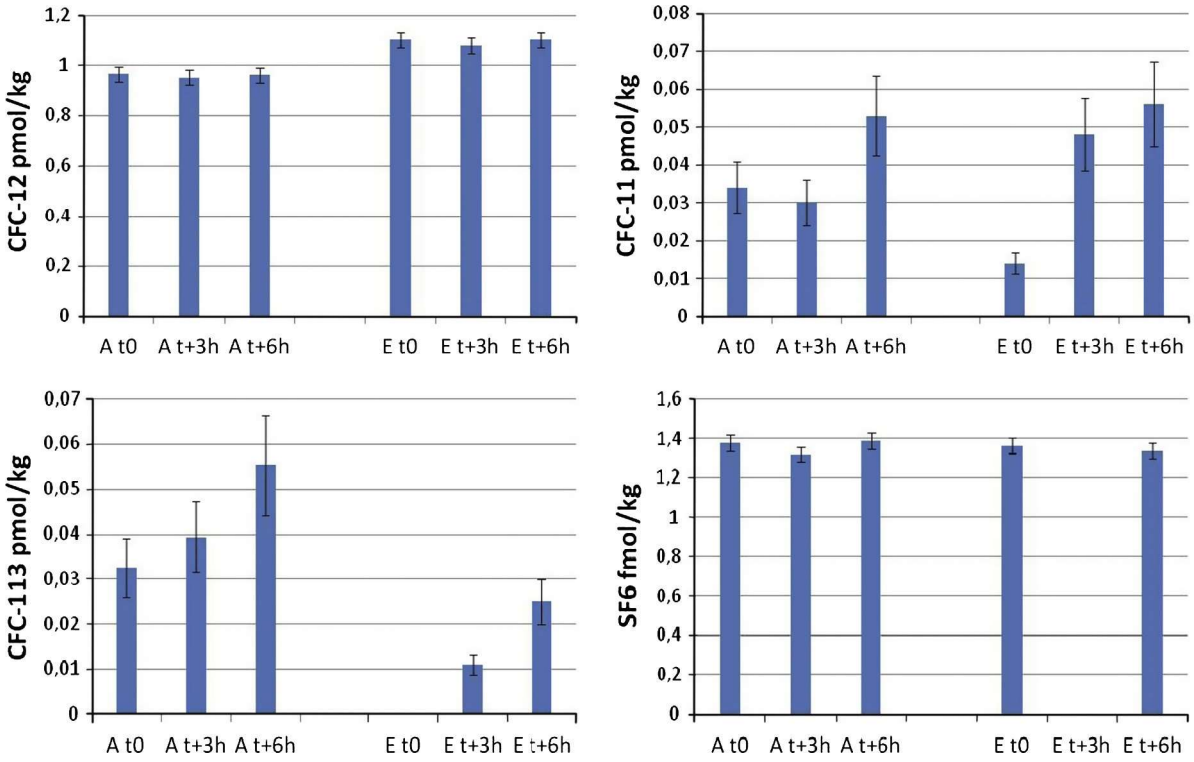


Fig. 3. Evolution of CFCs and SF6 concentrations in groundwater from ''Forage'' well during pumping. Data obtained by GR (A) and USGS (E).

3. Discussion and conclusion

These GDAT exercises consisted of the sampling of various boreholes in two sand-aquifers and the two compartments of a heterogeneous fractured rock aquifer. Previous studies have shown that these wells belong to a complex hydrogeological structure where large mixing processes occur. The Albian well intercepts a 100 km scale flow line (Corcho Alvarado et al., 2007) whilst the two wells of the fractured rock site belong to a large mixing process between surface waters from the shallow weathered compartment, and deep and moderately saline waters (Ayraud et al., 2008). The task of sampling groundwater with a relatively constant composition through time is thus not trivial. Furthermore, the intercomparison exercise required a very high level of homogeneity for chemical concentrations at the picomole or femtomole scale. The sampling procedure of the GDAT sampling operations thus included the collection of replicate reference samples during the sampling. These samples were analyzed by two laboratories in order to provide validity to the experiment.

All the measurements out of the reference samples collected during the GDATexercises showed no clear and significant modification of the composition of the water pumped during the sampling periods. Even if some samples of CFC and SF_6 can showed slight differences between the two laboratories, and a slight decrease or increase during pumping, no clear trend was noticed at the picomole level for CFC and fentomole level for SF_6 by the two reference labs. This point confirms that the necessary condition of a homogeneous groundwater body sampled by all the GDAT participants has been fulfilled. It also shows that the great complexity of an aquifer does not prevent it from producing a relatively constant groundwater flow from a specific well. Comparison of the results of this study with previous studies shows that this is true at the scale of several years and the result of this study shows that this is also true at a very high degree of precision for at least several hours of sampling.

Although this point was discussed and remained a challenge at the beginning of the GDAT experiment design, this study shows that it is possible to get a homogeneous sample for many participants to share from field boreholes. It should be noted that the choice of supply boreholes it undoubtedly an important condition for success. These wells have relatively high permeability and steady state hydrogeological conditions which make the constancy of water composition more likely. The pumping equipment and all associated piping and tubing are permanently installed and most likely in equilibrium with the pumped water mixture. Furthermore sampling directly at the well tap provided similar pumping conditions for all participants during the sampling period.

This long-term sampling with various methods also provided several lessons regarding sampling. Most of the discrepancy of the results between laboratories could be due to bad sampling with for example bubble entrapment or air contact. Sample tubing has to be rinsed for hours before final sample collection. Copper tubes should be preferred for low concentrations CFC, in order to prevent contamination. Finally, an order of sampling has to be followed and ''reference'' samples have to be inserted regularly in order to verify the stability of the water composition. Storage time should also be taken into account for results interpretation, due to risk of contamination or degradation of dissolved gases.

Acknowledgments

Authors would like to thank the council of Betton town and the water structure SMPBR, VEOLIA EAU and Source du Val Saint Lambert Company, for site access and facilities for groundwater sampling. The GDAT intercomparison exercise benefitted from the help and/or funding of the International Atomic Energy association, IDES laboratory (UMR 8148), Université Rennes1, CNRS, OSUR (Rennes Universe Sciences Observatory), Géosciences Rennes laboratory, French Ministry for Education and Research, Région Bretagne and VEOLIA Eau. Financial and scientific support was also provided by the H+ network (Hydrogeology site network, INSUCNRS).

References

Ayraud, V., Aquilina, L., Pauwels, H., Labasque, T., Pierson-Wickmann, A.-C., Aquilina, A.-M., Gallat, G., 2006. Physical, biogeochemical and isotopic processes related to heterogeneity of a shallow crystalline rock aquifer. Biogeochemistry 81 (3), 331–347.

Ayraud, V., Aquilina, L., Labasque, T., Pierson-Wickmann, A.C., Molenat, J., Pauwels, H., Fourre, E., Tarits, C., Bour, O., Durand, V., Le Corre, P., Merot, P., Davy, P., 2008. Compartmentalization of physical and chemical properties in hard-rock aquifers deduced from chemical and groundwater age analyses. Appl. Geochem. 23 (9), 2686–2707.

Busenberg, E., Plummer, L.N., 1992. Use of chlorofluorocarbons (CCl3F and CCl2F2) as hydrologic tracers and age-dating tools: Example – the alluvium and terrace system of central Oklahoma. Water Resour. Res. 28 (9), 2257–2284.

Busenberg, E., Plummer, N., 2000. Dating young groundwater with sulfur hexafluoride: natural and anthropogenic sources of sulfur hexafluoride. Water Res. 36, 3011–3030.

Busenberg, E., Plummer, L.N., 2008. Dating groundwater with trifluoromethyl sulfurpentafluoride (SF5CF3), sulfur hexafluoride (SF6), CF3Cl (CFC-13) and CF2Cl2 (CFC-12). Water Resour. Res. 44/W2431.

Clark, I.D., Fritz, P., 1997. Environmental Isotopes in Hydrology. Lewis, Boca Raton, FL, 328pp.

Corcho Alvarado, J.A. et al., 2007. Constraining the age distribution of highly mixed groundwater using ^{39}Ar: a multiple environmental tracer (^{3}H/^{3}He, ^{85}Kr, ^{39}Ar, and ^{14}C) study in the semiconfined Fontainebleau Sands Aquifer (France). Water Resour. Res. 43, W03427.

Corcho Alvarado, J.A., Barbecot, F., Purtschert, R., Gillon, M., Aeschbach-Hertig, W., Kipfer, R., 2009. European climate variations over the past half-millennium reconstructed from groundwater. Geophys. Res. Lett. 36, L15703.

IAEA (International Atomic Energy Agency), 2006. Use of Chlorofluorocarbons in Hydrology: A Guidebook. IAEA, Vienna.

IAEA (International Atomic Energy Agency), 2011. Dating Old Groundwater: A Guidebook. IAEA, Vienna.

Loosli, H.H., Lehmann, B.E., Smethie, W.M., 1999. Noble gas radioisotopes: ^{37}Ar, ^{85}Kr, ^{39}Ar, ^{81}Kr. In: Cook, P.G., Herczeg, A.L. (Eds.), Environmental Tracers in Subsurface Hydrology. Springer, New York, pp. 379–396.

Mégnien, C., 1979. Hydrogéologie du centre du bassin de Paris. Mémoire BRG98, BRGM, Orléans, France, 522p.

Ménillet, F., 1988. Meulières, argiles à meulières et meuliérisation: historique, évolution des termes et hypothèses génétiques [Meulières, Clay meulières and meuliérisation: historical evolution of the terms and assumptions genetic]. Bull. Inf. Géol. Bassin Paris 25 (4), 71–79.

Mercier, R., 1981. Inventaire des ressources aquifères et vulnérabilité du département des Yvelines. Rapport BRGM., 81SGN3481DF, Service géologique régional Ile de France.

Osenbrück, K., Weise, S.M., Newman, B.D., 2010. Selected papers from the international workshop G-DAT 2008: groundwater dating using environmental tracers. Isot. Environ. Health Stud. 46, 257–258.

Phillips, F.M., Castro, M.C., 2003. Groundwater dating and residence-time measurements. In: Drever, J.I., Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), Surface and Ground Water, Weathering, and Soils, Treatise on Geochemistry, vol. 5. Elsevier, Oxford, pp. 451–497.

Raoult, Y., Boulègue, J., Lauverjat, J., Olive, P., 1997. C.R. Acad. Sci. Paris 325, 419– 425.

Schneider, V., Barbecot, F., Bergonzini, L., Marlin, C., Massault, M., Dever, L., 2005. Accroissement récent des teneurs en sulfates dans la nappe des sables de Fontainebleau: origines et implications pour la gestion de cette ressource. Bull. Assoc. Géol. Bassin Paris 42, 91–94.

Solomon, D.K., Schiff, S.L., Poreda, R.J., Clarke, W.B., 1993. A validation of the ^{3}H/^{3}He method for determining groundwater recharge. Water Resour. Res. 29 (9), 2951–2962.

Sugisaki, R., Taki, K., 1987. Simplified analyses of He, Ne, and Ar dissolved in natural waters. Geochem. J. 21, 21–23.

Trautmann, F., Paris, F., Carn, A., 2000. Carte géologique de la France au 1/50000. Feuille de Rennes n317. BRGM, Orléans.

Vollmer, M.K., Weiss, R.F., 2002. Smultaneous determination of sulfur hexafluoride and three chlorofluorocabons in water and air. Mar. Chem. 78, 137–148.

C. Inter-laboratory comparison of the analyses of sulphur hexafluoride (SF_6) and three chlorofluorocarbons (CFC-11, -12 and -113) in groundwater and an air standard. T. Labasque, L. Aquilina, V. Vergnaud, Florent Barbecot. *Applied Geochemistry*, Elsevier, 2014, pp.50:118-129 (IF 1,708). ⟨hal-01494447⟩

Applied Geochemistry 50 (2014) 118–12

Contents lists available ScienceDire

Applied Geochemistry

www.elsevier.com/locate/apgeochem

journal

Inter-laboratory comparison of the analyses of sulphur hexafluoride (SF_6) and three chlorofluorocarbons (CFC-11, -12 and -113) in groundwater and an air standard

T. Labasque [a,⇑], L. Aquilina [a], V. Vergnaud [a], F. Barbecot [b], Contributors from participating laboratories [1]

[a] Geosciences Rennes, OSUR, CNRS, Université de Rennes 1, Campus Beaulieu, 263 av. du Gal Leclerc, 35042 Rennes cedex, France [b] GEOTOP-UQAM, Université du Québec à Montréal, Case postale 8888, Succursale Centre-ville, Montréal, Québec H3C 3P8, Canada

article info

Article history:
Available online 28 March 2014

abstract

An inter-laboratory comparison exercise involving the environmental tracers used for groundwater dating was organized in 2012 in France. This paper focuses on SF_6 and CFC tracers. Sampling and analytical protocols were compared in three different exercises using: (1) groundwater from a homogeneous aquifer, (2) groundwater from a fractured heterogeneous aquifer and (3) an air standard. The results show good agreement between laboratories (except some outliers) for the aquifers and air standard. Variation in the SF_6 results on the air standard was low (RSD = 2%) compared to CFCs (RSD 3–7%), even though its concentration was two orders of magnitude lower. Results obtained on recent groundwater (recharged post 1980) show that the inter-laboratory uncertainty for groundwater dating with SF_6 is 3–4 years. This large uncertainty is mainly due to sampling and/or analytical problems. For CFCs, the uncertainties obtained from all laboratories were less than 2 years for groundwater recharged between 1965 and 1996. A higher RSD was observed for CFCs with the air standard analysis, as compared to groundwater measurement, which could indicate an additional uncertainty due to inadequate standardization. Different sampling protocols were used by the laboratories (glass bottles, steel cylinders, etc.) but no systematic effect on measurement uncertainty could be attributed to any of these protocols for either CFCs or SF_6. The better precisions obtained through these exercises indicate that, except for CFC-11 and SF_6, the corresponding uncertainty in recharge date determination on recent groundwater (1993 – present) is higher than the commonly assumed 1–2 years (i.e., 7 years for CFC-12 and 4 years for CFC-113). These results confirm the need for regular inter-laboratory comparison exercises to improve the analytical and sampling procedures used in groundwater dating.

2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Introduction

Chlorofluorocarbons (CFCs) are synthetic volatile compounds which have been mainly used in refrigeration and as propelling agents. Sulphur hexafluoride (SF_6) is intensively used in electronic industries as an electric insulator in high-voltage switches and transformers and is also utilized as a blanket gas in smelting operations associated with magnesium metal production (Maiss and Brenninkmeijer, 1998; Busenberg and Plummer, 2000). CFCs and SF_6 have been accumulating in the atmosphere since the 1950s and are known to contribute to ozone depletion (Molina and Rowland, 1974; Rowland, 2006) and global warming (Sihra et al., 2001). CFC compounds attained their highest atmospheric mixing ratios during the 1990s because of restrictions on their use following the Montreal Protocol (1987). Atmospheric SF_6 mixing ratios increased from 0.6 pptv by the middle of the 20th century to more than 7 pptv in 2013 and will continue to increase during the 21st century (Ko et al., 1993). Atmospheric concentrations of SF_6 and CFCs are monitored through networks managed by the Climate Monitoring and Diagnostics Laboratory of the National Oceanic and Atmospheric Administration (NOAA), U.S. Department of Commerce, and the ALE/GAGE/AGAGE

⇑ Corresponding author. Tel.: +33 2 23 23 57 49.
E-mail address: thierry.labasque@univ-rennes1.fr (T. Labasque). 1 Contributors from participating laboratories are listed in Table 2.

http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.03.009
0883-2927/ 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

network (Cunnold et al., 1997). For dates prior to 1976 when the NOAA monitoring began, CFC mixing ratios were reconstructed from production data (IAEA, 2006).

Analytical systems include a gas extraction system (sparge system, headspace or purge and trap) and electron capture detector gas chromatography (Bullister and Weiss, 1988; Law et al., 1994; Oster et al., 1996; Busenberg and Plummer, 2000; Vollmer and Weiss, 2002; Brennwald et al., 2013). The main analytical systems used worldwide are detailed in Table 1. The estimated precision for most SF_6 systems is around 3% at concentrations above 0.1 fmol/l (Busenberg and Plummer, 2000; Bullister and Wisegarver, 2008). For CFCs standard deviations are typically quoted as 3% above 0.15 pmol/l and 50% at the detection limit of 0.007 pmol/l (Oster et al., 1996; Busenberg and Plummer, 1992). More recently, Bullister and Wisegarver (2008) estimated their CFCs analytical precision to be around 2% or 0.004 pmol/kg.

Table 1
List of the main analytical systems developed for SF_6 and CFCs analysis.

Authors	Trap support	Trap. temp. (C)	Desorp. temp. (C)	Compounds analyzed	Extraction system	GC column	Sampling system	Std
Vollmer and Weiss (2002)	Poracil C + Porapak T	95	+100	SF_6 and CFC	Headspace	MS5A; PorasilC	Flame-sealed glass bottles	Atmospheric standard
Tanhua et al. (2004)	Carboxen 1000	30	+250	SF_6	Vacuum sparge and trap	MS5A	Continuous flow	Plymouth marine lab/ Heidelberg
Busenberg and Plummer (2000)	Porapak-Q	70	95	SF_6	Vacuum sparge and trap		1 l glass bottles	Scott Master gas std and NOAA std
Law et al. (1994)	Porapak Q	60 and 130	250	SF_6	Vacuum sparge and trap	MS5A	50–350 ml or continuous flow	Spantech Prod Ltd. UK
Sliwka et al. (2004)	Glass balls	196	100	SF_6 and CFC	Headspace	Porasil C and MS5A	2–4 l glass bottles	SIO
Bullister and Wisegarver (2008)	Porapak Q and Carboxen 1004	70	+175	SF_6 and CFC	Purge and trap	MS5A and carbograph	250 ml glass syringe	SIO98 and NOAA

Several standards are commonly used by laboratories to calibrate their analytical systems. The Scripps Institution of Oceanography produces primary gravimetrical SIO standards (Prinn et al., 2000) which have been used in several hydrological and oceanographical studies (Oster et al., 1996; Vollmer and Weiss, 2002; Sliwka et al., 2004; Bullister and Wisegarver, 2008). NOAA also produces CFCs, HCFCs and SF_6 air standards (http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccl/airstandard.html) which are commonly used as primary standards for hydrogeological studies (Busenberg and Plummer, 1992, 2000). Other researchers have used air standards from the Mace Head Atmospheric Research Network which is part of the AGAGE network (Gooddy et al., 2006). Working standards for daily use can be produced by diluting these primary standards. Commercial standards can also be supplied by Air Liquide in France, Scott Master Gas Standard or Restek Corporation in the US, for example.

CFCs and SF_6 have been used for decades in hydrogeological studies to estimate the ''apparent age'' or ''apparent residence time'' of groundwater. Indeed, gas tracers provide estimates of the parameter ''residence-time'' which can otherwise only be deduced locally from physical measurements such as pumping tests or even artificial tracer tests. The residence time provides insights into the hydrogeological functioning of aquifers, and thereby the characterization of water distribution, major mixing processes and estimation of the modern or paleo groundwater recharge-rate (Busenberg and Plummer, 1992, 2000; Cook et al., 1995; Cook and Solomon, 1997; IAEA, 2006; Newman et al., 2010). The groundwater apparent residence time estimation is based on the assumptions that groundwater equilibrates with the atmosphere at the top of the saturated zone and the concentrations of dissolved gases such as CFCs and SF_6 are dependent on the concentrations in soil air (which is assumed to be similar to the atmosphere) with a moderate unsaturated zone thickness, and a function of water temperature, salinity and altitude. The dependency of CFCs and SF_6 water solubility on temperature, pressure and salinity has been well documented (Warner and Weiss, 1985; Bu and Warner, 1995; Wanninkhof et al., 1991). The gas concentration in water is thus converted to an atmospheric concentration and then compared

with atmospheric chronicles to determine the apparent recharge date.

The above analytical precisions for apparent CFC-11 and CFC-12 ages would correspond to an error of less than 1 year for groundwater recharged since the mid-1960s (Dunkle et al., 1993; Cook and Solomon, 1997). The uncertainty for SF_6 is similar for waters recharged after 1980. However this uncertainty for CFCs increases for groundwater recharged during the 1990 and 2000 decades due to flattening of the atmospheric inputs. However, the uncertainty is usually considered as an extension of the analytical uncertainty associated with the determination of the CFCs concentration in the apparent age determination. This estimation does not take into account the uncertainty related to sampling protocols, the potential bias between the various analytical methods and standardization detailed in Table 1.

The purpose of the GDat exercises was thus to estimate the global uncertainties of CFC and SF_6 quantification due to sampling procedures and measurements through a comparative inter-laboratory exercise. This inter-laboratory comparison was carried out on groundwaters with relatively low and comparatively high (closer to modern) concentrations of CFCs and SF_6. These exercises made it possible to quantifically discuss the accuracy of CFCs and SF_6 measurements, including the influence of sampling and analytical protocols, and the combined effect these uncertainties have on the groundwater age determined. Consequently, these exercises also highlighted where improvements in laboratory procedures need to be made.

1. Materials and methods

Three exercises were performed: Gdat1 was carried out on a pumping well in the homogeneous Albian sand-aquifer (alb) and 2 pumping wells in the Oligocene sand-aquifer of Fontainebleau (SPL4 and SPL5), in the Paris basin. Gdat2 was carried out on a heterogeneous aquifer in Brittany (Southwestern France) to allow sampling of a shallow well (Captage) and a deep pumped well (F1). All the laboratories collected at least three replicates for each borehole. Three sorts of samplers were used by participants. (1) ‘‘cap glass bottles’’ and ‘‘brown cap glass bottles’’ consist in glass bottles (125 ml or 1 l) closed with a special foil-lined cap (details are given in USGS web site: http://water.usgs.gov/lab/chlorofluorocarbons/sampling/bottles/). (2) ‘‘Glass bottles’’ consisting of 500 ml bottles closed by ground-glass stoppers. These samples remain stored in a specific metallic box full of groundwater through the analyze. (3) ‘‘Steel cylinders’’ consist in Swagelock cylinders (40, 300 and 500 ml) closed by two Swagelock ball valves. Sampling using (1) and (2) bottles was carried out at the bottom of a metallic beaker, with continuously flowing pumped water, in order to avoid atmospheric contamination of samples. Steel cylinders were connected directly to the pump tubing and closed by metallic caps after sampling. All the samples were rinsed with at least three times their volume of pumped water.

In addition, ‘‘headspace extraction’’ in the field and copper tubes were used by one lab. The third exercise was carried out on a NOAA gas standard. Steel ampoules (40 ml), similar to those used for CFC analysis by Geosciences Rennes laboratory, were filled with the air standard at around 30 psi. The homogeneity of the samples was tested by Geosciences Rennes where a random sample of ten ampoules was analyzed two weeks after sampling. The residual standard deviation RSD was around 0.5% for SF_6 and CFC-11 and 1% for CFC-12 and CFC-113. Each participant received two ampoules. All the analytical results were sent to Geosciences Rennes laboratory for statistical processing. The sampling strategy and precise site context are described in Labasque et al. (2014). Table 2 lists the laboratories taking part in the three Gdat exercises and the sampling containers used.

The mean (μi) and standard error ($stdi$) of each laboratory for each parameter were calculated. The results distribution by parameter and by borehole was tested for normality (Shapiro-Wilk test) and outliers (Grubbs and Dixon tests). Overallmean (μj) and standard error ($stdj$) were estimated by parameter and by borehole. The residual standard error (RSD) and confidence intervals (95%) were then calculated:

$$\text{Confidence interval} = +/- \ t*std/n^{1/2}$$

where t is Student parameter function of the number of measures at 95%, and n the number of lab.

The Z-score for each laboratory i with respect to the overall mean (μj) was calculated as:

$$Z = (\mu i - \mu j)/stdj \qquad \text{ð2Þ}$$

For each parameter by borehole.

A box plot representation was chosen for each parameter measured by borehole. The box in the box plot graphs represents the interquartile range. The median and the extension to 1.5 times the quartiles are represented by bold horizontal lines. Circles represent minimum and maximum values which can be considered as outliers if they are different from bold horizontal lines (1.5 times the quartiles). For graphical reasons extreme outliers (signaled by
a in results tables) are not indicated in the Box plot graphs.

The dispersion due to measurements on the ''apparent age'' was analyzed by calculating the equivalent atmospheric concentrations (Figs. 2–5) using the solubility functions of Bullister et al. (2002) for SF_6, Warner and Weiss (1985) for CFC-11 and CFC-12 and Bu and Warner (1995) for CFC-113 (with Salinity = 0.1; Temperature = 10 C; altitude = 0 m). The apparent recharge date was then calculated using NOAA values for the Northen hemisphere (http://www.esrl.noaa.gov/gmd/hats/publictn/elkins/cfcs.html) and a piston flow model (Figs. 6–9). The SF_6 and CFC-12 concentrations were not corrected for excess air as this would not have influenced dispersion of the results. The uncertainties in the atmospheric records were not considered in this study. The confidence interval was 2 sigmas.

Table 2
Laboratories taking part in the three Gdat exercises and the sampling containers used.

Name	Team	Tracers	Sampling system	Gdat1	Gdat2	Air std
Gooddy D, Darling G.	BGS, England	CFCs, SF_6	Cap glass bottles	x	x	x
Sukow A., Leaney F.	CSIRO, Autralia	CFCs, SF_6,	Cap glass bottles	x	x	x
Oster H.	Surenstofflabor, Germany	CFCs, SF_6	Cap glass bottles	x	x	x
Matsumoto T., Han L.	IAEA, Austria	CFCs	Brown cap glass bottles	x	x	
Aeschbach-Hertig W., Ilmberger, J., Freundt F., Schneider T., Kaudse T.	IUP, Heidelberg, Germany	CFCs, SF_6	Steel cylinder/wash bottles	x	x	x
Yoon Y.	KIGAM, Korea	CFCs	Cap glass bottles	x	x	
Busenberg E., Casile J.	USGS, USA	CFCs, SF_6	Cap glass bottles	x	x	x
Sliwka I., Bielewski J.	INP, Poland	CFCs, SF_6	Steel cylinder	x		x
Solomon K., Rigby A.	Utah university, USA	CFCs, SF_6	Cap glass bottles	x		
Barbecot F., Lefebvre K.	IDES, France	CFCs, SF_6	Steels ampouls	x		
Labasque T., Aquilina L., Vergnaud V., Hochreutener R.	Géosciences Rennes, France	CFCs, SF_6	Steel ampouls	x	x	x
Sültenfuss J.	Univ. Bremen, Germany	CFCs/SF_6	Sealed glass ampouls	x	x	
Rosanski K., Bartyzel J.	AGH Poland	SF_6, SF_5CF_3		x		

2. Results

Detailed results for the SPL4, SPL5 and Albian boreholes (first exercise), F1 and Captage (second exercise) and the air standard comparison are presented in the annex (Tables 4–9). A minimum of 12 measurements was available for each parameter for each borehole except for SF_6 and CFC-113 in the Albian. Between three to ten laboratories took part in the measurements depending on the parameters measured (Table 3).

2.1. Laboratory results

Fig. 1a–d present the Z-score obtained by each laboratory for each parameter on each borehole, without outliers. Some laboratories obtained a systematic negative or positive Z-score for one or several parameters, whatever the borehole sampled. This could correspond to a standardization error (see after the air standard analyses) or a problem in gas extraction efficiency. This was the case for Lab B for the SF_6 and CFC-11 measurements, Labs D and L for SF_6, and Lab C for CFC-11 measurement. Nevertheless, most laboratories obtained Z-scores less than 2, and thus remain within the 2 times standard error interval around the mean of the borehole.

2.2. SF_6 measurements

Fig. 2 presents the SF_6 concentrations measured in groundwater from the SPL4, SPL5, F1, Captage and Albian boreholes as well as the concentrations measured in the air standard. The equivalent atmospheric partial pressure was calculated from the mean annual air temperature and altitude of recharge at each point.

The measured values reveal a large spectrum of SF_6 concentrations from values close to the detection limit (0.01 fmol/kg) for the Albian borehole to almost modern atmosphere-equilibrated values for the Captage borehole. No evolution of the concentrations was noted during sampling in any of the boreholes (Labasque et al., 2014). The distribution of values obtained by six laboratories for the F1 borehole (Table 8), is not normal due to two different ranges of concentrations. Two laboratories (L and X) reported values lower than 1 fmol/kg (0.81 and 0.92, respectively), while the other four laboratories found concentrations between 1.337 and 1.447 fmol/ kg. Laboratory X sampled in steel cylinders and glass bottles, with no significant difference between the two containers. Laboratory L sampled in 1 l cap-glass bottles with an uncertainty of 0.07 pmol/kg.

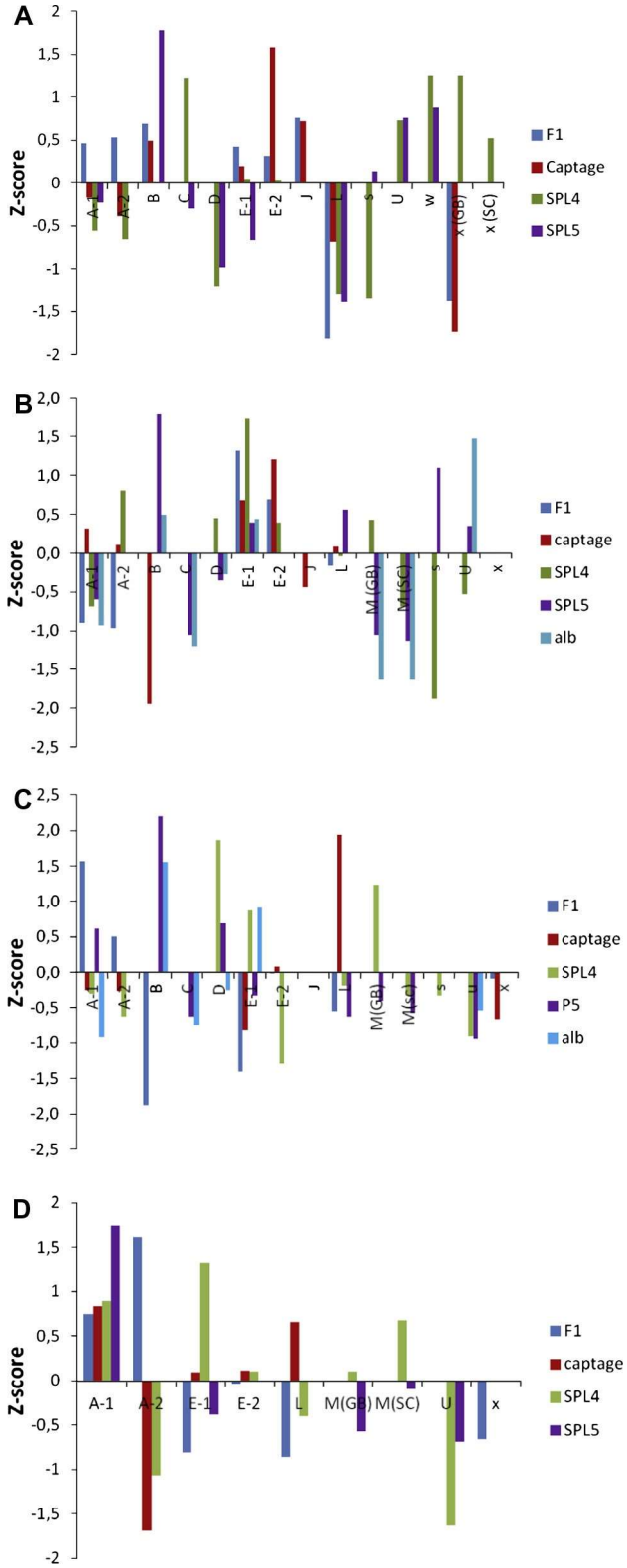


Fig. 1. Z-scores obtained by each laboratory for each parameter and for each borehole. 1A: SF_6; 1B: CFC-12; 1C: CFC-11 and 1D: CFC-113; GB: glass bottles; SC: steel cylinder.

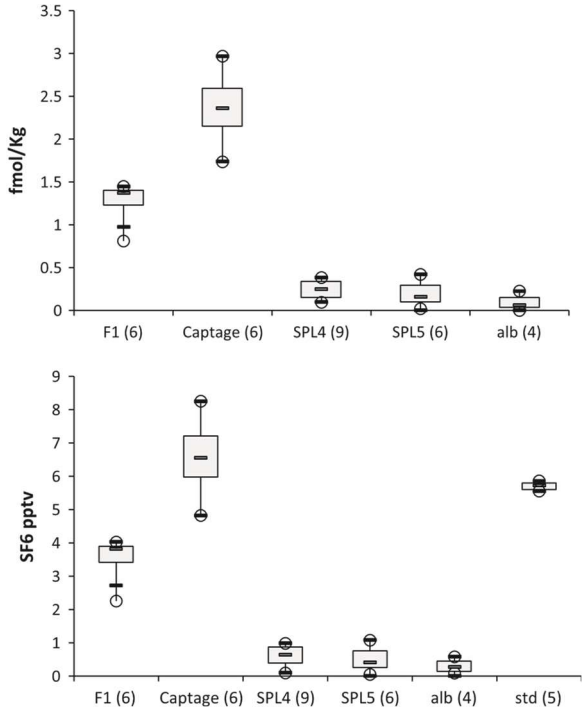


Fig. 2. Box plots of SF_6 concentrations measured in groundwater during the Gdat1 and Gdat2 exercises and on the NOAA air standard. The calculated equivalent atmospheric partial pressure is also given. The number of laboratories involved is indicated in brackets.

When these two values are excluded, the residual standard deviation is reduced from 18% to 2.5% with a mean of 1.39 pmol/kg. For the Captage borehole, the distribution was normal and no outliers were detected. The mean is 2.365 fmol/kg and the RSD is 16%.

The values obtained by labs L and X were the lowest obtained (2.1 and 1.7 fmol/kg), as in the F1 borehole. For the SPL4 borehole, the mean value obtained for the 11 laboratories is 0.25 fmol/kg with a confidence interval (95%) of between 0.15 and 0.33 fmol/kg

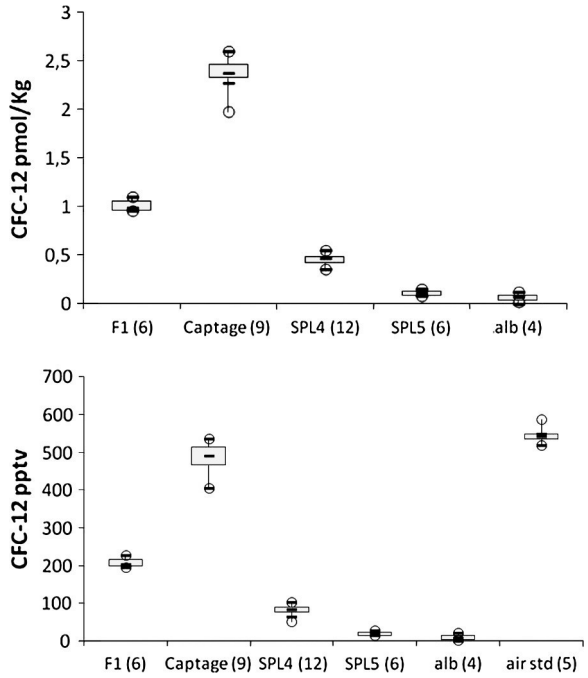


Fig. 3. Box plot diagrams of CFC-12 concentrations measured on groundwater samples during Gdat1 and Gdat2 exercises and air standard comparison. The calculated equivalent atmospheric partial pressure is also given. The number of laboratories involved is indicated in brackets.

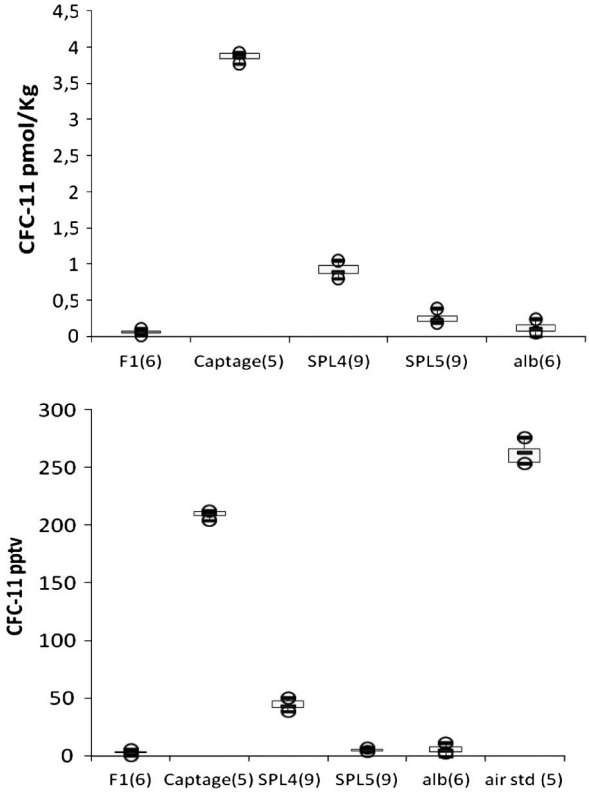


Fig. 4. Box plot diagrams of CFC-11 concentrations measured on groundwater samples during the Gdat1 and Gdat2 exercises and air standard comparison. The calculated equivalent atmospheric

partial pressure is also given. The number of laboratories involved is indicated in brackets.

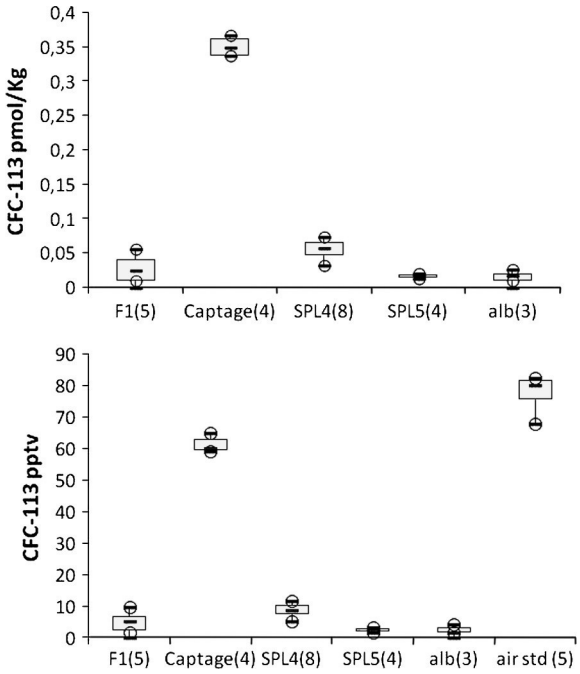


Fig. 5. Box plot diagrams of CFC-113 concentrations measured on groundwater samples during the Gdat1 and Gdat2 exercises and air standard comparison. The calculated equivalent atmospheric partial pressure is also given. The number of laboratories involved is indicated in brackets.

(RSD = 64%). One laboratory (B) measured an outlier concentration (2 fmol/kg) which could result from an error in the sampling operation which did not follow the specified laboratory procedure.

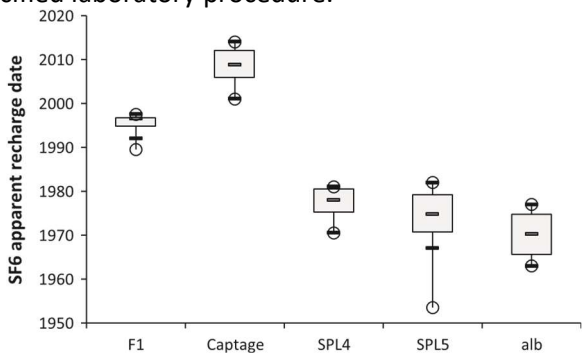


Fig. 6. Box plot of recharge dates computed from SF_6 concentrations in groundwater sampled during the Gdat1 and Gdat2 exercises.

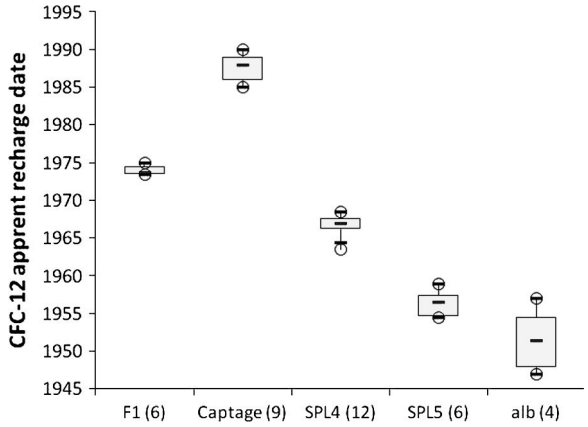


Fig. 7. Box plot of apparent CFC-12 recharge date on groundwater sampled during the Gdat1 and Gdat2 exercises.

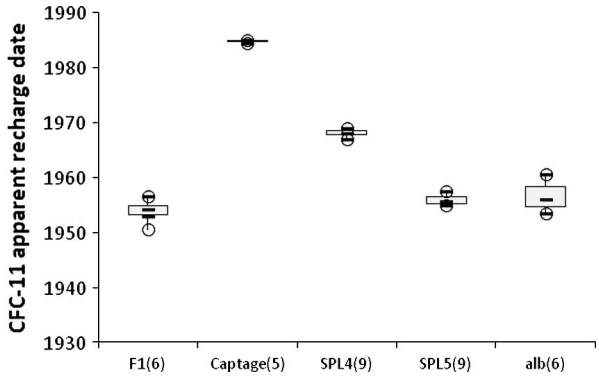


Fig. 8. Box plot diagram of CFC-11 recharge date on groundwater sampled during Gdat1 and Gdat2 exercises. The number of laboratories involved is indicated in brackets.

The concentrations of CFC-11 and CFC-12 were also outliers for this laboratory (Table 4 and likely due to the same sampling error during this round). For the SPL5 borehole, the mean of the 6 laboratories is 0.19 fmol/kg. No outlier was detected. Laboratory L again obtained the lowest values for the SPL4 and SPL5 boreholes. The mean obtained for the Albian borehole was 0.1 fmol/kg, with a standard error of 0.1 fmol/kg. The sampling time was too short for this borehole and only a few laboratories were able to collect samples (see Labasque et al., 2014). For comparison, the detection limit often cited for SF_6 is 0.01 fmol/kg (Busenberg and Plummer, 2000).

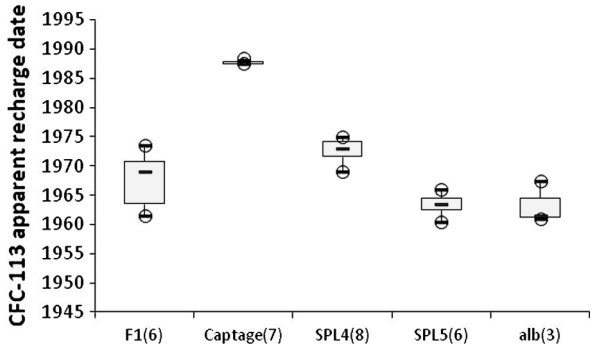


Fig. 9. Apparent CFC-113 recharge date distribution on groundwater sampled during the Gdat1 and Gdat2 exercises. The number of laboratories involved is indicated in brackets.

Table 3
Number of analyses reported by participating laboratories (number of labs in brackets) for each of the boreholes.

Tracer	F1	Captage	SPL4	SPL5	Albian
SF_6	20(6)	20(6)	30(10)	20(9)	10(5)
CFC-12	18(6)	18(6)	15(8)	22(9)	16(7)
CFC-11	20(5)	20(5)	16(8)	16(8)	13(6)
CFC-113	13(4)	12(4)	15(5)	12(4)	8(3)

The mean value measured on the air standard (Table 9 and Fig. 2) was 5.73 ± 0.13 pptv (RSD = 2.3%). Laboratory L again obtained the lowest value. The value certified by the NOAA is 5.76 ± 0.05 pptv. The mean value measured by the 6 laboratories was thus not significantly different from the ''real'' value of the SF_6 standard.

2.3. CFC-12 measurements

CFC-12 concentrations measured during the Gdat1 and Gdat2 exercises ranged from 0.05 pmol/kg to more than 2.5 pmol/kg (Fig. 3). The mean value for the Albian borehole is 0.061 pmol/kg, close to the often-stated detection limit of 0.01 pmol/kg (Oster et al., 1996; old waters that might not contain any CFC (Corcho Alvarado et al., 2007). These low concentrations might also be influenced by the poor sampling conditions at this borehole for some laboratories (Labasque et al., 2014). However laboratory A sampled in good conditions and measured a concentration of 0.026 pmol/kg. For SPL5 and SPL4, the average measured concentrations were 0.107 pmol/kg (RSD = 23%) and 0.452 pmol/kg (RSD = 12%), respectively. For the highest concentrations measured (F1 and Captage), the mean values were 1.01 pmol/kg (RSD = 6%) and 2.36 pmol/kg (RSD = 8%) respectively.
The mean concentration measured on the air standard is 546.44 pptv with an uncertainty of ±17.5 pptv (RSD = 4%). The certified value given by NOAA/CMDL is 539.6 ± 1 pptv. The mean value obtained by all the participants is thus not significantly different from the independently calibrated value of the standard.

2.4. CFC-11 measurements

CFC-11 concentrations measured during the Gdat1 and Gdat2 exercises ranged from 0.05 pmol/kg to 3.9 pmol/kg (Fig. 4). The mean values obtained for the F1, SPL5 and Albian boreholes are 0.057 pmol/kg (±0.03), 0.25 pmol/kg (±0.06) and 0.122 pmol/kg (±0.076), respectively. The means for the highest values measured on the Captage and SPL4 boreholes are 3.867 pmol/kg (±0.054) and 0.907 pmol/kg (±0.078). Variation in the CFC-11 results was less than for the CFC-12 results for these high values (RSD 1–8%) and was of the same order of magnitude for the lower values around 1 pmol/kg (RSD 50–60%). The RSD calculated on the air standard is 3.1%, so in the same order as that of CFC-12. This value is higher than the RSD measured on the Captage borehole (1.4%), for approximately the same level of concentrations. The mean concentration measured on the air standard is 262.8 pptv with an uncertainty of ±8.05 pptv (RSD = 3.1%). The certified value given by NOAA/CMDL is 256 ± 0.9 pptv. The mean value obtained by all the participants is thus not significantly different from the independently calibrated value of the standard.

2.5. CFC-113 measurements

CFC-113 measurements are presented in Fig. 5. CFC-113 is less concentrated in the atmosphere and less soluble than CFC-11 and

Lab code	SF_6 (fmol/k)g	Std	CFC-12 (pmol/kg)	Std	CFC-11 (pmol/kg)	Std	CFC-113 (pmol/kg)	Std
A_1	0.1818	0.0052	0.414	0.071	0.881	0.058	0.068	0.043
A_2	0.1705	0.0302	0.497	0.013	0.856	0.070	0.041	0.005
B	2.0000[a]		0.800[a]	–	2.551[a]	–	–	–
C	0.3801	0.0283	–	–	0.5463[a]	0.024	–	–

D	0.1100	0.0000	0.477	0.036	1.046	0.041		
E_1	0.2489	0.0297	0.549	0.011	0.971	0.036	0.074	0.002
E_2	0.2476	0.0080	0.474	0.014	0.806	0.045	0.057	0.004
L	0.1000		0.450	–	0.890	–	0.050	–
U	0.3251	0.0920	0.423	0.067	0.836	–	0.033	0.001
M_GB	–	–	0.476	0.050	0.998	0.056	0.057	0.005
M_CT	–	–	0.414		0.880		0.065	
S	0.0945		0.348					
W	0.3830	0.0270	–	–	–	–	–	–
X_GB	0.3836	0.0064	–	–	–	–	–	–
X_SC	0.3021	–	–	–	–	–	–	–
Mean	0.2439	–	0.452	–	0.907	–	0.056	–
SE	0.1578	–	0.055	–	0.078	–	0.014	
n	11	–	10	–	11	–	8	
Median	0.2482	–	0.462	–	0.882	–	0.061	
RSD%	64.7	–	12.2	–	8.6	–	25	
Conf int. 95%	0.1569/0.3309	–	0.348/0.549	–	0.806/1.046	–	0.044/0.067	

-1 and -2 correspond to the beginning and end of pumping, respectively. GB: glass bottle; SC: steel cylinder; CT: copper tubes. SE: Standard error.

[a] The symbol indicates outlier values.

Table 5
Gas results in groundwater from SPL5 borehole.

Lab code	SF_6 (fmol/kg)	Std	CFC-12 (pmol/kg)	Std	CFC-11 (pmol/kg)	Std	CFC-113 (pmol/kg)	Std
A	0.1645	0.0104	0.092	0.071	0.0263	0.058	0.044[a]	0.012
B	0.4202		0.150	–	0.390	–	–	–
C	0.1567	0.0116	0.081	–	0.210	0.024	–	–
D	0.0700		0.098	0.036	0.294	0.041	–	–
E	0.1102	0.0329	0.116	0.011	0.229	0.036	0.0173	0.0016
L	0.0200	0.0100	0.120	–	0.210	–	0.010	–
M_GB			0.081	–	0.224	–	0.015	0.002
M_CT			0.079	–	0.213	–	0.021	–
S	0.2114		0.133			–		
U	0.2901		0.115	0.067	0.19	–	0.0135	0.0007
W	0.3060	0.0270	–	–	–	–	–	–
Mean	0.1922	–	0.107	–	0.250	–	0.015	–
SE	0.1351	–	0.035	–	0.063	–	0.004	–
n	9	–	10	–	10	–	5	–
Median	0.1606	–	0.098	–	0.224	–	0.015	–
RSD%	70.3	–	23.1	–	25.3	–	26.6	–
Conf int. 95%	0.092/0.3052	–	0.085/0.121	–	0.201/0.299	–	0.010/0.021	

-1 and -2 correspond to the beginning and end of pumpi g, respectively. GB: glass bot eel cylinder; CT: copper tubes. SE: Sta ndard error.
[a] Indicates outlier values.

Table 6
Gas results in groundwater from Albian borehole.

Lab code	SF_6 (fmol/k)g	Std	CFC-12 (pmol/kg)	Std	CFC-11 (pmol/kg)	Std	CFC-113 (pmol/kg)	Std
A	0.06	0,00	0.0263	0.003	0.0517	0.0026	0.0103	0.0017
B	<0.02	–	0.0802	–	0.2408	–	–	–
C	0.015	0.0116	0.016	–	0.0649	–	–	–
D	–	–	0.051	0.010	0.103	0.029	–	–
E	0.0356	0.0266	0.078	0.0009	0.192	0.051	0.026	0.0008
U	0.226	0.035	0.117	0.0151	0.081	0.002	0.0113	0.0006
mean	0.101		0.061	–	0.122	–	0.015	–
SE	0.084	–	0.037	–	0.076	–	0.004	–
n	5	–	5	–	6	–	5	–
median	0.06	–	0.064	–	0.103	–	0.015	–
RSD%	75	–	51	–	63	–	26.6	–
Conf int. 95%	0.022/0.190	–	0.023/0.99	–	0.044/0.200	–	0.010/0.021	

SE: Standard error.

Table 7
Gas results in groundw ater from Captage bor ehole.

Lab code	SF_6 (fmol/kg)	Std	CFC-12 (pmol/kg)	Std	CFC-11 (pmol/kg)	Std	CFC-113 (pmol/kg)	Std
A_1	2.3209	0.155	2.418	0.033	3.871	0.025	0.367	0.146
A_2	2.2408	0.155	2.377	0.024	3.903	0.065	0.265[a]	0.024
B	2.5650	0.0919	1.970	0.212	8.38[a]	0.099	–	–
E_1	2.4566	–	2.491	–	3.782	–	0.337	–
E_2	2.9680	–	2.595		3.923		0.338	–
J	2.6513	0.0395	2.268	0.018	–	–	–	–
L	2.1308	–	2.371	–	4.212[a]	–	0.360	–
x	1.7435	0.0802	1.468[a]	0.018	3.808	0.129	1.605[a]	0.129
mean	2.3647	–	2.357	–	3.867	–	0.346	–
SE	0.3784	–	0.184	–	0.054	–	0.018	–
n	8	–	7	–	5	–	4	–
median	2.3570	–	2.377	–	3.871	–	0.340	–
RSD%	16.0		7.80		1.39		3.91	
Conf int. 95%	2.1308/2.9680	–	1.970/2.418	–	3.923/3.782	–	0.366/0.337	–

-1 and -2 correspond to the beginning and end of pumping, respectively. SE: Standard error.

[a] Indicates outlier values.

CFC-12 (Warner and Weiss, 1985). Thus, except for Captage groundwater where the mean CFC-113 concentration is 0.346 pmol/kg (±0.018) and SPL4 where the mean CFC-113 concentration is 0.056 pmol/kg (±0.014), the CFC-113 concentrations are below 0.05 pmol/kg (±0.01). The RSD calculated on air standard values is 6.7% at the 78 pptv level (±5.22 pptv), which is the highest value is obtained for the three CFCs and SF_6. A lower RSD was obtained on the Captage borehole (3.91%). The certified NOAA value is 81.3 ± 0.3. The mean of the laboratories is thus not significantly different from the standard value. However, the confidence interval for this value would indicate a recharge date ranging from 1989 to 2011. This large uncertainty is mainly due to the slow increase in atmospheric concentrations since 1992 (less than 0.5 pptv/yr).

Table 8
Gas results in groundwater from F1 borehole.

Lab code	SF_6 (fmol/k)g	Std	CFC-12 (pmol/kg)	Std	CFC-11 (pmol/kg)	Std	CFC-113 (pmol/kg)	Std
A_1	1.374	0.03	0.964	0.022	0.104	0,05 7	0.0394	0.008
A_2	1.391	0.08	0.960	0.011	0.072	0.01 5	0.0553	0.042
B	1.430	0.07	1.34[a]	0.170	0.82[a]	0.11 3	–	–
E_1	1.364	–	1.102	–	0.014		0,011	–
E_2	1.337	–	1.063		0.056		0.025	–
J	1.447	0.01	0.95	0.018	–	–	–	–
L	0.810	–	1.010	–	0.04	–	0.01	–
x	0.92	0.11	0.639[a]	0.019	0.054	0.01 2	0.0137	0.0003
Mean	1.368	–	1.008	–	0.057	–	0.0257	–
SE	0.2	–	0.063	–	0.030	–	0.0183	–
n	8	–	6	–	6	–	6	–
Median	1.258	–	0.987	–	3.871	–	0.029	–
RSD%	14.6		6.25		53		71	
Conf int. 95%	1.05/1.466	–	0.960/1.102	–	3.923/3.782	–	0.010/0.552	–

-1 and -2 correspond to the beginning and e of pump ectively. SE: Stan error.
[a] Indicates outlier values.

Table 9
Gas results for NOAA air standard analysis.

Lab code	SF_6 (pptv)	Std	CFC-12 (pptv)	Std	CFC-11 (pptv)	Std	CFC-113 (pptv)	Std
A_1	5.667	0.170	548.9	5.5	254.1	2.5	80.25	1.60
A_2	5.582	0.167	542.87	5.4	254.5	2.5	80.65	1.61
B_1	5.900	0.052	573.5	0.08	272.6	0.7	–	–
B_2	5.685	0.077	586.5	0.08	263.4	2.1	–	–

C_1	5.8	0.4	537.3	15	276.3	7.9	75.3	2.4
C_2	5.8	0.4	518.6	14.8	262	7.5	67.9	2.1
E_1	5.85	0.08	542.3	2.1	253.6	6.2	76.2	0.1
E_2	5.87	0.08	–	–	–	–	–	–
L_1	5.57	–	536	–	263	–	82.5	–
L_2	5.54	–	532	–	266	–	82.3	–
NOAAStd value	5.76	0.005	539.8	1	256	0.9	81.3	0.3
Mean	5.73	–	546.44	–	262.8	–	77.87	–
SE	0.13	–	21.06	–	8.05	–	5.22	–
n	10	–	9	–	9	–	7	–
Median	5.74	–	542.3	–	263	–	80.25	–
RSD%	2.3		3.8		3.1		6.7	
Conf int. 95%	5.63/5.82	–	530.3/562.4	–	256.64/269.02	–	73.05/82.7	–

SE: Standard error. -1 and -2 refer to the two ampouls send to participants.

3. Discussion

3.1. Impact of measurement uncertainty on groundwater dating

3.1.1. SF_6 data analyses

With regard to calculation of the apparent recharge date, the mean for the highest values (Captage borehole) is 2008 ± 3.8 yrs. The estimated mean recharge date for the F1 borehole is 1995 ± 2.7 yrs. The calculated mean apparent dates of recharge for the SPL4, SPL5 and Albian boreholes are 1977 ± 2.8 yrs, 1973 ± 8 yrs and 1970 ± 8 yrs respectively.

The uncertainties for apparent recharge dates before 1980 are large (±8 yrs), except for the SPL4 borebole (±2.8 yrs). These large uncertainties are due to the low concentrations measured in groundwater (less than 0.25 fmol/kg), poor sampling conditions for the Albian borehole and to the slow increase of SF_6 concentration in the atmosphere before 1980. The uncertainties for the higher concentrations (>0.5 fmol/kg), i.e. more recent recharges, are lower (±3 yrs for F1 and ±4 yrs for Captage). These values are higher than the frequently accepted analytical precision (Busenberg and Plummer, 2000) i.e., less than 1 year for recharge in 1980 and less than 0.5 years for 1990 waters.

3.1.2. CFC-12 data analyses

The CFC-12 apparent recharge dates are presented in Fig. 7. For the Albian borehole, the mean apparent date is 1951.5 ± 3.7 yrs.

For the SPL4 and SPL5 boreholes, the means are 1966.6 ± 1.1 yrs and 1956 ± 1.3 yrs respectively. The means for F1 and Captage are 1974 ± 0.6 yrs and 1987.6 ± 1.5 yrs. Except for Albian groundwaters, the uncertainty of the recharge date is equivalent to the uncertainties of ±1 yr (Oster et al., 1996) or ±2 yrs (Busenberg and Plummer, 1992) usually adopted.

3.1.3. CFC-11 data analyses

Fig. 8 shows the calculated apparent CFC-11 recharge dates. The CFC-11 apparent recharge date for most of the groundwaters is before 1970: 1954 ± 2 yrs for F1, 1956 ± 0.7 yrs for SPL5, 1957 ± 2.5 yrs for Albian and 1968 ± 0.4 yrs for SPL4. For the youngest groundwater sampled on the Captage borehole, the mean recharge date is 1985 ± 0.2 yrs. The uncertainties determined for these CFC-11 recharge dates are globally lower than the uncertainties obtained using CFC-12 and are within the range (±2 yrs) defined by most authors (Busenberg and

Plummer, 1992). CFC-11 is more soluble than CFC-12 and therefore more concentrated in water, and its chromatographic analysis is less sensitive to interference than CFC-12. Numerous compounds e.g. methyl chloride, HCFC- 22 and CFC-115, have boiling points in the range of CFC12 and could interfere with the CFC-12 chromatographic peak.

3.1.4. CFC-113 data analyses

The calculated apparent recharge dates of waters for CFC-113 are presented in Fig. 9. The uncertainties are less than 1 and 2 years for the Captage and SPL4 boreholes with recharge dates after 1970, and between 3 and 5 years for older waters.

The observed uncertainties for recharge dates before 1970 are large: ±5 yrs for the F1 and Albian boreholes and ±4 yrs for the SPL5 borehole. The mean recharge dates for the SPL4 and Captage boreholes are 1972 ± 2 yrs and 1987 ± 0.4 yrs respectively. Due to the slow evolution of its atmospheric concentration (Walker et al., 2000) and its low solubility, CFC-113 is not precise enough for dating groundwater recharge before 1980 (Cook and Solomon, 1997). The uncertainty measured on the SPL4 and Captage waters is in agreement with the analytical uncertainty of less than 1 year cited in the literature (Cook and Solomon, 1997).

3.2. Origin of the method uncertainties

3.2.1. Uncertainty related to air standard precision

The RSD obtained by participants on SF_6 measurements with the air standard (Table 9, Fig. 2) is around 2% at the 5.73 pptv level, which corresponds to an equivalent recharge date of 2005 ± 1 yrs (piston flow model, 12 C and altitude 0 m). In comparison, the RSD measured on ''young water'' samples during Gdat, was 2008 ± 3 yrs for Captage and 1995 ± 2.7 yrs for F1. This result shows that the uncertainties for the SF_6 concentration determination, leading in turn to greater uncertainty for the recharge date, are also due to water sampling and storage, and the analytical protocols.

For CFC-12 measurements, the RSD was 3.8% at the 539.8 pptv level, which corresponds to an equivalent recharge date of 1997 ± 5 yrs. In comparison, the RSD measured on the Captage borehole was 8% at 500 pptv (±2.7 yrs) and 6% at 200 pptv for F1 (±0.6 yrs). This result shows that the uncertainties for the CFC-12 concentrations determination, leading to a higher recharge date uncertainty, could be for a large part (50%) due to calibration errors. This point is critical for water recharge after 1995. The RSD on CFC-12 is twice the RSD of SF_6, which is however less concentrated in air. Standardization, trapping, desorbing and chromatographic analysis of the air standard therefore need to be improved as regards CFC-12 measurement.

For the CFC-11 measurements, the RSD calculated on the air standard is around 3.1% at the 256 pptv level, which corresponds to an equivalent recharge date of 1989 ± 2 yrs or 2003 ± 4 yrs. In comparison, the RSD measured on the Captage borehole (5 labs) is 1.4% at 220 pptv. The RSD was 8.6% at the 45 pptv level for the SPL4 borehole (7 labs). This relatively high dispersion of the results for the air standard analysis shows that, as with CFC-12, improvements need to be made to homogenize calibration and air analysis for CFC-11. For CFC-113 measurements, the RSD is 6.7% at the 81.3 pptv level, which corresponds to an equivalent recharge date of 1990 ± 2 yrs. This quite high dispersion for CFC-113 has little influence on dating prior to 1990, due to the increasingly high ratio of CFC-113 in the atmosphere. But for very recent groundwater, this could lead to large uncertainties (see below). As for CFC-12 and CFC-11, improvements need to be made in CFC-113 air analysis, in order to reduce these uncertainties.

Standardization procedures seem therefore to be one major source of uncertainty for CFCs and SF_6 measurements. Statistical studies need to be carried out on the comparison of standards. The sensitivity and linearity of detectors and efficiency of the trapping system could also be a source of uncertainty for the air standard measurements.

3.2.2. Uncertainty related to the sampling system

Two main sampling systems, namely steel cylinders and glass bottles, were used by participants (see part I and Labasque et al., 2014). Differences between the two systems are presented in Fig. 10 for the SPL4, Captage and F1 boreholes. Each laboratory used at least two to three replicates to calculate the mean and standard error. Due to the low number of samples of CFC-113 for steel cylinders and glass bottles, the statistical tests are not robust.

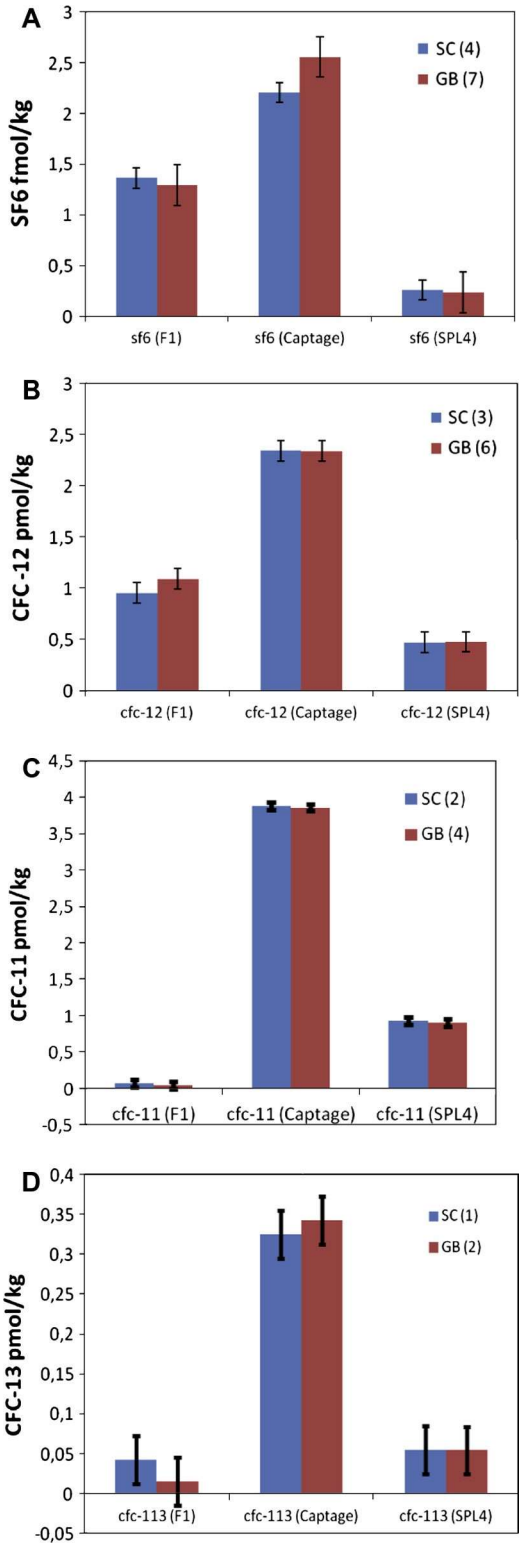


Fig. 10. SF_6 (10A) and CFC-12 (10B), CFC-11 (10C) and CFC-113 (10D) concentrations measured on the SPL4, Captage and F1 boreholes, as a function of the sampling system. SC: Steel cylinder; GB: glass bottles. Number of labs is indicated in brackets (two to three replicates by laboratory).

Nevertheless, the selected precision was 2 times the mean standard error.

A significant difference is apparent between the two sampling systems for SF_6 on Captage borehole (+13.6% for glass bottles). The differences between the two sampling systems were not significant for SF_6 values on SPL4 and F1 boreholes. The difference for waters from Captage borehole is on the opposite side of F1 borehole (i.e. higher values for GB). SF_6 is not sensitive to degradation so the differences between the two systems can only be explained by contamination or degassing during storage time. Most of the samples, except for one lab, were analyzed within one month so the influence of storage time could not be analyzed here. The differences between the two systems, with regard to the CFC-12 values, are very low for waters from Captage and SPL4 boreholes. The difference is higher for F1 borehole (+13% for GB). No clear influence of the sampling system can be deduced from this study. No significant difference is apparent for the CFC-11 measurements at either high or low values. For the CFC-113 measurements, a difference can be seen for the F1 results, but not for the Captage and SPL4 results. No conclusion could be drawn about CFC-113 due to the very few laboratories involved. Even if the sampling protocol (i.e. glass bottle and steel cylinder) does not seem to significantly influence the results, more robust statistical analyses including more samples need to be carried out. Storage time should also be taken into account, for each system. Glass is inert for CFCs conservation (Busenberg and Plummer, 1992). Stainless steel has already been suspected to degrade halocarbons after a storage time of one week (Reynolds et al., 1990), even if this was not clearly shown in this study.

Other sources of uncertainties, not considered here, should also be investigated to improve measurements accuracy. The ‘‘purge and trap’’ system is a complex analytical device involving degassing, trapping and desorbing systems, and therefore multiple potential sources of error. The chromatographic systems could also induce uncertainties, due to possible interferences or errors in peak integrations. ‘‘Headspace extraction’’, used by some labs for the SF_6 analyses, is also a complex system where a lot of factors interact: temperature, gas volume, time, etc. Due to the non-existence of certified water for CFCs and SF_6, it is difficult to evaluate the efficiency of this complex analytical system. Inter-comparison exercises involving a large number of laboratories could provide a means of testing and validating these techniques.

3.3. Influence of method uncertainties and the shape of

atmospheric input function on groundwater dating

The precision of CFCs and SF_6 groundwater dating which is most commonly cited in the literature is around one or two years (Busenberg and Plummer, 1992, 2000). This precision can be obtained with an analytical uncertainty of 2–5% (Busenberg and Plummer, 2000; Mochalski et al., 2007) if the rate of rise (or decline) for these gases in the atmospheric concentration is high. This is the case for CFCs between 1975 and 1990, and since 1980 for SF_6 since the rates of increase for the atmospheric concentrations of each compound per year are higher than 2% for CFCs and 3% for SF_6. However since 1990–1995 this annual rate is around 0.1 and 1.5% for CFCs (as an increase or decrease). Consequently this lower rate of increase or decrease, as compared to the analytical precision, induces a higher apparent age uncertainty: the lower the atmospheric-ratio increase (or decrease-) rate, the higher the uncertainty in apparent age. We do not discuss here the two possible recharge dates due to the increasing atmospheric ratios until the years 1990–1995, and the decreasing ratio after. Fig. 11 presents the uncertainty on water age, expressed in years, for each CFC and for SF_6, estimated by using the following precision values: 1.5% for CFC-11. 2% for SF_6, 3% for CFC-12 and 4% for CFC-113.

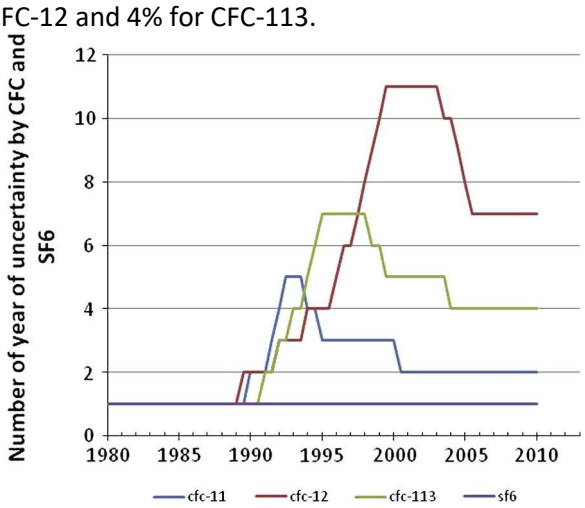


Fig. 11. Number of years of uncertainty with CFC-11, -12 and -113 and SF_6 dating at respectively 1.5%, 3%, 4% and 2% measurement precision as a function of date of recharge.

These precisions represent the lowest RSD measured during the Gdat exercises whether on water samples or on air standard samples. They represent the best ''precision'' obtained as a result of these exercises. Of course, the precision given by a single laboratory could be lower than these values. For each year in the atmospheric chronicle, we use these precisions to define an interval of gas concentrations (in pptv) and compute how many years are necessary to go beyond this interval. Between 1993 and 2004, the number of years necessary to account for the measurement precision was much higher than the usual 1–2 years commonly used, except for CFC-11 (after 2000) and of course SF_6. The slight increase-rate at this time would require extremely accurate measurements in order to limit the effects of measurement precision on the apparent recharge date. The uncertainty on modern groundwater with the chosen precision is around 1 year for SF_6, 2 years for CFC-11. 7 years for CFC-12 and 4 years for CFC-113. CFC-11, for which a precision of around 1.5% for the Captage borehole and around 3% for the air standard was obtained during the Gdat exercises, could provide an accurate tracer for very recent waters (<15 years), even if it is sensitive to degradation in anoxic environments and the curve shape allows two possible dates of recharge. Precisions need to be improved for CFC-12 and CFC-113 to permit accurate dating of recent groundwater. Efforts should be made to improve the extraction and trapping procedures, the chromatographic analyses of these compounds and also their standardization. The analytical precision obtained for SF_6 in this study should allow precise groundwater dating. However, SF_6 is known to be produced in some crystalline or carbonate geological environments (Busenberg and Plummer, 2000). Furthermore, the use of multiple tracers, i.e. the 3 CFCs and SF_6 should be recommended for more precise dating, in order to compensate the low rate of modification of the atmospheric concentrations of CFCs, and to decide between the two possible dates. Use of the CFC ratios, which could help in solving this problem, also requires good analytical precision.

4. Conclusion

These first inter-laboratory comparisons of CFCs and SF_6 measurements in groundwater under field conditions have established a state of the art regarding measurement precision for these compounds. The two exercises on groundwater and the air standard comparison led to an estimation of the global dispersion of each parameter at different levels of concentration. The residual standard deviation (RSD) for SF_6 is around 2% in air standard with a concentration of 5.76 pptv, and 14–16% in groundwater with concentrations above 1 fmol/l. Concentrations as low as 0.1 fmol/kg were

measured by most of the laboratories, with no major contamination. For CFC-12, the RSDon air standard is around 4% with a concentration of 530 pptv and 6–8% for groundwater concentrations above 1 pmol/kg. The RSDfor lower concentrations (0.4 and 0.1 pmol/kg) is between 12% and 23%. Due its slow rate of increase and decrease in the atmosphere since 1995, the analytical precision must be higher in order to obtain precise dating of around two years. The residual standard deviations for CFC-11 range from 1.3% and 8% for high concentrations (3.8 pmol/kg and 0.9 pmol/kg) to more than 20% for the lowest concentrations (<0.1 pmol/kg). On air standard (at the 256 pptv level), the residual standard deviation is around 3%. Thus the measurement of CFC-11 is more precise in both water and air. This could be due to its higher solubility and also to its chemical properties which imply that, unlike CFC-12 and CFC-113, no compounds interfere with the chromatographic analyses, although as a dating tool it is more susceptible to degradation. CFC-113 reproducibility in air is around 7% (80 pptv) and 4% for concentrations of 0.4 pmol/kg. The influence of sampling protocol will need to be better evaluated, together with storage time, even though no significant difference between steel ampoules and glass bottles was apparent in our study. The Gdat exercise provides an estimate not only of the precision of the chromatographic analysis but also of the entire measurement process, including sampling and extraction/trapping protocols. This measurement uncertainty is the total uncertainty or ''method uncertainty'' that will be encountered in groundwater dating and will finally be used in groundwater modelling. The measurement precisions obtained during the inter-laboratory exercises indicate that for groundwater recharged prior to 1990, this precision is much better than the required dating precision (1–2 years). This becomes more problematic for groundwater recharged after 1990. The measurement precisions obtained for CFC induce a dating uncertainty of more than 10 yrs for CFC-12. In contrast for SF_6, although the measurement uncertainties are high (8 yrs) before 1980, they are about 3–4 yrs after 1980. For precise recharge date estimation (<3 years), the measurement precision for CFC-12, CFC-11, CFC113 and SF_6 needs to be improved to less than 2–3% for recharge occurring after 1996. In the case of recent groundwater, taking numerous samples and high frequency sampling must be recommended as well as the use of multiple gas tracers. Inter-laboratory exercises should be proposed regularly in order to test the potential improvement of CFCs and SF_6 analyses in air and water. One mean of improvement could be to have a common air standard for all laboratories or/and a certified water for CFCs and SF_6 measurements. All sampling protocols need to be better evaluated and the ''purge and trap'' procedures compared. Groundwater ''apparent age'' precision determined by CFCs and SF_6, could also be influenced by many environmental factors such as recharge temperature and altitude, local contamination, thickness of the unsaturated zone, dispersion, degradation, sorption or mixing, (Busenberg and Plummer, 1992, 2000; Newman et al., 2010). Thus, in order to get as precise as possible ''apparent ages'' the whole method uncertainties should be minimized, by inter-laboratory comparisons.

Acknowledgments

The authors would like to thank the Betton town council, the water structure SMPBR, the water companies VEOLIA EAU and Source du Val Saint Lambert, for site access and facilities for groundwater sampling. The GDAT inter-laboratory exercises benefitted from help and/or funding from the International Atomic Energy Agency, IDES laboratory (UMR 8148), Université Rennes1, CNRS, OSUR (Rennes Universe Sciences Observatory), Géosciences Rennes laboratory, French Ministry for Education and Research, Région Bretagne and VEOLIA Eau company. Financial and scientific support was also provided by the H+ network (Hydrogeology site network, INSU-CNRS).

References

Brennwald, M., Hofer, M., Kipfer, R., 2013. Simultaneous analysis of noble gases, sulphur hexafluoride and other dissolved gases in water. Environ. Sci. Technol. 47, 8599–8608.

Bu, X., Warner, M.J., 1995. Solubility of chlorofluorocarbon 113 in water and seawater. Deep-Sea Res. 42, 1151–1161.

Bullister, J.L., Weiss, R.F., 1988. Determination of CCl_3F and CCl_2F_2 in seawater and air. Deep-Sea Res. 35, 839–853.

Bullister, J.L., Wisegarver, David P., 2008. The shipboard analysis of trace levels of sulfur hexafluoride, chlorofluorocarbon-11 and chlorofluorocarbon-12 in seawater. Deep-Sea Res. Part I 55, 1063–1074.

Bullister, J.L., Wisegarver, D.P., Menzia, F.A., 2002. The solubility of sulfur hexafluoride in water and seawater. Deep-Sea Res. Part I 49, 175–187.

Busenberg, E., Plummer, L.N., 1992. Use of chlorofluorocarbons (CCl_3F and CCl_2F_2) as hydrologic tracers and age-dating tools: Example – the alluvium and terrace system of central Oklahoma. Water Resour. Res. 28 (9), 2257–2284.

Busenberg, E., Plummer, N., 2000. Dating young groundwater with sulfur hexafluoride: natural and anthropogenic sources of sulfur hexafluoride. Water Res. 36, 3011–3030.

Cook, P., Solomon, D.K., Plummer, L.N., Busenber, E., Schiff, S.L., 1995. Chlorofluorocarbons as tracers of groundwater transport in a shallow silty sand aquifer. Water Resour. Res. 31, 425–434.

Cook, P., Solomon, D.K., 1997. Recent advances in dating young groundwater: chlorofluorocarbons, $^{3}H/^{3}He$ and ^{85}Kr. J. Hydrol. 191, 245–265.

Corcho Alvarado, J.A. et al., 2007. Constraining the age distribution of highly mixed groundwater using ^{39}Ar: a multiple environmental tracer ($^{3}H/^{3}He$, ^{85}Kr, ^{39}Ar, and ^{14}C) study in the semiconfined Fontainebleau Sands Aquifer (France). Water Resour. Res. 43, W03427.

Cunnold, D.M., Weiss, R.F., Prinn, R.G., Hartley, D., Simmonds, P.G., Fraser, P.J., Miller, B., Alyea, F.N., Porter, L., 1997. GAGE/AGAGE measurements indicating reductions in global emissions of CCl_3F and CCl_2F_2 in 1992–1994. J. Geophys. Res. 102, 148–227.

Dunkle, S.A., Plummer, L.N., Busenberg, E., Phillips, P.J., Denver, J.M., Hamilton, P.A., Michel, R.L., Coplen, T.B., 1993. Chlorofluorocarbons (CCl_3F and CCl_2F_2) as dating tools and hydrologic tracers in shallow groundwater of the Delmarva Peninsula, Atlantic Coastal Plain, United States. Water Resour. Res. 29, 0043–1397.

Gooddy, D.C., Darling, W.G., Abesser, C., Lapworth, D.J., 2006. Using chlorofluorocarbons (CFCs) and sulphur hexafluoride (SF_6) to characterise groundwater movement and residence time in a lowland chalk catchment. J.

Hydrol. 330, 44–52.

IAEA, 2006. Use of Chlorofluorocarbons in Hydrology: A Guidebook. IAEA, Vienna.

Ko, M.K.W., Sze, N.D., Wang, W.C., Shia, G., Goldman, A., Murkray, F.J., Murkray, D.G., Rinsland, C.P., 1993. Atmospheric sulphur hexafluoride: sources, sinks and greenhouse warming. J. Geophys. Res. 98, 10499–10507.

Labasque, T., Aquilina, L., Vergnaud, V., Hochreutener, R., Barbecot, F., Casile, G., 2014. Inter-comparison exercises on dissolved gases for groundwater dating – (1) Goals of the exercise and site choice, validation of the sampling strategy. Appl. Geochem. 40C, 119–125.

Law, C.S., Watson, A.J., Liddicoat, M.I., 1994. Automated vacuum analysis of sulphur hexafluoride in seawater: derivation of the atmospheric trend (1970–1993) and potential as a transient tracer. Mar. Chem. 48, 57–69.

Maiss, M., Brenninkmeijer, C.A.M., 1998. Atmospheric SF_6: trends, sources and prospects. Environ. Sci. Technol. 32, 3077–3086.

Molina, M.J., Rowland, F.S., 1974. Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone. Nature 249, 810–812.

Mochalski, P., Sliwka, I., Lasa, J., 2007. Simultaneous determination of Ne, Ar, SF_6, CFC-11 and CFC-12 in groundwater by gas chromatography. In: Proceedings of the 4th Conference on Noble Gases in Hydrosphere and in Natural Gas Reservoirs Held, GFZ Postdam.

Newman, B.D., Osenbrück, K., Aeschbach-Hertig, W., Kip Solomon, D., Cook, P., Rózanski, K., Kipfer, R., 2010. Dating of 'young' groundwaters using environmental tracers: advantages, applications, and research needs. Isot. Environ. Health Stud. 46, 259–278.

Oster, H., Sonntag, C., Münnich, K.O., 1996. Groundwater age dating with chlorofluorocarbons. Water Resour. Res. 32, 2989–3001.

Prinn, R.G., Weiss, R.F., Fraser, P.J., Simmonds, P.G., Cunnold, D.M., Alyea, F.N., O'Doherty, S., Salameh, P., Miller, B.R., Huang, J., Wang, R.H.J., Hartley, D.E., Harth, C., Steele, L.P., Sturrock, G., Midgley, P.M., McCulloch, A., 2000. A history of chemically and radiatively important gases in air deduced from ALE/GAGE/ AGAGE. J. Geophys. Res. 105, 17751–

17792.
Reynolds, G.W., Hoff, J.T., Gillham, R.W., 1990. Sampling bias caused by materials used to monitor halocarbons in groundwater. Environ. Sci. Technol. 24, 135– 142.
Rowland, F.S., 2006. Stratospheric ozone depletion. Philos. Trans. R. Soc. 361, 769– 790.
Sihra, K., Hurley, M.D., Shine, K.P., et al., 2001. Updated radiative forcing estimates of 65 halocarbons and onomethane hydrocarbons. J. Geophys. Res., 20493– 20505.
Sliwka, I., Lasa, J., Zuber, A., Opoka, M., Jackowicz-Korczynski, M., 2004. Headspace extraction method for simultaneous determination of SF_6, CCl_3F, CCl_2F_2 and CCl_2FCClF_2 in water. Chem. Anal. 49, 535.
Tanhua, T., Olsson, K.A., Fogelqvist, E., 2004. A First study of SF6 as a transient tracer in the Southern Ocean. Deep Sea Research II, 51 (22–24), 2683–2699.
Vollmer, M.K., Weiss, R.F., 2002. Simultaneous determination of sulfur hexafluoride and three chlorofluorocarbons in water and air. Mar. Chem. 78, 137–148.
Walker, S.J., Weiss, R.F., Salameh, P.K., 2000. Reconstructed histories of the annual mean atmospheric mole fractions for halocarbons CFC-11, CFC-12, CFC-113 and carbon tetrachloride. J. Geophys. Res. 105, 14285–14296.
Wanninkhof, R., Ledwell, J.R., Watson, A.J., 1991. Analysis of sulfur hexafluoride in seawater. J. Geophys. Res. 96, 8733–8740.
Warner, M.J., Weiss, R.F., 1985. Solubilities of chlorofluorocarbons 11 and 12 in water and seawater. Deep-Sea Res. 32, 1485–1497.

D. Intercomparison of tritium and noble gases analyses, $^{3}H/^{3}He$ ages and derived parameters excess air and recharge temperature. A. Visser, E. Fourré, F. Barbecot, L. Aquilina, T. Labasque, et al. *Applied Geochemistry*, Elsevier, 2014, 50, pp.130-141. ⟨hal-01024754⟩

Applied Geochemistry 50 (2014) 130–141

Contents lists available at ScienceDirect

Applied Geochemistry

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

Intercomparison of tritium and noble gases analyses, $^3H/^3He$ ages and derived parameters excess air and recharge temperature

Ate Visser [a,*], Elise Fourré [b,1], Florent Barbecot [c,2], Luc Aquilina [d,3], Thierry Labasque [d,3] Virginie Vergnaud [d,3], Bradley K. Esser [a,4], contributors from participating laboratories

[a] Chemical Sciences Division, Lawrence Livermore National Laboratory, 7000 East Avenue, Livermore, CA 94550, USA
[b] LSCE, CEA-Orme des Merisiers, F-91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France
[c] GEOTOP, Université du Québec à Montréal, C.P. 8888 Succ. Centre-Ville, Montréal, QC H3C 3P8, Canada
[d] Géosciences Rennes/OSUR – bat 15, Campus de Beaulieu, 263 av du général Leclerc, 35042 Rennes, France

ARTICLE INFO

Article history:
Available online 15 March 2014

ABSTRACT

Groundwater age dating with the tritium–helium ($^3H/^3He$) method has become a powerful tool for hydrogeologists. The uncertainty of the apparent $^3H/^3He$ age depends on the analytical precision of the ^3H measurement and the uncertainty of the tritiogenic ^3He component. The goal of this study, as part of the groundwater age-dating interlaboratory comparison exercise, was to quantify the analytical uncertainty of the ^3H and noble gas measurements and to assess whether they meet the requirements for $^3H/^3He$ dating and noble gas paleotemperature reconstruction.

Samples for the groundwater dating intercomparison exercise were collected on 1 February, 2012, from three previously studied wells in the Paris Basin (France). Fourteen laboratories participated in the intercomparison for tritium analyses and ten laboratories participated in the noble gas intercomparison. Not all laboratories analyzed samples from every borehole.

The reproducibility of the tritium measurements was 13.5%. The reproducibility of the $^3He/^4He$ ratio and ^4He, Ne, Ar, Kr and Xe concentrations was 1.4%, 1.8%, 1.5%, 2.2%, 2.9%, and 2.4% respectively.

The uncertainty of the tritium and noble gas measurements results in a typical $^3H/^3He$ age precision of better than 2.5 years in this case. However, the measurement uncertainties for the noble gas concentrations are insufficient to distinguish the appropriate excess air model if the measured helium concentration is not included. While the analytical uncertainty introduces an unavoidable source of uncertainty in the $^3H/^3He$ apparent age estimate, other sources of uncertainty are often much greater and less well defined than the analytical uncertainty.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Groundwater age dating with the tritium–helium ($^3H/^3He$) method has become a powerful tool for hydrogeologists. The principle of $^3H/^3He$ dating (Tolstikhin and Kamenski, 1969) is the decay of radioactive ^3H (half-life $\tau_{1/2} = 12.32$ a (Lucas and Unterweger, 2000)) to helium-3 (^3He) and the accumulation of the decay product ^3He in groundwater. Combined determination of the ^3H and tritiogenic ^3He ($^3He_{trit}$) concentrations in groundwater allows for the calculation of the apparent $^3H/^3He$ age (τ) given the decay constant of ^3H ($\lambda = \ln(2)/\tau_{1/2} = 0.05626\ a^{-1}$) (Eq. (1)).

$$\tau = \ln\left(1 + \left[^3He_{trit}\right]/\left[^3H\right]\right)\lambda^{-1} \quad (1)$$

The apparent $^3H/^3He$ age corresponds to the groundwater travel time under the assumption that ^3He is confined in groundwater below the water table and both ^3H and ^3He are transported at the same rate as the groundwater flow. First applications of $^3H/^3He$ dating were published in 1987 (Takaoka and Mizutani, 1987) and 1988 (Poreda et al., 1988; Schlosser et al., 1988).

Tritium is naturally produced in the atmosphere by cosmic radiation resulting in a tritium concentration in precipitation of less than 10 tritium units (1 TU corresponds to a $^3H/^1H$ ratio of 10^{-18}). Large quantities of ^3H were released into the stratosphere since 1953 by above ground testing of thermonuclear devices. ^3H enters the groundwater system by infiltration of tritiated water

* Corresponding author. Tel.: +1 925 423 0956.
E-mail addresses: visser3@llnl.gov (A. Visser), Elise.Fourre@lsce.ipsl.fr (E. Fourré), barbecot.florent@uqam.ca (F. Barbecot), luc.aquilina@univ-rennes1.fr (L. Aquilina), thierry.labasque@univ-rennes1.fr (T. Labasque), virginie.vergnaud@univ-rennes1.fr (V. Vergnaud), esser1@llnl.gov (B.K. Esser).
[1] Tel.: +33 1 69 08 41 72.
[2] Tel.: +1 514 987 3000x7786.
[3] Tel.: +33 2 23 23 65 89.
[4] Tel.: +1 925 423 0956.

http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.03.005
0883-2927/© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

($^3H^1HO$) in precipitation. The historical concentrations of tritium in precipitation have been monitored at several locations around the world by the Global Network of Isotopes in Precipitation (GNIP) network and are available online from the International Atomic Energy Agency (IAEA).

Groundwater contains ^3He from five sources: equilibration with the atmosphere, excess air from bubble entrainment in the unsaturated zone, nuclear fission of ^6Li (nucleogenic: $^6Li(n,\alpha)\ ^3H \rightarrow\ ^3He$) associated with the production of ^4He by U–Th decay (radiogenic ^4He) (Schlosser et al., 1989), mantle helium and tritium decay (tritiogenic). $^3H/^3He$ dating requires calculating the tritiogenic component by subtracting the atmospheric components (equilibrium and excess air) from the measured ^3He concentration (if the nucleogenic and mantle helium components are negligible). If the recharge temperature is known, the excess air is assumed to be unfractionated with respect to the atmosphere and the $^4He/Ne$ ratio indicates that no terrigenic helium (radiogenic or mantle helium) is present, the atmospheric component can be derived from the concentration of ^4He. If terrigenic helium is present, the atmospheric helium component can be derived from the concentration of neon (Schlosser et al., 1989) assuming a known recharge temperature and unfractionated or no excess air. A more advanced method is to derive the atmospheric ^3He component from inverse fitting the concentrations of the other noble gases to excess air fractionation models. The resulting "derived parameters" (noble gas recharge temperature, excess air amount and fractionation) are in itself useful proxies of past recharge conditions (Aeschbach-Hertig et al., 2000; Stute et al., 1995). Radiogenic helium is also a tracer for groundwater age, typically in the range of 10^3 to 10^6 years (Marine, 1979).

The uncertainty of the apparent $^3H/^3He$ age (σ_τ) depends on the analytical precision of the ^3H measurement (σ_{3H}) and uncertainty of the tritiogenic ^3He component ($\sigma_{3Hetrit}$) derived from the propagation of the noble gas measurement uncertainty (Solomon et al., 1993). $\sigma_{3Hetrit}$ includes the uncertainty of the helium isotope ratio of a terrigenic component, if present. A linear approximation of the age uncertainty is given by Eq. (2).

$$\sigma_\tau = \lambda^{-1}\left([^3H] + [^3He_{trit}]\right)^{-1}\left(\sigma^2_{3Hetrit} + \left([^3He_{trit}]/[^3H]\right)^2\sigma^2_{3H}\right)^{1/2} \quad (2)$$

The uncertainty of the tritiogenic ^3He component includes the uncertainty in the determination of the recharge temperature and excess air fractionation (Ballentine and Hall, 1999). The purpose of this study, as part of the groundwater age-dating interlaboratory comparison exercise (Labasque et al., 2014) including also CFC and SF_6 dating techniques (Labasque, 2014), was to quantify the uncertainty related to field-sampling procedures as well as the analytical uncertainty of the ^3H and noble gas measurements, and the resulting uncertainty of the apparent $^3H/^3He$ ages and derived parameters.

For low-level tritium activity measurements in water, the International Atomic Energy Agency (IAEA) regularly organizes interlaboratory comparison exercises ("TRIC", Gröning, 2009). The last exercise, TRIC2008, included the results from 63 participating laboratories anonymously submitting the analysis results of five low level (<15 TU) tritium samples. The five samples are prepared by IAEA by gravimetric dilution of tritiated standard water with water of near-zero tritium concentration.

No such exercise exists for the analysis of noble gases in water samples. Interlaboratory comparison occurs occasionally when two laboratories with the same analytical capabilities participate in the same research project. Developments of new sampling or analytical techniques are often validated against accepted methods, often at the same laboratory (Roether et al., 2013). This is the first interlaboratory comparison exercise for noble gas analyses in water samples. The goal of this study was to assess how the demonstrated sampling and analytical uncertainty propagate into the $^3H/^3He$ groundwater age and noble gas paleotemperature reconstruction.

2. Methods

A detailed presentation of the experiment design, site geological and hydrogeological context and participants is given in (Labasque et al., 2014). Samples for the intercomparison exercise were collected from existing and previously studied wells. The observed variability is due to both analytical procedures and sample collection. The stability of the well was confirmed by repeat samples and field measurements during the time it took to collect all samples for the intercomparison exercise (Labasque et al., 2014). We therefore assume the observed variability is representative of the uncertainty that can be expected in real world studies.

2.1. Sample collection and hydrogeological description

Samples for the groundwater dating intercomparison exercise were collected on 1 February, 2012, from three previously studied wells in the Paris Basin (France). One well (Albian) is located in the confined Albian Aquifer; the other two wells (SLP4 and SLP5) are located in the shallower unconfined Fontainebleau Sands Aquifer.

The Paris basin is a 600 km wide and less than 3 km deep sedimentary basin with small dips oriented toward the depocenter. The stratigraphic succession records a geological history from beginning of the Triassic (250 Ma BP) to the present. From a hydrogeologic standpoint, this basin is a multi-layered aquifer–aquitard system associated with a southeast to northwest topographically-driven flow with recharge zones at the highest outcrops and discharge zones in the rivers or in the Channel. Some of these aquifers are exploited, e.g. the Albian sand formation, a deep protected aquifer, is used for water supply. The Albian sands of the Paris Basin represent one of the shallowest (600 m below ground level (mbgl)) confined aquifers in this thick sedimentary basin. Hydrogeologic investigations have identified an interesting stream line, between the recharge area (Gien-Auxerre, SE) and the middle of the Basin (Paris). This flow line is characterized by a strong depression of hydraulic head beneath Paris, induced by the massive pumping since last century. A hydrological and geochemical study (Raoult et al., 1997) demonstrates that locally the Albian groundwater is variously mixed with water seeping up from the underlying Neocomian aquifer. The Albian borehole is screened between 556 and 592 mbgl and was pumped continuously for one month prior to the sampling.

The unconfined Oligocene Fontainebleau Sands aquifer was selected for this investigation because its hydrogeology is well known. This aquifer has been the subject of previous tracer investigations (Corcho Alvarado et al., 2009, 2007; Schneider, 2005). It is located in the shallower part of the Paris Basin. Constituted by very fine well-sorted silica grains, the Fontainebleau Sands formation has a thickness of 50–70 m, a hydraulic transmissivity of 1×10^{-3} to $5 \times 10^{-3}\ m^2\ s^{-1}$ and a mean total porosity of about 25% (Mégnien, 1979; Ménillet, 1988; Mercier, 1981). The hydrogeological situation is characterized by spatially extended recharge at rates varying between 100 and 150 mm/yr. Groundwater mean residence times in this aquifer vary between modern and a few hundred years (Corcho Alvarado et al., 2007).

Wells in the Fontainebleau sands aquifer have generally long screened intervals. The boreholes SLP4 and SLP5 were selected for the study for two reasons: (a) the use of these wells for water supply is continuous and the drawdown was stabilized weeks before sampling, and (b) the age structure of groundwater is

relatively well constrained. Flow paths intercepted by the well have ages that expand from modern to a few hundreds of years, with a mean exponential age of about 100 years. The SLP4 and SLP5 wells have a long screened interval completely contained in the sands formation. The screened intervals are between 40–54 mbgl and 45–68 mbgl, respectively, and are constructed with a gravel pack and 0.6 m inner diameter stainless steel (CUAU inox) screened casing (Corcho Alvarado et al., 2007).

2.2. Participation

Fourteen laboratories (Table 1) participated anonymously in the intercomparison for tritium analyses. Laboratories are identified with a letter, corresponding to the letters used for the CFC and SF_6 intercomparison exercise (Labasque et al., 2014). Not all laboratories analyzed a sample from every borehole (Table 2). Fifteen laboratories participated in the noble gas intercomparison. Only laboratories reporting a helium isotope ratio (10) were included in the analysis. All ten laboratories reported results for the SLP4 borehole, nine reported results for the SLP5 borehole and only five received and reported samples from the Albian borehole due to time limitations at the borehole. All ten laboratories reported the helium isotope ratio and the concentrations of helium and neon. Eight of the ten laboratories also reported the argon, krypton and xenon concentrations. A smaller number of laboratories reported stable isotope ratios of neon, argon, krypton and xenon.

2.3. General description of methods of sampling, analysis and calibration for tritium and noble gases

For the intercomparison exercise, the analytical procedures of the different laboratories are not described in detail to ensure anonymity. The following section describes sampling procedures used for the GDAT exercise, and common procedures for the analysis and calibration of tritium and noble gases.

Tritium samples are collected unfiltered without preservative in glass or plastic bottles. Tritium can be measured in two fundamentally different ways: counting the radioactive decay or measurement of the accumulated ^3He in a closed high vacuum container (Clarke et al., 1976). Decay counting can be either liquid scintillation counting or gas proportional counting. Liquid scintillation counting of samples at environmental tritium levels requires enrichment of the ^3H by electrolytic methods.

Helium accumulation and subsequent ^3He analysis requires complete degassing of a sub-sample to remove all ^3He before accumulation of new tritiogenic ^3He over a period of typically 20–80 days. Samples are degassed by evacuation of the headspace, after heating or ultrasonic vibrations to drive the dissolved gases including ^3He into the headspace. The accumulated ^3He is measured on a high resolution sector field mass spectrometer used for the determination of the helium isotope ratio in noble gas samples, possibly after introducing an ultrapure ^4He isotope spike (Palcsu et al., 2010).

Standards of tritiated water are commercially available. For calibration of analytical systems measuring tritium at environmental levels, the commercial standards are diluted with tritium free water by gravimetric methods.

Samples for noble gas analysis are typically collected by flushing the water sample through annealed copper tubes, which are then pinched-off at either end to prevent atmospheric contamination. The volume of the water sample inside the copper tube varies between 9 and 45 mL. Alternative sampling techniques are diffusion samplers (Gardner and Solomon, 2009), glass ampoules (Roether et al., 2013) or a gas extraction system all having the advantage that the dissolved gases are extracted from the water sample in the field. For this comparison, only copper tube samples have been considered, to exclude the additional uncertainty due to different sampling procedures. For copper tubes, the dissolved

Table 2
Number of analyses reported by participating laboratories (in parentheses) for each of the boreholes.

Parameter	Borehole		
	Albian	SLP4	SLP5
^3H	19 (12)	22 (14)	21 (13)
$^3He/^4He$	10 (5)	25 (10)	23 (9)
^4He	10 (5)	25 (10)	23 (9)
Ne	10 (5)	25 (10)	22 (9)
$^{20}Ne/^{22}Ne$	5 (2)	12 (5)	11 (4)
$^{21}Ne/^{22}Ne$	0 (0)	1 (1)	0 (0)
Ar	6 (3)	19 (8)	18 (7)
$^{38}Ar/^{36}Ar$	3 (1)	6 (2)	5 (1)
$^{40}Ar/^{36}Ar$	5 (2)	12 (5)	11 (4)
Kr	6 (3)	18 (8)	17 (7)
$^{86}Kr/^{84}Kr$	0 (0)	2 (1)	2 (1)
Xe	6 (3)	19 (8)	18 (7)
$^{128}Xe/^{132}Xe$	0 (0)	1 (1)	0 (0)
$^{129}Xe/^{132}Xe$	3 (1)	6 (2)	5 (1)
$^{130}Xe/^{132}Xe$	0 (0)	3 (2)	2 (1)
$^{131}Xe/^{132}Xe$	0 (0)	1 (1)	0 (0)
$^{134}Xe/^{132}Xe$	0 (0)	1 (1)	0 (0)
$^{136}Xe/^{132}Xe$	3 (1)	6 (2)	5 (1)

Table 1
Contributors and participating laboratories.

Contributor	Laboratory	^3H	Noble gases
Suckow A., Leaney F.	CSIRO, Autralia		x
Matsumoto T., Han L.,	IAEA, Austria	x	x
Aeschbach-Hertig W.	IUP, Heidelberg, Germany	x	x
Yoon Y.Y.	KIGAM, Korea	x	
Sliwka I., Bielewski J.	INP, Poland		x
Solomon K., Rigby A.	Utah University, USA	x	x
Barbecot F., Lefebvre K.	IDES, France	x	
Travi Y, Babic M.	Lab Hydrol. Avignon, France	x	
Pauwels H., Fléhoc C.	BRGM, France	x	x
Fourré E. Jean-Baptiste P., Dapoigny A.	LSCE, France	x	x
Palcsu L.	Atomki, Hungary	x	x
Niedermann S.	GFZ Potsdam, Germany		x
Sültenfuß J.	Univ. Bremen, Germany	x	x
Otha T.	H.K.A.T. Japan	x	x
Rosanski K., Bartyzel J.	AGH Poland	x	
Gumm L., Hiscock K., Dennis P.	University of East Anglia, GB		x
Hunt A.	USGS, NG lab, USA	x	x
Visser A.	LLNL, USA	x	x
Lavielle B., Thomas B.	CENBG, France		x

gases are extracted from the sample in the laboratory using a vacuum manifold. The noble gases are purified from reactive gases by chemical gettering and separated by cryogenic adsorption to stainless steel (Lott, 2001) or activated charcoal using one or more traps. The noble gas isotopes are analyzed by pressure measurement or by a quadrupole or sector field mass spectrometer (Beyerle et al., 2000). The helium isotope ratio is determined using a high resolution sector field mass spectrometer to separate ^{3}He from isobaric interference of the ^{1}H^{2}H and H_3 molecules, typically equipped with a Faraday cup for the ^{4}He ions and an electron multiplier for the ^{3}He ions (Sültenfuß et al., 2009).

No commercial standards for dissolved noble gases exist. Analyses are calibrated against atmosphere containing fixed noble gas abundances and/or air equilibrated water standards. Special devices have been developed to speed the equilibration of noble gases between the water and gas phase. Special attention to contamination is required for creating air equilibrated water standards in laboratory buildings where helium or other noble gases are used for leak-checking or cryogenic purposes.

2.4. Data reduction

All laboratories reported noble gas concentrations as cm^3 STP per mass of sample (g or kg). Sample salinity was below 1 mg/L and not considered. Some laboratories reported concentrations of noble gas isotopes, rather than atomic concentrations of noble gases (e.g. ^{20}Ne and ^{22}Ne instead of Ne). The noble gas concentrations in these samples were calculated from the most abundant isotope, assuming atmospheric isotope ratios (e.g. Eqs. (3) and (4)).

$$\mathrm{Ne}_{\mathrm{sample}} = {}^{20}\mathrm{Ne}_{\mathrm{sample}}/0.905 \tag{3}$$

$$\mathrm{Ar}_{\mathrm{sample}} = {}^{40}\mathrm{Ar}_{\mathrm{sample}}/0.996 \tag{4}$$

If a measured noble gas isotope ratio was not reported directly but concentrations of multiple isotopes were reported, the isotope ratio was calculated by dividing the reported isotope concentrations (e.g. Eqs. (5) and (6)). If the measured helium isotope ratio was reported in terms of the atmospheric ratio (Ra), the value was multiplied by 1.384×10^{-6}.

$$R_{\mathrm{sample}} = {}^{3}\mathrm{He}_{\mathrm{sample}}/{}^{4}\mathrm{He}_{\mathrm{sample}} \tag{5}$$

$$20/22\mathrm{Ne}_{\mathrm{sample}} = {}^{20}\mathrm{Ne}_{\mathrm{sample}}/{}^{22}\mathrm{Ne}_{\mathrm{sample}} \tag{6}$$

It is not certain that all labs used the same atmospheric compositions to relate their results to. This is especially critical in case of Ar, where different values for ^{40}Ar/^{36}Ar differ by 1%. The scatter between different labs may in part be due to different air normalizations.

Before the statistical analyses were performed, outliers were identified by a non-parametric statistical method and visualized using box-and-whisker plots. Measured values were identified as outliers if the distance from the top or bottom 25th percentile was larger than 1.5 times the interquartile range. The box in box–whisker plots represents the interquartile range; the median is represented by a bold horizontal line. The whiskers extend to 1.5 times the interquartile range from the 25th and 75th percentile or the extreme value, whichever is closest to the median. Outliers as identified by this method are plotted separately.

2.5. Statistical analyses

The purpose of the statistical analyses was to derive four metrics of the analytical performance of the tritium and noble gas laboratories individually and as a community. These metrics include some inevitable uncertainty due to sample collection. The first two metrics are of reproducibility across all participating laboratories in aggregate. The last two metrics consider the performance of individual participating laboratories. All metrics use a borehole mean (μ_b) as a reference. To avoid bias towards laboratories reporting more replicates, the mean of the replicates from the same borehole analyzed by the same laboratory ($\mu_{b,l}$) was first calculated. The borehole mean (μ_b) was then calculated as the mean of the laboratory replicate means ($\mu_{b,l}$). The borehole mean was not weighted, i.e. the uncertainties in the laboratory means were not taken into account.

The first metric is the laboratory mean reproducibility (σ_{lm}). This metric is a measure of the reproducibility of replicate sample analyses across all laboratories, i.e. the reproducibility across laboratories of the mean of a replicate sample set analyzed by any of the participating laboratories. It was calculated for each borehole as the standard deviation of all laboratory replicate means, divided by the borehole mean (μ_b).

The second metric is the single sample reproducibility (σ_{ss}). This metric is a measure of the reproducibility of an individual sample analysis across all laboratories, i.e. the reproducibility across laboratories of a single sample analysis by any of the participating laboratories. The single sample reproducibility was calculated as the standard deviation of all reported results (excluding the outliers) from a single borehole, divided by the borehole mean (μ_b).

The third and fourth metric pertain to the performance of the participating laboratories. These are the laboratory bias (β_l) and the laboratory sample reproducibility (σ_{ls}), calculated as the mean and standard deviation of the laboratory residuals (ρ_l). The laboratory residuals were calculated as the differences between the measured values in each sample and the borehole mean values (μ_b), including the samples defined as outliers. These residuals were combined for SLP4 and SLP5. The Albian residuals were not included because the small number of samples reduces the reliability of the borehole mean.

Differences between measured concentrations in replicate samples and the borehole mean value are due to a combination of random measurement error and possibly a systematic laboratory bias (e.g. due to inaccurate calibration). If deviations are due to random measurement error, the laboratory bias (β_l) is expected to be less than the laboratory sample reproducibility (σ_{ls}). A laboratory bias significantly greater than the laboratory sample reproducibility indicates an inaccurate calibration.

2.6. Noble gas dissolution models

The measured noble gases were fitted to three commonly used excess air models (unfractionated air (UA: Heaton and Vogel, 1981), closed equilibrium (CE: Aeschbach-Hertig et al., 1999), and partial re-equilibration (PR: Stute et al., 1995)). The recharge elevation was assumed to be 100 meters above mean sea level, based on the reported surface elevation of 150 m and a water table depth of 50 m. The salinity was assumed to be zero. The best fit was obtained by minimizing the uncertainty-weighted squared deviations between modeled and measured concentrations (Ballentine and Hall, 1999), denoted by χ^2 (Eq. (7)), using a bound constrained quasi-Newton method (Byrd et al., 1995).

$$\chi^2 = \sum_i \frac{(C_{i,o} - C_{i,m})^2}{\sigma_i^2} \quad (\mathrm{i} = \mathrm{Ne, Ar, Kr, Xe}) \tag{7}$$

$C_{i,m}$ are the modeled noble gas concentrations; $C_{i,o}$ and σ_i^2 are the observed noble gas concentrations and their uncertainties. The probability of the obtained fit can be expressed if the degrees of freedom are greater than zero (Johnson et al., 1995).

The excess air models were initially fitted to the noble gas concentrations excluding helium, because the presence of terrigenic helium cannot be reproduced by the excess air models. The excess air models were also fitted to all noble gas concentrations including helium, for boreholes where no terrigenic helium was detected, to derive a better constrained estimate for the fractionation of the excess air component. The fitting results and derived parameters are presented for each separate excess air model for the entire data set.

Terrigenic ^{4}He and tritiogenic ^{3}He concentrations were derived by subtracting the modeled atmospheric concentrations (He_m) from the sample concentrations (He_s) (Eqs. (8)–(10)).

$$^3He_s = R_s \times {}^4He_s \tag{8}$$

$$^4He_{rad} = {}^4He_s - {}^4He_m \tag{9}$$

$$^3He_{trit} = {}^3He_s - {}^3He_m \tag{10}$$

For nine samples, Ar, Kr and Xe measurements are not available. The helium and neon isotope measurements collected from the production wells do not provide sufficient information to estimate excess air fractionation and these samples were therefore not included in the excess air model fit.

The terrigenic and tritiogenic helium in all samples was also calculated based on the helium and neon measurements alone, assuming a recharge temperature equal to the mean annual air temperature (11.0 ± 0.6 °C). For this model, the terrigenic helium concentration is calculated from the equilibrium neon and helium concentrations at the recharge temperature and elevation ($Ne_{eq} = 1.97 \times 10^{-7}$ cm^3 STP/g and $^4He_{eq} = 4.57 \times 10^{-8}$ cm^3 STP/g) and the ratio of helium and neon in the atmosphere ($(He/Ne)_{atm} = 0.2882$) (Eq. (11)).

$$^4He_{rad} = He_s - (He/Ne)_{atm} \times (Ne_s - Ne_{eq}) - {}^4He_{eq} \tag{11}$$

For this model, referred to as the helium-model, the tritiogenic helium concentration ($^3He_{trit,He}$) is calculated from the measured sample helium isotope ratio (R_s) and concentration (He_s), the atmospheric helium isotope ratio ($R_a = 1.384 \times 10^{-6}$), the equilibrium helium concentration ($^4He_{eq}$) and the helium isotope dissolution fractionation factor ($\alpha = 0.983$) (Eq. (12)).

$$^3He_{trit,He} = (R_s - R_a) \times {}^4He_s + (1 - \alpha) \times R_a \times {}^4He_{eq} \tag{12}$$

The uncertainty associated with the tritiogenic helium calculation by the helium-model is derived from the measurement uncertainties of the helium isotope ratio and helium concentration, assuming these are uncorrelated and the uncertainty of the equilibrium helium concentration is negligible:

$$\sigma_{3Hetrit,He} = \left(((R_s - R_a) \times \sigma_{4Hes})^2 + (\sigma_{Rs} \times {}^4He_s)^2 + (\sigma_{4Hes} \times \sigma_{Rs})^2\right)^{1/2} \tag{13}$$

The helium-model could be extended to include the radiogenic helium component, assuming a $^3He/^4He$ ratio for the radiogenic component.

Apparent tritium–helium ages were calculated from estimated tritiogenic helium concentrations calculated from the helium-model as well as more advanced excess air models. The mean tritium concentration in each borehole was used first to quantify the uncertainty in the age estimate derived from the noble gas and excess air model uncertainties. The tritium concentrations measured in each separate sample were used second to illustrate the uncertainty in the age estimate derived from the tritium and noble gas measurement uncertainties.

2.7. Numerical example of age uncertainty sources for typical Northern Hemisphere groundwater ages

The effect of the tritium and noble gas uncertainty on the $^3H/^3He$ age uncertainty depends non-linearly on the measured values of ^3H and $^3He_{trit}$. In addition, the proportion of tritiogenic helium to total helium depends on the concentration of atmospheric helium in the groundwater sample, and on the historical concentrations of tritium in precipitation which have varied several orders of magnitude. To illustrate these effects, the measurement uncertainties were propagated through the age calculations of the helium model, in a numerical exercise of hypothetical groundwater samples collected under ideal conditions. These conditions assume (1) pure piston flow (i.e. no mixing of ages by dispersion of well pumping, (2) a known recharge temperature of 10 °C and an unfractionated excess air component of 0, 5 or 10 cm^3 STP/kg, (3) tritium concentrations in recharging groundwater as measured by the IAEA in precipitation in Vienna, Austria, (4) no decay of tritium in the unsaturated zone and no loss of tritiogenic helium to the atmosphere, and (5) no terrigenic helium. The decay of the annual mean concentrations of ^3H to $^3He_{trit}$ from the time of recharge to 2012 was calculated, and the $^3He_{trit}$ was added to the atmospheric ^3He component to calculate the resulting helium isotope ratio. The uncertainties of the tritium, helium isotope ratio and ^4He concentration measurements were set to the observed laboratory mean reproducibility. The apparent $^3H/^3He$ ages (Eq. (1)) and uncertainties (Eq. (2)) were calculated from the tritiogenic helium (Eq. (12)) and associated uncertainty (Eq. (13)) following the helium-model. To quantify the contribution of the tritiogenic helium uncertainty ($C\sigma_{3Hetrit}$) to the linear approximation of the apparent $^3H/^3He$ age uncertainty (Eq. (2)), it was calculated as:

$$C\sigma_{3Hetrit} = \sigma^2_{3Hetrit} / \left(\sigma^2_{3Hetrit} + \left([^3He_{trit}]/[^3H]\right)^2 \sigma^2_{3H}\right) \tag{14}$$

3. Results

3.1. Measured tritium concentrations

Tritium was reported for 17 samples from the Albian borehole. Measured tritium concentrations are near zero in the Albian borehole (Fig. 1g, Table 3). Negative reported values for the Albian are expressed in the Fig. 1g boxplot. Two measured values were identified as outliers for the Albian samples. The tritium concentration was below the detection limit for nine of the 12 laboratories (14 of the 19 samples analyzed). Tritium was measured above the measurement uncertainty by two laboratories at concentrations between 0.049 and 0.09 TU, with measurement uncertainty between 0.019 and 0.03 TU. These measurements would support a small fraction of modern water in the Albian samples. The reproducibility of the Albian was not calculated because the mean value was close to zero.

Tritium was reported for 22 samples from borehole SLP4 and 20 from borehole SLP5. Measured tritium concentrations vary between 6.3 and 2.6 TU (Fig. 1g). These values for boreholes SLP4 and SLP5 are lower than the tritium concentrations of 7.8 ± 0.8 and 4.0 ± 0.8 TU respectively in samples collected in 2001 reported by Corcho Alvarado et al. (2007).

The single sample reproducibility of the tritium measurements was 13.9% and 15.6% for the SLP4 and SLP5 samples. A linear regression of tritium single sample analysis standard deviation against concentration shows that the standard deviation of the tritium measurements can be approximated by 13% of the measured value plus 0.04 TU. Analysis of the tritium data reported in the 2008 IAEA tritium interlaboratory comparison (TRIC2008) yields a similar reproducibility, showing a trend with an offset of 0.3TU and a slope of 10% of the measured value (after excluding the outliers). Three of the 53 laboratories participating in TRIC2008

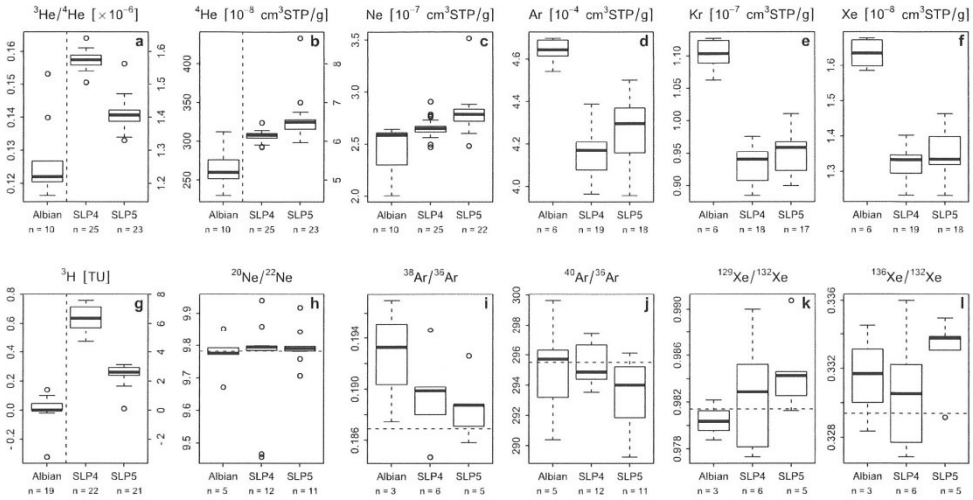


Fig. 1. Box–whisker plots for noble gas and tritium concentrations and noble gas isotope ratios measured in each sample. Bold horizontal line represents median, box represents 25–75% quantiles, whiskers extend to 1.5 times the interquartile range or the maximum value (whichever is closer to the median), outlying values are plotted if beyond the whiskers. Note different axes for $^3He/^4He$, ^4He and ^3H for Albian (left) and SLP4 and SLP5 (right).

Table 3
Mean measured values, excluding the identified outliers, relative laboratory mean reproducibility (σ_{lm}) and single sample reproducibility (σ_{ss}) and number of outliers.

	$^3He/^4He$ (–) 10^{-6}	^4He (cm^3 STP/g) 10^{-8}	Ne (cm^3 STP/g) 10^{-7}	Ar (cm^3 STP/g) 10^{-4}	Kr (cm^3 STP/g) 10^{-8}	Xe (cm^3 STP/g) 10^{-8}
Mean						
Albian	0.122	267	2.42	4.64	11.02	1.62
SLP4	1.57	6.15	2.63	4.13	9.29	1.32
SLP5	1.41	6.44	2.77	4.26	9.50	1.34
Laboratory mean reproducibility						
Albian	3.0%	11.2%	11.0%	0.2%	1.3%	2.9%
SLP4	1.4%	1.8%	1.5%	2.2%	2.9%	2.4%
SLP5	2.4%	3.1%	2.1%	3.1%	2.7%	2.5%
Single sample reproducibility						
Albian	2.8%	9.1%	8.5%	1.2%	2.2%	2.6%
SLP4	1.3%	1.5%	1.5%	2.5%	3.1%	3.5%
SLP5	2.0%	3.1%	2.7%	3.7%	3.6%	4.7%
Outliers						
Albian	2	0	0	0	0	0
SLP4	2	4	7	0	0	0
SLP5	2	2	2	0	0	0
	^3H (TU)	$^{20}Ne/^{22}Ne$ (–)	$^{38}Ar/^{36}Ar$ (–)	$^{40}Ar/^{36}Ar$ (–)	$^{129}Xe/^{132}Xe$ (–)	$^{136}Xe/^{132}Xe$ (–)
Mean						
Albian	0.02	9.78	0.193	295	0.980	0.332
SLP4	6.34	9.79	0.189	295	0.986	0.333
SLP5	2.58	9.79	0.188	294	0.983	0.334
Laboratory mean reproducibility						
Albian	–	0.13%	–	1.3%	–	–
SLP4	13.5%	0.05%	0.7%	0.4%	0.6%	1.4%
SLP5	16.2%	0.05%	–	0.7%	–	–
Single sample reproducibility						
Albian	–	0.11%	2.5%	1.2%	0.2%	0.9%
SLP4	13.9%	0.06%	0.5%	0.5%	0.5%	1.0%
SLP5	15.6%	0.06%	0.8%	0.8%	0.2%	0.2%
Outliers						
Albian	2	2	0	0	0	0
SLP4	0	4	2	0	0	0
SLP5	1	4	1	0	1	1

1

2

analyzed tritium by ^{3}He accumulation, three by gas proportional counting and 47 by liquid scintillation counting after enrichment. In contrast, ten of the 14 laboratories reporting tritium to this exercise also report a helium isotope ratio, and it is likely that these laboratories use ^{3}He accumulation for tritium determination.

3.2. Measured noble gas concentrations and isotope ratios

The helium isotope ratio (Fig. 1a, Table 3) was measured in 8 samples of the Albian borehole and 23 and 21 samples of the boreholes SLP4 and SLP5. The helium isotope ratio of the Albian borehole ($0.122 \pm 0.035 \times 10^{-6}$) indicates the presence of terrigenic helium. The helium isotope ratios of both SLP4 and SLP5 are elevated above the atmospheric ratio indicating the presence of tritiogenic helium. Outliers are present in the data from all three boreholes. The reproducibility of the Albian helium isotope ratio measurement is 2.8%, and higher than that of the SLP4 and SLP5 boreholes (1.2% and 2.0%), possibly due to the low ratio or the smaller number of samples analyzed.

The terrigenic helium is confirmed in the measured concentrations of ^{4}He (Fig. 1b, $n = 10$). The mean helium concentrations in SLP4 ($n = 21$) and SLP5 ($n = 21$) are similar ($6.1–6.4 \times 10^{-8}$ cm^3-STP/g). The helium concentrations measured in borehole SLP4 do not follow a normal distribution (Shapiro–Wilk normality test (Shapiro and Wilk, 1965), p-value = 0.024). Besides the two outliers identified in the boxplot, visual inspection showed two more data points from a single laboratory that were substantially lower than the rest of the distribution. These were not manually removed to avoid subjectively biasing the data. The reproducibility of the helium measurements varies from less than 1% for the Albian borehole, to 1.5% and 3% for the other boreholes.

The measured neon concentrations (Fig. 1c) are similar ($2.5–2.8 \times 10^{-7}$ cm^3 STP/g) for the three boreholes as well, and contain a few outliers. The reproducibility of the Albian measurements is 8%. The relatively poor reproducibility is possibly due to an outlier that was not identified as such, due to the small number of samples, or – depending on the instrumental details – because the high concentration of ^{4}He limited the amount of neon to be admitted to the mass spectrometer. The reproducibility for the other boreholes is comparable to the reproducibility of the helium concentrations.

Argon, krypton and xenon concentrations (Fig. 1d, e and f) were measured in 6, 19 and 18 samples from the Albian, SLP4 and SLP5 boreholes. All heavy noble gas concentrations are significantly higher in the Albian borehole than the SLP4 and SLP5 boreholes. The reproducibility varies from 1.2% for the argon measurements from the Albian borehole, to 4.7% for the xenon measurements in the borehole SLP5. No outliers are identified in these data.

A smaller number of laboratories have reported isotope ratios for neon, argon, krypton and xenon. Fig. 1(h-l) shows boxplots for the isotope ratios that were reported by more than one laboratory. Both high and low outliers are reported for the ^{20}Ne/^{22}Ne isotope ratio. The isotope ratios of argon (38 and 40 over 36) and xenon (129 and 136 over 132) show small deviations from the atmospheric isotope ratios.

The measured values for the noble gases are close to the values published previously for boreholes SLP4 and SLP5 (Corcho Alvarado et al., 2007). Surprisingly, the helium isotope ratios for SLP4 and SLP5 have changed between 2001 and 2012. In 2001, SLP4 showed a near atmospheric helium isotope ratio of $1.40 \pm 0.01 \times 10^{-6}$ and SLP5 showed an elevated ratio of $1.53 \pm 0.01 \times 10^{-6}$. In 2012, helium isotope ratios for SLP4 and SLP5 are $1.57 \pm 0.02 \times 10^{-6}$ and $1.41 \pm 0.03 \times 10^{-6}$.

3.3. Sources of measurement uncertainty

The standard deviations of all measured noble gas concentrations are systematically higher for SLP5 than for SLP4. Therefore we assume that the reproducibility observed in borehole SLP4 represents the analytical uncertainty, while some of the variation observed in borehole SLP5 may be caused by variations during sampling. Particular attention was paid to pumping a homogeneous fluid during the whole sampling experiment (Labasque et al., 2014). No significant changes in field parameters were noticed during the sampling on SLP5.

Differences between the single sample reproducibility and the laboratory mean reproducibility are insightful of the origins of the variation. If measurement uncertainty was the result of unbiased white noise, the laboratory mean reproducibility would be smaller than the single sample reproducibility. This is true for Kr and Xe, and to a lesser extent for Ne and Ar. The single sample reproducibility and laboratory mean reproducibility of the helium concentration and isotope ratio measurements are equally large. This implies that measurement uncertainty is the result of the variation in laboratory means, rather than random variations between samples, indicating that improvements would be possible by cross-calibration against a common standard.

To investigate the laboratory bias and reproducibility, Figs. 2 and 3 summarize for each of the laboratories the residuals of samples from SLP4 and SLP5 from the respective borehole means. The samples from the Albian borehole were excluded from the analysis, because the mean values calculated for this borehole are more uncertain due to the small number of analyses. Because not all laboratories provided sufficient measurements to reliably calculate the laboratory sample reproducibility, no quantitative analysis was performed (e.g. z-scores or χ^2 analysis). The horizontal bar represents the laboratory bias, the vertical bar the laboratory reproducibility, both calculated from the limited number of reported analyses. The outliers as defined by the box–whisker plot analyses are included here.

The differences between all the measured sample tritium concentrations and the borehole mean concentrations may illustrate whether the deviations are due to random error or systematic bias. For example, laboratories Q and U appear to provide very precise measurements, close to the borehole means. Laboratory F provides less precise tritium measurements, but the mean of the differences is close to zero. Laboratories W and X provide precise measurements, with a bias from the borehole means.

For noble gases (Fig. 3), the differences between the measured concentrations and the mean concentrations of boreholes SLP4 and SLP5 show that some laboratories provide very precise (reproducible) measurements that are significantly biased (e.g. krypton measured by laboratory F), while other laboratories provide bias free measurements with a poor reproducibility (e.g. neon measured by laboratory J).

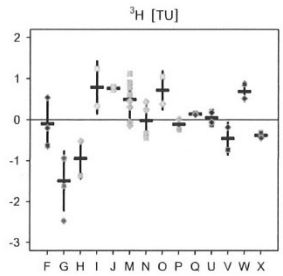


Fig. 2. Differences between measured sample tritium concentrations and the borehole mean concentration.

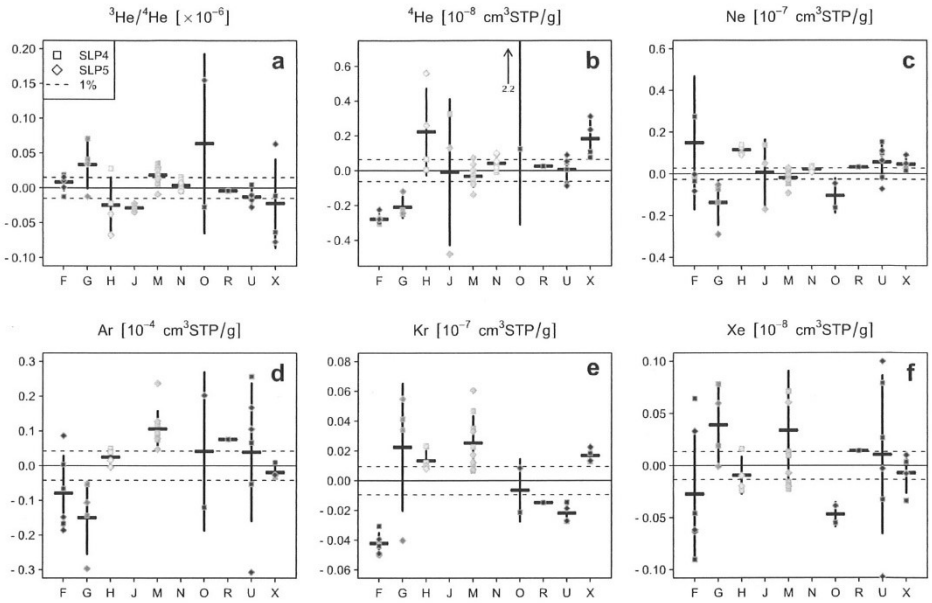


Fig. 3. Differences between measured sample concentrations and the borehole mean concentration, for the helium isotope ratio and noble gas concentrations.

Table 4a
Results from fitting the three excess air models to the Ne, Ar, Kr and Xe concentrations.

Parameter	Borehole	Excess air model		
		UA	CE	PR
χ^2	All	51.4	37.0	38.0
χ^2 Probability	All	99.9%	73%	69%
Noble gas recharge temperature				
	Albian	4.2 ± 0.4	4.2 ± 0.5	4.3 ± 0.5
	SLP4	10.2 ± 0.9	10.6 ± 1.0	10.7 ± 1.1
	SLP5	9.9 ± 1.4	10.4 ± 1.5	10.5 ± 1.6

Table 4b
Results from fitting the three excess air models to all noble gas concentrations including helium.

Parameter	Borehole	Excess air model		
		UA	CE	PR
χ^2	SLP4 + SLP5	114.4	63.6	56.7
χ^2 Probability	SLP4 + SLP5	82%	97%	99%
Noble gas recharge temperature				
	SLP4	9.6 ± 0.8	10.8 ± 1.0	10.5 ± 1.2
	SLP5	9.3 ± 1.3	10.5 ± 1.3	10.4 ± 2.1

3.4. Excess air model fit

Each of the three excess air models was fitted to the measured concentrations of Ne, Ar, Kr and Xe in all samples (Table 4). All samples but one fit to all three excess air models. Two samples lack a Kr measurement and could not be fitted to the CE and PR model. The goodness of a fit to each of the three models was assessed from the sum of error-weighted squared deviations (χ^2) for all samples from all boreholes, given the total number of degrees of freedom, defined by the number of samples (43) and the number of model parameter degrees of freedom (2 for UA, 1 for CE, and 1 for PR). The total sum of χ^2 was higher for the UA model (51.4) than for the CE (37.0) or PR model (38.0). Nevertheless, the unfractionated air model was the most probable model because of its larger number of degrees of freedom. For the UA model, the combined probability of the observed χ^2 is 99.9%. Given the measurement uncertainties, the UA model appears to be capable of accommodating the variations in measured concentrations by varying the parameters of the model.

3.5. Noble gas recharge temperature, excess air amount and fractionation

The noble gas recharge temperatures estimated by the three different models are consistent with one another (Fig. 4). Groundwater sampled from the Albian borehole has a model recharge temperature of 4.2 to 4.3 ± 0.5 °C, while the groundwater in boreholes SLP4 and SLP5 have a recharge temperature of 9.9–10.7 ± 1.6 °C, slightly below present day mean annual air temperature of 11.0 ± 0.6 °C (Corcho Alvarado et al., 2007). These results are consistent with a previously published and more elaborate discussion of the noble gas recharge temperatures of these wells (Corcho Alvarado et al., 2009).

3.6. Differences between excess air model fits to 4 and 5 noble gases

The UA excess air model fitted to all five noble gases consistently estimates a lower recharge temperature than when excluding helium (paired t-test: $\Delta T = -0.3$ °C, p-value < 0.01). The CE model shows the opposite pattern, estimating a higher recharge temperature when including helium into the fit (paired t-test:

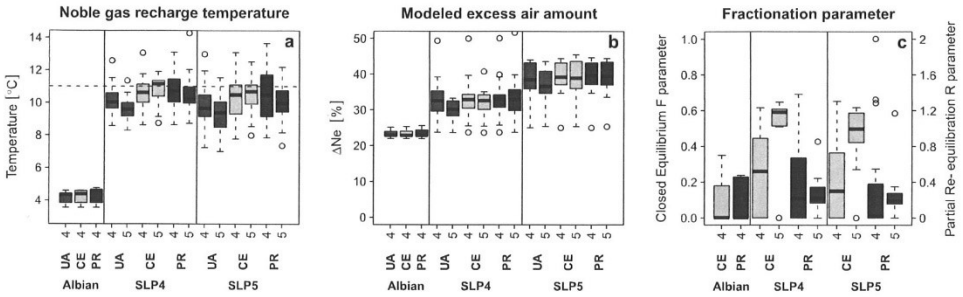


Fig. 4. Derived parameters recharge temperature (a), modeled excess air amount expressed as ΔNe (b) and excess air fractionation parameter (c) derived from the excess air models fitted to four noble gases (Ne, Ar, Kr, Xe: horizontal axis label 4) and five noble gases (He, Ne, Ar, Kr, Xe: horizontal axis label 5).

$\Delta T = 0.4$ °C, $P < 0.01$). No significant difference is found for the PR model. The estimated amount of excess air does not change when fitting the CE and PR model to five noble gases, but is lower in the UA model for 5-gas fits. The excess air fractionation parameters are higher for the CE model (expressing more fractionation), nearly the same for the PR model at borehole SLP4, and higher for the PR model at borehole SLP5. The reproducibility of the excess air fractionation parameters is improved for both models at both boreholes, showing a better constraint of the model parameters by the additional helium measurements. Including helium in the model fit may not always be possible due to non-atmospheric helium. If non-atmospheric helium is not detected fitting to four noble gases (Ne–Xe), including helium is recommended.

3.7. Terrigenic and tritiogenic helium

The terrigenic helium concentrations were calculated as the difference between the measured helium and modeled atmospheric helium concentrations. The Albian borehole contains 2.5×10^{-6} - cm^3 STP/g terrigenic helium. The terrigenic helium isotope ratio in these samples is $1.0 \pm 0.14 \times 10^{-7}$.

The calculated terrigenic helium concentrations for SLP4 and SLP5 show consistently negative values for the UA and CE models fitted to four noble gases. This suggests that the excess air in these boreholes is more fractionated than the CE model can derive from the noble gas concentrations excluding helium. Each of the three excess air models was fitted again to the measured concentrations, this time including helium. The helium residuals of the models including helium in the fit (Fig. 5b) show that the PR model is capable of precisely reproducing the measured helium concentrations. Both the UA and CE model show a consistent negative residual, although the CE model residual falls within the single sample measurement uncertainty observed for SLP4 (dashed horizontal lines).

3.8. Apparent $^3H/^3He$ age and propagated uncertainty

Tritiogenic helium concentrations in SLP4 and SLP5 were calculated from the noble gas fit including helium. The median concentration of tritiogenic helium in SLP4 varies between 1.20 and 1.45×10^{-14} cm^3 STP/g, equivalent to 4.9 TU (UA) and 5.8 TU (PR). The median concentration of tritiogenic helium in SLP5 varies between 1.4×10^{-15} and 4.4×10^{-15} cm^3 STP/g, equivalent to 0.6 TU (UA) and 1.8 TU (PR). Physically impossible negative values for tritiogenic helium were set to zero. The better fit to the ^4He concentration by the PR model is reflected in the smaller ^4He residuals, and results in systematically higher estimates of the tritiogenic ^3He concentrations.

The helium-model (Eq. (12)) results in an estimate of the tritiogenic helium concentration close to that of the CE model (Fig. 6a). The CE model is based on fractionation between noble gases and isotopes due to solubility differences. Fractionation of the helium isotopes is therefore negligible. The PR model is based on fractionation between noble gases and isotopes based on their diffusivities. Because of the difference in ^3He and ^4He diffusivity, corresponding to the square root of the inverse of their masses, the derived fractionation between the noble gases is exaggerated by the diffusive fractionation of the helium isotopes. The result is a lower estimate

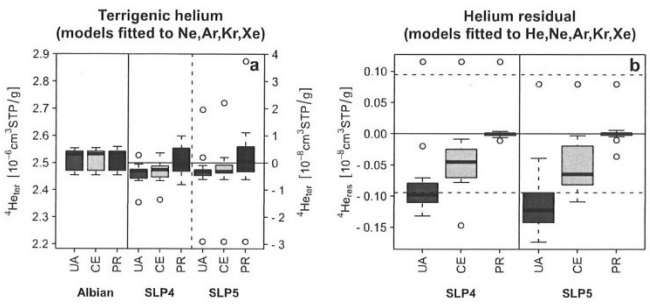


Fig. 5. Terrigenic helium (a) observed in boreholes Albian, SLP4 and SLP5, derived from excess air models fitted to Ne, Ar, Kr and Xe. Helium residual (b) of the excess air models fitted to He, Ne, Ar, Kr and Xe shows that the PR model is better capable of reproducing the measured helium concentrations. Dashed lines show the measurement uncertainty of 0.095×10^{-8} cm^3 STP/g for helium.

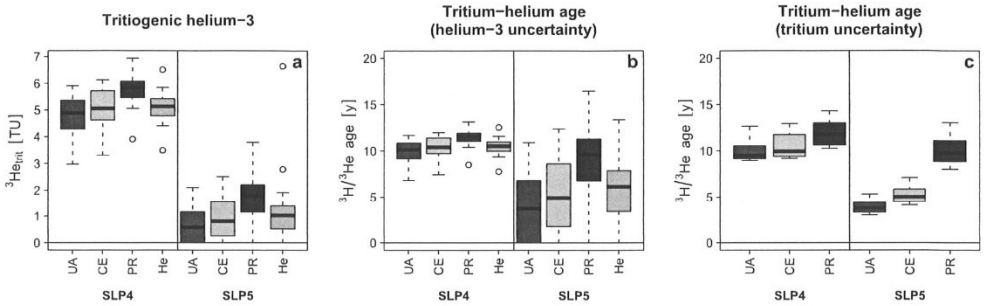


Fig. 6. (a) Tritiogenic ^{3}He, derived from each excess air model (UA, CE or PR) and from the measured helium concentration and isotope ratio alone (helium-model, He). (b) Apparent $^3H/^3He$ age, calculated from the mean tritium concentration in the borehole. (c) Apparent $^3H/^3He$ age, calculated from the measured tritium concentrations and mean tritiogenic helium in each borehole, according to the three excess air models.

of the atmospheric ^{3}He concentration, resulting in a higher concentration of tritiogenic ^{3}He.

The helium model behaves similarly to the CE model fitted to all 5 noble gases, in the sense that it closely captures the concentration of atmospheric ^{4}He and ^{3}He, but it considers no additional fractionation between the helium isotopes.

3.9. $^3H/^3He$ ages

The variability between models of the $^3H/^3He$ groundwater age will depend on the variability of the tritium concentration, model estimates of the excess air and tritiogenic helium concentration, and the relative magnitude of the ^{3}H and $^3He_{trit}$ estimates. To evaluate the contributions of tritium and tritiogenic helium, ages were calculated first from well mean tritium concentration and sample specific estimated tritiogenic helium estimates (Fig. 6b) expressing the tritiogenic helium uncertainty, and second from well mean tritiogenic helium concentrations and sample specific measured tritium concentrations (Fig. 6b) expressing the tritium uncertainty.

In borehole SLP4, assuming a mean measured tritium concentration of 6.2 TU, the median apparent $^3H/^3He$ ages vary between 10.3 years (UA) and 11.7 years (PR), reflecting the differences in tritiogenic helium estimates resulting from corrections for non-tritiogenic ^{3}He between models. For borehole SLP5, assuming the mean measured tritium concentration of 2.4 TU, the variation between the median estimated $^3H/^3He$ ages is much larger, between 3.8 and 9.8 years. For all models, the variability of the estimated ages is also larger for SLP5 than for SLP4 because the concentrations of ^{3}H and $^3He_{trit}$ are lower while the analytical uncertainty is similar.

The uncertainty in the groundwater age estimation that results from uncertainty in tritium concentration can be assessed by calculating $^3H/^3He$ ages using the borehole mean for tritiogenic helium concentrations and tritium concentrations measurements from all laboratories. For SLP4, the variation in ages for each of the models is similar to the variation between the excess air models. In this case, the contribution of the tritium uncertainty is equivalent to the subjective uncertainty of the excess air model choice.

For the SLP5 borehole, the uncertainty in the age estimate as the result of the tritium measurement uncertainty is smaller than the differences between the three excess air models. Here the choice of excess air model dominates the uncertainty of the age estimate.

3.10. Numerical example of age uncertainty sources for typical Northern Hemisphere groundwater ages

For groundwater with an age of 1 year and an initial ^{3}H concentration of 11.3 TU, the measurement uncertainties for tritium (based on the linear regression model $\sigma_{3H} = 0.04\,TU + 13\% \times [^3H]$, Section 3.1) and noble gases in groundwater (1.4% and 1.8% for the helium isotope ratio and concentration respectively, Fig. 7) result in uncertainties of 1.4 TU for ^{3}H and the equivalent of 0.4 TU for $^3He_{trit}$. In this case, the resulting uncertainty of a $^3H/^3He$ groundwater age is 0.5 years under the ideal circumstance of no excess air. Groundwater age uncertainty in this scenario is dominated by the uncertainty of tritiogenic ^{3}He, which accounts for 94% of the total uncertainty, because the contribution of the ^{3}H uncertainty is weighted by the $^3He/^3H$ ratio (Eq. (14)). The age uncertainty increases to 1.1 years if unfractionated excess air equivalent to a ΔNe of 90% is present. In older groundwater (up to 40 years) the age uncertainty increases to 2.1 years. The contribution of the tritiogenic ^{3}He uncertainty to the age uncertainty decreases to 3% and the contribution of excess air uncertainty becomes correspondingly less significant.

3.11. Effect of bias on derived parameters recharge temperature and excess air

Noble gas concentrations were calculated for an imaginary sample with a recharge temperature of 10 °C and 1.0×10^{-3} cm^3 STP/g of unfractionated excess air (equivalent to ΔNe = +9%). The mean differences between the laboratory concentrations for SLP4 and SLP5 and the borehole mean concentrations were added to the synthetic noble gas concentrations. Then these disturbed noble gas concentrations were fitted to the unfractionated excess air model. The differences between the noble gas recharge temperature and

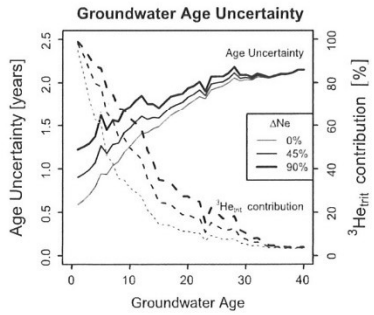


Fig. 7. Uncertainty of groundwater $^3H/^3He$ age estimates resulting from the uncertainty of the tritium and noble gas measurements (solid lines) and the contribution of the uncertainty of the tritiogenic helium estimate as a percentage of the total uncertainty (dashed lines) in groundwater samples with excess air amounts equivalent to a ΔNe of 0%, 45% and 90%.

Table 5
Differences between estimated noble gas temperature and excess air amount in synthetic sample with added residuals with a recharge temperature of 10 °C and ΔNe = 9%.

Lab	NGT (°C)	ΔNe (%)
F	1.3	−0.4
G	0.1	1.8
H	−0.3	3.2
I	0.1	3.8
J	−0.1	1.1
M	0.6	−1.6
N	0.6	0
O	−0.1	2.1
P	−1.7	0.6
Q	−0.7	1.1
R	−2.5	−0.4
U	−0.3	−1.5
V	−0.1	0.2
W	0	−8.3
X	−0.4	−1.9
Propagated uncertainty	0.7	1.5

excess air amount estimated by each laboratory and the predetermined conditions (10 °C, ΔNe = 9%) are presented in Table 6. These differences can be compared to estimated model uncertainties for recharge temperature and excess air that are propagated using the error-weighted, nonlinear inverse technique of Ballentine and Hall (1999). The propagated uncertainty of the recharge temperature estimate (0.7 °C) is smaller but similar to the differences obtained from the model fit (−2.5 °C to 1.3 °C, 12 of 15 laboratories producing estimates within ±0.7 °C of the predetermined value). The propagated uncertainty of the excess air estimate (1.5%) can be compared to excess air amount differences ranging from −8.3% to 3.8% (9 of 15 laboratories producing estimates within ±1.5% of the predetermined value).

4. Discussion

4.1. Measurement uncertainties

The uncertainty of a tritium measurement is less than 15% for the two samples containing 2.6 and 6.4 TU of tritium. Some laboratories provide measurements that appear to be biased from the borehole means of SLP4 and SLP5, pointing towards opportunities for improvement by recalibrating. Validating the results against a new tritium standard and participating in the IAEA TRIC exercises is recommended.

The single sample reproducibility was 1.3% for the helium isotope ratio, 1.5% for the helium and neon concentrations, 2.5% for argon, 3.1% for krypton and 3.5% for xenon measurements.

As with the tritium measurements, some laboratories appear to provide precise but biased measurements, based on the few replicates available. For these laboratories it is recommended to check whether these differences with the borehole mean are significant, with respect to their reported uncertainty. (Laboratory uncertainty was not systematically reported for the first GDAT exercise.) Calibration against air equilibrated water standards and cross-validation against other laboratories is recommended. Improving the reproducibility of replicates is more challenging.

4.2. Uncertainty of apparent $^3H/^3He$ calculations, excess air fractionation and noble gas recharge temperature

The propagated uncertainty of the tritium and noble gas measurements meets the desired precision (1.5 years at 1 year to 2 years at 40 years) for typical $^3H/^3He$ dating applications. However, the measurement uncertainties for the noble gas concentrations were insufficient to distinguish the appropriate excess air model, if the measured helium concentration is not included. As a result of the larger measurement uncertainty, the UA model appears to fit the noble gas concentration data better than the other models due to fewer parameters. In this study, these two models produced significant helium concentration residuals and negative tritiogenic ^3He concentrations, indicating that even if a model fits the Ne/Ar/Kr/Xe data well, it may not be well suited for determination of He excess, even though the results are not obviously unreliable as it is the case here.

If no terrigenic helium is detected when the excess air models are fit to the other noble gases, including helium in the excess air fit will improve the estimate of the tritiogenic ^3He component. The helium-model captures noble gas fractionation due to solubility differences as described by the closed equilibrium model but not the diffusive fractionation as described by the partial re-equilibration model.

The difference in noble gas recharge temperatures between the three models (0.6 °C) fitted to one set of noble gases (excluding helium) is less than the reproducibility in noble gas recharge temperatures (±1.6 °C) by each of the models separately. The difference we observed between the noble gas temperatures derived from the CE and PR models (0.1 °C) is smaller than that observed in the noble gas data set from Brazil (~1 °C) (Aeschbach-Hertig et al., 2000; Stute et al., 1995). Whether this is sufficient for paleoclimate reconstruction depends on the climate signal under study. Given the measurement uncertainty of the noble gases demonstrated here, the choice of an excess air model is not critical to derive noble gas recharge temperatures, but it is crucial for calculating $^3He_{trit}$.

5. Conclusions

This first intercomparison exercise for $^3H/^3He$ groundwater ages investigated the measurement uncertainty for the $^3H/^3He$ age dating community as a whole thanks to the participation of a large number of laboratories. Performing the exercise has not only provided an independent assessment of laboratory performance and a demonstration that such assessments are needed and are useful, but also with invaluable experience in organization and preparation for the joint sampling event.

A future $^3H/^3He$ groundwater dating intercomparison exercise can be improved by demanding a fixed number of analyses from each laboratory and requesting the reported analytical uncertainty. These will allow for a more reliable statistical evaluation of the data and an evaluation of the reported laboratory precision.

It should be noted that the investigated measurement uncertainty includes both sampling and analytical uncertainty, and it is therefore assumed to be representative of the variation expected in real world studies. The purely analytical uncertainty, as investigated in the IAEA TRIC exercises for example, does not include the sampling artifacts. Sampling artifacts are expected to be minimal for tritium, but may be significant for noble gas samples. Besides natural samples with unknown true values, analyses of synthetic noble gas samples with known concentrations would allow the independent assessment of laboratory bias.

The analytical uncertainty introduces an unavoidable source of uncertainty in the $^3H/^3He$ apparent age estimate. It is not the limiting factor in groundwater age dating. Other sources of uncertainty are often much greater and at the same time less well defined than the analytical uncertainty. For example, the interpretation of apparent $^3H/^3He$ groundwater ages in a hydrogeological context (beyond piston-flow) is complicated by a lack of knowledge of mixing and dispersion in the aquifer and during sampling. Shifting the focus of future intercomparison exercises from the analytical capabilities to the hydrogeological interpretation of multiple age tracers will benefit the age dating community in

assessing the uncertainty of the groundwater age distribution derived from age tracers in a specific context.

Acknowledgements

We gratefully acknowledge the participating laboratories for providing the GDAT team with tritium and noble gas isotope analyses. We thank "Source du Val Saint-Lambert" for permission to sample the boreholes. We thank Peter Cook, Daren Gooddy, Ed Busenberg, Niel Plummer, Axel Suckow, Kip Solomon for discussions on the design of the GDAT intercomparison exercise and László Palcsu for his comments on the manuscript. We thank three anonymous reviewers for their valuable comments.

Part of this work was performed under the auspices of the U.S. Department of Energy by Lawrence Livermore National Laboratory under Contract DE-AC52-07NA27344. LLNL-JRNL-640319.

References

Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., Beyerle, U., Kipfer, R., 1999. Interpretation of dissolved atmospheric noble gases in natural waters. Water Resour. Res. 35 (9), 2779–2792.

Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., Beyerle, U., Kipfer, R., 2000. Palaeotemperature reconstruction from noble gases in ground water taking into account equilibration with entrapped air. Nature 405 (6790), 1040.

Ballentine, C.J., Hall, C.M., 1999. Determining paleotemperature and other variables by using an error-weighted, nonlinear inversion of noble gas concentrations in water. Geochim. Cosmochim. Acta 63 (16), 2315–2336.

Beyerle, U., Aeschbach-Hertig, W., Imboden, D.M., Baur, H., Graf, T., Kipfer, R., 2000. A mass spectrometric system for the analysis of noble gases and tritium from water samples. Environ. Sci. Technol. 34 (10), 2042–2050.

Byrd, R.H., Lu, P., Nocedal, J., Zhu, C., 1995. A limited memory algorithm for bound constrained optimization. SIAM J. Sci. Comput. 16 (5), 1190–1208. http://dx.doi.org/10.1137/0916069.

Clarke, W.B., Jenkins, W.J., Top, Z., 1976. Determination of tritium by mass spectrometric measurement of ^{3}He. Int. J. Appl. Radiat. Isot. 27 (9), 515–522. http://dx.doi.org/10.1016/0020-708X(76)90082-X.

Corcho Alvarado, J.A., Purtschert, R., Barbecot, F., Chabault, C., Rueedi, J., Schneider, V., Aeschbach-Hertig, W., Kipfer, R., Loosli, H.H., 2007. Constraining the age distribution of highly mixed groundwater using ^{39}Ar: a multiple environmental tracer (^{3}H/^{3}He, ^{85}Kr, ^{39}Ar, and ^{14}C) study in the semiconfined Fontainebleau Sands Aquifer (France). Water Resour. Res. 43 (3), W03427.

Corcho Alvarado, J.A., Barbecot, F., Purtschert, R., Gillon, M., Aeschbach-Hertig, W., Kipfer, R., 2009. European climate variations over the past half-millennium reconstructed from groundwater. Geophys. Res. Lett. 36 (15), L15703. http://dx.doi.org/10.1029/2009gl038826.

Gardner, P., Solomon, D.K., 2009. An advanced passive diffusion sampler for the determination of dissolved gas concentrations. Water Resour. Res. 45 (6), W06423.

Gröning, M., Tatzber, H., Trinkl, A., Klaus, P., Duren, M.v., 2009. Eighth IAEA Interlaboratory Comparison on the Determination of Low-Level Tritium Activities in Water (TRIC2008) Rep., International Atomic Energy Agency, Vienna.

Heaton, T.H.E., Vogel, J.C., 1981. "Excess air" in groundwater. J. Hydrol. 50, 201–216.

Johnson, N.L., Kotz, S., Balakrishnan, N., 1995. Continuous Univariate Distributions. Wiley, New York (Chapters 18 (volume 1) and 29 (volume 2)).

Labasque, T., Aquilina, L., Vergnaud, V., Hochreutener, R., Barbecot, F., Casile, G., 2014. Inter-comparison exercises on dissolved gases for groundwater dating – (1) goals of the exercise and site choice, validation of the sampling strategy. Appl. Geochem. 40, 119–125, 10.1016/j.apgeochem.2013.11.007.

Lott III, D.E., 2001. Improvements in noble gas separation methodology: a nude cryogenic trap. Geochem. Geophys. Geosyst. 2 (12). http://dx.doi.org/10.1029/2001gc000202.

Lucas, L.L., Unterweger, M.P., 2000. Comprehensive review and critical evaluation of the half-life of Tritium. J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 105 (4), 541–549.

Marine, I.W., 1979. The use of naturally occurring helium to estimate groundwater velocities for studies of geologic storage of radioactive waste. Water Resour. Res. 15 (5), 1130–1136. http://dx.doi.org/10.1029/WR015i005p01130.

Mégnien, C., 1979. Hydrogéologie du centre du Bassin de Paris, Mem. BRGM 98, Rep., pp. 144–149.

Ménillet, F., 1988. Meulières, argiles a' meulières et meuliérisation – Historique évolution des termes et hypothèses génétiques. Bull. Inf. Geol. Bassin Paris 25 (4), 71–79.

Mercier, R., 1981. Inventaire des ressources aquifères et vulnérabilité des nappes du département des Yvelines. Rapp. 81SGN348IDF, Bur. de Rech. Géol. et Min., Paris. Rep.

Palcsu, L., Major, Z., Köllő, Z., Papp, L., 2010. Using an ultrapure ^{4}He spike in tritium measurements of environmental water samples by the ^{3}He-ingrowth method. Rapid Commun. Mass Spectrom. 24 (5), 698–704. http://dx.doi.org/10.1002/rcm.4431.

Poreda, R.J., Cerling, T.E., Salomon, D.K., 1988. Tritium and helium-isotopes as hydrologic tracers in a shallow unconfined aquifer. J. Hydrol. 103 (1–2), 1–9.

Raoult, Y., Boulègue, J., Lauverjat, J., Olive, P., 1997. Contribution de la géochimie à la compréhension de l'hydrodynamisme de l'aquifère de l'Albien dans le Bassin de Paris. C. R. l'Acad. Sci. – Ser. IIA: Earth Planet. Sci. 325 (6), 419–425.

Roether, W., Vogt, M., Vogel, S., Sültenfuß, J., 2013. Combined sample collection and gas extraction for the measurement of helium isotopes and neon in natural waters. Deep Sea Res. Part I: Oceanogr. Res. Pap. 76, 27–34. http://dx.doi.org/10.1016/j.dsr.2013.02.006.

Schlosser, P., Stute, M., Dorr, H., Sonntag, C., Munnich, K.O., 1988. Tritium/^{3}He dating of shallow groundwater. Earth Planet. Sci. Lett. 89 (3–4), 353–362.

Schlosser, P., Stute, M., Sonntag, C., Munnich, K.O., 1989. Tritiogenic ^{3}He in shallow groundwater. Earth Planet. Sci. Lett. 94 (3–4), 245–256.

Schneider, V., 2005. Apports de l'hydrodynamique et de la géochimie à la caractérisation des nappes de l ' Oligocène et de l'Eocene, et à la reconnaissance de leurs relations actuelles et passées: Origine de la dégradation de la nappe de l'Oligocène (sud-ouest du Bassin de Pris), Ph.D. Thesis, Univ. Paris-Sud, Orsay, France.

Shapiro, S.S., Wilk, M.B., 1965. An analysis of variance test for normality (complete samples). Biometrika 52, 591–611.

Solomon, D.K., Schiff, S.L., Poreda, R.J., Clarke, W.B., 1993. A validation of the ^{3}H/^{3}He method for determining groundwater recharge. Water Resour. Res. 29 (9), 2951–2962.

Stute, M., Forster, M., Frischkorn, H., Serejo, A., Clark, J.F., Schlosser, P., Broecker, W.S., Bonani, G., 1995. Cooling of tropical Brazil (5 °C) during the last glacial maximum. Science 269 (5222), 379.

Sültenfuß, J., Roether, W., Rhein, M., 2009. The Bremen mass spectrometric facility for the measurement of helium isotopes, neon, and tritium in water†. Isot. Environ. Health Stud. 45 (2), 83–95. http://dx.doi.org/10.1080/10256010902871929.

Takaoka, N., Mizutani, Y., 1987. Tritiogenic ^{3}He in groundwater in Takaoka. Earth Planet. Sci. Lett. 85 (1–3), 74–78.

Tolstikhin, I.N., Kamenski, I.L., 1969. Determination of groundwater age by the T-^{3}He method. Geochem. Int. 6, 810–811.

E. Conclusion du chapitre 4

La réalisation des exercices d'intercomparaison (GDAT 2012) des traceurs environnementaux a permis de réunir une trentaine de laboratoires de 14 pays, autour de la mesure de ces traceurs dédiée notamment aux calculs du temps de résidence des eaux souterraines, de leur température de recharge et de leur excès d'air. Ces exercices réalisés en 2012 sur deux sites d'exploitation d'eaux souterraines (Fontainebleau et Betton), ont permis tout d'abord de valider une stratégie de prélèvement adapté, afin d'assurer l'homogénéité des échantillonnages réalisés. En effet, aucun biais de mesure associé à une non homogénéité de l'eau prélevée n'a été remarqué au cours de ces expérimentations, que ce soit sur l'aquifère sableux de Fontainebleau que sur l'aquifère en milieu fracturé de Betton. L'intercomparaison dédiée au CFC et SF_6 a mis en évidence, que certains modes d'échantillonnage ne permettaient pas de préserver les échantillons d'une contamination atmosphérique. Les écarts entre laboratoires (une fois les valeurs aberrantes enlevées) sur les dates de recharge des eaux analysées sont globalement inférieures à 4 ans pour les CFC sur des eaux de plus de 50 ans et inférieures à 2 ans pour des eaux rechargées après 1970. Pour le SF_6, les écarts sont de 1 à 8 ans pour les eaux rechargées avant 1970 et inférieures à 4 ans pour les eaux des années 1990. L'écart de reproductibilité pour la mesure du tritium est de 13,5%. Cet écart important est certainement dû, pour certains laboratoires, à l'utilisation de mauvaises procédures de calibration. Les écarts entre laboratoires sur le dosage des gaz nobles sont de

1,6% pour l'hélium et le néon, 2,5% pour l'argon, 3,1% pour le Kr et de 3,5% pour le Xénon. Le report des écarts pour le calcul de la « noble gas temperature » (NGT) sont compris entre -2,5°C à +1,3°C autour de 10°C, avec une écart type de +/- 0,7°C. L'erreur sur l'estimation de l'excès d'air est de l'ordre de 1,5%. Ce premier exercice d'intercomparaison sur les traceurs environnementaux dédiés à la datation des eaux souterraines a donc permis de développer un protocole de prélèvement et de traitement des données adapté à ce type d'exercices. Il est important de mon point de vue, d'inclure les procédures de prélèvements dans l'exercice, contrairement à ce qui est proposé notamment sur les mesures de tritium. Le prélèvement est une étape critique dans la procédure de mesure de ces traceurs, ainsi que la conservation des échantillons. Les écarts mesurés entre la plupart des laboratoires sont en accord avec les écarts analytiques régulièrement annoncés, ce qui permet de donner une réelle confiance aux mesures réalisées dans ces structures. Cet exercice permet également de démontrer la fiabilité des outils analytiques développés au cours de cette thèse à Rennes, notamment sur la mesure des CFC et du SF_6. En effet, nous ne notons pas d'écarts significatifs entre nos mesures réalisées au sein de la plateforme CONDAT*Eau* de l'OSUR et le laboratoire de l'USGS à Reston (USA), qui est une référence dans ce domaine. Le chapitre 5 de cette thèse, développera ainsi les principaux axes de recherche au cours desquels ces traceurs de d'âge de l'eau ont été mis en œuvre par les membres de l'UMR Géosciences Rennes et de l'OSU de Rennes.

Chapitre 5 : Principaux travaux réalisés à Géosciences Rennes/OSUR sur la base des développements technologiques réalisés durant cette thèse.

Les traceurs géochimiques et notamment les traceurs de temps de résidence, s'ils ne peuvent pas fournir une mesure de la variabilité des paramètres hydrogéologiques, notamment de la perméabilité, du système souterrain, peuvent en revanche apporter des contraintes sur les temps d'écoulement. De par leurs propriétés intégratrices, ils peuvent permettre d'accéder dans certaines circonstances à des notions de vitesse d'écoulement, de flux d'eau, de porosité du système traversé, de taux de recharge et de taux de renouvellement de la ressource. L'intérêt pour ces traceurs repose également sur l'accès à la notion universelle « d'âge », c'est à dire un temps depuis la naissance, la naissance étant ici constituée par l'intégration à la nappe d'eau souterraine. Transposé aux écoulements souterrains, il représente alors le temps entre l'entrée et la sortie d'un système souterrain considéré. Cette vision simple du fonctionnement d'un aquifère, permet à toute personne (scientifique, politique, usager) de débuter une compréhension d'un système complexe. En effet, l'expression « l'eau a 30 ans » ou « l'eau a 3000 ans » est interprétable par toute personne, même si cette notion

est entachée d'imprécisions et d'erreurs et doit à minima être reliée à un modèle d'écoulement et donc à une distribution des temps de résidence. Suckow (2014) a proposé de ne pas transformer les données de traceurs en âge afin de confronter directement les données aux modèles et non les modèles (d'âges) aux modèles numériques. La grandeur « âge » perdure néanmoins dans la communauté et dans la société pour les raisons de lisibilité exposées plus haut. Blöschl et al., (2019) ont récemment identifié vingt-trois questions scientifiques en hydrologie non encore résolues. Parmi ces dernières cinq font référence au temps :

1. Is the hydrological cycle regionally accelerating/decelerating under climate and environmental change, and are there tipping points (irreversible changes) ?

8. Why do streams respond so quickly to precipitation inputs when storm flow is so old, and what is the transit time distribution of water in the terrestrial water cycle?

12. What are the processes that control hillslope–riparian–stream– groundwater interactions and when do the compartments connect?

14. What factors contribute to the long-term persistence of sources responsible for the degradation of water quality?

17. What is the relative value of traditional hydrological observations vs soft data (qualitative observations from lay persons, data mining etc.), and under what conditions can we substitute space for time?

La notion d'âge de l'eau a également été étendue aux processus en jeu dans la zone critique par Sprenger et al. (2019). Ces auteurs suggèrent d'étendre la notion d'âge de l'eau à la zone non saturée, à la végétation et l'atmosphère afin de mieux comprendre le cycle de l'eau dans cette partie réactive de la surface terrestre, appelée zone critique.

Nous passerons ci-après en revue les principaux axes de recherche et champs disciplinaires au sein desquels les traceurs de temps de résidence ont été mis en œuvre à l'OSU de Rennes, au sein de l'UMR Géosciences Rennes et de la plateforme CONDAT*Eau*, en partenariat avec des équipes nationales et internationales. Ces travaux vont de la compréhension temporelle d'hydrosystèmes en milieu fracturé « jeunes » aux paléo-aquifères, en passant par l'évaluation de temps de transfert de polluants diffus ou accidentels et à l'étude de la réactivité biogéochimique de ces milieux en lien avec la microbiologie.

A. Temps de résidence des eaux dans les milieux fracturés hétérogènes

Les milieux géologiques fracturés constituent une large part mondiale des aquifères. On estime que ces roches recouvrent 20% de la surface de la terre. Avec des ressources principalement de surface (d'une profondeur de 50 m en moyenne), et limitées du fait de la relative imperméabilité de ces milieux, ils constituent néanmoins des ressources cruciales pour nombre de pays à travers le monde, comme l'inde et les continents africains et indiens (Maréchal et al., 2003 ; Neumann, 2005). Outre leur faible capacité de stockage, les circulations dans ces milieux sont très complexes et liées à l'hétérogénéité géologique qui les caractérise. L'hétérogénéité de la dimension des fractures, qui conduisent l'essentiel de l'eau, s'étale sur plusieurs ordres de grandeurs (Bour et al., 2002). L'eau circule ainsi dans un réseau de fractures de dimensions variables, rendant l'étude des stocks d'eau et de leurs temps de résidence difficiles. En Bretagne, région constituée de roches de socle à 70%, les ressources en eaux souterraines représentent 20 % des approvisionnement. Les travaux de Virginie Ayraud-Vergnaud (Ayraud, 2006 ; Ayraud et al., 2008), ont été les premiers à estimer les temps de résidence de l'eau dans les milieux fracturés à une échelle régionale en Bretagne. Elle a notamment, mis en œuvre les traceurs CFC, développés à Géosciences Rennes entre 2004 et 2005, couplés à la méthode $^{3}H/^{3}He$, dont les analyses ont été réalisées par le LSCE à Saclay. Elle a ainsi pu estimer les temps de résidence de l'eau, en fonction de la profondeur. La figure 52 présente les résultats des datations CFC réalisées durant cette étude sur plusieurs aquifères en Bretagne (Ayraud, 2006), en fonction de la profondeur relative à la position de la zone altérée et de la zone fracturée saine.

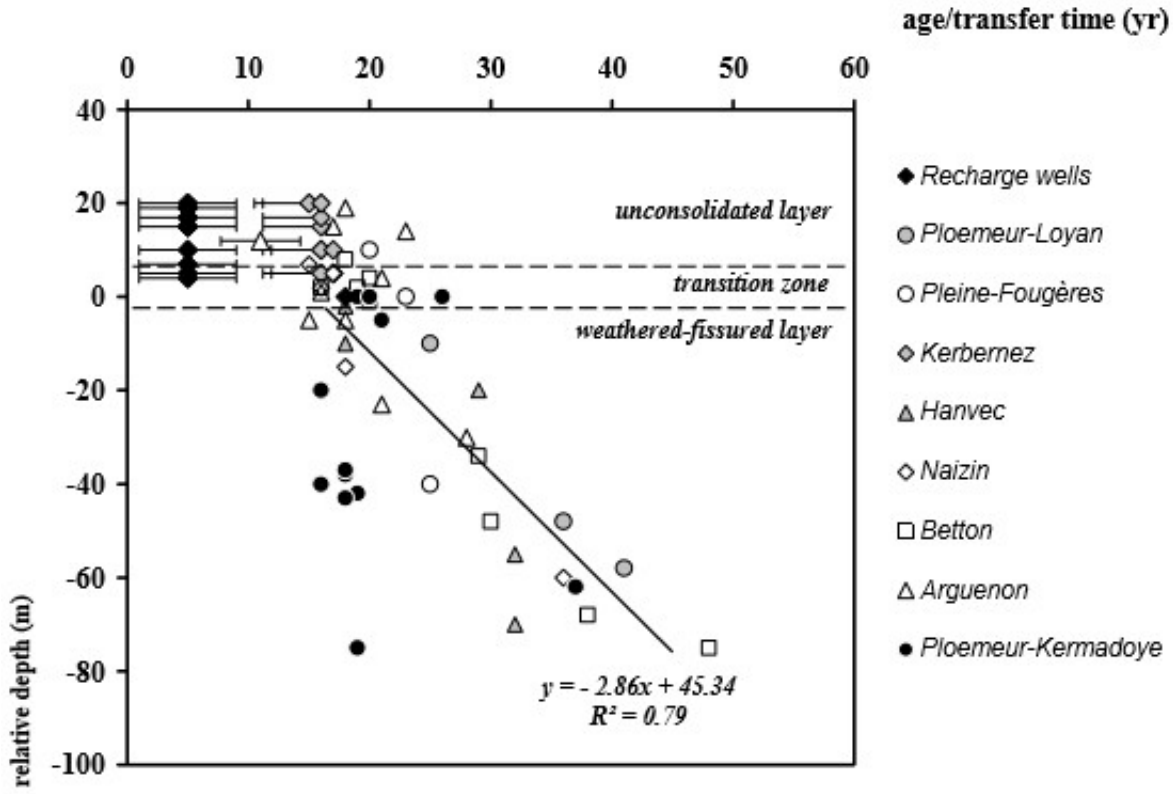


Figure 52 : représentation de l'âge des eaux souterraines sur plusieurs sites en Bretagne, en fonction de la profondeur relative (le zéro correspond à la limite entre les zones altérées et fracturées) (extrait et Ayraud et al., 2008).

Ces travaux ont ainsi permis d'identifier une compartimentation des temps de résidence des eaux dans ces milieux :

- Une zone de recharge avec des eaux de 0 à 10 ans (recharge wells)
- Une zone intermédiaire avec des âges allant de 15 à 25 ans principalement dans le réservoir altéré et la zone de transition
- Un accroissement linéaire de l'âge avec la profondeur à raison de 3m par an dans le réservoir fissuré-fracturé (weathered-fissured layer).
- Un effet du pompage sur le temps de résidence de l'eau, induisant un rajeunissement et une homogénéisation des âges sur le site (Ploemeur).

A la suite de ces travaux, Roques a réalisé une étude sur le site de Saint Brice en Coglais (35) également en milieu fracturé en Bretagne, afin de connaître les volumes et les flux d'eau souterrains, ainsi que la réactivité associée (projet CASPAR, BRGM-OSUR). Le site de St Brice

est une zone de résurgence de boucles hydrogéologiques régionales le long d'un massif granitique. Outre les outils géochimiques classiques, il a utilisé les traceurs CFC ainsi que les gaz nobles (Ne, Ar) afin de contraindre les temps de résidence sur ce site (Roques, 2014). La figure 53 présente la conceptualisation des flux d'eau, leurs caractéristiques géochimiques et leur temps de résidence, en période d'étiage et de hautes eaux. Nous pouvons noter une compartimentalisation des flux d'eau également, avec des gammes de temps de résidence comparables à ceux mesurés dans l'étude régionale de Ayraud et al., (2008). On observe également durant les périodes de basses eaux, l'influence de temps de résidences importants et d'un échange avec la matrice qui sera discuté un peu plus bas (paragraphe E).

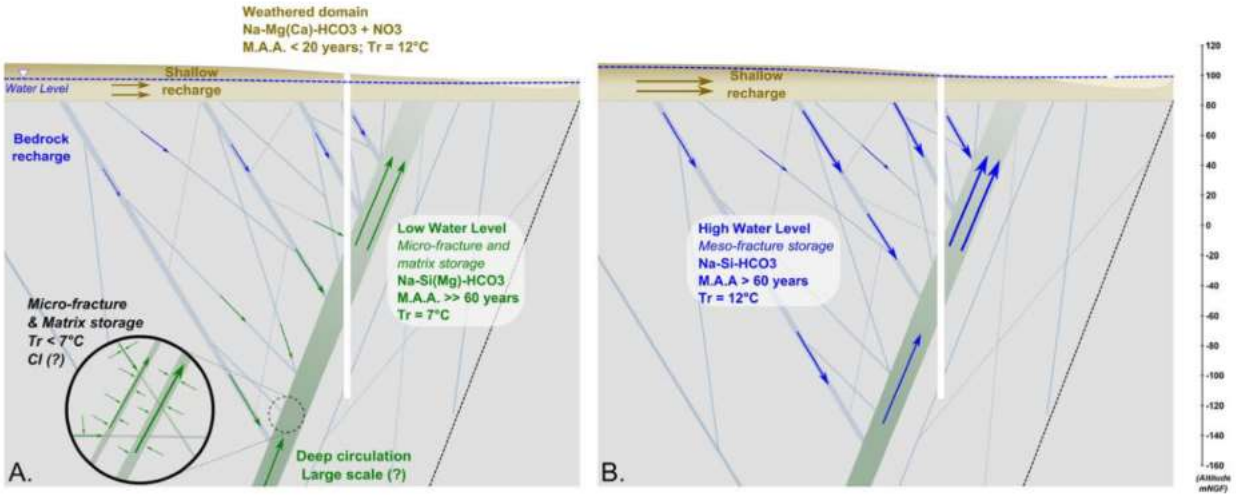


Figure 53 : modèle conceptuel de la compartimentation géochimique et des flux pendant deux périodes hydrologiques (basses eaux (A) et hautes eaux (B)). M.A.A : âge moyen apparent ; Tr : température de recharge (Roques, 2014).

La zone de recharge des aquifères hétérogènes, bien que située en surface dans la zone altérée de l'aquifère présente également une certaine complexité et des gammes de temps de résidence très mal contraintes. De Montéty et al., (2018) ont ainsi étudié à partir des traceurs d'âge de l'eau (CFC, SF_6, $^3H/^3He$, gaz nobles) les mélanges et les processus de recharge d'un aquifère superficiel (0-25m) en milieu cristallin sur le site de Kerbernez (Quimper, Bretagne) de l'observatoire Agrhys (INRA). Ce site est équipé d'un dispositif de puits de 5 à 15m dédié spécifiquement à l'étude des processus de recharge en milieu de socle et en contexte agricole. La figure 54 présente la distribution des âges apparents par traceurs, calculés

en fonction de la profondeur et de la période hydrologique. On peut ainsi noter un accroissement de l'âge des eaux avec la profondeur, principalement après la zone des 10m. Au-dessus de cette profondeur, dans la zone variablement saturée, l'âge des eaux est compris entre 0 et 5 ans en moyenne. La régression linéaire possible sur ces diagrammes nous indique ainsi une vitesse de 1m par an dans ces systèmes en zone altérée. La différence des âges obtenus par les deux gammes de traceurs à partir de 15 m, pourrait être due à de la perte de ^{3}He dans la zone non saturée, entrainant ainsi un rajeunissement apparent de l'eau. En effet le ^{3}H débute sa décroissance radioactive dans la zone non saturée où le ^{3}He produit peut diffuser facilement vers l'atmosphère, alors que l'^{3}He produit et utilisé pour la datation n'est mesuré que dans la zone saturée.

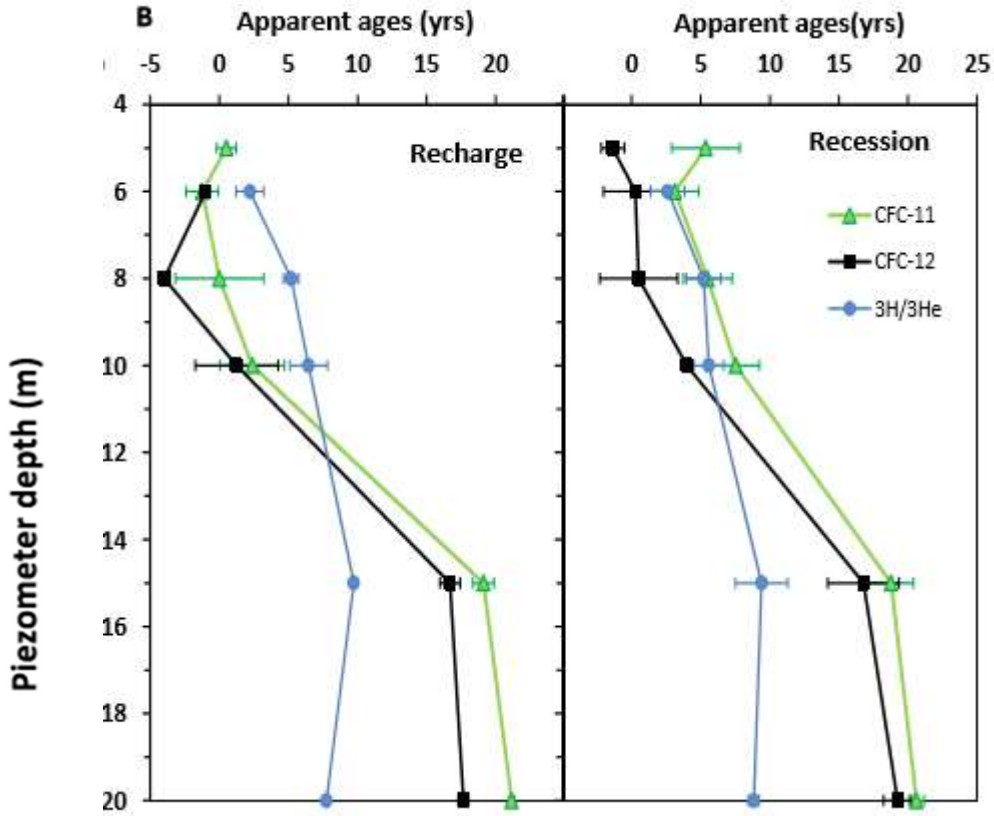


Figure 54 : répartition des âges apparents par traceurs en fonction de la profondeur et de la période hydrologique, au sein d'un aquifère superficiel en milieu cristallin (De Montéty et al., 2018), à l'aide des traceurs CFC-11, CFC-12 et $^{3}H/^{3}He$. Les âges négatifs indiquent une eau de recharge non équilibrée avec l'atmosphère.

B. Utilisation combinée des traceurs environnementaux avec les modèles hydrogéologiques

La calibration des modèles hydrogéologiques et hydrogéochimiques requiert également l'utilisation des traceurs d'âge de l'eau (Reilly et al., 1994; Dassargues, 2018; Carrera and Varni, 2000; Castro and Goblet, 2003; Franssen et al., 2003; Mattle et al., 2001; McMahon et al., 2010; Sanford, 2011; Sanford et al., 2011; Shapiro, 2011; Troldborg et al., 2007; Zuber et al., 2011; Leray, 2012; Kolbe et al., 2016; Marçais, 2017). Leray et al., (2012) ont ainsi montré que les approches basées sur un modèle hydrogéologique classique (relatif aux pressions hydrauliques) et sur l'estimation des temps de résidence CFC associés à un modèle exponentiel, pouvait induire un écart d'un facteur 2 sur le taux de renouvellement et le temps de résidence de l'eau dans un milieu fracturé hétérogène (site H+ Ploemeur). Cette différence serait due aux structures topographiques et géologiques qu'il est difficile de modéliser. L'approche combinée permet d'envisager la structure géologique la plus pertinente pour les écoulements. La figure 55 présente, en exemple, la comparaison des âges modélisés et mesurés dans le système fracturé de Ploemeur, en fonction des caractéristiques du milieu (porosité, transmissivité et pente de la zone de contact) (Leray et al., 2012).

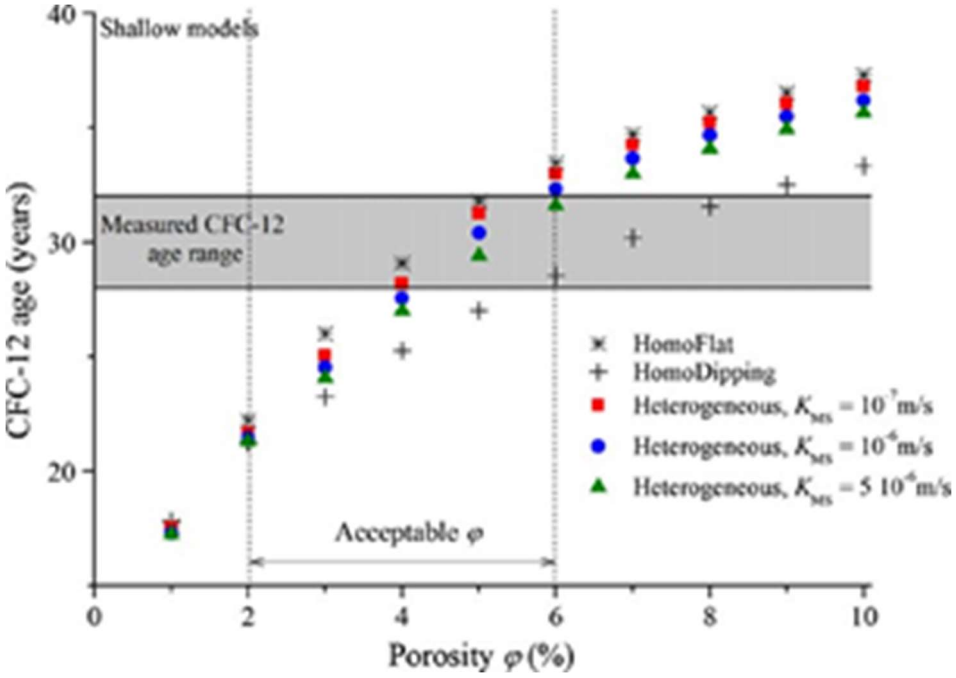
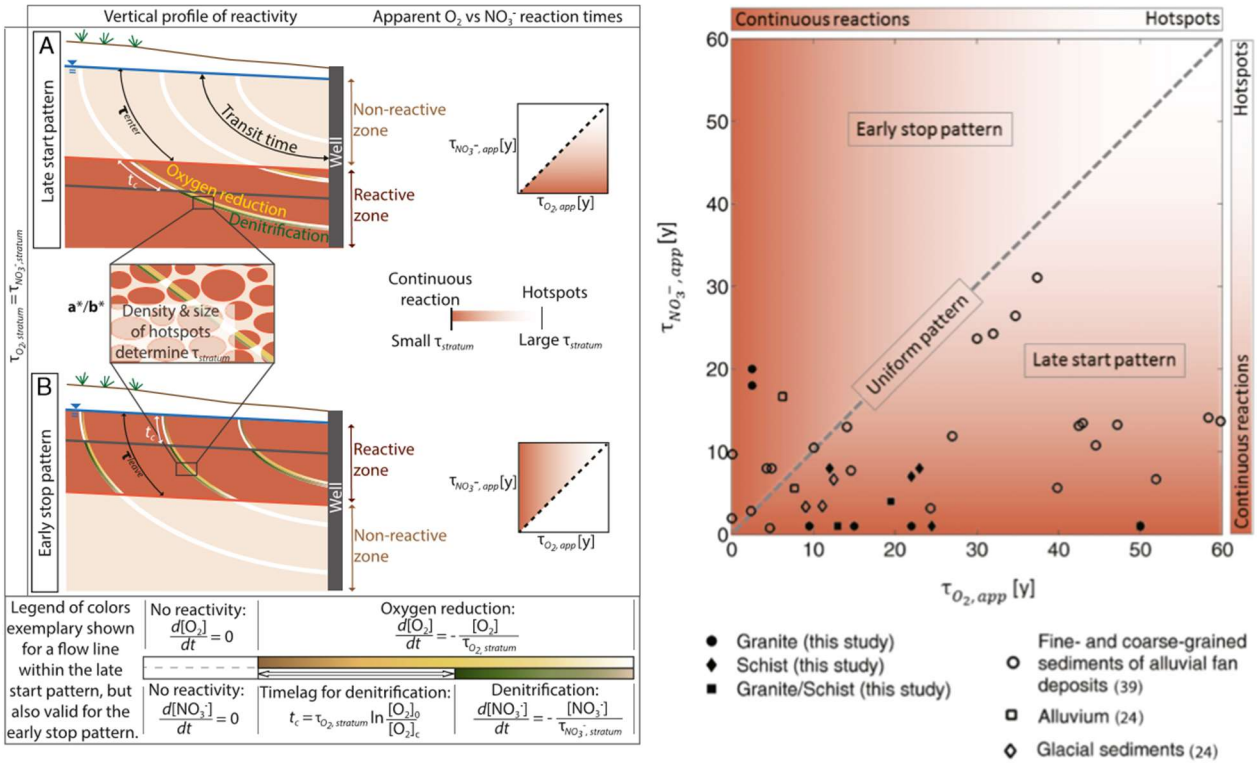


Figure 55 : résultats de calage d'un modèle d'écoulement sur les âges CFC-12 en fonction des caractéristiques de l'aquifère fracturé (Leray et al., 2012).

Certains modèles hydrogéologiques associent également la connaissance des flux à la détermination de la réactivité du milieu. La réactivité biogéochimique étant la plupart du temps liée au temps de résidence de l'eau et de ses contaminants, la détermination du temps de résidence ou de l'âge de l'eau doit permettre d'estimer un taux de réaction du contaminant étudié. Concernant la contamination par les nitrates et la réaction de dénitrification associée, de nombreux travaux ont documenté ce point (Bolke et Denver, 1995 ; Tesoriero et al., 2000; Ayraud et al., 2008 ; Aquilina et al.,2012 ; Pfeiffer et al., 2015 ; Pinay et al., 2015 ; Roques et al., 2018 ; Kolbe et al., 2019). Kolbe et al., (2019) ont ainsi modélisé les taux de réactivité de l'oxygène dissous et des nitrates dans plusieurs bassins versants dont un bassin versant de type cristallin (BV de Pleine-Fougères – Zone Atelier Armorique) à partir d'un nombre réduit de paramètres et d'âge de l'eau (figure 56). Cette étude permet de caractériser et de compartimenter ces taux de réaction dans le milieu souterrain et d'offrir une méthode pour déterminer où et à quelle vitesse le nitrate est éliminé dans les aquifères en utilisant seulement quelques mesures ponctuelles de la chimie des eaux souterraines.



Figures 56 : taux de réactivité de l'oxygène dissous et des nitrates aux sein d'aquifères anthropisés déterminés par des mesures et une modélisation des temps de résidence basée sur les CFC. La couleur brun foncé, indique un processus continu le long des lignes de flux, la couleur blanche indique une réaction locale dite « hotspot ». 79 % des points indiquent une réactivité du type « late start pattern » indiquant ainsi une réactivité des nitrates limitée par la consommation préalable d'oxygène dans ce type de milieu (Kolbe et al., 2019).

Le couplage entre réactivité géochimique et temps de résidence est également accessible à l'aide des traceurs d'âges. Marçais et al., (2018) ont ainsi calibré un modèle de dissolution de la silice à l'échelle de plusieurs bassins versants en France à l'aide de modèles d'âges CFC. Cette calibration, réalisée sur les eaux souterraines sur plusieurs sites en France, devrait permettre notamment d'estimer les temps de résidence des eaux dans les cours d'eau, où les traceurs gazeux sont difficilement utilisables (due à la rééquilibration avec l'air), et de multiplier les approches indirectes des âges de l'eau ; la silice étant plus facilement quantifiable et moins couteuse que les traceurs gazeux à l'état de trace. La figure 57 présente les droites de régression obtenues sur plusieurs bassins versants entre l'âge pistion obtenu par le CFC-12 et la concentration en silice dissoute.

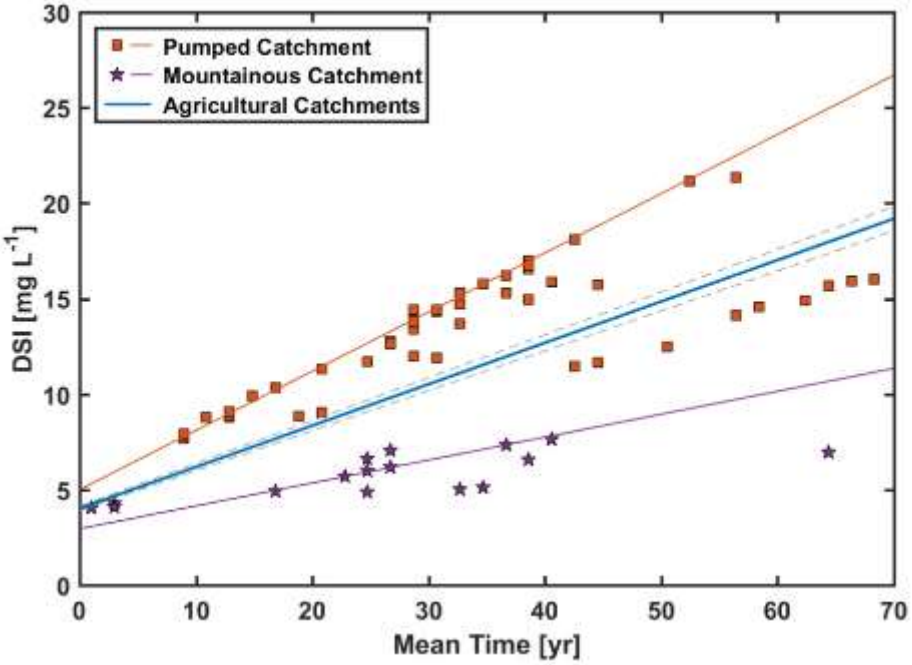


Figure 57 : droites de corrélation entre les concentrations en silice et l'âge moyen des eaux (CFC-12) à partir des données de trois bassins versants français (Marçais et al., 2018).

C. Etude de la pollution des aquifères en lien avec le temps de résidence.

La préservation des aquifères des contaminants naturels et anthropiques s'est également beaucoup appuyée sur des données de temps de résidence des eaux souterraines. Ainsi la notion de vulnérabilité des aquifères développée par Margat en 1968 (Margat, 1968), prend en compte les propriétés du milieu géologique comme élément de caractérisation. Le temps de résidence de l'eau est à l'évidence un des critères de la vulnérabilité intrinsèque d'un aquifère, indépendamment du polluant concerné. L'Agence Internationale de l'Energie Atomique (AIEA), qui pilote de nombreux projets de développement pour l'utilisation des traceurs isotopiques en environnement a proposé d'accroître le développement des traceurs d'eau « jeunes » afin de mieux évaluer la vulnérabilité de ces eaux aux perturbations

anthropiques. Abdullah et al. (2018) ont récemment montré qu'un aquifère karstique dans lequel l'âge apparent est faible, la vulnérabilité aux pollutions s'accroît fortement. A l'inverse, dans un aquifère dont l'âge des eaux est ancien, la protection aux pollutions anthropiques s'accroît. L'évaluation de la pollution des aquifères et notamment de la notion de remédiation en lien avec cette pollution a souvent nécessité l'apport des traceurs d'âge de l'eau. Les eaux de consommation, qui sont souvent associées aux eaux de surface et donc potentiellement « jeunes », ont ainsi été particulièrement étudiées. L'exemple de la pollution des eaux souterraines par les nitrates est à cet égard l'exemple le plus cité dans la littérature, que ce soit aux États-Unis (Bolhke, 2002 ; Lindsey, 2003) ou en France (Ayraud, 2006 ; Aquilina et al., 2012 ; Roques et al., 2018 ; Kolbe et al., 2019). Aquilina et al., (2012) ont ainsi reconstruit à l'aide des âges CFC des eaux, une chronique temporelle des concentrations en nitrates, de la recharge du milieu souterrain en Bretagne. A partir de cette dernière, ils ont réalisé une simulation des concentrations en nitrates dans rivière Vilaine, associée à cet aquifère. Les résultats dans l'aquifère sont présentés figure 58, et les scénarii dans la rivière en fonction de la décroissance en nitrates sont présentés figure 59.

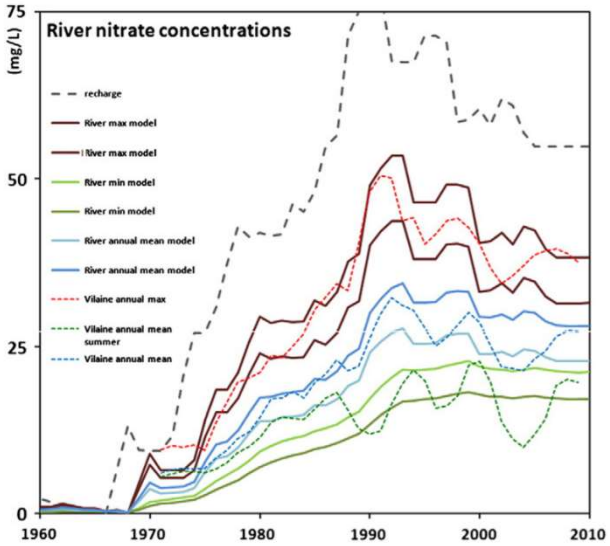


Figure 58 : simulation des concentrations en nitrates dans la rivière Vilaine, en fonction du lien avec le réservoir d'alimentation souterrain (d'après Aquilina et al., 2012).

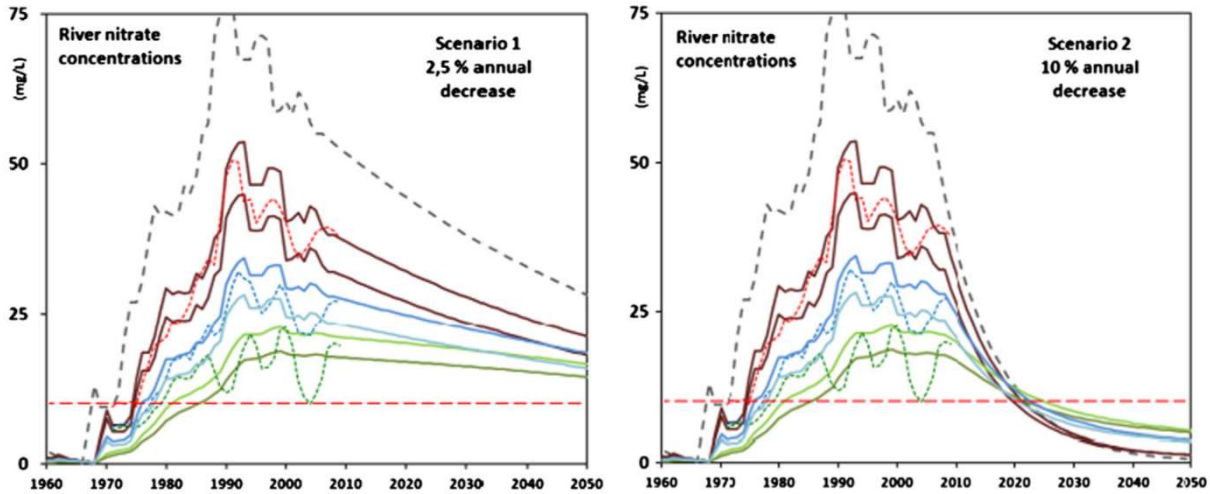


Figure 59 : Simulation de l'évolution des concentrations en nitrates dans la rivière Vilaine (Bretagne), en fonction des scénarii de décroissance en apport d'azote et de lien avec les différents réservoirs de l'aquifère (figure 58), réalisée à partir de l'estimation du temps de résidence de l'eau souterraine (CFC) et des chroniques en nitrates (Aquilina et al., 2012).

L'estimation du temps de résidence, à l'aide des traceurs d'âge permet ainsi de mesurer et de simuler l'inertie du milieu souterrain pour sa remédiation. Aquilina et al., (2012) ont ainsi démontré que l'objectif de concentration des nitrates à 10mg/L pour limiter le développement du phénomène « d'algues vertes », pourrait être atteint en 2020-2025, dans le cas d'un abaissement de 10% par an des intrants azotés dans les aquifères.

Les traceurs environnementaux peuvent également être utiles à l'étude de pollutions accidentelles, afin d'en estimer l'étendue et les vitesses de propagation. Ainsi, afin d'estimer les vitesses verticales de l'eau sur le site de Tchernobyl, les traceurs CFC et SF_6, ainsi que $^3H/^3He$ ont été mis en œuvre dans le cadre du projet GDR TRASSE (Le Gal La Salle et al., 2012). A l'issue de l'explosion du réacteur n°6 en 1986, des déchets radioactifs ont été stockés, directement dans les sables de l'aquifère, dans des fosses qui fuient aujourd'hui. La figure 60, présente les âges apparents et les vitesses verticales déduites de l'analyse des traceurs autour d'une des fosses étudiées, en fonction de la profondeur. Une vitesse moyenne verticale de 0,5m/an est estimée à l'aide de ces méthodes. Ces estimations sont notamment utilisées pour la modélisation du transfert des radio-éléments (^{91}Sr) sur ce site.

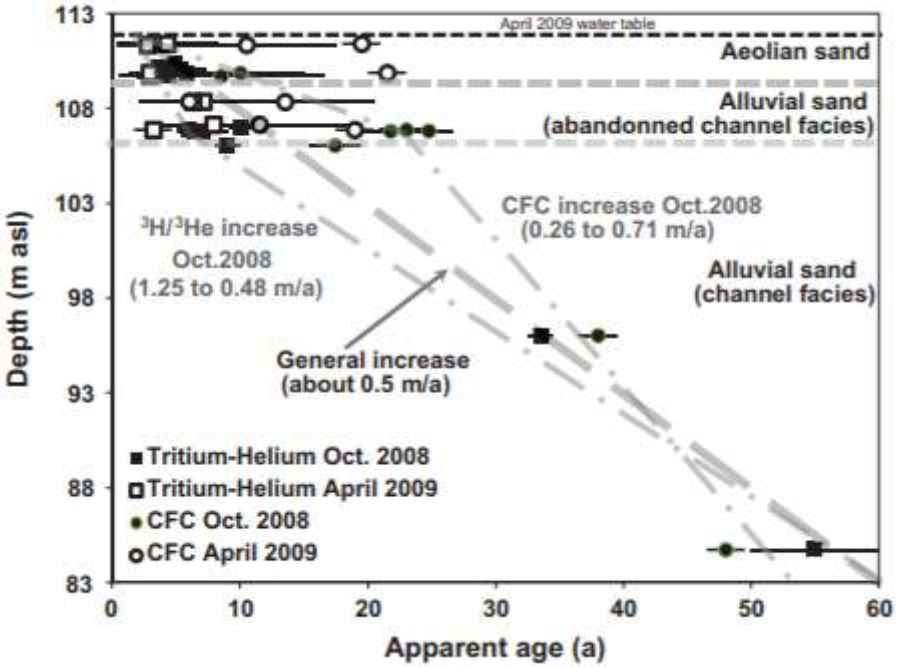


Figure 60 : Présentation des temps de résidence et des vitesses verticales en fonction de la profondeur, sur le site d'étude de Tchernobyl (Le Gall-La Salle, et al., 2012).

Dans la partie supérieure, les datations à l'aide des CFC semble indiquer des vitesses verticales deux fois plus faibles que celles estimées par la méthode ^{3}H/^{3}He. La moyenne des vitesses verticale est néanmoins estimée à 0,5m/an.

D. Caractérisation des écoulements en milieu fracturés, en lien avec la réactivité biogéochimique et la composition microbiologique des eaux

La géochimie des eaux souterraines est régulée en partie par la distribution spatiale et temporelle des flux d'eau dans le milieu souterrain et de l'énergie associée (Tarits et al., 2006 ; Roques et al., 2014a). La connaissance du fonctionnement biogéochimique de ces écosystèmes est très peu documentée à ce jour et doit associer l'identification des communautés présentes (microbes, bactéries) et les flux d'eau et d'éléments. Les traceurs environnementaux et leur possible utilisation pour contraindre le temps, sont ainsi très utiles à ces études

associant la physique, la biogéochimie et la microbiologie. Ben Maamar et al., (2015) ont ainsi caractérisé la diversité bactérienne d'aquifères en milieu cristallin, en fonction du temps de résidence de l'eau, à partir des CFC et du SF_6 et de la composition chimique associée. La figure 61 présente les modèles conceptuels d'écoulement et de réactivité associée sur trois sites étudiés en Bretagne. La figure 62 présente la diversité biologique observée

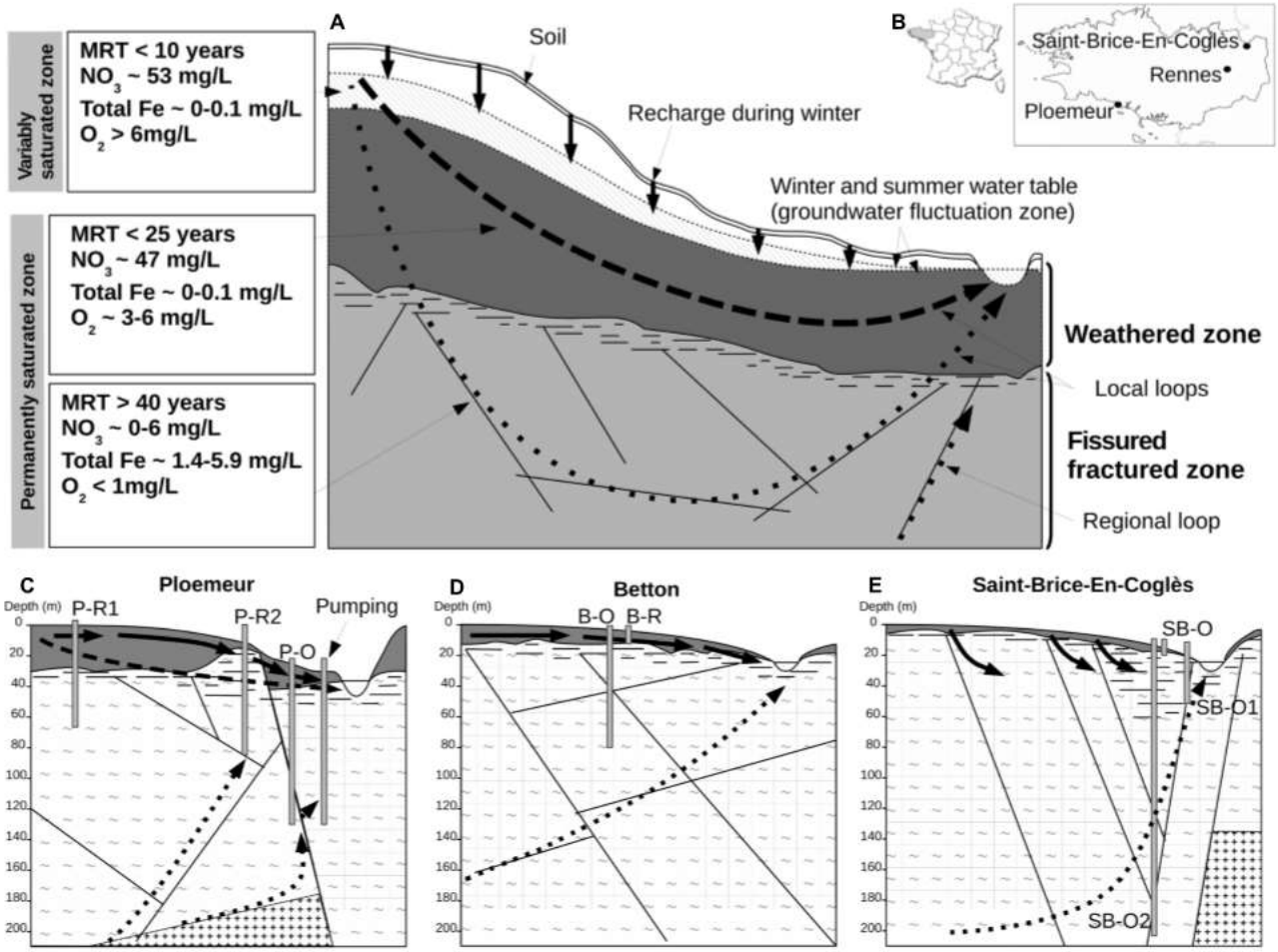


Figure 61 : modèle conceptuel d'écoulement et biogéochimique sur trois sites d'étude en milieu cristallin en Bretagne. Abréviations : MRT, temps de résidence moyen de l'eau; A gauche les eaux de recharge récentes: P-R1, Ploemeur-Récent 1; P-R2, Ploemeur-Récent 2; B-R, Betton-Récent; A droite les eaux profondes anciennes: P-O, Ploemeur-ancien; B-O, Betton-ancien; SB-O2, Saint-Brice-ancien 2; SB-O, Saint-Brice-ancien; SB-O1, Saint-Brice-ancien 1 (pour plus de détails voir Ben Maamar et al., 2015).

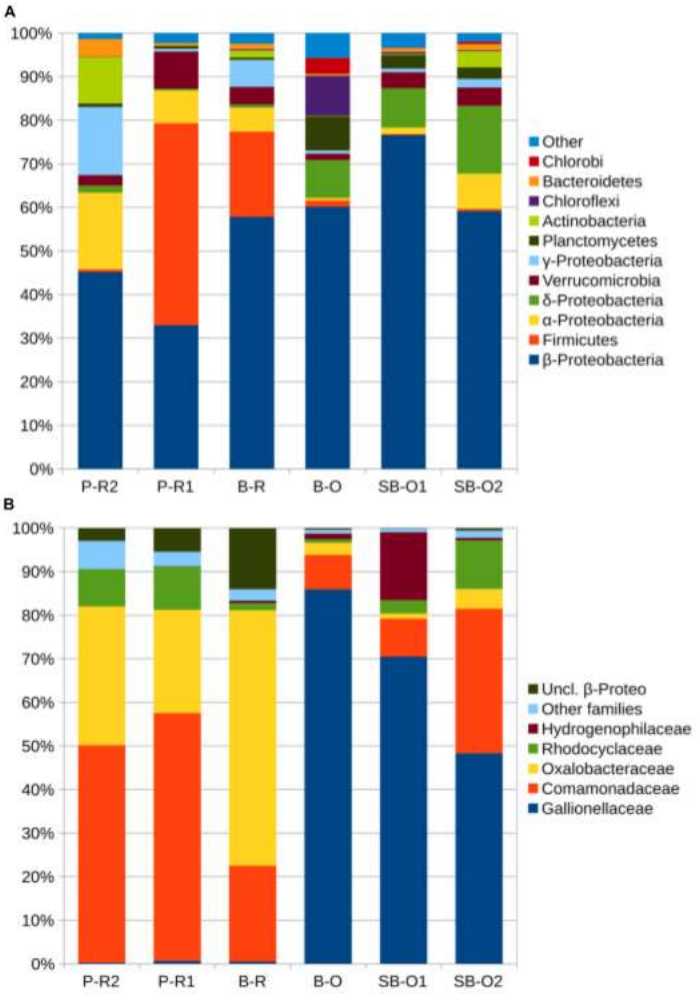


Figure 62 : représentation de la composition taxonomique de l'eau souterraine de trois sites en milieu fracturé en Bretagne. En A est présenté la diversité globale en % de chaque famille de bactéries et en B la diversité au sein du groupe des béta-proteobactéries.

Ces auteurs ont ainsi remarqué que la composition des communautés bactériennes était liée de manière homogène sur les trois sites, au temps de résidence des eaux et leur

position dans la boucle hydrogéologique. Les eaux récentes, dans la partie superficielle de l'aquifère en lien avec la recharge, sont riches en nitrates et induisent donc la présence préférentielle de bactéries dénitrifiantes, de la famille des bétaprotéobactéries, des firmicutes et alphaprotéobactéries. La partie profonde de l'aquifère est principalement caractérisée par la présence d'eau ancienne contenant des Bétaprotéobactéries, notamment de la famille des Gallionélacées, qui sont des oxydantes du fer en conditions faiblement oxiques.

Ces systèmes réactifs sont également observés sur un autre site à proximité du site de l'ORE H^+ de Ploemeur : le site de Guidel. Sur ce dernier, un développement bactérien apparait dans un forage artésien suite à un mélange d'eau de temps de résidence différents et donc de composition chimique différente. Bochet et al., (2020) ont ainsi pu établir un modèle hydrogéochimique, pour expliquer l'origine de ce développement et pouvoir l'extrapoler à l'aquifère, en lien avec les mélanges d'eau dans ces systèmes complexes. La figure 63 présente les paramètres physiques, hydrauliques et géochimiques mesurés sur le forage PZ26 du site. L'arrivée principale d'eau dans le forage est située à 90m et possède une concentration élevée en fer et pauvre en oxygène et avec un temps de résidence apparent important (faible concentration en CFC-113). L'apparition du biofilm bactérien de Gallionélacées est bien corrélée à l'arrivée d'eau plus jeune (plus riche en CFC-113 et en oxygène dissous) dans le forage, par une fracture située à 49m. Le fonctionnement de ce type de système en milieu fracturé est un fonctionnement en « hot spot », où le mélange d'eau permet le développement rapide et localisé d'espèces adaptées aux conditions géochimiques du mélange. Ces processus peuvent ainsi atteindre des profondeurs assez importantes dans les milieux fracturés (Bochet et al., 2020).

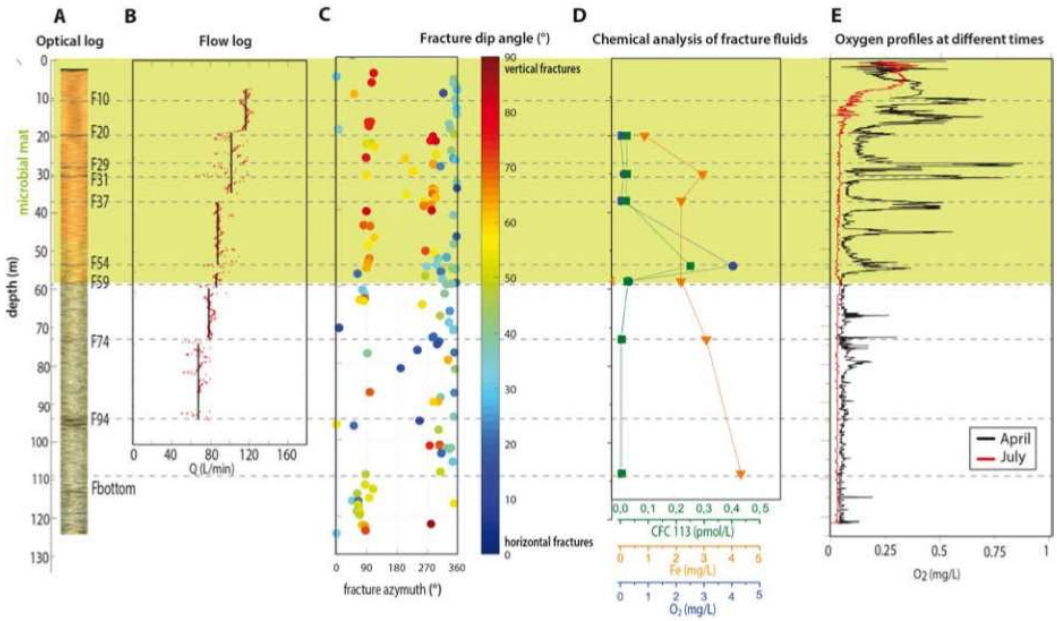


Figure 63 : présentation des observations physiques, hydrauliques et géochimiques réalisées sur le forage PZ26 du site de l'ORE H+. A : image à 360° du forage, B : flowmétre, C : orientation de fractures, D : analyses géochimiques, E : oxygène dissous à deux régimes d'écoulement différents. En orange en A est représenté le développement bactérien de Gallionélacées (plus d'informations dans Bochet et al., 2020).

E. Caractérisation des paléo-circulations dans les aquifères à l'aide des traceurs environnementaux.

Une des premières finalités recherchées à l'aide des traceurs de temps de résidence de l'eau est d'évaluer le taux de renouvellement de la ressource. Kazemi et al., (2006), affirme que seuls les traceurs de temps de résidence permettent d'estimer rapidement et à moindre coût le renouvellement d'un réservoir ou d'identifier une recharge actuelle dans un paléo-aquifère par exemple. De nombreuses applications ont été réalisées dans les régions arides de la planète, où la criticité de la ressource, en rapport à l'utilisation par l'homme, pouvait être importante à évaluer. Nous pouvons citer ici les travaux fondateurs de Libby (1953) et de nombreux autres auteurs : Edmunds et Wright, (1979) ; (1985) ; Sontag et al., (1978) ; Margat (1996) ; Edmunds, (2003) ; Scanlon et al., (2006). Ces derniers auteurs ont ainsi estimé la recharge à partir des mesures de ^{3}H dans plusieurs régions arides et semi-arides du monde. Ils

ont ainsi estimé une recharge de 40 to 68 mm/an en Chine (Inner Mongolia et Shangxi), de 46 à 161 mm/an dans 9 régions semi-aride d'Inde, de 8,5mm/an au Nouveau Mexique. Les traceurs comme les CFCs, le SF_6, le ^{3}H associé à l'^{3}He et le ^{36}Cl sont ainsi parmi les traceurs les plus utilisés pour caractériser la présence d'eau récente (<70 ans) dans les paléo-aquifères. Ces derniers sont souvent caractérisés par des mesures de ^{14}C et de gaz nobles (pour le calcul de la NGT) (Aeschbach-Hertig et al., 2000 ; Huneau et al., 2011 ; Fontes et al., 1993 ; Beyerle et al., 2003 ; Bouchez et al., 2019 ; Chatton et al., 2016).

A l'échelle de l'aquifère, l'identification des lignes de flux peut être pertinente pour la compréhension de son fonctionnement. Les traceurs de temps de résidence, dans une vision distribuée verticalement et horizontalement, vont permettre de déterminer les lignes d'écoulement et parfois leur vitesse d'écoulement. Parmi ces nombreuses approches, Chatton et al., (2016) ont mis en œuvre les traceurs de temps de résidence (CFC, SF_6, ^{14}C, ^{36}Cl, ^{3}H, gaz nobles, isotopes stables de l'eau) et géochimiques afin de comprendre l'origine des eaux et les mélanges entre aquifères, dont certains supposés fossiles, dans la région côtière brésilienne de Récife (projet ANR Coqueiral – BRGM, Petelet-Giraud et al., 2018). La figure 64 présente le modèle conceptuel du fonctionnement des aquifères dans la région de Récife. Les traceurs environnementaux et géochimiques ont permis de mettre en évidence des mélanges entre aquifères, notamment de l'aquifère superficiel Boa Viagem, vers les paléo-aquifères Cabo et Beberibe.

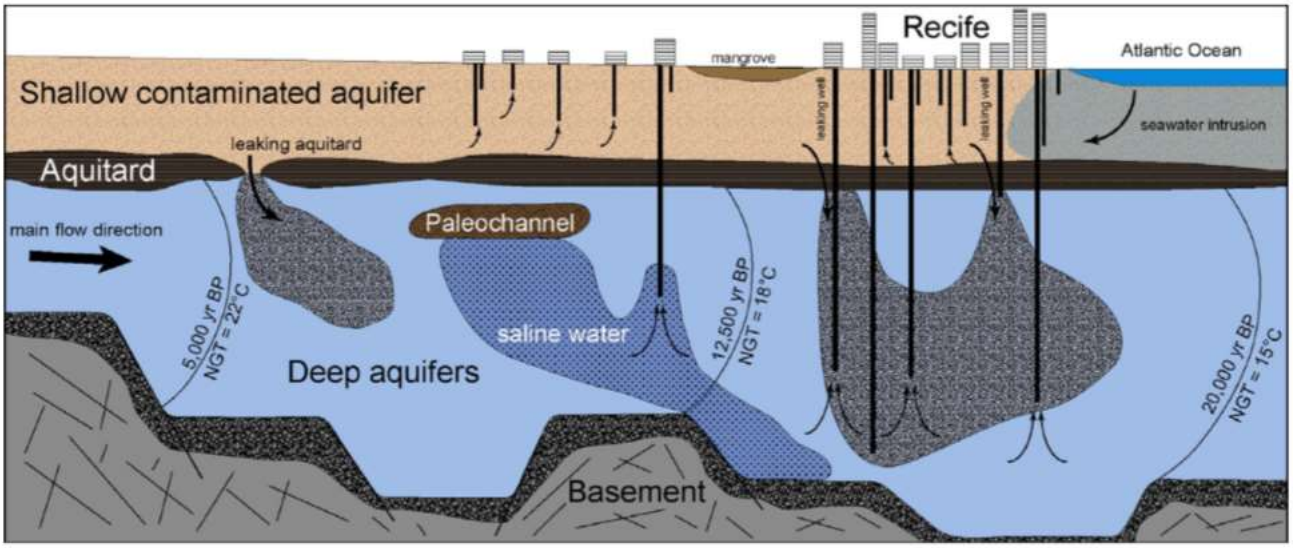


Figure 64 : Modèle conceptuel de la circulation des eaux dans la région de Récife au Brésil. Les temps de résidence sont basés sur la mesure du ^{14}C et des CFC/SF_6. Les températures de recharge ont été estimées à l'aide des gaz nobles Ne et Ar, et de l'azote. (Chatton et al., 2016).

Ces auteurs ont ainsi mis en évidence la présence de paléo-aquifères, possédant une composante post-glaciaire (10000 à 20000 ans), caractérisée par une température de recharge de 15 à 22°C, dont les taux de renouvellement sont donc extrêmement faibles. La criticité de cette ressource est ici donc bien caractérisée par cette approche multi-traceurs.

Ces systèmes anciens ont également été étudiés dans les aquifères de socle, en lien notamment avec les périodes successives de transgression marine et post-glaciaire (Lemieux et al., 2008, Aquilina et al., 2011 ; Aquilina et al., 2015). Aquilina et al., (2015) ont ainsi étudié, à l'aide des traceurs environnementaux (CFC, SF_6, ^{14}C et ^{36}Cl, Ne, Ar) et géochimiques, l'impact des dernières transgressions marines (de l'ordre du million d'années) et de la fin de la dernière période glaciaire (15 000 à18 000 ans) sur l'origine des chlorures et des eaux profondes dans les aquifères de socle en Bretagne. La figure 65 présente la corrélation observée entre la concentration en chlorures et la température de recharge estimée à l'aide des gaz nobles (NGT). Ces auteurs ont ainsi pu reconstituer l'historique des circulations dans ces milieux. Les chlo-

rures proviendraient de l'intrusion de l'eau de mer dans ces milieux lors des dernières transgressions marines. Les eaux de recharge post-glaciaires, caractérisées par des températures de recharge inférieures à 10°C, vont circuler et se charger en chlorures par diffusion.

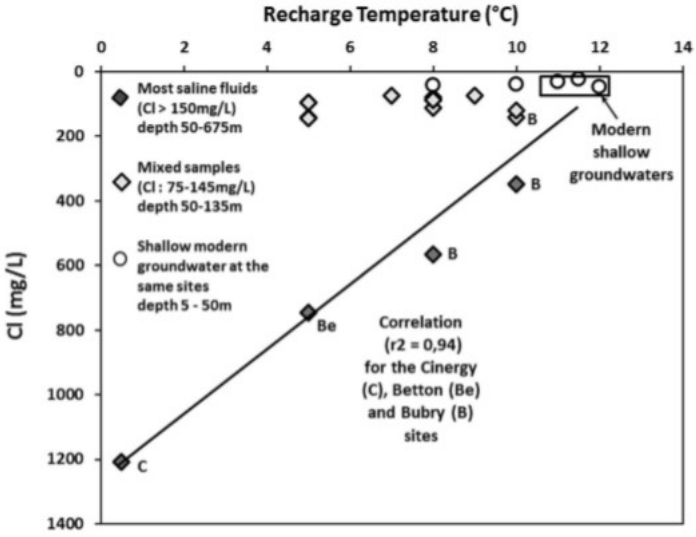


Figure 65 : corrélations observées entre la concentration en chlorures et la température de recharge estimée à l'aide des gaz nobles, au sein de quelques aquifères bretons (Aquilina et al., 2015).

F. Conclusion

Le développement de l'utilisation des traceurs environnementaux doit donc être encouragé et être réalisé en lien avec les autres approches de l'hydrogéologie, à savoir les approches basées sur les bilans d'eau et la modélisation. Ces approches pluridisciplinaires couplant la géologie, la bilogie et la modélisation permettent de confronter les données et les modèles et d'accroître la vision du fonctionnement global de l'écoulement et de la réactivité associée. L'approche multi-traceur est essentielle à une meilleure compréhension de ces systèmes complexes, en couplant des traceurs d'eau jeune, et ancienne, avec les propriétés des différents traceurs (accumulatifs, radioactifs, évènementiels). L'accès à ces moyens de compréhension (analytique et hydrogéologiques) doit être rendue possible au plus grand nombre de laboratoires dans le monde, afin d'accroître la connaissance de ces systèmes souterrains, souvent indispensables aux activités humaines et au maintien de la vie. Il faut donc développer, voire inventer des méthodes d'analyses et d'interprétation des données le plus accessible

possible. Le coût analytique de mise en œuvre des traceurs varie sur plusieurs ordres de grandeur (figure 51). Certains sont ainsi difficiles d'accès et réservés à quelques équipes de recherche dans le monde (^{81}Kr, ^{39}Ar, ^{85}Kr, ^{36}Cl), du fait de l'investissement nécessaire. Il apparait toutefois, que la caractérisation des eaux « jeunes » puisse être réalisée à l'aide de traceurs environnementaux nécessitant un investissement raisonnable, c'est-à-dire inférieur à 100k€. L'hélium 4 semble être le traceur pertinent à la fois pour la compréhension des systèmes de circulation récents et anciens ; il couvre en effet une large gamme d'âges. Le coût analytique est raisonnable (un chromatographe coûte moins de 30k€), le prélèvement d'eau nécessaire est inférieur à 1L et la cadence analytique peut être très élevée (plusieurs échantillons par heure). Il est toutefois nécessaire de préciser le taux de production de cet élément dans le milieu souterrain et éventuellement, pour les systèmes profonds, de quantifier son isotopie (proportion de ^{3}He), ce qui nécessite des équipements plus onéreux (spectrométrie de masse).

Chapitre 6 – **Evaluation de l'^{4}He comme traceur du temps de résidence des eaux dans un aquifère fracturé superficiel.**

A. Introduction

L'hélium est gaz naturellement produit par décroissance radioactive de l'uranium et du thorium dans les roches. C'est un élément stable chimiquement, qui va donc s'accumuler avec le temps dans les minéraux des roches. Il est composé de deux isotopes, l'^{3}He et ^{4}He, dont le rapport dans l'atmosphère est de $1{,}384.10^{-6}$. La concentration atmosphérique de l'hélium est de 5,24 ppm et est considérée comme stable depuis plusieurs millions d'années. Ce gaz peut se dissoudre dans l'eau au contact de l'atmosphère et au contact des roches dans les aquifères en s'échappant des minéraux par le processus de recul alpha, lors de la décroissance radioactive des éléments U et Th. Ce processus va ainsi permettre à l'hélium de dissoudre et de s'accumuler dans les eaux souterraines en fonction du temps. La concentration en hélium sera fonction de la nature des roches rencontrées, de leur structure géologique et de leur niveau d'altération. En effet, la surface de contact entre l'eau et les minéraux des roches est un des éléments essentiels au transfert de l'hélium de la roche à l'eau. L'hélium dans les aquifères peut également provenir par diffusion de gaz mantelliques. Dans ce cas, la composition isotopique de l'hélium, c'est-à-dire le rapport entre l'^{3}He et l'^{4}He sera enrichi en ^{3}He, par rapport à une production lithologique basée sur la concentration en éléments radioactifs (U et Th). La production de l'hélium dans l'eau est donc difficile à estimer du fait des multiples sources possibles et de leur variabilité. Ce gaz est également très diffusif du fait de sa petite taille. Au sein des aquifères, ce phénomène contraindra donc également les hydrogéologues à prendre en compte ce processus, indépendant des écoulements de l'eau. Toutes ces raisons, ont conduit les scientifiques à peu utiliser ce traceur dans les aquifères superficiels fracturés notamment. Il a été très utilisé toutefois au sein des aquifères profonds sédimentaires pour l'étude des ressources en eaux anciennes (Castro et al., 2000 ; Stute et al., 1992 ; Wei et al., 2016) ou pour l'études de fluides profonds en lien avec le

stockage de déchets (Trinchero et al., 2014 ; Osenbrück et al., 1998 ; Rübel et al., 2002). Nous avons ainsi souhaité étudier le potentiel de l'hélium 4 en tant que traceur d'origine de l'eau et d'âge de l'eau au sein de l'aquifère de Ploemeur. Cet aquifère, très étudié depuis les années 1990, est exploité à raison de 100 m^3/h pour l'alimentation de la ville de Ploemeur. Sa géologie et sa lithologie sont relativement bien connues, ainsi que les structures d'écoulements préférentiels (Ruelleu, 2010, Touchard, 1998). De nombreuses approches basées sur l'utilisation des traceurs environnementaux ont été réalisées sur ce site (CFC, $^3H/^3He$, ^{14}C, Si) (Touchard 1998, Ayraud, 2006, Tarits et al., 2008, Ayraud-Vergnaud, 2008 ; Aquilina et al., 2015), ainsi que des approches modélisatrices des écoulements (Leray et al., 2012 ; 2014 ; Marcais et al., 2018). L'origine des eaux de ce site reste une question ouverte, notamment au niveau de la zone de recharge de l'aquifère ainsi que la profondeur de la zone de contact entre les schistes et le granite, vecteur d'une eau chaude et donc d'une origine profonde. La présence d'eau récentes et d'eaux profondes anciennes forment des mélanges complexes au niveau de l'aquifère, qu'il est intéressant d'aborder par une approche multi-traceurs. L'hélium 4, peut permettre de couvrir une large de plage d'âges des eaux (10 ans au million d'années) et ainsi apporter, s'il est bien contraint, des informations pertinentes sur l'origine des eaux, leurs mélanges et leur temps de résidence.

B. Evaluation of dissolved ^{4}He as a groundwater age tracer of in shallow fractured aquifers

Evaluation of dissolved ^{4}He as a groundwater age tracer in shallow fractured aquifers

Labasque Thierry[a], Chatton Eliot [b], Chabaux François[c], Vergnaud Virginie[d], Guillou Aurélie[d], Fourré Elise[e], and Aquilina Luc[a]

[a] Univ Rennes, CNRS, Géosciences Rennes, UMR 6118, 35000 Rennes, France

[b] Sorbonne Université Observatoire Océanologique de Banyuls-sur-Mer UMR 7621 - LOMIC Avenue Pierre Fabre 66650 Banyuls-sur-Mer, France

[c] LHyGeS - UMR 7517 CNRS EOST / Unistra1, rue Blessig 67084 STRASBOURG Cedex, France

[d] Univ Rennes, OSUR, Plateforme Condate eau, CNRS/Université Rennes-1, F-35042 Rennes, France

[e] Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement LSCE/IPSL, UMR CEA-CNRS-UVSQ 8212 CEA Saclay, Bat 714, pièce 1034 Site de l'Orme des Merisiers Chemin de Saint Aubin - RD 128 F-91191 Gif sur Yvette Cedex, France

Abstract:

Dissolved ^{4}He in groundwater is known to be a useful tracer for long residence times (1000- to more than 1 M yr). Nevertheless, its utilization as a tracer suffers from many difficulties linked to its origins, its production rate, and diffusion processes. Recently, its potential utilization in surface aquifers and residence times of less than 100 yr has been proposed. As this tracer accumulates over time, it could be complementary to atmospheric tracers such as ^{3}H, CFCs, and SF_6 for studies of young groundwaters and ^{14}C for older groundwaters. Using a multi-tracer approach and lumped parameter models, we studied the potential utilization of ^{4}He as a groundwater age tracer in a fractured aquifer for time periods of several decades to several thousand years. We show that, through this approach, we could validate a theoretical ^{4}He production rate, mixing processes, and groundwater age estimations in this aquifer. ^{4}He could then be used in such conditions as a potential groundwater dating tracer for water circulation in a crystalline aquifer for periods of a few years to more than several thousand years.

1- Introduction

Groundwater dating methods based on environmental tracers have been widely used for decades to study subsurface water circulation. Residence time information for the water in aquifers is essential for resource preservation, studies of contaminants, determination of groundwater recharge rates, and

flow velocities studies. Due to the complexity of groundwater flows, numerous authors have argued for the use of several environmental tracers (Fontes et al., 1980; Bauer et al., 2001; Vergnaud et al., 2008; Santoni et al., 2016; Akesson et al., 2015; Castro et al.,2000).

Anthropogenic gas tracers such as CFCs, SF_6, ^{85}Kr, ^{36}Cl, and $^{3}H/^{3}He$ have been widely used to study shallow groundwaters with residence times of less than 70 years (Busenberg and Plummer, 1992 and 2000; Cook and Solomon, 1995; Bentley et al., 1986; Herczeg et al., 1997; Solomon et al., 1996; and Stute et al., 1997). For longer groundwater residence times (100- x1000 yr), ^{39}Ar (Loosli, 1983), ^{14}C, (Fontes, 1992), ^{36}Cl (Torgersen, 1991), and ^{4}He (Andrews, 1985; Torgersen and Stute, 2013) can be used. ^{39}Ar can cover a range from 100 to 1000 yr (Loosli, 1982) and ^{14}C to less than 40 Kyr. ^{4}He is known to cover a range of groundwater ages from 1000 to millions of years (Stute et al., 1992). Solomon (Solomon et al., 1996) considered its utilization for younger groundwaters (from 40 to 500 yr). ^{4}He is naturally produced by U and Th decay in mineral grains, and it can totally or partially escape depending on the specific conditions of the groundwater. It has the enormous advantage of being produced over time and of then increasing its concentration along the flow lines. This production rate is a function of the grain size, the U and Th contents, the porosity, and the level of alteration of the rock aquifer. The main uncertainty with the utilization of this tracer is the estimation and the quantification of the potential sources of ^{4}He, the production rate by U and Th decay, and the aquifer porosity. The ^{4}He production rate can also be enhanced by processes that alter the rock aquifer, which can then result in the accumulated “old” ^{4}He becoming dissolved in water (Solomon et al., 1996, Méjean et al., 2015). ^{4}He can also have a mantle origin or diffuse from the underlying basement in the aquifer. Excess air at the surface of the aquifer can also increase the ^{4}He concentration during the water equilibration process (Aeschbach-Hertig et al., 2000). In many cases (Heaton, 1984; Torgersen, 1980; Solomon et al., 1996; Andrews, 1985; Castro et al., 2000; Méjean et al., 2015; Kulongosky et al., 2008; Wei et al., 2015), the calculated ^{4}He production based on the lithology characteristic (U, Th, porosity) has not been sufficient to explain the ^{4}He concentrations in aquifers. The ^{4}He production can, therefore, be estimated by the utilization of others tracers such as CFC, $^{3}H/He$, ^{14}C, ^{36}Cl, ^{39}Ar, laboratory experiments, or modeling (Akesson et al.,2015; Solomon et al., 1996, Plummer et al., 2012; Méjean et al., 2015; Wei et al., 2015; Kulongosky et al., 2008). Nevertheless, Solomon (Solomon et al., 1996) also noted the homogeneity in the radiogenic ^{4}He release rate over several shallow aquifers, irrespective of their lithology. As very few studies to date have employed a multi-tracer (^{4}He, ^{3}He, CFCs, SF_6, ^{3}H, ^{14}C) approach to shallow fractured aquifers, this study aimed to complete previous studies that have mainly been in regard to homogeneous aquifers.

We here present an evaluation of ^4He as a groundwater age tracer of a shallow crystalline fractured aquifer in the Northwest of France. Previous studies based on CFCs, $^3H/^3He$, and ^{14}C of this aquifer revealed mixing between young (< 70 yr) and old (> 1000 yr) water (Ayraud 2006; Touchard, 1996; Leray, 2012, Aquilina, 2015). The ^4He production rate was then estimated, first through in situ production (U, Th, porosity). The possible influence of the mineral alteration processes on the ^4He release rate is discussed by comparison of ^4He concentrations with the uranium ratio ($^{234}U/^{238}U$). The estimated ^4He production was then compared to CFC, SF_6, $^3H/^3He$, and ^{14}C values through a lumped parameter models approach (Maloszewsky and Zuber, 1989; Jurgens 2014) for mixing and groundwater age estimations.

2- Equations for helium in groundwaters

^4He is produced by alpha-decay of uranium and thorium (and to lesser extent samarium), and their daughter isotopes in rock minerals. Uranium-bearing minerals are present in most crystalline rocks composed of various aluminosilicates, iron oxide, and other secondary minerals. The other isotope, ^3He, is produced by the interaction of neutrons with lithium atoms. ^3He is much less abundant on earth than ^4He, and the ratio R_a of $^3He/^4He$ is $1.38.10^{-6}$in air. When the U-Th radio system is equilibrated in rock, the ^4He production in rock can be expressed as (Pearson et al, 1991):

$$^{He}G = N\{8[^{238}U](\frac{\lambda^{238}}{M^{238}}) + 7[^{235}U](\frac{\lambda^{235}}{M^{235}}) + 6[^{232}Th](\frac{\lambda^{232}}{M^{232}})\}\text{x}Ci \quad (1)$$

With

^{He}G	= ^4He production rate in rock (ccSTPg^{-1}yr^{-1})
N	= Avogadro's number
[U] and [Th]	= U and Th concentrations in rock (ppm)
λ	= decay constant for each element (yr^{-1})
M	= molecular weight of element (g/mol)
Ci	= conversion factor 3.72 x 10^{-20} (ccSTP atom^{-1})

Ballentine (Ballentine, 1991) expressed the ^3He and ^4He production rates (P) more simply, as follows:

$$P(\,^3He) = (6.35[U] + 1.434[Th])\text{x}[Li]x10^{-23} \quad (2)$$

$$P(\,^4He) = (1.207\text{x}10^{-23}[U] + 2.867\text{x}10^{-14}[Th]) \quad (3)$$

With P in $cm^3STPg^{-1}yr^{-1}$

In equations (2) and (3), [U], [Th], and [Li] represent the element concentrations in the rock in ppm. In the saturated zone of aquifers, the produced ^3He and ^4He can leave the minerals and dissolve in the water. This transfer is a function of the grain size, the recoil path length of the alpha particle, and the porosity and rock density, as follows (Andrews and Lee, 1979; Torgersen, 1980):

$$^{He}G_{gw} = {}^{He}G(\rho\Lambda_{He}(\frac{(1-\phi)}{\phi}) \quad (4)$$

$^{He}G_{gw}$ = He production rate in water in ccSTP/g/yr^{-1}

ρ = density of the rock (g cm^{-3})

ϕ = effective porosity

Λ_{He} = release factor

$\Lambda_{He} = \frac{3R}{4r} - (\frac{1}{16})x(\frac{R}{r})^3$

R = recoil path length and r = grain radius

$\Lambda_{He} = \frac{3R}{4r}$ *for R/r<0.5* (5)

The theoretical value of Λ_{He} is approximately 0.04 for r = 2mm and R = 0.1mm, which are mean values (Andrews, 1977). Nevertheless, based on experimental measurements, it is generally thought that the Λ_{He} value is approximately 1 (Torgersen and Clarke, 1985; Heaton, 1984; Drescher et al., 1998). An excess of ^4He is often observed in groundwater, and it could be the result of the release of "old" helium in water, due to diffusion, alteration of the grain, or fracturation (Torgersen, 1980; Solomon et al., 1996; Méjean et al., 2015). Fracturation and or comminution of the grain size can lead to $\Lambda_{He} >> 1$. This excess release in the calculation of $^{He}G_{gw}$ can be quantified as the time dependency of ^4He production and it can be calibrated by the measurement of other tracers (CFC, $^3H/He$, Ar^{39}, ^{14}C, or ^{36}Cl) or by laboratory experiments on rocks (Solomon et al., 1996).

Once the ^4He production rate has been estimated, the groundwater residence time (τ) is then calculated as:

$$\tau = \frac{^4He_m}{^{He}G_{gw}} \quad (6)$$

In equation (6), ^4He_m is the measured ^4He in groundwater (corrected from excess air and atmospheric contributions in ccSTP g^{-1}), and $^{He}G_{gw}$ is the ^4He release rate (ccSTP g^{-1} yr^{-1}). This method of estimating residence times has been directly applied in pore fluids (Torgersen, 1980) and homogeneous aquifers

(Torgensen and Clarke, 1985). In some cases, due to crustal flux from underlying continental basement rock (Stute et al., 1992, Castro et al., 2000; Kulongoski et al., 2008; Wei et al., 2015), an external flux (j0) can be estimated by comparison of the calculated ^{4}He ages to the age of other tracers, such as ^{14}C (Kulongosky, 2008; Wei et al., 2015), ^{14}C and ^{36}Cl (Plummer et al., 2012), or ^{81}Kr (Aggarwal et al., 2015). The groundwater residence (τ) time is then calculated by:

$$\tau = \frac{^{4}He_{m}}{(j0/\phi Z0\rho + {}^{He}G_{gw})} \quad (7)$$

In equation (7), j0 is in $cm^3STP\ g^{-1}$, Z0 is the depth of the aquifer (m), and ρ is the density of the water ($g\ cm^{-3}$).

In fractured aquifers, diffusion from the matrix to the flowing fractures should be considered for long residence times or deep systems where advection is low and diffusion could be high. Neretniesk (1980; 2013) and Trinchero et al., (2014; 2019) proposed solutions for interpreting ^{4}He concentrations in fractured aquifers in term of residence times. Under steady-state conditions, where concentrations in the matrix and the fractures are equivalent due to diffusion, according to Trinchero et al., (2019), the residence time τ can then be expressed as:

$$\tau = \frac{^{4}He_{m}}{^{He}G_{gw}} \times \frac{\delta_f}{\delta_m} \quad (8)$$

with δ_f represents the half fracture aperture and δ_m the half fracture spacing.

3- Materials and Methods

a. Site presentation

The Ploemeur site is located in the Northwest of France, and it belongs to the long-term observatory for hydrogeological studies H^+ (http://hplus.ore.fr/). The crystalline rock aquifer of Ploemeur is the main source of tap water for the town of Ploemeur (18,000 inhabitants), with an annual water production rate of approximately $1.10^6\ m^3yr^{-1}$ since 1991. The pumping site and the productive boreholes are located at the contact zone between the Ploemeur granite and the overlying micaschists (Figure 1) (Touchard, 1999, Ayraud, 2006). This contact zone, which dips moderately to the north, consists of alternating deformed granitic sheets (including mylonites and pegmatite-bearing breccias) and enclaves of micaschists, pegmatite and aplite dykes, as well as quartz veins (Ruelleu et al.,2010).

The granites have been dated to approximately 304 million years (Bernard-Griffiths et al., 1985). The dip of the interface varies from 30° at the land surface down to 0° at a depth of approximately 300 m (Figure 1b). The flow in this geological medium is highly heterogeneous and localized in a limited number of fractures at depths ranging from 40 to 150 m within the pumping site (Le Borgne et al.,2006; Ayraud., 2006). The deformation and permeability may be locally enhanced by a steeply dipping fault striking North at 20°, with combined dextral strike-slip and normal components (Figure 1b). It should be noted that the boreholes drilled only in the Ploemeur granite (south of the contact zone) or only in the micaschists (north of the contact zone) were mostly unproductive. MF boreholes were drilled in the altered part of the aquifer (0-25m) and F boreholes in the fractured part, with depths of 100 to 150 m (Figure 1). The F22 and F13 boreholes are not influenced by the pumping that occurs on Ploemeur site.

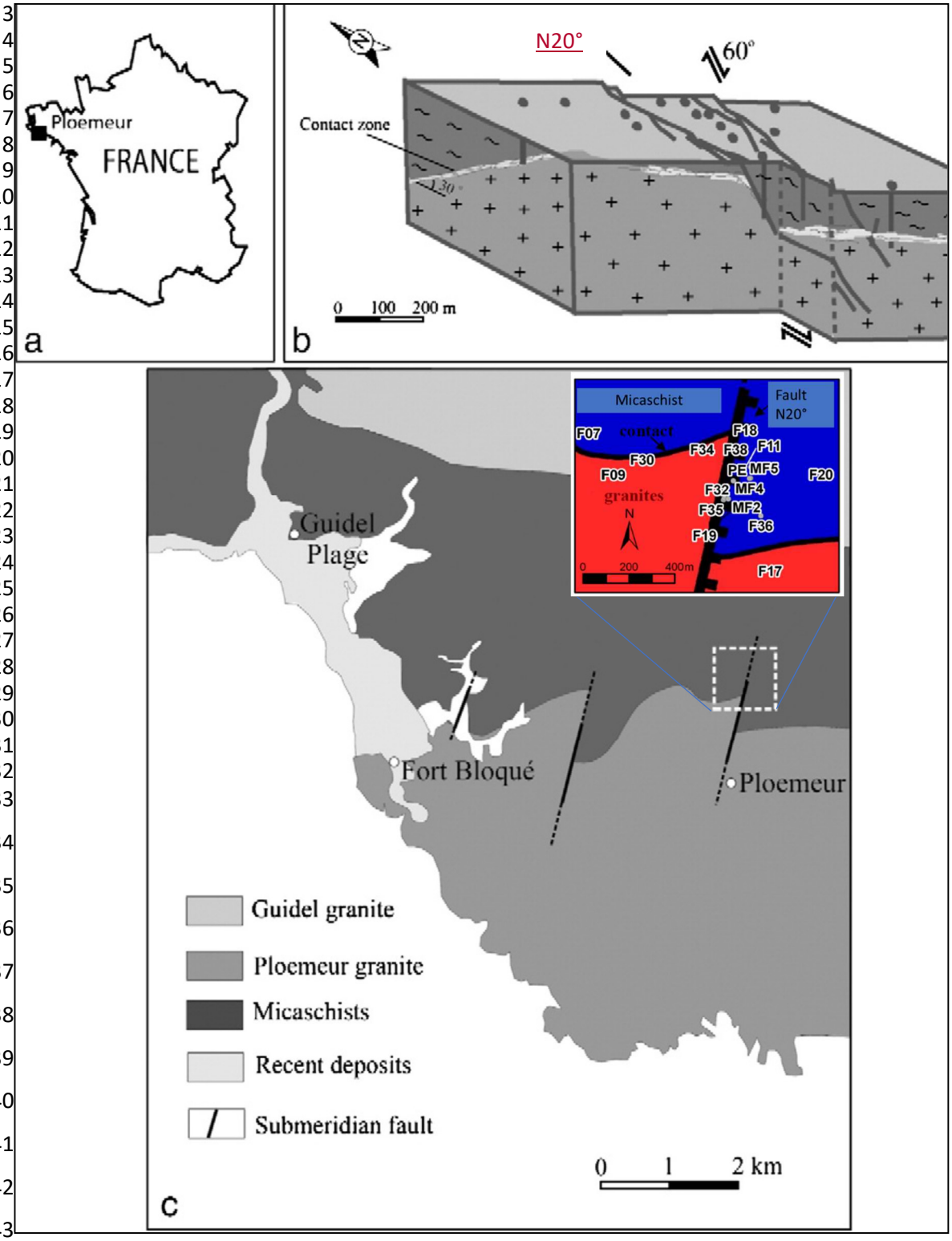


Figure1: Representation of the Ploemeur site; a) Location of the site, b) Schematic 3D diagram of the Ploemeur pumping site showing the regional contact dipping toward the North and the N20° dextral

normal fault along which many boreholes were drilled (modified from Le Borgne et al., 2006), c) Synthetic geological map of the Ploemeur area (modified from Ruelleu et al., 2010). The area outlined by the dotted white square represents the location of the pumping sites.

F13 was also drilled on the contact zone and F22 was only drilled in the granite zone. The circulation of water is characterized in a low porosity crystalline basement with high permeability in fractures and constant transmissivity ($T=10^{-3}$ m^2s^{-1}). The porosity was estimated to be between 0.2 to 1% for the granite and 2 to 6% for the schist (Belghoul, 2010). The porosity of the fault zone is highly variable and can be as high as 10% (Le Druillennec, 2008). The rock density has been estimated to be 2,683 $kg.m^{-3}$ for the schist and 2,640 $kg.m^{-3}$ for the granite (Belghoul, 2010). The U concentrations were estimated to be between 11 to 23 ppm in the granite and 6.5 ppm in the schist. The Th concentrations were approximately 4 ppm in the granite and 14.5 ppm in the schist. These values were obtained from 7 samples of weathered granite (altered and fresh) and 3 samples of schist (fresh) coming from a preserved drilling core by DRX.

The water samples were taken with an MP1 Grunfoss pump with a 2 to 4 L/min flow, at the depth of the maximum fracture flow in the borehole and after the stabilization of the conductivity, pH, redox potential, temperature, and dissolved oxygen concentration (usually for 10 min). The samples for dissolved gases (Ar, Ne, N_2, CO_2, CH_4, H_2, and O_2) were stored in glass flasks and rapidly analyzed by gas chromatography according to the Suguisaki method (Suguisaki et al.,1992) at the Condate Eau platform at the University of Rennes. The levels of uncertainty were approximately 3% for the minor gases (< 100ppm) and 1% for the others. The CFCs and SF_6 were measured by the purge-and-trap technique followed by gas chromatography, as developed at the Condate Eau platform (Labasque et al., 2006, 2013), as a modification of the Busenberg and Plummer (1992, 2000) and the Pruvost et al. (1999) methodologies. The uncertainties and the detection limits are detailed in Labasque et al., (2013). The recharge temperature was estimated to be 12 °C, which matches the mean annual temperature of the recharge zone (NW of France), and confirmed by the Ne, Ar, and N_2 graphical interpretations (Heaton and Vogel, 1981). The excess air was calculated with the Ne excess and corrected for the solubility for ^3He, ^4He, SF_6, and CFC-12 (Stute and Schlosser, 2001).

^3H, ^3He, ^4He, and ^{20}Ne levels were measured at the LSCE laboratory. The samples for the He analyses were collected in refrigeration-grade copper tubes that were tightly closed at both ends with metal clamps. For each sampling point, two replicates of 10 mL of water were assayed. In the laboratory, the dissolved He and Ne were extracted under vacuum into a glass bulb following a routine procedure (more details available in Jean-Baptiste et al., 1992; 2010). The glass bulbs were then connected to the

high-vacuum stainless-steel inlet line of a MAP-215-50 noble gas mass spectrometer to determine the ^{3}He, ^{4}He, and ^{20}Ne levels. The measurements were calibrated using air as a standard. The mean uncertainty was between 1 and 1.5% for the He and Ne isotopes. ^{20}Ne is considered to be of purely atmospheric origin and was used to correct the ^{4}He concentrations for the atmospheric contribution. The atmospheric component reflected both the gas dissolved at solubility equilibrium for the recharge temperature (indicated by the subscript $_{sol}$) and an excess air component (subscript $_{ea}$) as ubiquitously observed in groundwaters (Kipfer *et al.*, 2002 and references therein).

$^{4}He_{terr}$ can be deduced from the measured concentrations of He and Ne, $^{4}He_{m}$ and $^{20}Ne_{m}$, using the following set of equations:

$$^{20}Ne_m = {}^{20}Ne_{atm} + {}^{20}Ne_{sol} + {}^{20}Ne_{ea} \quad (8)$$

$$^{4}He_m = {}^{4}He_{atm} + {}^{4}He_{terr} + {}^{4}He_{sol} + {}^{20}He_{ea} \quad (9)$$

$\frac{^{4}He_{ea}}{^{20}Ne_{ea}}$ is taken to equal to the solubility ratio at the recharge temperature.

Excess air was estimated by Ne measurements and calculation of Ne excess at the recharge temperature (considering non-fractionation in excess air) (Heaton and Vogel, 1981). The mean annual temperature is 12 °C in Brittany, at which temperature the solubility of Ne is 1.99×10^{-7} ccSTPg^{-1} (Clever 1979a). He_{ea} is then calculated as follows (Heaton and Vogel, 1981):

$$He_{ea} = ({}^{20}Ne_m - {}^{20}Ne_{ea}) \times R(\frac{He_{eq}}{^{20}Ne_m})_{\text{atmos}} \quad (10)$$

Tritium samples were collected in 500 mL Pyrex® bottles, baked at 75 °C and pre-filled with dry nitrogen. The tritium content was measured by mass spectrometry using the ^{3}He-regrowth method (Jean-Baptiste et al., 1992): the water sample was degassed to remove all of the initially dissolved ^{3}He, and then stored under high vacuum in a sealed glass bulb (Corning 1724 glass to prevent helium diffusion) to allow for the accumulation of tritiumgenic ^{3}He. The tritium content of the sample was then deduced from the amount of ^{3}He produced during the storage time and measured by mass spectrometry as described above. The mean uncertainty for the tritium measurements was 5%. The initial $^{3}He_{tri}$ in the water can be derived from equation 9.

The carbon species (i.e., CO_2, TDIC, and carbonates) were converted into CO_2 by direct acidification, and the ^{13}C contents were measured by mass spectrometry (SIRA) at the IDES Laboratory (University of Paris Sud). The ^{13}C content is reported using the δ (%) notation, as a deviation from the V-PDB (Vienna-Belemnite from the Pee Dee formation, North Carolina, USA). Graphite sources for ^{14}C

analyses were prepared from TDIC in the IDES Laboratory, and measured using accelerator mass spectrometry (UMS LMC14, Gif-sur-Yvette, France). The ^{14}C contents are expressed as a percentage of the modern carbon (pmC). The analytical errors, including the laboratory errors, were ± 0.2% vs. V-PDB for the δ ^{13}C, and between 0.1 and 0.3 pmC for the A ^{14}C.

The ($^{234}U/^{238}U$) activity ratio measurements were performed at the Centre de Géochimie de la Surface (GCS), now the Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg (LhyGeS), France. For the U analysis, water sample aliquots were stored in polypropylene bottles, previously cleaned with concentrated HCl, and acidified with double distilled HCl to a pH of 1. The ($^{234}U/^{238}U$) activity ratios were analyzed on a Thermo-Finnigan Triton mass spectrometer equipped with an RPQ of ≈ 10 ng of U, after pre-concentration of the U by co-precipitation with Fe-hydroxide, and separation and purification by ion-exchange chromatography according to the procedure used in the laboratory in 2006 (see for example Chabaux et al., 1995; 1997; Riotte and Chabaux, 1999). The ($^{234}U/^{238}U$) activity ratios (designated hereafter in brackets) were calculated from the measured $^{235}U/^{234}U$, assuming $^{238}U/^{235}U$ = 137.88 and using the following decay constants: $\lambda_{238} = 1.551.10^{-10}\ a^{-1}$ and $\lambda_{234} = 2.823.10^{-6}\ a^{-1}$ (Jaffrey et al., 1971; Cheng et al., 2000). The analytical error for the ($^{234}U/^{238}U$) activity ratio was approximately 0.5% (2σ). The reproducibility and the reliability of the U activity ratio analyses were tested with regular measurements of the HU1 U standard supposed to be at secular equilibrium (($^{234}U/^{238}U$) ≈ 1), which over the analysis period yielded a mean ($^{234}U/^{238}U$) ratio of 0.9995 ± 0.002 (2σ, n = 30). The blanks for the whole procedure were less than 40 pg U and negligible compared to the U amount processed.

b. Results and data interpretation

The analytical results are presented tables 1 to 4. In order to study the origins of the ^4He and ^3He in the Ploemeur aquifer, the classical graphical presentation of the He isotopes ratio was chosen (Stute et al., 1992; Castro et al., 2000) as a linear expression (11) of the corrected $^3He/^4He$ (y-axis) ratio as a function of the corrected ^4He (x-axis) and the terrigenic $^3He/^4He$ ratio (R_{terr}). The slope (a) represents the ^3He due to ^3H decay:

$$\frac{^3He_m - {}^3He_{ea}}{^4He_m - {}^4H_{ea}} = [(R_{eq} - R_{terr}) + \frac{^3He_{tri}}{^4He_{eq}}] \times [\frac{^4He_{eq}}{^4He_m - {}^4He_{ea}}] + R_{terr} \quad (11)$$

$^iHe_{ea}$ represents the He form resulting from excess air. $^iHe_{eq}$ is the solubility of He at the recharge temperature (Benson and Krause, 1980). At 12 °C, the ^4He and ^3He concentrations were 4.62×10^{-8} (Clever 1979a) and 6.38×10^{-14} ccSTPg^{-1}, respectively. R_{eq} is the helium ratio in air-equilibrated water:

1.382 x10^{-6} (Burnard et al, 2013). $^3He_{tri}$ is the helium from tritium decay, and it is evaluated by the slope of the function. R_{terr} is the corrected (from ea and eq) ratio of $^3He_m/^4He_m$.

Lumped parameter mixing models (Maloszewski and Zuber, 1982) were used in this study to interpret the mixing process with a multi-tracer approach (CFCs, SF_6, ^4He, $^3H/^3He$, and ^{14}C data). This method has the advantage of overcoming the complexity of the circulation due to a high degree of heterogeneity in geology. TRACER LPM software was used for this study (Jurgens et al., 2012). We then plotted the measured data together with the theoretical mixing models as a piston-flow model (PFM), exponential-mixing model (EMM), and binary mixing model (BMM) (Akesson et al., 2015; Suckow, 2014), in order to evaluate the distribution of the measured parameters and their affinity with the mixing models tested.

Borehole	Sampling date	Depth m(ASL)	Temp (°C)	Cond (µS.cm^{-1})	pH	Eh (mv)	Diss O_2 (mgL^{-1})	Lithology	NGF water level (m)
F11	03/07/2006	**82**	16.5	539	6.33	284	1.00	Granite/micaschist	1.38
F13	27/09/2006	**65**	14.7	557	6.42	111	0.30	Granite/micaschist	8.29
F17	04/07/2006	**50**	15	549	6.05	292	1.41	Granite	9.71
F32	04/07/2006	**82**	15.9	365	6.31	266	1.81	Granite/micaschist	1.70
F38	03/07/2006	**82**	17.1	597	6.58	245	0.90	Granite/micaschist	1.91
F28	03/07/2006	**75**	15.8	365	6.14	305	2.30	Granite/micaschist	-0.43
F34	03/07/2006	**80**	14.1	311	5.80	367	6.25	Granite/micaschist	7.00
F35	03/07/2006	**63**	14.5	363	5.85	317	2.09	Granite/micaschist	4.83
F30	04/07/2006	**60**	13.6	375	5.48	360	4.45	Granite/micaschist	19.04
F19	04/07/2006	**75**	13.4	342	5.76	342	6.16	Granite/micaschist	7.13
F9	04/07/2006	**65**	14	285	5.69	363	8.70	Granite	22.78
MF2	03/07/2006	**25**	15.4	559	6.24	281	0.70	Alterites	10.19
MF1	08/07/2006	**23**	16.7	572	6.16	284	0.56	Alterites	2.72
MF3	09/07/2006	**30**	16.5	328	5.95	254	7.2	Alterites	1.90
MF4	04/07/2006	**30**	17	489	6.30	270	0.35	Alterites	1.08
MF5	05/04/2006	**30**	16.1	480	5.94	278	2.4	Alterites	4.44
F22	10/07/2007	**50**	15.6	708	5.99	232	2.3	Granites	7.32

Table 1: Field parameters

Borehole	CFC-11	CFC-12	CFC-113	SF_6	CFC-11	CFC-12	CFC-113	SF_6
F11	0.291	1.460	0.103	0.0025	15.8	289.7	18.2	4.6
F13	0.160	0.103	0.067	0.0006	8.7	20.7	11.9	1.2
F17	6.572	3.859	0.33	0.0002	356.0	756.5	58.4	0.3
F32	2.172	2.171	0.323	0.0031	117.6	412.7	57.2	4.0
F38	0.259	0.457	0.088	0.0032	14.0	91.1	15.6	6.1
F28	3.704	3.737	1.111	0.0032	200.6	736.8	196.8	5.5
F34	8.561	1.993	0.298	0.0037	463.7	398.5	52.8	7.3
F35	26.283	18.252	0.287	0.0024	1,423.6	3,615.5	50.8	4.3

F30	4.615	2.605	0.506	0.0040	250.0	491.3	89.6	4.9
F19	8.485	6.517	0.342	0.0012	459.6	1,293.5	60.6	2.2
F9	4.488	2.271	0.447	0.0015	243.1	454.9	79.2	3.0
MF2	2.105	1.043	0.571	0.0031	114.0	206.3	101.1	5.5
MF1	0.429	2.299	0.252	0.0022	23.2	455.0	44.6	3.9
MF3	4.375	4.539	0.370	0.067	237.0	919.8	65.5	151.1
MF4	0.352	1.687	0.144	0.0030	19.1	336.2	25.5	5.7
MF5	0.316	1.740	0.146	0.0032	17.1	339.8	25.9	5.1
F22	4.061	1.870	0.171	0.0023	220.0	374.3	30.3	4.6

Table 3: CFC and SF_6 concentrations (pmol/L), calculated values (pptv) at 12 °C.

Borehole	$Ne^{20}m$ (ccSTP/g)	He^4m (ccSTP/g)	He^3m (ccSTP/g)	$^4He_{terr}$ (ccSTP/g)	R_m/R_a	^3H (TU)	A ^{14}C	$^4U/^8U$	Ar (ccSTP/g)	CH_4 (ccSTP/g)
F11	$2.53.10^{-7}$	$2.53.10^{-6}$	$1.67.10^{-13}$	$2.46.10^{-6}$	0.05	2.18	77.8	1.036	$1.94.10^{-5}$	$7.5.10^{-9}$
F13	$2.30.10^{-7}$	$2.04.10^{-7}$	$1.11.10^{-13}$	$1.43.10^{-7}$	0.39	3.02		0.884	$1.96.10^{-5}$	$<1.10^{-9}$
F17	$2.76.10^{-7}$	$8.28.10^{-8}$	$1.01.10^{-13}$	$5.91.10^{-9}$	0.88				$1.76.10^{-5}$	$2.6.10^{-9}$
F32	$3.36.10^{-7}$	$6.44.10^{-7}$	$1.92.10^{-13}$	$5.48.10^{-7}$	0.22				$1.85.10^{-5}$	$<1.10^{-9}$
F38	$2.45.10^{-7}$	$5.18.10^{-6}$	$2.28.10^{-13}$	$5.11.10^{-6}$	0.03		61.0		$2.05.10^{-5}$	$1.4.10^{-8}$
F28	$2.65.10^{-7}$	$2.65.10^{-7}$	$1.32E^{-13}$	$1.92.10^{-7}$	0.36	4.53		0.890	$1.91.10^{-5}$	$4.4.10^{-9}$
F34	$2.38.10^{-7}$	$1.32.10^{-7}$	$1.15.10^{-13}$	$6.70.10^{-8}$	0.63	5.23		0.859	$1.71.10^{-5}$	$3.7.10^{-9}$
F35	$2.56.10^{-7}$	$1.08.10^{-7}$	$1.18.10^{-13}$	$3.71.10^{-8}$	0.79			0.960	$1.85.10^{-5}$	$7.4.10^{-9}$
F30	$3.52.10^{-7}$	$1.12.10^{-7}$	$1.58.10^{-13}$	$1.09.10^{-8}$	1.02			1.131	$1.88.10^{-5}$	$<1.10^{-9}$
F19	$2.52.10^{-7}$	$8.27.10^{-8}$	$1.31.10^{-13}$	$1.33.10^{-8}$	1.14				$1.96.10^{-5}$	$2.6.10^{-9}$
F9	$2.35.10^{-7}$	$6.50.10^{-8}$	$1.24.10^{-13}$	$1.16.10^{-9}$	1.38	4.18	95.0	1.068	$1.73.10^{-5}$	$<1.10^{-9}$
MF2	$2.59.10^{-7}$	$3.01.10^{-7}$	$9.44.10^{-14}$	$2.29.10^{-7}$	0.23	0.5	84.7	0.658	$1.75.10^{-5}$	$<1.10^{-9}$
MF1	$2.58.10^{-7}$	$1.77.10^{-7}$	$1.15.10^{-13}$	$1.06.10^{-7}$	0.47			0.941	$1.92.10^{-5}$	$<1.10^{-9}$
MF3	$2.13.10^{-7}$	$7.81.10^{-8}$	$7.82.10^{-14}$	$2.08.10^{-8}$	0.72				$1.70.10^{-5}$	$<1.10^{-9}$
MF4	$2.45.10^{-7}$	$1.42.10^{-6}$	$1.38.10^{-13}$	$1.35.10^{-6}$	0.07				$1.71.10^{-5}$	$<1.10^{-9}$
MF5	$2.83.10^{-7}$	$8.11.10^{-7}$	$1.24.10^{-13}$	$7.32.10^{-7}$	0.11				$1.73.10^{-5}$	$6.7.10^{-9}$
F22	$2.36.10^{-7}$	$2.73.10^{-6}$	$1.82.10^{-13}$	$2.67.10^{-6}$	0.05	2.11		0.995	$2.09.10^{-5}$	$<1.10^{-9}$

Table 4: Measured ^{20}Ne, ^4He, and ^3He levels and calculated ^4He and Rm/Ra levels, ^{14}C, $^4U/^8U$, ^3H, $^3He_{tri}$, Ar, and CH_4 data.

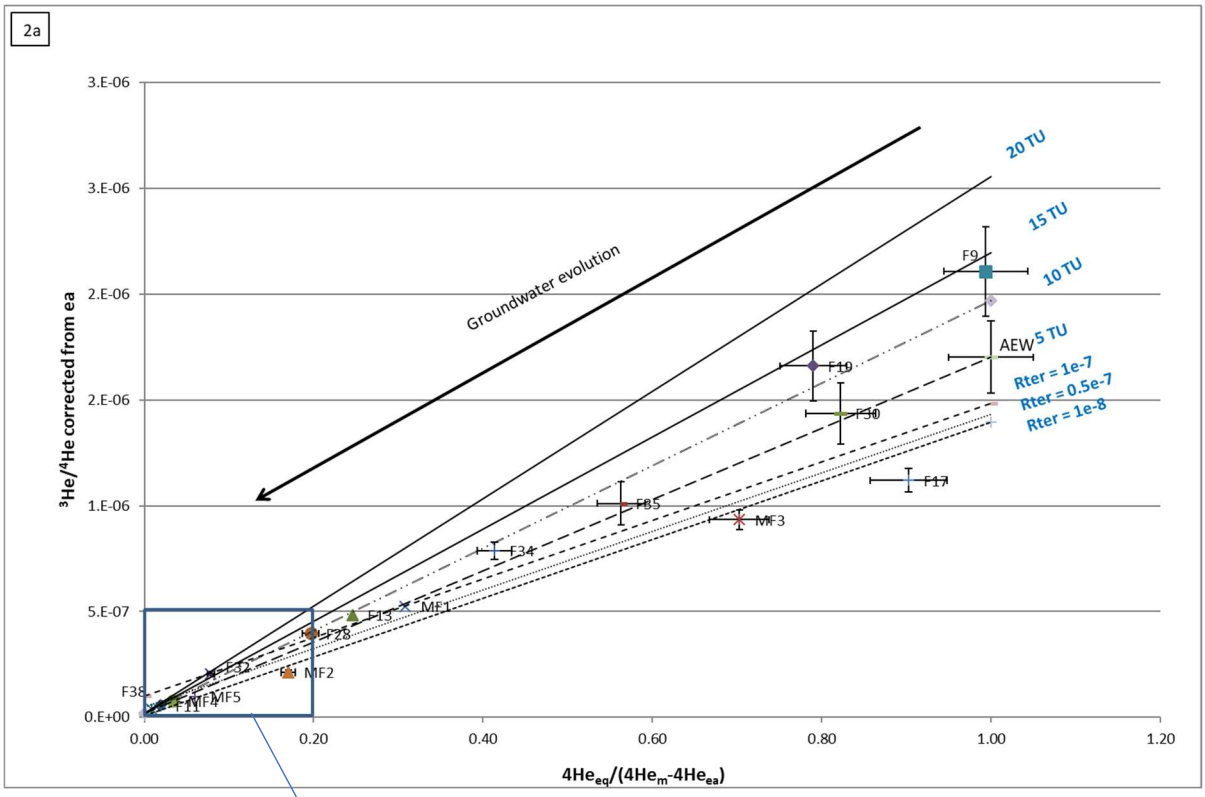
4- Helium origins and production in the Ploemeur aquifer

a. Helium isotopic characterization

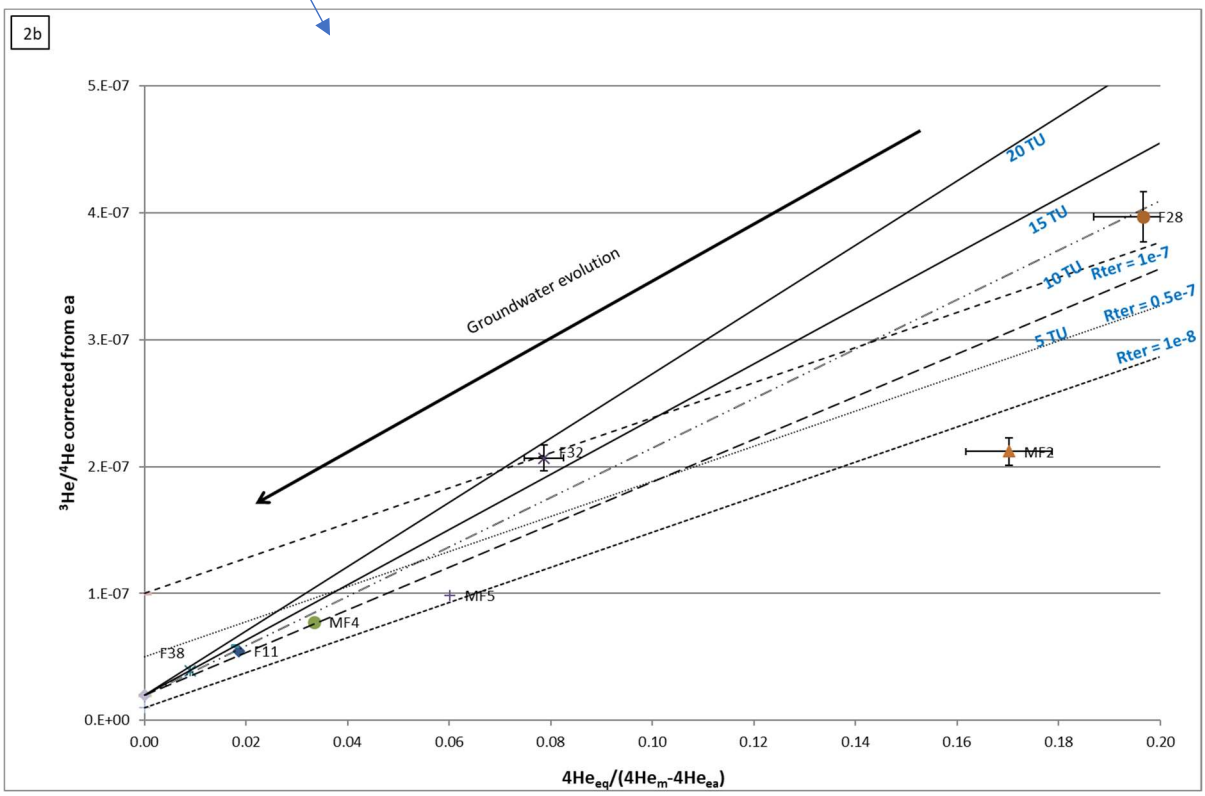
The ^4He_m concentrations presented in Table 4 were between 1.3 and 111 times higher than the atmospheric equilibrium ($^4He_{eq}$ =4.67 x 10^{-8} ccSTPg^{-1} at 12 °C for air equilibrated water (AEW)). The ^3He concentrations were between 1.2 and 3 times the atmospheric equilibrium ($^3He_{eq}$= 6.38 x 10^{-14} ccSTPg^{-1} at 12 °C for AEW). The $^3He_m/^4He_m$ ratio (R_m) varied from 4.4 x 10^{-8} to 1 x 10^{-6} ccSTPg^{-1}, and when divided by the atmospheric ratio R_a (1.384 x10^{-6}), the R_m/R_a ranged from 0.032 to 1.384. This indicates

excesses of either ^4He or ^3He, which could have several origins (excess air, in situ production, diffusion, mantle origin, and tritium decay).

Figures 2a and 2b present the equation (11) plotted with the helium data (Table 4). The y-axis corresponds to the measured ^3He values, corrected for the (ea), and normalized to the corrected ^4He measured values. The x-axis corresponds to the ^4He values at equilibrium ($^4He_{eq}$), normalized to the corrected (ea) measured ^4He values. The right side of graph 2a is a plot of the ^3He and ^4He values from AEW (recharge conditions) and the F9 borehole. Water samples with the highest ^4He concentrations are represented on the left side (F38, F11, and F22). Most of the wells (except MF2, MF3, F17, F28, and F32) are aligned on an F9-F38 axis representing the evolution of air-equilibrated water with an initial ^3H value from 5 to 20 TU (1 TU is equivalent to 2.5×10^{-15} ccSTPg^{-1} of ^3He), where the ^3H has decayed into ^3He over time. These initial ^3H values are in keeping with the ^3He tritiumgenic measured by Touchard (Touchard, 1999) and Ayraud (Ayraud, 2006) for these boreholes: 9.72 eq TU for F34; 12.29 eq TU for F11, and 14.85 eq TU for F28. MF2, MF3, and F17 are characterized by low ^3He values, which induce a projection on a ^3H line around or less than 0 TU. F17 had a low dissolved oxygen value (1 ml/L) and relatively high conductivity (549 µS/cm). It also contained dissolved methane (Table 4) and thus degassing could occur and affect the ^3He and ^4He concentrations. The ^3H value measured in MF2 was low (0.5 TU) and the estimated ^3H based on the ^3He values was slightly negative, probably due to solubility or an excess error estimation. The helium concentrations in the MF boreholes were very heterogeneous, ranging from low values in MF2 and MF3 to the highest values for MF4 and MF5. The MF boreholes characterize the upper part of the aquifer (0-30 m), and were drilled in the saprolite zone, which is mainly comprised of clays and saprolite. For MF4 and MF5, high ^4He concentrations, a high water temperature, and a high conductivity (Table 1) appear to indicate that the groundwaters from these boreholes have similarities with water sampled in F11 and F38. The F38, F11, and F22 boreholes contain waters with the highest ^4He concentrations and the lowest $^3He_m/^4He_m$. For these boreholes, the He ratio R_{terr} was estimated to be between 0.2×10^{-7} and 0.5×10^{-7} (Figure 2b). This terrigenic helium ratio is hence very close to the admitted classical radiogenic ratio of crust ($\approx$0.02 Ra). The helium excess is then dominated by only the ^4He of crustal origin and the ^3H of decay production. No mantle components (with higher R_{terr}) were identified in the Ploemeur aquifer. This conclusion fits with previous studies (Ballentine and Burnard, 2002; Newell et al., 2005, Trinchero et al., 2014) that showed that the mantle influences in surface granitic systems are minimal.



1



2

3 Figures 2a and 2b: Measured $^3He/^4He$ ratios corrected for excess air (ea) vs. the relative amount of
4 ^4He derived from solubility (He_{eq}) compared to the total ^4He, corrected for excess air (ea). Lines (20),
5 (15), (10), and (5) represent (with R_{terr} at 0.5×10^{-8}) the evolution of the $^3He/^4He$ ratio in water

samples from atmospheric equilibrium with this ^{3}H value (TU). A line with air equilibrated water (AEW) at 5 TU and a R_{terr} of 0.1×10^{-7} is also shown (Figure 2b is a zoom of Figure 2a represented by the blue rectangle).

b. Helium crustal production/release rate estimation

The ^{4}He release rate in water ($^{He}G_{gw}$) was calculated using equations (1) to (4), with the previously described rock characteristics. The porosity and the U-Th concentrations in the rocks were the main parameters for this estimation. Figure 4 presents the $^{He}G_{gw}$ (in $ccSTPg_{w}^{-1}yr^{-1}$) as a function of the porosity (between 0.5 and 5%) and the mean U-Th concentrations in the granite and the schists (Jurgens et al., 2014 in LPM software) and the rocks values at the site.

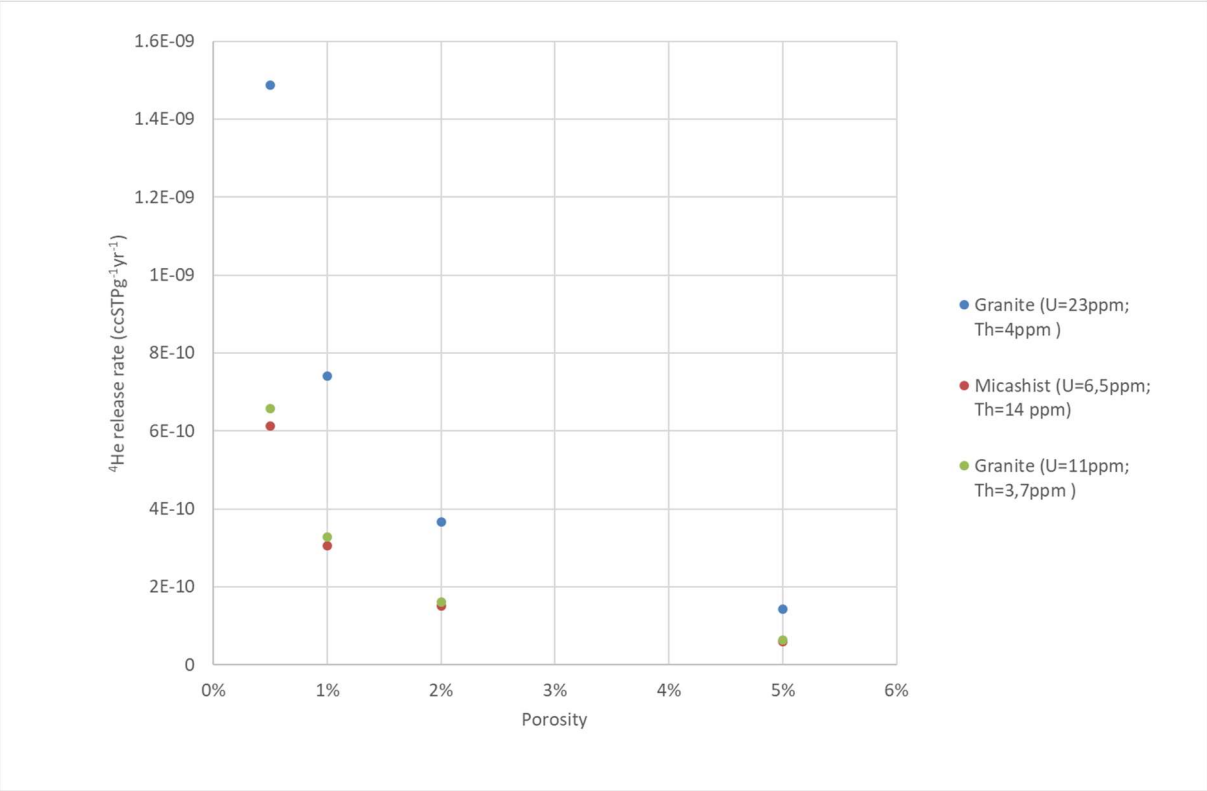


Figure 4: ^{4}He release rates as a function of the porosity for the Ploemeur site (blue) and a mean composition of granite and micaschist.

The $^{He}G_{gw}$ is very sensitive to porosity, due to the dependence on the $((1-\Phi)/\Phi))$ function (Equation 4). The ^{4}He release rate is nearly equivalent for granite and micaschist, but the uranium-enriched granite (23 ppm) in the Ploemeur aquifer produced more ^{4}He (approximately twice as much) than the average U-Th values: between 0.15×10^{-9} (5% porosity) and 1.5×10^{-9} $ccSTPg^{-1}yr^{-1}$ (0.5% porosity). The latter value was calculated with a U concentration of 23 ppm measured in the granite at the site. This

calculated $^{He}G_{gw}$ range is in the same order of magnitude of the release rate estimated by Schlosser (1989), Solomon (Solomon et al., 1996), Méjean (Méjean et al., 2016), and Trinchero et al., (2014) (i.e., 0.4 to 2×10^{-9} ccSTPg^{-1}yr^{-1}). Most of these studies were carried out on sedimentary aquifers, and the $^{He}G_{gw}$ was estimated by calibration with environmental tracers or experimental procedures (Solomon et al., 1996). The theoretical $^{He}G_{gw}$ calculated with the lithology properties (Equation 4) in sedimentary aquifers is often two orders of magnitude lower than the ^{4}He release rate estimated by the use of environmental tracers or experimentation (Solomon et al., 1996). This difference is mainly linked to the difference in the rock geochemical composition and structure. These authors have argued that the difference observed between the theoretical $^{He}G_{gw}$, and the corrected $^{He}G_{gwc}$ (by experimentation or tracer calibration) could be due to diffusion of old helium from aquifer sedimentary rocks, fracturation, and/or alteration processes (Solomon et al., 1996; Méjean et al., 2016). Rock fracturing is often cited as a major factor in enhancement of the ^{4}He release rate in groundwater (Solomon et al., 1996; Torgersen and Stute, 2013; Méjean et al., 2016). In our case, the calculated $^{He}G_{gw}$ is close to the average of the $^{He}G_{gw}$ cited in the literature, although it should be verified, however, whether the alteration/fracturing processes cited could influence the helium release rate in the Ploemeur aquifer. The stress induced by the process of rock fracturing could be chemically identified by a high (^{234}U/^{238}U) ratio (> 1) in water, due to the high surface area exchange between minerals and water (Méjean et al., 2016). Rock fracturing could lead to an increase in the surface area of rock grains exposed to α-recoil of ^{234}U and to α-recoil and diffusion of radiogenic ^{4}He. Figure 5 presents the evolution of the uranium isotopes ratio and the ^{4}He concentrations in the Ploemeur aquifer, corrected for excess air and atmospheric equilibrium concentrations. The highest (^{234}U/^{238}U) ratio (1:1) was detected at the F9 and F30 boreholes, which contained ^{4}He concentrations close to the atmospheric equilibrium (see Figure 2a). The boreholes F11 and F22 had a similar uranium activity ratio (≈ 1), but they contained the highest ^{4}He concentrations of the site. The (^{234}U/^{238}U) values were below but close to 1 for all of the other boreholes, except for MF2, which was 0.65. The measured (^{234}U/^{238}U) ratios were close to the secular ratio, irrespective of the ^{4}He concentrations, except for the waters with clay interactions, which generally have ^{234}U/^{238}U measurements of < 1 (Shirvington, 1983). No gradients in the alteration processes due to fracturing and/or mineral dissolution were noticed for the measured (^{234}U/^{238}U) ratios in the Ploemeur aquifer. The $^{He}G_{gw}$ can thus be considered to be homogeneous over the aquifer and to only be dependent on the lithological properties (porosity, U and Th contents).

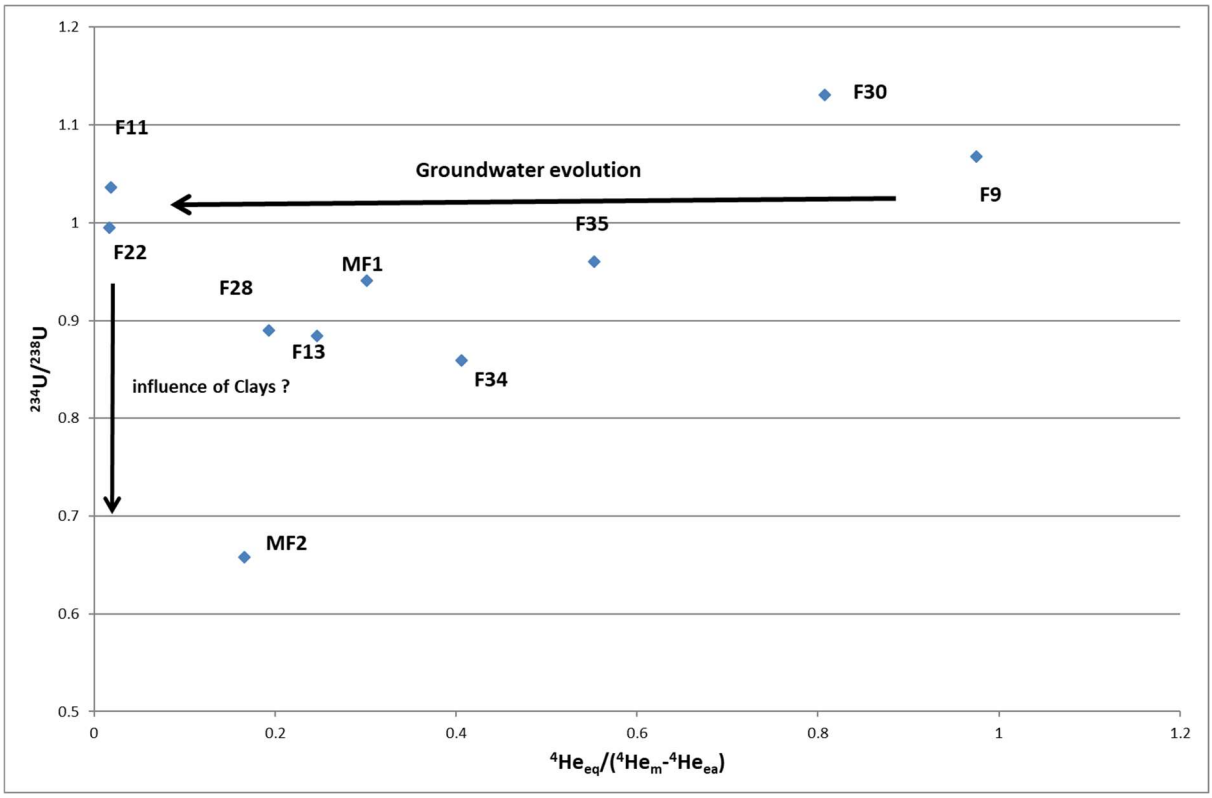


Figure 5: Correlation between the ($^{234}U/^{238}U$) ratio and the measured ^{4}He (corrected for excess air and solubility)

c. Helium concentration discussion

The granite of Ploemeur is 304×10^{6}yr old. For the estimated interval of $^{He}G_{gw}$ calculated before in this study, the ^{4}He concentrations should be between 0.046 and 0.46 ccSTPg^{-1} in water, on the assumption that all of the ^{4}He produced is transferred to a hypothetical stagnant body of water without any degassing or dilution. The highest ^{4}He concentration measured in the Ploemeur aquifer was 0.52×10^{-5} ccSTP g^{-1} in borehole F38 (Table 4), i.e., between 0.01% and 0.001% of the total theoretical accumulated He. This large difference in the ^{4}He concentrations could have several origins. Marine (1979) suggested that crystalline metamorphic rocks that are approximately 300 million years old could retain 15% of the produced ^{4}He in its minerals. The difference observed here is larger than this estimation. Degassing processes to the atmosphere could also affect the ^{4}He concentration in surface waters. However, helium vertical profiles performed using a Membrane Inlet Mass Spectrometer (MIMS) in the Ploemeur boreholes (0-100 m) showed that degassing processes only take place near the surface of the boreholes (0-10 m below the water table) (Chatton et al., 2017). A more likely hypothesis is that the ^{4}He produced since the granite formation in the upper part of the aquifer has been swept away from the aquifer by circulating waters (Neretnieks, 2013; Trinchero et al., 2014; Aquilina et al., 2015). Aquilina et al. (2015) have estimated that water has been flowing in the upper

part of aquifers (0-300 m) in Brittany since the end of the last glaciation period (approximately 15 Kyr). Consequently, rainwater that infiltrated during this period, with the interval $^{He}G_{gw}$ estimated here, should then contain from 0.15×10^{-5} to 1.5×10^{-5} ccSTPgr^{-1} of dissolved ^{4}He. This interval encompasses the highest ^{4}He value measured in this study, i.e., 5.1×10^{-6} ccSTPgr^{-1}, for the F38 and F22 boreholes. Considering the residence time (Equation 6), the groundwater's apparent "age" estimated based on the measured ^{4}He and the $^{He}G_{gw}$ in the F38 borehole could then be estimated to be between approximately 10,000 and 3,000 years old, if mixing and diffusion processes are neglected. We should then consider mixing and diffusion processes in order to compare the ^{4}He release rate and reconstruct the origin and residence time of the waters in the Ploemeur aquifer.

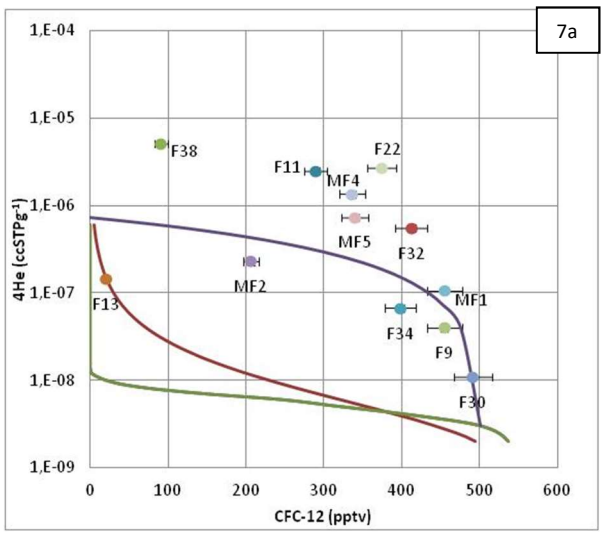
5- LPM mixing studies through tracer-tracer plots

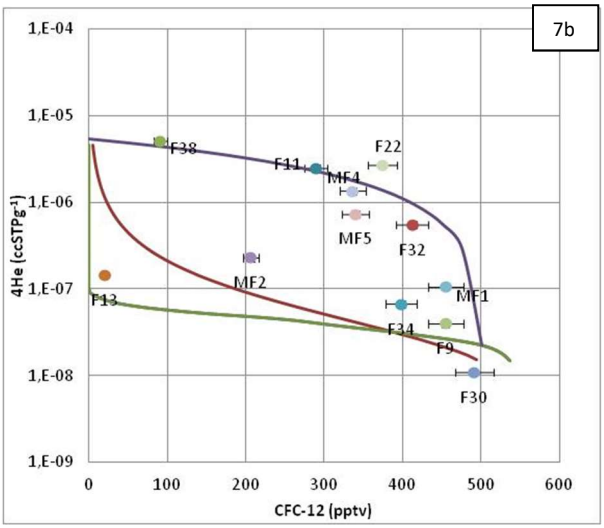
1. LPM mixing studies through tracer-tracer plots

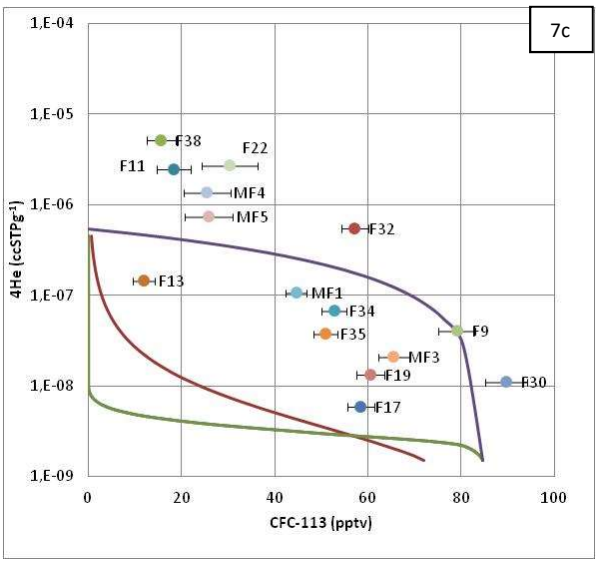
The SF_6, CFC, ^{3}H/^{3}He, and ^{14}C values were compared to the ^{4}He values through the LPM approach, with the $^{He}G_{gw}$ range estimated previously. Previous studies on this aquifer identified a mixing of "young" (high CFC and ^{3}H) and "old" groundwater (low CFC and ^{3}H) (Touchard, 1999; Ayraud et al., 2006). Some CFC contaminations were measured in this aquifer, and also SF_6 production (see Supplementary Materials for more information). Contaminations could come from the past military activities at the Ploemeur site, and SF_6 production is known to occur in granitic environments (Harnisch and Eisenhauer, 1998; Busenberg and Plummer, 2000; Koh et al., 2007). For these reasons, we only used uncontaminated CFC-12 and CFC-113 for the tracer-tracer comparison. The SF_6 vs. ^{4}He, CFC-11 vs. ^{4}He, and ^{3}H vs. ^{4}He graphs are presented in the Supplementary Materials and will not be discussed here as they are not discriminant for mixing and ^{4}He release rate estimations. The CFC and SF_6 atmospheric concentrations used came from the LPM tracer values for the northern hemisphere (Jurgens et al., 2012) and the recharge temperature was set at 12 °C, which is the annual mean air temperature at the site. Each tracer was compared to the measured ^{4}He data, with the two values of the released rates previously estimated. The mixing models that were tested were the PFM, EMM, and BMM, with 5-3,600 yr limits. The lower limit corresponds to the youngest groundwaters measured at this aquifer (Ayraud et al., 2008) in the recharge zone. The upper limit chosen is the ^{14}C apparent age measured by Aquilina (Aquilina et al., 2015) in this aquifer. The choice of the mixing models was based on previous studies of this aquifer (Ayraud, 2006; Ayraud et al., 2008; Leray et al., 2012). Akesson et al. (2015) also noted that

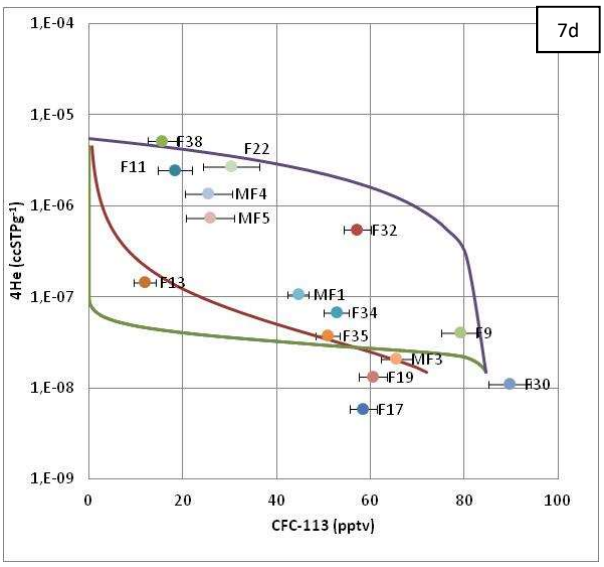
in pumped public wells, with a large screen interval, which was also the case here, BMM models could explain the distribution of the environmental tracer concentrations in the aquifer.

a. ^{4}He vs. CFC-12 and CFC-113





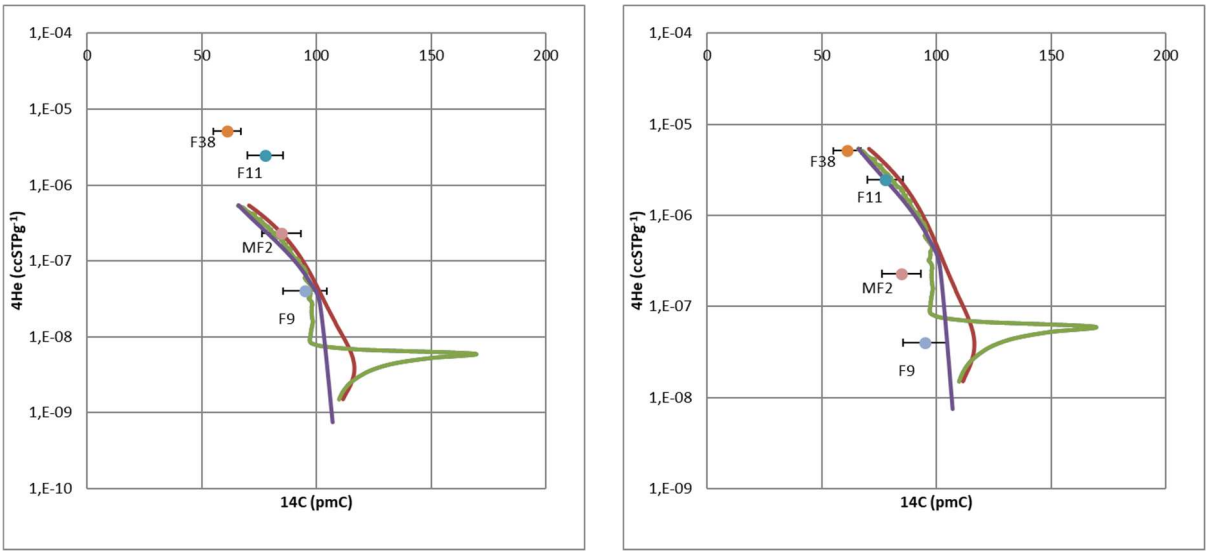




Figures 7: ^{4}He vs. CFC-12(a, b), CFC-113 (c, d) and mixing model representations with $^{He}G = 0.15 \times 10^{-9}$ ccSTPg^{-1}yr^{-1} (left), and with $^{He}G = 1.5 \times 10^{-9}$ ccSTPg^{-1}yr^{-1} (right). The mixing model representations are PFM (green), EMM (red), and BMM (purple). The limits of the BMM models are 5 yrs and 3,600 yrs.

Figures 7 presents tracer-tracer mixing representations between ^{4}He and CFC-12 and CFC-113 with the two $^{He}G_{gw}$: 0.15×10^{-9} and 1.5×10^{-9} ccSTPg^{-1}yr^{-1}. First of all, there was a positive correlation between the ^{4}He and the CFC concentrations. ^{4}He could be released into the water as a function of time, or this relation could result from mixing between the ^{4}He-rich waters and the CFC-rich waters throughout the aquifer. For ^{4}He vs. CFC-12 and CFC-113, most of the values are well explained by the mixing models in the case of the highest ^{4}He release rate (Figures 7b and 7d). Using the lowest ^{4}He release rate, the waters from F38, F11, F22, F32, MF4, and MF5 cannot be explained by the mixing models (Figures 7a and 7c). These groundwaters contain the highest ^{4}He values and the lowest CFC values, and thus represent the "old" waters of the aquifer. This assumption is confirmed by the positive correlation that also exists between the ^{4}He values and the temperature and the conductivity (Table 1). According to the observed temperature and the geothermal gradient, the old waters of the aquifer come from a depth of 200 to 300 m, which is thought to be the depth of the contact zone between the granite and the schists (Ruelleu et al., 2010). F13 and MF2, which are not influenced by the pumping are also explained by the mixing models, irrespective of the $^{He}G_{gw}$. The F17 and F19 boreholes contained a certain amount of dissolved methane (Table 4), and one could assume that degassing processes could affect the ^{4}He and the CFC concentrations, which could explain the very low values measured (Figure 7d). For the groundwaters with the highest CFC concentrations (F9, F30, MF1, F34, and F35) and the lowest ^{4}He concentrations, which thus represent the young part of the aquifer, the two $^{He}G_{gw}$ limits could explain the observed values (Figure 7a, 7b, 7c, and 7d). For the CFC-12 vs. ^{4}He graph, it seems that the BMM could be the better mixing model to explain the data, with the higher $^{He}G_{gw}$ (Figure 7b), even though the youngest groundwater could be explained by the two release rates. For the CFC-113 vs. ^{4}He graph, the choice of the mixing model is more complex, as the data are mostly situated in the interval of the BMM and the EMM or the PFM. But the higher $^{He}G_{gw}$ also better explains all the CFC-113 data (Figure 7d), even though the youngest groundwater could be explained by the two release rates. The ^{14}C data vs. CFC-12 graph, presented in the Supplementary Materials, also validated the BMM as the mixing model that best fit the data.

b. ^{4}He vs. ^{14}C



Figures 8: ^{4}He vs. ^{14}C mixing study. 8a: $^{He}G = 0.15e^{-9}ccSTPg^{-1}yr^{-1}$; 8b: $^{He}G = 1.5e^{-9}ccSTPgr^{-1}yr^{-1}$.

Figures 8 presents the distribution of the ^{4}He vs. the ^{14}C data for two values of $^{He}G_{gw}$ (Figure 8a: $0.15e^{-9}ccSTPg^{-1}yr^{-1}$; Fig. 8b: $1.5e^{-9}ccSTPg^{-1}yr^{-1}$). The same three mixing models as for the ^{4}He vs. CFCs study are presented. For the lowest $^{He}G_{gw}$ (Figure 8a), none of the mixing models could explain the ^{4}He and ^{14}C measured for F11 and F38, which contains high ^{4}He concentrations, in the limits of the models. For the higher $^{He}G_{gw}$ value (Figure 8b), the mixing models better fit the F38 and the F11 data. The BMM could explain the distribution of the data, even though no model could be chosen for F11 and F38. F9, which contained the lowest ^{4}He concentrations, fit the mixing models well for the two $^{He}G_{gw}$ values, but MF2, which contained intermediate ^{4}He concentrations, only fit the lowest $^{He}G_{gw}$ value. We could then estimate that for three of the four boreholes presented here, the $^{He}G_{gw}$ of $1.5e^{-9}ccSTPgr^{-1}yr^{-1}$ and a BMM model could best explain the mixing of the waters in the Ploemeur aquifer, which is in keeping with the hypotheses deduced previously from CFC vs. ^{4}He.

6- Groundwater age approach and discussion

Considering the ^{4}He release rate estimated above and the measured ^{4}He concentrations, it is of interest to calculate the ^{4}He residence times of the groundwater in the Ploemeur aquifer and to compare it to the groundwater ages, estimated by the CFC, $^{3}H/^{3}He$, and ^{14}C values. Although not particularly intuitive in the case of a fractured aquifer, due to the heterogeneity of the geological system, a mixing model should be considered to estimate residence times. Based on the previously tested mixing models, we can assume binary mixing between a young part of the aquifer (F9, F30) and the old one (F38, F11, F22), and consider that the two poles could correspond individually to piston-

flow mixing. We can then use the PFM model to calculate the groundwater age for the CFC and the $^{3}H/^{3}He$ tracers, as done by previous authors (Ayraud, 2006; Ayraud et al.; 2008, Aquilina et al.,2015). The ^{14}C age was estimated by Aquilina et al., (2015), considering a carbonate dissolution correction. The ^{4}He ages are simply estimated by dividing the ^{4}He concentrations by the $^{He}G_{gw}$ of $1.5e^{-9}ccSTPgr^{-1}yr^{-1}$. Considering that the F38 borehole could correspond to the oldest part of the aquifer, based on the ^{4}He concentrations, temperature, conductivity, and ^{14}C values, we could estimate the proportion of the old part in all the boreholes. The results are presented in Table 5.

Borehole	Age PFM CFC	Age PFM $^{3}H/^{3}He$	Age PFM ^{14}C	Age PFM ^{4}He 1.5×10^{-9}	Fraction of F38 %
F11	28	21	623	1,596	48
F13	51	26		93	3
F17	19			3	0
F32	19			355	11
F38	40		2,249	3,319	100
F28	8	21		124	4
F34	20	19		43	1
F35	20			24	1
F30	13			7	0
F19	19			8	0
MF2	32	26	193	148	4
F9	16		0	0	0
MF1	20			68	2
MF3	17			13	0
MF4	25			878	26
MF5	25			475	14
F22	23	34		1,734	52

Table 5: Groundwater ages estimated by the CFC, $^{3}H/^{3}He$, ^{14}C, and ^{4}He methods and fraction of F38 in the sampled groundwater. The groundwater ages are related to the PFM model.

We first of all noticed that the ^{4}He groundwater ages covered a large range, from 0 to more than 3,300 years. Although we had fewer data points for the ^{14}C, it spanned the same range. The age range for the CFC and the $^{3}H/^{3}He$ tracers was between 8 and 50 years, and thus more specific to young groundwaters. The agreement between the ^{14}C ages and the ^{4}He ages was very good for the F38, MF2, and F9 boreholes, and to a lesser extend for F11. This good correlation was found for all of the groundwater ages estimated over the Ploemeur aquifer, from 1 to more than 3,000 years. The agreement between $^{3}H/^{3}He$, CFC, and ^{4}He was also good for F34, F35, F30, F19, F9, and MF3. The ages ranged from 8 to 34 years, and they characterize the young part of the Ploemeur aquifer, with not much mixing with the old groundwaters of the aquifer (proportion of F38 < 1%). The PFM ages estimated by the CFC and $^{3}H/^{3}He$ values, where a large part of the mixing comes from the old part (F38), are of no relevance, as these tracers mainly reflect young groundwater residence times (< 70 years). This was the case for the F13, F11, F32, F28, MF4, MF5, and F22 boreholes. Thus, rather than providing an age estimation, the proportion of the old groundwaters (or the young ones) in the mixing provides more of an indication of aquifer functioning. In this case, ^{4}He is a potential tracer to represent the mixing, as it could cover all the groundwater residence times, from the youngest to the oldest. This hypothesis was confirmed in this study by the multi-tracer approach.

7- Conclusion

Dissolved ^{4}He accumulates in aquifers over time by crustal production. This accumulation is related to the lithology/geology, the water flow, and the residence time. The release rate of ^{4}He can be estimated by geological characteristics (U and Th content, and porosity), by laboratory experiments, or calibration by a multi-environmental tracer approach. This study revealed that the calculated ^{4}He release rate, based on the lithology of a crystalline aquifer, matches the calibrated ^{4}He release rate estimated by environmental tracers (CFC and ^{14}C). We did not find any external sources of ^{4}He or any ^{4}He excess due to alteration processes. The ^{4}He release rate estimated in this study is also in keeping with the range of estimated release rate in previous studies on several aquifers: 1.5×10^{-9} $ccSTPg^{-1}yr^{-1}$ (Schlosser et al., 1989; Solomon et al., 1996). The groundwater age analysis revealed that the old part of the aquifer was very well characterized by ^{14}C and ^{4}He, as we obtained groundwater ages in the same range (600 to 3,000 years). The correlation between the ^{4}He ages and the CFC and $^{3}H/^{3}He$ ages was also good for the young groundwaters not affected by mixing with the old part (from 0 to 40 years).

Considering groundwater ages is always difficult and not always a good strategy for hydrogeologists (Suckow, 2014). It did, however, allow at least two compartments to be identified in this fractured

system by a multi-tracer approach, even though the age of the mixing of the two compartments has no relevance and we should at least consider the age of the two compartments and their proportions. The ^{4}He is a tracer that can readily be sampled and measured, and it could cover all of the groundwater residence times in this aquifer, as it could identify the oldest part (~3,000 years) and the youngest part (< 100 years). Nevertheless, the helium isotopic ratio has to be studied in order to identify potential helium diffusion processes from the basement. Diffusion processes in fractured media are known to produce bias in groundwater age estimations (Neretniesk, 1981, 2014; Trinchero et al., 2014, 2019) for ^{14}C ages and, *a fortiori,* for ^{4}He, which diffuses more. This bias can be directly overcome when data regarding the fracture apertures, the fracture spacings (density of fractures), and the rock matrix porosity are available. Unfortunately, this type of detailed data is usually hard to come by in shallow aquifers, and these details for the Ploemeur aquifer structure still need to be determined (Ruelleu et al, 2010; Leray et al, 2014). However, given that the diffusion processes for ^{14}C and ^{4}He take place in opposite directions, a multi-tracer approach could indirectly help overcome single-tracer bias. It is also likely that due to the rapid circulation in this aquifer, linked to a pumping rate of 100 m^3h^{-1} since 1991, the advection processes are considerably more significant than the diffusion processes. The ^{4}He measured in the Ploemeur aquifer covers 3 orders of magnitude of concentration (from 1×10^{-9} to 5×10^{-6} $ccSTPgr^{-1}$) and is hence very sensitive to mixing. As it accumulates along the flow lines, as a function of time (and probably diffusion), it becomes more and more concentrated, and consequently very sensitive to old groundwaters. ^{4}He also offers the advantage of possibly covering the "age gap" between the young groundwaters (< 100 years) and the old groundwaters (> 1000 years), which can only be achieved with a small number of tracers (^{39}Ar) using more expensive equipment and more complicated procedures.

Acknowledgments:

We acknowledge the National Research Infrastructure OZCAR and the Environmental Research Observatory H^+ for their financial support. We also acknowledge B. Kiefel and T. Perrone for the U isotope analyses at the CGS in Strasbourg. The authors warmly thanks Nicolas Lavenant and Christophe Petton for their technical assistance.

References:

Aeschbach-Hertig W, Peeters F, Beyerle U, Kipfer R. (2000). Palaeotemperature reconstruction from noble gases in ground water taking into account equilibration with entrapped air. *Nature*. 405(6790):1040-1044. doi:10.1038/35016542

Aggarwal, P., Matsumoto, T., Sturchio, N. et al. (2015). Continental degassing of 4He by surficial discharge of deep groundwater. *Nature Geosci* 8, 35–39. https://doi.org/10.1038/ngeo2302

Åkesson, M., Suckow, A., Visser, A., Sültenfuβ, J., Laier, T., Purtschert, R., & Sparrenbom, C. J. (2015). Constraining age distributions of groundwater from public supply wells in diverse hydrogeological settings in Scania, Sweden. *Journal of hydrology*, 528, 217-229.

Andrews, J. N. (1985). The isotopic composition of radiogenic helium and its use to study groundwater movement in confined aquifers. *Chemical Geology*, 49(1-3), 339-351.

Andrews, J.N. & Lee, D.J. (1979). Inert gases in groundwater from the Bunter Sandstone of England as indicators of age and palaeoclimatic trends. *Journal of Hydrology*, 41(3–4), pp.233–252.

Andrews, J. N., Giles, I. S., Kay, R. L. F., Lee, D. J., Osmond, J. K., Cowart, J. B., ... & Gale, J. (1982). Radioelements, radiogenic helium and age relationships for groundwaters from the granites at Stripa, Sweden. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(9), 1533-1543.

Aquilina, L., Vergnaud-Ayraud, V., Les Landes, A. A., Pauwels, H., Davy, P., Pételet-Giraud, E., ... & Maamar, S. B. (2015). Impact of climate changes during the last 5 million years on groundwater in basement aquifers. *Scientific reports*, 5, 14132.

Ayraud V. (2006). Détermination du temps de résidence des eaux souterraines : application au transfert d'azote dans les aquifères fracturés hétérogènes, Thèse Univ Rennes1.

Ayraud, V., Aquilina, L., Labasque, T., Pauwels, H., Molenat, J., Pierson-Wickmann, A. C., ... & Fourre, E. (2008). Compartmentalization of physical and chemical properties in hard-rock aquifers deduced from chemical and groundwater age analyses. *Applied geochemistry*, 23(9), 2686-2707.

Ballentine C.J. (1991). He, Ne and Ar isotopes as tracers in crustal fluids. PhD Thesis, University of Cambridge

Ballentine C., and Burnard P. (2002). Production, Release and Transport of Noble Gases in the Continental Crust. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* . 47. 481-538. 10.2138/rmg.2002.47.12.

Bauer, S., Fulda, C., and Schäfer, W. (2001). A multi-tracer study in a shallow aquifer using age dating tracers 3H, 85Kr, CFC-113 and SF6—indication for retarded transport of CFC-113. *Journal of Hydrology*, 248(1-4), 14-34.

Belghoul A. (2010). Caractérisation pétrophysique et hydrodynamique du socle cristallin, PhD Thesis, Université de Montpellier.

Bentley, H. W., Phillips, F. M., Davis, S. N., Habermehl, M. A., Airey, P. L., Calf, G. E., ... & Torgersen, T. (1986). Chlorine 36 dating of very old groundwater: 1. The Great Artesian Basin, Australia. *Water Resources Research*, 22(13), 1991-2001.

Benson B., et Krause D. (1980). Isotopic fractionation of helium during solution: A probe for the liquid state. *Journal of Solution Chemistry*, 9(12), 895-909.

Bernard-Griffiths, J., Peucat, J. J., Sheppard, S., & Vidal, P. (1985). Petrogenesis of Hercynian leucogranites from the southern Armorican Massif: contribution of REE and isotopic (Sr, Nd, Pb and O) geochemical data to the study of source rock characteristics and ages. *Earth and Planetary Science Letters*, 74(2-3), 235-250.

Burnard, P., Zimmermann, L., & Sano, Y. (2013). The noble gases as geochemical tracers: History and background. In The noble gases as geochemical tracers (pp. 1-15). Springer, Berlin, Heidelberg.

Busenberg E., and Plummer N.L. (1992). "Use of chlorofluorocarbons (CCl3F and CCl2F2) as hydrologic tracers and age-dating tools: The alluvium and terrace system of central Oklahoma." *Water resources research* 28.9: 2257-2283.

E. Busenberg and Plummer N. L. (2000). Dating Young Groundwater with Sulfur Hexafluoride: Natural and Anthropogenic Sources of Sulfur Hexafluoride, *Water resources research*. 36 (10), 3011.

Castro, M. C., Stute, M., & Schlosser, P. (2000). Comparison of 4He ages and 14C ages in simple aquifer systems: implications for groundwater flow and chronologies. *Applied Geochemistry*, 15(8), 1137-1167.

Chabaux, F., Unions, R. K., Cohen, A. S., & Hein, J. R. (1997). 238U234U230Th disequilibrium in hydrogenous oceanic FeMn crusts: Palaeoceanographic record or diagenetic alteration?. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(17), 3619-3632.

Chabaux, F., Cohen, A. S., Onions, R. K., & Hein, J. R. (1995). 238U, 234U, 230Th chronometry of Fe-Mn crusts: Growth processes and recovery of thorium isotopic ratios of seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(3), 633-638.

Clever, H.L., (1979a). Helium and Neon - Gas Solubilities. Solubility data series (IUPAC), 1, p.393.

Chatton, E., Labasque, T., de La Bernardie, J., Guihéneuf, N., Bour, O., & Aquilina, L. (2017). Field continuous measurement of dissolved gases with a CF-MIMS: Applications to the physics and biogeochemistry of groundwater flow. *Environmental science & technology*, 51(2), 846-854.

Cook, P. G., Solomon, D. K., Plummer, L. N., Busenberg, E., and Schiff, S. L. (1995). Chlorofluorocarbons as tracers of groundwater transport processes in a shallow, silty sand aquifer. *Water Resources Research*, 31(3), 425-434.

Drescher, J., Kirsten, T., and Schäfer, K. (1998). The rare gas inventory of the continental crust, recovered by the KTB Continental Deep Drilling Project. *Earth and Planetary Science Letters*, 154(1-4), 247-263.

Fontes, J. Ch. (1980). "Environmental isotopes in groundwater hydrology." *Handbook of environmental isotope geochemistry*. Vol. 1.

Fontes, J.C. (1992). Chemical and isotopic constraints on ^{14}C dating of groundwater. *In Radiocarbon After Four Decades an interdisciplinary perspective*. pp. 242–261.

Heaton, T. H. E. (1984). Rates and sources of4 He accumulation in groundwater. *Hydrological sciences journal*, 29(1), 29-47.

Heaton, T.H.E. and Vogel, J.C. (1981). “Excess air” in groundwater. *Journal of Hydrology*, 50, pp.201–216.

Herczeg, A. L., Leaney, F. W. J., Stadler, M. F., Allan, G. L., & Fifield, L. K. (1997). Chemical and isotopic indicators of point-source recharge to a karst aquifer, South Australia. *Journal of Hydrology*, 192(1-4), 271-299.

Jean-Baptiste, P., Mantisi, F., Dapoigny, A., & Stievenard, M. (1992). Design and performance of a mass spectrometric facility for measuring helium isotopes in natural waters and for low-level tritium determination by the 3He ingrowth method. *International journal of radiation applications and instrumentation. Part A. Applied radiation and isotopes*, 43(7), 881-891.

Jean-Baptiste, P., Fourré, E., Dapoigny, A., Baumier, D., Baglan, N., & Alanic, G. (2010). 3He mass spectrometry for very low-level measurement of organic tritium in environmental samples. *Journal of environmental radioactivity*, 101(2), 185-190.

Jurgens, B. C., Böhlke, J. K., & Eberts, S. M. (2012). TracerLPM (Version 1): An Excel® workbook for interpreting groundwater age distributions from environmental tracer data (No. 4-F3). US Geological Survey.

Harnisch, J., & Eisenhauer, A. (1998). Natural CF4 and SF6 on Earth. *Geophysical Research Letters*, 25(13), 2401-2404.

Kipfer, R., Aeschbach-Hertig, W., Peeters, F., & Stute, M. (2002). Noble gases in lakes and ground waters. *Reviews in mineralogy and geochemistry*, 47(1), 615-700.

Koh, D. C., Plummer, L. N., Busenberg, E., & Kim, Y. (2007). Evidence for terrigenic SF6 in groundwater from basaltic aquifers, Jeju Island, Korea: Implications for groundwater dating. *Journal of Hydrology*, 339(1-2), 93-104.

Kulongoski, J. T., Hilton, D. R., Cresswell, R. G., Hostetler, S., & Jacobson, G. (2008). Helium-4 characteristics of groundwaters from Central Australia: Comparative chronology with chlorine-36 and carbon-14 dating techniques. *Journal of Hydrology*, 348(1-2), 176-194.

Labasque, T., Aquilina, L., Ayraud, V., & Le Corre, P. (2006). Dosage des composés chlorofluorocarbonés et du tétrachlorure de carbone dans les eaux souterraines. Application à la datation des eaux. 51 p. (2006) - ISBN : 2-914375-38-7

Labasque, T., Aquilina, L., Vergnaud, V., & Barbecot, F. (2014). Inter-laboratory comparison of the analyses of sulphur hexafluoride (SF6) and three chlorofluorocarbons (CFC-11,-12 and-113) in groundwater and an air standard. *Applied geochemistry*, 50, 118-129.

Le Borgne, T., Bour, O., Paillet, F. L., & Caudal, J. P. (2006). Assessment of preferential flow path connectivity and hydraulic properties at single-borehole and cross-borehole scales in a fractured aquifer. *Journal of Hydrology*, 328(1-2), 347-359.

Le Druillennec T. (2007). Apport de la caractérisation de la variabilité des concentrations en radon-222 dans l'eau à la compréhension du fonctionnement d'un aquifère en milieu fracturé de socle : exemple du site de Ploemeur, Morbihan, Thèse Université de Rennes.

Lehmann, B. E., Davis, S. N., & Fabryka-Martin, J. T. (1993). Atmospheric and subsurface sources of stable and radioactive nuclides used for groundwater dating. *Water Resources Research*, 29(7), 2027-2040. doi:10.1029/93WR00543.

Leray, S., De Dreuzy, J. R., Bour, O., Labasque, T., & Aquilina, L. (2012). Contribution of age data to the characterization of complex aquifers. *Journal of Hydrology*, 464, 54-68.DOI:10.1016/j.jhydrol.2012.06.052

Loosli, H.H.. (1983). A dating method with ^{39}Ar. *Earth and Planetary Science Letters*. 63. 51-62. 10.1016/0012-821X(83)90021-3.

Maloszewski, P., & Zuber, A. (1989). Mathematical models for interpreting tracer experiments in fissured aquifers. *In Isotope techniques in the study of the hydrology of fractured and fissured rocks.*

Małoszewski, P. and A. Zuber. (1982). Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental tracers. 1. Models and their applicability. *Journal of Hydrology*, 57(3–4), pp.207–231.

Marine, I. W. (1979). The use of naturally occurring helium to estimate groundwater velocities for studies of geologic storage of radioactive waste. *Water Resources Research*, 15(5), 1130-1136.

Méjean, P., Pinti, D. L., Larocque, M., Ghaleb, B., Meyzonnat, G., & Gagné, S. (2016). Processes controlling 234U and 238U isotope fractionation and helium in the groundwater of the St. Lawrence Lowlands, Quebec: The potential role of natural rock fracturing. *Applied Geochemistry*, 66, 198-209.

Neretnieks, I. (1980). Diffusion in the Rock Matrix: An Important Factor in Radionuclide Retardation? Journal of Geophysical Research, 85(2), pp.4379–4397.

Neretnieks, I., (2013). Some aspects of release and transport of gases in deep granitic rocks: possible implications for nuclear waste repositories. Hydrogeology Journal, 21, pp.1701–1716.

Newell, D.L., Crossey, L.J., Karlstrom, K.E., Fischer,T., and Hilton, D.R. (2005). Continental-scale links between the mantle and groundwater systems of the western United States: Evidence from travertine springs and regional He isotope data: *GSA Today*, v. 15, no. 12, p. 4–10, doi: 10.1130/1052-5173(2005)015[4:CSLBTM]2.0.CO;2.

Pearson, F. J., Balderer, W., Loosli, H. H., Lehmann, B. E., Matter, A., Peters, T., ... & Gautschi, R. U. (Eds.). (1991). Applied isotope hydrogeology: a case study in northern Switzerland. Elsevier.

Plummer, L. N., Eggleston, J. R., Andreasen, D. C., Raffensperger, J. P., Hunt, A. G., & Casile, G. C. (2012). Old groundwater in parts of the upper Patapsco aquifer, Atlantic Coastal Plain, Maryland, USA: evidence from radiocarbon, chlorine-36 and helium-4. *Hydrogeology Journal*, 20(7), 1269-1294.

Pruvost J., O. Connan, Y. Marty, Le Corre P. (1999). A sampling device for collection and analysis of volatile halocarbons in coastal and oceanic waters. *Analyst*. 124 : 1389-1394

Renaud P., and Gurriaran R. (2009). Réflexion sur l'évolution des concentrations en radionucléides artificiels dans l'environnement français. Les doses associées et l'adaptation des techniques d'analyse aux besoins de la surveillance. *Radioprotection*. 44 (2): 169-186.

Riotte J., Chabaux F. (1999) ($^{234}U/^{238}U$) activity ratios in freshwaters as tracers of hydrological processes: the Strengbach watershed (Vosges France). Geochimica Cosmochimica Acta, 63, 1263-1275.

Ruelleu, S. (2010). Caractérisation hydrogéophysique des milieux fracturés : développement instrumental et modélisation des vitesses d'écoulement en forage (Doctoral dissertation).

Santoni, S., Huneau, F., Garel, E., Vergnaud-Ayraud, V., Labasque, T., Aquilina, L., ... & Celle-Jeanton, H. (2016). Residence time, mineralization processes and groundwater origin within a carbonate coastal aquifer with a thick unsaturated zone. *Journal of Hydrology*, 540, 50-63.

Schlosser, P., Stute, M., Sonntag, C., & Münnich, K. O. (1989). Tritiogenic ^{3}He in shallow groundwater. *Earth and Planetary Science Letters*, 94(3-4), 245-256.

Shirvington, P. J. (1983). Fixation of radionuclides in the ^{238}U decay series in the vicinity of mineralized zones: 1. The Austatom Uranium Prospect, Northern Territory. *Australia. Geochimica et Cosmochimica Acta*, 47, 403–412.

Solomon, D. K., Hunt, A., & Poreda, R. J. (1996). Source of radiogenic helium 4 in shallow aquifers: Implications for dating young groundwater. *Water Resources Research*, 32(6), 1805-1813.

Stute, M., Sonntag, C., Déak, J., & Schlosser, P. (1992). Helium in deep circulating groundwater in the Great Hungarian Plain: Flow dynamics and crustal and mantle helium fluxes. *Geochimica et cosmochimica acta*, 56(5), 2051-2067.

Stute, M., Deák, J., Révész, K., & Bohlke, J. K. (1997). Tritium/^{3}He dating of river infiltration: an example from the Danube in the Szigetkoz area, Hungary. *Ground Water*, 35(5), 905.

Sugisaki R. and Taki K. (1987). Simplified analyses of He, Ne, and Ar dissolved in natural waters. Geochemistry. J. 21, 23–27.

Suckow A. (2014). The Age of Groundwater – definitions, models and why we do not need this term. *Applied Geochemistry*. 50. 10.1016/j.apgeochem.2014.04.016.

Torgersen T. (1980). Controls on pore-fluid concentration of ^{4}He and ^{222}Rn and the calculation of $^{4}He/^{222}Rn$ ages, *Journal of Geochemical Exploration*, Volume 13, Issue 1, Pages 57-75;

Torgersen, T. and Clarke, W.B. (1985). Helium accumulation in groundwater, I: An evaluation of sources and the continental flux of crustal ^{4}He in the Great Artesian Basin, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, pp.1211–1218.

Torgersen T., and Stute M. (2013). Helium (and other noble gases) as a tool for understanding long timescale groundwater transport Chapter 8. International Atomic Energy Agency (IAEA): IAEA.

Touchard, F., 1999. Caractérisation hydrogéologique d'un aquifère en socle fracturé. PhD Thesis, Université de Rennes 1.

Trinchero, P., Delos, A., Molinero, J., Dentz, M., & Pitkänen, P. (2014). Understanding and modelling dissolved gas transport in the bedrock of three Fennoscandian sites. *Journal of Hydrology*, 512, 506-517.

Trinchero, P., Sidborn, M., Puigdomenech, I., Iraola, A., Bosbach, D., & Deissmann, G. (2019). Groundwater age dating in fractured rock using 4He data. *Journal of Hydrology* X, 4, 100036.

Wei W., Aeschbach-Hertig W., Chen Z., (2015). Identification of He sources and estimation of He

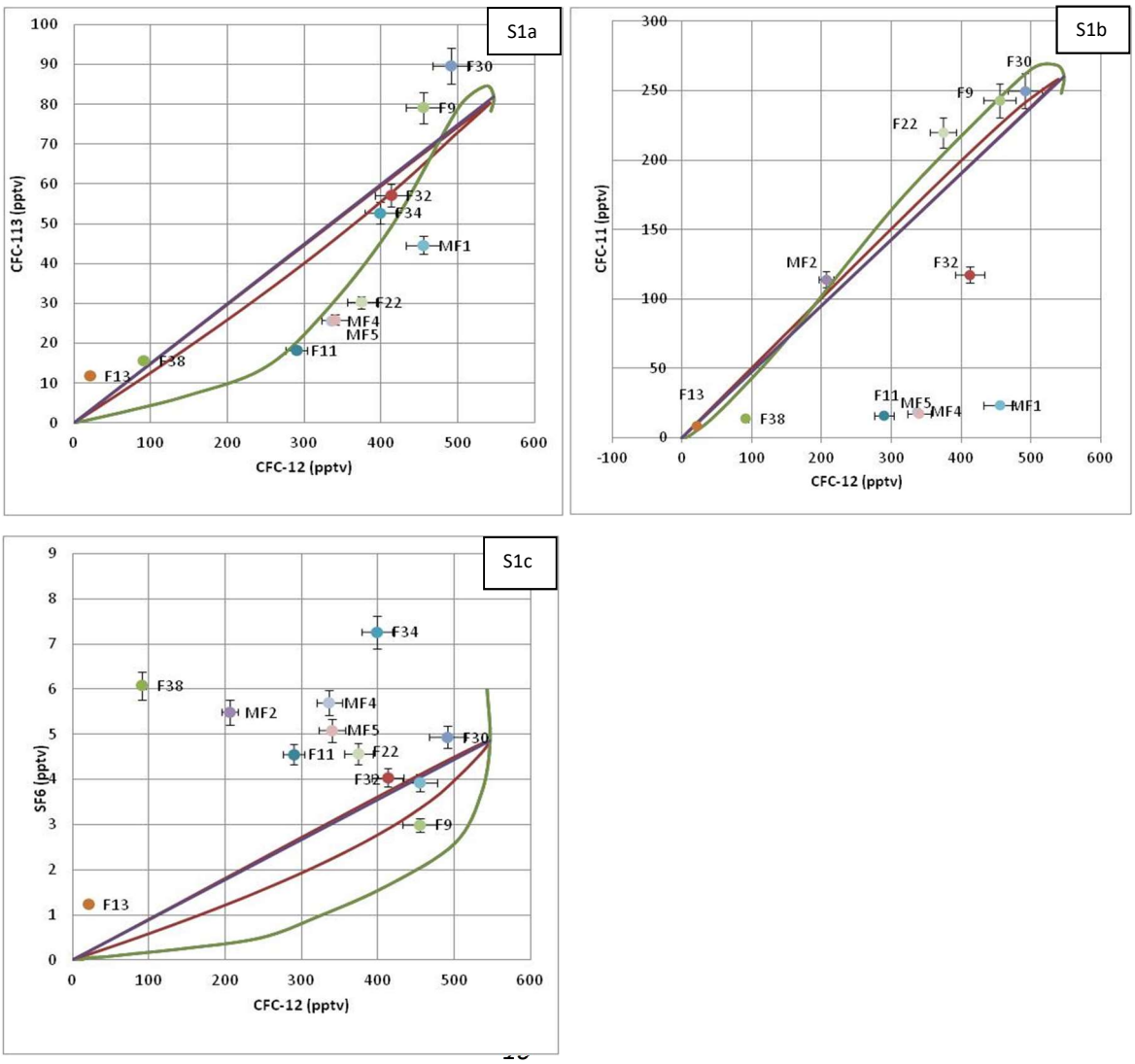
ages in groundwater of the North China Plain, *Applied Geochemistry*, Volume 63, Pages 182-189, ISSN 0883-2927,https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2015.08.010.

Supplementary Materials

a. CFC-11, CFC-113, and SF_6 vs. CFC-12 interpretations

Most of the CFCs and SF_6 concentrations (see Table2) fell within the quantification limits of our analytical system (i.e., 0.05 pmol/L or 10 pptv for the CFCs and 0.2 fmol/L or 0.3 pptv for SF_6) and some large contaminations (tracer concentrations over the maximum atmospheric concentration solubility) for CFC-12 for boreholes F17, F19, F28, MF3, and F35; CFC-11 for boreholes F17, F19, F34, and F35. The CFC-113 concentrations only indicate large contaminations in borehole F28 and to a lesser extent in MF2. Only one large contamination was noticed for SF_6 (151.1 pptv), measured in the MF3 borehole, while there was a minor degree of contamination in F34 (7.3 pptv). These CFC-12, CFC-11, and CFC-113 contaminations were mainly found in the southern part of the aquifer, and could be related to use of the site in the past by the military. Figures 6 presents CFC-11 vs. CFC-12 (6a), CFC-113 vs. CFC-12 (6b), SF_6 vs. CFC-12 (6c), ^{14}C vs. CFC-12 (6d), and ^{3}H vs. CFC-12 (6e) with three mixing models (PFM, EMM, and BMM). The high contamination values are not represented in the figures. It can first of all be seen that some of the CFC-11 values (F11, MF4, MF5, MF1, and F32) were low compared to CFC-12, which can be indicative of degradation processes for this component or little CFC-12 contamination. The dissolved oxygen concentrations in these wells were low (below 2 mg/L), and it is known that CFC-11 can be affected by bacterial degradation under anoxic and reducing conditions (Sonier et al., 1994, Cook et al., 1995, and Plummer et al. 1998). The CFC-12 and CFC-11 concentrations in F13, F38, MF2, F22, F9, and F30 were consistent with the mixing model lines. The CFC-113 values correlated with the CFC-12 values in the piston-flow mixing model (Fig. 6b). There could also be potential degradation of CFC-113 in F32, F11, MF4, MF5, and MF1, or little contamination of CFC-12. The wells that contained the highest CFC values (F9, F30) and the lowest values (F38 and F13) are consistent with the mixing models in the CFC-12 vs. CFC-113 and the CFC-12 vs. CFC-11 graphs. The SF_6 vs. CFC-12 data are presented in Figure 6c. Overall, the SF_6 values increased as the CFC-12 values decreased (except for the F34 and F13 boreholes). Such SF_6 excess is known to be common in crystalline, sedimentary, and basaltic aquifers (Harnisch and Eisenhauer, 1998; Busenberg and Plummer, 2000; Koh, 2007). This inverse relationship between CFC-12 and SF_6 could represent SF_6 production in the aquifer as a function of time, except for F13. This hypothesis is supported by the fact that F38, which contained low CFC values and could represent the “old groundwater ”compartment, contained the highest SF_6 concentrations, similar to the equilibrated values at 12 °C in 2006. By contrast, the groundwater with the higher CFCs concentrations from boreholes F9 and F30 could represent “young groundwater” of the aquifer, and it had SF_6 values consistent with the mixing models.

Table 5 presents the potential process that could affect the CFC and SF_6 values for the Ploemeur aquifer. CFC-11 was clearly the CFC most affected by degradation or contamination processes.



Figures S1: a) CFC-113 vs. CFC-12, b) CFC-11 vs. CFC-12, and SF_6 vs CFC-12. The mixing model representations are PFM (green), EMM (red), and BMM (purple).

Borehole	CFC-12	CFC-11	CFC-113	SF_6
F11	Possible contamination	Possible degradation	Possible degradation	Production
F13	OK	OK	OK	OK
F17	Contamination	Contamination	OK	OK
F32	OK	Possible degradation	OK	OK
F38	OK	OK	OK	Production
F28	Contamination	Contamination	Contamination	OK
F34	OK	Contamination	OK	Contamination
F35	Contamination	Contamination	OK	Production
F30	OK	OK	OK	OK
F19	Contamination	Contamination	OK	Production
MF2	OK	OK	Contamination	Production
F9	OK	OK	OK	OK
MF1	Possible contamination	Possible degradation	OK	OK
MF3	OK	Contamination	OK	Contamination
MF4	OK	Possible degradation	Possible degradation	Production
MF5	OK	Possible degradation	Possible degradation	Production
F22	OK	Possible degradation	Possible degradation	Production

Table S1: Characterization of the processes that could affect the CFC and SF_6 values in the Ploemeur aquifer.

b. ^4He vs. SF_6

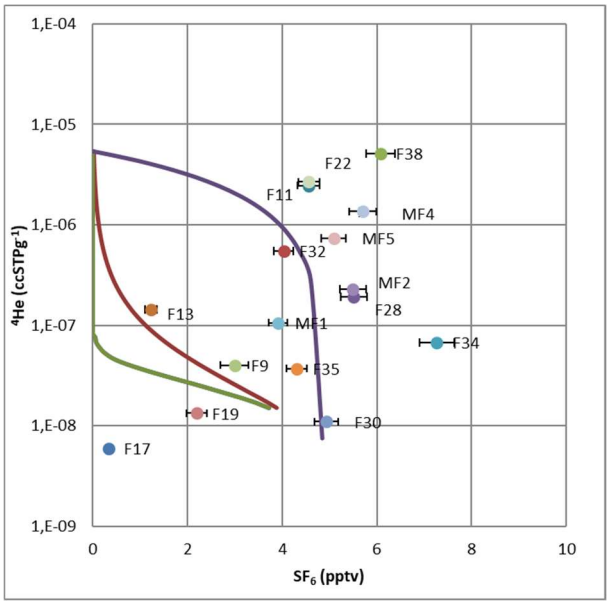


Figure S2: ^4He vs. SF_6 as a function of the mixing models. The mixing model representations are PFM (green), EMM (red), and BMM (purple). $^{He}G_{gw} = 1.5 \times 10^{-9}$ ccSTPg^{-1}yr^{-1}.

c. ^{14}C vs. CFC-12

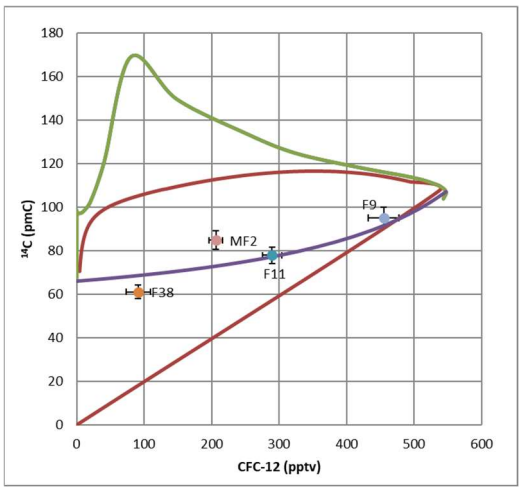


Figure S3: ^{14}C vs. CFC-12 as a function of the mixing models. The mixing model representations are PFM (green), EMM (red), and BMM (purple).

d. ^{4}He vs ^{3}H

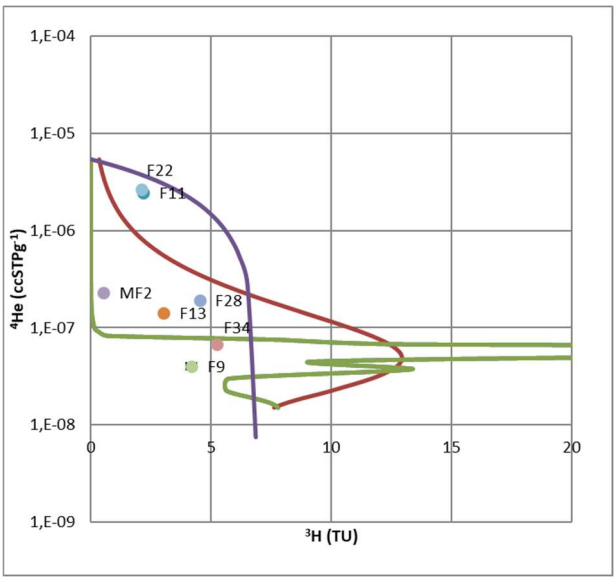


Figure S3: ^{4}He vs. ^{3}H as a function of the mixing models. The mixing model representations are PFM (green), EMM (red), and BMM (purple). $^{He}G_{gw} = 1.5 \times 10^{-9}$ ccSTPg^{-1}yr^{-1}.

C. Bilan

Les travaux menés au cours de cette étude ont permis d'évaluer le potentiel de l'hélium (^4He) comme traceur environnemental, complémentaire des traceurs CFC, $^3H/^3H$ et ^{14}C sur un aquifère superficiel en milieu cristallin fracturé, afin d'étudier l'origine et le temps de résidence des eaux et leurs mélanges. L'utilisation de ce traceur suppose de contraindre son taux de production dans le milieu géologique. Ce taux a été calculé théoriquement selon les paramètres géologiques du milieu et confronté à une approches multi-traceurs sur le site. Les deux approches ont permis d'identifier un intervalle de taux de production dans l'eau compris entre $1,5x10^{-10}$ et $1,5x10^{-9}$ $ccSTPg^{-1}an^{-1}$. Cet intervalle est comparable aux taux de production rencontrés dans la littérature, parfois sur des lithologies et des géologies différentes. Il apparait, lors de l'étude des mélanges sur ce site par une approche multi-traceur à l'aide des « Lumped parameter model », que le taux de 1,5x10-9 $ccSTPg^1an^{-1}$ serait le plus approprié pour expliquer les mélanges d'eau sur le site. L'estimation de l'âge apparent des eaux du site a été réalisée à l'aide des différents traceurs en appliquant le modèle de mélange Piston. Nous obtenons des âges similaires à l'aide du ^{14}C et de l'^4He pour les eaux les plus anciennes du site, à savoir environ 3300 ans. Les eaux les plus jeunes du site, de l'ordre de quelques années mesurées à l'aide des CFC et du $^3H/^3He$ sont également bien contraintes par l'âge apparent mesuré à l'aide l'^4He. La proportion d'eau ancienne (ou récente) est ainsi aisément quantifiable à l'aide de l'hélium pour l'ensemble des forages du site. En effet cette approche est facilitée car elle est réalisée à l'aide du même traceur, dont l'accumulation dans les eaux est supposée linéaire avec le temps. Les processus diffusifs qui caractérisent l'hélium, notamment dans les milieux profonds et peu advectifs, n'ont pas été évalués ici. Cette approche nécessite de bien contraindre les propriétés géologiques du milieu et notamment l'ouverture des fractures où l'eau circule et leur espacement dans l'aquifère. Nous pouvons supposer, qu'au regard des volumes pompés et des vitesses de l'eau en jeu au sein de cet aquifère, les processus advectifs sont largement supérieurs aux processus diffusifs (nombre de Peclet élevé), et que le biais d'estimation de l'âge de l'eau lié à la diffusion est faible. L'hélium (^4He) est donc un traceur environnemental, qui une fois bien contraint en termes d'origine, de production et de mélange, permet de caractériser le temps de résidence des eaux souterraines de quelques années à plusieurs milliers d'années.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Les ressources en eaux souterraines sont indispensables aux activités humaines et au fonctionnement des écosystèmes terrestres. Elles constituent des réserves de volume variable, alimentées par les eaux de pluie pour leur recharge via le sol, et connectées avec les cours d'eau qu'elles alimentent, notamment en période d'étiage. La connaissance du temps de renouvellement d'une telle ressource est indispensable à son utilisation et à sa préservation, d'un point de vue quantitatif et qualitatif. L'accès difficile aux observations concernant cette ressource nécessite d'utiliser des techniques intégratrices d'études qui vont informer sur les mouvements de l'eau et ses mélanges dans le milieu souterrain, de quelques mètres à plusieurs centaines de mètres de profondeur. L'utilisation de traceurs environnementaux d'origine atmosphérique ou lithologique, qui vont intégrer la molécule d'eau (comme par exemple les ^{3}H, ^{2}H, ^{18}O), le gaz carbonique dissous (^{14}C), se dissoudre dans les eaux à la surface des aquifères (CFC, SF_6, gaz nobles) ou bien être produits par les minéraux (^{4}He), vont renseigner sur le temps de résidence ou l'âge de l'eau, c'est-à-dire le temps entre l'entrée dans la zone saturée de l'aquifère et la sortie, via une source ou un forage par exemple. Cette information temporelle requiert une connaissance précise du traceur, de son origine et de son évolution dans l'atmosphère (radioactif, accumulatif, lié à une chronique atmosphérique), ainsi que de ses conditions d'entrée dans l'aquifère (température de l'eau, variation du niveau de la nappe, altitude, …). La notion de temps est ici très liée au traceur lui-même et cette temporalité n'aura de sens que si l'ensemble des temps caractéristiques de l'eau sont étudiés par des traceurs adaptés. Cette approche, définie comme une approche multi-traceurs, doit être favorisée pour toute étude d'une ressource souterraine. A cette approche analytique doit être associée la compréhension des mélanges en jeu dans le milieu souterrain. Les processus advectif, dispersif et diffusif de l'eau et de ses constituants, vont ainsi engendrer une fonction de distribution des traceurs au point d'observation, spécifique aux écoulements en jeu.

Nous avons tout d'abord présenté dans cette thèse, les grandeurs caractéristiques des aquifères, ainsi que l'approche basée sur les « Lumped Parameter Models », qui permet d'interpréter les mesures de traceurs en termes d'âge de l'eau et de modèles de mélanges associés. Nous avons détaillé les traceurs disponibles et leurs contraintes afin de caractériser l'âge

de l'eau, de quelques jours à plusieurs millions d'années. Les méthodes de mesure, développées au cours de cette thèse, basées sur les traceurs atmosphériques d'origine anthropique que sont les CFC et SF_6 ont été détaillées. Ces méthodes, permettent de caractériser les eaux « jeunes » au sein des aquifères, de quelques années à environ 70 ans. Ces eaux « jeunes » sont celles les plus accessibles et possiblement les plus vulnérables aux activités humaines, c'est pourquoi cette méthode est sans doute une des méthodes les plus utilisées de nos jours dans les études hydrogéologiques. Afin de valider la méthodologie développée, du prélèvement à l'analyse, un exercice d'intercomparaison international dédié aux traceurs environnementaux a été organisé à l'OSU de Rennes en 2012, sur les sites de Fontainebleau et de Betton (au nord de Rennes). 31 laboratoires de 14 pays ont ainsi pu échantillonner l'eau de cinq forages, contenant des eaux "jeunes" et "anciennes". Les résultats de cet exercice ont été publiés dans 3 articles d'un numéro spécial de la revue *Applied Geochemistry* et présentés dans ce manuscrit. Il apparait au regard de cet exercice, que la mesure des CFC et du SF_6 est très sensible au mode d'échantillonnage utilisé. Les contaminations atmosphériques sont importantes en cas de non-étanchéité du flaconnage à l'air. Les écarts d'âges (selon le modèle piston) observés entre les laboratoires (dont les échantillons n'ont pas été impactés par une contamination de l'air) sont faibles (< 4 ans pour les CFC et le SF_6) pour les eaux rechargées après 1970 et permettent d'accorder une confiance certaine dans cette méthode. Les résultats sur l'intercomparaison de la mesure des gaz nobles sont également pertinents. Ils indiquent un écart moyen de + /- 0,7°C sur le calcul de la température de recharge à 10°C à partir des gaz nobles (NGT) et de 1,5% sur l'estimation de l'excès d'air. Le coefficient de variation sur les mesures de ^3H est de 13,5% entre les laboratoires, pour des valeurs comprises en 2 et 6,5 TU. Quelques laboratoires présentent des biais certains sur cette mesure, malgré une mesure répétable. L'incertitude obtenue sur les âges $^3H/^3He$ est inférieure à 2 ans pour les eaux de moins de 40 ans. Les mesures réalisées au cours de ce premier exercice d'intercomparaison international sur les traceurs environnementaux sont globalement de bonne qualité, et indiquent la rigueur avec laquelle ces laboratoires prélèvent et analyses ces eaux. C'est un préalable à tout travail de recherche en hydrogéologie, afin que les hydrogéologues puissent intégrer ces mesures dans des modèles de mélanges et/ou pour la calibration de modèles numériques, afin de développer une compréhension des écoulements de l'eau souterraine. Cet exercice valide également les développements analytiques menés à Géosciences Rennes et à

l'OSUR au cours de cette thèse. Les principaux travaux de recherche menés suite à ces développements analytiques sont présentés au chapitre 5. Ces travaux ont permis notamment d'étudier les processus de recharge sur le site de l'ORE AgrHys à Kerrien ainsi que les mélanges et les temps de résidence sur le site de Ploemeur de l'ORE H^+ (De Montéty et al., 2018 ; Ayraud et al., 2008). Des eaux anciennes de plusieurs milliers d'années ont été mises en évidence à l'aide des CFC, du ^{36}Cl, du ^{14}C et de la NGT dans le sous-sol en Bretagne, en rapport avec les dernières transgressions marines et la dernière période glaciaire (Aquilina et al., 2015). Le lien entre âges des eaux et la pollution accidentelle sur le site de Tchernobyl et la pollution diffuse aux nitrates en Bretagne a pu également être étudié, afin de mieux comprendre l'évolution temporelle de ces pollutions (Le Gall La Salle, 2011 ; Tarits et al., 2006 ; Aquilina et al., 2012). La calibration de modèles numériques de circulation des eaux souterraines a été réalisée sur le site de l'ORE H^+ de Ploemeur et la Zone Atelier de Pleine-Fougères, afin notamment de contraindre les structures géologiques rencontrées (Leray et al., 2012), la réactivité associée (Kolbe et al., 2016) ou la dissolution de silice (Marçais et al., 2018). Le lien entre l'âge des eaux souterraines et l'activité bactérienne a été étudié sur plusieurs sites en Bretagne, afin d'identifier les espèces présentes, leur rôle et de comprendre les processus réactifs en jeu (Kolbe et al., 2019 ; Ben Mamaar et al., 2015 ; Bochet et al., 2019). Enfin, l'évaluation de l'hélium (^4He) comme potentiel traceur de temps de résidence et de mélanges des eaux a été évalué et validé par une approche multi-traceurs sur le site de Ploemeur et fait l'objet du dernier chapitre de cette thèse (Labasque et al., 2020).

En complément de cette approche discrète de la mesure, à savoir un échantillonnage à un endroit et à un moment donné de l'aquifère puis une mesure ponctuelle en laboratoire de la concentration d'un ou plusieurs traceurs, se développe ces dernières années une vision de la mesure sur site (*in situ*), à haute fréquence, des processus réactifs, de mélange ou de circulation des eaux. Cette vision, défendue notamment par la communauté dédiée à l'étude de la zone critique (Floury, 2017 ; Gaillardet et al., 2018), permet de mesurer et de tenter de comprendre les variations rapides des systèmes environnementaux, en reliant notamment l'atmosphère, l'hydrosphère et la géosphère. Dans ce cadre, le projet CRITEX (EQUIPEX CRITEX 2014-2020), m'a permis de proposer à la communauté de la zone critique le développement d'un spectromètre de masse, équipé d'une membrane perméable aux gaz dissous (MIMS –

Membrane Inlet Mass Spectrometer) pour la mesure à haute fréquence (1 mesure toutes les 5s) des gaz nobles et réactifs (Chatton et al., 2017). Cette approche est sans doute une des voies d'amélioration dans l'utilisation des traceurs environnementaux. En effet, il est alors possible de réaliser des profils de concentrations des gaz dans les forages et de monitorer des variations journalières, voire saisonnières de ces éléments. Il est également possible de réaliser des expériences de traçages gazeux entre forages ou dans les cours d'eau (Chatton, 2017 ; Vautier et al., 2020). Ces équipements analytiques, qui permettent d'atteindre aujourd'hui *in situ* des concentrations de l'ordre du ppb (10^{-6}g/l), pourront à terme atteindre les sensibilités requises (10^{-12}, voire 10^{-15}) pour la mesure des CFC, du SF_6 par exemple. Leur autonomie énergétique permettra également des mesures sur le temps long.

Au laboratoire également, les développements analytiques en cours, notamment basés sur la technologie ATTA progressent très rapidement. Ils permettent aujourd'hui d'atteindre des sensibilités de mesure de quelques atomes par litre d'eau, avec des échantillons de volume de quelques litres, afin d'exploiter l'information contenue dans les traceurs isotopiques de l'argon (^{39}Ar), du Krypton (^{85}Kr, ^{81}Kr) (Collon et al., 2004 ; Rittersbuch et al., 2014 ; Yang et al, 2013). Ces développements technologiques sont encore coûteux et difficiles d'accès aujourd'hui, mais permettront à l'avenir d'utiliser pleinement les informations issues de ces traceurs radioactifs, couvrant une large gamme d'âges des eaux.

L'utilisation des traceurs environnementaux par les modélisateurs s'est fortement accrue ces dernières années (Goode, 1996 ; Varni et Carrera, 1998 ; Cornaton et Perrochet (2006) ; Woolfenden et Ginn, 2009 ; Leray et al., 2012 ; 2014 ; 2016). La modélisation de l'âge de l'eau, à partir des équations d'advection/dispersion/diffusion reflète l'âge réel de l'eau, transformé par les processus de transport physique et constitue de cette manière un outil puissant dans l'analyse des processus et des paramètres clefs du transport (Leray, 2012). Cette approche couplée modèle/mesure doit être poursuivie dans les années à venir afin d'exploiter la donnée d'âge ou de concentration de traceur dans toutes les dimensions qu'elle contient.

De nombreuses inconnues subsistent dans l'utilisation des traceurs environnementaux et leur devenir dans les eaux souterraines. Les processus dans la zone non saturée du sous-sol, au sein de laquelle l'eau et les gaz s'équilibrent, en fonction de la température notam-

ment, sont plus complexes qu'une simple dissolution. La réactivité bactérienne dans ces milieux produit du gaz carbonique, consomme de l'oxygène et modifie donc les pressions des gaz. La variation du niveau de la nappe dans cette zone induit également des variations de pression et des conditions d'échanges entre l'air et l'eau. La dissolution des gaz nobles ou anthropiques est affectée par ces processus qu'il est important de bien comprendre afin d'éviter des biais d'interprétation à partir des concentrations des traceurs.

La production et la diffusion des gaz dissous entre les fractures et la matrice minérale est également un enjeu majeur de compréhension du fonctionnement notamment des aquifères profonds et fracturés, à l'aide des traceurs. La production d'hélium par les minéraux doit être mieux comprise d'un point de vue théorique, notamment en précisant ses équations de production en lien avec la structure des minéraux en jeu : quelle est l'influence de l'altération minérale, de la porosité, de la taille et de l'espacement des fractures en milieu cristallins? Cette approche peut être réalisée soit expérimentalement soit par la calibration à l'aide d'autres traceurs environnementaux et la modélisation. La production de SF_6, fréquente dans les milieux souterrains notamment cristallins, n'est toujours pas comprise. Des liens avec la production d'hélium ou de radon ont été mis en évidence, sans connaître le processus et les éléments à l'origine de cette production. Il serait important de quantifier son taux de production afin de pouvoir l'utiliser pleinement comme un traceur d'eaux jeunes, à partir de l'origine atmosphérique du SF_6 et comme traceur d'eaux plus anciennes par calibration de sa production au sein de l'aquifère. Il permettrait ainsi de pallier la diminution des CFC dans l'atmosphère et dans l'hydrosphère.

Au regard des changements climatiques en jeu et de leur influence sur le régime des pluies, sur les températures, ainsi que de l'anthropisation de larges zones de recharge des aquifères, les traceurs environnementaux seront à n'en pas douter des outils pertinents pour poursuivre la compréhension de ces systèmes complexes, et pour mesurer et évaluer l'impact de ces changements sur les ressources en eaux souterraines.

BIBLIOGRAPHIE

Abbott B., et al., (2016). Using multi-tracer inference to move beyond single-catchment ecohydrology, (2016), Earth-Science Reviews, 160, 19-42.

Abbott B., et al., (2019). Human domination of the global water cycle absent from depiction and perceptions. Nature Geoscience. 12. 1. 10.1038/s41561-019-0374-y.

Abdullah T. O., et al., (2018). "Possibility of Groundwater Pollution in Halabja Saidsadiq Hydrogeological Basin, Iraq Using Modified DRASTIC Model Based on AHP and Tritium Isotopes." Geosciences 8.7: 236.

Abel O., et Simon A., (2006). La conversation. Gallimard.

Aeschbach-Hertig, W. et al., (2000). Palaeotemperature reconstruction from noble gases in ground water taking into account equilibration with entrapped air. Nature, 405(6790), pp.1040–1044.

Andrews, J. N., et al., (1989). The in-situ production of radioisotopes in rock matrices with particular reference to the Stripa granite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 53(8), 1803-1815.

Åkesson M., et al., (2015). Constraining age distributions of groundwater from public supply wells in diverse hydrogeological settings in Scania, Sweden. Journal of Hydrology, 258 (217-229). https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2015.06.022.

Alburger, D. E., et al., (1986). Half-life of 32Si. Earth Planetary Science Letters, 78:168–176.

Aquilina, L., et De Dreuzy, J. R. (2011). Relationship of present saline fluid with paleomigration of basinal brines at the basement/sediment interface (Southeast basin–France). Applied geochemistry, 26(12), 1933-1945.

Aquilina L., et al., (2012). Nitrate dynamics in agricultural catchments deduced from groundwater dating and long-term nitrate monitoring in surface- and groundwaters. Sciences of the total environment. 435-436. 167-78. 10.1016/j.scitotenv.2012.06.028.

Aquilina, Luc, et al., (2015). "Impact of climate changes during the last 5 million years on groundwater in basement aquifers." Scientific reports 5: 14132.

Andrews, J. N., et Lee, D. J., (1979). Inert gases in groundwater from the Bunter Sandstone of England as indicators of age and palaeoclimatic trends. Journal of Hydrology, 41(3-4), 233-252.

Andrews, J. N et al., (1991). Dissolved gases in the milk river aquifer, Alberta, Canada. Applied Geochemistry, 6(4), 393-403.

Andrews, J. N., et Fontes, J. C. (1992). Importance of the in situ production of 36Cl, 36Ar and 14C in hydrology and hydrogeochemistry. In Isotope techniques in water resources development 1991.

Appel, C. A., et Reilly, T. E. (1988). Selected reports that include computer programs produced by the US Geological Survey for simulation of ground-water flow and quality (Vol. 87, No. 4271). US Department of the Interior, Geological Survey.

Ayraud V., (2006). Détermination du temps de résidence des eaux souterraines : application au transfert d'azote dans les aquifères fracturés hétérogènes, Thèse Univ Rennes1.

Bachelard G., (1950). La dialectique de la durée. Presse Universitaire de France.

Bath A.H., et al., (1978). “Paleoclimatology Deduced from the Hydrochemistry of Triassic Sandstone Aquifers, U.K.”. Isotope Hydrology, IAEA Vienna 545–566.

Begemann, F., and Libby, F.W. (1957). Continental water balance, groundwater inventory and storage times,surface ocean mixing rates,and worldwide water circulation patterns from cosmic ray and bomb tritium. Geochimica et Cosmochimica Acta, 12:227–296.

Ben Maamar S., et al (2015). "Groundwater isolation governs chemistry and microbial community structure along hydrologic flowpaths." Frontiers in microbiology 6: 1457.

Bentley, H.W. et al., (1986a). Chlorine-36 in the terresterial environment. In: Fritz, P., and Fontes, J. Ch. (eds.), Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. Elsevier, New York, 422–475.

Bethke, C.M., and T.M. Johnson. (2008). Groundwater Age and Groundwater Age Dating. Annu. Rev. Earth Planet Science, vol. 36: 121-152.

Beyer, M., et al., (2017). Halon-1301–further evidence of its performance as an age tracer in New Zealand groundwater. Hydrology and Earth System Sciences, 21(8), 4213.

Beyerle U., et al., (1998). Climate and groundwater recharge during the last glaciation in an ice-covered region. Science, 282:

Beyerle, U. (1999). Groundwater dynamics, paleoclimate and noble gases (Doctoral dissertation, ETH (Zurich). 731–734.

Beyerle U., et al., (2000). Accumulation rates of radiogenic noble gases and noble gas temperatures deduced from the Great Artesian Basin,Australia. Beyond 2000—New Frontiers in Isotope Geoscience, 1:21.

Beyerle U., et al (2003). "Evidence for periods of wetter and cooler climate in the Sahel between 6 and 40 kyr BP derived from groundwater." Geophysical Research Letters 30.4.

Bigeleisen, J., et al., (1952). Conversion of hydrogenic materials to hydrogen for isotopic analysis. Analytical Chemistry, 24(8), 1356-1357.

Blavoux B, Dray M, Fehri A, Olive P, Groning M, Sonntag C, Hauquin JP, Pelissier G, Pouchan P (1993) Paleoclimatic and hydrodynamic approach to the Aquitaine basin deep aquifer (France) by means of environmental isotopes and noble gases. Proc. on applications of isotopes techniques in studying past and current environmental changes in the hydrosphere and the atmosphere. IAEA-SM-329/60, IAEA, Vienna, pp 293–305

Bochet O., et al (2020). "Iron-oxidizer hotspots formed by intermittent oxic–anoxic fluid mixing in fractured rocks." Nature Geoscience 13.2: 149-155.

Böhlke, John-Karl (2002). "Groundwater recharge and agricultural contamination." Hydrogeology Journal 10.1: 153-179.

Böhlke, J. K., and J. M. Denver, (1995). "Combined use of groundwater dating, chemical, and isotopic analyses to resolve the history and fate of nitrate contamination in two agricultural watersheds, Atlantic coastal plain, Maryland." Water Resources Research 31.9: 2319-2339.

Bouchez, C., et al., (2015). Isotope Dilution-AMS technique for 36Cl and Cl determination in low chlorine content waters. Chemical Geology, 404, 62-70.

Bouchez, C., et al., (2019). Water transit time and active recharge in the Sahel inferred by bomb-produced 36Cl. Sci. Rep., 9, 7465 https://doi.org/10.1038/s41598-019-43514-x

Bour, Olivier, et al. "A statistical scaling model for fracture network geometry, with validation on a multiscale mapping of a joint network (Hornelen Basin, Norway)." Journal of Geophysical Research: Solid Earth 107.B6 (2002): ETG-4.

Brennwald M., et al., (2016). Autonomous Mass Spectrometric System for On-Site Environmental Gas Analysis. Environmental Science & Technology 50 (24), 13455-13463. DOI: 10.1021/acs.est.6b03669.

Brinkmann R., et al., (1959). C14-Altersbestimmung von grundwasser. Naturewissenchaften, 46:10–12.

Bu X., and Warner M.J., (1995). Solubility of chlorofluorocarbon 113 in water and seawater. Deep-sea research, 42:1151–1161.

Bullister J. L., et Weiss, R. F. (1983). Anthropogenic chlorofluoromethanes in the Greenland and Norwegian Seas. Science, 221(4607), 265-268.

Bullister J. L. et R.F. Weiss, (1988). Determination ofCCl2F2 and CCl3F, in seawater and air. Deep Sea Research, 35(5), 839-853.

Bullister, J. L., et al., (2002). The solubility of sulfur hexafluoride in water and seawater. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 49(1), 175-187.

Burgman, J.O., et al., (1987). Conclusions from a ten-year study of oxygen-18 in precipitation and runoff in Sweden. International Atomic Energy Agency (IAEA): IAEA.

Busenberg, E., Plummer, L.N., (1992). Use of chlorofluorocarbons (CCl3F and CCl2F2) as hydrologic tracers and age-dating tools: Example – the alluvium and terrace system of central Oklahoma. Water Resourource Research, 28 (9), 2257–2284

Busenberg E., and N.L. Plummer, (2000). Dating Young Groundwater with Sulfur Hexafluoride: Natural and Anthropogenic Sources of Sulfur Hexafluoride, Water Resourource Research 36 (10), 3011.

Busenberg, E., et al., (2001). Estimated age and source of the young fraction of ground water at the Idaho National Engineering and Environmental Laboratory (No. 1-4265). US Geological Survey.

Busenberg, E., et Plummer, L. N. (2008). Dating groundwater with trifluoromethyl sulfurpentafluoride (SF5CF3), sulfur hexafluoride (SF6), CF3Cl (CFC-13), and CF2Cl2 (CFC-12). Water Resources Research, 44(2).

Capasso, G., and Inguaggiato, S. (1998). A simple method for the determination of dissolved gases in natural waters. An application to thermal waters from Vulcano Island. Applied Geochemistry, 13(5), 631-642.

Carrera, J., et Varni, M., (2000). On the use of environmental tracers to characterize flow and transport parameters. In Groundwater 2000: Proceedings of the International Conference on Groundwater Research, Copenhagen, Denmark, 6-8 June 2000 (p. 467). CRC Press.

Castro, M. C., et al., (2000). Comparison of 4He ages and 14C ages in simple aquifer systems: implications for groundwater flow and chronologies. Applied Geochemistry, 15(8), 1137-1167.Castro and Goblet, 2003

Cecil et al., (1992). Water infiltration rate in unsaturated zone at the Idaho National Engineering laboratory from Chloride-36 and Tritium profile and neutrons logging. In Water rock Interaction by Kharaka Y. F., and Maest A.S.D. Edition: A A Balkema Rotterdam, Vol 1, p 709-714.

Cecil, L. D., et al., (2000). Use of chlorine-36 to determine regional-scale aquifer dispersivity, eastern Snake River Plain aquifer, Idaho/USA. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 172(1-4), 679-687.

Chabaux F., et al., (1997). 238U-234U-230Th disequilibrium in Fe-Mn crusts: Palaeoceanographic record or diagenetic alteration? Geochemical Cosmochimical Acta, 61, 3619-3632.

Chabaux F., et al., (1995). 238U-234U-230Th cronometry of Fe-Mn crusts: Growth processes and recovery of thorium isotopic ratios of seawater. Geochemical Cosmochimical Acta, 59, 633-638.

Chanin et al., (2015). L'évolution de l'ozone atmosphérique, le point en 2015. Compte-rendu de l'académie des sciences.

Chatton, E., et al., (2016). Glacial recharge, salinisation and anthropogenic contamination in the coastal aquifers of Recife (Brazil). Science of the Total Environment, 569, 1114-1125.

Chatton E., (2017). Contribution of Dissolved Gases to the Understanding of Groundwater Hydrobiogeochemical Dynamics, Thèse de l'Université de Rennes.

Chatton, E. et al., (2017). Field Continuous Measurement of Dissolved Gases with a CF-MIMS: Appli-cations to the Physics and Biogeochemistry of Groundwater Flow. Environmental Science and Technology, 51, p.846−854.

Chen, C. Y. et al. (1999). Ultrasensitive isotope trace analyses with a magneto-optical trap. Science 286, 1139–1141.

Cheng, H., et al., (2000). The half-lives of uranium-234 and thorium- 230. Chemical Geology, 169, 17–33.

Clarke W.B., et al., (1976). Determination of tritium by mass spectrometric measurement of 3He. The International Journal of Applied Radiation and Isotopes, 27, Issue 9, 515-522.

Clark, I. D., & Fritz, P. (1997). Environmental isotopes in hydrogeology. CRC press.

Clark, J. F., et al., (2005). Gas transport below artificial recharge ponds: Insights from dissolved noble gases and a dual gas (SF6 and 3He) tracer experiment. Environmental science & technology, 39(11), 3939-3945.

Collon et al., (2004). Tracing noble gas radionuclides in the environment. Annual Review of Nuclear and Particle Science, 54, pp. 39-67

Coplen T.B., et al., (1991.) Improvements in the gaseous hydrogen-water equilibration technique for hydrogen isotope ratio analysis. Analitical Chemistry, 63, 910–912.

Coplen T. B., et al., (2000). Isotope Engineering – Using stable isotopes of the water molecule to solve practical problems. in Cook, P.G. et Herczeg, A.L., (2000). Environmental Tracers in Subsurface Hydrology.

Cook, P.G. et Herczeg, A.L., (2000). Environmental Tracers in Subsurface Hydrology. Kluwer A. Publishers.

Cook P. G, and Solomon D. K., (1997). Recent advances in dating young groundwater: Chlorofluorocarbons, 3H/3He, and 85Kr. Journal of Hydrology, 191, 245–265.

Corcho Alvarado, J. A., et al., (2005). 36Cl in modern groundwater dated by a multi-tracer approach (3H/3He, SF6, CFC-12 and 85Kr): a case study in quaternary sand aquifers in the Odense Pilot River Basin, Denmark. Applied geochemistry, 20(3), 599-609.

Corcho Alvarado, J. A., et al., (2007). Constraining the age distribution of highly mixed groundwater using 39Ar: A multiple environmental tracer (3H/3He, 85Kr, 39Ar, and 14C) study in the semiconfined Fontainebleau Sands Aquifer (France). Water Resources Research, 43(3).

Cornaton, F., & Perrochet, P. (2006). Groundwater age, life expectancy and transit time distributions in advective–dispersive systems: 1. Generalized reservoir theory. Advances in Water Resources, 29(9), 1267-1291.

DARCY H. (1856). Les fontaines publiques de la ville de Dijon. Exposition et application des principes à suivre et des formules à employer dans les questions de distribution d'eau. Dalmont, Paris, 647p.

Dassargues A., (2018). Hydrogeology: groundwater science and engineering. CRC Press.

Delmas R., et al., (2005). Physique et chimie de l'atmosphère. Editions Belin, collection Echelles.

De Montety, V et al., (2018). Recharge processes and vertical transfer investigated through long-term monitoring of dissolved gases in shallow groundwater. Journal of hydrology, 560, 275-288.

Doha amendment (2012). https://unfccc.int/process/the-kyoto-protocol/the-doha-amendment.

Döll P., and K. Fiedler, (2008). Global-scale modeling of groundwater recharge. Hydrology and Earth System Sciences Discussions, European Geosciences Union, 12 (3), pp.863-885.

Du, X., et al., (2003). A new method of measuring 81Kr and 85Kr abundances in environmental samples. Geophysical research letters, 30(20).

Durrance E.M., (1986). Radioactivity in Geology. Ellis Horwood, Chichester.

Ebser, S., et al., (2018). 39Ar dating with small samples provides new key constraints on ocean ventilation. Nature communications, 9(1), 1-7.

Edmunds, W. M., et al., (2003). Groundwater evolution in the Continental Intercalaire aquifer of southern Algeria and Tunisia: trace element and isotopic indicators. Applied geochemistry, 18(6), 805-822.

Edmunds, W. M., et Wright, E. P. (1979). Groundwater recharge and palaeoclimate in the Sirte and Kufra basins, Libya. Journal of Hydrology, 40(3-4), 215-241.

Edmunds, W. M., and Smedley, P. L. (2000). Residence time indicators in groundwater: the East Midlands Triassic sandstone aquifer. Applied Geochemistry, 15(6), 737-752.

Elmore, D., et al., (1979). Analysis of 36Cl in environmental water samples using an electrostatic accelerator. Nature, 277(5691), 22-25.

Epstein, S., et Mayeda, T. (1953). Variation of O18 content of waters from natural sources. Geochimical Cosmochemical acta, 4(5), 213-224.

Eriksson E., (1983). Stable isotopes and tritium in precipitation. Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology, IAEA, Vienna, Tech. Rep. Ser., 91, pp. 19-33.

Farman J., et al., (1985), “Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClOx/NOx interaction”, Nature, 315, 207-210.

Fehn, U., et al., (2003). Iodine dating of pore waters associated with gas hydrates in the Nankai area, Japan. Geology, 31(6), 521-524.

Finkel, R.C. and Suter, M. (1993). AMS in the earth sciences: Technique and applications Adv. Anal. Geochem. Volume 1, Pages 1-114

Florkowski T., and Rózanski K., (1986). Radioactive noble gases in the terrestrial environment. In: Fritz, P., and Fontes, J. Ch. (eds.) Handbook of Environmental Geochemistry,Vol. 2, Elsevier, New York, 481–506.

Fontes, J. Ch, (1980). "Environmental isotopes in groundwater hydrology." Handbook of environmental isotope geochemistry. Vol. 1.

Fontes, J. C. (1992). Chemical and isotopic constraints on 14 C dating of groundwater. In Radiocarbon after four decades (pp. 242-261). Springer, New York, NY.

Fontes J. Ch., and Garnier J. M., (1979). Determination of the initial 14C activity of the dissolved carbon: A review of the existing models and a new approach. WRR, 15:399–413.

Fontes, J. C., et Matray, J. M. (1993). Geochemistry and origin of formation brines from the Paris Basin, France: 1. Brines associated with Triassic salts. Chemical Geology, 109(1-4), 149-175.

Forster, M., et al., (1992a) Argon-39 dating of groundwater and its limiting conditions. In: Isotope Techniques in Water Resource Development and Management, IAEA,Vienna, 203–214.

Franssen, H. J. H., et al., (2003). Coupled inverse modelling of groundwater flow and mass transport and the worth of concentration data. Journal of Hydrology, 281(4), 281-295.

Frederickson, G. C., and Criss, R. E., (1999). Isotope hydrology and residence times of the unimpounded Meramec River Basin, Missouri. Chemical Geology,157:303–317.

Freeze, R. A., and J. A. Cherry, (1979). Groundwater. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.

Fritz, P. and Fontes, J. Ch. (eds.) (1980). Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol. 1, The Terrestrial Environment. Elsevier, New York, 545 p.

Gammon, J. C. et D. Wisegarver, (1982). Chlorofluoromethanes in tile Northeast Pacific Ocean: Measured vertical distributions and Application as Transient Tracers of Upper Ocean Mixing. Journal of Geophysical Research, N7 (CI2). 9441-9454.

Garel E., et al., (2015). A radium and radon tracing experimentto estimate low submarine groundwater discharge (aquifer of Bonifacio, Corsica, France). International Symposium on Isotope Hydrology: Revisiting Foundations and Exploring Frontiers, Vienna, Austria.

Gascoyne, M. (2014). Chlorine isotopes and their application to groundwater dating at Olkiluoto (No. POSIVA-WR--14-38).

Genereux D.P., and Hemond H.F., (1990). Naturally occurring radon 222 as a tracer for streamflow generation: steady state methodology and field example. Water Resources Research, 26, pp. 3065-3075

Geyh M., et Mook W.G., (2000). Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle: Principles and Applications, UNESCO, Volume 4, Numéro 39, Volume 4 de IHP-V technical documents in hydrology.

Gleeson, T., et al., (2016.) The global volume and distribution of modern groundwater. Nature Geosciences, 9, 161–167. https://doi.org/10.1038/ngeo2590.

Goode D. J., (1996). Direct simulation of groundwater age. Water resource research, 32(2), 289-296.

Han L.F., and L.N. Plummer, (2013). Revision of Fontes & Garnier's model for the initial 14C content of dissolved inorganic carbon used in groundwater dating. *Chem Geol*, 351, 105-114.

Harnisch J., and A. Eisenhauer, (1998). Natural CF4 and SF6 on Earth, Geophysical Research Letter, 25 (13), 2401.

Heaton, T. H. E., and Vogel, J. C., (1981). “Excess air” in groundwater. Journal of Hydrology, 50, 201-216.

Heaton T.H.E., et al., (1986). Dissolved gas palaeotemperatures and 180 variations derived from groundwater near Uitenhage, South Africa. Quaternary Research, 25 (1986), pp. 79-88

Hellborg, R., et Skog, G. (2008). Accelerator mass spectrometry. Mass spectrometry reviews, 27(5), 398-427.

Hinsby K., et al., (2001a). The modern water interface: recognition, protection and development – Advance of modern waters in European coastal aquifer systems. – In: Edmunds and Milne (Eds.) Palaeowaters in Coastal Europe – evolution of groundwater since the late Pleistocene. Geological Society, London, Special Publications, 189: 271–288.

Hoehn E., et al., (1992). Radon-222 as a groundwater tracer. A laboratory study. Environmental science & technology, 26(4), 734-738.

Hoehn E., Gunten V., (1989). Radon in groundwater: A tool to assess infiltration from surface waters to aquifers. Water Resources Research., 25, pp. 1795-1803.

Huneau, F., et al., (2011). Flow pattern and residence time of groundwater within the south-eastern Taoudeni sedimentary basin (Burkina Faso, Mali). Journal of Hydrology, 409(1-2), 423-439.

I.A.E.A. (International Atomic Energy Agency) (1968). Guidebook on nuclear techniques in hydrology, Int. At. Energy Agency, Vienna, Tech. Rep. Ser., No. 91.

Ivanovich, M., et al., (1992). Evaluation of isotopic methods for the dating of very old groundwaters: a case study of the Milk River aquifer. In Isotope techniques in water resources development 1991.

Jacob et al., (1987). Atmospheric distribution of 85Kr simulated with a general circulation model. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 92(D6), 6614-6626.

Jaffey A. H., et al., (1971). Precision measurement of half-lives and specific activities of 235U and 238U. Physical Review, C4, 1889.

Jiang, W. et al. (2011). 39Ar Detection at the 10−16 isotopic abundance level with atom trap trace analysis. Physical Review Letter, 106, 103001

Jiang, W. et al., (2012). An atom counter for measuring 81Kr and 85Kr in environmental samples. Geochimical. Cosmochimical Acta 91,1 –6 .

Jurgens et al., (2012). TracerLPM (Version 1): An Excel® workbook for interpreting groundwater age distributions from environmental tracer data: U.S. Geological Survey Techniques and Methods Re-port 4-F3, 60 p.

Kagabu, M., et al., (2017). Groundwater age determination using 85Kr and multiple age tracers (SF6, CFCs, and 3H) to elucidate regional groundwater flow systems. Journal of Hydrology: Regional Studies, 12, 165-180.

Kamensky I.L, et al., (1990). Juvenile helium in ancient rocks: I. 3He excess in amphiboles from 2.8 Ga charnockite series: Crust-mantle fluid in intracrustal magmatic process. Geochimical. Cosmochimical Acta, 54, pp. 3115-3122.

Kana T. M., et al., (1994). Membrane inlet mass spectrometer for rapid high-precision determination of N2, O2, and Ar in environmental water samples. Analytical Chemistry, 66(23), 4166-4170; doi:10.1021/ac00095a009.

Katz, B. G. (2004). Sources of nitrate contamination and age of water in large karstic springs of Florida. Environmental Geology, 46(6-7), 689-706.

Kazemi G. A., et al., (2006). Groundwater age, Ed.Wiley Interscience, 346 p.

Kendall C. et Coplen T.B. (1985). Multisample conversion of water to hydrogen by zinc for stable isotope determination. Analytical Chemistry. 57, 1437–1440.

Ketola, R. A. et al., (2002). Environmental applications of membrane introduction mass spectrometry. Journal of Mass Spectrometry. 37(5), 457-476; doi:10.1002/jms.327.

Kipfer, R., et al., (2002). Noble gases in lakes and ground waters. Reviews in mineralogy and geochemistry, 47(1), 615-700.

Koh D. C., et al., (2007). Evidence for Terrigenic SF6 in Groundwater from Basaltic Aquifers, Jeju Island, Korea: Implications for Groundwater Dating, Journal of Hydrology, 339, 93.

Kolbe, T., et al., (2016). Coupling 3D groundwater modeling with CFC-based age dating to classify local groundwater circulation in an unconfined crystalline aquifer. Journal of Hydrology, 543, 31-46.

Kolbe, T., et al., (2019). Stratification of reactivity determines nitrate removal in groundwater. Proceedings of the National Academy of Sciences, 116(7), 2494-2499.

Korsakov, A. T., et Tertyshnik, E. G. (2013). Krypton-85 in the atmosphere. arXiv preprint arXiv:1307.2804.

Kreft A., et Zuber A., (1978). On the physical meaning of the dispersion equation and its solutions for different initial and boundary conditions. Chemical Engineering Science. 33 (11).

Kulongoski et al., (2008). Helium-4 characteristics of groundwaters from Central Australia: Compara-tive chronology with chlorine-36 and carbon-14 dating techniques. Journal of Hydrology, 348:176–194.

Labasque et al., (2006). Dosage des composés chlorofluorocarbonés et du tétrachlorure de carbone dans les eaux souterraines. Application à la datation des eaux. 51 p. (2006) - ISBN : 2-914375-38-7

Labasque T., et al., (2014). Inter-laboratory comparison of the analyses of sulphur hexafluoride (SF6) and three chlorofluorocarbons (CFC-11, -12 and -113) in groundwater and an air standard. Applied Geochemistry; 50.

Lal, D., et Suess, H. E. (1968). The radioactivity of the atmosphere and hydrosphere. Annual Review of Nuclear Science, 18(1), 407-434.

Lal D., (2001.) Some comments on applications of cosmogenic radionuclides for determining groundwater flow, with special reference to 32Si and 10Be. Paper presented at the SAHRA—Recharge workshop held at New Mexico Tech (Socorro).

Lal, D., et al., (2005). Evidence for large century time-scale changes in solar activity in the past 32 Kyr, based on in-situ cosmogenic 14C in ice at Summit, Greenland. Earth and Planetary Science Letters, 234(3-4), 335-349.

Leavy, B. D., et al., (1987). Measurement of cosmogenic 36Cl/Cl in young volcanic rocks: an application of accelerator mass spectrometry in geochronology. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 29(1-2), 246-250.

Le Gal La Salle C., et al., (2012). Groundwater residence time down gradient of the T22 trench at the Chernobyl Pilot Site. constraints on groundwater models. Applied Geochemistry, 27, 1304-1319. doi: 10.1016/j.apgeochem.2011.12.006.

Leibundgut, et al., (2009). Tracers in Hydrology. Wiley-Blackwell eds.

Lehmann, B. E., et al., (1991). 81Kr and 85Kr in groundwater, Milk River aquifer, Alberta, Canada. Applied Geochemistry, 6(4), 419-423.

Lehmann B. E., et al., (2003). A comparison of groundwater dating with 81Kr, 36Cl and 4He in four wells of the Great Artesian Basin, Australia. Earth and Planetary Science Letters, 211(3-4), 237-250.

Lemieux, J. M., et al., (2008). Simulating the impact of glaciations on continental groundwater flow systems: 1. Relevant processes and model formulation. Journal of Geophysical Research: Earth Surface, 113(F3).

Lemieux, J.-M., et al., (2008b). Dynamics of groundwater recharge and seepage over the Canadian landscape during the Wisconsinian glaciation. Journal of Geophysical Research, 113, (F01011).

Leray S., et al., (2012). Contribution of age data to the characterization of complex aquifers. Journal of Hydrology 464–465:54–68., DOI: 10.1016/j.jhydrol.2012.06.052.

Leray, S., et al., (2014). Temporal evolution of age data under transient pumping conditions. Journal of Hydrology, 511, 555-566.

Leray, S., et al., (2016). Residence time distributions for hydrologic systems: Mechanistic foundations and steady-state analytical solutions. Journal of Hydrology, 543, 67-87.

Libby,W. F. (1953). The potential usefulness of natural tritium. Proceeding of National Academy of Science of the USA, 39:245–247.

Lindsey, B. D. (2003). Residence times and nitrate transport in ground water discharging to streams in the Chesapeake Bay Watershed (Vol. 3, No. 4035). US Department of the Interior, US Geological Survey.

Loosli,H.H.,and Oescher,H. (1969). 37Ar and 81Kr in the atmosphere. Earth Planetary Science Letter, 7:67–71.

Loosli, H. H., et Oeschger, H. (1979). Argon-39, carbon-14 and krypton-85 measurements in groundwater samples. In: Isotope Hydrology, IAEA,Vienna, 931–947.

Loosli, H. H. (1983) A dating method with 39Ar. Earth Planetary Science Letter, 63:51–62.

Loosli, H. H., et al., (2000). Noble gas radioisotopes: 37 Ar, 85 Kr, 39 Ar, 81 Kr. In Environmental tracers in subsurface hydrology (pp. 379-396). Springer, Boston, MA.

Lovelock, J. E. (1958). A sensitive detector for gas chromatography. Journal of Chromatography A, 1, 35-46.

Lovelock, J. E. (1971). Atmospheric fluorine compounds as indicators of air movements. Nature, 230(5293), 379-379.

Lu, Z. T. (2008). Atom Trap, Krypton-81, and Saharan Water. Nuclear Physics News, 18(2), 24-27.

Ludin A., et al., Mass spectrometric measurement of helium isotopes and tritium in water samples.

http://www.ldeo.columbia.edu/~etg/ms_ms/Ludin_et_al_MS_Paper.html

Ludin, A. I., and Lehmann, B. E., 1995. High-resolution diode-laser spectroscopy on a fast beam of metastable atoms for detecting very rare krypton isotopes. Applied Physics B, 61(5), 461-465.

L'vovich, M. I., (1979). World water resources and their future. Translation of the original Russian edition (1974), American Geophysical Union, Washington, D.C.

Mace, E., et al., (2017). Methods for using argon-39 to age-date groundwater using ultra-low-background proportional counting. Applied Radiation and Isotopes, 126, 9-12.

McMahon et al. (2011). A comparison of recharge rates in aquifers of the United States based on groundwater-age data. Hydrogeology Journal, 19: 779–800

Maher K., and P. Chamberlain, (2014). Hydrologic Regulation of Chemical Weathering and the Geologic Carbon Cycle. Science 28, v343, Issue 6178, pp. 1502-1504.

Małoszewski, P. & Zuber, A., (1982). Determining the turnover time of groundwater systems with the aid of environmental tracers. 1. Models and their applicability. Journal of hydrology, 57(3–4), 207–231.

Marçais J., (2018). Variabilités des temps de résidence de l'eau et du débit dans les rivières et les nappes phréatiques : implications sur la qualité de l'eau : inférence, modélisation et prédiction des temps de transit de l'eau dans les bassins versants. Thèse de l'Université de Rennes1.

Marçais J., et al., (2018). Dating groundwater with dissolved silica and CFC concentrations in crystalline aquifers. Science of The Total Environment, 636, 260-272.

Maréchal, J. C., et al., (2003). Anisotropie verticale de la perméabilité de l'horizon fissuré des aquifères de socle : concordance avec la structure géologique des profils d'altération. Comptes Rendus Geoscience, 335(5), 451-460.

MARGAT J. (1968). Vulnérabilité des nappes d'eau souterraine à la pollution. Base de la cartographie, Doc. BRGM, 68 SGL 198 HYD. Orléans, France.

Margat, J. (1996). Ressources en eau et espace rural. Hommes et terres du Nord, 1(1), 47-48.

Marine, I.W., (1979). The use of naturally occurring helium to estimate groundwater velocities for studies of geologic storage of radioactive waste. Water Resource Research, 15, 1130-1136.

MARIOTTE E., (1686). Traité du mouvement des eaux et des autres corps fluides. Michallet, Paris, 408p.

Mathieu, G.G., et al. (1988). System for measurement of 222Rn at low levels in natural waters. Health Phys. 55:989-992.

Mattle et al., (2001). Exploring an aquifer system by integrating hydraulic, hydrogeologic and environmental tracer data in a three-dimensional hydrodynamic transport model. Journal of Hydrology, 242:183–196

MARUYAMA E. et TADA Y., (2014). Comparison of water isotope analysis between cavity ring-down spectroscopy and isotope ratio mass spectrometry, GEOCHEMICAL JOURNAL, 48.

Mazor, E., and Molcho, M. (1972). Geochemical studies on the Feshcha springs, Dead Sea basin. Journal of Hydrology, 15(1), 37-47.

Mazor E. (1997). Chemical and Isotopic Groundwater Hydrology: The Applied Approach. M. Dekker, New York, 413 pp.

Mazor E., (2004). Applied Chemical and Isotopic Groundwater Hydrology.3rd edition, Marcel Dekker, Inc, New York, 453 p.

McKinney C.R., et al., (1950) Improvements in mass spectrometers for the measurement of small differences in isotope abundance ratios. Review of Scientific Instruments, 21:724.

Mitchell P. I., et al., (2005). Tritium in well waters, streams and atomic lakes in the East Kazakhstan Oblast of the Semipalatinsk Nuclear Test Site. Journal of radiological protection, 25(2), 141.

Modica E., et al., (1998) Evaluating the source and residence times of groundwater seepage to streams, New Jersey Coastal Plain. Water Resources Research, 34(11), 2797-2810.

Molina, M., Rowland, F. (1974). Stratospheric sink for chlorofluoromethanes: chlorine atom-catalysed destruction of ozone. Nature 249, 810–812. https://doi.org/10.1038/249810a0.

Montreal Protocal, (1988). World Meteorological Organization (WMO), The Montreal Protocol on substances that deplete the ozone layer, WMO Bull., 37, 94-97.

Montzka et al., (1999). Present and future trends in the atmospheric burden of ozone-depleting halogens. Nature, 398(6729), 690-694.

Montzka S.A., et al., (2018). An unexpected and persistent increase in global emissions of ozone-depleting CFC-11. Nature, 557 (2018), pp. 417-419.

Mook, W. G. (1972) On the reconstruction of the initial 14C content of groundwater from the chemical and isotopic composition. In: Proc 8th Intl. Conf. on Radiocarbon Dating,Vol. 1, Royal Society of New Zealand,Wellington, 342–352.

Moran, J. E., et al., (1998). Variations in 129I/127I ratios in recent marine sediments: evidence for a fossil organic component. Chemical Geology, 152(1-2), 193-203.

Morgenstern,U.,et al., (1996). 32Si in precipitation: Evolution of temporal and spatial variation and as a dating tool for glacial ice. Earth Planet Sci Lett., 144:289–296.

Mozeto, A., Fritz, P., Qureshi, R.M. (1984). Laboratory study on carbon isotope uptake by calcite from carbonate in aqueous solution. "Isotope Hydrology 1983", IAEA, Vienna, PP. 591-602.

Münnich K. O., (1957) Heidelberg Natural Radiocarbon Measurements I, Science, Vol. 126, Issue 3266, pp. 194-199. DOI: 10.1126/science.126.3266.194

Münnich, K. O.,et al., (1967). Dating of groundwater with tritium and 14C. In Isotopes in hydrology. Proceedings of a symposium.

Nace R. L. Ed., (1971). Scientific framework of world water balance. UNESCO Technical Papers in Hydrology., 7, 27pp.

Neretnieks, I., (2013). Some aspects of release and transport of gases in deep granitic rocks: possible implications for nuclear waste repositories. Hydrogeology Journal, 21, pp.1701–1716.

Neuman S.P., (2005). Trends, prospects and challenges in quantifying flow and transport through fractured rocks. Hydrogeology Journal, 13 (1) (2005), pp. 124-147.

Nier A. O., et al., (1947) A null method for the comparison of two ion currents in a mass spectrometer. Review of Scientific Instruments, 18:294.

Oeschger, H., et al., (1974). 39 Ar dating of groundwater. In Isotope techniques in groundwater hydrology, Vol. II. Proceedings of a symposium.

Osenbrück, K., Lippmann, J., & Sonntag, C. (1998). Dating very old pore waters in impermeable rocks by noble gas isotopes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 62(18), 3041-3045.

Payne B. R., (1981).'Practical Applications of Stable Isotopes to Hydrological Problems', in: Gat, J. R. and Gonfiantini, R. (eds.), Stable Isotope Hydrology: Deuterium and Oxygen-18 in the Water Cycle, International Atomic Energy Agency, Vienna, pp. 303–334.

Payne, B. R., (1988). The status of isotope hydrology today. Journal of Hydrology., 100 :207–237.

Pearson Jr, F. J., & White, D. E. (1967). Carbon 14 ages and flow rates of water in Carrizo Sand, Atascosa County, Texas. Water Resources Research, 3(1), 251-261.

Pearson, F. J., et al., (1991). Applied Isotope Hydrology: A Case Study in Northern Switzerland, 436 pp., Elsevier, New York.

Peeters F., et al., (2003). Improving noble gas-based paleoclimate reconstruction and groundwater dating using 20Ne/22Ne ratios. Geochimical Cosmochimical Acta 67, 587–600.

PERRAULT P.,(1674). De l'origine des fontaines. Pierre le Petit, Paris 353p.

Petelet-Giraud, Emmanuelle, et al., (2018). "Multi-layered water resources, management, and uses under the impacts of global changes in a southern coastal metropolis: When will it be already too late? Crossed analysis in Recife, NE Brazil." Science of The Total Environment (618): 645-657.

Pfeiffer M., et al., (2015). Investigating arsenic (As) occurrence and sources in ground, surface, waste and drinking water in northern Mongolia. Environmental earth sciences, 73(2), 649-662.

Pinay, G., et al., (2015). Upscaling nitrogen removal capacity from local hotspots to low stream orders' drainage basins. Ecosystems, 18(6), 1101-1120.

Phillips, F. M., et al., (1986). Chlorine 36 dating of very old groundwater: 2. Milk River aquifer, Alberta, Canada. Water Resources Research, 22(13), 2003-2016.

Phillips, F. M., et al., (1996). A reevaluation of cosmogenic 36Cl production rates in terrestrial rocks. Geophysical Research Letters, 23(9), 949-952.

Plummer, L. N., et al., (1994) An interactive code (NETPATH) for modeling NET geochemical reactions along a flow PATH—Version 2.0. Water-Resources Investigations Rep., 94-4169. USGS,Washington, DC.

Plummer, L.N., et al., (2012), Old groundwater in parts of the upper Patapsco aquifer, Atlantic Coastal Plain, Maryland, USA: evidence from radiocarbon, chlorine-36 and helium-4. Hydrogeology Journal. 20, 1269–1294.

Prichard H.M., et al., (1992). Liquid scintillation analysis of 222Rn in water by alpha-beta discrimination Radioactivity & Radiochemistry, 3, p. 28.

Ponce V., (2006) Groundwater Utilization and Sustainability. http://groundwater.sdsu.edu

Poreda R.J., et al., (1988). Tritium and helium isotopes as hydrologie tracers in a shallow unconfined aquifer. Journal of Hydrology. 103, 1–9.

Reilly, T. E., et al., (1994) The use of simulation and multiple environmental tracers to quantify groundwater flow in a shallow aquifer, Water Resource Research, 30(2), 421– 433, doi:10.1029/93WR02655.

Rigby et al., (2013). Re-evaluation of the lifetimes of the major CFCs and CH3CCl3 using atmospheric trends. Atmospheric Chemistry and Physic, 13, 2691–2702, 2013 www.atmos-chem-phys.net/13/2691/2013/ doi:10.5194/acp-13-2691.

Ritterbusch, F., et al., (2014). Groundwater dating with atom trap trace analysis of 39ar. Geophysical Research Letters, 41(19), 6758-6764.

Riotte J., et Chabaux F. (1999) (234U/238U) activity ratios in freshwaters as tracers of hydrological processes: the Strengbach watershed (Vosges France) Geochimical Cosmochemical Acta , 63, 1263-1275.

Roques, C., et al., (2014). Groundwater sources and geochemical processes in a crystalline fault aquifer. Journal of hydrology, 519, 3110-3128.Roques et al., 2014a

Roques, C., et al., (2018). Autotrophic denitrification supported by biotite dissolution in crystalline aquifers:(2) transient mixing and denitrification dynamic during long-term pumping. Science of the Total Environment, 619, 491-503.

Roux, C., et al., (2014). High 36Cl/Cl ratios in Chernobyl groundwater. Journal of environmental radioactivity, 138, 19-32.

Rozanski, K., and Florkowski, T., (1979). Krypton-85 dating of groundwater. Isotope Hydrology 1978.Vol. II, IAEA,Vienna, 949–961.

Rozanski, K., et al., (1991). Tritium in the global atmosphere: Distribution patterns and recent trends, Journal of Physics G: Nuclear and Particle Physics, 17, 5523–5536.

Rübel, A. P., et al., (2002). Solute transport in formations of very low permeability: Profiles of stable isotope and dissolved noble gas contents of pore water in the Opalinus Clay, Mont Terri, Switzerland. Geochimica et Cosmochimica Acta, 66(8), 1311-1321.

Ruelleu, S. (2010). Caractérisation hydrogéophysique des milieux fracturés: développement instrumental et modélisation des vitesses d'écoulement en forage. Thèse de l'Université de Rennes1.

Sadler S. W., (2019). https://nucleus.iaea.org/sites/orpnet/home/Shared%20Documents/T2-Sadler-DURRIDGE%20UK-Radon-Measurement-UK.pdf.

Salem, 0., et al., (1980). Groundwater flow patterns in the Western Libyan Arab Jamahiriya evaluated from isotopic data. "Arid-zone Hydrology: Investigation with isotope techniques". AIEA Vienna, pp 165-179.

Sanford, W. (2011). Calibration of models using groundwater age. Hydrogeology Journal, 19(1), 13-16.

Sanford, W. E., Aeschbach-Hertig, W., & Herczeg, A. L. (2011). Preface: Insights from environmental tracers in groundwater systems. Hydrogeology Journal, 19(1), 1-3.

Scanlon, B. R., et al., (2006). Global synthesis of groundwater recharge in semiarid and arid regions. Hydrological Processes: An International Journal, 20(15), 3335-3370.

Shapiro, A. M. (2011). The challenge of interpreting environmental tracer concentrations in fractured rock and carbonate aquifers. Hydrogeology journal, 19(1), 9-12.

Schlosser, P., et al., (1988) Tritium/3He dating of shallow groundwater. Earth Planetary Science Letter., 89:353–362.

Sevastyanov V.S., (1996) Isotope Ratio Mass Spectrometry of Light Gas-Forming Elements, CRC Press.

Smethie Jr, W. M., et Mathieu, G. (1986). Measurement of krypton-85 in the ocean. Marine Chemistry, 18(1), 17-33.

Smethie W.M. Jr. and J.H. Swift (1989). The tritium: krypton-85 age of Denmark Strait Overflow Water and Gibbs Fracture Zone Water just south of Denmark Strait. Journal of Geophysical Research., 94 (1989), pp. 8265-8275.

Solomon K., et al., (1996). Source of radiogenic helium 4 in shallow aquifers: Implications for dating young groundwater. Water Resources Research, 32(6), pp.1805–1813.

Solomon D.K., and Cook P.G., (2000). 3H and 3He. In: Cook,P.G., and Herczeg A.L. (eds.) Environmental Tracers in Subsurface Hydrology. Kluwer Academic Publishers, Boston, 397–424.

Sonntag C., et al., (1978). Palaeoclimatic information from D and 18O in 14C-dated North Saharian groundwaters; groundwater formation from the past. Isotope Hydrology, IAEA, Vienna (1978), pp. 569-580

Sprenger M., et al., (2019). The demographics of water: A review of water ages in the critical zone. Reviews of Geophysics. 57, 800– 834. https://doi.org/10.1029/2018RG000633

Sturges, W. T., et al., (2012). Emissions halted of the potent greenhouse gas SF5CF3. Atmospheric Chemistry and Physics, European Geosciences Union, 12, pp.3653-3658.

Stute, M. et al., (1992). Helium in deep circulating groundwater in the Great Hungarian Plain: Flow dynamics and crustal and mantle helium fluxes. Geochimica et Cosmochimica Acta, 56(5), pp.2051–2067.

Szabo, Z., et al., (1996). Age dating of shallow groundwater with chlorofluorocarbons, tritium, helium and flow path analysis, southern New Jersey Coastal Plain. WRR, 32:1023– 1038.

Sturchio, N. C. et al. (2004). One million year old groundwater in the Sahara revealed by krypton-81 and chlorine-36. Geophysical Research Letter 31, https://doi.org/10.1029/ 2003GL019234.

Tamers M. A., (1966) Ground water recharge of aquifers as revealed by naturally occuring radiocarbon in Venezuela. Nature, 212:489–492.

Tanner A.B., (1964). Radon Migration in the Ground, a Review? The Natural Radiation Environment, University of Chicago Press.

Tanner A. B,. (1980). Radon migration in the ground: a supplementary review (No. CONF-780422--(VOL. 1)).

Tarits C., et al. (2006). Oxido-reduction sequence related to flux variations of groundwater from a fractured basement aquifer (Ploemeur area, France). Applied Geochemistry, 21 (1) (2006), pp. 29-47

Tesoriero, A. J., et al., (2000). Mechanism and rate of denitrification in an agricultural watershed: Electron and mass balance along groundwater flow paths. Water Resources Research, 36(6), 1545-1559.

Thompson, G. M., et al., (1974) Fluorocarbon tracers in hydrology. Geophysical Research Letters, 1:177–18.

Thonnard, N., et al., (1987). Resonance ionization spectroscopy and the detection of 81Kr. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 29(1-2), 398-406.

Tolstikhin I.N et I.L Kamensky (1969) On the possibility of tritium-helium-3 dating of underground waters, Geokhimiya, 8 pp. 1027-1029.

Torgersen, T., and Clarke, W. B. (1985) Helium accumulation in groundwater, I, An evaluation of sources and the continental flux of crustal 4He in the Great Artesian Basin,Australia. Geochimica et Cosmochimica Acta, 49:1211–1218.

Torgersen, T., and Ivey, G. N. (1985). Helium accumulation in groundwater. II: A model for the accumulation of the crustal 4He degassing flux. Geochimica et Cosmochimica Acta, 49(11), 2445-2452.

Tosaki, Y., et al., (2007). Application of 36Cl as a dating tool for modern groundwater. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 259(1), 479-485.

Touchard, F. (1998). Caractérisation hydrogéologique d'un aquifère en socle fracturé : Site de Ploemeur (Morbihan) (Doctoral dissertation, Université Rennes 1).

Troldborg, L., et al., (2007). The importance of alternative conceptual models for simulation of concentrations in a multi-aquifer system. Hydrogeology Journal, 15(5), 843-860.

Trinchero, P., et al., (2014). Understanding and modelling dissolved gas transport in the bedrock of three Fennoscandian sites. Journal of hydrology, 512, 506-517.

Varni, M., & Carrera, J. (1998). Simulation of groundwater age distributions. Water Resources Research, 34(12), 3271-3281.

Vautier, C., et al., (2020). Mapping gas exchanges in headwater streams with membrane inlet mass spectrometry. Journal of Hydrology, 581, 124398.

Visser, A., (2013) membrane inlet mass spectrometry system for noble gases at natural abundances in gas and water samples. Rapid Communication in Mass Spectrometry. 27, 2472-2482; doi:10.1002/rcm.6704.

Visser, A., et al., Intercomparison of tritium and noble gases analyses, 3H/3He ages and derived parameters excess air and recharge temperature. Applied Geochemistry, Elsevier, 2014, 50, pp.130-141.

Vogel, J.C. (1967). Investigation of groundwater flow with radiocarbon. International Atomic Energy Agency (IAEA): IAEA.

Vogel, J. C., et Ehhalt, D. (1963). The use of the carbon isotopes in groundwater studies. In Radioisotopes in Hydrology. Proceedings of a Symposium.

Volk, C. M., et al. (1997). Evaluation of source gas lifetimes from stratospheric observations. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 102(D21), 25543-25564.

Von Buttlar, H., and Libby, W. F., (1955). Natural distribution of cosmic-ray produced tritium. II. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1(1-2), 75-91.

Wagner, A., et al., (1988). Radioecological investigations in the food-chain air-soil-vine-wine. Pt. 1. Transfer of fallout from nuclear weapon tests from soil to wine. Radiooekologische Untersuchungen in der Nahrungskette Luft-Boden-Rebe-Wein. T. 1. Transfer von Kernwaffenfallout vom Boden in den Wein.Wanninkhof R., et al., (1990). Gas exchange rates for a first-order stream determined with deliberate and natural tracers. WRR, 26:1621–1630.

Warner, M. J., and Weiss, R. F. (1985) Solubilities of chlorofluorocarbons 11 and 12 in water and seawater. Deep Sea Research, 32:1485–1497.

Wei, F., et al., (2016). Helium and carbon isotopes in the hot springs of Changbaishan Volcano, northeastern China: A material connection between Changbaishan Volcano and the west Pacific plate? Journal of Volcanology and Geothermal Research, 327, 398-406.

Weise S. M., and Moser H. (1987). Groundwater dating with helium isotopes. Isotope Techniques in Water Resources Development, pp.105–126. IAEA, Vienna.

Weise, S. M., et al., (1992). Neon-21-a possible tool for dating very old groundwaters. Isotope techniques in water resources development (IAEA-SM-319). IAEA, Vienna, 179-188.

Weiss. R.F., et al., (1985). Atmospheric cblorofluorocarbons in the deep equatorial Atlantic. Nature. 3.

Weiss W., et al., (1992). Global Distribution of Atmospheric Krypton-85, a Data Base for the Verification of Transport and Mixing Models. Technical report of the results of a consultants meeting 'Isotopes of Noble Gases as Tracers in Environmental Studies'. Technical report series no. 332 IAEA, Vienna, pp. 29-62

Wheeler et al., (1998). Cavity ring-down spectroscopy of the A 2Π3/2–X 2Π3/2 transition of BrO, Chemical Physics Letters, 285, Issues 5–6.

Woolfenden, L. R., & Ginn, T. R. (2009). Modeled ground water age distributions. Groundwater, 47(4), 547-557.

Yang, G. M., et al., (2013). Analysis of 85 Kr: a comparison at the 10-14 level using micro-liter samples. Scientific reports, 3(1), 1-5.

Yatsevich, I., and Honda, M. (1997). Production of nucleogenic neon in the Earth from natural radioactive decay Journal of Geophysical Research B: Solid Earth. Volume 102, Issue B5, 1997,

Zaikowski, A., et al., (1987). Noble gas composition of deep brines from the Palo Duro Basin, Texas. Geochimica et Cosmochimica Acta, 51(1), 73-84.

Zimen, K. E., et Mertens, P., (1971). Kernrückstoß in festen Stoffen und Knock-out-Effekt. Zeitschrift für Naturforschung A, 26(4), 773-775.

Zimmermann, P. H., et al., (1989). A global three-dimensional source-receptor model investigation using 85Kr. Atmospheric Environment (1967), 23(1), 25-35.

ZUBER, A., (1986). On the interpretation of tracer data in flow system, Geophysical Journal of Hydrology, 86 pp 45-57.

Zuber, A. and Maloszewski, P. (2001). Lumped parameter models, in Environmental isotopes in hydrological cycle, Principles and applications. IHP-V, Technical Documents in Hydrology No. 39. 6. 5-36. 14. 608-610.

Zuber, A., et al., (2011). On some methodological problems in the use of environmental tracers to estimate hydrogeologic parameters and to calibrate flow and transport models. Hydrogeology journal, 19(1), 53-69.

LISTE DES FIGURES

Figures 1 : a) Répartition du pourcentage d'eau « jeune » (R_{modern})sur un profil moyen à l'échelle de la planète, à partir de mesure de ^3H et de modélisation. b) estimation des volumes (et fraction) d'eau souterraine dans les différents compartiments à l'échelle planétaire, en fonction de leurs temps de résidence (Gleeson et al., 2015).

Figure 2 : Diagramme du cycle hydrologique global à l'Anthropocène *. Les volumes sont exprimés en 10^3 Km^3 et les flux en 10^3 km^3/an. Les besoins humains (24 103 Km^3/an) sont présentés en vert (humidité du sol utilisée par l'agriculture, flèches vertes), bleu (eau de consommation utilisée par l'agriculture, l'industrie et les activités domestiques (flèches bleues) et gris (eau nécessaire pour diluer les polluants humains qui est représenté par la couleur rose et les flèches roses) (extrait de Abbott et al., 2019).

Figure 3 : circulation de l'eau au niveau du bassin hydrographique (Kazemi et al., 2006)

Figure 4 : représentation schématique du mélange d'eau dans le milieu souterrain (a) et du concept de temps de résidence moyen (b) (extrait de Kazemi et al., 2006).

Figure 5 : Présentation de la distribution des âges de l'eau en fonction du modèle de mélange en référence à l'âge moyen (t_{ave}) (Extrait de Bethke and Johnson, 2008).

Figure 6 : âge apparent (t_{app}) d'un mélange binaire de deux eaux, observé par une distribution asymptotique (CFC par exemple), linéaire (^4He par exemple) et évènementielle (^3H par exemple) et âge du mélange (t_{mix}).

Figure 7 : modèle conceptuel de l'approche « Lumped parameter » dans l'eau souterraine (Leibundgut et al., 2009).

Figure 8 : écoulement de type piston dans un aquifère libre, avec associé à une observation dans des forages crépinés sur une faible épaisseur (a) au sein d'un aquifère confiné (b) et

fonction de distribution d'âge piston de 25 ans à l'exutoire associée (c). (Extrait de Jurgens et al., 2012).

Figure 9 : représentation du modèle d'écoulement exponentiel (a) et de la fonction de distribution associée g(*t-t'*) (b), pour un échantillon ayant un âge moyen (t) de 25 ans, au pas de 1 an. (Jurgens et al., 2012).

Figure 10 : représentation du modèle d'écoulement EPM (a). La longueur (ou volume caractéristique du EMM est indiqué par *x*, celle du PFM par x*. Le forage d'observation traverse l'ensemble de l'aquifère. La fonction de distribution est présentée en (b), avec un EPM=1 et un âge moyen de 25 ans. (Jurgens et al., 2012).

Figure 11 : représentation du modèle d'écoulement PEM (a). *z** représente la longueur de l'aquifère non échantillonnée, *z* la longueur du forage échantillonné, *z+z** représente l'épaisseur totale de l'aquifère. La fonction de distribution est présentée en (b), avec un PEM=1 et un âge moyen de 25 ans. (Jurgens et al., 2012).

Figure 12 : représentation en deux dimensions des écoulements type « piston », « piston dispersif » et « exponentiel » (extrait de Geyh, dans Mook (2000)).

Figure 13 : (a) description schématique du modèle dispersif appliqué aux écoulements type piston, exponentiel, exponentiel partiel et exponentiel-piston. (b) Fonction de distribution à l'exutoire, pour un coefficient de dispersion de 0,5 et un âge moyen de 25 ans. (Jurgens et al., 2012)

Figure 14 : (a) représentation en 2D de deux modes d'écoulements binaires au sein d'aquifères : A mélange entre une masse d'eau s'écoulant selon un modèle dispersif de temps moyen de 100 ans et l'entrée d'une eau jeune dans le puits en amont et B mélange entre un écoulement exponentiel d'eau récente avec une eau ancienne en écoulement de type Piston et (b) représentation des fonctions de distribution associée.

Figure 15 : répartition de la concentration de deux traceurs gazeux (^{4}He et CFC-12) dans des échantillons d'eau de plusieurs forages du site H+ (Poemeur) et des modèles d'écoulement type piston (vert), exponentiel (rouge) et binaire (BMM-PFM-PFM) (violet) (Labasque et al., voir chp6, 2020).

Figure 16 : Courbes atmosphériques des principaux traceurs d'estimation du temps de résidence de l'eau (extrait de Hinsby et al., 2001).

Figure 17 : présentation de la chaîne de décroissance de l'uranium et du thorium. Le radon 222 est présenté en rouge et provient uniquement de l'uranium 238.

Figure 19 : principe de mesure du Rad7-Duridge et spectres d'énergie des éléments fils détectés (Extrait de Sadler, 2019)

Figure 20 : représentation schématique de l'évolution des $\delta^{18}O$ et $\delta^{2}H$ de l'océan aux continents par les processus d'évaporation et de condensation au cours du cycle de l'eau (extrait de Cook et Herczeg, 2000).

Figure 21 : diagrammes $\delta^{18}O$ vs $\delta^{2}H$ d'échantillons d'eau au Kalahari. La ligne continue représente le la droite météorique (GMWL), la ligne discontinue la droite d'évaporation. La flèche indique la composition isotopique originelle de l'eau de pluie (Extrait de Leibundgut et al., 2009).

Figure 22 : schéma du principe de vaporisation de l'eau dans l'analyseur CRDS et différenciation spectrale des isotopes de l'eau obtenue par l'analyseur (extrait de Sevastyanov, 2016).

Figure 23 : Analyseur d'isotopes stables CRDS (Picarro L-2130i ç droite) ainsi que le module de mesure en continu (Picarro A0217 à gauche) installé au sein de la plateforme Condate Eau de l'OSUR de Rennes. La précision des mesures est de l'ordre de 0.025‰ pour le δ18O et de 0.1‰ pour δ2H.

Figure 24 : Schéma de principe du dosage de ^{3}H dans l'eau.

Figure 25 : présentation de deux types de compteurs à scintillation liquide, classiquement utilisés pour la mesure de tritium. Le modèle Wallac (droite), permet les mesures les plus sensibles avec une limite de détection de l'ordre de 0,1 TU et peut être utilisé également pour mesurer l'activité du ^{14}C.

Figure 26 : chaînes d'extraction du tritium (gauche) et de l'hélium de l'eau (droite) pour analyse de l'^{3}He et l'^{4}He (Ludin et al., www.ldeo.columbia.edu).

Figure 27 : ligne de purification de l'^{3}He (Ludin et al., www.ldeo.columbia.edu).

Figure 28 : schéma de principe du spectromètre de la masse à secteur magnétique pour la mesure.

Figure 29 : évolution et répartition par hémisphère des concentrations de CFC-11, CFC-12, CFC-113 et CH_3Cl_3 (modèles et données) selon la NOAA. (Extrait de Rigby et al., 2013).

Figure 30 : interaction des composés halocarbonés avec l'ozone stratosphérique (dans Chanin et al., 2015, à partir de WMO, 2010).

Figure 31 : familles de composés halocarbonés et pouvoir radiatifs associés, ainsi que les protocoles internationaux les règlementant. Pour comparaison, le CO_2, possède actuellement un pouvoir radiatif de 1,62 W/m^2 (dans Chanin et al., 2015, à partir de WMO, 2010).

Figure 32 : réseaux de mesures de la NOAA concernant les gaz à effet de serres (NOAA/CMDL) (Montzka et al., 2018). CCGG: Carbone Cycle Greenhouse Gas. Les points blancs et rouges représentent les stations de mesures.

Figure 33 : courbes atmosphériques des CFC-11 et CFC-12 mesurés par les réseaux de mesure de la NOAA (https://www.esrl.noaa.gov/gmd/hats/), de CFC-113 par le réseau AGAGE de la NASA (https://agage.mit.edu/data/agage-data).

Figure 34 : évolution de la concentration de SF_5SF_3 dans l'atmosphère depuis 1955 (extrait de Sturges et al., 2012), basée sur les mesures et la modélisation. Le point d'inflexion est mesuré en 2002.

Figure 35 : évolution combinée du SF_6 et du Halon-1301 dans l'atmosphère depuis les années 1950 (extrait de Beyer et al., 2017).

Figure 36 : chronique atmosphérique du SF_6 de 1996 à 2019 (Source NOAA/CMDL).

Figure 37 : photo du détecteur à capture d'électrons (gauche) et du chromatographe couplé à l'ECD (droite) développé par James Lovelock en 1958.

Figure 38 : Principe de concentration sur site (gauche) et de purification au laboratoire du ^{85}Kr (droite) (extrait de Kagabu et al., 2017).

Figure 39 : schéma de principe d'un compteur bas niveau (LLC) (extrait de Collon et al., 2004), pour la mesure du ^{85}Kr ($^{85}Kr/Kr$) et photo du dispositif complet dans le laboratoire souterrain de l'université de Bern (extrait de Kazemi et al., 2006). Le compteur est rempli d'un mélange de 10% de méthane et 90 % d'argon et du gaz à analyser. Les émission β sont comptées par le détecteur (counter).

Figure 40 : diagramme d'interprétation des mesures du ^{85}Kr en fonction de la date d'échantillonnage. L'échantillon prélevé en 1989, nous indique une date de recharge en 1986 (extrait de Kazemi et al., 2006).

Figure 41 : schéma de principe d'un système de mesure d'^{39}Ar par la méthodologie ATTA (Rittersbuch et al., 2014).

Figure 42 : vue en 3D d'un système ATTA développé à l'Université de Hefei (Yang et al., 2013). MOT : Magneto Optical Trap, EMCCD : Electron multiplier camera ; PD : photodiode.

Figure 43 ; Schéma d'un AMS (source Laurence Livermore laboratory, USA) et photo du spectromètre de masse AixMICADAS couplé à son interface d'injection de CO_2 dans la source d'ions. L'échantillon (sous forme de graphite) est bombardé par des ions Cs, pour former des ions négatifs de C (14, 13 et 13). Les ions sont ensuite accélérés et séparés avant d'être détectés.

Figure 44 : schéma d'un spectromètre AMS couplé à un cyclotron pour la mesure du ^{81}Kr dans l'eau (Stuchio et al., pers comm). Le cyclotron permet ici d'accélérer les ions formés pour une meilleure séparation et détection ensuite.

Figure 45 : schéma de l'AMS développé à l'Université de Purdue (USA).

Figure 46 : régression linéaire obtenue entre les âges ^{14}C et les concentrations de certains éléments chimiques dans l'aquifère East Midlands en Angleterre (extrait de Emunds et Smedley, 2000).

Figure 47 : Corrélation entre la température du sol et de la température estimée par les gaz nobles (NGT) (extrait de Stute et Schlosser., 2006 dans Kazemi et al., 2006).

Figure 48 : (a) et (b) présente l'évolution climatique en Grande-Bretagne et aux Pays-Bas sur la période d'âges estimée. (c) NGT estimée sur un aquifère en Grande-Bretagne en fonction de l'âge 14C des eaux. (Extrait de Andrews et Lee, 1979 dans Kazemi et al., 2006).

Figure 49 : principe de la formation de l'excès d'air dans l'eau souterraine lors du processus de recharge. La dissolution totale de l'excès d'air n'induit pas de fractionnement de la composition en gaz en rapport à l'atmosphère. La dissolution partielle des bulles d'air, va entrainer un fractionnement qui favorisera la dissolution des gaz lourds (extrait de Stute et Schlosser, 2006).

Figure 50 : progrès en efficacité (rapport de détection d'atomes détectés sur le nombre d'atomes excités) et de volume d'eau (et de glace) associé, pour les techniques d'analyse du ^{81}Kr (extrait de Lu, 2008).

Figure 51 : Principaux traceurs de temps de résidence utilisés en hydrogéologie. La période d'âges et les volumes requis sont indiqués sur les axes. Les couleurs indiquent le niveau d'investissement pour l'acquisition de la technique de dosage. Ci : chromatographie Ionique ; GC/ECD : chromatographe en phase gazeuse équipé d'un détecteur à capture d'électrons ; GC/MS : chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur à spectrométrie de masse ; GC/TCD : chromatographe en phase gazeuse couplé à un détecteur catharométrique. ATTA: Atom Trap Trace Analysis, LLC: Low Level Lounter; AMS: accelerator mass spectrometer. Les isotopes de l'eau sont classiquement analysés par spectrométrie de masse (IRMS) ou la technologie CRDS. Le Radon est classiquement analysé à l'aide de compteurs spécifique ou par scintillation.

Figure 52 : représentation de l'âge des eaux souterraines sur plusieurs sites en Bretagne, en fonction de la profondeur relative (le zéro correspond à la limite entre les zones altérées et fracturées) (extrait et Ayraud et al., 2008).

Figure 53 : modèle conceptuel de la compartimentation géochimique et des flux pendant deux périodes hydrologiques (basses eaux (A) et hautes eaux (B)). M.A.A : âge moyen apparent ; Tr : température de recharge (Roques, 2014).

Figure 54 : répartition des âges apparents par traceurs en fonction de la profondeur et de la période hydrologique, au sein d'un aquifère superficiel en milieu cristallin (De Montéty et al., 2018), à l'aide des traceurs CFC-11, CFC-12 et $^{3}H/^{3}He$. Les âges négatifs indiquent une eau de recharge non équilibrée avec l'atmosphère.

Figure 55 : résultats de calage d'un modèle d'écoulement sur les âges CFC-12 en fonction des caractéristiques de l'aquifère fracturé (Leray et al., 2012).

Figures 56 : taux de réactivité de l'oxygène dissous et des nitrates aux sein d'aquifères anthropisés déterminés par des mesures et une modélisation des temps de résidence basée sur les CFC. La couleur brun foncé, indique un processus continu le long des lignes de flux, la couleur blanche indique une réaction locale dite « hotspot ». 79 % des points indiquent une réactivité du type « late start pattern » indiquant ainsi une réactivité des nitrates limitée par la consommation préalable d'oxygène dans ce type de milieu (Kolbe et al., 2019).

Figure 57 : droites de corrélation entre les concentrations en silice et l'âge moyen des eaux (CFC-12) à partir des données de trois bassins versants français (Marçais et al., 2018).

Figure 58 : simulation des concentrations en nitrates dans la rivière Vilaine, en fonction du lien avec le réservoir d'alimentation souterrain (d'après Aquilina et al., 2012)

Figure 59 : Simulation de l'évolution des concentrations en nitrates dans la rivière Vilaine (Bretagne), en fonction des scénarii de décroissance en apport d'azote et de lien avec les différents réservoirs de l'aquifère (figure 49), réalisée à partir de l'estimation du temps de résidence de l'eau souterraine (CFC) et des chroniques en nitrates (d'après Aquilina et al., 2012).

Figure 60 : Présentation des temps de résidence et des vitesses verticales en fonction de la profondeur, sur le site d'étude de Tchernobyl (Le Gall-La Salle, et al., 2011).

Figure 61 : modèle conceptuel d'écoulement et biogéochimique sur trois sites d'étude en milieu cristallin en Bretagne. Abréviations : MRT, temps de résidence moyen de l'eau; A

gauche les eaux de recharge récentes: P-R1, Ploemeur-Récent 1; P-R2, Ploemeur-Récent 2; B-R, Betton-Récent; A droite les eaux profondes anciennes: P-O, Ploemeur-ancien; B-O, Betton-ancien; SB-O2, Saint-Brice-ancien 2; SB-O, Saint-Brice-ancien; SB-O1, Saint-Brice-ancien 1 (pour plus de détails voir Ben Maamar et al., 2015).

Figure 62 : représentation de la composition taxonomique de l'eau souterraine de trois sites en milieu fracturé en Bretagne. En A est présenté la diversité globale en % de chaque famille de bactéries et en B la diversité au sein du groupe des béta-protéobactéries (d'après Ben Maamar et al., 2015).

Figure 63 : présentation des observations physiques, hydrauliques et géochimiques réalisées sur le forage PZ26 du site de l'ORE H+. A : image à 360° du forage, B : flowmétre, C : orientation de fractures, D : analyses géochimiques, E : oxygène dissous à deux régimes d'écoulement différents. En orange en A est représenté le développement bactérien de Gallionélacées (plus d'informations dans Bochet et al., 2019).

Figure 64 : Modèle conceptuel de la circulation des eaux dans la région de Récife au Brésil. Les temps de résidence sont basés sur la mesure du ^{14}C et des CFC/SF_6. Les températures de recharge ont été estimées à l'aide des gaz nobles Ne et Ar, et de l'azote. (Chatton et al., 2016).

Figure 65 : corrélations observées entre la concentration en chlorures et la température de recharge estimée à l'aide des gaz nobles, au sein de quelques aquifères bretons (Aquilina et al., 2015).

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : estimation du bilan hydrique du monde (Nace, 1971, issu de Freeze and Chery, 1979).

Tableau 2 : exemple d'estimation de la date de recharge d'un échantillon d'eau à partir de la mesure des CFC et du SF_6 pour une température de recharge de 12°C et une altitude de 30m. Les dates de recharge sont estimées à partir des données atmosphériques NOAA.

Tableau 3 : éléments statistiques de régression et taux d'accumulation des éléments dans l'aquifère du East Midlands (d'après Edmunds et Smedley, 2000).

UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Titre : Apports des traceurs environnementaux à la connaissance de l'âge des eaux souterraines

Mots clés : Traceurs environnementaux - temps de résidence des eaux souterraines - cycle de l'eau - méthodes d'analyses des gaz dissous.

Résumé : Les traceurs environnementaux sont des outils pertinents pour la compréhension du cycle de l'eau et particulièrement pour la compréhension de la circulation de l'eau souterraine. L'eau souterraine est en effet invisible à l'homme la plupart du temps et circule dans des milieux géologiques complexes et hétérogènes. Cette ressource subit de graves impacts anthropiques de par sa surexploitation, notamment dans les régions arides. Elle subit également une dégradation de sa qualité chimique, voire bactériologique, par l'utilisation notamment de polluants à la surface du sol. Les stocks d'eau, leur évolution et leur vulnérabilité doivent donc être estimés. La compréhension du cycle de l'eau souterraine est accessible, notamment par l'utilisation de composés chimiques tels que les traceurs environnementaux, qui vont intégrer la molécule d'eau, ou se dissoudre dans l'eau et suivre celle-ci le long de son parcours dans les roches.

Une connaissance de l'origine de ces traceurs dans l'eau et de leur évolution, couplée à des techniques analytiques performantes, doivent permettre de reconstituer l'histoire de ces eaux, en termes de temps de résidence, de mélanges, et d'origine géographique. Les gammes d'âges de l'eau estimées par ces traceurs vont de quelques jours à plusieurs millions d'années et couvrent donc la quasi-totalité des eaux présentes dans le sous-sol. Les techniques analytiques ont beaucoup progressé à partir de la seconde moitié du XXeme siècle, pour permettre de mesurer ces traceurs à des concentrations extrêmement faibles, avec des volumes d'eau de plus en permettant ainsi leur démocratisation dans la communauté scientifique mondiale. Les modèles d'interprétation de ces traceurs se sont également beaucoup développés afin de mieux prendre en compte les processus advectifs, dispersifs et diffusifs de l'eau et des traceurs associés.

Title : Contributions of environmental tracers to the knowledge of the groundwater age.

Keywords : Environmental tracers, Groundwater residence time, water cycle, methods for dissolved gas analysis

Abstract : Environmental tracers are relevant tools for understanding the water cycle and particularly for understanding the circulation of groundwater. Groundwater is indeed invisible to humans most of the time and circulates in complex and heterogeneous geological environments. This resource suffers from serious anthropogenic impacts due to its overexploitation, especially in arid regions. It also undergoes a degradation of its chemical, even bacteriological quality by the use in particular of pollutants on the surface of the ground. Water stocks, their evolution and their vulnerability must therefore be estimated. Understanding of the groundwater cycle is accessible, in particular through the use of chemical compounds such as environmental tracers, which will integrate the water molecule, or dissolve in water and follow it along it course in the rocks

Knowledge of the origin of these tracers in water and their evolution, coupled with high-performance analytical techniques, should make it possible to reconstruct the history of these waters, in terms of residence time, mixtures, and geographical origin. The water age ranges estimated by these tracers go from a few days to several million years and therefore cover almost all of the water ages in the ground. Analytical techniques have progressed considerably from the second half of the 20th century, to allow these tracers to be measured at extremely low concentrations, with increasingly reduced volumes of water, thus allowing their democratization in the world scientific community. The interpretation models for these tracers have also been greatly developed in order to better consider the advective, dispersive and diffusive processes of water and associated tracers