

TRAÇAGE NATUREL APPLIQUE A UN AQUIFERE CÔTIER CAPTIF EN CONTEXTE DELTAÏQUE

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

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

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

Préambule

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

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

Introduction

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

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

I.1. Origin of groundwater salinity

I.1.1. General features of the confined aquifer water

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

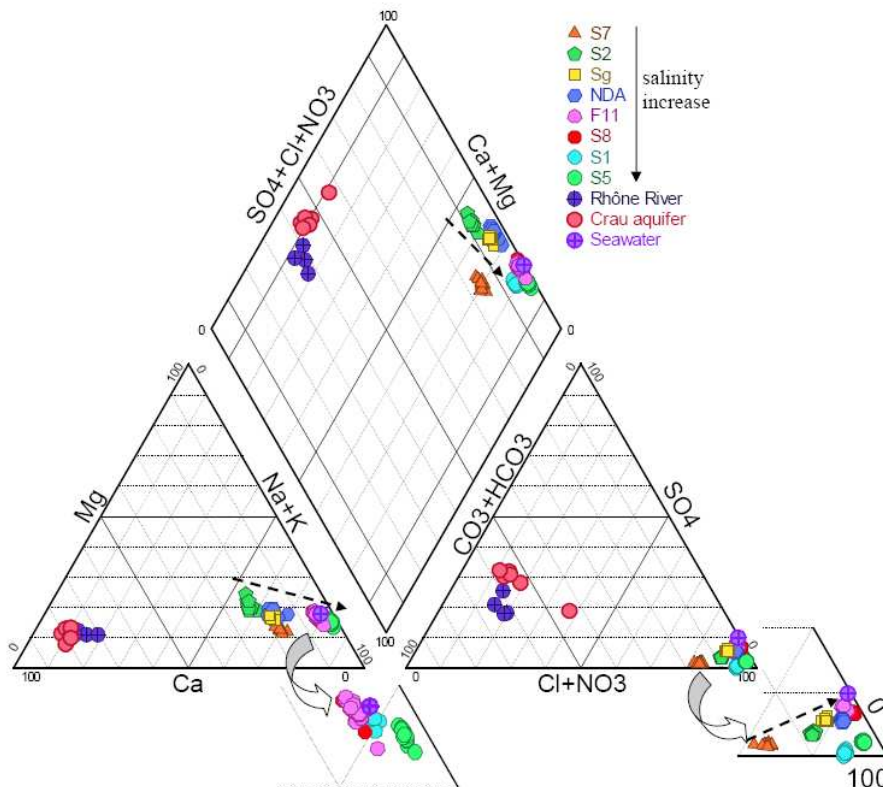


Fig. 64. Piper diagram showing the spatial evolution of the water chemistry in the confined aquifer (dashed arrows)

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

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

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

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

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

1.1.2. Hydrochemical evidence of seawater intrusion

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

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

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

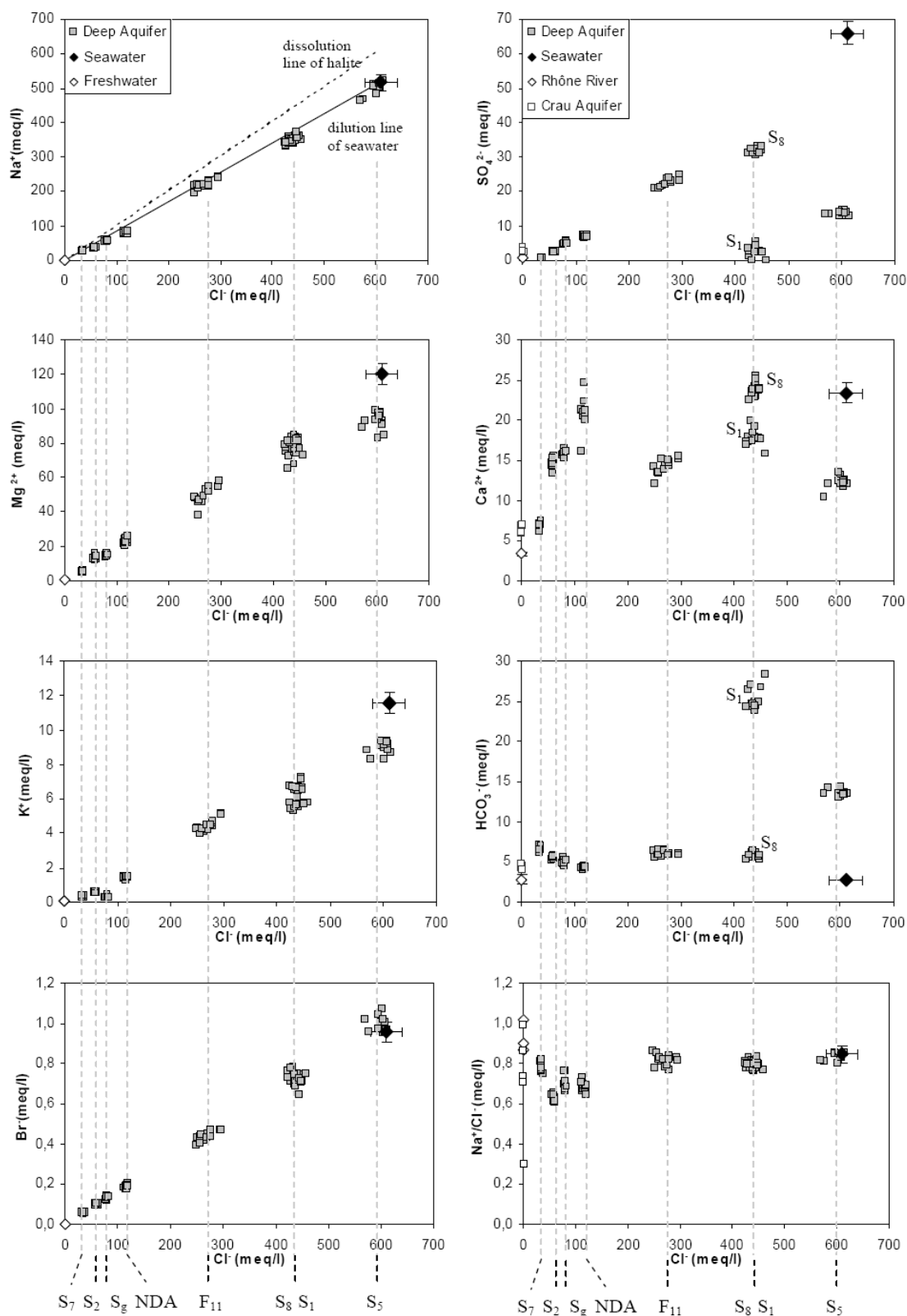


Fig. 65. Relationship between ions and Cl⁻ contents in the confined groundwater. The monthly analyses (from May 2005 to May 2006 and November 2006) have been reported for each piezometer. Seawater and freshwater end-members are also shown. Rhône River and Crau aquifer are reported separately only when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

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

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

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

1.1.3. Contribution of stable isotope analyses

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

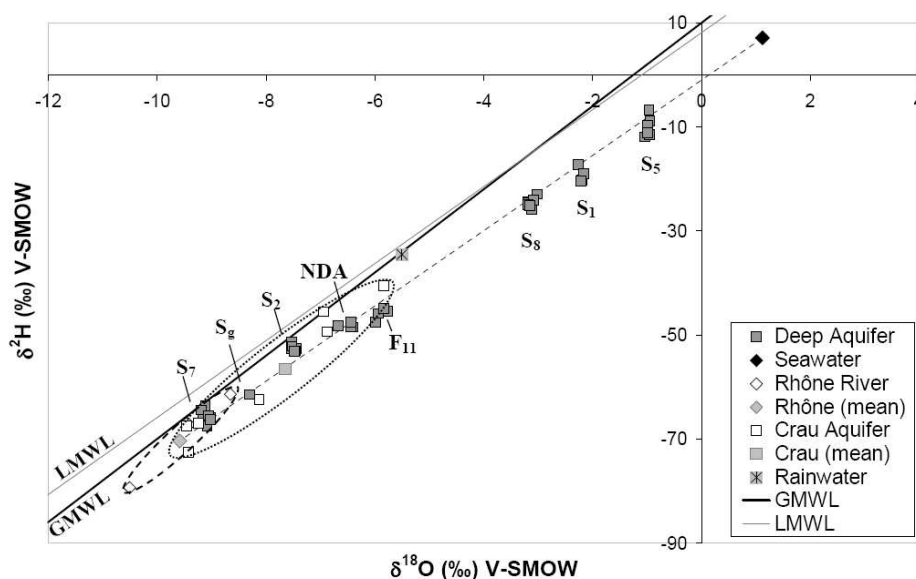


Fig. 66. Relationship between $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$ in the confined groundwater. The dotted circle delimits the Crau aquifer samples; the dashed circle delimits the Rhône River ones. The theoretical mixing line has also been reported (dashed line).

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

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

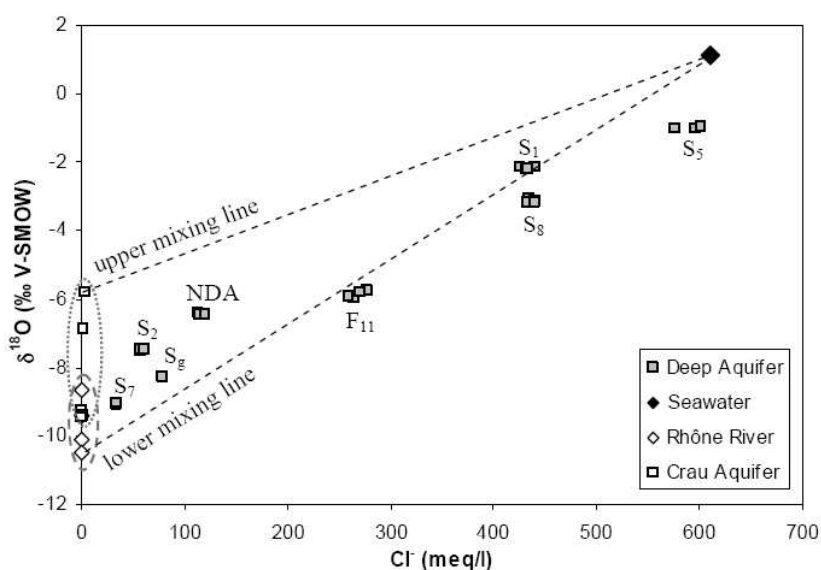


Fig. 67. Plot of Cl^- (in meq/l) vs. $\delta^{18}\text{O}$ -VSMOW (in ‰). The dotted circle delimits the Crau aquifer samples; the dashed circle delimits the Rhône River ones. The dashed lines delimit the furthest theoretical freshwater/seawater mixing.

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

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

I.1.4. Quantification of seawater intrusion

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

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

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

I.2. Water-rock interactions

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

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

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

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

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

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

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

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

1.2.1. Redox processes

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

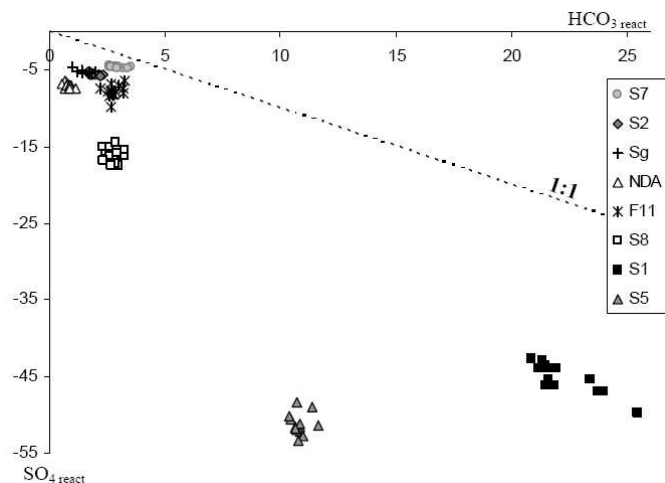
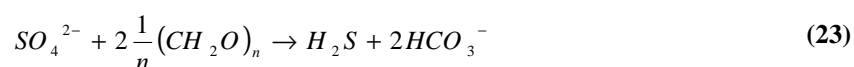


Fig. 68. Relationship between HCO_3^- enrichment ($\text{HCO}_{3\text{react}}$) and SO_4^{2-} depletion ($\text{SO}_{4\text{react}}$) in meq/l for each sample

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



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

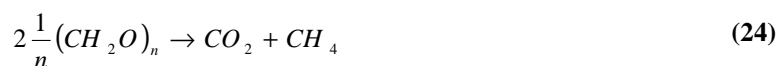


where CH_2O represents organic matter (Appelo et Postma, 2005).

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

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

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



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

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

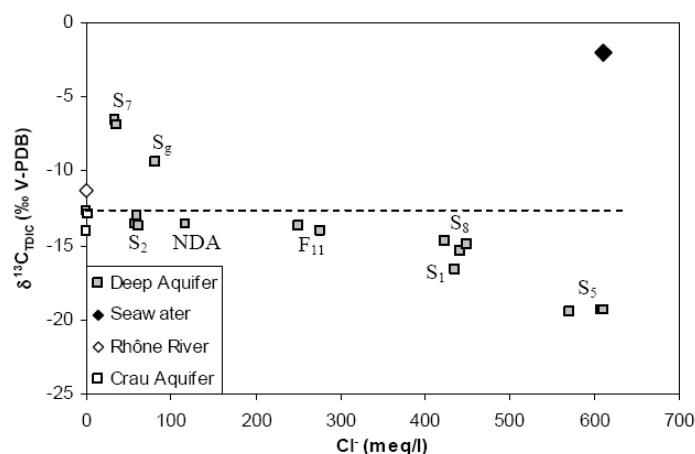


Fig. 69. Plot of $\delta^{13}\text{C}_{\text{TDIC}}$ vs Cl^- . The dashed line stands for the expected value for a “fresh” closed system in equilibrium with soil CO_2 .

1.2.2. Exchange processes within the deep aquifer

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

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

I.2.3. Influence of carbonate equilibrium

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

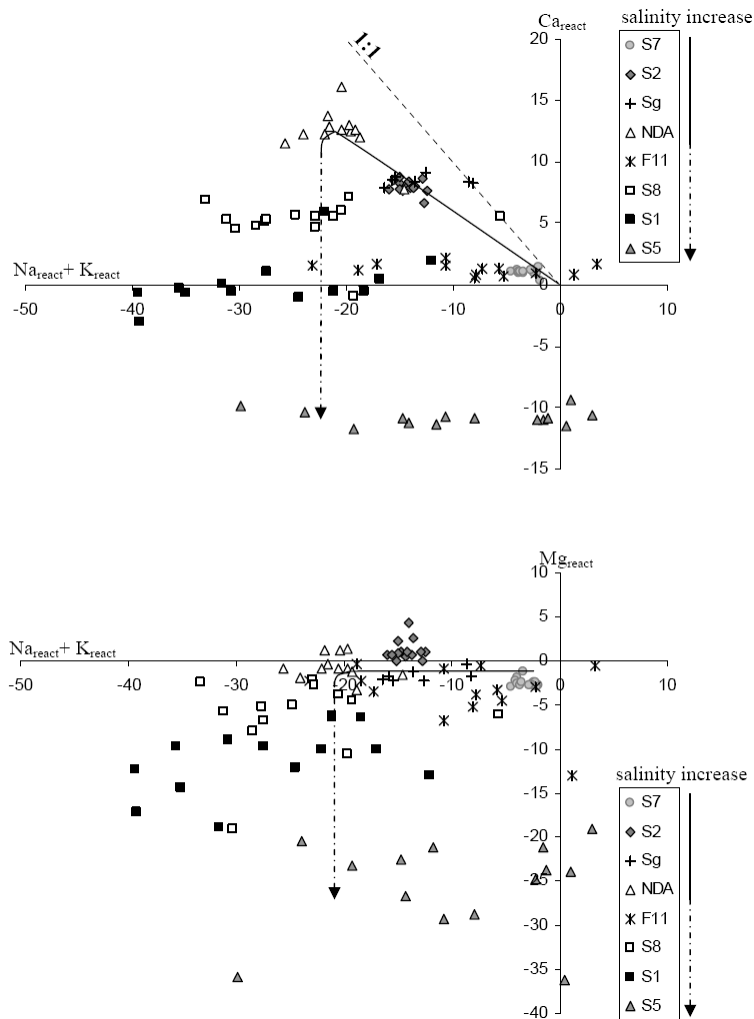
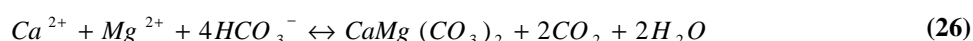
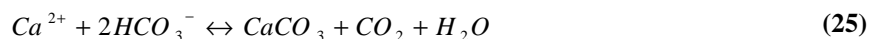


Fig. 70. The reactant Ca^{2+} and Mg^{2+} in meq/l are plotted versus the Na^+ and K^+ depletion ($\text{Na}_{\text{react}} + \text{K}_{\text{react}}$) for each sample. The down-gradient evolution according to the salinity increase is underlined by the arrow. The solid part of the arrow stands for the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

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

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

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



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

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

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

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

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

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

Conclusion

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

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

I.3. Synthèse et Discussion

I.3.2. Synthèse des processus mis en évidence

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

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

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

I.3.3. Phénomènes de précipitation en Camargue

I.3.2.1 Equilibre des carbonates dans l'aquifère captif

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

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

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

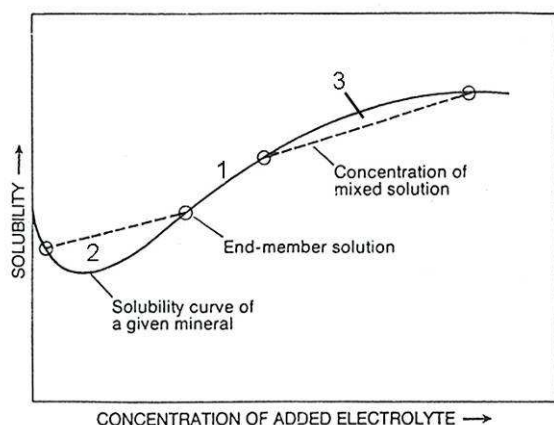


Fig. 71. Solubilité d'un minéral en fonction de l'ajout croissant d'électrolyte. 2-dissolution ; 3-précipitation (d'après Runnels, 1969)

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

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

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

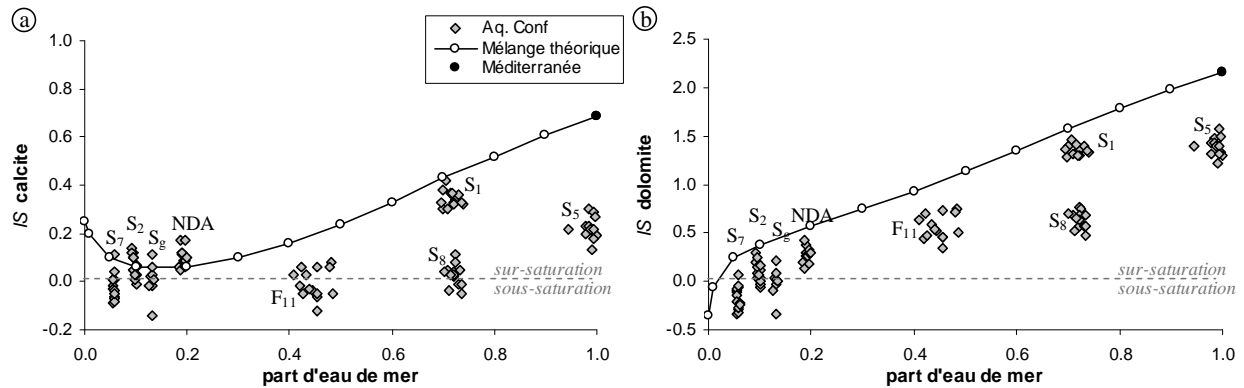


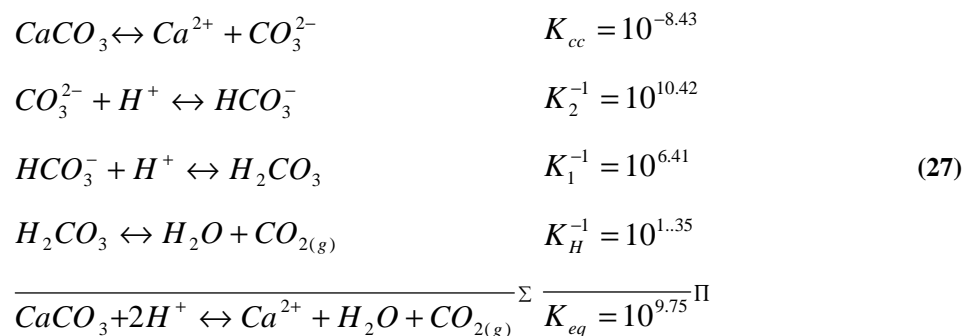
Fig. 72. Evolution de la sursaturation des eaux vis-à-vis de la calcite (a) et de la dolomite (b) lors d'un mélange avec des eaux de Méditerranée. Les indices de saturation des échantillons et du modèle de mélange ont été calculés avec PHREEQC (Parkhurst et Appelo, 1999).

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

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

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

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



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

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

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

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

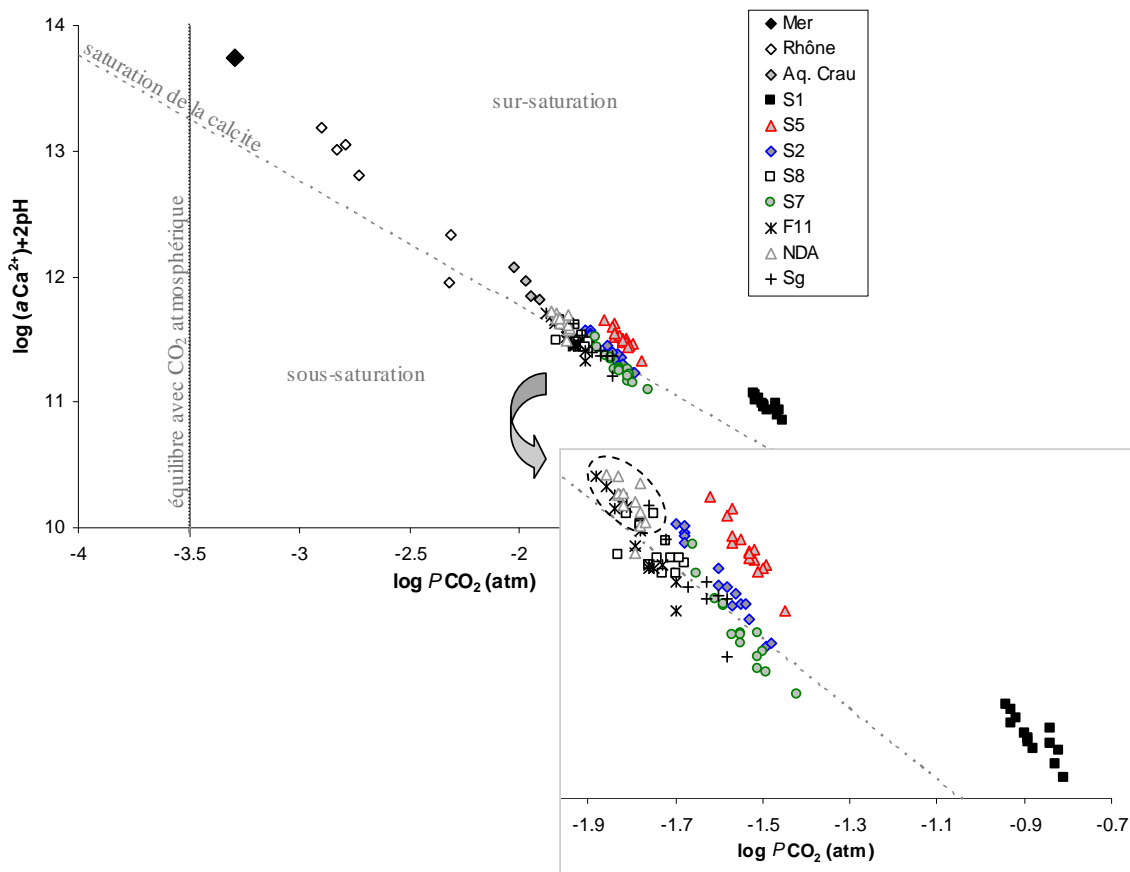


Fig. 73. Etat de saturation de la calcite en fonction de la pression partielle en CO_2 (PCO_2)

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

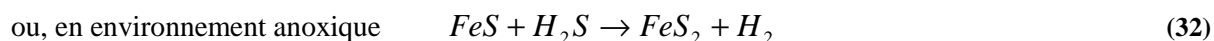
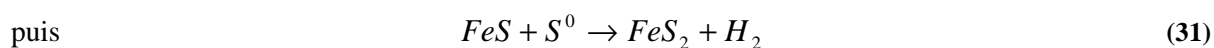
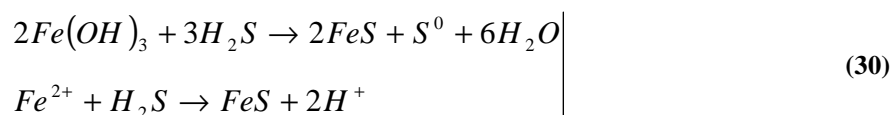
la variation de P_{CO_2} contrôle l'état de saturation de l'eau vis-à-vis de la calcite. Néanmoins, ce résultat ne s'applique pas aux échantillons S_5 et surtout S_1 . Malgré une P_{CO_2} élevée ($S_{5moy} = -1.5$ atm et $S_{1moy} = -0.9$ atm), ces échantillons présentent une sursaturation importante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

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

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

I.3.2.2 Devenir du H_2S produit par sulfato-réduction

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



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



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

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

1.3.4. Influence possible de l'aquifère superficiel

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

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

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

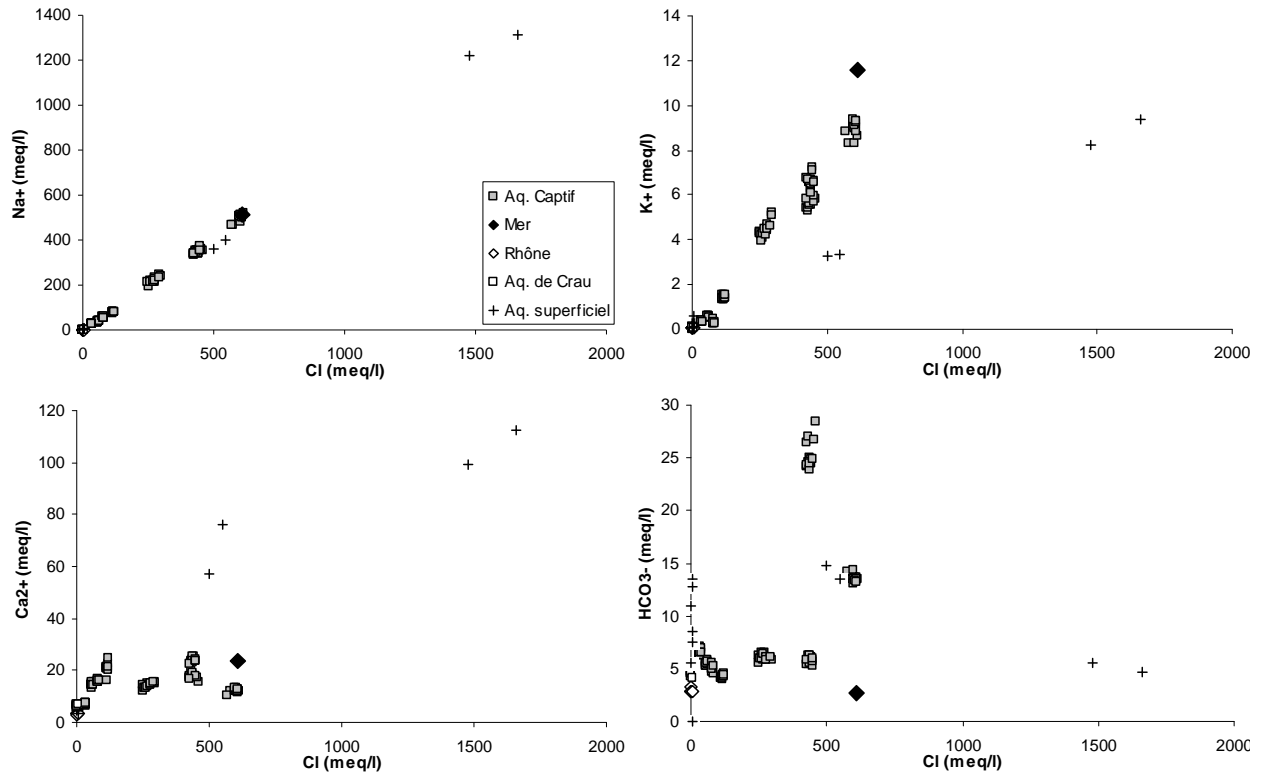


Fig. 75. Comparaison de l'évolution des ions majeurs en fonction du Cl dans l'aquifère captif et l'aquifère superficiel. Les évolutions du Mg^{2+} et du Br^- étant similaire à celle du Na^+ , elles n'ont pas été représentées.

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

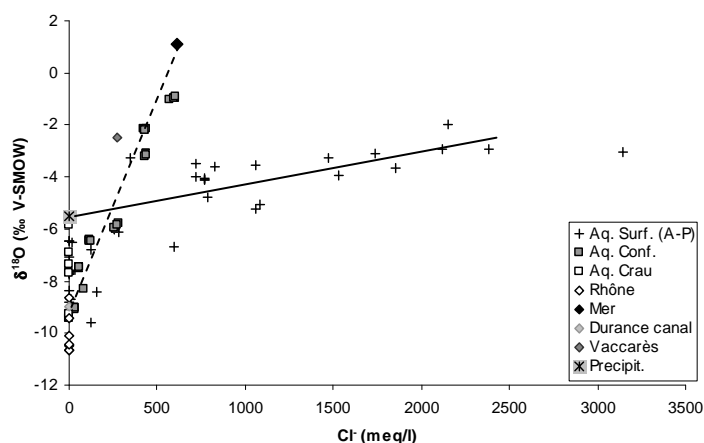


Fig. 76. Comparaison des teneurs en $\delta^{18}\text{O}$ dans l'aquifère captif, l'aquifère superficiel et les eaux de surface en fonction du Cl^- . Les données de l'aquifère superficiel proviennent de travaux antérieurs (Ambrosy, 2003; Paul, 2004) notées (A-P).

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

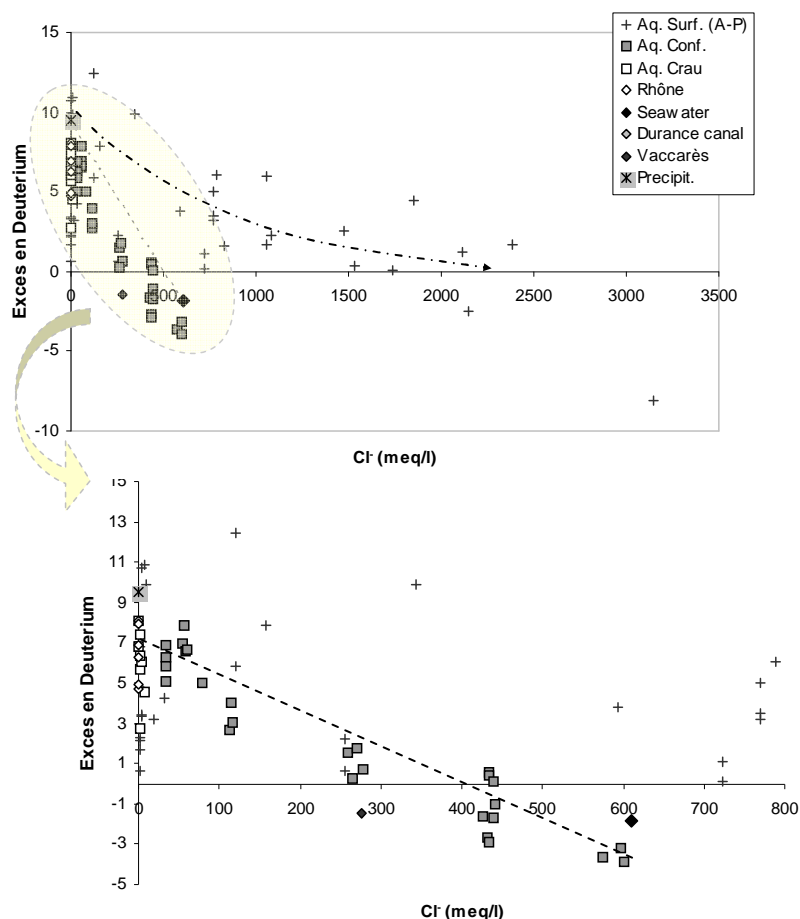


Fig. 77. Répartition de l'excès en deutérium dans les aquifères de Camargue en fonction des teneurs en chlorures. Les données du présent travail sont comparées à celles des précédents travaux (Ambrosy, 2003; Paul, 2004) notées (A-P).

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

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