

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	3
CHAPITRE I : LES PROCESSUS HYDROLOGIQUES EN ZONE COTIERE	11
I.1. Les apports d'eaux souterraines en zone côtière	13
I.2. Utilisation des isotopes du radium et du radon comme traceurs spécifiques de SGD	18
I.3. Estimation des flux diffusifs de radium et radon	24
CHAPITRE II : PRESENTATION DE L'AIRE D'ETUDE – LA LAGUNE DE VENISE	35
II.1. Introduction	37
II.2. Formation de la lagune de Venise	38
II.3. Contexte géologique	41
II.4. Contexte hydrologique	45
CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODOLOGIE – ANALYSE DU RADIUM PAR SPECTROMETRIE A THERMO-IONISATION	57
III.1. Introduction	59
III.2. Principe théorique de la dilution isotopique	59
III.3. Les traceurs isotopiques (« spike ») enrichis en ^{228}Ra	62
III.4. Séparation chimique et purification du radium	66
III.5. Mesure des teneurs en ^{226}Ra par TIMS	71

CHAPITRE IV : ETUDE DE SALINISATION DANS LES AQUIFERES COTIERS	75
IV.1. Introduction	77
IV.2. Résultats et interprétations	78
Article accepté à Journal of Hydrology : “Isotopic and geochemical characterization of salinization in the shallow aquifers of a reclaimed subsiding zone: the Southern Venice lagoon coastland.”	79
IV.3. Conclusion	121
 CHAPITRE V : QUANTIFICATION DU FLUX D’EAU SOUTERRAINE A L’AIDE DES TRACEURS ISOTOPIQUES NATURELS DU RADIUM (^{226}Ra) ET DU RADON (^{222}Rn)	 123
V.1. Quantification du flux d’eau souterraine	126
Présentation d’un article en vue de soumission: “Submarine groundwater discharge in a depressed subsiding lowland coastal zone: a ^{226}Ra and ^{222}Rn investigation in the Southern Venice lagoon.”	126
V.2. Modélisation de la distribution des traceurs au sein de la lagune	155
 CONCLUSIONS GENERALES	 169
 ANNEXE I	 177
ANNEXE II	181

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Contexte général

Les zones côtières se situent à l'interface des domaines continentaux et océaniques. Ce sont des écosystèmes fragiles soumis à de fortes pressions naturelles et anthropiques pouvant mettre en péril leur équilibre. La population côtière y est en expansion constante avec, de nos jours, environ deux tiers de la population mondiale vivant sur une étroite bande de zone côtière de 60 km (Vitousek et al., 1997; Small and Nicholls, 2003). Cette croissance démographique n'est pas sans conséquence sur l'état environnemental de ces zones. En effet, la concentration d'activités humaines agricoles, industrielles, domestiques et touristiques a fortement intensifié la demande locale pour tout type d'énergies, et tout particulièrement pour l'eau, la plus vitale d'entre elles. Les réservoirs de surface étant de plus en plus touchés par des problèmes de pollution, l'exploitation d'eau souterraine des aquifères côtiers comme apport d'eau douce est devenue de plus en plus intense. L'usage de ce réservoir d'eau de manière souvent excessif a engendré de nombreux problèmes au niveau de la qualité de ces eaux, posant ainsi souvent des déséquilibres écologiques conséquents. Les pompages intensifs dans les nappes par exemple ont induit dans beaucoup d'aquifères côtiers du monde une salinisation des nappes d'eau (Oude Essink, 2001; Custodio, 2005). Or, un simple mélange avec 3% d'eau de mer est suffisant pour rendre l'eau inutilisable pour la plupart des activités humaines. D'autre part, l'aménagement des espaces et les rejets de natures diverses sont souvent sources de dégradation ou de pollution de l'environnement côtier et de dégradation des réservoirs d'eaux de surface et souterrains (Appelo and Postma, 2005). Cette dégradation des eaux côtières peut avoir un impact important sur le statut écologique des eaux côtières lorsqu'elles s'y déversent (Valiela et al., 1990; Zektser and Loaiciga, 1993). De nombreux programmes de recherche sur l'environnement côtier, motivé par la conférence de Rio en 1992, ont émergé avec la volonté d'élargir les connaissances concernant la biodiversité côtière et les particularités physiques et hydrologiques du milieu littoral, afin de préserver et gérer durablement les ressources.

D'un point de vue hydrologique, les processus dynamiques d'interaction entre les réservoirs d'eau continentale et les eaux côtières sont étudiés depuis des années. L'eau des

nappes continentales s'écoule vers la mer, poussée par le gradient hydraulique, et se mélange avec la nappe salée issue de l'eau de mer. Le contact entre eau douce continentale et eau marine est défini par une zone de transition ou dispersion, dont les caractéristiques dépendent des propriétés de l'aquifère. L'équilibre de cette interface peut être parfois rompu en cas de surexploitation des nappes côtières, déplaçant le biseau salé à l'intérieur des terres, souvent sur des dizaines de kilomètres. D'autre part, l'exutoire dans la mer des eaux souterraines ne comprend pas seulement un terme d'eau douce continentale, mais également un terme de recyclage d'eau marine infiltrée.

L'étude des échanges souterrains d'eau entre terre et mer s'est concentrée pendant longtemps sur l'intrusion d'eau de mer dans les aquifères côtiers, mais s'est accentuée depuis une dizaine d'années sur le processus de décharge d'eau souterraine dans les zones côtières. L'étude couplée de ces deux processus permet alors de mieux comprendre le rôle des eaux souterraines au niveau du cycle hydrologique ainsi que de mieux contraindre les bilans des composés chimiques, naturels ou anthropiques.

L'étude de telles interactions doit se faire d'un point de vue général, mais également d'un point de vue local afin de pouvoir gérer chaque espace côtier en fonction des ses spécificités naturelles et anthropiques.

L'étude des eaux souterraines et de leur importance dans le processus hydrologique côtier en terme de qualité et quantité a pris son essor dans les années 1980 (Johannes, 1980). En effet, depuis ces années là, l'importance des flux d'eau souterraine dans les bilans hydrologiques et dans les problèmes de pollution a été soulevée. De nombreuses études ont montré que ce flux était loin d'être négligeable, et qu'il pouvait par là s'avérer être un vecteur important de polluants et/ou nutriments vers les zones côtières (Valiela et al., 1990; Charette et al., 2001; Moore, 2006).

Objectifs et contexte de l'étude

Les travaux entrepris pendant cette thèse se situent à l'interface de l'hydrologie classique et de l'océanographie. Les objectifs principaux sont de comprendre les processus hydrologiques côtiers, et plus particulièrement de caractériser et quantifier les interactions entre les eaux souterraines et côtières dans la zone de la lagune de Venise à l'aide de traceurs géochimiques naturels. Ces travaux s'inscrivent plus particulièrement dans le second projet de recherche (2004-2006) du programme Corila (Consorzio di Ricerca sulla laguna di Venezia).

Le Corila est un consortium qui associe plusieurs centres universitaires et de recherche italiens (Université Ca'Foscari de Venise, Université IUAV de Venise, Université de Padoue, CNR italien et Institut National d'Océanographie et Géophysique Expérimentale) et qui est financé et supervisé par le Ministère de l'Université et de la Recherche. Venise et sa lagune sont inscrits sur la liste Patrimoine Mondial de l'UNESCO. Ce consortium a été créé dans le but de mener à bien des recherches permettant d'avancer sur les connaissances du système lagunaire vénitien afin de le préserver. Les disciplines scientifiques sont sous divisées en 4 catégories (économies et aspects sociaux, architecture et biens culturels, processus environnementaux, gestion des données). Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans la thématique des processus environnementaux, et plus spécifiquement dans la ligne de recherche 3.10 consacrée à l'étude des flux souterrains dans le système lagunaire vénitien. Les résultats attendus de cette recherche étaient de:

- Caractériser les rapports entre l'hydrographie superficielle, les nappes superficielles et les eaux lagunaires
- Quantifier la contribution des eaux douces superficielles et souterraines dans le bilan de masse des eaux lagunaires
- Caractériser les temps de résidence des eaux dans le bassin lagunaire

Il est important à ce stade de spécifier que ce projet est le fruit d'une collaboration entre plusieurs centres de recherche et organismes territoriaux. L'annexe I présente les groupes de travail qui ont été constitués pendant ces années de recherche et leurs travaux respectifs afin de permettre une vue d'ensemble sur l'importance de la collaboration qui s'est établie entre différentes techniques, différentes capacités et qui ont permis d'apporter une vision globale et complète du terrain ainsi que de confronter plusieurs approches scientifiques.

Le CEREGE a été spécifiquement impliqué dans cette recherche d'un point de vue géochimique : nous avons mené une étude multi-éléments afin de caractériser les interactions entre les réservoirs d'eaux souterrains et de surface, en mettant l'accent notamment sur l'utilisation des traceurs isotopiques naturels. Les isotopes naturels de l'eau constituent des outils performants dans toute étude de mélange hydrologique et ont été utilisés à ce propos lors de ces travaux. D'autre part, depuis une dizaine d'année, les radioéléments naturels,

notamment les isotopes du radium (^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{225}Ra , ^{226}Ra) et du radon (^{222}Rn), se sont avérés être des traceurs efficaces dans l'étude de la quantification du flux d'eau souterraine (Cable et al., 1996; Moore, 1996). Un des objectifs majeurs de la thèse résidait dans la quantification de ce flux susceptible de contribuer au bilan hydrologique de la lagune. Le flux d'eau souterraine est une mesure plus délicate à acquérir que les flux de surface, car il est diffus et hydrologiquement complexe, composé en partie d'une décharge directe d'eau douce météorique mais également d'une décharge d'eau marine recirculée dans l'aquifère. De nombreuses méthodes ont alors été développées et appliquées durant ces dernières années : mesure directe par détecteurs d'infiltration, estimation par modélisation hydrologique et mesures piézométriques, mesures géoélectriques (Burnett et al., 2006). L'avantage de la méthode utilisant les traceurs géochimiques isotopiques par rapport à ces méthodes réside dans le fait qu'elle permet d'obtenir une mesure intégrée du phénomène étudié sur toute une aire côtière. Les flux calculés par bilan de masse avec ces traceurs conservatifs englobent à des degrés divers le flux d'eau douce souterraine induit par le gradient terrestre hydraulique et le flux d'eau souterraine de recirculation d'eau marine dans le biseau salé.

Le cas du bassin sud de la Lagune de Venise est particulièrement intéressant car il est en subsidence active et ce cas d'étude n'a jusqu'à présent pas été pris en compte à notre connaissance. Il doit permettre de caractériser le cas extrême où la décharge d'eau douce est minimale, et les échanges géochimiques avec l'océan contrôlés principalement par diffusion à partir du contact eau douce - eau salée en milieu poreux souterrain.

Organisation du manuscrit

Ce manuscrit est organisé en 5 chapitres. Dans un premier temps, nous présentons le principe de l'utilisation des traceurs du radium et radon dans la quantification des décharges d'eau souterraine en zone côtière. Dans le chapitre II, nous décrirons l'aire d'étude dans son contexte géologique et hydrologique général de la Lagune de Venise.

Le troisième chapitre est consacré à la description de la méthodologie utilisée et du développement effectué pour les analyses de radium dans les eaux par spectrométrie de masse à thermo-ionisation. Nous présenterons ensuite dans le chapitre IV l'étude effectuée sur la caractérisation géochimique de l'aquifère semi-confiné étudié. Les isotopes stables de l'eau nous ont permis de caractériser les échanges entre eaux souterraines et eaux de surface (rivières, lagune, mer) et plus particulièrement d'étudier et de caractériser le processus de

salinisation au sein de l'aquifère. D'autre part, les traceurs géochimiques majeurs et mineurs ont également permis de caractériser certaines réactions hydrochimiques caractéristiques de la zone souterraine.

Nous traiterons ensuite dans le chapitre V de la quantification des apports d'eau souterraine dans les eaux lagunaires vénitiennes, par l'utilisation des traceurs radium ^{226}Ra et radon ^{222}Rn . Les analyses de radium ont été effectuées dans cette étude par spectrométrie de masse à thermo-ionisation. Cette méthode nécessite de faibles volumes d'eau et permet d'obtenir de très bonnes précisions sur les échantillons mesurés. Nous présenterons en parallèle les résultats obtenus avec le traceur radon dont les mesures ont été effectuées *in-situ* et permettent également un suivi temporel du processus. Une partie sera présentée sous forme d'article en anglais, et suivie d'une partie en français complémentaire sur des travaux de modélisation initiés.

Références Bibliographiques

- Appelo, C. and Postma, D., 2005. Geochemistry, groundwater and pollution. Taylor & Francis, 595 pp.
- Burnett, W.C. et al., 2006. Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods. *Science of The Total Environment*, 367(2-3): 498-543.
- Cable, J.E., Burnett, W.C., Chanton, J.P. and Weatherly, G.L., 1996. Estimating groundwater discharge into the northeastern Gulf of Mexico using radon-222. *Earth and Planetary Science Letters*, 144(3-4): 591-604.
- Charette, M., Buesseler, K.O. and Andrews, J.E., 2001. Utility of radium isotopes for evaluating the input and transport of groundwater-derived nitrogen to a Cape Cod estuary. *Limnology and Oceanography*, 46(2): 465-470.
- Custodio, E., 2005. Intensive use of ground water and sustainability. *Ground Water*, 43(3): 291-291.
- Johannes, R.E., 1980. Ecological Significance of the Submarine Discharge of Groundwater. *Marine Ecology Progress Series*, 3(4): 365-373.
- Moore, W.S., 1996. Large groundwater inputs to coastal waters revealed by ^{226}Ra enrichments. *Nature*, 380: 612-614.
- Moore, W.S., 2006. The role of submarine groundwater discharge in coastal biogeochemistry. *Journal of Geochemical Exploration*, 88(1-3): 389-393.
- Oude Essink, G.H.P., 2001. Improving fresh groundwater supply-problems and solutions. *Ocean & Coastal Management*, 44(5-6): 429-449.
- Small, C. and Nicholls, R.J., 2003. A Global Analysis of Human Settlement in Coastal Zones. *Journal of Coastal Research*, 19(3): 584-599.
- Valiela, I. et al., 1990. Transport of groundwater-borne nutrients from watersheds and their effects on coastal waters. *Biodegradation*, 10(3): 177-197.
- Vitousek, P.M., Mooney, H.A., Lubchenco, J. and Melillo, J.M., 1997. Human Domination of Earth's Ecosystems. *Science*, 277(5325): 494.
- Zektser, I.S. and Loaiciga, H.A., 1993. Groundwater fluxes in the global hydrologic cycle: past, present and future. *Journal of Hydrology (Amsterdam)*, 144(1): 405-427.

CHAPITRE I

LES PROCESSUS HYDROLOGIQUES EN ZONE COTIERE

CHAPITRE I : LES APPORTS D'EAU SOUTERRAINE EN ZONE COTIERE – TRAÇAGE ET QUANTIFICATION PAR LES ISOTOPES DU RADIUM ET DU RADON

Ce chapitre a pour objectif d'apporter une synthèse des travaux réalisés sur la quantification du flux d'eau souterraine en zone côtière, et plus particulièrement sur l'utilisation des traceurs géochimiques par bilan de masse. Après un bref historique, nous décrirons la signification hydrologique de la décharge d'eau souterraine en zone côtière. Nous décrirons ensuite les méthodes mises en oeuvre pour quantifier ce flux, en nous attardant plus particulièrement sur les travaux réalisés à l'aide des traceurs radio-isotopes du radium et du radon.

I.1. Les apports d'eau souterraine en zone côtière

I.1.1. Des romains jusqu'à l'actuel

Les apports d'eau souterraine sont connus depuis longtemps. Ainsi Pausanias, au 2^{ème} siècle avant J.-C., décrit la présence de sources en Grèce et en Italie utilisées par la population comme eaux thermales. Pline l'ancien fait lui référence au 1^{er} siècle avant J.-C. de sources artésiennes le long de la Mer Noire, en Italie, Espagne et Syrie. Des écrits de l'époque romaine décrivent également la présence de sources d'eaux sous-marines utilisées par la population comme ressource en eau potable ou comme source thermique (Kohout, 1966; SCOR-LOICZ, 2004). Le géographe romain Strabo qui vécut entre 63 avant J.-C. et 21 après J.-C., fait mention d'une source d'eau douce sous marine en Syrie, près de l'île d'Aradus, collectée et transportée ensuite jusqu'à la ville comme source d'eau potable. D'autres récits mentionnent la présence à Bahrain, dans le golfe Persique, de marchands d'eau collectée à partir d'une source sous marine au large. Bien que ces sources soient connues et utilisées depuis des siècles, les connaissances scientifiques à leur sujet sont restées anecdotiques jusqu'à très récemment. De par ce fait, les apports d'eau souterraine ont souvent été négligés dans le bilan hydrologique des zones côtières ainsi que dans le bilan géochimique marin. Or, depuis les années 1970, une prise de conscience sur leur potentielle importance hydrologique

et/ou écologique a émergé (Valiela et al., 1978; Johannes, 1980; Zektser and Loaiciga, 1993). En effet, ces scientifiques ont posé la question de l'impact potentiel écologique de ces apports d'eau souterraine en zone marine, du fait qu'elles peuvent constituer des voies de transports de nutriments et autres composés dissous potentiellement toxiques pour l'environnement. Toutes ces études convergent vers le fait que ce flux peut être très significatif, voire dominant dans certains systèmes côtiers aux apports d'eaux surfaciques restreints. De nombreuses études ont depuis été menées dans le monde afin de quantifier ce flux et d'estimer son importance dans le cycle hydrologique ainsi que son éventuel impact écologique sur les écosystèmes côtiers. Toutes convergent vers le fait que ce flux ne peut pas être négligé de manière systématique. Spécialement, en 1996, Moore a montré lors d'une étude en Caroline du Sud, dans la zone sud de la Baie Atlantique, que ce flux pouvait représenter jusqu'à 40% du flux des eaux de surface. De manière générale, les flux que l'on trouve dans la littérature représentent entre 0.2 et 40% du flux des eaux de surface. La gamme d'oscillations observées rend les études locales de ce processus primordiales, et les programmes de recherches sur les décharges d'eau souterraine ne cessent de croître (Figure I.1), avec une volonté de la communauté scientifique d'augmenter les sites d'études locaux et les intercomparaisons. Les méthodes peuvent alors être comparées afin de développer une approche rigoureuse pour la quantification des décharges d'eau souterraine en zone côtière, l'objectif étant d'intégrer dans la compréhension du processus général des facteurs liés aux paramètres géomorphologiques, lithologiques, physiques, biologiques et météorologiques locaux.

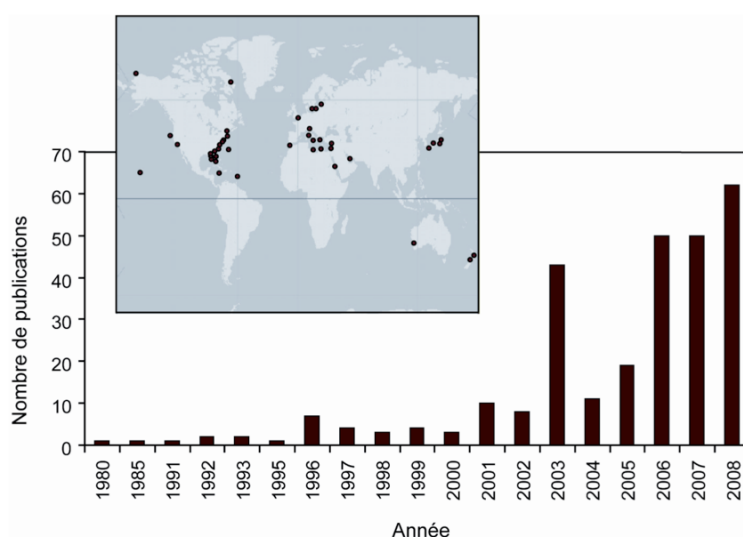


Figure I.1 : Nombre de publications relatives à l'étude des SGD entre 1980 et nos jours, par différentes méthodes (données issues du site <http://scholar.google.fr/>). La carte montre la localisation des zones d'études de ces publications compilées par Taniguchi et al. (2002).

I.1.2. Signification hydrologique d'une décharge d'eau souterraine en zone côtière

Les nombreuses études ont mis en avant la complexité hydrologique des décharges d'eau souterraine. Dans son sens le plus général, celles-ci sont désignées dans la littérature sous le terme de SGD, pour 'Submarine Groundwater Discharge'. La décharge totale d'eau souterraine SGD est définie comme tout flux d'eau à travers le plancher océanique, sans distinction entre sa composition, origine ou mécanisme de transport (Burnett et al., 2003). Le flux de SGD est la somme de deux processus physiquement distincts : la décharge d'eau douce continentale issue d'un aquifère côtier (FSGD pour 'fresh submarine groundwater discharge'), et l'eau de mer recyclée au sein de l'aquifère (RSGD pour 'recirculated submarine groundwater discharge'), (Figure I.3). Les forces physiques responsables de cette décharge diffèrent pour les deux termes. La décharge d'eau douce souterraine continentale est induite par le gradient piézométrique terrestre. La recirculation d'eau marine dans les sédiments côtiers est elle induite par plusieurs mécanismes océaniques, tels que la marée, les phénomènes de convection, la houle, ainsi que par les forçages atmosphériques (montée du niveau marin). La décharge d'eau souterraine est spatialement diffuse et discontinue, et peut mettre en jeu plusieurs aquifères, confinés ou phréatiques. Un simple bilan hydrologique sur la zone considérée présente des incertitudes importantes.

Des études de modélisation ont montré que, de manière générale, le terme de SGD relatif à l'eau recyclée représentait entre 60 et 99% du terme global SGD (Li et al., 1999; Kaleris et al., 2002; Destouni and Prieto, 2003). Cette importance du terme d'eau recyclée dans le bilan du flux de SGD rend délicate à l'utilisation les méthodes hydrologiques conventionnelles. En effet, une estimation de la capacité de la décharge d'eau souterraine par la loi de Darcy, basée sur les paramètres du bassin versant et le gradient hydraulique, présenterait l'inconvénient de n'intégrer que le flux net d'eau douce (FSGD). Elle peut constituer tout au mieux un outil de comparaison lorsque l'on cherche à distinguer les deux composantes FSGD et RSGD (Corbett et al., 1999; Kroeger et al., 2007). Depuis une dizaine d'années, de nombreuses méthodes physiques, et chimiques ont alors été développées et appliquées pour quantifier la décharge « SGD » totale.

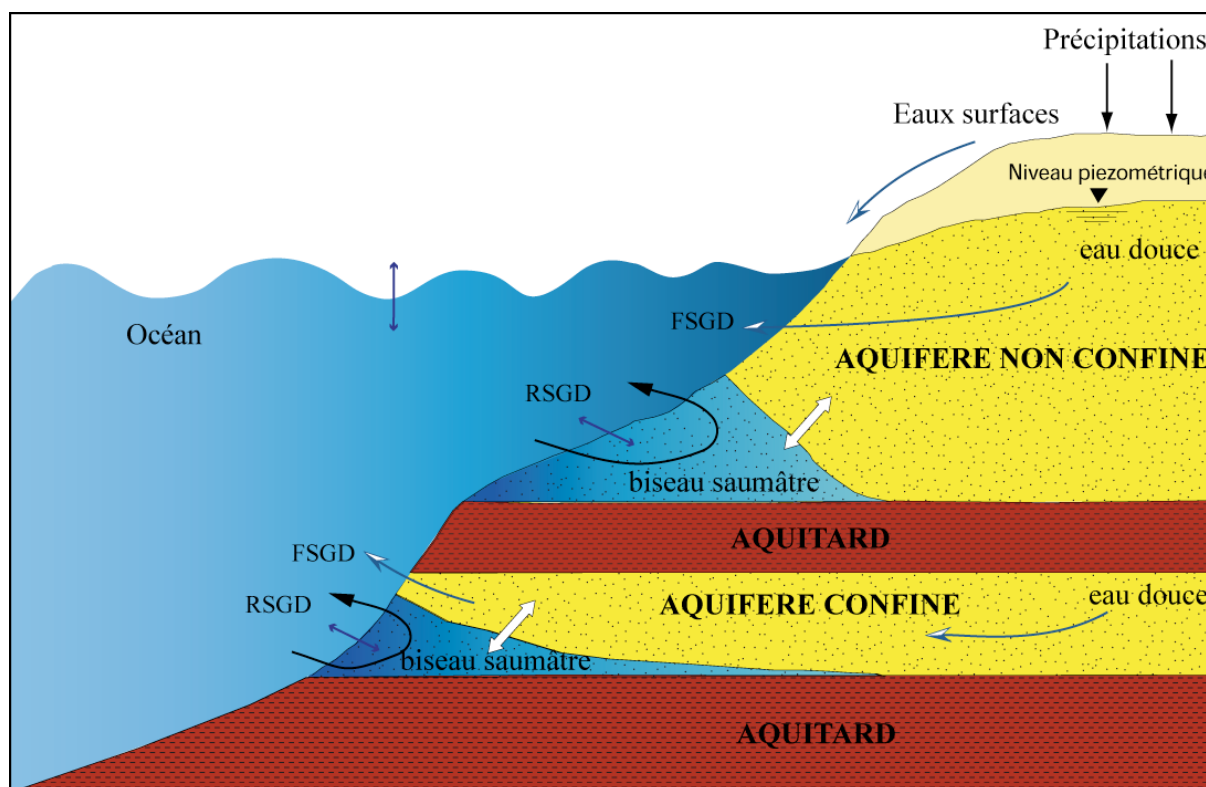


Figure I.2 : Coupe schématique de la zone côtière montrant les forces à l'origine du processus de transfert d'eau souterraine en zone côtière (SGD). FSGD représente la décharge d'eau souterraine d'eau douce continentale (infiltration d'eau météorique dans le sous-sol) induite par le gradient hydraulique de l'aquifère ; RSGD représente la décharge d'eau souterraine d'eau marine recyclée dans l'aquifère induite par les forces physiques telles que la marée et la convection. Modifié d'après Taniguchi et al. (2002).

I.1.3. Outils pour la quantification des flux d'eau souterraine

Trois approches principales sont utilisées pour la mesure des SGD : les mesures directes, les techniques avec traceurs isotopiques et les modélisations hydrologiques.

Les premiers travaux sur la quantification des flux de SGD ont été effectués à l'aide de mesures directes par détecteurs d'infiltration (Bokuniewicz, 1980; Simmons Jr, 1992). Cette méthode permet de quantifier le phénomène de manière continue, et d'acquérir des données sur la variation temporelle à courte échelle. Elle présente cependant le désavantage de ne fournir qu'une information spatialement ponctuelle. Or, en dehors des sources artésiennes localisées, les décharges d'eau souterraine sont souvent un phénomène diffus sur toute une étendue de zone côtière, ou sur tout un bassin d'eau. Pour palier à cela, l'utilisation des traceurs naturels a été développée et permet d'estimer un flux intégré sur toute la zone d'étude. Ces méthodes reposent principalement sur l'utilisation des traceurs isotopiques naturels, et

notamment des radioéléments du radium (Rama and Moore, 1996; Krest and Moore, 1999; Charette et al., 2003; Krest and Harvey, 2003; Hwang et al., 2005; Kim et al., 2005; Lee et al., 2005; Boehm et al., 2006; Breier and Edmonds, 2007) et du radon (Cable et al., 1996; Corbett et al., 1997; Burnett and Dulaiova, 2003; Lambert and Burnett, 2003; Schwartz, 2003; Burnett and Dulaiova, 2006). Depuis quelques années, les études d'intercomparaisons se multiplient afin de mieux contraindre la représentativité du flux mesuré par les différentes techniques (Burnett et al., 2001; Burnett et al., 2006; Mulligan and Charette, 2006). Les travaux de modélisation sont de plus en plus développés, permettant de mieux contraindre et comprendre les processus effectivement mesurés en prenant en compte des paramètres hydrologiques et écologiques (Kaleris et al., 2002; Destouni and Prieto, 2003; Oberdorfer, 2003; Smith and Zawadzki, 2003). Il est important de connaître la signification hydrologique des flux estimés car les deux composantes FSDG et RSGD peuvent avoir des impacts environnementaux différents, en raison de leurs différences géochimiques. Le tableau I.1 donne un exemple de valeurs estimées pour les SGD par différentes méthodes. Par la suite, nous nous intéresserons principalement à l'utilisation des isotopes du radium et radon comme traceurs des SGD.

Aire d'étude	Méthode	Flux SGD calculé	Référence
Tomales Bay, Californie	Loi de Darcy	$6,6 \times 10^3 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	Oberdorfer et al., 1990
Osaka Bay, Japon	Détecteur d'infiltration	$(1,4-4,3) \times 10^{-4} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$	Taniguchi et al., 1998
Florida Bay, Floride	Détecteur d'infiltration	$(7,2-21,2) \text{ ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$	Corbett et al., 1999
Gulf of Mexico, Floride	Bilan masse ^{222}Rn Bilan masse ^{226}Ra	$180-710 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ $500 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	Cable et al., 1996
Nueces Bay, Texas	Bilan masse ^{226}Ra , ^{228}Ra , sel	$3,1 \times 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$	Breier et Edmonds, 2007
Jamaica Bay, New York	Bilan masse 4 isotopes radium	$(0,8-9) \times 10^9 \text{ l} \cdot \text{d}^{-1}$	Beck et al., 2007
South Atlantic Bight, Caroline du Sud	Bilan masse ^{226}Ra	$3 \times 10^{10} \text{ l} \cdot \text{d}^{-1}$	Moore, 1996

Tableau I.1 : Exemples de valeurs de flux de SGD dans la littérature. Différentes unités sont utilisées selon que les auteurs estiment un flux volumétrique par unité de temps, par unité de temps et de longueur de côte, ou par unité de temps et de surface. La comparaison des flux n'est alors possible que si la zone d'étendue de la décharge est connue.

I.2. Utilisation des isotopes du radium et du radon comme traceurs spécifiques de SGD

I.2.1. Généralités sur les propriétés physico-chimiques du radium et du radon

Le radium a quatre isotopes radioactifs ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra et ^{228}Ra , ayant des demi-vies respectives de 3,66 jours, 11,4 jours, 1599 ans et 5,76 ans. Ces isotopes sont produits de façon continue dans toutes les solutions ou matrices solides par décroissance radioactive de leurs parents respectifs (^{227}Th , ^{228}Th , ^{230}Th et ^{232}Th) des chaînes de désintégration de l'uranium et du thorium.

Le radon a trois isotopes naturels : l'« actinon » ^{219}Rn , le « thoron » ^{220}Rn et le « radon » ^{222}Rn , de demi-vies respectives de 3,96 secondes, 55,6 secondes et 3,8 jours. Ils sont respectivement formés par désintégration radioactive des isotopes du radium ^{223}Ra , ^{224}Ra et ^{226}Ra . L'isotope de plus longue période et qui nous intéresse lors de cette étude, le ^{222}Rn , est principalement produit par phénomène de recul lors de la décroissance du ^{226}Ra lié aux particules ou dissous en solution.

Le transport du radium en eau souterraine est fortement affecté par les processus d'adsorption et d'échanges ioniques. Ainsi, le radium est relativement immobile en eau douce car il est fortement adsorbé aux particules (Elsinger and Moore, 1980). Les réactions d'adsorption-désorption sont des réactions rapides, s'étalant entre quelques secondes et quelques heures. Associé aux facteurs de retardation élevés en eau douce, le radium ne semble à priori pas intéressant pour le traçage de masse d'eau. Cependant, les zones d'intrusion marine constituent une exception : les facteurs de retardation sur la mobilité sont beaucoup moins importants et le radium s'y trouve fortement enrichi (Langmuir and Riese, 1985; Gonnee et al., 2008). Ainsi, le coefficient d'adsorption (K_d) du radium diminue sous l'effet de l'augmentation de la force ionique : le radium se désorbe alors des particules au cours des interactions eau/roche et est extrait des phases minérales par compétition d'ions (Li et al., 1977; Elsinger and Moore, 1980; Webster et al., 1995; Hancock and Murray, 1996), (Figure I.3).

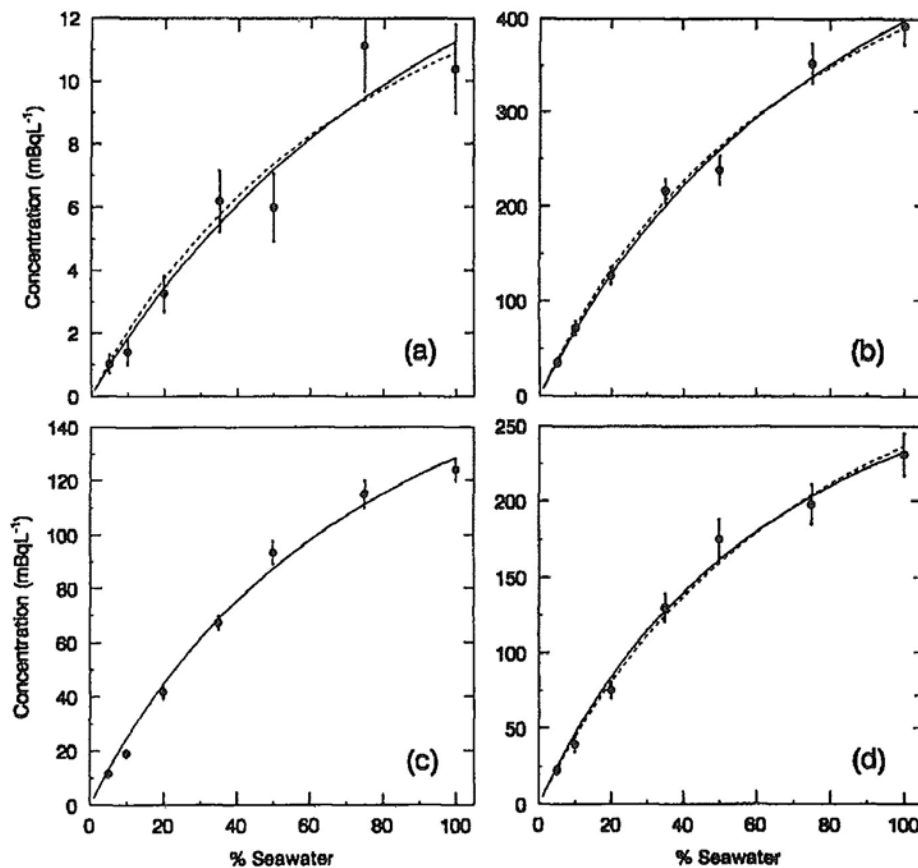


Figure I.3 : Résultats d'expériences de désorption des isotopes (a) ²²³Ra, (b) ²²⁴Ra, (c) ²²⁶Ra et (d) ²²⁸Ra (Webster et al., 1995). Les concentrations dissoutes en radium sont mesurées (points) dans des solutions de différentes salinités mises en contact avec du sédiment ($d < 63 \mu\text{m}$). Les courbes correspondent à la modélisation de la désorption du radium qui prend en compte la salinité, la taille des grains, et la concentration du sédiment.

Cependant, le radium présente l'intérêt spécifique primordial d'être régénéré, à des rythmes variables pour chacun des quatre isotopes, par les éléments parents des chaînes de désintégration, notamment le thorium, qui lui, reste fortement lié aux particules en milieu salé. De récentes études ont montré que d'autres facteurs pouvaient jouer sur l'accumulation et la mobilité du radium dans les eaux souterraines, notamment dans la zone de mélange entre eau douce et eau salée. La présence d'(hydr)oxydes de manganèse et/ou de fer influent fortement sur le partage du radium entre le sédiment et l'eau. Leur présence sur le sédiment, importante en condition oxygène, réduit fortement la mobilité et le relargage en solution du radium qui se retrouve piégé par co-précipitation (Moser et al., 1998; Gonnee et al., 2008).

Contrairement à son élément père, le radon ²²²Rn est, de par sa qualité de gaz noble, chimiquement et biologiquement inerte aux conditions de son environnement aquatique telles que la salinité et les conditions redox. Il migre alors facilement dans l'eau et de nombreuses études montrent que le ²²²Rn peut être fortement enrichi pour tout type d'eau et de roche sans

être affecté par un facteur de retardation (King et al., 1982; Krishnaswami et al., 1982; Oliveira et al., 1998; Moise et al., 2000).

De nombreuses études ont montré qu'il existe un fort déséquilibre entre le ^{226}Ra dissout et son fils ^{222}Rn au sein de l'aquifère, principalement induit par la différence d'impact des processus de dilution, retardation et adsorption sur les deux isotopes (Krishnaswami et al., 1982; Moise et al., 2000). La concentration en ^{222}Rn peut localement fortement dépendre des processus jouant sur la production et la mobilité du radium, et notamment dans les zones de mélange eau douce/eau salée (Dulaiova et al., 2008).

I.2.2. Genèse de l'hypothèse des apports souterrains en zone côtière

Les premières études sur l'origine des radioéléments et leur comportement chimique en zone côtière se sont principalement focalisés sur le milieu estuarien de surface (Moore, 1992). Notamment, les travaux effectués sur le comportement des isotopes du radium ont mis en évidence la présence dans les zones côtières étudiées d'un excès notable des activités des radionucléides ^{226}Ra et ^{228}Ra vis-à-vis de celles mesurées en mer ouverte et dans les rivières : les concentrations en radium mesurées dans ces zones se trouvent au dessus de la droite de mélange entre rivières et océan ouvert (Figure I.4). Cet excès était alors expliqué en partie par le processus de diffusion des sédiments benthiques, et également par le phénomène de désorption de ces éléments des sédiments apportés par les rivières (Li et al., 1977; Elsinger and Moore, 1980; Moore, 1981; Key et al., 1985; Moore and Scott, 1986). En effet, les zones estuariennes sont des sources significatives d'apport de radium dans l'océan dû au caractère non conservatif du radium vis-à-vis du gradient salin : les embouchures de rivières sont chargées en matières en suspension et dans la zone de mélange eau douce/eau salée, l'augmentation de la force ionique provoque la désorption du radium en solution qui constitue alors une source notable d'apport dans la mer (Veeh et al., 1995).

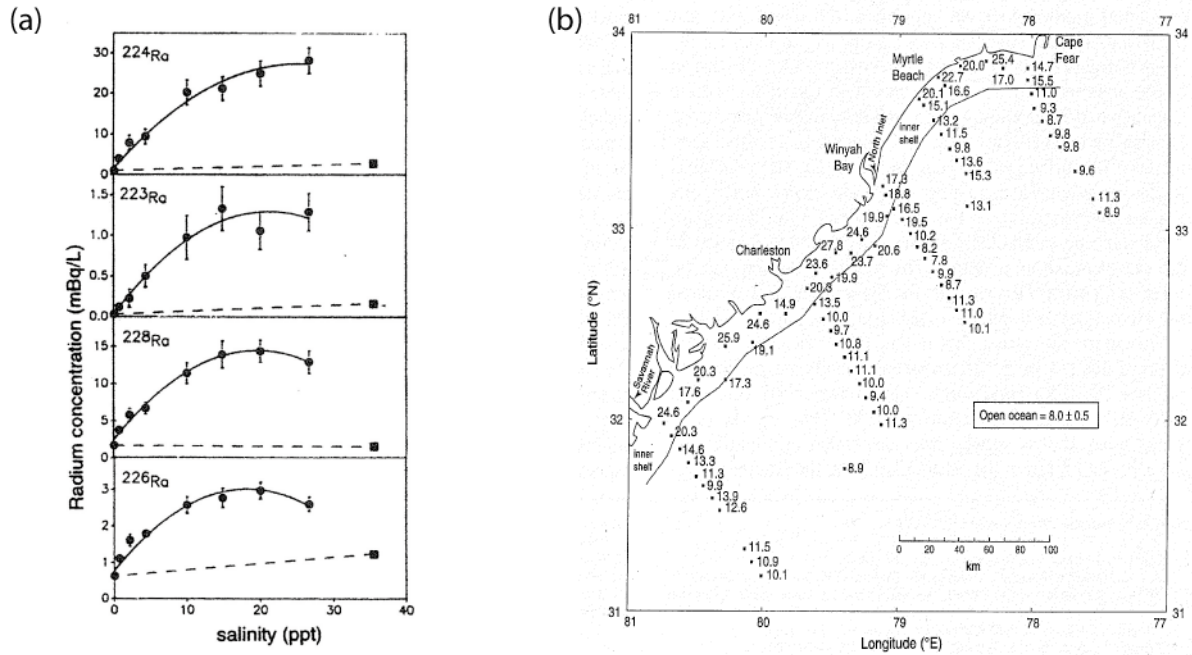


Figure I.4 : (a) Concentrations des isotopes du radium en fonction de la salinité dans l'estuaire de la rivière Bega, Australie (Hancock and Murray, 1996). Les activités mesurées dans l'estuaire sont plus élevées que celles attendues par le mélange conservatif (ligne en pointillée) entre l'eau de mer (carré) et l'eau douce (point à salinité 0) ; (b) Activités en ^{226}Ra (dpm/100l) mesurées dans les eaux de surface par Moore (1996) dans la Baie Atlantique Sud : les activités présentent un excès en zone côtière comparées à la valeur moyenne en mer ouverte.

Dans la continuité des recherches sur le comportement et l'origine des radionucléides en zone estuarienne, des études montrèrent que l'excès en ^{226}Ra observé dans certaines zones côtières ne pouvait pas être uniquement soutenu par les deux processus cités précédemment. Ainsi, dans les zones où l'hydrographie de surface est faible, les apports de radium dissous et particulaires dans la mer se sont révélés insuffisants pour soutenir l'excès observé. De même, les flux diffusifs calculés pour le radium ^{226}Ra et ^{228}Ra par bilan de masse étaient souvent excessifs par rapport à ce que pouvaient soutenir les parents ^{230}Th et ^{232}Th dans les sédiments de surface (Moore et al., 1995; Veeh et al., 1995; Moore, 1996; Rama and Moore, 1996). L'hypothèse fut alors émise qu'une autre source additionnelle pouvait être liée à la décharge d'eau souterraine en zone côtière. La notion d'estuaire souterrain est alors introduite et définie comme l'aquifère côtier où l'eau souterraine issue du drainage du bassin versant dilue de façon significative l'eau de mer qui s'est infiltrée dans l'aquifère (Shaw et al., 1998).

Moore développa alors une méthode pour quantifier le flux d'eau souterraine en zone côtière par l'utilisation des quatre radio-isotopes de radium (Moore et al., 1995; Moore, 1996). De la même manière que dans les estuaires de surface, le radium se trouve fortement

désorbé des particules dans les aquifères côtiers, sous l'effet de l'augmentation de la force ionique principalement attribuée à l'intrusion d'eau marine dans l'aquifère. Les estuaires souterrains représentent donc une source potentielle de radium dissous.

D'autre part, Cable et al. (1996) reportent des concentrations en ^{226}Ra et ^{222}Rn élevées dans les eaux de surface côtières de Floride par rapport à l'activité moyenne mesurée en mer, et explique cet excès par un apport d'eau souterraine enrichie en ces deux isotopes. Ces études ont montré l'efficacité de ces traceurs à mettre en évidence la connexion entre le domaine souterrain continental et le domaine marin, et à quantifier les flux échangés entre ces deux réservoirs.

Moore (1996) fut le premier à montrer l'importance hydrologique d'un tel flux en utilisant les isotopes du radium : dans la zone côtière amazonienne, particulièrement dénuée d'apports de surface, la décharge d'eau souterraine représente près de 40% des apports surfaciques. L'efficacité de l'utilisation du radium et radon comme traceurs des eaux souterraines est principalement basée sur l'enrichissement de ces isotopes dans les eaux souterraines par rapport aux activités de surface des eaux côtières. Si la connexion hydrologique est possible entre les deux réservoirs, ils sont considérés comme relativement non-réactifs une fois introduit dans la zone côtière.

I.2.3. Quantification des apports de « SGD » par les isotopes du radium et radon.

Les isotopes du radium et radon sont utilisés dans un bilan de masse afin de quantifier la part de SGD expliquant l'excès observé en ces isotopes dans la zone côtière par rapport aux activités en mer. Plusieurs paramètres doivent alors être définis, dont les conditions aux limites de la boîte considérée (aire, volume), le temps de résidence de l'eau dans le réservoir, la concentration du traceur utilisé dans le réservoir et les sources et les exutoires régulant sa composition. Les sources à considérer sont les apports par l'océan, les apports par les rivières (dissous et particulaires), les précipitations, la production *in situ*, le transport horizontal dans la colonne d'eau, et la diffusion par les sédiments. Les pertes incluent la décroissance *in situ*, les pertes vers l'océan et vers l'atmosphère (Figure I.5).

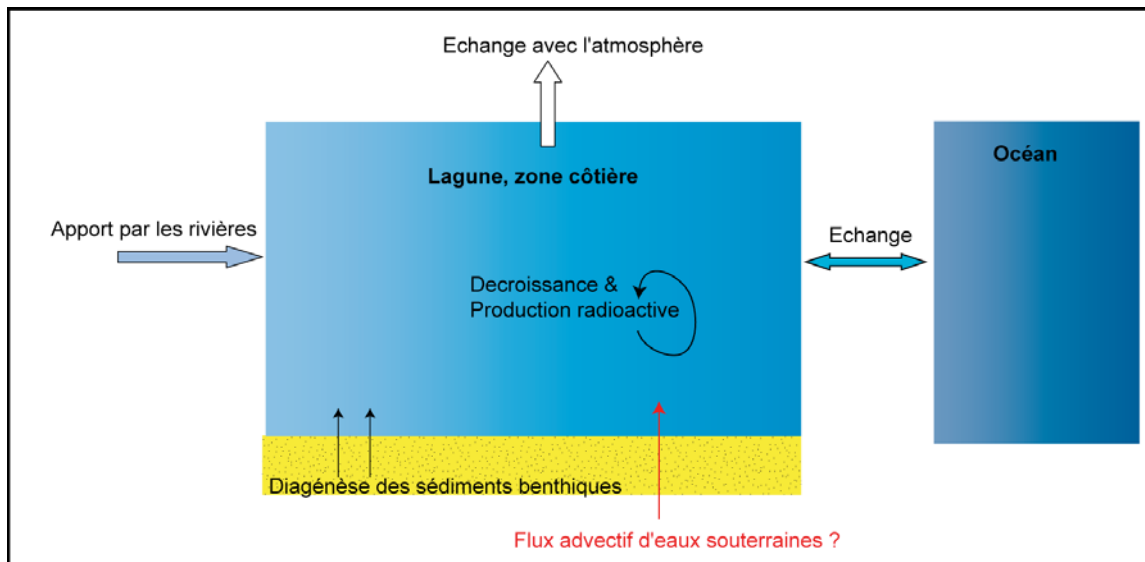


Figure I.5 : Schéma en boîte montrant les processus à l'origine des activités en radium et radon mesurées en zone côtière.

Bien que largement utilisée de nos jours, cette méthode de quantification des SGD est délicate à mettre en place car de nombreux termes se doivent d'être mesurés avec précision. Or de nombreuses incertitudes résident encore sur les termes du bilan. Principalement, la caractérisation du pôle choisi comme caractéristique de l'eau souterraine entrant potentiellement dans le système, définit à part entière la représentativité hydrologique de l'estimation. Nous avons vu précédemment que sur l'ensemble d'un aquifère, les activités en radium et radon étaient enclins à varier fortement du à des processus de dilution ou des réactions physico-chimiques, et trop peu d'études étudient cette hétérogénéité sur l'ensemble de l'aquifère. C'est ainsi qu'au cours de ces travaux, nous avons cherché à caractériser le contexte hydrologique de l'aquifère de la zone étudiée sur l'ensemble du bassin versant côtier afin de contraindre le pôle d'eau souterraine en fonction des caractéristiques de l'hydrodynamisme souterrain et des propriétés physico-chimiques des eaux. Cette étude est l'objet du chapitre IV.

D'autre part, la quantification des flux hydrologiques et donc d'échange de matière avec l'océan ouvert est importante afin de pouvoir contraindre avec précision l'excès en zone côtière par rapport à la mer. Dans des zones côtières « homogènes » ce terme d'échange peut être estimé à partir des radioéléments ^{223}Ra et ^{224}Ra . L'étude de leur évolution en fonction de la distance à la côte permet de calculer un taux de mélange et d'en déduire le flux en ^{226}Ra vers l'océan (Moore, 2000; Moore et al., 2006). Une autre méthode dans les cas de zones telles que des lagunes, consiste à contraindre le terme d'échange aux embouchures par la

méthode simple du calcul du prisme tidal (Swarzenski et al., 2007; Beck et al., 2008). Cependant, les hypothèses d'utilisation de cette théorie simple ne sont applicables qu'à des zones considérées comme homogènes.

Dans les zones hétérogènes, le temps de résidence, fortement contraint par cet échange, peut varier fortement et le choix de la valeur à utiliser représentative du système n'en devient que plus délicate. Dans ce cas là, l'utilisation de modèle hydrodynamique peut s'avérer être une solution concluante. Toutes ces considérations doivent donc être prises en compte lors de cette étude et feront l'objet d'une discussion plus poussée dans le chapitre V lors de la discussion des résultats.

Un des paramètres délicats réside également dans l'estimation du flux diffusif benthique. Dans le cas du radium, les expériences sont particulièrement délicates à effectuer, et lors de notre étude, nous n'avons pas obtenu de mesure directe de ce terme. C'est pourquoi nous résumons dans le paragraphe suivant les résultats des quelques études sur l'estimation de ce flux diffusif, afin de décrire la base de données de la littérature que nous discuterons également dans le Chapitre V. Conjointement, nous décrivons les études et résultats obtenus sur l'estimation du flux diffusif benthique relatif au radon, dont des mesures in situ ont par contre été effectuées lors de ces travaux.

I.3. Estimation des flux diffusifs de radium et radon

I.3.1. Estimation des flux diffusifs de ^{226}Ra

Au-delà des apports d'eau souterraine, les échanges à l'interface sédiment - eau sont des processus pouvant réguler la composition de la colonne d'eau. Les sédiments déposés dans la zone côtière représentent une source continue de ^{226}Ra produit par le ^{230}Th insoluble des particules, jusqu'à ce qu'ils soient enfouis à une profondeur à laquelle la décroissance radioactive sera plus rapide que la diffusion du radium à la surface. En plus de cette simple diffusion moléculaire, la bioturbation, et/ou la désorption lente à partir de sédiments récemment déposés peuvent constituer des processus importants dans l'apport de radium dans la colonne d'eau.

Le ^{226}Ra est mobilisé dans l'eau par recul- α associé à la décroissance radioactive du ^{230}Th . Une grande partie du radium est alors désorbée des particules et diffuse à travers les

eaux porales vers la surface. Ce flux crée un déficit de ^{226}Ra dans la phase solide par rapport à ce qui est attendu de la production à partir du ^{230}Th . Le flux de radium issu des sédiments benthiques dans la colonne d'eau dépend alors à la fois du taux de radium échangeable produit par le ^{230}Th et des processus qui peuvent libérer ce radium. La mesure des traceurs dans des profils d'eaux porales n'est pas évidente à mettre en place. Les quelques travaux relatifs à la mesure de ce flux diffusif utilisent plusieurs méthodes.

Cochran (1980) détermina le flux diffusif du ^{226}Ra dans des sédiments marins du Pacifique en comparant les rapports $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ de la colonne mesurés dans la phase solide de la colonne sédimentaire aux rapports attendus et calculés pour un système fermé. Ses résultats montrent que les rapports $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ mesurés dans le sédiment sont inférieurs à ceux calculés et le flux de radium est déterminé directement à partir du déficit observé en ^{226}Ra par rapport à celui prédit. Les flux mesurés varient ainsi entre 1.10^{-3} et $9.10^{-2} \text{ Bq.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, avec des valeurs d'autant plus élevées que le taux de sédimentation est lent.

Hancock et al. (2000) comparent plusieurs méthodes d'estimation du flux diffusif. En effet, hormis les travaux de Cochran (1980) en milieu marin, les flux diffusifs de ^{226}Ra en zone côtière étaient calculés dans les premières études qui portaient sur le comportement du radium en zone côtière, en attribuant l'excès de radium observé dans ces zones comme issu de la seule diffusion des sédiments (Bollinger and Moore, 1984). Cependant, la quantité de ^{230}Th mesurée dans les sédiments n'était pas suffisante pour soutenir les flux calculés. Hancock et al. (2000) montrent alors que l'estimation par bilan de masse, et également l'estimation par mesure directe en utilisant des détecteurs d'infiltration, surestiment le flux diffusif car ces méthodes prennent également en compte les phénomènes d'advection. Hancock et al. (2000) comparèrent les résultats de ces méthodes aux résultats obtenus à partir d'un modèle de production et diffusion du radium dans les sédiments, en considérant que le transport vertical du radium est contrôlé par la diffusion et la bioturbation. Les flux issus de ce modèle varient entre $2,5.10^{-3}$ et $3,9.10^{-3} \text{ Bq.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$, selon que la bioturbation est prise en compte ou non et sont d'un ordre de grandeur en dessous des flux estimés à partir de mesures directes avec des chambres benthiques.

D'autres études estiment le terme relatif à la diffusion des sédiments benthiques en zone estuarienne sur la base de la distribution du ^{230}Th dans les colonnes sédimentaires. La résolution de l'équation générale de diffusion à l'état stationnaire, en considérant que la

dispersion prédomine sur l'advection, permet de déterminer le flux diffusif de radium maximal selon l'équation finale :

$$F_{diff} = \frac{P * \sqrt{D * \lambda}}{K} \quad (1)$$

où P est le taux de production du ^{226}Ra (dpm.cm⁻³), D le coefficient de diffusion moléculaire (10⁻⁵ cm².s⁻¹), λ la constante de décroissance du ^{226}Ra (4,3.10⁻⁴ an⁻¹) et K le coefficient de partage du ^{226}Ra . Ce dernier terme est mesuré en laboratoire : du sédiment est mis en contact avec de l'eau dépourvu de radium, et l'évolution de la concentration en radium dans l'eau à salinité et température fixée permet de déterminer le coefficient de distribution entre phase dissoute et particulaire (Webster et al., 1995).

Krest et Moore (1999) déterminent ainsi en utilisant cette approche un flux de 2,1.10⁻³ Bq.m⁻².j⁻¹ dans la zone estuarienne du Mississippi. Charrette et al. (2001; 2003) utilisent la même approche en milieu estuarien et trouvent un flux diffusif compris entre 4,3.10⁻³ et 7,3.10⁻³ Bq.m⁻².j⁻¹.

Récemment, des expériences d'incubation de sédiment ont été effectuées pour estimer le flux diffusif (Beck et al., 2007; Beck et al., 2008; Garcia-Solsona et al., 2008) . Une carotte de sédiment prélevée est mise en contact avec de l'eau prélevée *in-situ* également dont le radium a été extrait par piégeage sur fibre de manganèse. L'évolution de la concentration en radium dans l'eau surnageante est mesurée au cours du temps et le flux de radium des sédiments (effet combiné de la diffusion moléculaire et de la bio-irrigation) est estimé en assumant que la variation d'activité dans les eaux de surface est due à l'apport par les sédiments et la perte par décroissance :

$$\frac{dI}{dt} = F_{diff} * A_{surf} - \lambda * I \quad (2)$$

où I est l'inventaire de Ra dans l'eau surnageante (Bq), F_{diff} est le flux diffusif (Bq.m⁻².d⁻¹), λ est la constante de désintégration (d⁻¹), et A_{surf} est la surface de la carotte (m²).

La résolution de cette équation donnant l'inventaire à un temps t donné :

$$I_t = \frac{F_{diff} * A_{surf}}{\lambda} * (1 - e^{-\lambda t}) \quad (3)$$

Beck et al. (2007) estiment en utilisant cette méthode dans la baie de New York que les flux diffusifs des radioisotopes du ^{226}Ra et ^{228}Ra sont négligeables. Par contre, avec cette même expérience, Garcia-Solsona et al. (2008) calculent un flux diffusif dans la lagune de Venise en ^{226}Ra de $0,28 \text{ Bq.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, d'au moins un ordre de grandeur plus élevé que les valeurs de la littérature.

Pour résumer, la valeur de flux diffusif du radium estimé par Cochran (1980) a une valeur moyenne 0.026 Bq.m^{-3} . A l'exception du flux diffusif estimé par Garcia-Solsona et al. (2008), les estimations de flux diffusif en zone estuarienne sont consistantes entre elles avec une moyenne de 0.0042 Bq.m^{-3} , consistante avec les valeurs les plus faibles de Cochran (1980) qui sont représentatives de sédiments calcaire à taux fort de sédimentation.

I.3.2. Estimation des flux diffusifs de ^{222}Rn

Le transport par diffusion moléculaire du radon est un processus également important dans le bilan en zone côtière. La distribution du radon dans les sédiments est contrôlée par la balance entre la production radioactive par son parent ^{226}Ra , la diffusion, les processus de transport, et par sa décroissance radioactive.

Broecker (1965) modélisa la distribution du radon dans les sédiments marins à partir de l'équation suivante :

$$\frac{dC}{dt} = D_s * \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - \lambda * C + \lambda * C_{eq} \quad (4)$$

où D_s est la constante de diffusion moléculaire du radon dans les sédiments ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$, sédiment total), C est la concentration de radon à la profondeur z (at/cm^3 , sédiment total), C_{eq} représente la concentration de radon supportée par le radium disponible dans les sédiments à

l'équilibre séculaire (at/cm^3 , sédiment total) et λ est la constante de désintégration ($\lambda_{222\text{Rn}}=2,1.10^{-6} \text{ sec}^{-1}$).

Martens et al. (1980) développèrent une méthode indépendante de la profondeur basée sur la solution de cette équation à l'état stationnaire, permettant d'estimer le flux diffusif à partir du gradient de concentration entre les eaux porales contenus dans les sédiments benthiques et l'eau de surface.

Le flux diffusif de radon est alors calculé selon l'équation :

$$F_{diff} = \sqrt{(D_s * \lambda)} * (C_{eq} - C_o) \quad (5)$$

où C_o est la concentration de radon dans la colonne d'eau sus-jacente à l'interface sédiments-eau, et C_{eq} la concentration de radon dans les eaux porales produits par le radium disponible à l'équilibre séculaire, les autres termes étant similaires à ceux de l'équation (4). C_{eq} est estimé dans la plupart des études par des expériences de mise en équilibration de sédiment prélevé in situ avec de l'eau représentative de la colonne d'eau sus-jacente.

Dans la littérature relative à la mesure du flux de SGD par l'utilisation du traceur du radon, les mesures de flux diffusif à partir de cette méthode montrent des valeurs consistantes entre elles. Ainsi, Cable et al. (2004) déterminent un flux diffusif compris entre 1,85 et 12,6 $\text{Bq.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ sur plusieurs sites d'une lagune côtière de Floride. Lambert et Burnett (2003) mesurent eux un flux d'environ 2,81 $\text{Bq.m}^{-2}.\text{j}^{-1}$ dans une baie côtière de Floride. Dans une baie du Brésil, Cable et Martin (2008) estiment un flux variant selon la distance à la côte compris entre 1,1 et 16,9 $\text{Bq.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$. Santos et al. (2008) reportent un flux d'environ 2 $\text{Bq.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$ dans la lagune Margueira au Brésil. Tse et Jiao (2008) mesurent dans le port Tolo de Hong-Kong un flux d'environ 10 $\text{Bq.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$.

Corbett et al. (1998) ont validé cette méthode d'équilibration du sédiment en mesurant des flux diffusifs de ^{222}Rn dans un lac par différentes techniques avec lesquelles ils trouvent des résultats consistants, notamment en se basant sur des mesures de profil de concentration dans les eaux porales, et sur le développement d'une méthode alternative de mesure directe par chambre benthique en laboratoire. Cette dernière consiste en effet à prélever *in situ* une carotte sédimentaire, ainsi qu'un échantillon d'eau représentatif de la colonne aqueuse sus-jacente. Le sédiment et l'eau sont introduits dans une bouteille et la concentration en radon est mesurée dans l'eau surnageante jusqu'à l'obtention d'une valeur à l'équilibre.

Le flux diffusif issu des sédiments benthiques F_{diff} est alors estimé à partir de l'inventaire I ($Bq.m^{-2}$) mesuré en radon dans l'eau surnageante, et en corrigeant de la décroissance radioactive, selon l'équation :

$$F_{diff} = \frac{I * \lambda}{1 - e^{-\lambda t}} \quad (6)$$

Cette méthode permet notamment de s'affranchir du terme advectif, mais également de l'utilisation du terme D_s de l'équation (5), qui dépend de la température et de la tortuosité du sédiment, et qui reste délicat à estimer.

Références bibliographiques

- Beck, A.J., Rapaglia, J.P., Cochran, J.K. and Bokuniewicz, H.J., 2007. Radium mass-balance in Jamaica Bay, NY: Evidence for a substantial flux of submarine groundwater. *Marine Chemistry*, 106(3-4): 419-441.
- Beck, A.J., Rapaglia, J.P., Cochran, J.K., Bokuniewicz, H.J. and Yang, S., 2008. Submarine groundwater discharge to Great South Bay, NY, estimated using Ra isotopes. *Marine Chemistry*, 109(3-4): 279-291.
- Boehm, A.B., Paytan, A., Shellenbarger, G.G. and Davis, K.A., 2006. Composition and flux of groundwater from a California beach aquifer: Implications for nutrient supply to the surf zone. *Continental Shelf Research*, 26(2): 269-282.
- Bokuniewicz, H., 1980. Groundwater Seepage into Great South Bay, New York. *Estuarine and Coastal Marine Science*, 10(4): 437-444.
- Bollinger, M.S. and Moore, W.S., 1984. Radium fluxes from a salt marsh. *Nature*, 309(5967): 444-446.
- Breier, J.A. and Edmonds, H.N., 2007. High ^{226}Ra and ^{228}Ra activities in Nueces Bay, Texas indicate large submarine saline discharges. *Marine Chemistry*, 103(1-2): 131-145.
- Broecker, W.S., 1965. An application of natural radon to problems in ocean circulation, Symposium on diffusion in oceans and fresh waters, Lamont Geol. Observatory of Columbia Univ., pp. 116-145.
- Burnett, W.C. et al., 2006. Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods. *Science of The Total Environment*, 367(2-3): 498-543.
- Burnett, W.C., Bokuniewicz, H., Huettel, M., Moore, W.S. and Taniguchi, M., 2003. Groundwater and pore water inputs to the coastal zone. *Biogeochemistry*, 66(1): 3-33.
- Burnett, W.C. and Dulaiova, H., 2003. Estimating the dynamics of groundwater input into the coastal zone via continuous radon-222 measurements. *Journal of Environmental Radioactivity*, 69(1-2): 21-35.
- Burnett, W.C. and Dulaiova, H., 2006. Radon as a tracer of submarine groundwater discharge into a boat basin in Donnalucata, Sicily. *Continental Shelf Research*, 26(7): 862-873.
- Burnett, W.C., Taniguchi, M. and Oberdorfer, J., 2001. Measurement and significance of the direct discharge of groundwater into the coastal zone. *Journal of Sea Research*, 46(2): 109-116.
- Cable, J. and Martin, J., 2008. In situ evaluation of nearshore marine and fresh pore water transport into Flamengo Bay, Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 76(3): 473-483.
- Cable, J., Martin, J., Swarzenski, P., Lindenberg, M. and Steward, J., 2004. Advection within shallow pore waters of a coastal lagoon, Florida. *Ground Water*, 42(7 Ground Water Discharge to Estuarine and Coastal Ocean Environments): 1011-1020.
- Cable, J.E., Burnett, W.C., Chanton, J.P. and Weatherly, G.L., 1996. Estimating groundwater discharge into the northeastern Gulf of Mexico using radon-222. *Earth and Planetary Science Letters*, 144(3-4): 591-604.
- Charette, M., Buesseler, K.O. and Andrews, J.E., 2001. Utility of radium isotopes for evaluating the input and transport of groundwater-derived nitrogen to a Cape Cod estuary. *Limnology and Oceanography*, 46(2): 465-470.
- Charette, M.A., Splivallo, R., Herbold, C., Bollinger, M.S. and Moore, W.S., 2003. Salt marsh submarine groundwater discharge as traced by radium isotopes. *Marine Chemistry*, 84(1-2): 113-121.
- Cochran, J.K., 1980. The flux of ^{226}Ra from deep-sea sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 49(2): 381-392.

- Corbett, D.R., Burnett, W.C., Cable, P.H. and Clark, S.B., 1997. Radon tracing of groundwater input into Par Pond, Savannah River Site. *Journal of Hydrology*, 203(1-4): 209-227.
- Corbett, D.R. et al., 1999. Patterns of groundwater discharge into Florida Bay. *Limnology and Oceanography*, 44(4): 1045-1055.
- Destouni, G. and Prieto, C., 2003. On the possibility for generic modeling of submarine groundwater discharge. *Biogeochemistry*, 66(1): 171-186.
- Dulaiova, H., Gonneea, M.E., Henderson, P.B. and Charette, M.A., 2008. Geochemical and physical sources of radon variation in a subterranean estuary - Implications for groundwater radon activities in submarine groundwater discharge studies. *Marine Chemistry*, 110(1-2): 120-127.
- Elsinger, R.J. and Moore, W.S., 1980. ^{226}Ra behavior in the Pee Dee River-Winyah Bay estuary. *Earth and Planetary Science Letters*, 48(2): 239-249.
- Garcia-Solsona, E. et al., 2008. Estimating submarine groundwater discharge around Isola La Cura, northern Venice Lagoon (Italy), by using the radium quartet. *Marine Chemistry*, 109(3-4): 292-306.
- Gonneea, M.E., Morris, P.J., Dulaiova, H. and Charette, M.A., 2008. New perspectives on radium behavior within a subterranean estuary. *Marine Chemistry*, 109(3-4): 250-267.
- Hancock, G.J. and Murray, A.S., 1996. Source and distribution of dissolved radium in the Bega River estuary, Southeastern Australia. *Earth and Planetary Science Letters*, 138(1-4): 145-155.
- Hancock, G.J., Webster, I.T., Ford, P.W. and Moore, W.S., 2000. Using Ra isotopes to examine transport processes controlling benthic fluxes into a shallow estuarine lagoon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(21): 3685-3699.
- Hwang, D.W., Kim, G., Lee, Y.W. and Yang, H.S., 2005. Estimating submarine inputs of groundwater and nutrients to a coastal bay using radium isotopes. *Marine Chemistry*, 96(1-2): 61-71.
- Johannes, R.E., 1980. Ecological Significance of the Submarine Discharge of Groundwater. *Marine Ecology Progress Series*, 3(4): 365-373.
- Kaleris, V., Lagas, G., Marciznek, S. and Piotrowski, J.A., 2002. Modelling submarine groundwater discharge: an example from the western Baltic Sea. *Journal of Hydrology*, 265(1-4): 76-99.
- Key, R.M., Stallard, R.F., Moore, W.S. and Sarmiento, J.L., 1985. Distribution and Flux of ^{226}Ra and ^{228}Ra in the Amazon River Estuary. *Journal of Geophysical Research*, 90.
- Kim, G., Ryu, J.W., Yang, H.S. and Yun, S.T., 2005. Submarine groundwater discharge (SGD) into the Yellow Sea revealed by ^{228}Ra and ^{226}Ra isotopes: Implications for global silicate fluxes. *Earth and Planetary Science Letters*, 237(1-2): 156-166.
- King, P.T., Michel, J. and Moore, W.S., 1982. Ground Water Geochemistry of ^{228}Ra , ^{226}Ra , and ^{222}Rn . *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 46(7): 1173-1182.
- Kohout, F.A., 1966. Submarine springs: a neglected phenomenon of coastal hydrology, Symposium on Hydrology and Water Resources Development. Central Treaty Organization (CENTO), Ankara, pp. 391-413.
- Krest, J.M. and Harvey, J.W., 2003. Using natural distributions of short-lived radium isotopes to quantify groundwater discharge and recharge. *Limnology and Oceanography*, 48(1): 290-298.
- Krest, J.M. and Moore, W.S., 1999. ^{226}Ra and ^{228}Ra in the mixing zones of the Mississippi and Atchafalaya Rivers: indicators of groundwater input. *Marine Chemistry*, 64(3): 129-152.
- Krishnaswami, S., Graustein, W.C., Turekian, K.K. and Dowd, J.F., 1982. Radium, thorium and radioactive lead isotopes in groundwaters: application to the in situ determination

- of adsorption-desorption rate constants and retardation factors. *Water Resources Research*, 18(6): 1663–1675.
- Kroeger, K.D., Swarzenski, P.W., Greenwood, W.J. and Reich, C., 2007. Submarine groundwater discharge to Tampa Bay: Nutrient fluxes and biogeochemistry of the coastal aquifer. *Marine Chemistry*, 104(1-2): 85-97.
- Lambert, M. and Burnett, W., 2003. Submarine groundwater discharge estimates at a Florida coastal site based on continuous radon measurements. *Biogeochemistry*, 66(1): 55-73.
- Langmuir, D. and Riese, A.C., 1985. The thermodynamic properties of radium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(7): 1593-1601.
- Lee, J.S., Kim, K.H. and Moon, D.S., 2005. Radium isotopes in the Ulsan Bay. *Journal of Environmental Radioactivity*, 82(2): 129-141.
- Li, L., Barry, D.A., Stagnitti, F. and Parlange, J.Y., 1999. Submarine groundwater discharge and associated chemical input to a coastal sea. *Water Resources Research*, 35(11): 3253-3259.
- Li, Y.H., Mathieu, G., Biscaye, P. and Simpson, H.J., 1977. The flux of ^{226}Ra from estuarine and continental shelf sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 37: 237-241.
- Martens, C.S., Kipphut, G.W. and Klump, J., 1980. Sediment-Water Chemical Exchange in the Coastal Zone Traced by in situ Radon-222 Flux Measurements. *Science*, 208(4441): 285-288.
- Moise, T., Starinsky, A., Katz, A. and Kolodny, Y., 2000. Ra isotopes and Rn in brines and ground waters of the Jordan-Dead Sea Rift Valley: enrichment, retardation, and mixing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(14): 2371-2388.
- Moore, D.G. and Scott, M.R., 1986. Behavior of ^{226}Ra in the Mississippi River mixing zone. *Journal of Geophysical Research*, 91(C12): 14317-14330.
- Moore, W.S., 1981. Radium isotopes in the Chesapeake Bay. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 12: 713-723.
- Moore, W.S., 1992. Radionuclides of the uranium and thorium decay series in the estuarine environment. In: M. Ivanovich and S. Harmon (Editors), *Uranium Series Disequilibrium: Applications to Earth, Marine, and Environmental Sciences*. Clarendon Press, pp. 396-422.
- Moore, W.S., 1996. Large groundwater inputs to coastal waters revealed by ^{226}Ra enrichments. *Nature*, 380: 612-614.
- Moore, W.S., 2000. Determining coastal mixing rates using radium isotopes. *Continental Shelf Research*, 20(15): 1993-2007.
- Moore, W.S., Astwood, H. and Lindstrom, C., 1995. Radium isotopes in coastal waters on the Amazon shelf. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(20): 4285-4298.
- Moore, W.S., Blanton, J.O. and Joye, S.B., 2006. Estimates of flushing times, submarine groundwater discharge, and nutrient fluxes to Okatee Estuary, South Carolina. *Journal of Geophysical Research-Oceans*, 111: doi: 10.1029/2005JC003041.
- Moser, R.N., Von Gunten, H.R. and Zimmermann, U., 1998. Radium-226 and Alkaline Earth Elements in the Water Column, Interstitial Sediment Water, and Sediments of Zuerichsee (Switzerland). *Croatica Chemica Acta*, 71: 391-404.
- Mulligan, A.E. and Charette, M.A., 2006. Intercomparison of submarine groundwater discharge estimates from a sandy unconfined aquifer. *Journal of Hydrology*, 327(3-4): 411-425.
- Oberdorfer, J., Valentino, M. and Smith, S., 1990. Groundwater contribution to the nutrient budget of Tomales Bay, California. *Biodegradation*, 10(3): 199-216.
- Oberdorfer, J.A., 2003. Hydrogeologic Modeling of Submarine Groundwater Discharge: Comparison to Other Quantitative Methods. *Biogeochemistry*, 66(1): 159-169.

- Oliveira, J., Mazzilli, B., De Oliveira Sampa, M.H. and Silva, B., 1998. Seasonal variations of ^{226}Ra and ^{222}Rn in mineral spring waters of Aguas da Prata, Brazil. *Applied Radiation and Isotopes*, 49(4): 423-427.
- Rama and Moore, W.S., 1996. Using the radium quartet for evaluating groundwater input and water exchange in salt marshes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(23): 4645-4652.
- Santos, I.R. et al., 2008. Tracing anthropogenically driven groundwater discharge into a coastal lagoon from southern Brazil. *Journal of Hydrology*, 353(3-4): 275-293.
- Schwartz, M.C., 2003. Significant groundwater input to a coastal plain estuary: assessment from excess radon. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 56(1): 31-42.
- SCOR-LOICZ, 2004. Submarine Groundwater Discharge. Management Implications, Measurements and Effects. IHP-VI, Series on groundwater, 5. UNESCO, 36 pp.
- Shaw, T.J., Moore, W.S., Kloepper, J. and Sochaski, M.A., 1998. The flux of barium to the coastal waters of the southeastern USA: the importance of submarine groundwater discharge. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(18): 3047-3054.
- Simmons Jr, G.M., 1992. Importance of submarine groundwater discharge (SGWD) and seawater cycling to material flux across sediment/water interfaces in marine environments. *Marine ecology progress series*, 84(2): 173-184.
- Smith, L. and Zawadzki, W., 2003. A hydrogeologic model of submarine groundwater discharge: Florida intercomparison experiment. *Biogeochemistry*, 66(1): 95-110.
- Swarzenski, P.W., Reich, C., Kroeger, K.D. and Baskaran, M., 2007. Ra and Rn isotopes as natural tracers of submarine groundwater discharge in Tampa Bay, Florida. *Marine Chemistry*, 104(1-2): 69-84.
- Taniguchi, M., Burnett, W.C., Cable, J.E. and Turner, J.V., 2002. Investigation of submarine groundwater discharge. *Hydrological Processes*, 16(11): 2115-2129.
- Tse, K.C. and Jiao, J.J., 2008. Estimation of submarine groundwater discharge in Plover Cove, Tolo Harbour, Hong Kong by ^{222}Rn . *Marine Chemistry*, 111(3-4): 160-170.
- Valiela, I., Teal, J.M., Volkmann, S., Shafer, D. and Carpenter, E.J., 1978. Nutrient and particulate fluxes in a salt marsh ecosystem: Tidal exchanges and inputs by precipitation and groundwater. *Limnology and Oceanography*, 23(4): 798-812.
- Veeh, H.H., Moore, W.S. and Smith, S.V., 1995. The behaviour of uranium and radium in an inverse estuary. *Continental Shelf Research*, 15(13): 1569-1583.
- Webster, I.T., Hancock, G.J. and Murray, A.S., 1995. Modelling the effect of salinity on radium desorption from sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(12): 2469-2476.
- Zektser, I.S. and Loaiciga, H.A., 1993. Groundwater fluxes in the global hydrologic cycle: past, present and future. *Journal of Hydrology (Amsterdam)*, 144(1): 405-427.

CHAPITRE II

AIRE D'ETUDE

LA LAGUNE DE VENISE

CHAPITRE II : AIRE D ETUDE – LA LAGUNE DE VENISE

II.1. Introduction

La lagune de Venise est située au Nord-ouest de la Mer Adriatique (45.2°-45.6°N, 12.2°-12.6°E). Elle recouvre une surface d'environ 500 km² avec une longueur moyenne de 50 km et une largeur variant entre 8 et 14 km (Figure II.1). Elle est orientée selon un axe Nord-Est, Sud-Ouest. Trois embouchures sont situées aux frontières Est de la lagune, permettant un échange d'eau entre la Mer Adriatique Nord et la lagune elle-même, avec du Nord au Sud : Lido, Malamocco et Chioggia. La Lagune de Venise est actuellement la plus grande lagune de la Méditerranée et certainement l'une des plus préservées. C'est également l'une des plus étudiées : elle constitue un laboratoire à ciel ouvert dans lequel des recherches pluridisciplinaires sont menées afin d'obtenir une compréhension détaillée du fonctionnement de son écosystème, dans le but de la préserver des dangers naturels et anthropiques qui la menacent.



Figure II.1 : La lagune de Venise. Les pointillés rouges encadrent la zone étudiée lors de cette thèse.

II.2. Formation et évolution de la lagune de Venise

II.2.1. Genèse géomorphologique et démographique

Il y a environ 7000 ans avant J.-C., lors de la transgression flandrienne, la montée du niveau marin entraîna la régression de la ligne de côte Adriatique ainsi que l'inondation de la partie orientale de la paléo plaine du Pô (Leonardi, 1968 ; Gatto et Carbognin, 1981 ; Lambeck et al., 2004). Ce processus dessina la côte dans sa position quasi-actuelle (Figure II.2). Les rivières se jetant à ce niveau dans la mer Adriatique furent alors à l'origine d'une phase intense et continue de dépôts alluvionnaires. Les sédiments fluviaux, redistribués par les marées et courants marins, formèrent le cordon littoral à l'origine de la Lagune de Venise (Gatto et Carbognin, 1981 ; Carbognin et Tosi, 2002). Une reconstruction de l'historien vénitien Teodoro Viero en 1799 montre qu'en 1000 avant J.-C., la lagune était plus petite qu'actuellement, et comprenait neuf embouchures, par opposition aux trois actuelles (Comerlati et al., 2004a).

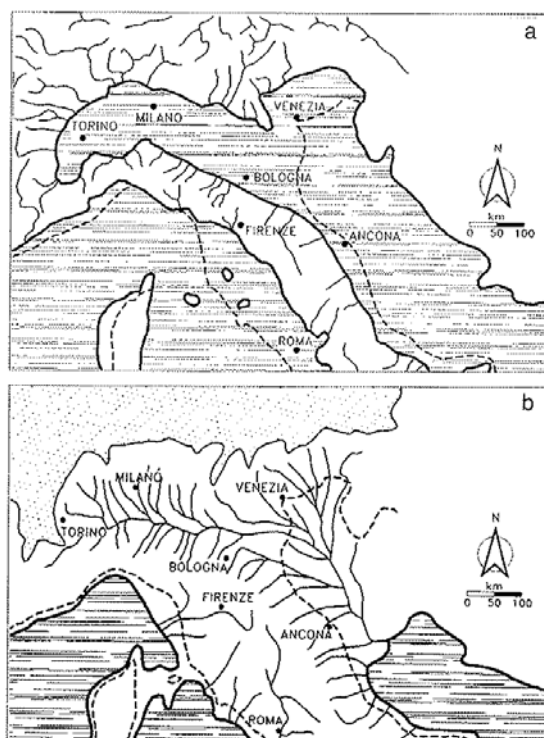


Figure II.2 : Représentation schématique de la zone Adriatique : (a) au Pliocène, entre 5 et 2 millions d'années avant J.-C. ; (b) pendant la dernière glaciation würmienne, il y a environ 20000 ans av. J.-C. La position actuelle de la côte est représentée en pointillés. A la fin de la dernière glaciation, la ligne de côte se trouvait environ 300 km plus au sud qu'actuellement, vers Pescara. La remontée du niveau de la mer a déplacé progressivement la ligne de côte vers le Nord pour atteindre sa position actuelle. Modifié d'après Leonardi (1968) et Carbognin et Tosi (2003).

La présence humaine dans la lagune est due à un acte de survie : les premiers hommes, pêcheurs et chasseurs, auraient été des habitants de l'Altino, ancienne ville romaine située au nord de la lagune (Figure II.1), qui se réfugièrent alors dans celle-ci en 452 après J.-C afin de fuir les hordes barbares d'Attila. Le milieu était alors hostile, formé de petits îlots marécageux, mais l'eau étant synonyme de refuge, sécurité, et nourriture, les hommes s'y installèrent définitivement et les activités humaines commencèrent à se développer sur les îles. Dès lors, de nombreux travaux d'aménagement furent effectués afin de lutter contre l'évolution naturelle de la lagune. La lagune de Venise ne doit sa présence actuelle qu'aux incessants travaux humains de préservation entrepris afin de lutter contre les pressions environnementales.

II.2.2. La survie de la lagune : une lutte contre la nature

Les deux principaux facteurs de déstabilisation d'une lagune sont d'une part l'apport sédimentaire des fleuves, qui remplit peu à peu la lagune et la transforme en marais, et d'autre part, les épisodes violents marins lors desquels les vagues franchissent les cordons lagunaires entraînant ainsi leur érosion et/ou leur migration vers l'intérieur des terres. Dès 1399, un Comité des Sages (« Commissione di Savi ») fut créé afin d'œuvrer pour la protection et la survie de la lagune de Venise. Des travaux conséquents et imposants commencèrent alors afin de prévenir la disparition de la lagune. En premier lieu, le cours des rivières principales Brenta, Bacchiglione, Sile et Piave, furent détourné vers la Mer Adriatique entre les 15^{ème} et le 17^{ème} siècles afin de parer à l'apport intensif de sédiments (Figure II.3). De nos jours, le Brenta, l'Adige et le Bacchiglione se jettent dans la mer Adriatique au sud de l'embouchure de Chioggia. Ces travaux eurent pour conséquence d'augmenter la salinité de la lagune.

Ensuite, afin de préserver la lagune des épisodes violents marins, des travaux furent entrepris dès le 18^{ème} siècle avec la construction de digues (« Murazzi ») le long de la bande côtière. Au 19^{ème} siècle, les embouchures furent élargies : les jetées qui furent alors rajoutées sont à l'origine de la forme actuelle des entrées sur la mer, au Lido, à Malamocco et à Chioggia. Afin d'accélérer le développement industriel, majoritairement pétrolier, de profonds canaux furent creusés avec comme conséquences une évolution de l'environnement lagunaire en type marin, ainsi que l'augmentation de l'érosion et de l'impact des marées aggravant les phénomènes de marées hautes.

Le phénomène des eaux hautes, « Acqua Alta », fut mentionné dès 589 après J.-C. par Paolo Diacono dans Histoire des Lombards, et de manière épisodique dans certaines archives. Les enregistrements réguliers de ce phénomène n'ont été effectifs qu'à partir de 1872 et montrent que leur fréquence devint effectivement de plus en plus importante à partir de 1910 suite aux grands travaux d'excavation des canaux. L'inondation de Venise du 4 novembre 1966, provoquée par une élévation d'eau de 194 cm, laissa la ville sous 100 cm d'eau pendant 15 heures et marqua la communauté internationale : Venise et sa lagune furent classées au patrimoine mondial de l'Unesco dès l'année suivante (Camuffo, 1993 ; Ravera, 2000 ; Neil, 2002 ; Comerlati et al., 2004b ; Deheyn et Shaffer, 2007). De nos jours, la lagune de Venise et son bassin versant constituent un système côtier très vaste avec désormais une grande présence humaine (environ 1 million d'habitants). La région comporte d'importantes zones urbaines et agricoles : 70 % de la surface est cultivée avec comme cultures les plus importantes le maïs, le soja, la canne à sucre et les céréales (Giupponi et al., 1999).



Figure II.3 : (a) Lagune en 1300 : 8 embouchures sont présentes et la majorité des fleuves du bassin versant se jettent dans la lagune ; (b) Lagune à la fin du 19^{ème} siècle : la plupart des cours des fleuves principaux ont été déviés, le littoral a été renforcé par la construction de digues et des trois jetées des embouchures du Lido, Malamocco et Chioggia, de gros travaux d'aménagements ont été effectués avec la construction d'infrastructures relatives au commerce et à l'industrie (Cartes originales publiées par l'organisme territorial « Consorzio Venezia Nuova » sur le site <http://www.salve.it/it/default.htm>).

II.3. Contexte géologique

II.3.1. Géologie

La lagune de Venise est située au Nord-est de la plaine du Pô, dans le bassin d'avant-pays des ceintures montagneuse des Alpes du Sud orientales et des Apennins du Nord (Figure II.4). Elle fait partie de la plaine vénitienne qui repose sur le plateau Adriatique. La géologie et la lithologie de l'aire vénitienne ont pu être reconstituées grâce à des carottages et des études sismiques profondes en 3D effectuées par des compagnies pétrolières.

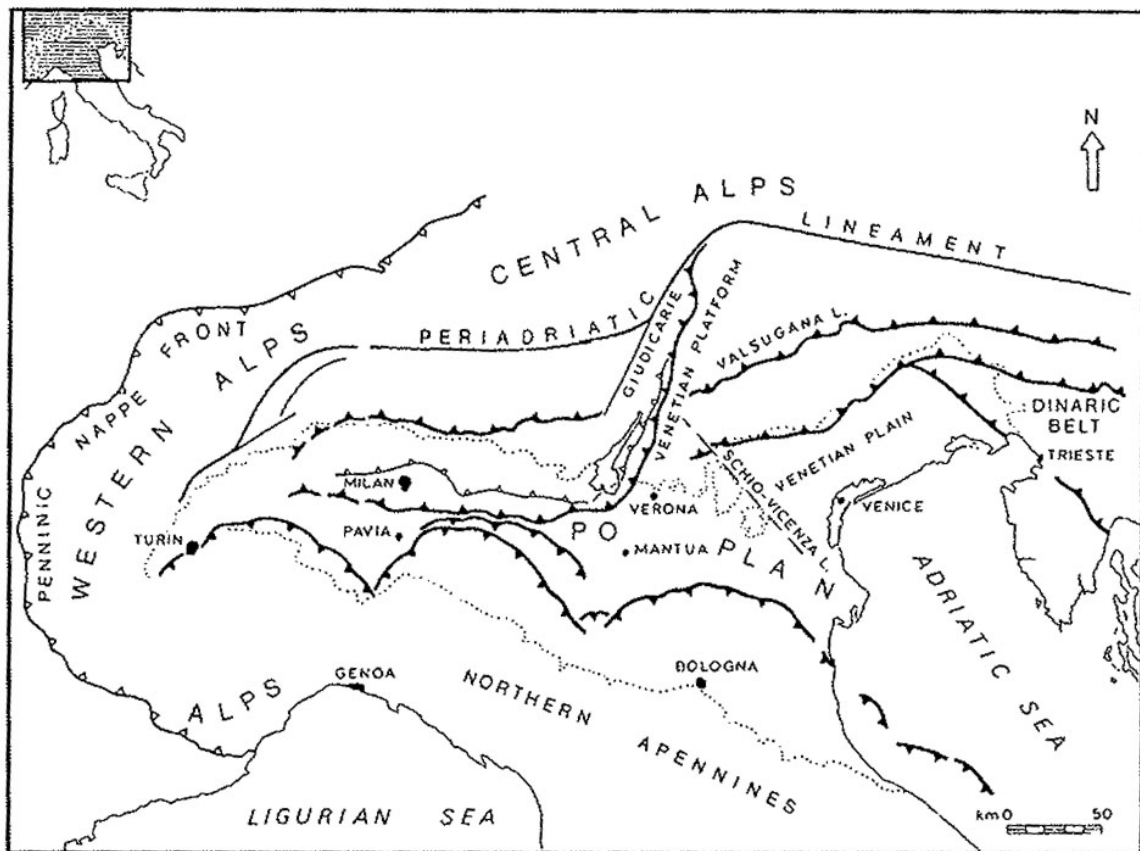


Figure II.4 : Situation géologique de la Plaine Vénitienne. Carte structurale simplifiée des “arcs” Apennins Nord et Alpes du Sud. Modifié d’après Massari et al. (2004) et Castellarin et al. (1986).

Par ailleurs, deux carottages (VE-1 et VE-2) ont été effectués par le CNR en 1972 à Isola Nuova sur 950 m de profondeur, et ont permis d’étudier l’évolution de l’environnement de Venise à l’Holocène.

La plaine vénitienne repose sur un substrat rigide mésozoïque de nature calcaire. La colonne sédimentaire a une épaisseur de 5 km en bordure des Alpes du nord et de 12 km le long du chevauchement des Apennins (Comerlati et al., 2004b). L’évolution cénozoïque de

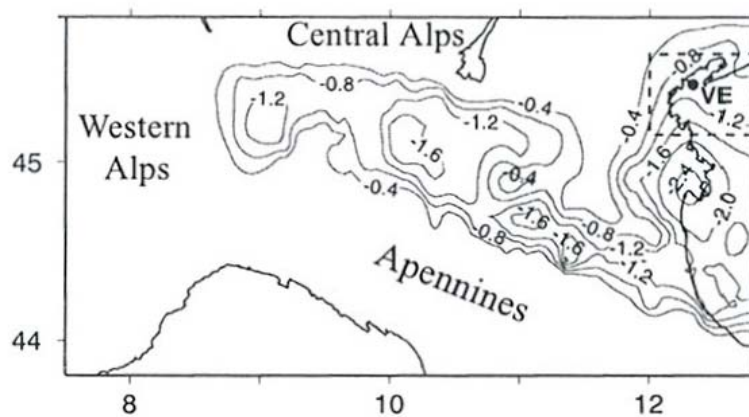
l'aire vénitienne a été principalement gouvernée par la tectonique relative aux phases orogéniques de ces deux chaînes qui alimentèrent le bassin en sédiments. Le plateau continental présent au Pliocène s'est enfoncé progressivement pour former au milieu du Pléistocène un environnement deltaïque : suite à un apport massif de sédiments continentaux d'origine alpine, la progradation s'est accentuée pendant tout le Pléistocène formant ainsi un delta dans lequel les apports fluviaux (Pô, Adige) étaient massifs. La plaine s'est principalement développée sous des conditions régressives, par la combinaison d'apports fluviaux supérieurs à l'érosion marine et d'une subsidence plus importante que l'eustatisme (Bondesan et al., 1995 ; Massari et al., 2004). La colonne sédimentaire d'âge Holocène présente une organisation cyclique, correspondant à la succession de périodes glaciaires et interglaciaires, l'évolution géomorphologique de la plaine au Quaternaire ayant été conditionnée principalement par les oscillations eustatiques. Kent et al. (2002) ont identifiés notamment six séquences transgressives – régressives sur l'Holocène à partir de la succession de sédiments d'origine marine et continentale, reflétant l'alternance des deux sources de dépôts. Les dernières strates argileuses ont été consolidées en réponse à l'abaissement intense du niveau marin conjugué à l'aridité du climat (Brambati et al., 2003). Ce niveau appelé « Caranto » constitue la limite Pléistocène/Holocène. Actuellement c'est une couche discontinue qui tend à affleurer en terre ferme et s'enterre graduellement vers le littoral sous les dépôts Holocène de 13 m d'épaisseur.

II.3.2. Subsidence

La subsidence a toujours été un phénomène actif et complexe dans la zone, mais devint l'un des problèmes environnementaux les plus importants pour Venise et sa lagune entre les années 1950 et 1970. L'amplification de ce phénomène à cette époque fut tellement drastique que maintes études furent menées afin d'en caractériser les causes, qu'elles soient naturelles ou anthropiques, ainsi que les taux de la subsidence dans la zone. De nombreux outils ont été mis en place pour reconstituer l'histoire de la subsidence régionale : études stratigraphiques des carottages, profils sismiques et géodésiques (Fontes et Bortolami, 1973 ; Kent et al., 2002 ; Carminati et al., 2003 ; Carbognin et al., 2004 ; Barbieri et al., 2007).

La subsidence naturelle géologique agit à l'échelle temporelle du millier au million d'années. Elle est principalement provoquée par les mouvements tectoniques relatifs aux trois ceintures montagneuses des Alpes du Sud orientales, des Apennins du Nord et des Dinarides, et également par des processus sédimentologiques. Lors du Paléogène, une subsidence à long

terme de l'ordre de 0.14 mm/an dans la zone vénitienne a été provoqué par la flexure de la plateforme mésozoïque sous les failles dinariques. La subsidence flexurale continua au Miocène et au début du Pliocène, principalement entraînée par le raccourcissement des Alpes du Sud-Est (Barbieri et al., 2004). Au cours du Pléistocène et de l'Holocène, la subsidence a principalement résulté des processus tectoniques relatifs à la subduction en retrait de la plaque Adriatique sous les Apennins, mais également de la consolidation des sédiments sous leur propre poids. Carminati et Di Donato (1999) ont estimé le taux de subsidence sur 1.43 millions d'années à partir de données stratigraphiques et de modélisation géodynamique à 1 mm/an pour la zone de la plaine vénitienne (Carminati et al., 2003 ; Carminati et al., 2005). Lors du Quaternaire, la subsidence est principalement due à la compaction des sédiments avec des taux plus faibles inférieurs à 0.5 mm/an (Fontes et Bortolami, 1973 ; Kent et al., 2002). (Figure II.5).



La subsidence a alors baissé de manière rapide pour finalement s'arrêter en 1973. En 1993, une autre campagne de mesures fut effectuée et montra l'existence d'une subsidence moins importante de 1-2 mm/an, attribuables aux processus naturels de consolidation des sédiments récents, et aux sédiments plus épais et plus compressibles de l'Holocène (Carbognin et al., 2004).

De nos jours, la région centrale de la lagune est considérée comme stable, alors que les zones extrêmes nord et sud de la lagune présentent des taux de subsidence pouvant aller jusqu'à 5 mm/an (Figure II.6).

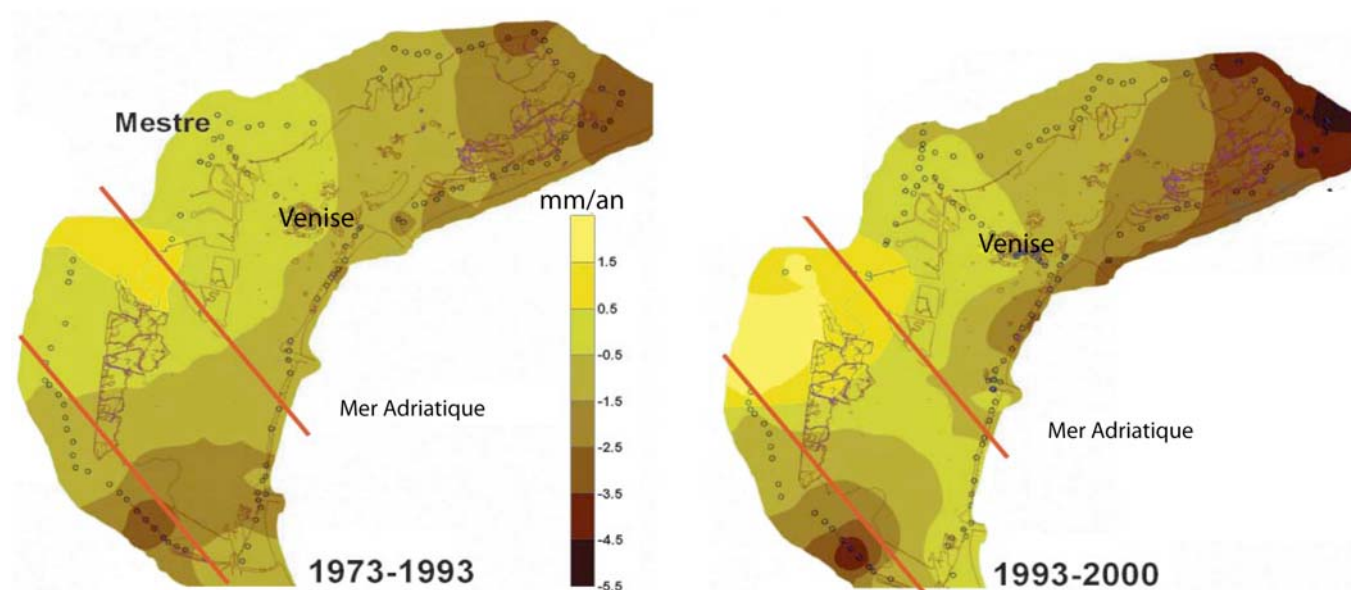


Figure II.6 : Cartes montrant le taux de déplacement vertical en mm/an durant les périodes 1973-1993 et 1993-2000. Les valeurs positives indiquent un soulèvement, et les valeurs négatives une subsidence du sol. Les lignes rouges représentent les failles régionales. Modifié d'après Brambati et al. (2003) et Carbognin et al. (2004).

Plus particulièrement dans la zone sud, la subsidence a été accentuée par les travaux d'aménagement et d'assèchement des marais, qui ont consisté à drainer les zones humides et ont ainsi entraîné une compaction des sédiments Holocène. Désormais, la subsidence est principalement due à une perte de CO_2 par oxydation de la matière organique présente dans les sols tourbeux. Le drainage agricole des terrains côtiers, riches en sols organiques (histosols), entraîne en effet des conditions aérobiques qui permettent à l'activité microbienne d'oxyder le carbone contenu dans les sols organiques, entraînant ainsi sa perte sous forme de CO_2 gazeux du sol vers l'atmosphère (Deverel et Rojstaczer, 1996 ; Moore et Dalva, 1997). Dans la zone sud riche en histosols, les taux de subsidence relatifs à ce processus peuvent être

localement supérieurs à 2 cm/an (Fornasiero et al., 2002 ; Carbognin et al., 2004 ; Teatini et al., 2005 ; Gambolati et al., 2006). Ainsi, le bassin versant dans cette zone est majoritairement situé sous le niveau de la mer et l'hydrologie de surface est régie par une régulation artificielle : de nombreux canaux et stations de pompage ont été construits afin de forcer le drainage de la zone et d'éviter ainsi l'inondation des terres.

II.4. Contexte hydrologique

II.4.1. Régime hydrodynamique de la lagune

L'hydrologie de la lagune est caractérisée d'une part par les échanges entre la lagune et la mer à travers les passes, et d'autre part par les apports d'eau du continent par les cours d'eaux de surface. La contribution des eaux souterraines dans le bilan hydrologique reste très mal connue, et constitue l'un des objectifs du présent travail.

La lagune de Venise est protégée de la mer Adriatique par trois cordons littoraux de dunes sableuses (Cavallino, Lido et Pellestrina) interrompus par les trois embouchures (Figure II.1). La lagune de Venise et la Mer Adriatique sont souvent considérées comme deux systèmes indépendants car ils ne communiquent que par ces trois portes étroites. Les échanges d'eau entre ces deux systèmes sont induits par la marée, le forçage atmosphérique (vent) et l'apport d'eau douce continentale. Le renouvellement de l'eau à l'intérieur de la lagune est assuré par le cycle de marée à travers les trois portes. Le Golfe de Venise est la seule zone côtière de l'Adriatique Nord qui présente une marée importante, caractérisée par un régime microtidal d'amplitude moyenne de 0,6 à 0,8 m. Plus précisément, dans la lagune de Venise, la marée a une excursion moyenne de 35 cm à marée basse et 100 cm à marée haute. La différence de phase entre les trois portes est induite principalement par l'onde de marée qui progresse vers le nord, c'est-à-dire en direction opposée des courants de marée diurne et semi-diurne dans l'Adriatique ouverte (Gacic et al., 2004). En effet, la circulation locale est anti-cyclonique en zone côtière alors que la circulation générale de la Mer Adriatique du Nord est cyclonique (Bergamasco et al., 1998). Occasionnellement, le forçage atmosphérique peut jouer un rôle important : les deux vents principaux de la zone étant la Bora (nord-est) et le Sirocco (est, sud-est).

Umgiesser et al. (2004) ont développé un modèle hydrodynamique de la lagune pour étudier les processus physiques et la circulation générale au sein de la lagune. Il en résulte que

la circulation induite par les échanges entre la mer et la lagune aux trois embouchures divise la lagune en trois sous - bassins séparés par des lignes de partage des eaux où le flux résiduel est minimal. De plus, la lagune est une zone de transit et présente une distribution de salinité qui induit une division longitudinale, dépendant de l'importance relative des apports d'eau douce par les rivières ou d'eau marine par les échanges aux embouchures. Sur la base de ces caractéristiques hydrodynamiques, la lagune peut être divisée en dix sous-bassins hydrologiquement et physiquement homogènes (Solidoro et al., 2004a) (Figure II.7). Les flux d'échange entre les différentes zones de ce modèle en boîte, en condition stationnaire et également sous l'influence de différents forçages atmosphériques, ont été simulés permettant ainsi de caractériser le régime de circulation hydrologique dans la lagune en conditions réelles. Ainsi, les entrées d'eau douce sont majoritaires dans la partie nord, et se trouvent compensées par le flux en sortie au sud à travers l'embouchure de Chioggia. Les flux d'échange aux portes ont également été caractérisés par mesure de courantométrie, et sont cohérents avec les flux issus de la modélisation (Bianchi et al., 2004 ; Gacic et al., 2005). Les flux d'échange aux trois portes sont de l'ordre de $5000 \text{ m}^3/\text{s}$.

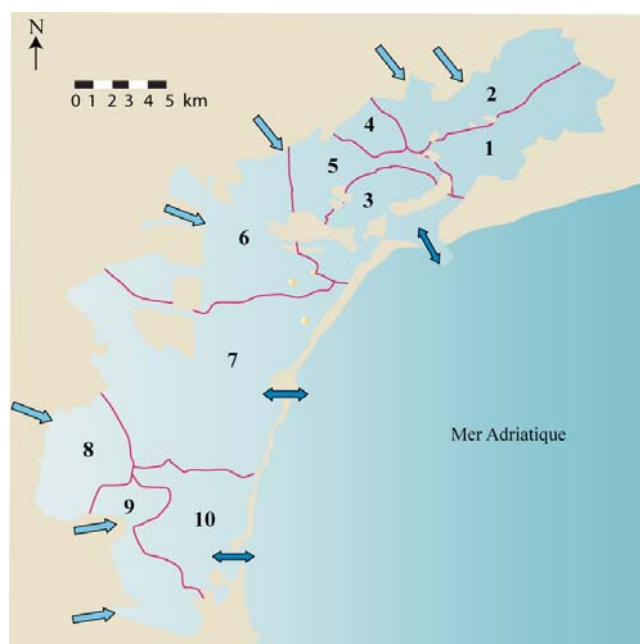


Figure II.7 : Carte montrant la division de la lagune en dix sous-bassins physiquement homogènes. La circulation hydrodynamique est principalement induite par la marée (flèches doubles) et les apports d'eaux de surface (flèche simple). Modifié d'après Solidoro et al. (2004a).

II.4.2. Les apports d'eau de surface

Le régime hydrologique est également influencé par les apports d'eau de surface, qui varient au cours de l'année selon les conditions de précipitations. Les précipitations diminuent du bassin Nord au bassin Sud passant d'environ 1000 mm/an à 660 mm/an. Sur le siècle dernier, les précipitations moyennes annuelles pour le bassin sud ont été d'environ 700 – 750 mm par an (Zaggia et al., 2004 ; Zuliani et al., 2005). Il n'existe pas à notre connaissance de données précises sur l'évaporation, mais la valeur moyenne sur l'ensemble de la lagune est d'environ 600 mm/an (données de l'IES).

La lagune draine un bassin versant de 1850 km², traversé par de nombreuses rivières prenant leur source dans les Alpes ou les Apennins, ou bien émergeant d'une ligne de résurgence située à une dizaine de kilomètres du bord lagunaire (Figure II.8). Entre 2000 et 2002, le projet DRAIN a permis de caractériser l'état hydrologique de surface en étudiant les 12 tributaires majeurs de la plaine vénitienne et en mesurant leurs débits : l'apport d'eau douce par les rivières sur l'ensemble de la lagune a été mesuré à 35,5 m³/s, mais est très hétérogène du nord au sud (Zuliani et al., 2005). En effet, du bassin Nord au bassin Sud, les apports d'eau douce externe au réseau hydrographique diminuent progressivement, l'élévation du sol diminue, et les caractéristiques du terrain changent considérablement. Les tributaires les plus importants se trouvent dans l'aire nord de la lagune : cette zone reçoit en effet plus de 50 % des débits en 2001 (Solidoro et al., 2004b). Les infrastructures hydrauliques pour la gestion de l'eau évoluent également en fonction de ces caractéristiques hydrologiques. Le drainage, qui est majoritairement naturel dans le nord, se trouve soumis à plus de régulation dans la partie sud, devenant totalement mécanique dans certains sous-bassins de la basse plaine.

Le bassin sud est traversé par trois rivières : Brenta, Adige et Bacchiglione. L'Adige prend sa source dans les Pré-Alpes italiennes (Resia, 1550 m). Le Brenta prend sa source à plus basse altitude dans la région du Trentin (Caldonazzo, 506 m) et coule vers le Sud en longeant la lagune, sans recevoir d'affluents ou de contribution anthropique. Le Bacchiglione prend également sa source dans cette région (Monte Pasudio, 1100m) et collecte sur son passage des eaux de drainage. Ces trois rivières trouvent leur exutoire dans la mer Adriatique au sud de la lagune, et ne contribuent donc pas à l'apport d'eau de surface dans la lagune.

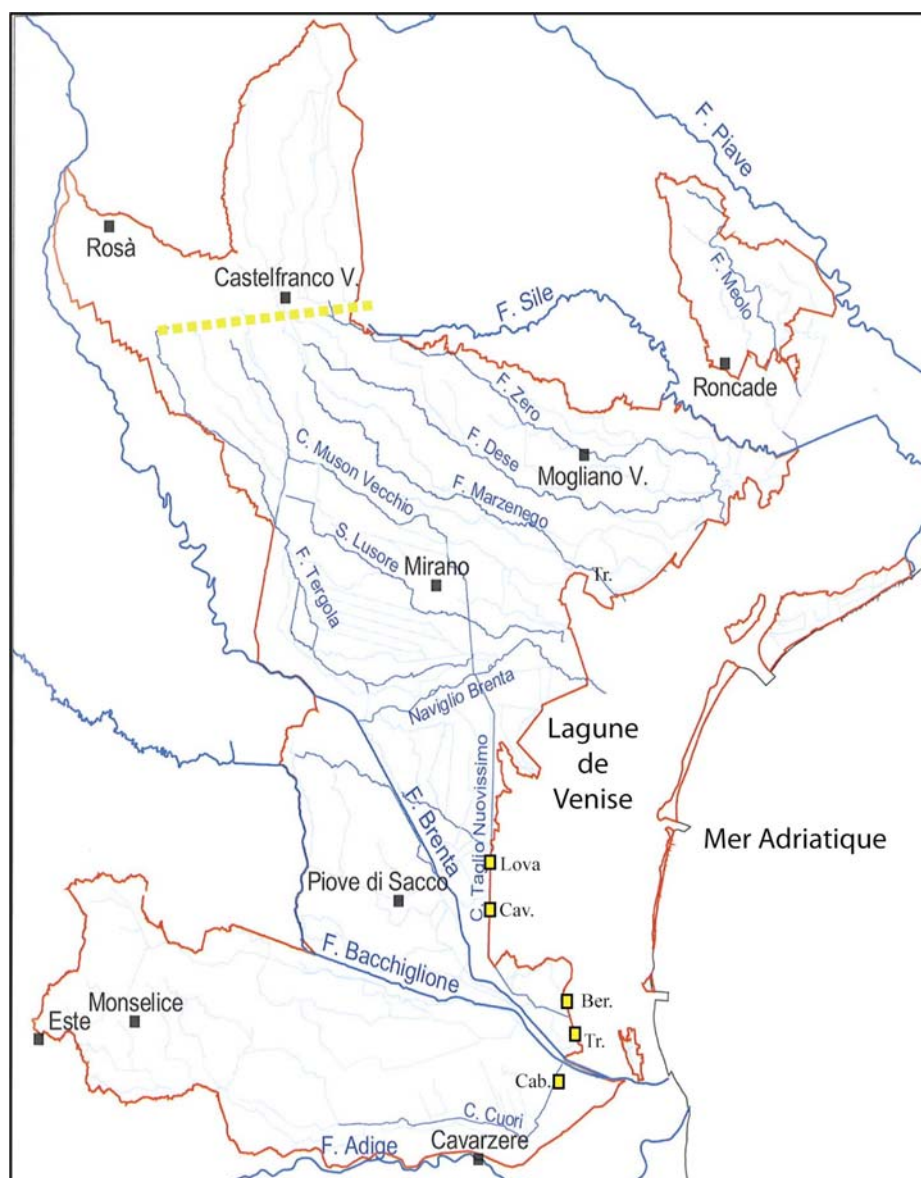


Figure II.8 : Contexte hydrologique de surface. Les carrés jaunes localisent les stations de pompage. La ligne en pointillé jaune représente la ligne de résurgence de la majorité des fleuves. Modifié d'après Ragazzi et al. (2004).

La basse plaine est une zone humide de par ses caractéristiques physiques (côte basse et pente faible entraînant le ralentissement du flux des rivières). Dans ce contexte, l'action de l'Homme sur le paysage a reposé sur un patient travail d'aménagement hydrologique : assèchement des zones humides, régulation des eaux de surface pour la survie de la zone et pour le développement des activités agricoles principalement. La structure actuelle de la zone est donc le résultat de cette intervention de l'Homme sur la nature. Les premiers travaux de mise en valeur agricole du territoire ont été effectués par les Romains qui adaptèrent leurs

activités agricoles au complexe hydrographique naturel en formant les centuriations (système d'urbanisation romaine). Les conditions environnementales et la fertilité de la terre ont pu rester productives à cette époque grâce aux interventions constantes (rehaussement des rives des fleuves notamment). Cependant, entre le Moyen-âge et la Renaissance, les périodes successives d'abandon de la plaine s'enchaînent et le réseau se trouve dégradé à cause de l'absence d'intervention humaine et de nombreuses destructions barbares. Les inondations des fleuves façonnent alors un territoire âpre, composé principalement de marécages qui empêchent la mise en culture des terres. Les premières interventions de récupération des terres sont dues aux moines bénédictins au 12^{ème} siècle. Ils créèrent un consortium pour les eaux afin de réorganiser l'agriculture et l'économie de la zone. Des travaux d'aménagement hydraulique et de mise en culture des terrains sont alors entrepris mais souvent mis à bas par les inondations de l'Adige et du Gorzone, ainsi que par les guerres. La récupération du territoire sur les eaux se concrétise alors lentement avec les travaux d'assèchement effectués par les vénitiens, et à travers les travaux d'aménagement hydraulique des cours d'eaux, la création de nombreux canaux artificiels, et la déviation de cours d'eau. Mais le manque de rotation des cultures appauvrit les terres, et le déséquilibre territorial, dû aux fréquentes et désastreuses cassures des digues, ainsi qu'aux inondations de l'Adige, entraînent une fois de plus l'échec du système d'aménagement hydraulique. La régulation ne devient possible qu'à la fin du 17^{ème} siècle avec le renforcement des digues et la déviation des cours d'eau en canaux. A partir de la seconde moitié du 19^{ème} siècle, la machine à vapeur va permettre une révolution salutaire. Le territoire est sub-divisé en plusieurs bassins selon les cotes d'élévation du sol, afin de garantir pour chaque bassin l'expulsion de l'eau grâce à des mécanismes entraînés par des moteurs à vapeur de puissance proportionnelle à la quantité d'eau à drainer. Les stations de pompage (« idrovora ») se multiplient alors pendant toute la deuxième moitié du 19^{ème} siècle, parallèlement à la construction de berges, rives et siphons. De nos jours, un réseau dense de canaux de drainage et d'irrigation est le résultat de ce complexe processus de transformations environnementales et agraires du territoire, qui s'est stabilisé avec les travaux imposants d'assèchement et d'aménagement hydrologique réalisés principalement à partir de la deuxième moitié du 19^{ème} siècle.

Une grande partie de ce bassin sud est actuellement sous le niveau de la mer. La zone est principalement consacrée à des activités agricoles et le système hydraulique est géré et contrôlé minutieusement par des consortiums de région. La zone sur laquelle nous avons travaillé est principalement gérée par les consortiums Adige-Bacchiglione et Bacchiglione-Brenta. Le maintien du niveau de la nappe superficielle y est assuré par un système complexe

de régularisation mécanisée des écoulements. L'irrigation, principalement effectuée en été ou lors de périodes de forte sécheresse, est assurée par des siphons. En période de fortes pluies, le réseau complexe de canaux sert à acheminer les eaux drainées de chaque sous-bassin vers les stations de pompage (« idrovora ») qui les déversent alors dans la lagune. Les idrovora principales, sont du Nord au Sud, situées à Cavaizza, Bernio, Trezze et enfin à Ca'Bianca (deuxième plus grande station de pompage d'Europe) (Figure II.8.). Les débits d'eau de surface déversée dans la lagune ne sont pas continus et sont maximaux en condition de précipitations extrêmes. Le volume d'eau moyen annuel drainé par les consortium Adige-Bacchiglione et Brenta-Bacchiglione est d'environ $1,5 \cdot 10^8 \text{ m}^3/\text{an}$, avec une grande variabilité associée à celle de la pluviométrie (Figure II.9).

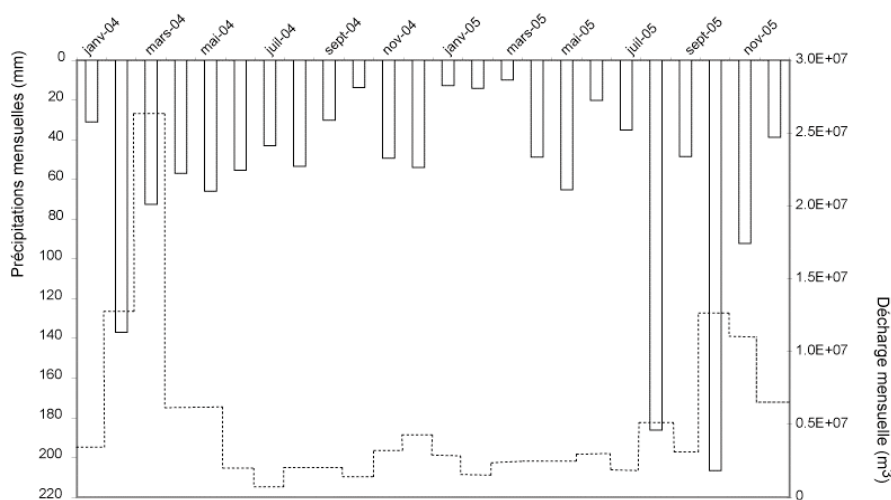


Figure II.9 : Quantité de précipitations en mm (trait plein, axe gauche) tombée sur le bassin sud de la lagune de Venise comparée au volume d'eau drainée par la station de pompage Ca'Bianca, la plus importante du bassin sud (trait en pointillé, axe droit).

Données : (Zaggia et al., 2004) ; Arpav (<http://www.arpa.veneto.it/home2/htm/home.asp>) ; consortium Adige-Bacchiglione (http://www.adigebacchiglione.it/attivita_en.html).

II.4.3. Hydrogéologie

Les caractéristiques hydrogéologiques de la plaine Vénitienne dépendent directement de la différence de lithologie entre la Haute Plaine et la Basse Plaine (Martelli et Granati, 2006). La Haute Plaine, au Nord, est composée de successions de cônes de déjection formés par des sédiments détritiques grossiers et perméables, principalement des graviers, supportant un aquifère indifférencié. Cette nappe est saturée sur des dizaines de mètres et la recharge en est assurée par l'infiltration des précipitations et des fleuves. Le niveau piézométrique se trouve à quelques centaines de mètres et finit par remonter jusqu'à la surface, au niveau de la

plaine moyenne, en descendant vers le sud : la nappe vient au jour aux points les plus dépressifs, créant une série de filets de résurgence de plaine, à l'origine des plus grands fleuves de la plaine du Nord (Sile, Marzenego, Dese...). Dans cette zone de transition, qui s'étale sur seulement quelques kilomètres, la fréquence des galets grossiers diminue, et le sous-sol est organisé en niveaux sub-horizontaux séparés par des couches de matériaux fins limo-argileux imperméables (Figure II.10).

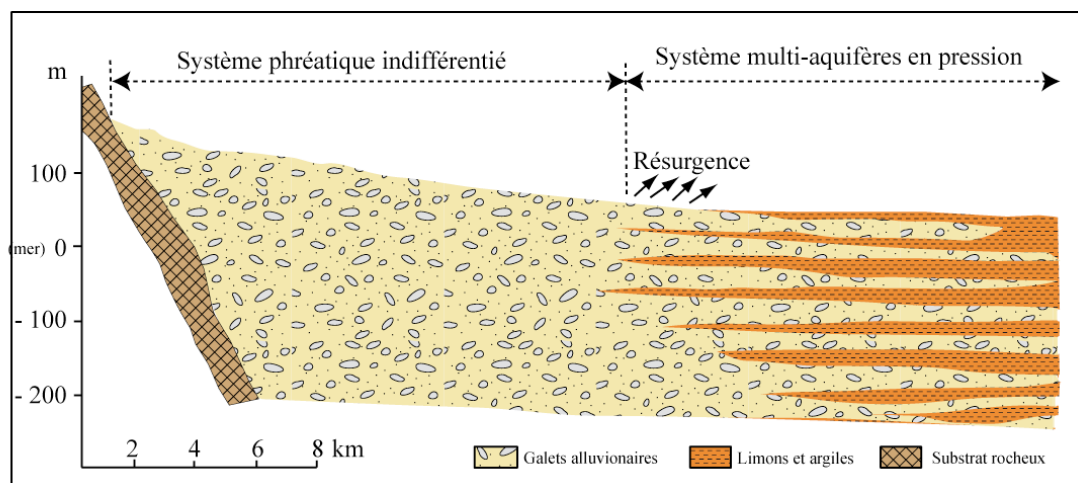


Figure II.10 : Modèle hydrologique de la plaine vénitienne. La figure représente une section Nord-Sud. Modifié d'après Tosi et al. (2000).

Se trouve ensuite au sud la Basse Plaine, qui s'étend de la ligne de résurgence à la ligne côtière. Elle est formée par des intercalations de larges couches d'argile et de sable, formant ainsi un système multi-aquifères sous pression, présent sur les 400m de sédiments holocènes et alimenté par l'aquifère en amont. Six aquifères (I à VI) confinés ont été identifiés, correspondant aux six cycles de transgression marine identifiés par Kent et al. (2002) (Figure II.11).

Des études stratigraphiques ont mis en évidence la présence d'un aquifère phréatique semi-confiné entre 0 et 50 m de profondeur dans la partie étudiée. Cet aquifère a une architecture complexe, et résulte d'une série de dépôts alluviaux, lagunaires, deltaïques et littoraux. De nombreux carottages ont permis de mettre en évidence le caractère homogène de cet aquifère d'un point de vue régional, mais les profils lithologiques sont difficiles à corrélérer géographiquement entre eux, mettant en évidence la complexité structurale de l'aquifère qui est partiellement confiné par la présence de nombreuses lentilles d'argiles.

Un des problèmes majeurs dans cette zone est la salinisation de l'aquifère et du sol par l'intrusion d'eau marine induite par la subsidence du sol au dessous du niveau de la mer et

l'augmentation du niveau marin. Ni le bilan hydrologique de la lagune, ni les données hydrogéologiques ne permettent de statuer sur l'existence et l'intensité de transferts d'eaux souterraines dans la lagune et la zone côtière. Potentiellement, ces circulations peuvent pourtant être un paramètre important dans le fragile équilibre hydro sédimentaire de l'ensemble de la zone. C'est ce qui justifie l'intérêt du programme Corila pour cette question, et en particulier l'étude entreprise dans les chapitres qui suivent.

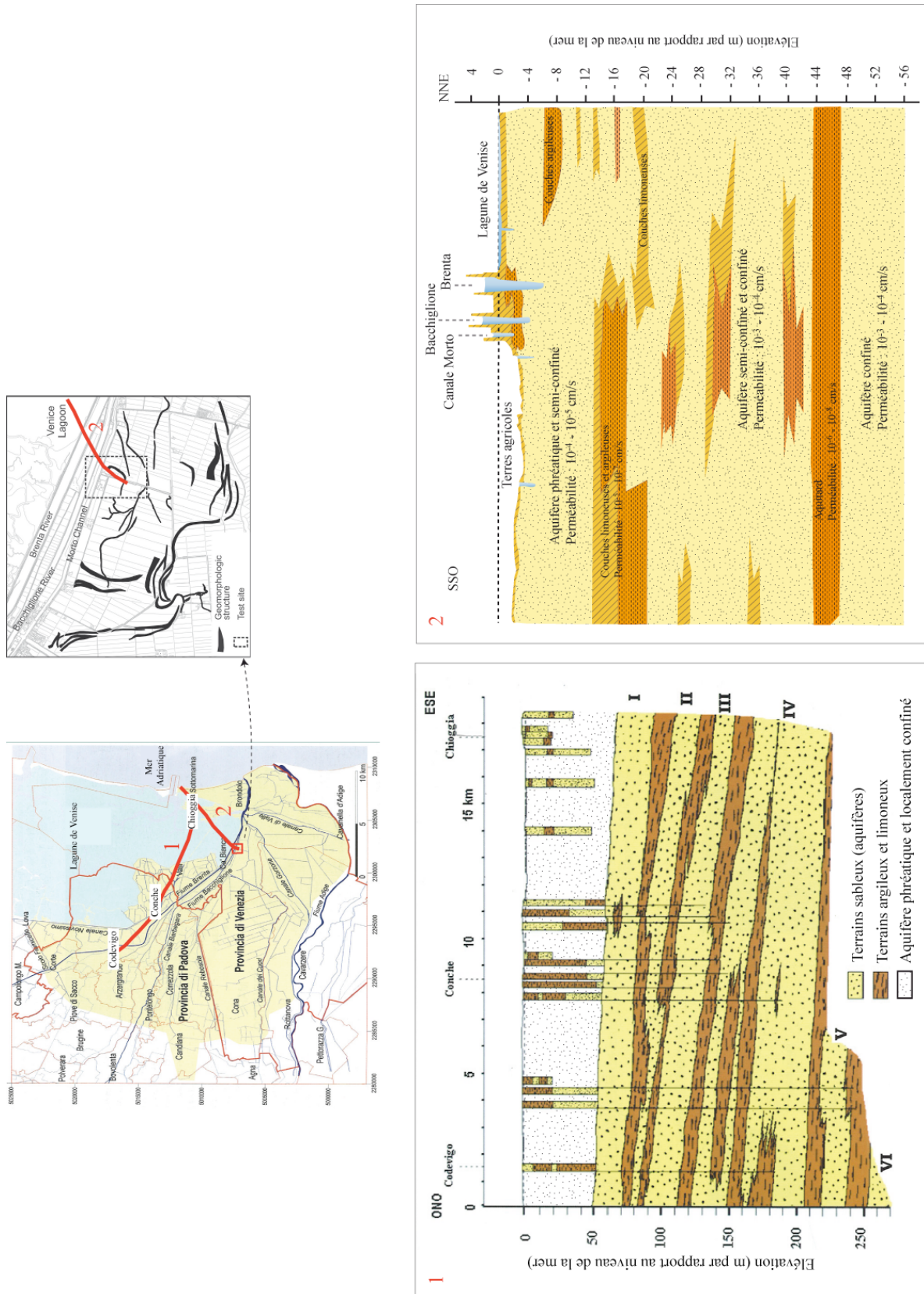


Figure II.11 : Coupes schématiques du système aquifère vénitien dans la partie sud. Les profils sont localisés sur la carte avec un zoom pour le profil 2. Le profil 1 montre une coupe sur 250 m de profondeur, alors que le profil 2 zoome sur les 50 m relatifs à l'aquifère semi - confiné étudié lors de cette thèse plus particulièrement. Modifié d'après Carbognin et al. (2004) et De Franco et al. (2009).

Références Bibliographiques

- Barbieri, C., Bertotti, G., Di Giulio, A., Fantoni, R. and Zoetemeijer, R., 2004. Flexural response of the Venetian foreland to the Southalpine tectonics along the TRANSALP profile. *Terra Nova*, 16(5): 273-280.
- Barbieri, C. et al., 2007. Natural subsidence of the Venice area during the last 60 Myr. *Basin Research*, 19(1): 105-123.
- Bergamasco, A., Carniel, S., Pastres, R. and Pecenik, G., 1998. A Unified Approach to the Modelling of the Venice Lagoon-Adriatic Sea Ecosystem. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 46(4): 483-492.
- Bianchi, F. et al., 2004. Variability and fluxes of hydrology, nutrients and particulate matter between the Venice Lagoon and the Adriatic Sea. Preliminary results (years 2001–2002). *Journal of Marine Systems*, 51(1-4): 49-64.
- Bondesan, M., Favero, V. and Viñals, M.J., 1995. New evidence on the evolution of the Po-delta coastal plain during the Holocene. *Quaternary International*, 29: 105-110.
- Brambati, A., Carbognin, L., Quaia, T., Teatini, P. and Tosi, L., 2003. The Lagoon of Venice: geological setting, evolution and land subsidence. *Episodes*, 26(3): 264-268.
- Camuffo, D., 1993. Analysis of the sea surges at Venice from AD 782 to 1990. *Theoretical and Applied Climatology*, 47(1): 1-14.
- Carbognin, L., Teatini, P. and Tosi, L., 2004. Eustacy and land subsidence in the Venice Lagoon at the beginning of the new millennium. *Journal of Marine Systems*, 51(1-4): 345-353.
- Carbognin, L. and Tosi, L., 2002. Interaction between Climate Changes, Eustacy and Land Subsidence in the North Adriatic Region, Italy. *Marine Ecology*, 23: 38-50.
- Carbognin, L. and Tosi, L., 2003. Il progetto ISES per l'analisi dei processi di intrusione salina e subsidenza nei territori meridionali delle province di Padova e Venezia.
- Carminati, E. and Di Donato, G., 1999. Separating natural and anthropogenic vertical movements in fast subsiding areas: the Po plain (N. Italy) case. *Geophysical Research Letters*, 26(15): 2.
- Carminati, E., Doglioni, C. and Scrocca, D., 2003. Apennines subduction-related subsidence of Venice (Italy). *Geophysical Research Letters*, 30(13): 1717.
- Carminati, E., Doglioni, C. and Scrocca, D., 2005. Magnitude and causes of long-term subsidence of the Po Plain and Venetian region. In: C.A. Fletcher and T. Spencer (Editors), *Flooding and Environmental Challenges for Venice and Its Lagoon: State of Knowledge*. Cambridge University Press, pp. 21-28.
- Castellarin, A. and Vai, G.B., 1986. Southalpine versus Po Plain Apenninic Arcs. In: C. Wezel (Editor), *The Origin of Arcs*. *Dev. Geotectonics*, pp. 253-280.
- Comerlati, A., Ferronato, M., Gambolati, G., Putti, M. and Teatini, P., 2004a. Saving Venice by sea water. *Journal Geophysical Research-Earth Surface*, 109: doi:10.1029/2004JF000119.
- Comerlati, A., Ferronato, M., Gambolati, G., Putti, M. and Teatini, P., 2004b. Saving Venice by seawater. *Journal of Geophysical Research-Earth Surface*, 109(F3): F03006.
- De Franco, R. et al., 2009. Monitoring the saltwater intrusion dynamics by time lapse electrical resistivity tomography: the Chioggia test site (Venice Lagoon, Italy). *Journal of Applied Geophysics* (submitted).
- Deheyn, D.D. and Shaffer, L.R., 2007. Saving Venice: Engineering and ecology in the Venice lagoon. *Technology in Society*, 29(2): 205-213.
- Deverel, S.J. and Rojstaczer, S., 1996. Subsidence of agricultural lands in the Sacramento-San Joaquin Delta. California: Role of aqueous and gaseous carbon fluxes: *Water Resources Research*, 32(8): 2359-2367.

- Fontes, J.C. and Bortolami, G., 1973. Subsidence of the Venice area during the past 40,000 yr. *Nature*, 244(5415): 339-341.
- Fornasiero, A. et al., 2002. Subsidence due to peat soil loss in the Zennare Basin (Italy): Design and set-up of the field experiment. In: P. Campostrini (Editor), *Scientific Research and Safeguarding of Venice*. Istituti di Scienze Lettere ed Arti, pp. 201-215.
- Gacic, M., Kovacevic, V., Mosquera, I.M., Mazzoldi, A. and Cosoli, S., 2005. Water fluxes between the Venice Lagoon and the Adriatic Sea. *Flooding and Environmental Challenges for Venice and its Lagoon: State of Knowledge*.: 431-444.
- Gacic, M. et al., 2004. Temporal variations of water flow between the Venetian lagoon and the open sea. *Journal of Marine Systems*, 51(1-4): 33-47.
- Gambolati, G., Putti, M., Teatini, P. and Gasparetto Stori, G., 2006. Subsidence due to peat oxidation and impact on drainage infrastructures in a farmland catchment south of the Venice Lagoon. *Environmental Geology*, 49(6): 814-820.
- Gatto, P. and Carbognin, L., 1981. The Lagoon of Venice: natural environmental trend and man-induced modification. *Hydrological Sciences Bulletin*, 26(4): 379-391.
- Giupponi, C., Eiselt, B. and Ghetti, P.F., 1999. A multicriteria approach for mapping risks of agricultural pollution for water resources: The Venice Lagoon watershed case study. *Journal of Environmental Management*, 56(4): 259-269.
- Kent, D.V., Rio, D., Massari, F., Kukla, G. and Lanci, L., 2002. Emergence of Venice during the Pleistocene. *Quaternary Science Reviews*, 21(14-15): 1719-1727.
- Lambeck, K., Antonioli, F., Purcell, A. and Silenzi, S., 2004. Sea-level change along the Italian coast for the past 10,000 yr. *Quaternary Science Reviews*, 23(14-15): 1567-1598.
- Leonardi, P., 1968. *Trattato di geologia*. Unione Tipografico-editrice Torinese, 984 pp.
- Martelli, G. and Granati, C., 2006. The confined aquifer system of Friuli Plain (North Eastern Italy): analysis of sustainable groundwater use. *Giornale di Geologia Applicata*, 3: 59-67.
- Massari, F. et al., 2004. The environment of Venice area in the past two million years. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 202(3-4): 273-308.
- Moore, T.R. and Dalva, M., 1997. Methane and carbon dioxide exchange potentials of peat soils in aerobic and anaerobic laboratory incubations. *Soil Biology and Biochemistry*, 29(8): 1157-1164.
- Neil, D.T., 2002. A thousand years of human-coastal interactions in Venice: lesson from the Serene Republic. In: B. Thorn and P. Coughlan (Editors), *Coast to Coast 2002 Coastal Council, NSW; EPA, QLD Tweed Heads* pp. 318-321.
- Ragazzi, F., Vinci, I., Garlato, A., Giandon, P. and Mozzi, P., 2004. *Carta dei suoli del bacino scolante in laguna di Venezia*, 398 pp.
- Ravera, O., 2000. The Lagoon of Venice: the result of both natural factors and human influence. *Journal of limnology*, 59: 19-30.
- Solidoro, C., Melaku Canu, D., Cucco, A. and Umgiesser, G., 2004a. A partition of the Venice Lagoon based on physical properties and analysis of general circulation. *Journal of Marine Systems*, 51(1-4): 147-160.
- Solidoro, C., Pastres, R., Cossarini, G. and Ciavatta, S., 2004b. Seasonal and spatial variability of water quality parameters in the lagoon of Venice. *Journal of Marine Systems*, 51(1-4): 7-18.
- Teatini, P. et al., 2005. Mapping regional land displacements in the Venice coastland by an integrated monitoring system. *Remote sensing of environment*, 98(4): 403-413.
- Tosi, L., Carbognin, L., Teatini, P., Rosselli, R. and Gasparetto-Stori, G., 2000. The ISES Project subsidence monitoring of the catchment basin south of the Venice Lagoon (Italy). *Land Subsidence*, 2: 113-126.

- Umgiesser, G., Melaku Canu, D., Cucco, A. and Solidoro, C., 2004. A finite element model for the Venice Lagoon. Development, set up, calibration and validation. *J Mar Syst*, 51: 123-145.
- Zaggia, L., Zuliani, A., Collavini, F. and Zonta, R., 2004. Flood events and the hydrology of a complex catchment: the drainage basin of the Venice Lagoon. *Coastal Environment V: Incorporating Oil Spill Studies*, 10: 163-172.
- Zuliani, A., Zaggia, L., Collavini, F. and Zonta, R., 2005. Freshwater discharge from the drainage basin to the Venice Lagoon (Italy). *Environment International*, 31(7): 929-938.

CHAPITRE III

MATERIEL ET METHODOLOGIE

ANALYSE DU RADIUM PAR SPECTROMETRIE DE MASSE A THERMO-IONISATION

CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODOLOGIE - ANALYSE DU RADIUM PAR SPECTROMETRIE DE MASSE A THERMO-IONISATION

III.1. Introduction

Un des principaux objectifs de cette thèse résidait dans la mise en place de mesures des isotopes du radium ^{226}Ra et ^{228}Ra par spectrométrie de masse à thermo-ionisation (TIMS). Les techniques analytiques permettant de mesurer le radium sont nombreuses : émanation de radon, comptage γ , scintillation liquide, α -spectrométrie, ICP-MS et TIMS et présentent divers avantages. Les deux dernières méthodes sont les mieux adaptées pour obtenir une meilleure précision sur de plus petits volumes. Les premières mesures des isotopes du radium par TIMS ont été effectuées par Volpe et al. (1991) et Cohen et O'Nions (1991) sur des échantillons géologiques. Ces travaux ont mis en avant l'avantage de cette méthode pour mesurer des quantités de radium à l'état de trace (de l'ordre du fg), et ainsi pouvoir travailler sur de faibles quantités d'échantillon, tout en obtenant une très bonne précision analytique comparée aux autres techniques. Cette méthode a été utilisée majoritairement par la suite lors d'études sur les déséquilibres radioactifs dans les roches volcaniques (Chabaux et al., 1994; Claude-Ivanaj et al., 1998; Pietruszka et al., 2002; Yokoyama et Nakamura, 2004). Il existe à ce jour peu d'études recensées dans la littérature relatant l'utilisation de cette méthode pour mesurer le radium dans des échantillons d'eau (Ghaleb et al., 2003; Ollivier et al., 2008). Bien que les procédés chimiques de séparation du radium aient évolué au cours de ces études, la mesure du radium dans des échantillons d'eau ne constitue cependant pas une technique de routine et son utilisation requière un contrôle analytique par de nombreux tests de reproductibilité et de vérification de chaque étape afin d'obtenir des analyses les plus linéaires possibles.

III.2. Principe théorique de la dilution isotopique

Le principe de la dilution isotopique se base sur l'ajout d'une quantité connue (en concentration et en poids) d'une solution enrichie (appelée communément traceur ou

« spike ») en un des isotopes de l'élément X que l'on veut doser, à la solution de l'échantillon dont on connaît le poids exact de départ. Pour les isotopes du radium, on cherche à mesurer la quantité en ^{226}Ra et on utilise alors comme traceur une solution enrichie en isotope ^{228}Ra .

L'équation de la dilution isotopique qui permet de calculer l'abondance en ^{226}Ra dans un échantillon est la suivante :

$$\left[^{226}\text{Ra} \right]_{ech} = \left[^{228}\text{Ra} \right]_{sp} * \frac{m_{sp}}{m_{ech}} * \frac{M_{226}}{M_{228}} * \left[\frac{\left(\frac{^{226}\text{Ra}}{^{228}\text{Ra}} \right)_{mes} - \left(\frac{^{226}\text{Ra}}{^{228}\text{Ra}} \right)_{sp}}{1 - \left(\frac{^{226}\text{Ra}}{^{228}\text{Ra}} \right)_{mes} * \left(\frac{^{228}\text{Ra}}{^{228}\text{Ra}} \right)_{ech}} \right]$$

[-] concentration de l'isotope

(-) rapport isotopique mesuré par TIMS

M masse molaire

m masse gravimétrique

Les indices *sp*, *ech*, *mes* sont utilisés respectivement pour caractériser le spike (traceur), l'échantillon et la mesure.

L'incertitude globale sur la quantité mesurée par dilution isotopique se calcule par propagation d'erreur (De Bievre et Debus, 1965; Pin et Le Fevre, 2002) (encart III.1). Les facteurs qui conditionnent cette incertitude sont la précision sur la concentration du traceur, la précision des pesées, l'incertitude sur les différents rapports isotopiques mesurés. L'erreur produite sur la mesure de la concentration dépend fortement du rapport isotopique du mélange (échantillon + traceur) que l'on mesure. La qualité de la dilution permet d'atténuer cette erreur, en évitant les phénomènes de sur-spikage ou sous-spikage, auxquels cas le rapport mesuré tend à rejoindre soit celui du spike, soit celui de l'échantillon. Pour les cas les plus simples, l'erreur dépend uniquement de l'incertitude sur le rapport mesuré R_m , incertitude amplifiée d'un facteur défini par Webster (1960) calculé à partir de la propagation de l'erreur dans l'équation de dilution isotopique (encart III.1). La précision optimale est alors obtenue si le rapport isotopique mesuré R_{mes} vérifie : $R_{mes} = \sqrt{R_{sp} * R_{ech}}$.

Les quantités d'échantillons et de traceur dans le mélange sont alors calculées en fonction de ce rapport optimal.

Propagation de l'erreur dans l'équation de dilution isotopique

Equation de dilution isotopique :
$$N_{226,ech} = N_{228,sp} * \frac{(R_{sp} - R_{mes})}{\left(\frac{R_{mes}}{R_{ech}} - 1\right)}$$

Incertitude sur la quantité de $^{226}\text{Ra}_{ech}$:

$$\sigma^2(N_{226,ech}) = \frac{\partial N_{226,ech}}{\partial N_{228,sp}} * \sigma^2(N_{228,sp}) + \frac{\partial N_{226,ech}}{\partial R_{sp}} * \sigma^2(R_{sp}) + \frac{\partial N_{226,ech}}{\partial R_{mes}} * \sigma^2(R_{mes}) + \frac{\partial N_{226,ech}}{\partial R_{ech}} * \sigma^2(R_{ech})$$

Dérivation partielle en fonction de chaque terme indépendant :

- $$\frac{\partial N_{226,ech}}{\partial N_{228,sp}} = \frac{R_{sp} - R_{mes}}{\frac{R_{mes}}{R_{ech}} - 1}$$
- $$\frac{\partial N_{226,ech}}{\partial R_s} = N_{228,sp} * \frac{1}{\frac{R_{mes}}{R_{ech}} - 1}$$
- $$\frac{\partial N_{226,ech}}{\partial R_{mes}} = \frac{\left(1 - \frac{R_{sp}}{R_{ech}}\right) * N_{228,sp}}{\left(\frac{R_{mes}}{R_{ech}} - 1\right)^2}$$
- $$\frac{\partial N_{226,ech}}{\partial R_{ech}} = \frac{-R_{mes} * (R_{sp} - R_{mes}) * N_{228,sp}}{\left[R_{ech} * \left(\frac{R_{mes}}{R_{ech}} - 1\right)\right]^2}$$

Encart III.1 : Equations utilisées pour le calcul de la propagation d'erreur sur la quantité de ^{226}Ra mesurée dans les échantillons par le principe de la dilution isotopique.

III.3. Les traceurs isotopiques (« spike ») enrichis en ^{228}Ra

Trois traceurs différents ont été fabriqués et utilisés lors des expériences effectuées au laboratoire : SpRa2, SpRa3 et SpRa5.

Le traceur SpRa2 a été fabriqué par Christelle Claude et Patrick Ollivier en 2005 à partir d'une solution de thorium concentrée (Aldrich, 1000ppm) à l'équilibre séculaire $^{228}\text{Ra}/^{232}\text{Th}$, après séparation du thorium et du radium par des passages successifs sur des résines échangeuses d'ions AG1W50-X8 (10ml) en milieu HNO_3 7,5 N d'après le protocole de Chabaux et al. (1994). Les traceurs SpRa3 (2006) et SpRa5 (2007) ont été préparé pour ce travail à partir d'une même solution mère de sels de Thorium [$\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] de concentration 2500 ppm (source IPGP, Université Paris 7, France). La séparation du thorium et du radium a été effectuée selon le même protocole.

Les concentrations des différents traceurs ont été calibrées à partir de deux standards différents : l'uraninite HU-1 en supposant ce standard à l'équilibre séculaire pour le couple $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$ (Ghaleb et al., 2003), ainsi que différents aliquotes du standard NIST de ^{226}Ra (SRM-4966) certifié à $268,2 \text{ Bq.kg}^{-1}$ ($^{226}\text{Ra} = 7,329 \text{ ng/g}$), (Tableau III.1). Les concentrations calibrées à partir d'aliquotes du standard NIST donnent des concentrations en ^{228}Ra systématiquement plus élevées (entre 2 et 4% selon le spike calibré et l'aliquote utilisé, Figure III.1). Nous avons décidé d'utiliser ici les concentrations calculées à partir des calibrations avec les solutions HU-1. En effet, le traceur SpRa2 a été calibré avec deux solutions différentes de HU-1 qui donnent des résultats concordant entre eux à moins de 1%. La solution standard NIST est certifiée à 1,2% mais la calibration des traceurs s'est faite à partir d'aliquotes dilués de cette solution, et se rajoutent donc des facteurs d'incertitude liés aux dilutions successives qui peuvent être à l'origine de l'écart observé entre les deux traceurs.

Les compositions isotopiques ainsi que les teneurs en ^{232}Th ont été déterminées par spectrométrie de masse (Tableau III.1). Les rapports isotopiques $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ des traceurs SpRa3 et SpRa5, fabriqués à partir de la même solution mère, sont concordants entre eux à moins de 1% à leur date de séparation. Les teneurs en ^{232}Th pour chaque traceur sont de l'ordre du pg/g produisent des quantités de ^{228}Ra négligeables par rapport au teneur du traceur sur sa durée d'utilisation approximative d'un an.

Traceur	Date séparation Ra/Th	[²²⁸ Ra] fg/g	[²²⁸ Ra] fg/g	²²⁶ Ra/ ²²⁸ Ra	[²³² Th] pg/g
		HU-1	NIST		
SpRa2	14/04/2005	52,031 ± 0,276 (0,5% à 2σ; n=8)	54,309 ± 0,921 (1,7% à 2σ; n=10)	0,1151 ± 0,0014 (1,2% à 2σ; n=6)	91
SpRa3	05/07/2006	28,626 ± 0,142 (0,5% à 2σ; n=7)	29,463 ± 0,877 (1,6% à 2σ; n=7)	0,4612 ± 0,0047 (1,1% à 2σ; n=5)	56
SpRa5	02/03/2007	130,758 ± 0,062 (0,1% à 2σ; n=2)	134,324 ± 0,318 (0,2% à 2σ; n=4)	0,4660 ± 0,0014 (0,3% à 2σ; n=3)	nd

Tableau III.1 : Concentrations en ²²⁸Ra calibrées par HU-1 et les aliquotes du standard NIST (moyennées à la date de séparation Ra/Th), rapports isotopiques ²²⁶Ra/²²⁸Ra (moyennées à la date de séparation Ra/Th), et concentrations en ²³²Th des trois traceurs utilisés au cours de ces travaux.

La concentration en ²²⁸Ra et le rapport isotopique ²²⁶Ra/²²⁸Ra des différents traceurs ont été mesurés régulièrement au cours de la thèse afin de suivre leur évolution en fonction du temps (Figure III.2a,b,c).

La figure III.3 représente l'évolution de l'incertitude sur la mesure de ²²⁶Ra en fonction de la quantité de ²²⁶Ra de l'échantillon et de la quantité de traceur ²²⁸Ra rajoutée (²²⁸Ra_{sp}/²²⁶Ra_{éch}) pour le traceur SpRa2. Les préparations d'échantillons pour les mesures de dilution isotopique ont essayé d'être optimisées pour les traceurs en utilisant ces courbes afin d'obtenir la meilleure précision possible.

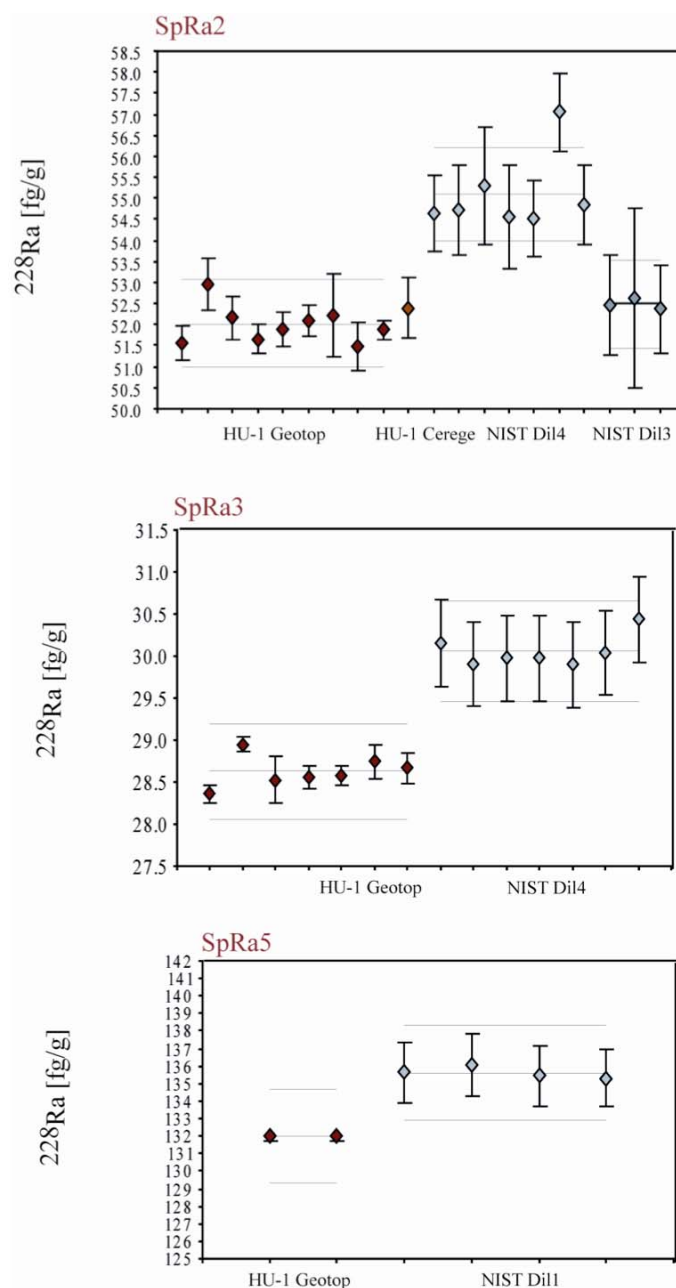


Figure III.1 : Concentrations en ^{228}Ra (fg/g) calculées lors de la calibration des trois traceurs par différents standards. Les barres d'erreur associées aux point de mesures représentent l'erreur sur la mesure calculée par propagation d'erreur. La concentration moyenne (trait plein), ainsi que la reproductibilité externe (2σ , traits en pointillés) sont indiquées pour chaque calibration. Les concentrations en ^{226}Ra des solutions standard sont de 630,77 fg/g (HU-1 Geotop), 85,11 fg/g (HU-1 Cerege), 75056 fg/g (NIST-dil1), 240,39 fg/g (NIST-dil3) et 234,1 fg/g (NIST-dil4). Les concentrations en ^{226}Ra des solutions HU-1 ont été calculées à partir de la teneur en ^{238}U en supposant les solutions à l'équilibre séculaire pour le rapport $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$. Les concentrations en ^{226}Ra des standards NIST ont été calculées par rapport à la concentration certifiée de la solution mère corrigée par les facteurs de dilution appliqués lors de la préparation des aliquotes.

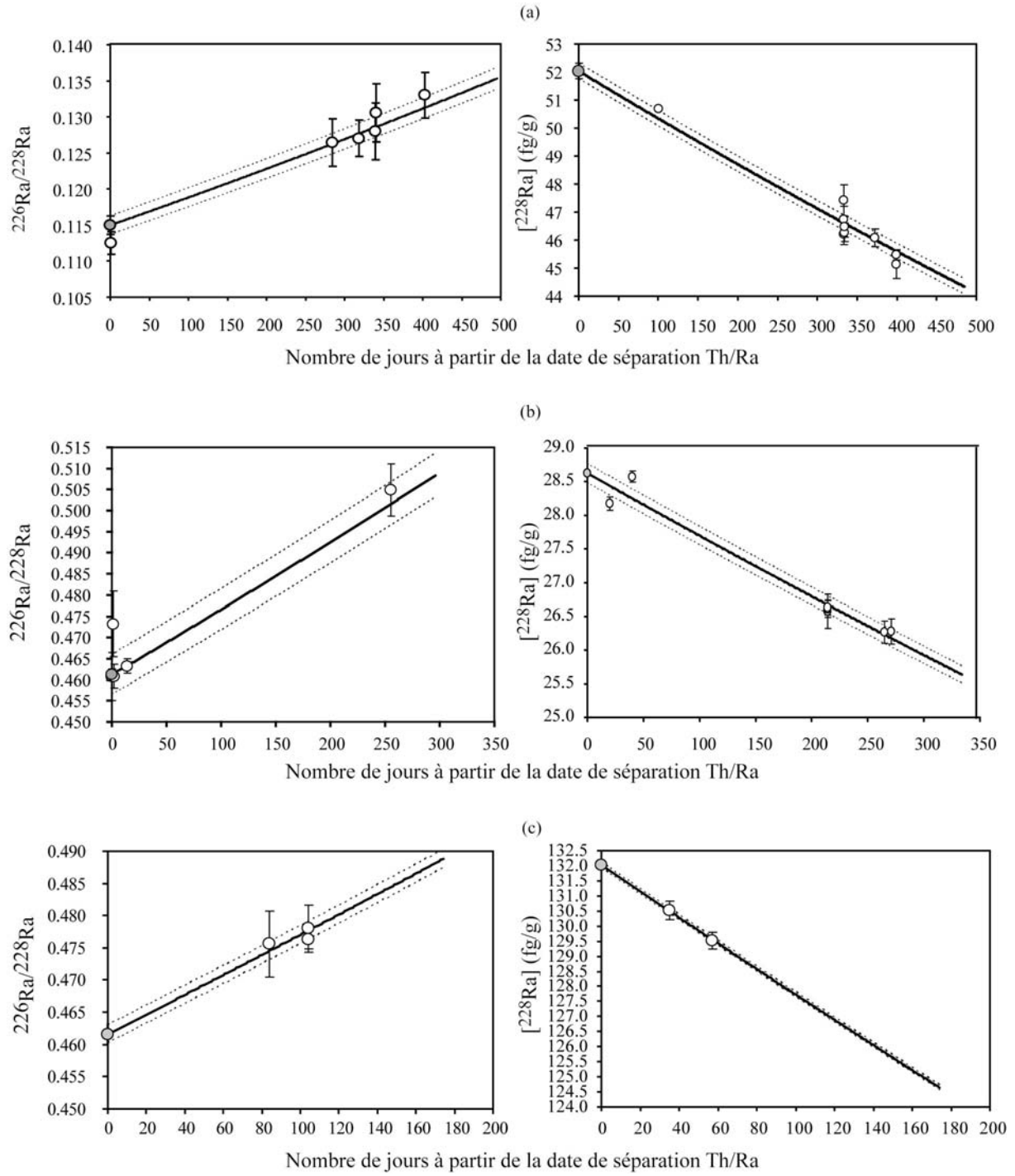


Figure III.2 : Evolution au cours du temps des rapport isotopiques $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ et de la concentration en ^{228}Ra des traceurs SpRa2 (a), SpRa3 (b) et SpRa5 (c). Les courbes en trait plein représentent l'évolution théorique, l'erreur sur la moyenne (2σ) est représentée en trait pointillé.

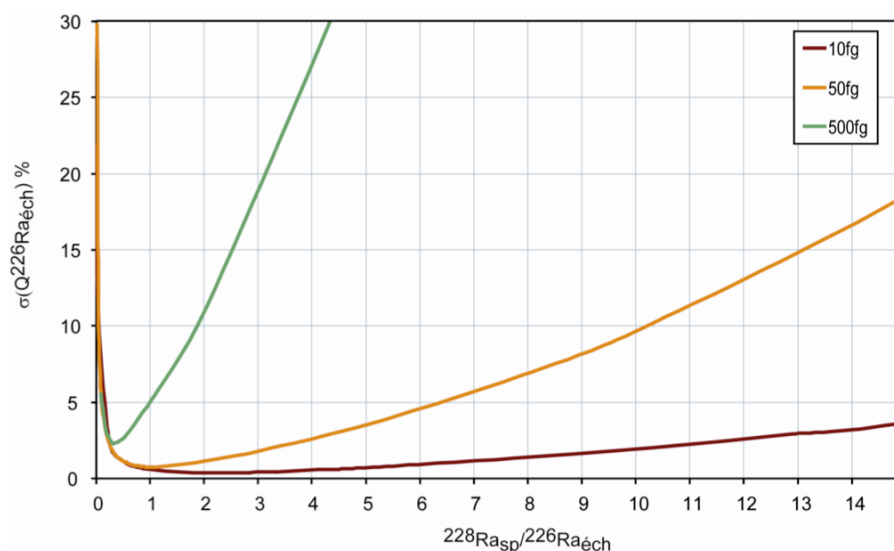


Figure III.3 : Evolution de l'erreur propagée (2σ) sur la concentration calculée en ^{226}Ra de l'échantillon (encart III.1). L'erreur est reportée ici en fonction du rapport $^{226}\text{Ra}_{\text{éch}}/^{228}\text{Ra}_{\text{sp}}$, pour différentes teneurs en ^{226}Ra dans l'échantillon (10, 50 et 500fg). Les résultats présentés ici sont relatifs au traceur SpRa2 : la concentration en ^{228}Ra et le rapport $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ sont connus, et le rapport $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ de l'échantillon est fixé à 1000. Le rapport $^{226}\text{Ra}_{\text{éch}}/^{228}\text{Ra}_{\text{sp}}$ est modifié en faisant varier la quantité (fg) de traceur ajouté à l'échantillon (les résultats présentés ici sont relatifs au traceur SpRa2). Ce diagramme permet de s'affranchir les problèmes de « sur-spikage » ($^{226}\text{Ra}_{\text{éch}}/^{228}\text{Ra}_{\text{sp}} < 1$) ou « sous-spikage » ($^{226}\text{Ra}_{\text{éch}}/^{228}\text{Ra}_{\text{sp}} > 1$) qui ont pour conséquence d'accroître l'erreur sur la concentration calculée.

III.4. Séparation chimique et purification du radium

Les volumes d'échantillons utilisés pour les mesures de dilution isotopique et du rapport isotopique $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ varient entre 250ml et 2L. Le radium y est présent à l'état de trace, dilué dans la matrice d'éléments majeurs. La quantité de radium (Ra) pour de tels volumes d'échantillon, varie entre 10 et 1000 fg pour le ^{226}Ra . Il est nécessaire de se débarrasser de tous les éléments pouvant diminuer l'efficacité de l'ionisation au niveau de la source ou rendre l'émission instable. L'élément le plus délicat reste le baryum (Ba), proxy chimique du radium, et donc plus difficile à séparer. La séparation et purification des isotopes du radium ^{226}Ra et ^{228}Ra des échantillons ont été réalisées selon le protocole de Ghaleb et al. (2003), (Figure III.4).

La première étape permet de séparer une grande partie de la matrice (Ca, Na, K) en co-précipitant le radium et le baryum avec du dioxyde de manganèse en milieu basique. La purification du radium se poursuit sur résine échangeuses d'ions, avec deux extractions successives sur résine AG50W-X8, afin de séparer la fraction (Ra-Ba) des éléments majeurs restant (Figure III.4). Une extraction sur 1ml de résine Sr-Spec (Eichrom) est ensuite

effectuée pour séparer les proxy chimiques baryum et radium, avec un ou deux passages successifs selon l'échantillon considéré. La résine Sr-Spec est renouvelée pour chaque échantillon.

La première étape de co-précipitation a été validée en effectuant plusieurs tests de rendement à partir de solutions d'eau distillée et de type « eau de mer » : plus de 95% du radium introduit en solution se retrouve dans le co-précipité quelle que soit la matrice (Figure III.5).

La séparation de la fraction (Ra-Ba) de la matrice sur colonne AG50W-X8 a été calibrée à partir d'une solution d'eau distillée et du standard NIST (Figure III.6).

De la même manière, la séparation Ra/Ba sur Sr-Spec® a fait l'objet d'une calibration afin de valider cette étape (Figure III.7).

Plusieurs tests de rendement ont également été effectués afin de valider le rendement de la chimie globale à partir de solutions d'eau distillée ou d'échantillons d'eau de mer. Les résultats montrent que l'on peut considérer une récupération du radium sur l'ensemble du protocole de chimie de plus de 80% (Figure III.8).

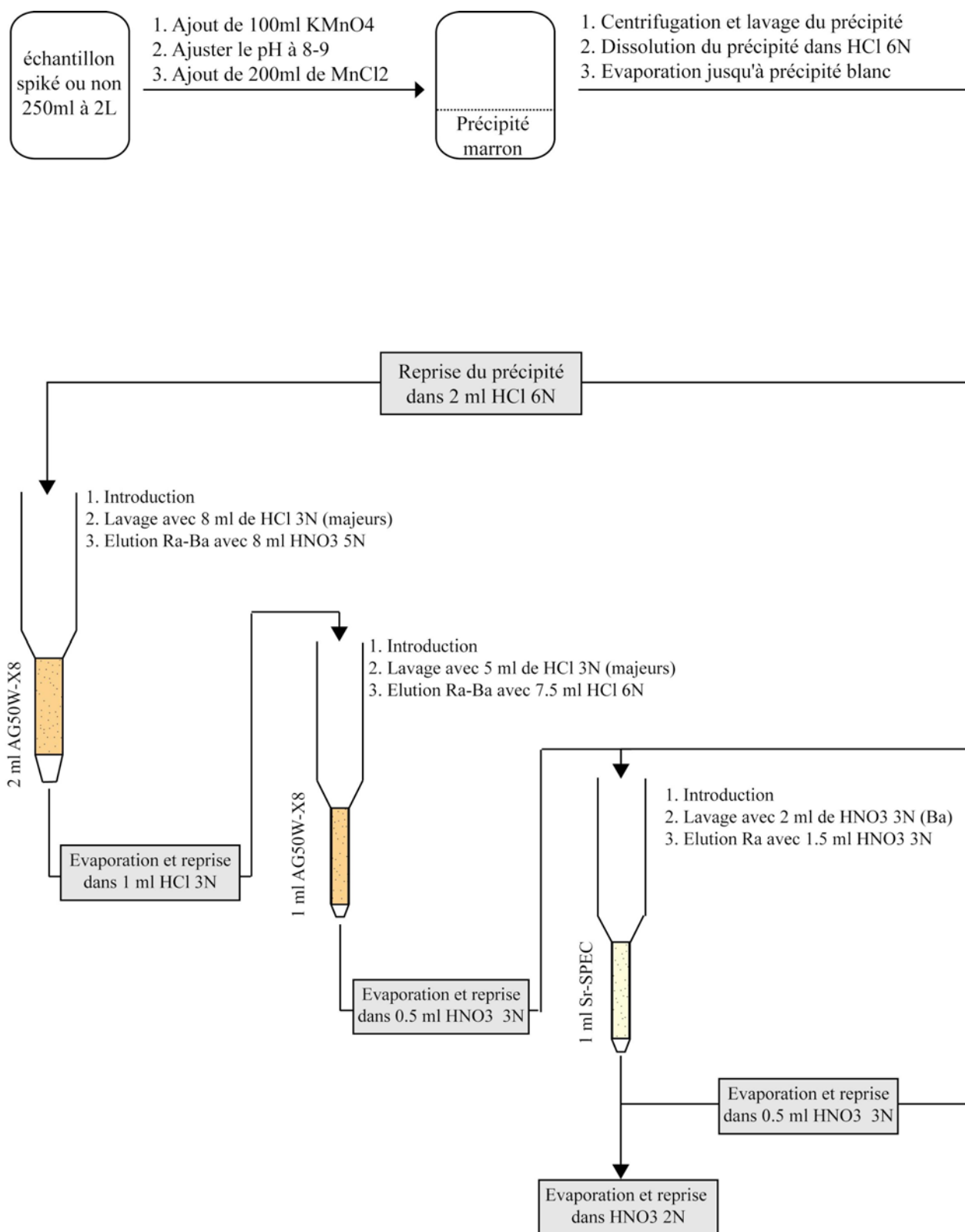


Figure III.4 : Protocole de séparation chimique des isotopes du radium modifié selon Ghaleb et al. (2004).

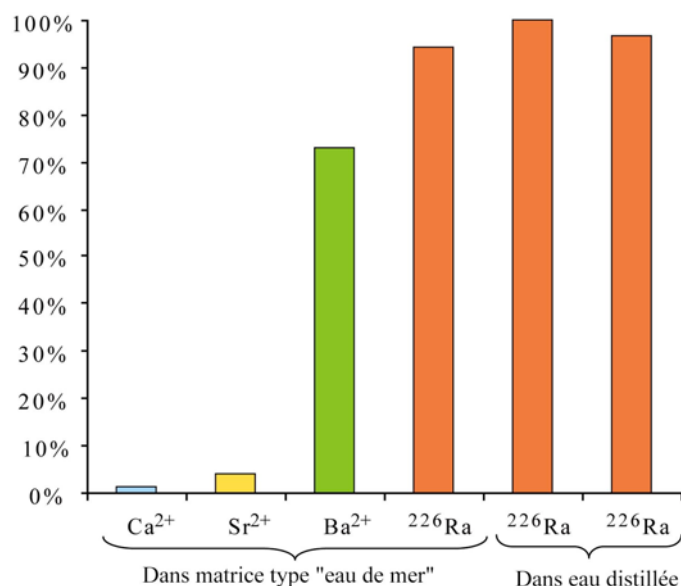


Figure III.5 : Pourcentage d'éléments récupérés après l'étape de co-précipitation.

Matrice type « eau de mer » : une solution à 500 ppm de Ca, 16 ppm de Sr et 0.9 ppm de Ba a été préparée dans 250 ml d'eau distillée, dans laquelle ont été introduit 50 fg de standard de Ra (NIST).
 Matrice type « eau distillée » : deux solutions de 2L ont été préparées en ajoutant un aliquote du standard NIST afin d'avoir des quantités de 800 et 1000 fg de radium.

Ca, Sr et Ba ont été mesurés par ICP-OES sur trois aliquotes de la solution prélevés avant et après co-précipitation.

Ra a été mesuré par TIMS sur un aliquote avant et après co-précipitation de chaque solution.

Quelle que soit la matrice, le radium est récupéré à plus de 95%, le baryum est co-précipité à 70% avec le radium, alors que plus de 90% de calcium et strontium restent en solution.

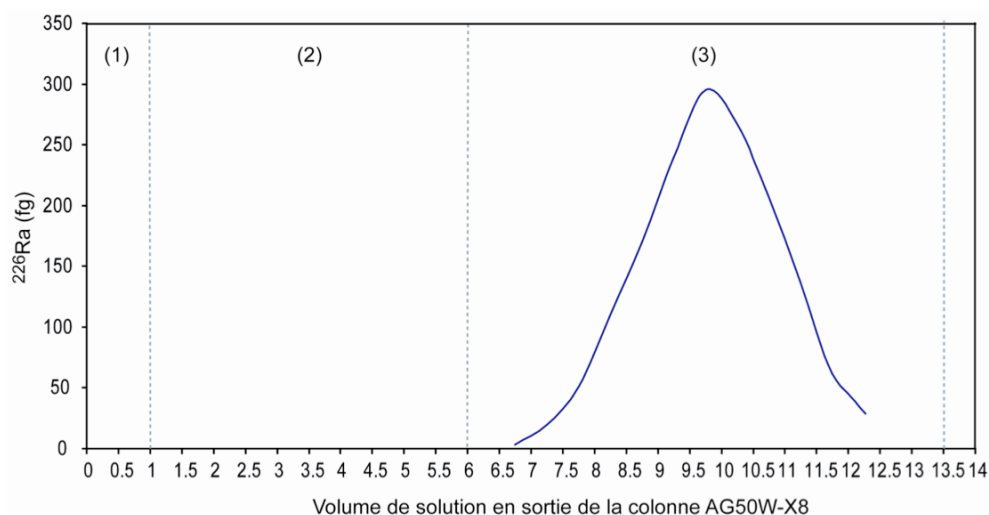


Figure III.6 : Validation de l'étape de séparation sur 1 ml de résine AG50W-X8. Une solution contenant 1800 fg de radium a été préparé à partir d'un aliquote du standard NIST. Après évaporation, le radium est repris en solution dans 1ml de HCl 3N.

Le protocole chimique est (1) Introduction des 1 ml d'échantillon (2) Lavage colonne avec 5 ml de HCL 3N (3) Elution de la fraction Ra/Ba avec 7,5ml de HCl 6N. Tout au long de ce protocole, des fractions de 0,5 ml ont été récupérées et « spikées » pour en mesurer la teneur en ²²⁶Ra par TIMS. Les résultats obtenus (courbe pleine) valide cette étape, et 94% du radium introduit a été récupéré.

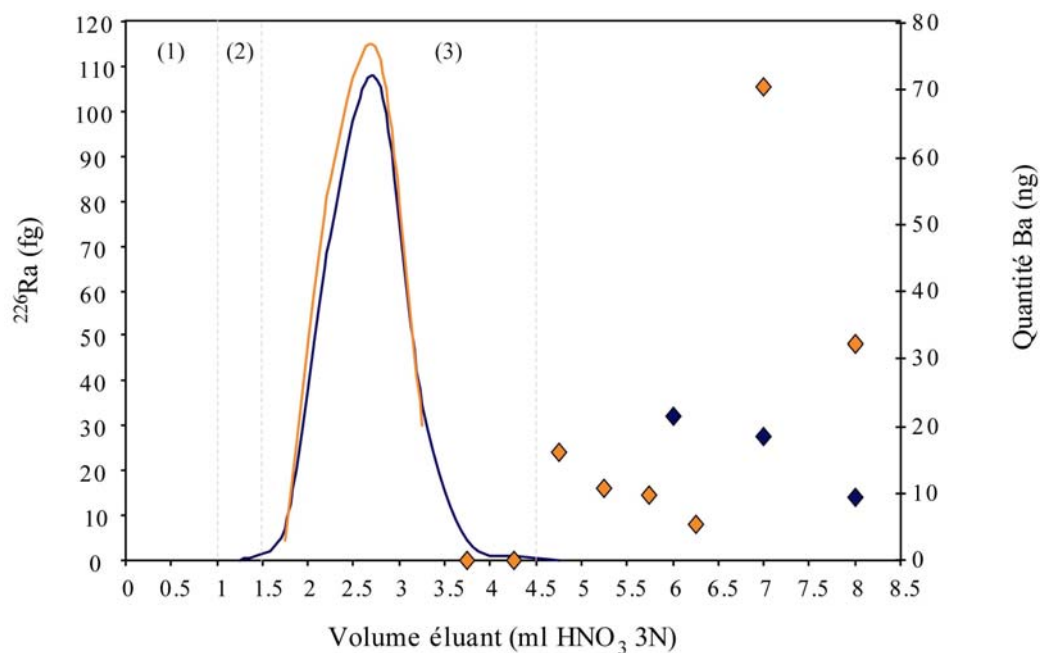


Figure III.7 : Résultat du test de validation de l'étape de séparation du ^{226}Ra et du baryum effectué sur 1ml de résine Sr SPEC. Deux solutions de 250 fg de ^{226}Ra et 500 ng de baryum ont été préparées dans 250 ml d'eau distillée. Les solutions sont récupérées par fraction de 0.5 ml en sortie de colonne. Les concentrations en radium sont alors analysées par TIMS (courbes), et les teneurs en baryum par spectrométrie d'absorption atomique (points). Plus de 95% du radium est récupéré lors de la séparation et le baryum sort après le pic d'éluion du radium.

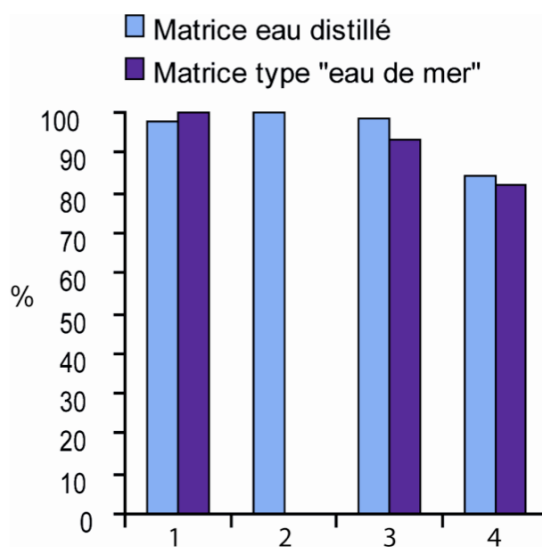


Figure III.8 : Rendement du protocole de séparation chimique. Deux solutions contenant 5000 fg de radium ont été préparées dans une matrice d'eau distillée et une matrice type « eau de mer » (cf. légende figure III.4). Le protocole chimique a ensuite été appliqué à ces deux solutions, et des aliquotes de solution ont été prélevées à la suite de chaque étape pour calculer les rendements successifs : (1) co-précipitation (2) passage sur 2ml de résine AG50W-X8 (3) passage sur 1ml de résine AG50W-X8 (4) passage sur 1ml de résine Sr SPEC. Au final, chaque étape présente un rendement supérieur à 90% et le rendement final, quelle que soit la matrice, est supérieur à 80%.

III.5. Mesure des teneurs en ^{226}Ra par TIMS

Une fois purifié, l'échantillon est repris dans de l'acide nitrique 2N. Les isotopes du radium sont alors déposés sur des filaments simples de rhénium dégazés au préalable à 4A et sous vide ($P \approx 10^{-5}$ - 10^{-6} Pa). Le dépôt se fait en sandwich sur la plus petite surface possible avec un activateur d'oxyde de tantale Ta-H₃PO₄-HF (Birck, 1986). Le filament est ensuite chauffé afin d'atteindre la température d'émission du radium. Dans la littérature, la température d'émission est faible et comprise entre 1000°C et 1200°C (Staubwasser et al., 2003). La procédure d'analyse est lancée une fois obtenu un minimum de 100 coups par seconde (cps) pour les isotopes, et une fois les potentielles interférences isobariques dues à des molécules organiques ou ions poly-atomiques réduites au bruit de fond (Ghaleb et al., 2003; Ollivier et al., 2008). Dans notre cas, le radium commençait à être détecté à partir de 1300°C et les échantillons ont eu besoin d'être chauffés jusqu'à 1350 – 1400°C pour obtenir des conditions d'analyses correctes (Figure III.8).

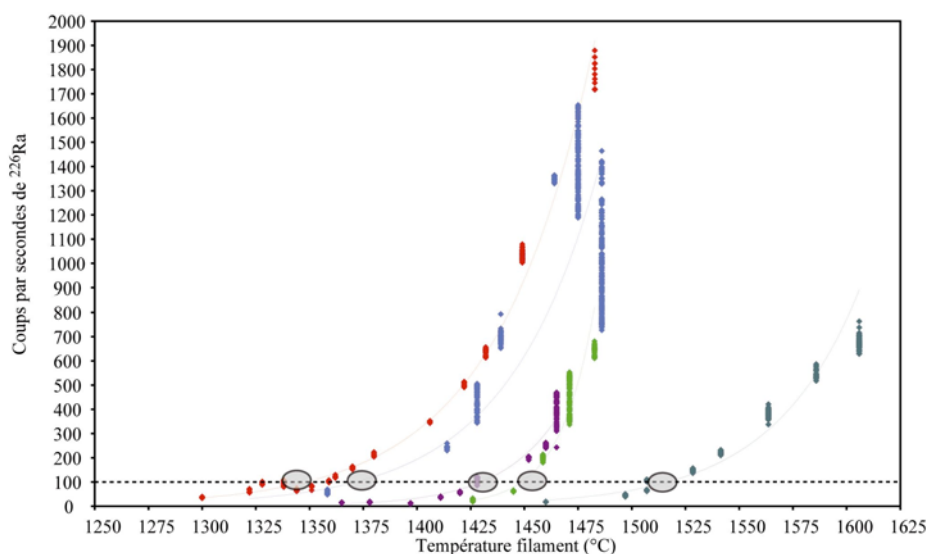


Figure III.9 : Nombre de cps en ^{226}Ra lors d'expérience d'émission au TIMS de solution standard (NIST). Le comptage est considéré comme représentatif à partir de 100 cps ce qui correspond à différentes valeurs de température d'émission comprises entre 1330 et 1500°C.

Les mesures se font sur compteur d'ions par commutation successive (« peak jumping ») avec une intégration de mesure des pics sur 8 secondes pour chaque isotope. Le bruit de fond est mesuré à la masse 224,5 sur 8 secondes pour chaque bloc. La linéarité du compteur d'ions a été mesurée à partir d'un standard d'uranium NBS960.

La reproductibilité des mesures de ^{226}Ra , effectué sur le standard NIST-dil4, a été mesurée à 2% (2σ , $n=7$) (Figure III.9).

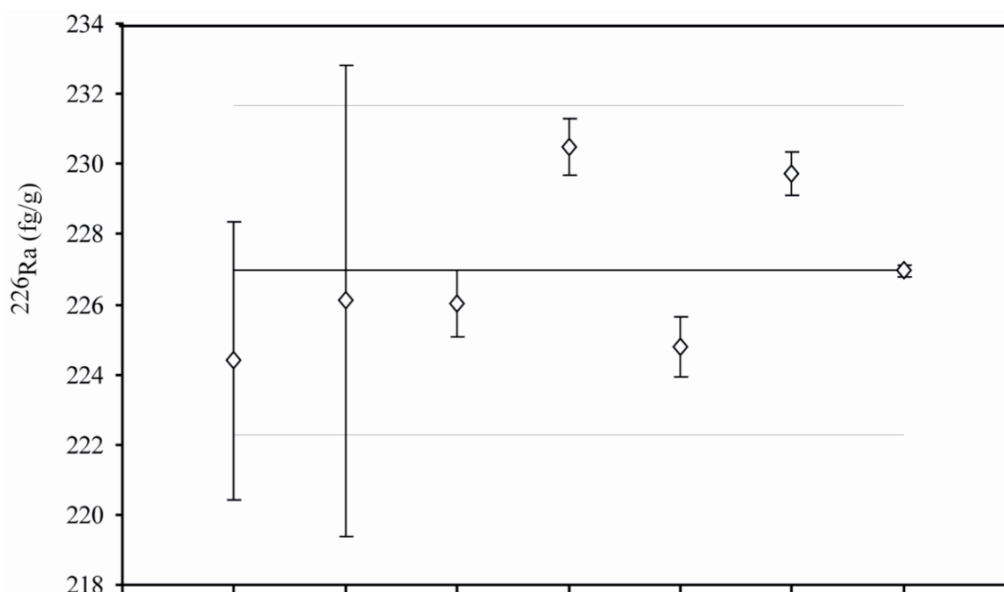


Figure III.10 : Reproductibilité sur la concentration de ^{226}Ra (fg/g) pour différentes mesures par TIMS de l'aliquote dil4 du standard NIST mesurée avec le traceur SpRa3. La moyenne de la concentration (trait plein) et l'erreur sur la moyenne (traits en pointillés, 2% (2σ , $n=7$)) sont indiquées. Les barres d'erreur sur les points mesurés correspondent à l'erreur propagée sur la mesure de ^{226}Ra (encart III.1).

Au cours de ces travaux, les rapports isotopiques varient entre 0,8 et 17 lors de la mesure des concentrations. Les rapports d'ionisation obtenus ont été calculés pour la plupart des échantillons et standards analysés. Globalement, pour les solutions de type standards et non chargées, les rendements d'ionisation varient entre 1 et 5 %. Cependant, concernant les échantillons, ces rapports sont nettement inférieurs, et se situent entre 0,05 et 1%. Cependant, ces valeurs sont probablement sous estimées car aucun échantillon n'a été mesuré jusqu'à épuisement du filament. La mesure des compositions isotopiques n'a pas été possible analytiquement, car le signal émis en ^{228}Ra était trop faible (< 10 cps), probablement dû à ces rapports d'ionisation trop faibles et des rapport $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ faibles. Cela implique d'imposer un rapport $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ arbitraire qui a été choisi dans ces travaux supérieur à 1000. Ce choix rajoute donc une incertitude sur les valeurs calculées en ^{226}Ra . Cependant, des tests de sensibilité ont été effectuées en imposant des valeurs de rapport isotopique mesurées lors d'études similaires, et la variation de la concentration de ^{226}Ra qui en résulte est inférieure à 2%, ce qui reste inférieur à la reproductibilité des mesures des activités de ^{226}Ra .

L'erreur associée à la concentration en ^{226}Ra a été calculée par la méthode de la propagation d'erreur, méthode qui a permis de vérifier également si la concentration et le rapport isotopique $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ des différents traceurs utilisés permettaient d'obtenir des erreurs analytiques correctes dans la gamme des échantillons analysés. La plupart des échantillons ont été mesurés avec une incertitude meilleure que 5%. Cependant, dans le cas des échantillons les plus chargés ($^{226}\text{Ra} > 200\text{fg}$), l'effet de sous-spikage, dû à des limitations d'utilisation de spike en quantité, a engendré des erreurs entre 10 et 20%. (Figure III.10).

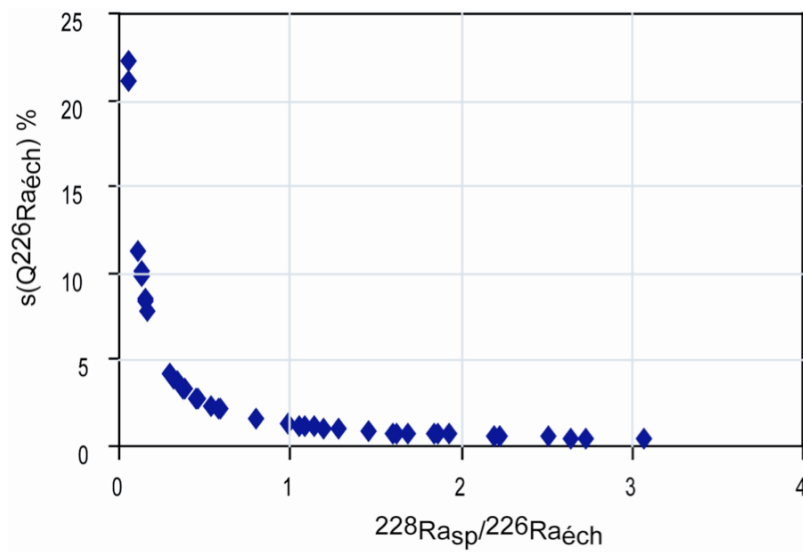


Figure III.10 : Erreur propagée sur la concentration en ^{226}Ra (fg/g) en fonction du rapport $^{228}\text{Ra}_{\text{sp}}/^{226}\text{Ra}_{\text{éch}}$ dans les échantillons mesurés au cours de cette thèse.

Références bibliographiques

- Chabaux, F., Othman, D.B. et Birck, J.L., 1994. A new Ra-Ba chromatographic separation and its application to Ra mass-spectrometric measurement in volcanic rocks. *Chemical Geology*, **114**(3-4): 191-197.
- Claude-Ivanaj, C., Bourdon, B. et Allcgre, C.J., 1998. Ra-Th-Sr isotope systematics in Grande Comore Island: a case study of plume-lithosphere interaction. *Earth and Planetary Science Letters*, **164**(1-2): 99-117.
- Cohen, A.S. et O'Nions, R.K., 1991. Precise determination of femtogram quantities of radium by thermal ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, **63**(23): 2705-2708.
- De Bievre, P. et Debus, G.H., 1965. Precision Mass Spectrometric Isotope Dilution Analysis. *Nuclear Instruments and Methods*, **32**: 224-228.
- Ghaleb, B., Pons, E., Deschamps, P. et Hillaire-Marcel, C., 2003. Improved Method For Radium Extraction From Environmental Samples For Determination By Thermal Ionization Mass Spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*, **67**(18): 118.
- Ollivier, P., Claude, C., Radakovitch, O. et Hamelin, B., 2008. TIMS measurements of ^{226}Ra and ^{228}Ra in the Gulf of Lion, an attempt to quantify submarine groundwater discharge. *Marine Chemistry*, **109**(3-4): 337-354.
- Pietruszka, A.J., Carlson, R.W. et Hauri, E.H., 2002. Precise and accurate measurement of ^{226}Ra - ^{230}Th - ^{238}U disequilibria in volcanic rocks using plasma ionization multicollector mass spectrometry. *Chemical Geology*, **188**(3-4): 171-191.
- Pin, C. et Le Fevre, B., 2002. Isotope Dilution with Matrix Element Removal: A Key for High-Precision, High-Accuracy Trace Analysis of Geological Samples Using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research*, **26**(2): 135-148.
- Volpe, A.M., Olivares, J.A. et Murrell, M.T., 1991. Determination of radium isotope ratios and abundances in geological samples by thermal ionization mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, **63**(9): 913-916.
- Webster, R.K., 1960. Mass spectrometric isotope dilution analysis. *Methods in Geochemistry*, **246**.
- Yokoyama, T. et Nakamura, E., 2004. Precise analysis of the $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ isotope ratio for short-lived U-series disequilibria in natural samples by total evaporation thermal ionization mass spectrometry (TE-TIMS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **19**(6): 717-727.

CHAPITRE IV

CARACTERISATION GEOCHIMIQUE DES PROCESSUS DE MELANGE DANS LES AQUIFERES SUPERFICIELS DU BASSIN VERSAND SUD

CHAPITRE IV : CARACTERISATION GEOCHIMIQUE DES PROCESSUS DE MELANGE DANS LES AQUIFERES SUPERFICIELS DU BASSIN VERSANT SUD

IV.1. Introduction

Ce chapitre est consacré à la compréhension du régime hydrologique de l'aquifère semi-confiné en contact avec les eaux lagunaires dans le bassin sud. La plupart des travaux publiés concernant l'étude des décharges d'eau souterraine en zone côtière n'octroient généralement que peu d'importance au contexte hydrogéologique en amont. Il a été décrit dans le chapitre I que les décharges d'eau souterraine étaient la résultante de deux composantes : (1) une décharge d'eau douce météorique induite par le gradient hydraulique, et (2) une décharge d'eau marine ayant circulé au sein de l'aquifère ; l'intensité de ces deux composantes variant en majeure partie selon les caractéristiques hydrogéologiques et lithologiques de l'aquifère. L'étude du régime hydraulique au sein de l'aquifère apparaît alors comme essentielle pour comprendre le comportement des traceurs utilisés dans ces masses d'eaux souterraines, et par là même contraindre hydrologiquement le processus tracé et l'impact environnemental qu'il représente.

Une partie des travaux de thèse a alors été consacrée à l'étude hydrogéochimique de l'aquifère semi-confiné du bassin versant sud de la lagune de Venise, aquifère dont les eaux sont en contact libre avec la lagune/mer. Cette étude s'est également inscrite dans la continuité de travaux déjà effectués sur la zone, et majoritairement consacrés à l'aspect de salinisation des aquifères au sein du bassin versant sud (Tosi et al., 2000 ; Zuppi et Sacchi, 2004). Nos résultats ont permis d'apporter d'une part un suivi à ces études quant à l'état de salinisation de l'aquifère, mais également des éléments de compréhension quant au comportement hydraulique de l'aquifère, nécessaires à notre étude du processus de décharge d'eau souterraine.

Sur la majeure partie de la zone, le niveau de la nappe phréatique, et parfois également le niveau du sol, sont en dessous du niveau marin. La zone étudiée est géomorphologiquement hétérogène, et une grande partie présente une forte subsidence active. Les eaux souterraines et les sols sont atteints ou menacés par le processus de salinisation. Le système

d'irrigation/drainage (décrit dans le Chapitre II) a été mis en place pour permettre la régulation du niveau de la nappe à un niveau quasi constant et permettre les activités agricoles, mais l'on connaît mal son impact potentiel sur l'évolution de la salinisation. En 2002, le projet ISES a permis de caractériser l'étendue de salinisation dans l'aquifère à l'aide d'outils géophysiques (Carbognin et Tosi, 2003 ; Carbognin et Tosi, 2005). D'autres études en 2002 et 2003 se sont concentrées sur l'étude de l'origine de la salinisation à l'aide de traceurs chimiques et isotopiques (Zuppi et Sacchi, 2004 ; Di Sipio et al., 2006).

Lors de notre étude, nous avons utilisé les isotopes stables de l'eau et les majeurs. Nous avons montré que la qualité des eaux est nettement distincte sur trois zones (douce, saumâtre et salée), la partie fortement salée étant restreinte à une zone étroite en bordure côtière.

En comparaison aux études antérieures, il apparaît qu'entre 2002 et 2006, la situation ne s'est pas particulièrement aggravée, mais nous avons pu apporter de nouvelles hypothèses quand à l'origine de la salinisation. Ainsi, nos données montrent que l'implication des saumâtres profonds de la plaine du Pô dans la salinité des eaux, hypothèse avancée par Di Sipio et al. (2006), ne semble pas être un processus si important. Les résultats obtenus lors de notre étude sur les majeurs montrent que la partie centrale est majoritairement salée en réponse au processus de dilution induit par le système d'irrigation. Cette partie de la salinisation semble également protégée par un système de barrières hydrauliques : les rivières en bordure de mer présentent des niveaux hydriques plus élevés que le niveau d'eau dans la lagune, ce qui tend à freiner un flux d'infiltration de la lagune vers le sous-sol continental.

IV.2. Résultats et interprétations

Les résultats et interprétations de cette étude ont fait l'objet de la rédaction d'un article publié dans un ouvrage édité par IAHS Publication (volume 312) à l'issue d'une session spéciale du congrès IUGG2007 (Perouse, Italie) intitulé « Isotopic characterization of saline intrusion into the aquifers of a coastal zone: case study of the southern Venice lagoon, Italy » (Gattacceca et al., 2007), ainsi que d'un article soumis à "Journal of Hydrology" intitulé "Isotopic and geochemical characterization of salinization in the shallow aquifers of a reclaimed subsiding zone: the Southern Venice lagoon coastland" présenté ci-dessous sous sa forme de soumission.

Isotopic and geochemical characterization of salinization in the shallow aquifers of a reclaimed subsiding zone: the Southern Venice lagoon coastland

“

Julie C. Gattacceca^{a,*}, #, Christine Vallet-Coulomb^a, Adriano Mayer^{b,##}, Christelle Claude^a, Olivier Radakovitch^a, Enrico Conchetto^{c,###} and Bruno Hamelin^a

a CEREGE, Aix-Marseille Université, UMR 6635 CNRS-IRD-CDF, Europôle Méditerranéen de l'Arbois, BP80, 13545 Aix en Provence, France. jgatta@cerege.fr, vallet@cerege.fr, claud@cerege.fr, rada@cerege.fr, hamelin@cerege.fr

b IDPA-CNR, Via Mario Bianco 9, 20131 Milano, Italy.

c Provincia di Venezia, Settore Protezione Civile e Difesa del Suolo, Servizio Geologico, Rampa Cavalcavia 31, 30172 Venezia, Mestre, Italy.

##Current Address: CEREGE, Aix-Marseille Université, UMR 6635 CNRS-IRD-CDF; Europôle Méditerranéen de l'Arbois, BP80; 13545 Aix en Provence, France. E-mail: mayer@cerege.fr.

###Current Address: AATO, Laguna di Venezia, via G. Pepe, 102, 30172 Mestre (Ve) ; e-mail: sit@atolagunadivenezia.it

ABSTRACT

The coastal plain bordering the southern Venice Lagoon is a reclaimed lowland characterized by high subsidence rate, and ground level and water-table depth below sea-level. In this agricultural region, where the surface hydrologic network is entirely artificially controlled by irrigation/drainage canals, salinization problems have long been encountered in soils and groundwaters. Here we use isotopic and geochemical tracers to improve our understanding of the origin of salinization and mineralization of the semi-confined aquifer (0-40 m), and the freshwater inputs to this hydrological system. Water samples have been collected at different seasons in the coastal Adriatic Sea, lagoon, rivers and irrigation canals, as well as in the semi-confined aquifer at depths between 12 to 35 m (fourteen boreholes), and in the first confined aquifer (three boreholes drilled between 40 and 80 m depth). Stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$ and δD) and conductivity profiles show that direct saline intrusion from the sea or the lagoon is observed only in a restricted coastal strip, while brackish groundwaters are found over the entire topographic and piezometric depression in the centre of the study area. Fresh groundwaters are found only in the most western zone. The sharp isotopic contrast between the western and central regions suggests disconnected hydrological circulations between these two parts of the shallow aquifer. The border between these two regions also corresponds to the limits of the most strongly subsiding zone.

Our results can be interpreted in terms of a four end-member mixing scheme, involving 1) marine water from the lagoon or the open sea, 2) alpine and pre-alpine regional recharge waters carried either by the main rivers Adige, Bacchiglione and Brenta (irrigation waters) or by the regional groundwater circulation, 3) local precipitation, and 4) evaporated waters infiltrated from the surface. Infiltration from the surface is also revealed by the stratification of the electrical conductivity profiles, showing that the brackish groundwaters are overlain by a shallow layer of less saline water all over the central depression. In the first confined aquifer, the groundwaters have isotopic compositions similar to the deep groundwaters of the Venetian confined aquifers (40 to 400 m depth). The isotopic data and the Br/Cl ratio show that the origin of the salinization of the phreatic aquifer can be ascribed to sea water intrusion alone, with no indication of the involvement of deep brines (identified at 450 m depth) in the process.

The chemical composition of the saline and brackish groundwaters is characterized by an excess of sodium and a deficit of calcium compared to conservative mixing between fresh groundwaters and seawater. This suggests that the phreatic aquifer is progressively

freshening, as a consequence of the beneficial influence of the extensive irrigation/drainage network, including raised canals acting as a hydraulic barrier along the coast. This freshening tendency may have been lasting since the reclamation in the mid-twentieth century, and has probably been accelerated by the ban on groundwater abstraction since the 1970's.

Keywords: coastal aquifer, land subsidence, seawater intrusion, stable isotopes, hydrochemistry, Venice Lagoon.

1. Introduction

Coastal areas constitute vulnerable ecosystems subject to severe anthropogenic pressure and natural hazards such as sea-level rise, land subsidence, coastal erosion and flooding and salinization of groundwater. A large number of studies have been undertaken worldwide to understand the hydrodynamics of the aquifers in such regions and assess the appropriate policies required to maintain the fragile equilibrium between natural evolution and human needs. Coastal aquifers are especially damaged by enhanced pumping for water supply, as this leads in some cases to water table lowering, increase of land subsidence and intrusion of saline water into freshwater aquifers (Andreasen and Fleck, 1997; Capaccioni et al., 2005; Giambastiani et al., 2007; Trabelsi et al., 2007). Salinization of coastal aquifers is explained generally in terms of lateral seawater intrusion into the aquifer, but other processes may be involved, such as flow of saline groundwater from adjacent or underlying aquifers, anthropogenic contamination due to agriculture return flow or infiltration of sewage effluents (Farber et al., 2007; Kass et al., 2005). Coastal systems are thus generally complex, due to the combined influence of these processes, and also to the transient state induced by continual modifications of the boundary conditions: land subsidence, sea-level oscillations, or water-table variations due to anthropogenic or natural variations of the water balance.

The Venice area represents since Antiquity a prime example of coastal zone vulnerability, where the equilibrium between human needs and natural evolution has always been precarious. For many centuries, the geomorphological evolution of the whole region has been determined by substantial soil and land management actions. Our work takes place in the framework of the 2003-2006 CORILA programme (*Consortium of researches for the safeguard of the Venice Lagoon*) meant to establish the hydrological and geomorphological starting conditions for the MoSE project (*Experimental Electro mechanic Module*) (2007 – 2012), devoted to the installation of mobile barriers at the inlets, that will be able to temporarily separate the lagoon from the sea during high waters. We focus in this study on the southern part of the Venice lagoon (Figure 1). This zone was progressively reclaimed from marshland starting from the end of the 19th century and finishing in the late 1930's, through a drainage system made of a capillary network of ditches and pumps. Nowadays, most of the southern basin area lies below sea level and is deepening progressively because of soil subsidence (Carbognin et al., 2004). In addition, the zone faces a latent problem of salinization of the shallow groundwaters (Carbognin and Tosi, 2003; Di Sipio et al., 2006). Understanding the causes and mechanisms of salinization is thus an important step towards

the sustainable management of this intensively cultivated area. In this study, we combine analyses of water chemistry and isotopic tracers ($\delta^{18}\text{O}$, δD) in order to elucidate the mixing relationships between surface water (canals belonging to the drainage network and rivers), groundwater and lagoon water.

2. Study area

2.1 Geomorphology

The study area is situated in the coastal lowland of the southern part of the Venice lagoon, bounded by the Adriatic Sea to the southeast and the Adige River to the south (Figure 1). From a geomorphologic point of view, the area can be divided in two units: (1) the eastern littoral zone near Chioggia city, constituted of sandy dunes from ancient beach ridges and eolian deposits, (2) the central and occidental parts, characterized by fluvial ridges deposits, paleochannels and peat layer inherited from the degradation of reeds (*Phragmites Australis*) which covered the area before the intense work of reclamation during the 1930's, when the zone was occupied by swamps and freshwater marshes (Rizzetto et al., 2003). With the exception of the eastern littoral zone, which slightly stands above sea level, most of the southern basin is lying below sea level, with some areas as low as -4 m in the centre.

On the regional scale, the subsidence rate has been particularly intense during the period of heavy groundwater extraction from the artesian aquifers between 1930 and 1970 reaching 10 mm/year in the city of Venice and in the industrial zone of the central mainland (Carbognin et al., 2004). However, the induced perturbations of the pressure head and salinization problems in the aquifers were not studied before the late 1970's, after groundwater extraction was prohibited, and the data are especially scarce in the southern part. Nowadays, the subsidence rate has decreased to less than 0.5 mm/yr in the central lagoon and in Venice city. However, much higher rates are still observed in some areas, especially in the southern basin (5 mm/yr on average, with local maxima of a few cm/year, (Gambolati et al., 2005; Teatini et al., 2005). Biochemical oxidation of peat soils under drainage conditions is considered as the dominant mechanism for this subsidence (Fornasiero et al., 2002; Gambolati et al., 2006). Indeed, histosols represent a large fraction of the outcropping soils in the studied area and are mainly concentrated in the central part of the area.

2.2 Surface hydrology

The three main rivers of the area are the Adige, the Brenta, and the Bacchiglione (Figure 1). The Adige River originates from the Raethian Alps (Central and Eastern Alps, Resia Lake, 1550 m), the Brenta River from the Trento province (Southern Alps, Caldonazzo, 506 m) and the Bacchiglione River from the Vicenza province (Monte Pasubio, 1100 m). The courses of these rivers were diverted towards the Adriatic Sea during the 15th and the 16th centuries, near the locality of Chioggia, to prevent infilling of the lagoon by alluvium. The Brenta and Adige Rivers supply water to the two main canals of this agricultural land: Taglio Nuovissimo for navigation and Canale Gorzone for irrigation. These canals have been artificially raised, and their water level is maintained permanently above sea level.

In order to prevent the periodic flooding of the extensively cultivated terrain, precipitation and shallow groundwaters are collected through a fine-scaled network of ditches and pumping stations locally called “idrovara” (about 1000 km of canals and 100 pumping stations in the southern area). The collected waters flow below sea level, and are lifted and discharged into the lagoon by mechanical pumping. The average annual volume of water drained over this southern area (c.a. 1000 km²), is around 220×10^6 m³ per year, with maximum activity during wet conditions (Zuliani et al., 2005). Precipitation (600 to 1000 mm/yr) is usually dominant during fall, with a maximum value in October (Table 1). Rainfall is in excess to evaporation from September to April. During the dry season (May-August), irrigation water is pumped from the Gorzone canal and introduced into the main canals of the area through a system of siphons. The overall management maintains the water table at an almost constant level.

2.3 Geology and hydrogeology

The Venetian Plain lies on the Mesozoic substratum at 4 km depth, overlain by Pliocene and Quaternary deposits. The Quaternary layer consists mostly of alluvium originating from the Brenta and Adige catchments, intercalated with marine and lagoon deposits reflecting a succession of marine transgressions and alluvial fans. The stratigraphic sequence is characterized by complex heterogeneous mixture of highly calcareous layers (sandy and silty-clayey) with local clay lenses and peat layers (Brambati et al., 2003; Carbognin and Tosi, 2003; Comerlati et al., 2004). In spite of the spatial discontinuities of the sedimentary facies, the so-called “Venetian Aquifer system” is well characterized from c.a.

40m down to 300m depth, with six distinct confined aquifers labelled I to VI (Carbognin and Tosi, 2003; Di Sipio et al., 2006). At the regional scale, the natural groundwater flow has a southeast direction throughout the Quaternary aquifers of the province (Bassan et al., 1994).

Bortolami et al. (1973) have shown that two types of groundwater recharge can be distinguished, based on different stable isotope compositions: Alpine ($\delta^{18}\text{O} \approx -12\text{‰}$) and Pre-Alpine ($\delta^{18}\text{O} \approx -10 \text{‰}$), which correspond respectively to the Adige and Brenta catchment basins.

Our study focuses on the groundwater located in the upper 40 m of the sediment, which constitutes the shallow semi-confined aquifer (Figure 2). This layer is highly heterogeneous, with no clear stratigraphic correlation between adjacent cores. The study area is subdivided in different morphological and hydrogeological units, and the specific flow pattern is highly affected by the horizontal and vertical lithologic heterogeneities. The local flow is nested within the NW-SE regional flow, and mainly driven by the mechanical regulation of the water table. However no data about the local groundwater flow are available in the literature. The water table measured during our field campaigns are reported in figure 1 and table 2 as an indication, and a general pattern of the aquifer can be found in the cross-section in figure 2.

Deep fossil brines are found all over the Po plain in the Pliocene aquifer situated between 300 m and 1000 m, and they have been identified at ca. 450 m depth in the studied area. These brines result from the evaporation of the marine waters trapped at the bottom of the basin in the late Messinian (Conti et al., 2000; Di Sipio et al., 2006). Tectonic structures, such as the south-eastern extension of the “Schio-Vicenza” fault, have been suspected to play a role in the dislocation of the aquifer-aquitard system in this area and potentially in the upward seepage of brines (Castellarin and Cantelli, 2000; Di Sipio et al., 2006).

3. Material and methods

3.1 Surface waters

Coastal waters (AD1 to AD9) were sampled in April 2005. One sample (AD5), collected 15 km offshore at the CNR platform in front of Chioggia city, can be considered as representative of the open Adriatic water. Water samples were also collected in the southern lagoon in February and April 2005 (Caronte, Faro and L1 to L23). Continental surface waters

were sampled in the main rivers and canals of the area during four field trips (September 2004, February, April and October 2005). Water samples typical of the irrigation network were collected in the Bacchiglione River and in the Nuovissimo and Gorzone canals. Drainage waters were sampled upstream of the main pumping plants at Cavaizza, Bernio, Trezze and Cabianca. The Cabianca idrovora, one of the largest pumping stations in Europe, collects the main part of the drainage water from our study area. Rain samples have been collected monthly near Cabianca between October 2004 and October 2005.

3.2 Groundwaters

The groundwater samples were collected from seventeen boreholes that belong to the monitoring network set up in 1999 for the ISES (Saltwater Intrusion and Land Subsidence) project (Figure 1) (Brambati et al., 2003; Carbognin and Tosi, 2003). Fourteen of these boreholes are fully screened and tap into the shallow semi-confined aquifer between 14 and 35 m (Table 2). The last three are screened between -76 to -94 m (ISES A), -61 to -85 m (ISES B) and -31 to -52 m (ISES C). These three boreholes are artesian. They tap into the aquifer layer labelled as “I” by the ISES report. The question of possible connection between this layer and the shallow aquifer studied here remains open. In the shallow aquifer, vertical profiles of specific electrical conductivity (EC) were measured in September 2001, June and December 2002, July 2003 and October 2005 in order to check for seasonal oscillations of the water table depth and vertical stratification of conductivity.

3.3 Analytical techniques

The groundwater samples have been collected with an immersion pump lowered down to 1 to 2 m above the bottom of the borehole when possible. The water was purged from the piezometer before sampling, until at least twice the water volume in the borehole had been renewed, and until a stable electric conductivity was reached at the pump outlet. As discussed further below, the conductivity profiles are often strongly stratified, with saltier waters at depth. Mixing of water from different horizons may occur within the tube during pumping. Moreover, the most transmissive layers may be over-represented because of the renewal of water along the screened tube. We monitored these effects in several cases by comparing the EC profiles before and after pumping, and by comparing the EC of the samples with the *in situ* measurement (Table 2, Figure 2). No correction has been applied to account for the

differences that we observe, since the conclusions discussed below are not affected by this bias.

All water samples were filtered through 0.45 µm cellulose acetate filters, and collected in polyethylene and glass bottles for chemical and isotopic analyses respectively. The total alkalinity was titrated in the field. Anion concentrations (Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-}) were analysed by capillary electrophoresis at CEREGE, and replicated for Cl^- at the Laboratory of Hydrogeology in Avignon (LHA), with agreement within uncertainty ($< 10\%$) between the two sets of data. The chloride contents are linearly correlated with electrical conductivity: $[\text{Cl}^-]_{\text{meq/l}} = 10.87 \times (\text{EC})_{\text{mS/cm}} - 16.99$; $R^2=0.99$. Bromide concentration was analysed by liquid phase ion chromatography (IC) at LHA. Major cations concentrations (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} and Ca^{2+}) were determined on an automated Perkin-Elmer Optima-3000 radical ICP-OES system at CEREGE. The uncertainty estimated from replicated measurements of home made-standards was better than 10 % for all cations, except for the most diluted samples (< 2 meq/L), due to high background noise during the period of our analyses. 39 samples were thus analysed again at the SARM laboratory in Nancy (<http://helium.crpge.cnrs-nancy.fr/SARM/analyses/solutions.html>), confirming agreement within analytical uncertainty ($< 10\%$) with our data, except in the diluted range for which only the SARM data are reported in Table 3.

Charge imbalances for major anions and cations are less than 7 % for all samples.

Stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$) analysis was performed at CEREGE by measuring CO_2 and H_2 equilibrated with water samples on a dual inlet Finnigan Delta Plus mass spectrometer. All samples were replicated. Results are represented in the conventional V-SMOW normalization (Gonfiantini et al., 1995). The precision obtained was 0.05‰ and 1‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ respectively (1σ).

4. Results

4.1. Spatial distribution of the salinization

Surface waters

Large differences of chloride contents are observed in the surface water samples, reflecting the large extent of mixing between terrestrial and marine waters. In the lagoon, a clear gradient of increasing chloride ($[\text{Cl}^-]$ from 250 to 586 meq/L) is observed from the inner

to the outer part. Saline waters ($[\text{Cl}^-]$ up to 200 meq/L) are found in some of the canal and pumping station samples, due to estuarine mixing with lagoon waters in the final section of the canals (e.g. Nuovissimo) and at the output of the pumping stations (Trezze, Bernio).

Groundwaters

Three types of samples can be distinguished among the shallow groundwaters of the ISES network, based on the EC values or chloride contents. The most saline groundwaters ($[\text{Cl}^-]$ from 60 to 420 meq/l) are found in the boreholes closest to the sea and the lagoon (ISES 5, 6, 11, 13 and 15), in a fringe of ca. 5 km from the shoreline of the lagoon and 7 km from the sea in the south-eastern region (Figure 1). By contrast, fresh groundwaters ($[\text{Cl}^-]$ between 0.6 and 1.9 meq/l) are found in the north-western area (ISES 1, 2 and 22). Brackish groundwaters with compositions intermediate between the two previous groups ($[\text{Cl}^-]$ from 12 to 44 meq/l) are distributed over the rest of the region, extending up to ca. 20 km inland (ISES 4, 7, 9, 20 and 21). The three groundwaters, collected below 30 m depth in boreholes A, B and C, have a relatively constant brackish composition with $[\text{Cl}^-]$ between 17 and 30 meq/l, slightly higher than the values found by Bortolami et al. (1973) in the deeper layers of the confined aquifer of this area.

4.2. Conductivity stratification and seasonal variations in the groundwaters

In the brackish and saline boreholes, the vertical conductivity profiles are stratified (Gattacceca et al., 2007). Large variations of conductivity have been observed between successive sampling at different seasons, especially in the most saline boreholes (ISES 15, 5, 6 and 13). The results of these *in situ* measurements are summarized in Table 2, by comparing the EC values in the upper and the lower levels of the boreholes, together with the ground level and water table depth (Figure 1). In the stratified boreholes, a shallow layer of fresher water is observed below the surface, with a sharp gradient to more saline waters below 5 to 13 m depth (Figure 2). The comparison between the conductivity of our samples and the profiles measured *in situ* before pumping shows that for the saline boreholes, the samples are generally representative of the salty layer. In the brackish boreholes, the conductivity is in some cases lower after pumping. This is attributed to the more rapid infiltration of the upper freshwater levels into the borehole. Brackish samples thus represent a mixture between the freshwater cap and the more saline level.

4.3. Stable isotopes

Surface waters

The local precipitation collected in 2005 has isotopic compositions ranging from -10.81‰ to -5.17‰ for $\delta^{18}\text{O}$ (Table 1, Figure 3a). The data plot on the North Italy Meteoric Water Line (NIMWL) defined by Longinelli and Selmo (2003) from several monitoring stations in the region. The average isotopic composition of the rain, weighted by the rainfall amount ($\delta^{18}\text{O} = -6.48\text{‰}$ and $\delta\text{D} = -40.8\text{‰}$) is similar to the long-term average measured in Trieste ($\delta^{18}\text{O} = -6.60\text{‰}$ and $\delta\text{D} = -42.6\text{‰}$) (Longinelli et al., 2006).

The composition measured in the open-sea Adriatic water (sample AD5) is $\delta^{18}\text{O} = +1.29\text{‰}$ and $\delta\text{D} = +8.4\text{‰}$, in good agreement with the $\delta^{18}\text{O}$ measurement of Stenni et al. (1995). The lagoon samples display a large range of variation ($\delta^{18}\text{O}$ from -6.28‰ to +0.47‰). In the isotope plot, the data define a straight line clearly distinct from the NIMWL ($\delta\text{D} = 6.7 \times \delta^{18}\text{O} - 1.1$; $n=14$; $r^2=0.99$), which reflects mixing between seawater and terrestrial fresh waters with more depleted compositions (Figure 3a).

The most depleted isotopic compositions in the region are given by the Adige river and the Gorzone canal, which collects its water from the Adige ($\delta^{18}\text{O} = -11.36\text{‰}$ and -10.86‰). The Brenta and Bacchiglione rivers, as well as the Nuovissimo canal, are significantly more enriched ($\delta^{18}\text{O}$ between -9.53‰ and -8.67‰). Bortolami et al. (1973) interpreted the difference between the Adige and Brenta as reflecting the difference in altitude of their recharge catchments. All these data cluster along the NIMWL.

By comparison with the rivers, the drainage network waters present a wider range of isotopic composition ($\delta^{18}\text{O}$ between -10.09‰ and -6.76‰). The brackish and salty drainage canal data cluster along the mixing line defined by the lagoon samples in the isotope plot (Figure 3a). The most enriched samples correspond to samples collected in the downstream part of the canals, sensitive to the contamination by lagoon water.

Groundwaters

The groundwater samples (Figure 3b) show a range of dispersion similar to surface waters (from -10.45 ‰ to -1.84‰ for $\delta^{18}\text{O}$). The saline groundwaters (ISES 5, 6, 11, 13 and 15) are enriched in stable isotope composition ($\delta^{18}\text{O}$ from -1.84‰ to -7.44‰). They fall on the same mixing line as the lagoon samples ($\delta\text{D} = 7.0 \times \delta^{18}\text{O} - 0.3$; $n=13$; $r^2=0.99$,

indistinguishable within uncertainty from the regression line of the lagoon data). Compared with the other groundwaters, the saline groundwaters also display the highest range of seasonal variation (see ISES 15 for instance in table 3).

The fresh groundwaters cluster along the NIMWL, with a composition intermediate between the main rivers and the local precipitation ($\delta^{18}\text{O}$ from -9.21‰ to -6.25‰). The brackish groundwaters also show a large range of variation ($\delta^{18}\text{O}$ from -10.45 to -7.57‰). They are located in an intermediate position slightly offset from the NIMWL, and on the extension of the mixing line defined by the saline groundwaters.

Finally, the deeper groundwaters (ISES A, B and C) show a relatively constant composition ($\delta^{18}\text{O}$ from -10.66‰ to -10.22‰) between the Adige and Brenta rivers. This result is consistent with the data of Bortolami et al. (1973) for the deep groundwaters of the Venice region.

4.4. Chloride versus $\delta^{18}\text{O}$

The chloride content is plotted against oxygen isotope composition in Figure 4a (surface waters) and 4b (groundwaters), in order to discriminate more precisely the different waters involved in the mixing process. In this diagram, it is much more apparent that at least three different end-members are required to account for the scattering of the data. On the one hand, all saline samples in the lagoon and the groundwaters converge towards the composition of seawater, suggesting that salinization is caused solely by mixing with coastal marine water or lagoon waters. On the other hand, this diagram also illustrates the large spread in the sources of continental fresh waters.

Surface water

Essentially all the samples from the canals and pumping stations are isotopically enriched with respect to the two mixing lines between seawater and the Brenta and Adige rivers (Figure 4a). In the stable isotope diagram δD vs $\delta^{18}\text{O}$, this enrichment with respect to the rivers could have been interpreted as resulting from a small contamination by saline lagoon waters. However, the $[\text{Cl}^-]$ vs $\delta^{18}\text{O}$ diagram demonstrates unambiguously that fresh water with $\delta^{18}\text{O}$ and δD heavier than the riverine input must be involved in these samples. As discussed later, this results either from the direct contribution of rain to the water budget, or from the signature of evaporation in these shallow surface waters.

The only apparent exceptions are samples from the Gorzone canal and one sample from the Cabianca idrovora, which have compositions intermediate between the Adige and the Brenta. However, as already indicated above, the Gorzone canal takes its water from the Adige River, and the Cabianca pumping plant drains the whole area irrigated by water taken from the Gorzone canal. Therefore, the positions of these two samples also confirm the isotopic enrichment of the surface waters with respect to the rivers.

In the lagoon, the data are broadly correlated on a mixing trend between seawater on one side, and a fresh water component on the other side. This fresh water end member, like the canals, is enriched in $\delta^{18}\text{O}$ with respect to the main rivers (Figure 4a). The poor correlation coefficient of the regression line reflects the temporal variations of the fresh water inputs to the lagoon.

Groundwaters

The different groups of groundwater samples contrast greatly. The fresh groundwaters have also $\delta^{18}\text{O}$ heavier than the rivers, as already seen in the isotope diagram. Therefore, they plot along the X axis, in the low $[\text{Cl}^-]$ and high $\delta^{18}\text{O}$ part of the mixing diagram (Figure 4b). This strongly suggests that these groundwaters are influenced directly by the infiltration of local precipitation.

By contrast, the brackish groundwaters plot in a different domain in the mixing diagram. All these samples are compatible with a fresh water component intermediate between the main rivers Adige and Brenta. These are also similar to the composition of the deeper groundwaters in this region analysed by Bortolami et al. (1973). Consistent with the other brackish samples, our groundwater samples in boreholes ISES A, B and C have the most depleted composition among this group.

Finally, the saline groundwaters show the same kind of scattering as described above for the lagoon samples. Some boreholes indicate a fresh water component with high $\delta^{18}\text{O}$ composition (ISES 15, 6, 11, 13), and others with low $\delta^{18}\text{O}$ (ISES 5, 13). In all cases, significant variations are observed between samples collected at different periods in the same borehole. As for the lagoon samples, the poor linear trend defined by these data, as well as the variations with season, indicate a strong spatial and temporal variability of the mixing process. It is interesting to note that in several cases, both the composition of the fresh water end-member (e.g. ISES 5) and the extent of salinization (e.g. ISES 6, 5) are changing from one period to another.

4.5 Water Chemistry

Coastal and lagoon waters, as well as the brackish and saline groundwaters, are characterized by Cl^- - Na^+ facies, while the rivers and fresh groundwaters (ISES1, 2, 22) are characterized by a HCO_3^- - Ca^{2+} facies. Continental surface waters (canals, pumping stations and diluted lagoon waters) have intermediate compositions. In order to discuss further the processes driving the chemical composition of groundwaters, we have plotted in Figure 5 the Na^+/Cl^- , $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ and $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ molar ratios as a function of $[\text{Cl}^-]$ and $1/[\text{Cl}^-]$ (Br^-/Cl^- ratio given in Table 2). The Adriatic coastal and lagoon waters have a composition typical of modern seawater as reported in the literature ($\text{Na}^+/\text{Cl}^- = 0.8$; $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^- = 0.04$; $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^- = 0.09$; $\text{Br}^-/\text{Cl}^- = 1.55$) (Ghabayen et al., 2006; Petrides and Cartwright, 2006; Vengosh et al., 1999). By contrast, surface waters have much higher values, and show a large variability of the ion/Cl ratios. The Brenta river shows the highest values ($\text{Na}^+/\text{Cl}^- = 2.5$; $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^- = 22$; $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^- = 2.5$). The Adige River, the Bacchiglione River and the irrigation canals Nuovissimo and Gorzone display intermediate ratios between the Brenta and seawater values.

It is clear in these diagrams that a simple binary mixing between seawater and an average river composition cannot explain the chemical composition of the groundwaters. In the saline and brackish groundwaters, the Na^+/Cl^- ratio is systematically higher than expected from such a mixing. By contrast, the Br^-/Cl^- ratio found in the saline and brackish groundwaters (Table 3) is similar within uncertainty with the marine ratio (Andreasen and Fleck, 1997; Davis et al., 1998; Vengosh et al., 1999). Finally, the saline groundwaters display a slight depletion in $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ (0.01 to 0.09), while the brackish groundwaters are more variable, showing either depletion (ISES 7) or excess (ISES 9).

Various chemical interactions between solids and solutions within the aquifer may explain those variations, as discussed below.

5. Discussion

5.1. Origin of salinization in the southern Venice Lagoon aquifers

Since the 1970s, several studies have highlighted the serious problem of salinization in the southern zone of the Venice Lagoon, both in the confined and unconfined aquifers (Bortolami et al., 1973; Carbognin and Tosi, 2003). As stated above, the water table in the semi-confined aquifer we studied is below sea level. Our data fully confirm the large extent of

salinization in these groundwaters, which are heavily contaminated close to the coastline, and more pervasively over the entire zone extending 20 km inland. The exact origin of the salt has been questioned in previous studies. Even though the intrusion of marine and lagoon waters into the coastal aquifers represents the most evident source of salinization in this area, the possible involvement of the fossil brines from the Pliocene aquifer has also been proposed (Di Sipio et al., 2006). This hypothesis is based on the assumption that the presence of the buried tectonic lineament structure, related to the extension of the Schio-Vicenza line, induced the dislocation of the pre-quaternary basement, and that the salty brines may be conveyed upward towards the surface along the tectonic faults (Castellarin and Cantelli, 2000; Conti et al., 2000; Di Sipio et al., 2006).

However, our data do not support this origin. Analyses of $\delta^{18}\text{O}$ and δD in the Po basin formation waters by Conti et al. (2000) have shown that these brines are generally strongly enriched in $\delta^{18}\text{O}$. As shown in Figure 6a, most of the brines plot far to the right of the Mean Meteoric Water Line, and are thus ruled out as a possible end-member of the mixing trend seen in the Venice lagoon and salty groundwater samples. In detail, only two brine samples (Correggio and Cortemaggiore, ca. 200 km to the south of Venice) have isotope compositions plotting within the Venice lagoon mixing trend. However, the chemical composition of these two water samples suggests only a marginal contribution to the salinization of the Venice lagoon groundwaters. Most of the brines, including Correggio and Cortemaggiore, also plot out of the mixing domains defined between seawater, alpine and prealpine groundwaters in $\delta^{18}\text{O}$ versus Cl (Figure 6b).

Another argument ruling out the involvement of deep brines is the fact that the Br^-/Cl^- ratio of the salty and brackish groundwaters ($\text{Br}^-/\text{Cl}^- = 1.56\%$) is similar to the seawater and lagoon ratio ($\text{Br}^-/\text{Cl}^- = 1.55\%$), as already observed in previous studies where salinization was univocally due to seawater intrusion (Andreasen and Fleck, 1997; Hsissou et al., 2002; Vengosh et al., 1999). By comparison, the deep brines of the Po Valley present a wide range in molar Br^-/Cl^- ratio (between 0.058 and 13.63%), and none of the most saline brines ($[\text{Cl}^-]$ content between 200 and 3400 meq/l) display a typical marine ratio as in our samples (Br^-/Cl^- higher than 2 or lesser than 1). Bromide is known to accumulate in residual waters when halite mineral precipitates during the evaporation of brines. Digression from the marine Br^-/Cl^- ratio in the Po brines can thus be explained either by (1) evaporation to the halite precipitation stage, (increasing the Br^-/Cl^- ratio) or (2) waters percolating through and dissolving evaporite formations, (lowering the Br^-/Cl^- ratio) (Alcalá and Custodio, 2008; Kesler et al., 1996;

Sánchez-Martos et al., 2002). Any addition of deep-seated brines would thus result in a distinct Br^-/Cl^- signature in the groundwaters, which is not observed in our data..

5.2. Fresh water origin and mixing processes

Our isotopic and chloride data in the groundwater and canals primarily reflect the mixing between seawater and terrestrial fresh waters (Figure 3 and 4). As stated above, the freshwater contribution involves both alpine water, through irrigation or regional groundwater pool, and local rainfall. Moreover, evaporation may induce a deviation below the NIMWL, leading to a position in the delta space not easy to discriminate from the mixing line between fresh and marine waters (Figure 3). The contribution of evaporation can only be evidenced from the combined use of the three conservative tracers Cl^- , $\delta^{18}\text{O}$ and δD . Based on these considerations, a quantitative illustration of the mixing processes involved in our sample compositions is described in Appendix A. For each sample, we calculate the relative contribution of four end-members (seawater, alpine recharge, local rain and evaporated water) (Table 4). The need for an evaporated end-member to account for the sample composition results from the inability of a three end-members mixing model (seawater, alpine recharge, local rain) to explain the deuterium composition, as developed in Appendix A and illustrated in Figure A.1.

The real situation is obviously more complex than this simplified model, since the compositions of three of the end-members (rain, rivers, and evaporated surface waters) are expected to be variable with time and space. Nevertheless, the main conclusions discussed below are not sensitive to these variations.

In the canals, water comes initially from the diversion of the main rivers, and from the drainage of water in excess to infiltration (rain water and irrigation excess), with proportion varying in space and time. Our results show that some samples involve a contribution of the evaporated end-member that reflects the exposure of water to evaporation, before collection by the drainage network.

In the groundwater, the fresh water components may originate either from the local recharge (infiltration of local rainfall and irrigation excess) or from the regional groundwater flux circulating laterally within the aquifer, or vertically from the subjacent confined aquifers. Among these potential sources, the contribution of irrigation excess cannot be clearly distinguished from the regional groundwater pool, since they have a similar isotopic composition inherited from the alpine or pre-alpine origin ($\delta^{18}\text{O} = -10\text{‰}$ to -12‰). This

composition is thus also similar to the main rivers from which the irrigation water is diverted. By contrast, the isotopic composition of precipitation is clearly distinct.

The importance of local infiltration is revealed both by the conductivity profiles measured in the saline and brackish boreholes, which demonstrate the presence of a layer of fresher water beneath the surface, 10 - 12 meters thick, and by the fact that some of the groundwater samples also show a contribution from evaporated water. Indeed, evaporation affects surface water before infiltration, as illustrated by the composition of water collected by the canals.

Moreover, the most striking result is the clear-cut contrast between the fresh groundwaters and the brackish groundwaters, as these two types of samples define distinct groups, both in the $\delta^{18}\text{O}$ - δD and $\delta^{18}\text{O}$ - Cl diagrams. The fresh groundwaters can be interpreted simply by mixing between local precipitation and depleted waters coming either from riverine input or from the regional groundwater flux. The highest proportion of local rainfall signature is found in ISES 16, which is located in a non-irrigated zone in the eastern part of the study area (local dune system).

By contrast, the brackish groundwaters show much less influence from the local rain, since their isotope composition is within the range of the alpine/pre-alpine recharge waters, and appears to be more affected by the local recharge from evaporated surface waters (Figure 3a, Table 4).

This isolation of the brackish groundwaters from the fresh groundwater reservoir seems consistent with the difference in topographic settings and piezometric levels. Indeed, the fresh water boreholes (ISES 1, 2, 22) are located in the north-western region where the ground lies slightly above sea level and the subsidence rate is lower (Teatini et al., 2005). By contrast, the brackish boreholes (ISES 4, 7, 9, 20, 21) are scattered over the central depression, where the soil level reaches down to 4 meters below sea level, where the subsidence rates are highest, and where the water table level is also the lowest (Figure 1).

The samples collected from the deep boreholes ISES A, B, C are also in the same category as samples collected from the brackish boreholes, and in fact correspond to the depleted end-member of the group defined by the brackish groundwaters (Figure 3b). This suggests that the shallow brackish aquifer and the deeper levels are composed of the same type of water, and may be connected through discontinuities of the aquitard layers. Since ISES A, B and C are artesian, the conditions are favorable to upward leakage of these groundwaters towards the shallow aquifer. However, the chloride content of the brackish groundwaters is higher than that of ISES A, B and C, and also higher than in all the deeper

aquifers studied by Bortolami et al. (1973). This may result either from a small degree of presently active contamination by seawater or lagoon water, driven by the pressure head lower than sea level, or may have been inherited during earlier phases of the evolution of the lagoon prior to the establishment of the present artificial hydrological situation.

5.3. Chemical signatures of the interactions between saline and fresh waters in the aquifer

The main feature in our chemical data is the clear excess in sodium observed in the saline and brackish groundwaters (Figure 5). This result can be illustrated quantitatively by calculating the excess concentrations (Na_{reac} , Ca_{reac}) as suggested by Appelo and Postma (2005) (Figure 7). Except for ISES 21, all the brackish groundwaters are enriched in sodium by 4 to 17 meq/l, compared to the concentration expected from a simple binary mixing between seawater and fresh water (either rivers or fresh groundwaters). The saline groundwaters are more variable, most of them showing a large enrichment up to 46 meq/l, but also some samples with depleted values (ISES 6, ISES 15).

Sodium excess has been described previously in cases where brackish aquifers are flushed by calcium-rich fresh water (Appelo and Postma, 2005; Barker et al., 1998; Vengosh et al., 1999). Displacement chromatography leads in such cases to the replacement of sodium, previously adsorbed on clay surfaces during seawater intrusion, by calcium provided by the fresh groundwaters. This interpretation seems plausible in the case of the Venice lagoon area, where the salinization of the coastal aquifers has been curbed and reversed by irrigation and limitation of groundwater pumping during the last decades. The time scale of refreshing, which depends on the hydrological gradient, on the porosity and on the cation exchange capacity (CEC) of the sediment, may be on the order of decades to centuries (Appelo and Postma, 2005; Sivan et al., 2005).

On the other hand, the process of freshening is expected to deplete calcium in the groundwater (Figure 5 and 7). However, depending on the fresh water end-member chosen for calculating Ca_{reac} (either river waters or fresh groundwater from ISES 1, 2 or 22), the saline and brackish samples are either slightly enriched or slightly depleted in calcium, and the deviation from the mixing line is less than 5 meq/l, i.e. much lower than for Na_{reac} (Figure 7). However, brackish and saline groundwaters have in all cases lower Ca_{reac} values than fresh groundwaters, while the fresh groundwaters are themselves significantly enriched in Ca (and Mg) by comparison with the rivers. Therefore, we suggest that the Ca depletion due to cation

exchange processes related to freshening is in fact blurred by the Ca excess resulting from calcium carbonate dissolution within the aquifer.

The largest sodium excess values are found in the saline groundwater samples (Figure 7) reaching values up to 40 meq/l. However, these are also the boreholes where the largest variations have been observed between samples collected at different seasons. In the same piezometer (e.g. ISES 5, 6, 15, Figure 7), the groundwater may alternate from significantly enriched to depleted in sodium, with respect to conservative mixing with seawater. We have already emphasized above the strong variations in the isotope and chloride compositions found in the saline groundwaters. These variations indicate that the salinity gradient associated with the mixing front fluctuates with time within the shallow aquifer under the coastal strip. Potential driving factors of these oscillations are the seasonal variations of the water table depth, either natural, or driven by the artificial drainage network. Direct evidence of such oscillation has been given recently by De Franco et al. (2009), using remote-control electro-tomography in a study test-site near the lagoon, that showed 100 m wide transgression and regression of the salty wedge, in phase with the seasonality of precipitations.

The sulphate depletion observed in the saline groundwaters (Figure 5) has also commonly been described in association with sea-water intrusion in coastal aquifers, and is generally assigned to the degradation of organic matter by sulphate reducing bacteria (Barker et al., 1998; De Montety et al., 2008). Sulphate reduction produces bicarbonate and should thus displace the equilibrium towards calcite precipitation, inducing calcium depletion in those waters (Andersen et al., 2005). Gomis-Yagües et al. (2000) showed that gypsum precipitation at the salinity front may also contribute to sulphate depletion in the early stages of intrusion. This is consistent with the highest depletion in both SO_4^{2-} and Ca^{2+} observed for ISES 15 situated closest to the Adriatic Sea.

6. Conclusions

We have confirmed that, in spite of the depressed water table level and long-term subsidence of the southern coastal plain of the Venice lagoon, high degrees of groundwater salinization are restricted only to the immediate coastal strip. This is in good agreement with recent direct geophysical observations in the same area, which have recently imaged the salt wedge close to the lagoon shoreline (De Franco et al., 2009).

In the particular situation of the southern Venice area, where the water table is below sea level, we could have expected a much larger intrusion of seawater into the coastal

aquifers, as observed in other regions in other coastal lowland areas (Don et al., 2006). In this respect, our study highlights the beneficial influence of the artificial channel network, which supplies large amounts of freshwater into the system and drains water and salt out of the subsiding zone. We suggest that this induces a continual renewal of groundwater that contributes to the limitation of seawater intrusion to the immediate vicinity of the coastline.

Our results clearly show that the irrigation/drainage system causes freshening in the upper part of the aquifer. This process has continuously flushed salt since the beginning of reclamation at the end of the 19th century. A detailed monitoring of water, isotopes and salt flows, in the main draining channel of the area would help to quantify this freshening effect through a seasonal water and salt balance. Moreover, the limitation in groundwater extraction in deep confined aquifers since the 1970's probably enhanced this freshening trend, by increasing the potential upward leakage of the deep groundwaters to the phreatic aquifer.

The configuration of the river channels directed towards the south (Brenta, Bacchiglione), constituting raised canals flowing along the coast with water levels above the lagoon, also contributes to the efficiency of this protection. Indeed, the technique of using coastal “hydraulic barriers” has been shown, both experimentally and through hydrodynamic modelling, to offer a very efficient protection of the coastal zones against seawater intrusion (Abarca et al., 2006; Reichard and Johnson, 2005). Both our data and preliminary 2D hydrological modelling (Teatini, personal communication) suggest the important role of these rivers in controlling the shallow groundwater flow under the lagoon edge. Except in the terminal sections of the rivers, subject to salt-wedge intrusion from the lagoon, the main effect of the rivers and irrigation canals is the isolation of the heavily contaminated coastal zone from the rest of the study area further inland.

Beyond this hydraulic barrier, over the entire central topographic and piezometric depression of our study-area, about 20 km inland, the groundwaters are brackish below the fresher water layer that has infiltrated from the surface. Our isotopic data suggest that these brackish groundwaters have the same origin as those of the deeper confined aquifers (50-500 m) previously studied by Bortolami et al. (1973), and are related to the regional recharge from the Alpine and pre-Alpine regions bordering the Po plain to the north-west. This is attributed to the importance of upward leakage of deep groundwaters in this area, favoured by the depressed phreatic water table. The chloride content measured in those groundwaters (< 30 meq/L), which is higher than in the deeper confined aquifers, results most probably from low levels of contamination due to lateral deep intrusion of salty water from the lagoon or from the open sea. Our data do not require the involvement of deep-seated brines in the slight

salinization of these groundwaters. Based on the available data, we cannot conclude whether this level of the aquifer is currently in contact with seawater, or had been contaminated at earlier stages of the evolution of the lagoon. However, the sodium excess over conservative mixing with seawater suggests that these brackish groundwaters are presently under a freshening hydrological regime.

By contrast with the central brackish region, the three boreholes from the north-western part of the study area, where the ground level and the water table level are less depressed, contain only fresh water. The isotopic composition of these groundwaters shows a larger contribution from the local precipitation, indicated by the high percentage of local rainfall in these groundwaters. The sharp isotopic contrast between the western and central regions suggests disconnected hydrological circulations between these two parts of the shallow aquifer. The border between these two regions also corresponds to the limits of the highest subsiding zone. Based on the results from this study, long-term multi-annual monitoring of the groundwater composition across that limit (e.g. ISES 21 / ISES 20) would certainly be an interesting target to understand the future evolution of the southern Venice-lagoon basin, as an exemplary case-study of subterranean coastal groundwater processes.

Acknowledgements

This study was supported by the 2004 – 2006 CoRiLa programme. The authors warmly thank the Morgan Rilievi SARL, the Provincia di Venezia and the Consorzio Adige-Bacchiglione for their continual support and their valuable help on the field, as well as CNR for ship time access. We thank Luigi Tosi (CNR-Venice) and Pietro Teatini (University of Padua) for introducing to us the hydrogeological setting of the area. We thank Corinne Sonzogni for her contribution to the isotopic analyses, Roland Simler for the anions analyses performed at LHA. Hélène Miche at CEREGE, and the SARM laboratory at Nancy, are acknowledged for ICP-OES analyses. We thank the anonymous reviewer and Gian Maria Zuppi for their detailed and constructive criticisms, which were of great help in improving this manuscript.

Appendix A: mixing model

The mixing proportions reported in table 4 were calculated by solving the system of four equations listed below, involving four end-members: seawater (sw), alpine recharge water (alp), precipitation (pr), and evaporated water (eva).

$$\delta^{18}O_{sample} = f_{sw} \times \delta^{18}O_{sw} + f_{pr} \times \delta^{18}O_{pr} + f_{alp} \times \delta^{18}O_{alp} + f_{eva} \times \delta^{18}O_{eva} \quad (1)$$

$$\delta D_{sample} = f_{sw} \times \delta D_{sw} + f_{pr} \times \delta D_{pr} + f_{alp} \times \delta D_{alp} + f_{eva} \times \delta D_{eva} \quad (2)$$

$$Cl_{sample} = f_{sw} \times Cl_{sw} + f_{pr} \times Cl_{pr} + f_{alp} \times Cl_{alp} + f_{eva} \times Cl_{eva} \quad (3)$$

$$f_{sw} + f_p + f_{alp} + f_{eva} = 1 \quad (4)$$

The end-members compositions were selected as:

Sea water: (Cl = 0 ; $\delta^{18}O = +1.3\text{‰}$; $\delta D = +8.4\text{‰}$) corresponding to sample AD5.

Alpine recharge: (Cl = 0 ; $\delta^{18}O = -12.4\text{‰}$ and $\delta D = -84\text{‰}$) i.e positioned on the NIMWL just below the most depleted sample of the Adige river.

Precipitation: (Cl = 0 ; $\delta^{18}O = -7.4\text{‰}$; $\delta D = -49\text{‰}$), corresponding to our rain sample from October 2005, i.e. maximum monthly rainfall (207mm) during our study.

Evaporated pool: (Cl = 0 ; $\delta D = -4.0\text{‰}$; $\delta^{18}O = -36\text{‰}$). This composition is enriched in δD and $\delta^{18}O$ with a slope of 5 in the isotope diagram, starting from a pool composed of precipitation and Adige water in equal proportions (evaporation has only a minor effect on the chloride content of this freshwater (Cl $\approx$ 0), compared with the mixing with seawater and have neglected this impact). Assuming theoretical Rayleigh distillation conditions, this composition would correspond to 50% evaporation with a 8‰ fractionation factor between $\delta^{18}O$ of liquid and vapour phases, which is in the range of observed values in natural systems (Vallet-Coulomb et al., 2008).

The need for an evaporated end-member to account for the sample composition results from the inability of a three end-member mixing model to account for the deuterium composition, as illustrated below:

The system is approximated as a three end-members mixing by setting $f_{eva} = 0$, and solving equations (1), (3) and (4) for f_{sw} , f_{alp} , and f_{pr} . A model value of δD , corresponding to this 3 end-members assumption, is then calculated from equation (2) and compared to the measured

δD value. As shown in Figure A.1, δD measured in the samples is often significantly lower (up to +8‰) than δD model, as expected from an evaporated signature (i.e. lower δD at a given $\delta^{18}O$ value, with respect to the NIMWL).

Although a minor component in the mixing process when compared to the major constituents (sw, alp and pr), a significant contribution of evaporated waters is revealed by the positive proportions (f_{eva} from 1 to 40%) calculated in table 4. As emphasized in the main text, this four end-members calculation is only a rough simplification of the real situation, presented here only for illustration purpose. Indeed, the compositions of the evaporated surface waters do not have a unique composition, since their sources are themselves heterogeneous mixtures of recharge and precipitation, and because the evaporation process is highly variable with time and location in the field.

Bibliography

- Abarca, E. et al., 2006. Optimal design of measures to correct seawater intrusion. *Water Resources Research*, 42(9): W09415, doi: 10.1029/2005WR004524.
- Alcalá, F. and Custodio, E., 2008. Using the Cl/Br ratio as a tracer to identify the origin of salinity in aquifers in Spain and Portugal. *Journal of Hydrology*, 359(1-2): 189-207.
- Andersen, M., Nyvang, V., Jakobsen, R. and Postma, D., 2005. Geochemical processes and solute transport at the seawater/freshwater interface of a sandy aquifer. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(16): 3979-3994.
- Andreasen, D. and Fleck, W., 1997. Use of bromide: chloride ratios to differentiate potential sources of chloride in a shallow, unconfined aquifer affected by brackish-water intrusion. *Hydrogeology Journal*, 5(2): 17-26.
- Appelo, C. and Postma, D., 2005. *Geochemistry, groundwater and pollution*. Taylor & Francis, 595 pp.
- Barker, A., Newton, R., Bottrell, S. and Tellam, J., 1998. Processes affecting groundwater chemistry in a zone of saline intrusion into an urban sandstone aquifer. *Applied Geochemistry*, 13(6): 735-749.
- Bassan, V., Favero, V., Vianello, G. and Vitturi, A., 1994. Studio geoambientale e geopedologico del territorio provinciale di Venezia, Parte meridionale. Province of Venice. Provincia di Venezia, 261 pp.
- Bortolami, G., Fontes, J.-C. and Panichi, C., 1973. Environmental isotopes and circulation in aquifers under Venice (Isotopes du milieu et circulations dans les aquifères du sous-sol Venitien). *Earth and Planetary Science Letters*, 19: 154-167.
- Brambati, A., Carbognin, L., Quaia, T., Teatini, P. and Tosi, L., 2003. The Lagoon of Venice: geological setting, evolution and land subsidence. *Episodes*, 26(3): 264-268.
- Capaccioni, B., Didero, M., Paletta, C. and Didero, L., 2005. Saline intrusion and refreshing in a multilayer coastal aquifer in the Catania Plain (Sicily, Southern Italy): dynamics of degradation processes according to the hydrochemical characteristics of groundwaters. *Journal of Hydrology*, 307(1-4): 1-16.
- Carbognin, L., Teatini, P. and Tosi, L., 2004. Eustacy and land subsidence in the Venice Lagoon at the beginning of the new millennium. *Journal of Marine Systems*, 51(1-4): 345-353.
- Carbognin, L. and Tosi, L., 2003. Il progetto ISES per l'analisi dei processi di intrusione salina e subsidenza nei territori meridionali delle province di Padova e Venezia, Istituto per lo Studio della Dinamica delle Grandi Masse, CNR.
- Castellarin, A. and Cantelli, L., 2000. Neo-Alpine evolution of the southern Eastern Alps. *Journal of Geodynamics*, 30(1-2): 251-274.
- Comerlati, A., Ferronato, M., Gambolati, G., Putti, M. and Teatini, P., 2004. Saving Venice by seawater. *Journal of Geophysical Research-Earth Surface*, 109(F3): F03006.
- Conti, A., Sacchi, E., Chiarle, M., Martinelli, G. and Zuppi, G., 2000. Geochemistry of the formation waters in the Po plain (Northern Italy): an overview. *Applied Geochemistry*, 15(1): 51-65.
- Davis, S., Whittemore, D. and Fabryka-Martin, J., 1998. Uses of chloride/bromide ratios in studies of potable water. *Ground Water*, 36(2): 338-350.
- De Franco, R. et al., 2009. Monitoring the saltwater intrusion dynamics by time lapse electrical resistivity tomography: the Chioggia test site (Venice Lagoon, Italy). *Journal of Geophysical Research* (submitted).
- De Montety, V. et al., 2008. Origin of groundwater salinity and hydrogeochemical processes in a confined coastal aquifer: Case of the Rhône delta (Southern France). *Applied Geochemistry*, 23(8): 2337-2349.

- Di Sipio, E., Galgaro, A. and Zuppi, G., 2006. New geophysical knowledge of groundwater systems in Venice estuarine environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 66(1-2): 6-12.
- Don, N., Hang, N., Araki, H., Yamanishi, H. and Koga, K., 2006. Salinization processes in an alluvial coastal lowland plain and effect of sea water level rise. *Environmental Geology*, 49(5): 743-751.
- Farber, E. et al., 2007. The geochemistry of groundwater resources in the Jordan Valley: The impact of the Rift Valley brines. *Applied Geochemistry*, 22(3): 494-514.
- Fornasiero, A. et al., 2002. Subsidence due to peat soil loss in the Zennare Basin (Italy): Design and set-up of the field experiment. *Scientific Research and Safeguarding of Venice*, Campostrini P.(ed.), Istituto Veneto di Scienze Lettere ed Arti: 201-215.
- Gambolati, G. et al., 2005. Peat Land Oxidation Enhances Subsidence in the Venice Watershed. *Eos Trans. AGU*, 86(23): 217.
- Gambolati, G., Putti, M., Teatini, P. and Gasparetto Stori, G., 2006. Subsidence due to peat oxidation and impact on drainage infrastructures in a farmland catchment south of the Venice Lagoon. *Environmental Geology*, 49(6): 814-820.
- Gattacceca, J. et al., 2007. Isotopic characterization of saline intrusion into the aquifers of a coastal zone: Case study of the southern Venice lagoon, Italy. *IAHS Publications-Series of Proceedings and Reports*, 312: 212-218.
- Ghabayen, S., McKee, M. and Kemblowski, M., 2006. Ionic and isotopic ratios for identification of salinity sources and missing data in the Gaza aquifer. *Journal of Hydrology*, 318(1-4): 360-373.
- Giambastiani, B., Antonellini, M., Oude Essink, G. and Stuurman, R., 2007. Saltwater intrusion in the unconfined coastal aquifer of Ravenna (Italy): A numerical model. *Journal of Hydrology*, 340(1-2): 91-104.
- Gomis-Yagües, V., Boluda-Botella, N. and Ruiz-Bevia, F., 2000. Gypsum precipitation/dissolution as an explanation of the decrease of sulphate concentration during seawater intrusion. *Journal of Hydrology*, 228(1-2): 48-55.
- Gonfiantini, R., Stichler, W. and Rozanski, K., 1995. Standards and intercomparison materials distributed by the International Atomic Energy Agency for stable isotope measurements. *Reference and Intercomparison Material of Stable Isotopes of Light Elements*. IAEA-TECDOC-825, Vienna: 13-29.
- Hsissou, Y., Bouchaou, L., Mudry, J., Mania, J. and Chauve, P., 2002. Use of chemical tracing to study acquisition modalities of the mineralization and behaviour of unconfined groundwaters under a semi-arid climate: the case of the Souss plain (Morocco). *Environmental Geology*, 42(6): 672-680.
- Kass, A., Gavrieli, I., Yechieli, Y., Vengosh, A. and Starinsky, A., 2005. The impact of freshwater and wastewater irrigation on the chemistry of shallow groundwater: a case study from the Israeli Coastal Aquifer. *Journal of Hydrology*, 300(1-4): 314-331.
- Kesler, S. et al., 1996. Na-Cl-Br systematics of fluid inclusions from Mississippi Valley-type deposits, Appalachian Basin: Constraints on solute origin and migration paths. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60(2): 225-233.
- Longinelli, A., Anglesio, E., Flora, O., Iacumin, P. and Selmo, E., 2006. Isotopic composition of precipitation in Northern Italy: Reverse effect of anomalous climatic events. *Journal of Hydrology*, 329(3-4): 471-476.
- Longinelli, A. and Selmo, E., 2003. Isotopic composition of precipitation in Italy: a first overall map. *Journal of Hydrology*, 270(1-2): 75-88.
- Petrides, B. and Cartwright, I., 2006. The hydrogeology and hydrogeochemistry of the Barwon Downs Graben aquifer, southwestern Victoria, Australia. *Hydrogeology Journal*, 14(5): 809-826.

- Reichard, E. and Johnson, T., 2005. Assessment of regional management strategies for controlling seawater intrusion. *Journal of Water Resources Planning and Management*, 131: 280.
- Rizzetto, F. et al., 2003. Geomorphic setting and related hydrogeological implications of the coastal plain south of the Venice Lagoon, Italy. *International Association of Hydrological Sciences, IAHS Press Centre for Ecology and Hydrology Wallingford Oxfordshire OX 10 8 BB UK*.
- Sánchez-Martos, F., Pulido-Bosch, A., Molina-Sánchez, L. and Vallejos-Izquierdo, A., 2002. Identification of the origin of salinization in groundwater using minor ions (Lower Andarax, Southeast Spain). *Science of the Total Environment*, The, 297(1-3): 43-58.
- Sivan, O., Yechieli, Y., Herut, B. and Lazar, B., 2005. Geochemical evolution and timescale of seawater intrusion into the coastal aquifer of Israel. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(3): 579-592.
- Stenni, B., Nichetto, P., Bregant, D., Scarazzato, P. and Longinelli, A., 1995. The $\delta^{18}\text{O}$ signal of the northward flow of Mediterranean waters in the Adriatic Sea. *Oceanologica acta*, 18(3): 319-328.
- Teatini, P. et al., 2005. Mapping regional land displacements in the Venice coastland by an integrated monitoring system. *Remote sensing of environment*, 98(4): 403-413.
- Trabelsi, R., Zairi, M. and Dhia, H., 2007. Groundwater salinization of the Sfax superficial aquifer, Tunisia. *Hydrogeology Journal*, 15(7): 1341-1355.
- Vallet-Coulomb, C., Gasse, F. and Sonzogni, C., 2008. Seasonal evolution of the isotopic composition of atmospheric water vapour above a tropical lake: Deuterium excess and implication for water recycling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(19): 4661-4674.
- Vengosh, A., Spivack, A., Artzi, Y. and Ayalon, A., 1999. Geochemical and boron, strontium, and oxygen isotopic constraints on the origin of the salinity in groundwater from the Mediterranean coast of Israel. *Water Resources Research*, 35(6): 1877-1894.
- Zuliani, A., Zaggia, L., Collavini, F. and Zonta, R., 2005. Freshwater discharge from the drainage basin to the Venice Lagoon (Italy). *Environment International*, 31(7): 929-938.

Date	$\delta^{18}\text{O}$ ‰	δD ‰	Rainfall (mm)	Average rainfall (mm) 1992-2005
Nov 2004	-8.790	-54.5	49.4	84.1
Dec 2004	-7.970	-53.3	54	80.5
January 2005	-10.810	-71.5	12.8	35.4
February 2005	not sampled	not sampled	14.2	38.9
March 2005	-9.132	-54.1	10	43.1
April 2005	-5.550	-37.35	48.8	65.2
May 2005	-6.040	-39.1	65.2	55.2
June 2005	-4.505	-29.2	20.2	64.2
July 2005	-3.810	-22.6	35.2	54.4
August 2005	-5.630	-35.5	186.2	67.8
Sep 2005	-6.240	-42.3	48.4	86.4
Oct 2005	-7.405	-44.7	206.6	105.9

Table 1: Isotopic composition of rain samples collected near the CaBianca pumping station during the years 2004-2005. The average rainfall is calculated using data from the Arpav (Agenzia regionale per le prevenzione e protezione ambientale del Veneto) collected between 1992 and 2005 in Chioggia locality.

Borehole Number	Borehole depth (m asl)	Sampling depth (m asl)	Water table depth (m asl)	Upper level EC (mS/cm)	Lower level EC (mS/cm)	Minimum depth of the more saline level (m asl)	Sample EC (mS/cm)
			average (min / max)	(min / max)	(min / max)	(min / max)	Feb 04 Apr 04 Oct 04
ISES 1	-21	-19	-1.3 (-1.4 / -1.0)	(0.5 / 0.7)	(0.6 / 1.1)	-	0.8 0.8 0.7
ISES 2	-20	-14	-1.3 (-1.8 / 0.8)	(0.9 / 1.7)	(1.4 / 1.8)	-	- 1.3 1.3
ISES 4	-17	-18	-0.5 (-0.9 / 0.0)	(2.8 / 7.7)	(9.4 / 13.1)	(-14 / -6)	5.5 4.5 5.2
ISES 5	-20	-19	-1.8 (-2.0 / -1.6)	(3.3 / 39.0)	(19.1 / 47.7)	(-11 / -9)	34.2 38.3 38.2
ISES 6	-16	-15	-3.2 (-4.2 / -2.6)	(1.3 / 2.1)	(10.0 / 22.8)	(-17 / -6)	22 21.9 14.9
ISES 7	-20	-18	-1.6 (-1.6 / -1.5)	(3.2 / 4.1)	(2.7 / 4.1)	-	4.1 4.1 4.2
ISES 9	-20	-7	-2.7 (-2.9 / -2.4)	(3.5 / 5.3)	(5.3 / 9.0)	(-19 / -7)	- 4 3.5
ISES 11	-20	-19	-3.8 (-4.5 / -3.5)	(6.4 / 15.7)	(7.2 / 16.7)	-	- 10.3 9.7
ISES 13	-35	-17	-0.8 (-0.9 / -0.6)	(2.8 / 8.0)	(5.3 / 24.8)	(-26 / -12)	- 7.6 24.8
ISES 15	-18	-15	0.1 (-0.0 / 0.4)	(6.4 / 31.3)	(15.1 / 45.4)	(-15 / -10)	35.8 34.8 41.6
ISES 16	-21	-16	0.9 (0.6 / 1.4)	(0.7 / 1.6)	(0.7 / 3.6)	-	- 1.2 -
ISES 20	-16	-13	-2.5 (-2.7 / -2.4)	(4.4 / 5.7)	(3.2 / 5.6)	-	- 3.5 3.5
ISES 21	-12	-11	-3.4 (-4.2 / -2.8)	(0.6 / 5.0)	(5.1 / 8.4)	-9	6.1 - -
ISES 22	-22	-16	-0.4 (-1.2 / 0.3)	(0.5 / 1.2)	(0.8 / 1.4)	-	- 1.1 1.4

Table 2: Hydrological parameters for the investigated boreholes

Table 3: Chemical and isotopic results for surface and groundwater samples.

Sample name	Date	Localisation (Gauss-Boaga East)	pH	EC (mS/cm)	T (°C)	Water table (m)	Cl (meq/l)	SO ₄ ²⁻ (meq/l)	NO ₃ ⁻ (meq/l/l)	Na ⁺ (meq/l)	Ca ²⁺ (meq/l)	Mg ²⁺ (meq/l)	K ⁺ (meq/l)	Br ⁻ (meq/l)	HCO ₃ ⁻ (meq/l)	Br ⁻ /Cl ⁻ *1000	δ ¹⁸ O ‰	δD ‰		
																			North	East
Groundwaters																				
fresh groundwaters																				
ISES 1	2005-02-19	5014108	2292390	7.1	0.75	13.2	-1.20	1.1		2.1	4.9	2.3	0.1				-8.98	-60.3		
ISES 1	2005-04-27			7.1	0.75	13.7	-1.20	1.2		0.9	5.1	2.0	0.1	0.003	5.8	1.97	-8.97	-58.4		
ISES 1*	2005-10-28			7.2	0.75	14.5	-1.20	1.3	0.32	1.0	4.9	1.9	0.1	0.003	7.1	2.27	-8.99	-60.4		
ISES 2	2005-04-30	5021024	2292858	6.9	1.25	14.5	-0.95	0.8	0.6	1.4	8.3	5.4	0.1		10.6		-8.68	-57.6		
ISES 2*	2005-10-28			6.8	1.25	14.4	-0.95	0.6		1.6	7.5	5.1	0.2	0.004	13.9	6.41	-8.88	-57.4		
ISES 16	2005-04-27	5007775	2307517	7.6	1.18	14.1	1.21	1.8	3.5	2.0	6.3	6.0	0.3	0.005	6.1	2.58	-6.25	-42.2		
ISES 22*	2005-04-30	5011122	2287824	7.1	1.11	15.0	0.50	1.1	1.1	7.88	0.7	9.4	2.5	0.2	7.9		-9.21	-63.3		
ISES 22*	2005-11-03			7.0	1.44	15.2	0.50	1.7	9.70	1.7	9.3	4.2	0.9	0.005	9.7	2.88	-8.29	-52.8		
brackish groundwaters																				
ISES 4	2005-02-22	5012007	2297619	7.0	5.50	14.3	-0.64	41.2		38.4	4.8	10.1	1.0				-8.92	-61.4		
ISES 4	2005-04-27			7.1	4.50	15.7	-0.64	31.5		34.0	4.8	8.4	0.5		8.1		-8.88	-60.2		
ISES 4	2005-10-25			7.0	5.21	14.7	-0.64	43.7		40.9	4.7	10.5	1.6	0.066		1.51	-8.96	-61.0		
ISES 7	2005-02-22	5005851	2300538	7.1	4.11	13.8	-1.57	22.9	3.54	33.1	4.2	5.7	0.9				-10.45	-72.2		
ISES 7	2005-05-01			4.08	16.3	15.7	22.8			32.4	4.4	5.7	0.5	0.032	15.7	1.30	-10.39	-70.9		
ISES 7	2005-10-30			7.1	4.19	15.6	-1.57	20.1	0.90	30.7	4.6	6.4	1.4	0.037	17.0	0.00	-9.99	-69.6		
ISES 9	2005-04-27	5009355	2293942	7.1	4.03	13.6	-2.75	17.4	3.87	29.9	6.1	8.6	0.4		14.2		-7.66	-50.8		
ISES 9	2005-11-03			7.1	3.53	15.2	-2.75	12.6	4.38	27.0	5.2	7.6	1.0	0.012	20.6	1.58	-7.57	-50.6		
ISES 20	2005-05-01	5002782	2293557		3.48	17.0	-2.40	24.2		25.3	3.8	6.5	0.4	0.045	9.2	1.84	-9.55	-63.7		
ISES 20	2005-10-30			7.1	3.48	14.7	-2.40	20.8		25.6	2.7	6.4	0.9	0.032	17.0	1.52	-9.59	-68.4		
ISES 21	2005-02-22	5005838	2287089	6.8	6.05	12.4	-4.23	40.5		35.3	12.0	10.3	1.7				-9.10	-63.1		
saline groundwaters																				
ISES 5	2005-02-16	5009554	2301492	6.9	34.20	12.4	-1.63	383.2	22.9	294.2	16.25	68.1	6.9				-3.76	-26.6		
ISES 5	2005-04-30			6.8	38.30	15.5	-1.63	377.9	24.5	291.2	15.14	65.0	6.9		13.3		-4.11	-30.6		
ISES 5	2005-10-24			6.9	38.20	17.4	-1.63	390.1	35.2	344.6	18.23	82.9	4.4	0.542	8.6	1.39	-2.67	-18.9		
ISES 6	2005-02-19	5007371	2300196	7.1	22.00	14.7	-3.17	221.4	9.9	173.5	15.21	40.8	4.9				-5.57	-38.7		
ISES 6	2005-05-01			7.2	21.90	21.9	-3.17	208.5	8.9	165.5	14.60	36.4	2.3		10.1		-5.65	-40.0		
ISES 6	2005-10-26				14.88		-3.17	139.9	7.8	140.2	10.09	38.9	1.7		8.8		-6.75	-48.6		
ISES 11	2005-04-30	5003665	2301313	7.5	10.25	17.0	-3.83	79.7		85.7	5.16	18.2	1.7		12.6		-7.44	-50.0		
ISES 11	2005-10-30			7.5	9.72	17.3	-3.83	73.3	8.9	73.3	4.61	17.1	3.9	0.110	17.0	1.51	-7.33	-50.4		
ISES 13	2005-04-30	5006765	2304433	7.4	7.58	15.8	-0.84	60.2	5.3	75.5	4.37	17.2	4.5	0.116	4.2	1.93	-7.31	-53.9		
ISES 13	2005-10-29			7.4	24.80	15.4		231.6	2.2	230.9	10.69	49.0	0.4	0.340	20.6	1.47	-6.09	-42.0		
ISES 15	2005-02-19	5006619	2308420	7.4	35.80	15.8	0.15	371.7	10.3	294.8	8.60	57.7	4.4				-2.67	-17.4		
ISES 15	2005-04-27			7.4	34.80	15.8	0.15	333.9	11.4	283.5	8.80	58.6	4.6				-2.78	-19.6		
ISES 15	2005-10-27			7.4	41.60	16.3	0.15	418.1	27.6	413.7	12.97	90.9	4.5	0.621	14.3	1.49	-1.84	-13.7		
deep groundwaters																				
ISES A	2004-09-15	5000515	2302719	7.1	3.42	18.0		16.9	0.09	25.8	3.5	3.6	0.6	0.051	17.5	3.03	-10.26	-71.2		
ISES B	2004-09-14	5011992	2289970	6.9	3.66	15.3		18.9		21.9	8.9	5.8	0.5	0.053	18.0	2.85	-10.66	-72.3		
ISES C	2004-09-14	5012000	2289946	3.8	3.51	17.8		30.4		28.1	9.1	9.5	0.6	0.073	18.0	2.40	-10.22	-69.6		

Sample name	Date	Localisation (Gauss-Boaga East)	pH	EC (mS/cm)	T (°C)	Water table (m)	Cl ⁻ (meq/l)	SO ₄ ²⁻ (meq/l)	NO ₃ ⁻ (meq/l)	Na ⁺ (meq/l)	Ca ²⁺ (meq/l)	Mg ²⁺ (meq/l)	K ⁺ (meq/l)	Br ⁻ (meq/l)	HCO ₃ ⁻ (meq/l)	Br/Cl ⁻ *1000	δ ¹⁸ O ‰	δD ‰		
																			North	East
Surface waters																				
river waters																				
Adige	2005-05-02	5002790	2282360	11.9	0.36	8.1	0.2	0.4	0.1	0.2	3.1	0.7	0.1		3.3		-11.18	-80.6		
Adige*	2005-10-30				0.31		0.2	0.7	0.1	0.3	2.2	0.9	0.1				-11.54	-81.8		
Brenta*	2005-05-01			19.3	0.41		0.3	0.7	0.1	0.4	2.7	1.0	0.1				-9.48	-64.8		
Brenta*	2005-10-29	5014290	2294470	13.6	0.45	8.0	1.0	0.3	0.5	0.4	3.2	<	0.1	0.001	3.9	1.72	-9.58	-61.8		
Gorzone	2004-09-15	5002710	2282360	19.6	0.41	7.7	1.3	1.3	0.1	2.0	2.5	1.0	0.1		2.9		-10.86	-79.2		
Bacchiglione	2005-10-26	5012960	2293200	15.3	0.75	7.8	1.7	0.8	0.7	2.9	4.3	1.6	0.1		4.4		-8.67	-57.2		
Nuovissimo	2005-02-20	5014410	2295700	6.3	0.56	8.2	0.4	0.6	0.2	0.5	3.4	1.5	0.1				-8.92	-58.0		
Nuovissimo	2005-10-24			17.0	15.46	7.8	134.4			125.8	11.0	32.3	6.4		6.4		-5.46	-36.1		
Drainage canal waters																				
Cabianca	2004-09-15	5007790	2299700	23.0	0.67	8.6	1.9	1.5		2.7	2.9	1.2	0.1		2.6		-10.09	-71.3		
Cabianca	2005-02-20						10.2			9.8	9.5	5.7	0.5							
Cabianca	2005-10-24			14.9	2.04		6.5	7.7	0.4	6.9	11.4	5.6	0.5	0.018		2.77	-7.35	-52.2		
Cavaizza	2005-02-20	5020390	2294950	4.7	7.63	7.7	59.3	5.6		51.8	8.0	15.0	1.4				-7.39	-52.6		
Cavaizza (field side)	2005-10-29			14.7	2.66	7.5	16.2			11.8	8.4	6.2	0.3	0.023		1.40	-7.06	-49.2		
Cavaizza (lagoon side-surface)	2005-10-29			15.0	2.90	7.5	20.4			13.9	7.2	6.2	0.5		9.2					
Cavaizza (lagoon side-deep)	2005-10-29				27.80		276.9			258.4	13.1	60.1	4.5		4.2		-3.65	-27.1		
Bernio	2005-02-20	5013300	2300590	6.6	6.42	7.7	50.2	3.2		44.1	6.5	12.5	1.3				-8.31	-60.5		
Bernio	2005-10-29			15.0	6.38	7.7	52.9			42.6	7.4	12.2	0.3	0.092	9.0	1.74	-7.41	-52.2		
Treze	2005-02-20	5009580	2301560	8.5	37.80	7.8	400.1	33.2		300.0	17.2	76.7	9.7							
Treze	2005-10-24			18.2	9.72	7.7	78.2			82.6	14.3	22.4	1.0		10.7		-6.76	-45.2		
Lova	2005-10-28	5023310	2295470				19.7			12.8	6.0	5.4	0.7		8.1		-7.55	-49.9		
Lagoon waters																				
caronte	2004-09-16	5011993	2307926	8.0	53.60	21.9	553.2	51.1		455.3	20.8	95.2	12.2				0.47	4.0		
faro	2004-09-16	5011993	2307926	8.0	51.40	20.6	535.6	48.8		461.0	19.9	90.7	12.2				0.08	-1.9		
L0	2005-02-17	5016268	2303626		47.60	5.2	520.5	48.1		406.2	17.8	102.6	13.8				-0.88	-7.8		
L1	2005-02-17	5019321	2304769	8.5	55.40	5.5	586.0	52.2		475.8	20.8	113.7	16.3				0.31	1.7		
L3	2005-02-17	5016875	2300076	8.3	34.80	5.7	359.1	29.5		286.8	13.7	71.9	9.1				-3.39	-23.4		
L4	2005-02-17	5165593	2301328	8.5	34.60	7.4	374.9	30.9		285.8	13.4	70.9	9.2				-3.39	-22.9		
L8	2005-02-18	5019694	2299649	8.5	47.50		459.1	39.1		299.7	17.9	96.0	13.4				-1.77	-13.1		
L9	2005-02-18	5019713	2299393		45.90	5.0	463.1	39.6		357.2	16.9	79.5	11.0				-2.99	-23.2		
L10	2005-02-18	5018826	2297563		36.70	5.7	402.7	39.6		299.8	14.7	69.9	9.4				-4.66	-33.3		
L12	2005-02-18	5017825	2297115	8.5	27.00	5.5	257.1			216.4	11.0	49.7	6.4				-6.28	-42.3		
L13	2005-02-18	5017057	2299560		17.85	5.5											-2.99	-23.2		
L16	2005-02-23	5010963	2301878		51.30	3.9	525.7	44.4		429.2	19.3	96.1	14.0				-4.66	-33.3		
L18	2005-05-02	5022644	2307187		50.30	19.3	512.3	49.2		414.1	21.3	89.9	4.5	0.794	2.8	1.55	-0.79	-5.5		
L19	2005-05-02	5021224	2308509		52.20	22.5	521.7	49.9		432.3	19.1	92.4	4.5	0.944		1.81	-0.05	-1.9		
L20	2005-05-02	5018308	2308042		51.90	21.5	522.5	50.3		431.5	19.9	92.1	11.1	0.825		1.58				

Sample name	Date	Localisation (Gauss-Boaga East)	pH	EC (mS/cm)	T (°C)	Water table (m)	Cl (meq/l)	SO ₄ ²⁻ (meq/l)	NO ₃ ⁻ (meq/l)	Na ⁺ (meq/l)	Ca ²⁺ (meq/l)	Mg ²⁺ (meq/l)	K ⁺ (meq/l)	Br ⁻ (meq/l)	HCO ₃ ⁻ (meq/l)	Br ⁻ /Cl ⁻ *1000	δ ¹⁸ O ‰	δD ‰
L21	2005-05-02	5015724	2307437	51.30	22.3		511.2	49.1		405.8	18.0	86.4	10.3					
L22	2005-05-02	5016255	2306320	49.20	22.0		482.2	46.0		400.7	18.9	87.7	11.3		2.0			
L23	2005-05-02	5019694	2289649	38.80	24.9		371.4	34.7		307.5	14.7	67.9	7.4	0.546		1.47	-2.35	-17.5
L24	2005-05-02	5018826	2297563	28.60	26.9		264.0	23.4		227.4	11.6	48.8	5.0					
L25	2005-05-02	5016870	2299953	40.00	25.3		396.0	37.4		330.5	15.2	72.0	7.9	0.638		1.61	-1.84	-13.9
Coastal zone waters																		
AD1INF	2005-04-28	5018387	2310341	55.20	14.7		582.4	54.1		470.9	21.0	101.1	12.7	0.946	1.4	1.62	0.89	4.7
AD1SUP	2005-04-28	5018387	2310341	50.30	16.3		545.2	47.6		423.7	20.4	91.3	11.2	0.844	1.1	1.55	-0.15	-1.5
AD2INF	2005-04-28	5023356	2313203	57.50	14.2		607	53.4		492.9	26.3	108.3	13.8	0.923	3.5	1.52		
AD2SUP	2005-04-28	5023356	2313203	49.40	16.6		527.7	47.1		414.2	20.2	90.2	10.4	0.757		1.43		
AD3INF	2005-04-28	5021784	2316947	58.00	12.8		628.7	58.3		497.4	22.0	106.9	13.0	0.849	4.3	1.35		
AD3SUP	2005-04-28	5021784	2316947	51.20	16.0		530.4	50.7		430.7	20.0	94.6	10.6	0.902		1.70		
AD4INF	2005-04-28	5022360	2321171	57.70	12.9		635.3	57.2		484.7	22.6	107.1	13.1	0.860		1.35		
AD4SUP	2005-04-28	5022360	2321171	55.40	16.3		631.6	56.8		471.7	22.6	104.4	12.1	0.837		1.32		
AD5INF	2005-04-28	5019581	2324113	58.20	13.3		607.5	54.7		482.5	20.9	102.0	12.3	1.007	4.3	1.66	1.29	9.7
AD5SUP	2005-04-28	5019581	2324113	57.80	16.3		614.0	54.9		494.5	22.3	106.2	13.1	1.025		1.67	1.28	7.1
AD6INF	2005-04-29	5012390	2323890	58.10	14.0		638.8	57.0		494.3	22.3	104.5	12.0					
AD6SUP	2005-04-29	5012390	2323890	44.30	16.6		453.3	38.2		365.2	17.9	80.3	8.8					
AD7INF	2005-04-29	5012855	2317969	57.90	13.0		640.1	57.1		500.2	24.1	106.8	11.6					
AD7SUP	2005-04-29	5012855	2317969	48.70	17.2		530.1	46.7		418.1	19.1	91.7	10.6					
AD8INF	2005-04-29	5012756	2313361	58.00	12.8		672.5	59.1		494.0	22.4	105.2	12.2					
AD8SUP	2005-04-29	5012756	2313361	50.70	16.1		557.0	51.8		409.1	18.0	87.3	10.2					
AD9INF	2005-04-29	5010643	2310934	56.80	13.4		616.4	56.1		488.7	24.6	104.4	11.5					
AD9SUP	2005-04-29	5010643	2310934	40.20	17.6		465.6	38.6		328.0	15.6	70.4	7.1					

Sample name	Date of sampling	% Seawater	% Alpine recharge	%Precipitation	%Evaporated pool
Surface waters					
Cabianca	2004-09-15	<1	69	8	22
Cabianca	2005-10-24	1	28	31	40
Bernio	2005-10-29	8	56	11	35
Bernio	2005-02-20	9	36	1	30
Trezze	2005-10-24	13	21	48	18
Nuovissimo	2005-02-20	<1	67	36	-4
Nuovissimo	2005-10-24	22	13	56	9
Bacchiglione	2005-10-26	<1	63	37	<1
Cavaizza (field side)	2005-10-29	3	25	54	18
Canale Lova	2005-10-28	3	32	57	7
Groundwaters					
<i>fresh groundwaters</i>					
ISES 1	2005-02-19	<1	41	46	13
ISES 1	2005-04-27	<1	34	62	4
ISES 1	2005-10-28	<1	41	46	13
ISES 2	2005-04-30	<1	34	54	12
ISES 2	2005-10-28	<1	31	66	3
ISES 22	2005-04-30	<1	49	32	19
ISES 22	2005-11-03	<1	21	75	4
ISES 16	2005-04-27	<1	2	62	36
<i>brackish groundwaters</i>					
ISES 4	2005-02-22	7	52	26	15
ISES 4	2005-04-27	5	47	36	12
ISES 4	2005-10-25	7	51	31	11
ISES 7	2005-02-22	4	73	15	7
ISES 7	2005-05-01	4	69	23	4
ISES 7	2005-10-30	3	68	14	15
ISES 9	2005-04-27	3	22	57	18
ISES 9	2005-11-03	2	21	55	21
ISES 20	2005-05-01	4	52	42	3
ISES 20	2005-10-30	3	67	4	26
ISES 21	2005-02-22	7	56	21	16
<i>saline groundwaters</i>					
ISES 5	2005-02-16	63	37	-1	1
ISES 5	2005-04-30	62	47	-17	8
ISES 5	2005-10-24	64	21	8	7
ISES 6	2005-02-19	36	35	17	12
ISES 6	2005-05-01	34	36	12	17
ISES 6	2005-10-26	23	44	7	26
ISES 11	2005-04-30	13	32	41	13
ISES 11	2005-10-30	12	34	33	21
ISES 13	2005-10-29	38	43	13	5
ISES 15	2005-02-19	61	13	24	2
ISES 15	2005-04-27	55	13	18	15
ISES 15	2005-10-27	69	15	5	11
<i>deep groundwaters</i>					
ISES A	2004-09-15	3	78	19	0
ISES B	2004-09-14	3	89	8	0
ISES C	2004-09-14	5	82	13	0

Table 4: Illustrative four end-member model. The equation and endmembers used to calculate the relative proportions are presented in Annex I. A few samples close to the endmembers present negative values (ISES 5, Nuovissimo) as they are slightly out of the mixing array for the selected values of the endmembers. As explained in the text, due to the variability of the endmembers composition, these proportions constitute a first order illustration of the mixing process.

Figure captions

Figure 1: Sample location: coastal seawater (black squares), lagoon water (grey triangles), drainage canals (grey squares), rivers and irrigation canals (open squares); shallow groundwaters (semi-confined aquifer) (black, grey and white circles for saline, brackish and fresh groundwaters respectively), deep groundwaters (confined aquifer I) (diamonds). Dotted lines represent piezometric levels based on average values of measured water levels in shallow boreholes (Table 2), and on ground level data (local consortium data).

Figure 2: Schematic cross-section located along the regional groundwater flow. Water table levels (dotted line) are extrapolated from measurements made in each borehole after purging (black squares). For each boreholes are presented the simplified stratigraphy, electrical conductivity (EC) profiles measured after purging, the EC and depth of samples (black dots).

Figure 3: δD versus $\delta^{18}O$ diagram for (a) surface water and (b) groundwaters. Symbols are the same as in Figure 1. The solid line indicates NIMWL ($\delta D = 7.7 * \delta^{18}O + 9.4$, from Longinelli and Selmo, 2003). Dotted lines correspond to linear regressions for (a) lagoon waters (b) saline groundwaters.

Figure 4: Cl^- concentration versus $\delta^{18}O$ for (a) surface waters and (b) groundwaters. Symbols are the same as in Figure 1. Mixing lines are shown for reference between seawater and (i) Adige (Alpine-like water); (ii) Brenta (PreAlpine-like water) and (iii) annual local precipitation.

Figure 5: Molar ratios for (a) Na^+/Cl^- , (b) Ca^{2+}/Cl^- , (c) SO_4^{2-}/Cl^- , plotted versus Cl^- and $1/Cl^-$ (meq/l) for groundwaters and surface waters. Dotted lines indicate theoretical mixing curves between seawater (AD5) and surface freshwater (average composition between Brenta and Adige Rivers) or fresh groundwater (average chemical composition between ISES 1, 2 and 22). Symbols are the same as in Figure 1.

Figure 6: Comparison between the shallow groundwaters of our study and the deep brines and deep aquifers of the same region. (a) δD versus $\delta^{18}O$ and (b) Cl^- concentration (log scale) versus $\delta^{18}O$. Stars represent the Po brines (after Conti et al., 2000), and black dashes the deep confined aquifers of the Venice plain (Bortolami et al., 1973). Cort. and Cor. stand respectively for Cortemaggiore and Correggio water samples. Dotted lines represent mixing between seawater and Brenta or Adige compositions, respectively.

Figure 7: Na_{reac} versus Ca_{reac} plot for the groundwaters. Symbols are the same as in Figure 1. $X_{reac} = X_{measured} - X_{mixing}$, where X_{mixing} is the composition expected from a binary mixing between seawater and fresh water, assuming that Cl^- is conservative. In this plot, average fresh groundwater composition is taken as freshwater end-member.

Figure A.1: Deviation from a three end-members mixing involving only seawater, rain and alpine recharge. δD_{calc} is based on the mixing proportions obtained from the $\delta^{18}O$ and

conductivity budget equations. The δD_{meas} values are in most cases lower than δD_{calc} , as expected from an evaporated signature. Symbols are the same as in Figure 1.

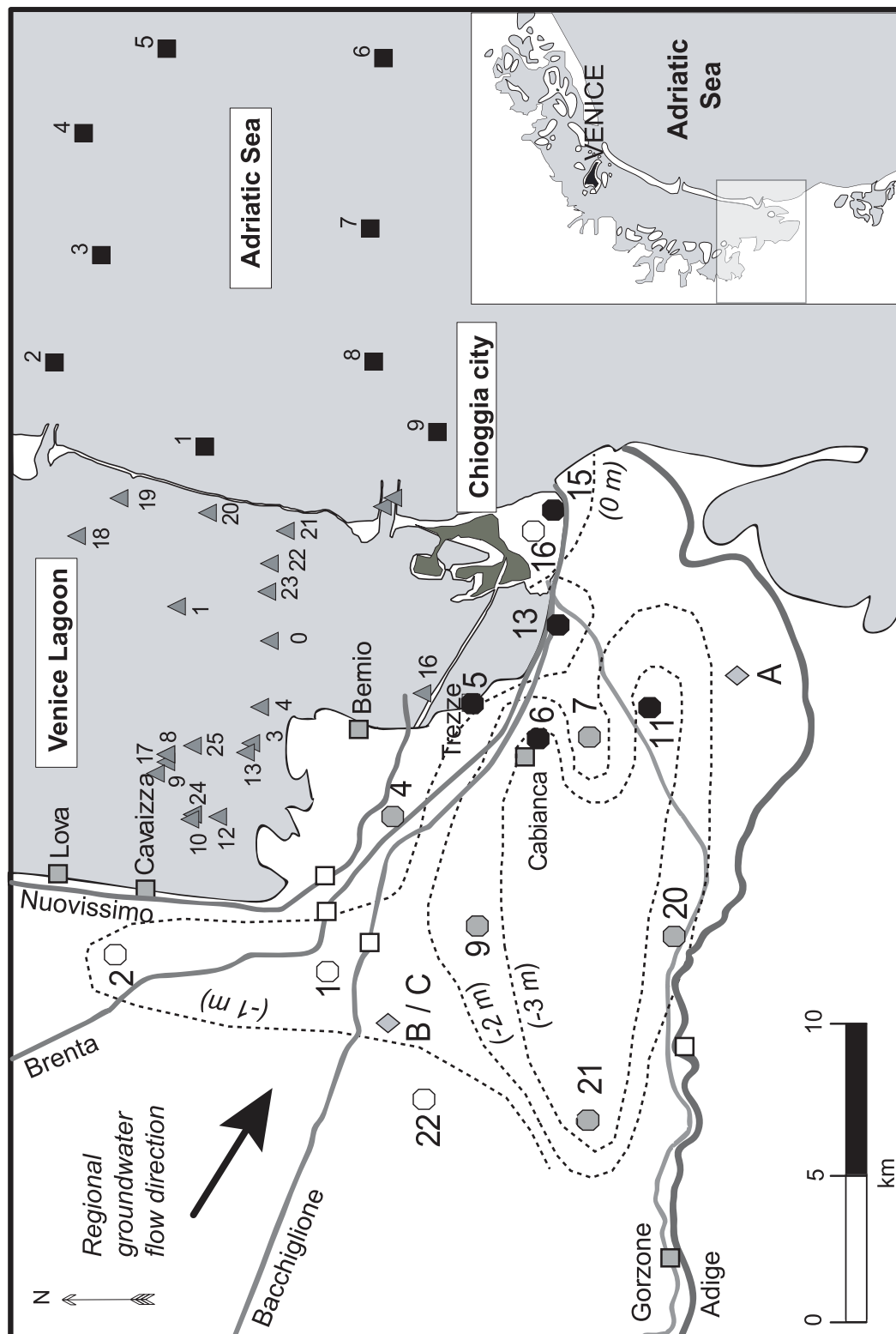


Figure 1

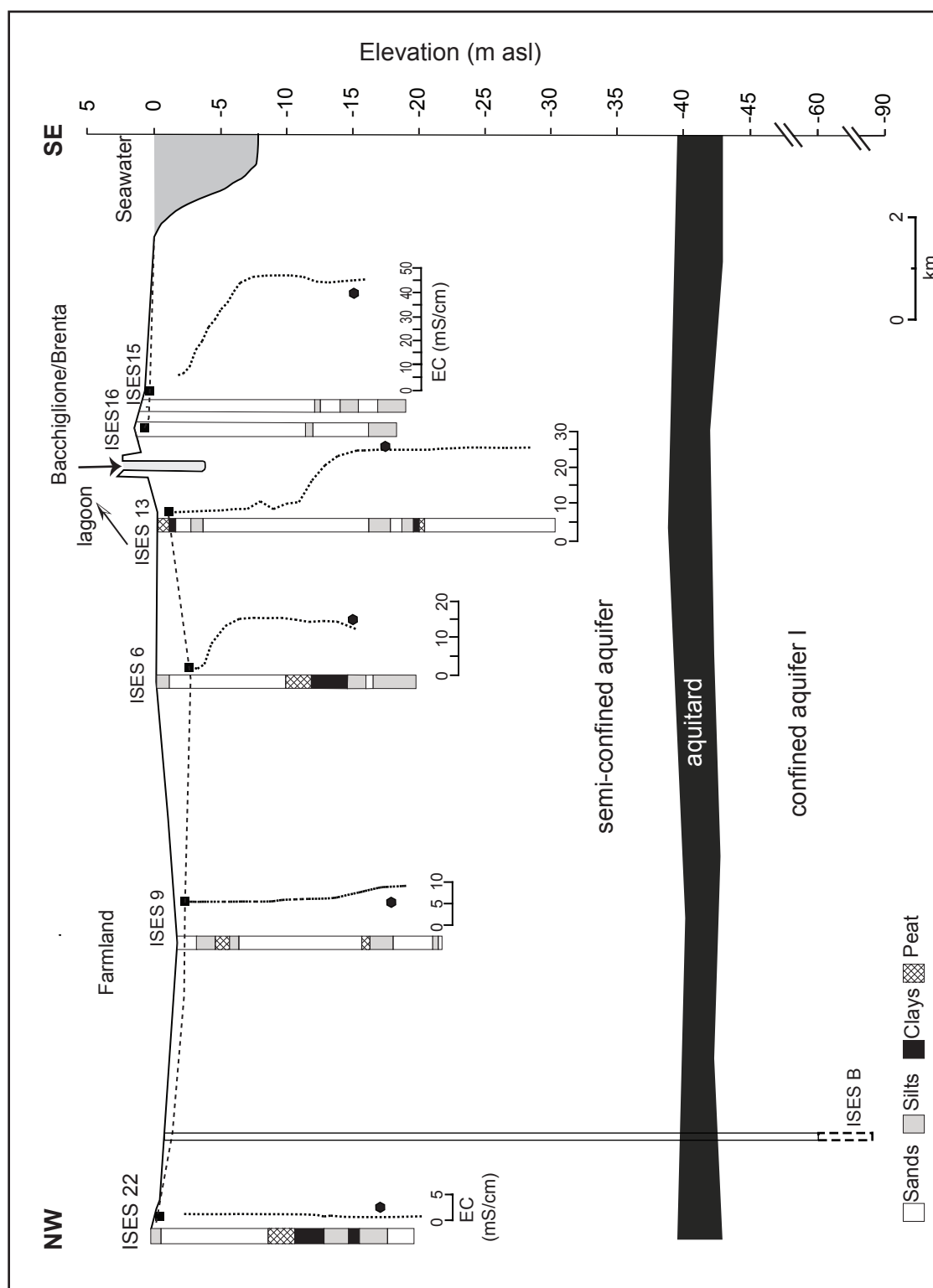


Figure 2

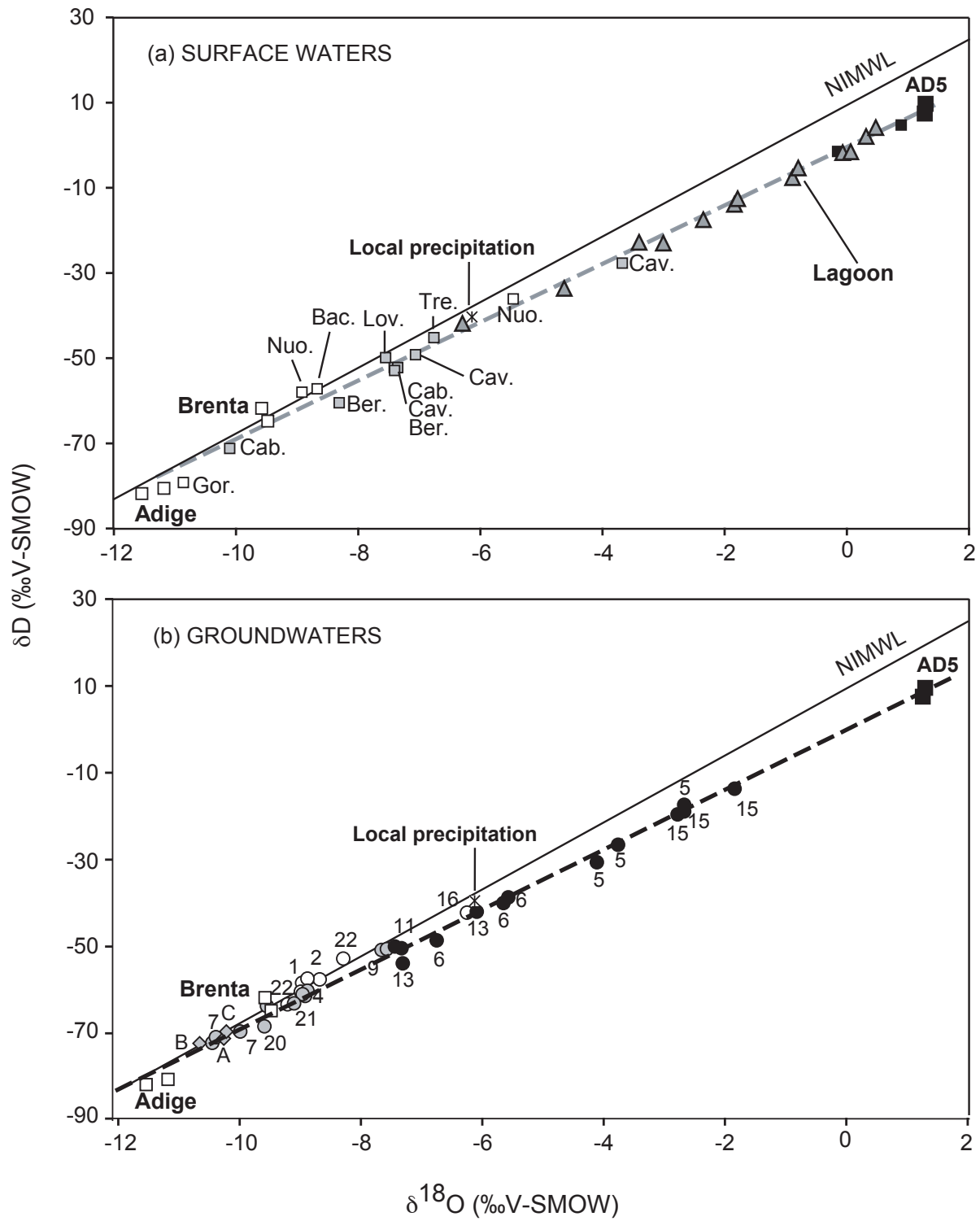


Figure 3

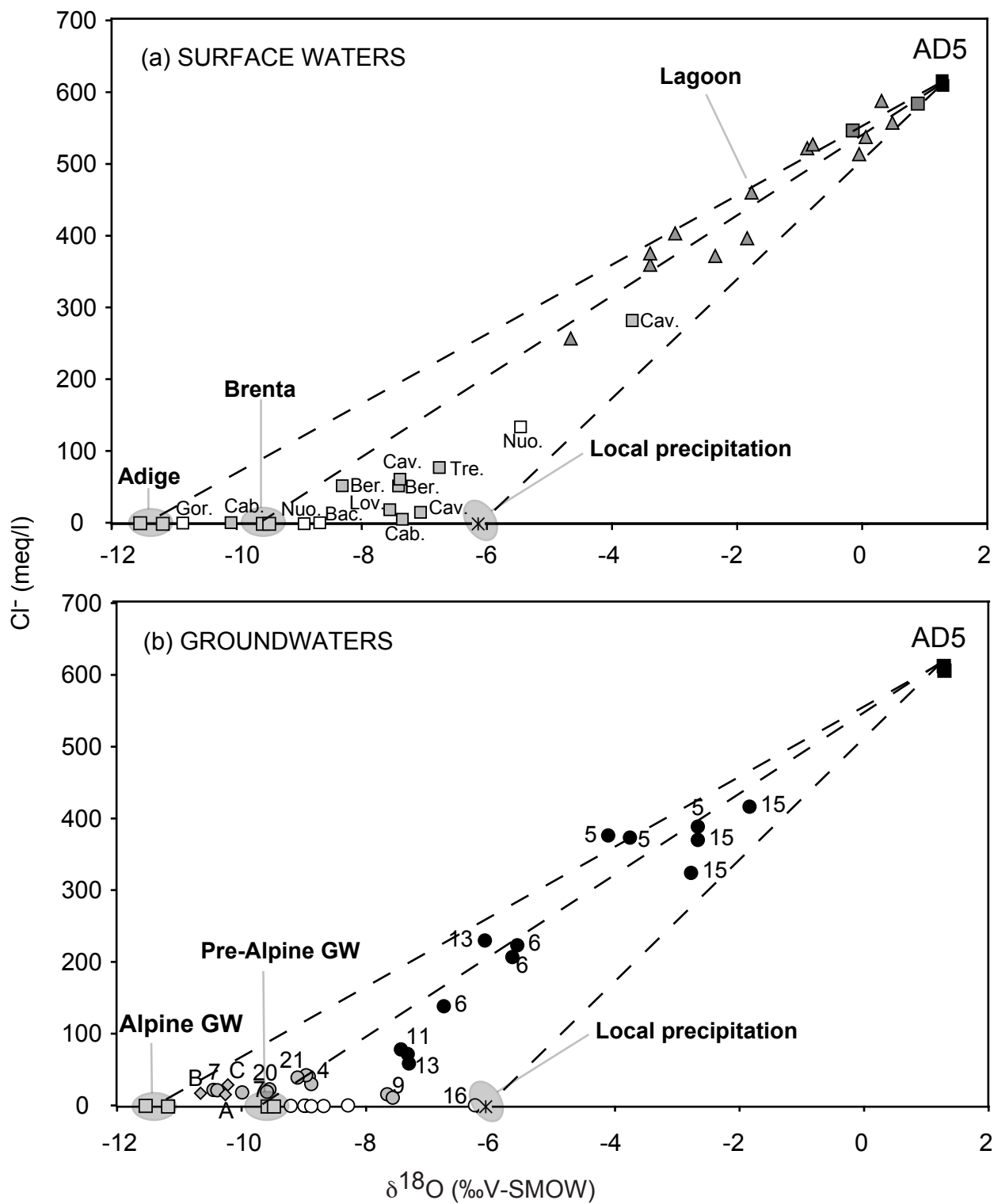


Figure 4

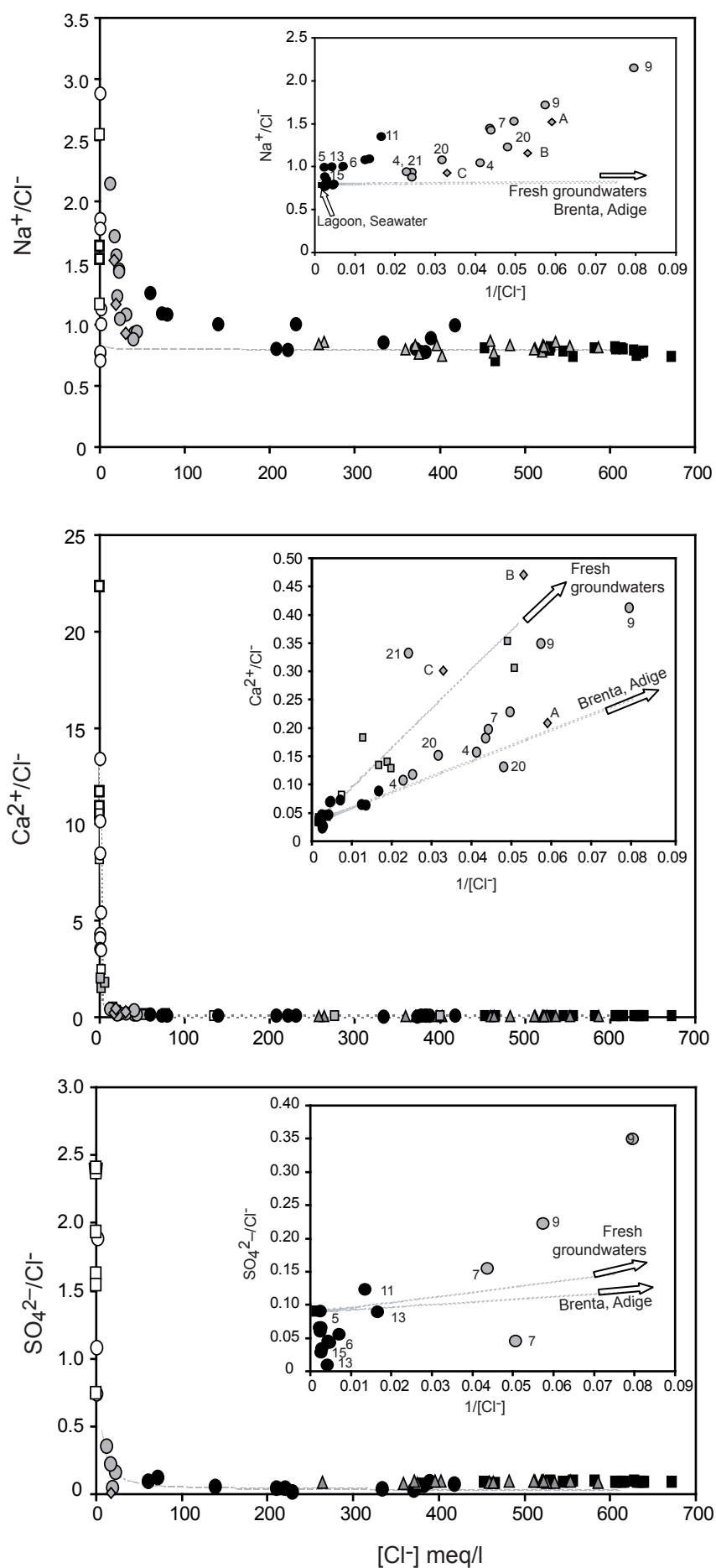


Figure 5

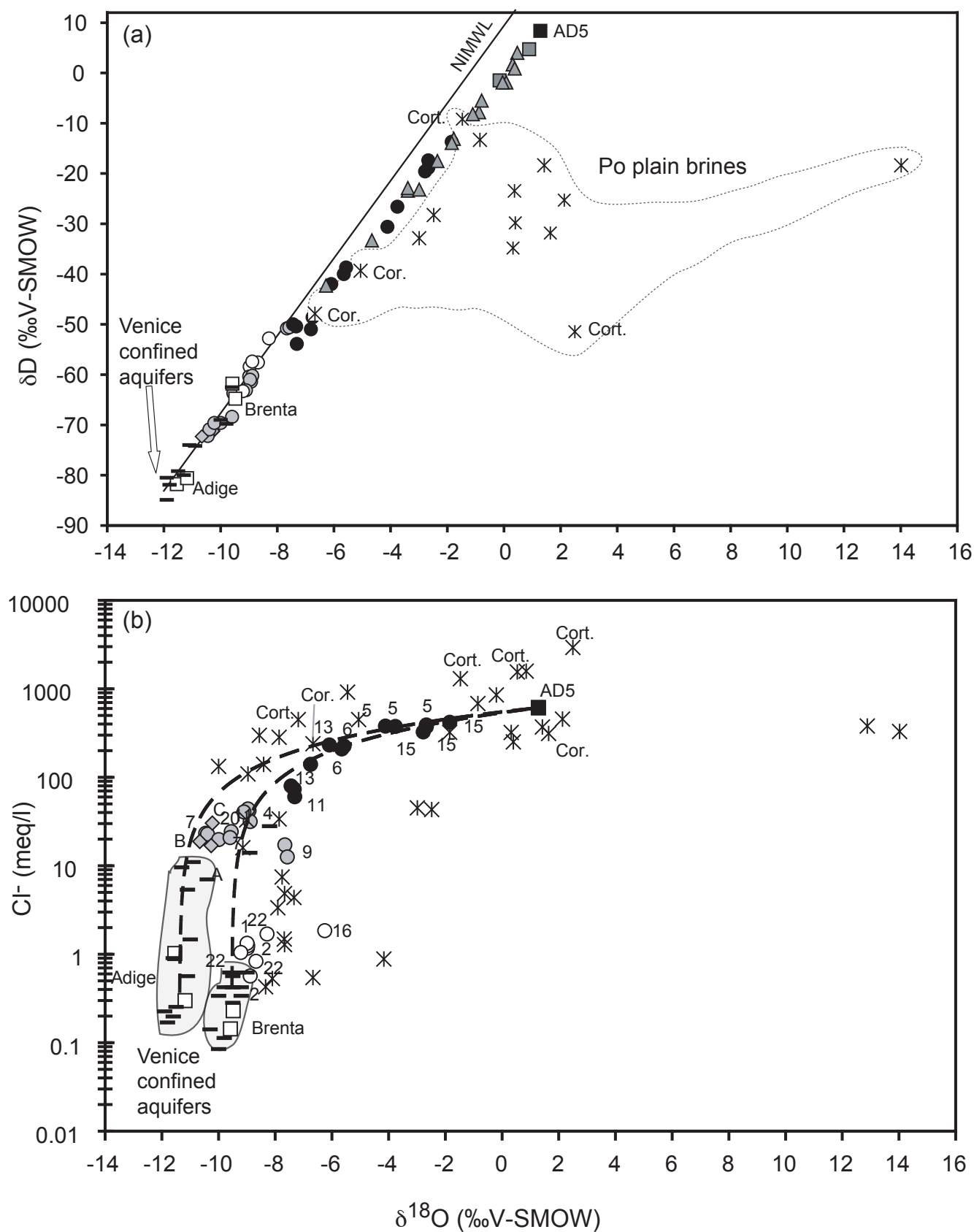


Figure 6

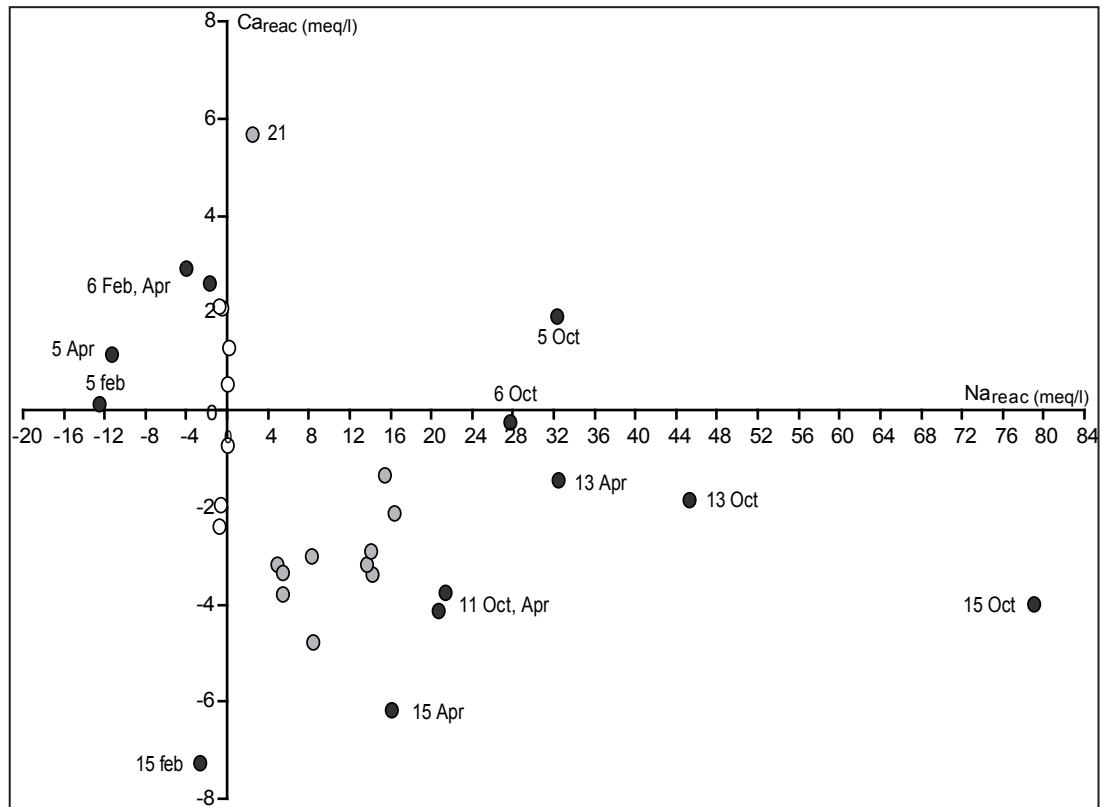


Figure 7

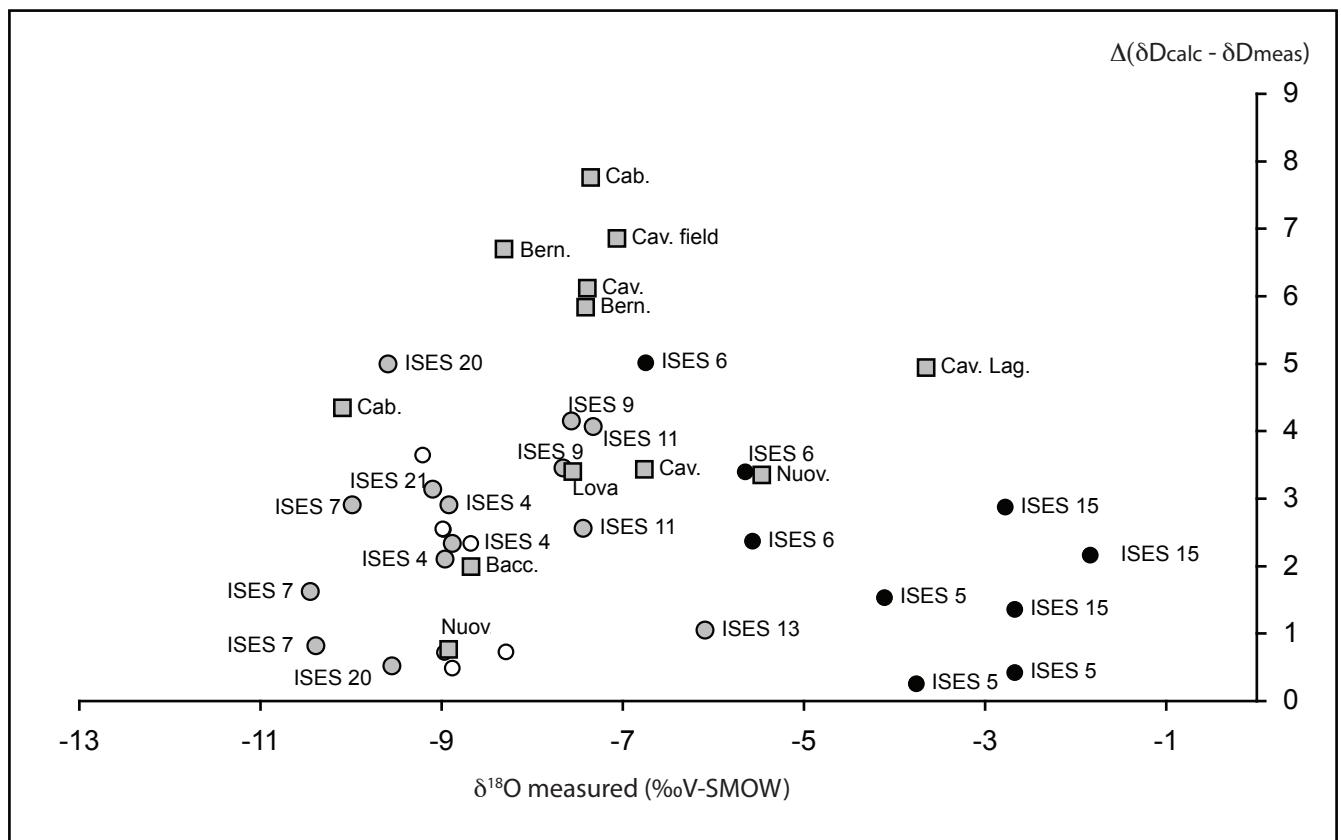


Figure A.1

IV.3. Conclusion

Nos résultats ont mis en évidence que l'intrusion d'eau de mer/lagune au sein de l'aquifère semi-confiné (0-30m) était restreinte à une étroite bande en marge lagunaire de largeur inférieure à 1 km, et ce dans le contexte géomorphologique particulier du niveau du sol et de la nappe phréatique en dessous du niveau de la mer sur une grande partie de la zone étudiée. De plus, les données chimiques mettent en évidence que les eaux de l'aquifère en amont de cette frange saline seraient dans une dynamique d'adoucissement.

Parallèlement à nos travaux, une étude géophysique a suivi la dynamique de l'intrusion saline dans ce secteur de la bande côtière. Un profil de tomographie électrique de 100 m de long a été réalisé perpendiculairement à la côte au-delà des rivières Brenta et Bacchiglione, sur une profondeur de 30 m (De Franco et al., 2009). Le suivi a été réalisé pendant un an (Novembre 2005 – Septembre 2006), à raison de cinq relevés par jour. L'expérience a permis de localiser le biseau salin dans ce secteur, à environ 600 m de la lagune et a montré que les fluctuations saisonnières observées dépendent fortement du système d'irrigation/drainage : ainsi, en cas de fortes pluies, le biseau salin a tendance à avancer dans les terres, suite à l'« aspiration » résultant du drainage intensif, contrairement à ce qui pourrait être attendu en situation « naturelle » où la charge d'eau météorique infiltrée aurait tendance à repousser le biseau salin.

D'autre part, suite à cette étude, des travaux préliminaires de modélisation ont été initiés avec Pietro Teatini (DMMMSA, Università degli Studi di Padova, Italie). Les résultats préliminaires ont permis de montrer que les hypothèses avancées ici étaient fortement probables. Plus précisément, les résultats de cette modélisation montrent que l'intrusion saline lagunaire serait efficacement freinée par la présence des rivières, les niveaux d'eau lagunaire étant généralement inférieurs à ceux des niveaux hydriques des cours d'eau superficiels. Par contre, il apparaît qu'une partie de l'infiltration d'eau marine dans l'aquifère peut se faire via les rivières elles-mêmes, après que l'eau de mer soit remontée dans les lits des rivières par le phénomène de marée. Les résultats du modèle montrent que la même si la présence d'une recharge, représentée par les précipitations et/ ou l'irrigation, ne permet pas d'empêcher la contamination des terrains adjacents aux fleuves, elle permettrait toutefois une

« bonification » durable et immédiate de la portion plus superficielle du territoire. Notons que l'avancement d'un tel modèle ne pourra être que bénéfique à la gestion de la zone, car il permettra d'intégrer les données mesurées, de comprendre l'hydrodynamisme de la zone et de prévoir l'évolution à plus longue échelle en fonction d'un scénario de la montée du niveau marin par exemple.

Les résultats issus des études de géophysique et des travaux de modélisation confortent et complètent nos conclusions sur l'avancée restreinte de la salinisation au sein de l'aquifère semi-confiné. Les rivières jouent certainement un rôle important dans la préservation de la zone en amont en freinant l'intrusion saline directe d'eau lagunaire et marine. De plus la zone en amont se trouve protégée par le système d'irrigation/drainage qui joue également un rôle de dilution des sels résiduels.

Resitués dans le contexte de l'étude de la décharge d'eau souterraine dans le milieu lagunaire, ces résultats vont s'avérer importants quant au pôle d'eau souterraine à définir. On peut d'ores et déjà s'attendre à une décharge d'eau douce météorique faible, et un échange entre eaux lagunaires et souterraines se jouant majoritairement dans l'étroite zone de salinisation, qui apparaît « hydrologiquement » distincte du reste de la zone.

CHAPITRE V

QUANTIFICATION DU FLUX D'EAU SOUTERRAINE A L'AIDE DES TRACEURS NATURELS DU RADIUM ET DU RADON

CHAPITRE V : QUANTIFICATION DU FLUX D'EAU SOUTERRAINE A L'AIDE DES ISOTOPES DU RADIUM (^{226}Ra) ET DU RADON (^{222}Rn)

Ce chapitre présente les résultats relatifs à la caractérisation géochimique d'un flux d'eau souterraine issu de l'aquifère semi-confiné (0-30m) dans la lagune de Venise, à l'aide des traceurs isotopiques naturels du radium (^{226}Ra) et du radon (^{222}Rn).

Ce chapitre comporte un premier volet sous forme de projet d'article rédigé en anglais. Celui-ci présente les résultats obtenus sur la mise en évidence d'un flux, et sa quantification par un bilan de masse effectué à l'état stationnaire, en utilisant un modèle simple à une boîte ainsi qu'un modèle à dix boîtes décrit par le modèle hydrodynamique de Solidoro et al. (2004a). Suit alors une partie en français qui décrivant les travaux de modélisation initiés avec Andrea Cucco du laboratoire IAMC (Sardaigne, Italie) afin de mieux contraindre les variations des traceurs au sein de la lagune en fonction de son hydrodynamisme.

V.1. Quantification du flux d'eau souterraine

“Submarine groundwater discharge in a depressed subsiding lowland coastal zone: a ^{226}Ra and ^{222}Rn investigation in the Southern Venice lagoon.”

Julie C. Gattacceca^{a,*}, Adriano Mayer^a, Andrea Cucco^b, Christelle Claude^a, Olivier Radakovitch^a and Bruno Hamelin^a

a CEREGE, Aix-Marseille Université, UMR 6635 CNRS-IRD-CDF, Europôle Méditerranéen de l'Arbois, BP80, 13545 Aix en Provence, France. jgatta@cerege.fr, mayer@cerege.fr, claudc@cerege.fr, hamelin@cerege.fr

b Coastal Oceanography, CNR-IAMC, Oristano Unit, Loc. Sa MArdini, 09072 Oristano, Italy.

andrea.cucco@cnr.it

1. Introduction

It is now well established that Submarine Groundwater Discharge (SGD) is an important process for the hydrology and ecology of coastal areas (Johannes, 1980 ; Moore et Dalva, 1997 ; Charette et Buesseler, 2004 ; Lambeck et al., 2004 ; Slomp et Van Cappellen, 2004 ; Burnett et al., 2006).

The general definition of SGD encompasses the combination of any fluids flowing out from the sediments into marine coastal waters (Moore et Dalva, 1997). SGD results mainly from mixing the contributions from (1) fresh groundwater (FSGD) connected to the coastal zone through permeable sediments or karstic conduits, driven by the hydraulic head of the continental aquifer, and (2) recirculated seawater (RSGD), driven by physical factors as tidal regime and wave set-up (Taniguchi et al., 2002 ; Burnett et al., 2006). The relative contribution from these two components depends on the local balance of hydrological and geological conditions. Modelling and field works suggests that RSGD is generally dominant, and may contribute up to 97% of the total SGD flux (Smith, 2004 ; Taniguchi et al., 2005 ; Kaleris, 2006).

Over the past decade, three distinct approaches have been tested in order to infer quantitative estimates of SGD fluxes: direct measurement of point sources by seepage meters or benthic chambers, hydrological modelling of water flow based on piezometric data, and isotopic tracing with radium and radon isotopes. The four radium isotopes ^{223}Ra , ^{224}Ra , ^{226}Ra

and ^{228}Ra , as well as ^{222}Rn , are short lived radioactive isotopes produced continuously within the sediment groundmass by the decay series of uranium and thorium. They are strongly enriched in groundwaters due to alpha recoil and surface ion exchange chemical properties, and behave conservatively once in solution. Therefore, any detectable excess of these isotopes constitute powerful tracers of SGD, and can be used to determine integrated water fluxes over a given section of the coast. The mass balance approach first initiated by Moore (1997) on the coastal zone of Georgia has now been applied on many different sites around the world, demonstrating that SGD is a widespread phenomenon. However, large uncertainties still remain on the exact determination of the related water fluxes, which require strong assumptions about the hydrology and water residence time of the system, as well as on the exact composition of the groundwater outflow.

Here, we use ^{226}Ra and ^{222}Rn to investigate the occurrence of SGD in the southern part of the Venice lagoon. This region constitutes an interesting end-member case-study among the diversity of geomorphic situations where SGD has been described, because the coastal plain bordering this part of the lagoon is lying below sea level and strongly subsiding, resulting in an inverted hydraulic gradient compared to most previous studies. It is thus interesting to determine whether SGD actually exist in such a situation.

Another important aspect is that two recent studies have suggested that SGD might be a significant term in the water budget of the Venice lagoon (Rapaglia, 2005 ; Garcia-Solsona et al., 2008). Validating this result and further refining the flux determination is thus of great interest in the current context where the lagoon is listed among the areas most threatened by the anthropogenic sea level rise.

2. Description of the area

2.1. Surface hydrology

The Venice lagoon, one of the largest in the Mediterranean area (550 km², 50 km long), is connected to the Adriatic Sea through three inlets. The hydrologic circulation, driven by one of the largest tidal regime in the Mediterranean Sea (average amplitude between 0.6 and 1m), can be represented as three hydraulically and physically homogeneous sub basins, with small residual flux between them (Solidoro et al., 2004a).

In this study, we focus on the southern basin, which represents about 20% of the total lagoon ($1.18 \times 10^8 \text{ m}^3$, $1.02 \times 10^8 \text{ m}^3$), and is connected to the sea through the Chioggia inlet. The discharge of fresh surface water is scarce (c.a. $5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, compared to $35 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ for the whole lagoon) (Zuliani et al., 2005), since the main rivers have been diverted directly to the sea during the 15th and 16th century, to protect the lagoon from filling in with sediment. Two canals (Canale Lova and Taglio Nuovissimo) are still flowing naturally into the lagoon. The rest of the runoff is delivered by pumping stations (“idrovara”). Indeed, the main part of the watershed is a coastal low land, which was reclaimed from marshes during the 19th century. This entire area is lying below sea level, due to high subsidence rate ($5 \text{ mm} \cdot \text{yr}^{-1}$ in the centre of the basin). The surface hydrology is thus artificially controlled through a capillary network of drainage/irrigation canals. In order to prevent flooding of this extensively cultivated area, the excess precipitation falling during the spring and fall wet seasons is collected and drained to the idrovora (from north to south: Cavaizza, Trezze, Bernio, and Cabianca), and then rejected into the lagoon.

2.2. Bathymetry and sedimentology

The lagoon has a mean water depth of 1m, except in the artificial channels regularly dredged for navigation, which occupy about 10% of the surface and are between 1 and 10m deep in the southern basin. The distribution of superficial sediments is variable in type and grain size between the basins, depending on fluvial supply and reworking by the lagoon hydrodynamics. The total carbonates decrease from north to south and toward mainland, with a parallel increase of the silicates. A relative enrichment in calcite has been observed around Malamocco and Chioggia inlets (Bonardi et al., 2003). The grain size increases from west to east and from north to south along the longitudinal axis of the lagoon. Sand is mainly found around shorelines and inlets, with the highest concentration in the south-eastern part of the lagoon (Coraci et al., 2007).

2.3. Groundwaters

The Venice lagoon lies on top of a 1 Km thick multi-aquifer system. Six independent confined conductive layers have been identified (Carbognin et Tosi, 2003). The first 50 meters are described as a semi-confined aquifer interbedded by numerous clay lenses. The water table level is in general below sea level, and the hydraulic gradient is thus weak, or

inverted inland near the coast. A thick continuous layer of hard clay, originating from the consolidation of sediments between the Pleistocene and Holocene periods, varies between -5 m and -23 m over the entire lagoon. This layer, locally called “Caranto”, tends to prevent any connection with the underlying aquifers. However, digging and dredging the canals may have created artificial drains and possible routes of intrusion for the SGD.

3. Materials and methods

Three field trips were conducted in February, April and October 2005. Fifteen surface waters were collected in the lagoon for radium (L0 to L25) and nine stations were occupied for continuous radon measurements (S1 to S9) (Figure 1). A transect of continuous radon measurement was also conducted in November 2005 inside the lagoon, from Marghera to Chioggia inlet. Finally, a temporal survey was carried out during two days (Oct 31- Nov 1st, 2005) at the biological station of Chioggia, in order to assess the variations of the two radionuclides with tide (samples S8 for radon, samples Chio1-6 for radium).

Coastal seawater samples were collected in April 2005, on two transects from the Chioggia and Malamocco inlets to the CNR oceanographic platform (45.2°N, 12.3°E) about 15 Km offshore. Nine sites (AD1 to AD9) were sampled at two different depths (1m and about 20 m) for radium, and two sites for surface radon measurement (AD1 and AD5). A transect was also conducted in October 2005 from Lido to Chioggia inlet for continuous radon measurement.

Surface waters were collected in the Nuovissimo and Lova canals, as well as upstream of the main pumping plants at Cavaizza, Bernio, and Cabianca. The Brenta river (exiting directly into the sea) was also sampled as a typical large river composition, in order to compare with the drainage waters more affected by the interactions with soil and sediment within the watershed.

Groundwater was collected using the boreholes network set up in 1999 for the ISES project (Tosi et al., 2000) (Figure 1). Twelve of the piezometers are screened between 0 and 20m, tapping thus into the semi-confined aquifer, either very close to the coast (ISES 5, 13, 15, 16), or up to 20 Km inland in the coastal low land (ISES 1, 2, 4, 6, 7, 9, 20, 21, 22). One borehole (ISES 13) is screened between 30 and 36m (bottom part of the semi-confined aquifer), and two others tap into the first confined aquifer (AI in Carbognin and Tosi (2003)): ISES A, screened from -76 to -94m and ISES C, -31 to -52m. A full description of the

sampling protocol and of the conductivity and stable isotope composition of these samples is reported in Gattacceca et al. (2009).

4. Analytical techniques

4.1. Radium measurements

Radium isotopes (^{226}Ra and ^{228}Ra) were measured by thermal ionisation mass spectrometry. Two litres water samples, filtered in situ on 0.4 μm cellulose acetate cartridges, were used for the $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ isotopic ratio measurement, and 250 to 500 ml for ^{226}Ra isotope dilution using a ^{228}Ra enriched spike. Separation and purification of radium were performed following the same method as Ghaleb et al. (2003).

Three different batches of ^{228}Ra -enriched spike were used during this study. ^{228}Ra was purified by anion exchange chromatography from two batches of old $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ salt, according to the procedure of Chabaux et al. (1994). The residual concentrations in ^{232}Th were checked as negligible with respect to ^{228}Ra ingrowth. The ^{228}Ra concentration of the spikes was calibrated against aliquots of NIST SRM-4966 ^{226}Ra solution, and cross-calibrated against two different solutions of uraninite HU-1 assumed at secular equilibrium. The concentrations and isotopic ratio of the three spikes were determined by mass spectrometry with a precision better than 1%. The $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ ratio and ^{228}Ra concentrations at the initial date of Thorium-Radium separation are reported in Table 1.

The radium samples were loaded on single outgased Re filaments using a Ta- H_3PO_4 -HF activator (Birck, 1986) and were analyzed in peak jumping mode on a Finnigan MAT-262 mass spectrometer fitted with an ion counting system (Ollivier et al., 2008). Typical ^{226}Ra loads ranged between 10 fg and 500 fg depending on the water type. The ^{228}Ra spike was added in order to optimize the $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ ratio around a value of 1, to minimize error propagation on the calculated radium content. Samples were heated up to 1300°C and the analyses were performed at a minimum signal of 100 cps and run until beam exhaustion or 100 to 200 $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ ratios were collected. Typical run count rates were between 100 to 500 cps for the ^{226}Ra and ^{228}Ra beams. Blanks were run for every set of samples, and were less than 0.01 fg. The overall internal precision was between 1 and 5%, depending on the sample size. In the unspiked samples, ^{228}Ra was below detection limit in all our samples. Upper limit estimates for the $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ ration in unspiked samples have thus been used in the isotope

dilution calculation for the ^{228}Ra activity of the sample, resulting in an uncertainty between 1 and 20% on the ^{226}Ra activities.

4.2. Radon

The ^{222}Rn activity of surface waters was measured by means of two air radon detectors (RAD7-Durridge, Co. Inc.) routed simultaneously through one single air-water exchanger. The water was pumped at a constant flow rate of $2.5 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ and filtered through a $80\mu\text{m}$ cartridge. In the groundwaters, ^{222}Rn activities were analyzed using a RAD-H₂O extension of the RAD-7 using 250ml to 500ml samples. Sediment samples were also collected from three different locations from the Venice lagoon (Figure 1), for sediment equilibration experiments performed to estimate the maximum amount of pore water radon activities in equilibrium with the solid phase of the sediments. The experiment consisted in mixing 500g of wet sediment with 500ml to 1L of lagoon water. The ^{222}Rn accumulated in the fluid was measured after a period longer than three weeks, long enough for radioactive equilibration between ^{226}Ra and ^{222}Rn .

5. Results

The ^{226}Ra and ^{222}Rn activities measured in surface waters in and out of the lagoon, and in the groundwaters from the southern Venice coastal plain, are listed in Table 2 and 3, respectively. The data are illustrated as maps in Figures 2a and 3a, and plotted versus conductivity in Figure 2b and 3b. The main features are 1) the very large excess of both tracers in the groundwaters compared to surface waters, as already observed in previous SGD studies, and 2) the slight but significant excess in the lagoon waters compared to the open Adriatic samples. Systematic variations are also observed within each set of samples, which are briefly described below.

5.1. Coastal waters

The lowest ^{226}Ra activities measured in the whole region ($2.12 - 2.38 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$) have been found in the three samples most remote from the shore and from the inlets (AD3, AD4, and AD5). These results are similar to the values reported in the literature for Mediterranean

seawater (Schmidt et Reyss, 1996 ; Garcia-Solsona et al., 2008 ; Ollivier et al., 2008). These samples will thus be considered below as representing the open sea end-member.

By comparison, two samples also collected out of the lagoon, but closer to the shore (AD8 and AD9) show higher ^{226}Ra activities (3.03 and 4.93 Bq/m³), among the highest found inside the lagoon. Since the conductivity of these two samples is significantly lower than in the others collected offshore (50.7 and 40.2 compared to 55.4 to 58.2 mS/cm), they represent most probably eddies entrained out of the lagoon during ebb tide. These higher activities may also be explained by the northward diversion of the southern river's plume. These freshwater may transport radium desorbed from particles when entering the salty coastal waters.

The ^{222}Rn activities measured out of the lagoon are also the lowest of the entire data set, and constitute the end-member representative of the open-sea in Figure 3b. The data collected in october 2006 along the offshore transect parallel to the coast between Malamocco and Chioggia are constant within uncertainty (9.4 ± 2.8 Bq/m³; n=10). The activity measured for AD1 in april 2005 is consistent with this range (10.3 Bq/m³), while that for AD5 is significantly higher (17.3 Bq/m³), although still in the same group of data in Figure 3b. By comparison with ^{226}Ra data, ^{222}Rn activities do not present clear excess close to the shore.

5.2. Lagoon samples

Lagoon waters are characterized by a variable degree of dilution by freshwaters (conductivity ranging from 14.8 to 55.9 mS/cm, with a general increase from the inner to the outer part of the lagoon). The ^{226}Ra activities vary between 2.04 and 4.14 Bq/m³ (15 samples)

L14SUP sample present the lowest activity found in all coastal water but its conductivity indicate that it may has been sampled in a freshwater inland plume not mixed with lagoon waters. Samples collected during the two days time-series near the Chioggia inlet present a high range of activities. The two lowest samples collected at high tide gave activities in the same range of seawater (2.17 and 2.14 Bq/m³). By comparison, the four other samples collected at low tide or ebb tide during the two days time-series at the same location have higher activities (up to 3.8 Bq/m³), showing that the radium activity is indeed higher inside the lagoon than outside.

There is no general correlation between conductivity and ^{226}Ra activity (Figure 2b), indicating that the radium excess detected within the lagoon cannot be explained by mixing between seawater and a unique fresh water input enriched in radium. The spatial distribution

of the data is quite patchy, with very different activities or conductivities observed in samples collected adjacent to each other (see for instance L8/L9 which were collected during the same cruises). However, two broad different correlations appear between samples collected in the eastern part (Chio1-6, L1, L6) and in the western part (L0, L10, L8, L9, L23, L25).

Similar conclusions can be drawn from the radon data. The excess of ^{222}Rn in the lagoon compared to the open Adriatic is much more pronounced than for ^{226}Ra , since the activities range from 9.4 to 93.4 Bq/m³ over the 10 sampling stations visited in the southern lagoon (Figure 3b). Again, the time series at Chioggia demonstrates unambiguously that the low or ebb tide samples, reflecting the lagoon waters, have higher activities than the high tide samples, which are comparable to those out of the lagoon. As for radium, the radon data do not fit a unique mixing line between seawater and a fresh water source. As already suspected from the radium data, two different groups of points appear in Figure 3b, with a much larger dispersion for the inner part of the lagoon, compared to the relatively well defined mixing trend for the samples taken in the vicinity of the Chioggia inlet.

5.3. Surface fresh water inputs to the lagoon

The ^{226}Ra activities measured in the canals, near three pumping stations providing fresh water to the southern basin, range from 4.4 to 11 Bq/m³, higher than in the lagoon waters and in the Brenta river (1.7 Bq/m³), (Table 2, Figure 2). The conductivity varies in these samples from 0.2 to 7.7 mS/cm, probably due to mixing with lagoon waters at the exit of the canals. The highest activities are found in the most brackish samples, suggesting radium desorption from the suspended particles, as commonly observed in estuarine salt gradient (Hancock et Murray, 1996 ; Krest et Moore, 1999 ; Nozaki et al., 2001).

The ^{222}Rn activities measured in canals, either near pumping stations or inland in the middle part of the coastal plain (Canale Morto), are much higher than in the lagoon (from 153 to 4390 Bq/m³), (Table 3, Figure 3). By contrast with the radium data, the radon content is not correlated with conductivity. Since the groundwater data are even higher (see below), we think that the high values observed in these canals reflect a large contribution from the phreatic aquifer to the drainage water circulating in the canals. A similar conclusion was recently proposed by Gattacceca et al. (2009), based on their study of stable isotopes and chemical composition in this area.

5.4. Groundwaters

The ^{226}Ra activities measured in groundwater samples collected in the piezometers of the ISES network range from 2.3 to 84.3 Bq/m³ over the entire coastal plain (Table 4, Figure 2). These results are thus highly variable, from values similar to those obtained in the surface samples, up to values c.a. 10 times higher. The highest ^{226}Ra activities ($> 30 \text{ Bq/m}^3$) are found mainly in groundwater samples collected very close to the lagoon (ISES 5, 13, 15), except for ISES C. Gattacceca et al. (2009) have shown recently that this narrow coastal band is characterized by the active intrusion of the salt wedge from the lagoon, and that the interface between fresh and saline waters is fluctuating seasonally. This seasonal oscillation of the mixing front has been imaged directly with electrical tomography by De Franco et al. (2009), along a 100 meter profile perpendicular to the shore, close to the location of ISES 13. However, the spatial pattern of radium distribution is very heterogeneous, with no clear correlation with conductivity. For instance, ISES 6, slightly further inland than ISES 13 (Figure 2b), is characterized by a similar conductivity but a ^{226}Ra activity six-fold lower. Another high value (50.1 Bq/m³) is found in ISES C, an artesian piezometer tapping water between 31 and 52 meter depth into the confined aquifer, while a low value is observed in ISES A sampled from 76 to 94 meter in the same aquifer as ISES C.

Beyond the coastal band, brackish groundwaters (conductivity between 7.6 and 21.9) are found in all the other samples of the coastal plain up to 20 Km inland, except in three boreholes in the most western part (ISES 1, 2, 22) where the groundwater is fresh (Figure 2b). There is a broad general correlation between ^{226}Ra activities and conductivity in these samples (Figure 2b), with low values in the fresh groundwater ($\sim 2.3 \text{ Bq/m}^3$), and intermediate values (10 – 17 Bq/m³) in the brackish samples.

The groundwater enrichment compared to surface waters is much larger for radon than for radium, since the ^{222}Rn activities range from 137 to 10218 Bq/m³ (Table 4, Figure 3). The highest activities are found in the fresh groundwaters (ISES 1, 2, 22). Similar or even higher values have been obtained commonly in other continental aquifers (Krishnaswami et al., 1982 ; Oliveira et al., 1998 ; Moise et al., 2000). The $^{222}\text{Rn}/^{226}\text{Ra}$ ratio is in large excess over radioactive equilibrium, decreasing from about 4000 to 10 from the fresh to saline groundwaters. Radon and radium have thus opposite trends in the aquifer: the activity of ^{222}Rn decreases when approaching the coast, and there is a broad negative correlation with conductivity (Figure 2b, 3b and 4).

6. Discussion

Our data reveal a significant excess of ^{226}Ra and ^{222}Rn in the southern Venice lagoon, compared to the open Adriatic sea. In the following discussion, we will show that this excess cannot be explained by the surface water input, nor by the diagenetic release of these isotopes from the sediment. As in previous studies in other settings around the world, we will attribute this excess to SGD. We will first use a simple one box model commonly used in these studies, in order to compare our results with those from the literature, and especially those obtained recently by Garcia-Solsona et al. (2008) in the northern part of the lagoon. Then, we will integrate the whole data set in a more realistic 10-box model, based on the lagoon subdivision proposed by Solidoro et al. (2004a).

6.1. Steady state one box budget

Assuming steady state, the budget equation of a tracer in the southern lagoon can be written as:

$$Q_{in} * [X]_{sw} + Q_{res} * [X]_{lag} + R * [X]_{riv} + G * [X]_{gw} + F_{diff} + F_{ing} = F_{atm} + F_{dec} + Q_{out} * [X]_{lag} \quad (1)$$

Q_{in} , Q_{out} represent the hydrological fluxes between the lagoon and the sea through the Chioggia inlet (in for inflow and out for outflow), Q_{res} is the residual flux between the central and the southern basins, R is the surface runoff and G the groundwater discharge (SGD). $[X]$ is the tracer concentration in seawater (sw), river (riv), groundwater (gw) and lagoon (lag). F_{diff} corresponds to the diffusive flux out of the bottom sediment. F_{atm} (outgassing) and F_{dec} (radioactive decay) are absent for ^{226}Ra , but important terms for ^{222}Rn . The ^{222}Rn ingrowth (F_{ing}) from dissolved ^{226}Ra is trivial and can be neglected.

The different hydrologic parameters used in the calculation are summarized in Table 5, and briefly discussed below.

6.1.1. Hydrological exchange with the Adriatic Sea

A first guess estimate of the mean flux of water passing through the Chioggia inlet can be obtained by integrating the tidal flow record deduced from ADCP current data by Gacic et

al. (2005). Approximating the signal with a simple sine function, we calculated a mean water flux of $2.7 \times 10^8 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, based on a one year record between 2002 and 2003. Another independent estimate of this water flux was obtained by using the 2D finite element hydrological model developed by Umgiesser et al. (2004) and Solidoro et al. (2004b). The model was run for a two years simulation period under real climatic conditions corresponding to the period 1991-1992 and 1998. Input and output fluxes at Chioggia were averaged over the entire period, encompassing spring and neap tide as well as wet and dry season. The model simulation confirms that the average output flux of water at Chioggia is in slight excess over the input ($2.73 \times 10^8 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$, compared to $2.70 \times 10^8 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$). This slight imbalance is compensated at steady state by the influx of water entering the southern basin from the central basin of the lagoon and riverine inputs.

6.1.2. Riverine inputs

The hydrological fluxes of the main surface tributaries to the Southern lagoon (Nuovissimo and Lova canals) have been measured between 1998 and 2000 during the DRAIN project ($5.1 \times 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) (Zuliani et al., 2005). In addition, the flux of drainage water rejected into the lagoon by pumping stations (Cabianca, Cavaizza, Trezze and Bernio) amounts to $3.7 \times 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$ (<http://www.adigebacchiglione.it/> and <http://www.baccbrenta.it/>) (Table 5). As described above, the radium and radon activities are highly heterogeneous in these waters. For ^{226}Ra , part of the variation is due to desorption from the particles at the salt water contact (Webster et al., 1995). However, another factor is that the drainage waters contain a significant contribution from the phreatic aquifer (Gattacceca et al., 2009), that is strongly enriched in both radium and radon. The average ^{226}Ra and ^{222}Rn river activities, weighted by the hydrological fluxes, are 5.53 and 985.5 Bq/m³, respectively.

6.1.3. Diffusive release from the sediment

An important term in the radium and radon budget is related to the diffusive flux released from the bottom sediment, due to the combination of early diagenetic processes, alpha recoil of the radionuclides, outgassing for radon and surface desorption for radium. A number of recent studies reported different ways of measuring or estimating this flux.

Cochran (1980) showed that the ^{226}Ra diffusive flux can be modelled from the observed subsurface deficit of the $^{226}\text{Ra}/^{230}\text{Th}$ ratio measured in sediment cores. Fluxes

ranging from 0.001 to 0.09 Bq.m⁻².d⁻¹ were calculated for twelve different abyssal sites in the world ocean. The largest fluxes were found in low sedimentation-rate siliceous cores, and the lowest in calcareous high sedimentation-rate cores.

Pore water data measured on depth profiles in sediment cores from coastal ponds or lagoons were published by Krest and Moore (1999) and Charette et al. (2001 ; 2003) leading to low diffusive flux estimates of 0.002 to 0.007 Bq.m⁻².d⁻¹.

Direct measurement of the diffuse flux based on observed increase in radium activity in benthic chambers have been reported by Hancock et al. (2000) in an estuarine lagoon. The results (0.06 – 0.07 Bq.m⁻².d⁻¹) were one order of magnitude larger than estimated from the pore water data at the same site (0.002 to 0.004 Bq.m⁻².d⁻¹), probably due, according to the authors, to the additional advective input related to SGD.

Finally, the highest flux estimate reported to date (0.28 Bq.m⁻².d⁻¹) was given recently by Garcia-Solsona et al. (2008) based on incubation experiments on sediment samples from the Northern Venice lagoon. Previous attempts with the same method had been unsuccessful in detecting any significant ²²⁶Ra increase during the equilibration period (Lambeck et al., 2004), and the authors suggest that this high flux may have been biased by sediment disturbance during transport. Nevertheless, we will use this value as an upper limit in our calculation, and compare the results with those obtained with the average value from the literature measured in estuarine areas (0.004 Bq.m⁻².d⁻¹).

The diffusive flux of ²²²Rn has been assessed experimentally as suggested by Corbett et al. (1998), by using direct measurements of radon in Ra-free water from the lagoon, added as supernatant on top of sediment cores brought back to the laboratory. At steady-state, the benthic flux J_{diff} (Bq.m⁻².d⁻¹) is estimated from the inventory I (Bq.m⁻²) of ²²²Rn in the overlying waters as:

$$J_{diff} = \frac{I * \lambda}{1 - e^{-\lambda t}} \quad (2)$$

Three experiments performed on different sediment samples gave estimates ranging between 4.9 and 7.2 Bq.m⁻².d⁻¹ (mean value of 5.9 Bq.m⁻².d⁻¹).

6.1.4. Radium and radon budget

The results calculated from the one-box model are given in Table 6. For both tracers, the mass flux exiting the lagoon at Chioggia is in significant excess over the input fluxes. This excess flux attributed to groundwater input is much larger for ^{222}Rn (60 %) than for ^{226}Ra (30 %). The flux between sea and the lagoon is substantial in the balance (68% and 25% for ^{226}Ra and ^{222}Rn respectively). By comparison, the inputs from rivers, internal mixing between sub-basins, and diffusive flux from the sediment constitute only minor contributions (between 1 % and 6% for both Ra and Rn, even when the highest diffuse flux is considered for Ra). Outgassing and radioactive decay are also minor terms in the radon budget (c.a. 5%).

Therefore, the excess radioactive activity observed for ^{222}Rn and ^{226}Ra within the lagoon is not supported by the input fluxes. This conclusion appears as quite robust inasmuch as equilibrating the budget would require activities as high as 300 and 10000 Bq.m^{-3} in the rivers, 130 and 4000 Bq.m^{-3} in the central basin, or diffusive fluxes of 3 and 90 $\text{Bq.m}^{-2}.\text{d}^{-1}$, for ^{226}Ra and ^{222}Rn respectively. Such high values seem definitely out of plausible range as expected from the present status of data.

On the other hand, the excess flux calculated under the assumption of a single homogenous reservoir with *in* and *out* fluxes, is likely to be an upper limit of the real value. Indeed, the calculated flux is directly proportional to the difference in activity between the lagoon and the open sea. However the influx water entering the lagoon during flow tide is in fact itself a mixture between open sea Adriatic water, and lagoon water that was flushed out during the preceding ebb tide.

Cucco and Umgiesser (2006) showed that this “return flow” can be computed by means of 2D hydrodynamic modelling. They defined the “return flow factor”, *b*, such as (1-*b*) is the fraction of new seawater entering the basin during a tidal cycle. The calculated values are highly dependent on the meteorological conditions, and may vary between 0.02 under Bora wind (blowing from the NW) up to 0.71 in no wind and average tide conditions.

A first order estimate of the influence of this factor can thus be obtained by reducing the average tidal flow used in the box model calculation, proportionately to *b* (Table 7). The lowest values of radiotracer excess, corresponding to highest values of *b*, set the possible range of uncertainty resulting from the single-box model approach. The tidal wedge at Chioggia corresponds typically to a hemi-cylindrical volume of water of 2 Km radius and 10 m mean depth. Additional time series taken within the plume out of the lagoon in front of the

inlet would be necessary, by comparison with those obtained within the lagoon, to compare with the model output and reduce this range of uncertainty.

6.2. Submarine groundwater flux

As in previous studies using radioactive tracers to estimate SGD fluxes, we consider now that the excess fluxes of ^{226}Ra ($2.7 \times 10^8 \text{ Bq.d}^{-1}$, or $2.4 \times 10^8 \text{ Bq.d}^{-1}$ depending on the choice of value for the diffuse flux) and ^{222}Rn ($8.5 \times 10^9 \text{ Bq.d}^{-1}$) are attributed to the advection of groundwater into the lagoon through the sediment interface. The corresponding water flux can then be estimated if we know the activity of these two tracers in the groundwater discharge. However, estimating this activity remains largely speculative, since our data reveal a strong heterogeneity in the studied aquifer for both isotopes. For radium, it is clear that the groundwaters are tagged with high activities specifically in the narrow coastal fringe where the contact occurs between fresh and saline waters. Therefore, we consider the ^{226}Ra activity measured in ISES 5 and ISES 15 (35.8 Bq.m^{-3} , 4 values) as characteristic of the groundwater discharge into the lagoon. This end member is compatible with the broad correlation observed between radium and conductivity in the lagoon waters. However, we must keep in mind that higher activities have been found in some of the groundwater samples (i.e. ISES 13), that can be used for estimating a minimum value for the SGD flux.

Alternatively, several studies in the literature used pore water concentration assessed through sediment equilibration experiments (Cable et al., 1996 ; Corbett et al., 1997 ; Burnett et Dulaiova, 2003 ; Santos et al., 2008). The ^{222}Rn activities reported in these studies were consistently around 2000 Bq.m^{-3} . In the calculation below, we will use as a best-choice value for the ground water end member the result of our equilibration experiment on continuously stirred slurry of lagoon sediment (1322 Bq.m^{-3}). This value is lower than those from the same kind in the literature, but higher than the mean value of the salty groundwaters (ISES 5, 15) and similar to the highest value found in ISES 15 (February 2005; 1479 Bq.m^{-3}).

Based on these assumptions, and on the groundwater end member values discussed above, we calculate that the submarine groundwater flux to the Southern basin of the Venice lagoon is about $7.4 \times 10^6 \text{ m}^3.\text{d}^{-1}$ using ^{226}Ra , and $6.4 \times 10^6 \text{ m}^3.\text{d}^{-1}$ with ^{222}Rn . This corresponds to about 8 times the surface runoff. However, the range of plausible variation around these best-choice estimates is extremely large for both tracers, i.e. from 8.1×10^5 to 7.4×10^6 for radium, and 1.9×10^6 to 1.5×10^7 for radon (Table 7). Nevertheless, these values are in broad agreement with the conclusions of Garcia-Solsona et al. (2008) and Ferrarin et al. (2008), that SGD

constitutes in any case a significant contribution to the global water budget of the Venice lagoon.

As already shown by Ferrarin et al. (2008) with ^{223}Ra and ^{224}Ra , we demonstrate that a significant SGD occurs in the southern lagoon, on the same order of magnitude as in the northern basin. This conclusion was not expected when considering the depressed topography of the lowland region surrounding the southern basin, which is lying mostly below seawater, and strongly subsiding. In this situation, the hydraulic gradient in the phreatic aquifer is very small, and locally inverted inland, and thus cannot be responsible for driving any significant fresh groundwater discharge. Therefore, the SGD flux calculated above is certainly driven mostly by recirculation of seawater into the aquifer (RSGD). Indeed, considering the mean conductivity of the groundwater end member chosen in the above discussion (i.e. 37.2 mS/cm), we obtain that the fresh water contribution in the total SGD flux is only 20%, i.e. about 1.5 to 4 times the surface runoff.

6.3. Ten-boxes model taking into account the hydrodynamics of the lagoon

The main objection that can be raised at using a single well-mixed reservoir for the budget calculation is that the Venice lagoon is obviously not a homogeneous system. In spite of the energetic stirring induced by the tidal oscillation, the salinity distribution reveals strong heterogeneities related to fresh water plumes from estuaries, stagnant shallow water adjacent to salt marshes, or preferential flow through navigation channels. Previous numerical modelling studies indicated that the water residence time calculated for specific sub-areas may vary from 1 to 30 days (Solidoro et al., 2004b ; Cucco et Umgiesser, 2006). By comparison, the average residence time is about one day for the whole southern basin, based on the exchange flux at Chioggia used above in equation (1). Since the calculated SGD flux is inversely proportional to the water residence time in the reservoir (Moore et Dalva, 1997), it is thus crucial to investigate the potential influence of this heterogeneity on our conclusions.

In this purpose, a further investigation has been carried out using the ten-box model and the 2D hydrodynamic finite element model of the Venice Lagoon already cited above. By considering the mean residual water flow resulting from the internal circulation within the lagoon, these authors showed that each of the three major sub-basins can be partitioned themselves in separate quasi-independent sub-units (Figure 6). The resulting simplified scheme can then be used to calculate first-order simulations of the spatial ventilation of passive tracers within the lagoon (Solidoro et al., 2004a). A full year simulation run

considering astronomic tide as the only model forcing has been carried out in order to compute the lagoon water circulation. Neither wind nor pressure forcing have been considered as the lagoon dynamics is mainly governed by the astronomic tide. In fact, the tidal signal represents about the 98% of the lagoon inlets water fluxes variance as reported by Gacic et al. (2002). From the model results the average inflow and outflow water fluxes between each boxes has been computed (Figure 6).

For the rivers and the open sea end-member, we used the same average values of radium and radon activity as in the one-box model discussed above, and we assumed a common unique value for the rivers and the pumping stations. Considering the water fluxes results obtained by the numerical simulations, the steady state activities have been calculated within each box. Results are reported in Table 8 and illustrated in Figure 7a and 7b, where the computed activities and conductivity are compared with the actual data. The model generates significant differences in salinity between the boxes, from 50.3 to 53.1 mS/cm. For both tracers, the results confirm that the activities observed within the lagoon cannot be reproduced solely by mixing the river inflow with seawater, even when using the high diffusive flux of Garcia-Solsana et al. (2008) for radium. Within the limits of the steady state approximation, this calculation strengthens the conclusion that an additional input, probably related to SGD, is needed to close the radium and radon budget. Although clearly more realistic than the single-box case, such a steady state box model is still far too simplistic to capture all the complexities of the internal hydrological circulation within the lagoon. Nevertheless, we can assume that any heterogeneity resulting from imperfect mixing of the surface inputs would appear as an extension of the mixing trends illustrated in Figure 7, and could not explain the decoupling between salinity and the radioactive tracers observed in the data. However, this assumption clearly deserves further discussion. A preliminary approach in this direction is described in the final chapter on the thesis.

7. Conclusions

We have shown that ^{226}Ra and ^{222}Rn are in significant excess in the Southern Venice lagoon, compared with the simple steady state ternary mixing between Adriatic sea water, river and drainage water inputs, and diffusive release from the sediments. This conclusion is coherent with the results obtained previously with the radium quartet by Garcia-Solsona et al. (2008) for the Northern part of the lagoon, and with ^{223}Ra and ^{224}Ra in the whole lagoon by

Ferrarin et al. (2008). This conclusion is also confirmed by using a steady-state box model, more realistic from the hydrodynamic point of view, in order to take into account the heterogeneous mixing of these different inputs within the lagoon.

As previously proposed now in many different locations around the world, this excess is likely to be related to SGD into the lagoon. Our budget calculation shows that SGD must be of the same order of magnitude in the southern basin as in the northern and central basins. However, this conclusion was not entirely expected, since the surrounding watershed is a subsiding area lying mostly below sea level, and the hydraulic gradient near the coast is essentially directed inland.

Large heterogeneities are observed for the two tracers in the coastal aquifer under the low land bordering the lagoon. Radium is clearly enhanced in the narrow coastal band (< 1 Km) where active salt water intrusion occurs, while radon activity is much higher in the inland fresh groundwater (> 20 Km). Based on these measurements in the groundwaters, and on batch sediment equilibration experiments for radon, reasonable assumptions can be made about the average activity of the radioactive tracers in the SGD, in order to estimate the corresponding water fluxes. The calculated fluxes correspond to 2 to 8 times the surface runoff. The main uncertainty on this estimate comes from the large range of plausible values for the activity of the tracers in the SGD.

Considering the brackish composition of the SGD end-member chosen in the calculation, we conclude that the SGD flux in the southern Venice lagoon must be largely dominated (> 80 %) by re-circulated salty water.

Bibliography

- Birck, J.L., 1986. Precision K-Rb-Sr isotopic analysis: application to Rb-Sr chronology. *Chemical geology*, 56(1-2): 73-83.
- Bonardi, M., Tosi, L. and Rizzetto, F., 2003. Miceralogical characterization of the Venice lagoon top sediments. In: P. Campostrini (Editor), *Scientific research and safeguarding of Venice, Research programme 2001-2003, 2002 results*. Multigraf, Venice, pp. 145-155.
- Burnett, W.C. et al., 2006. Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods. *Science of The Total Environment*, 367(2-3): 498-543.
- Burnett, W.C. and Dulaiova, H., 2003. Estimating the dynamics of groundwater input into the coastal zone via continuous radon-222 measurements. *Journal of Environmental Radioactivity*, 69(1-2): 21-35.
- Cable, J.E., Bugna, G.C., Burnett, W.C. and Chanton, J.P., 1996. Application of ^{222}Rn and CH_4 for assessment of groundwater discharge to the coastal ocean. *Limnology and oceanography*, 41(6): 1347-1353.
- Carbognin, L. and Tosi, L., 2003. Il progetto ISES per l'analisi dei processi di intrusione salina e subsidenza nei territori meridionali delle province di Padova e Venezia.
- Chabaux, F., Othman, D.B. and Birck, J.L., 1994. A new Ra-Ba chromatographic separation and its application to Ra mass-spectrometric measurement in volcanic rocks. *Chemical Geology*, 114(3-4): 191-197.
- Charette, M., Buesseler, K.O. and Andrews, J.E., 2001. Utility of radium isotopes for evaluating the input and transport of groundwater-derived nitrogen to a Cape Cod estuary. *Limnology and Oceanography*, 46(2): 465-470.
- Charette, M.A. and Buesseler, K.O., 2004. Submarine groundwater discharge of nutrients and copper to an urban subestuary of Chesapeake Bay(Elizabeth River). *Limnology and Oceanography*, 49(2): 376-385.
- Charette, M.A., Splivallo, R., Herbold, C., Bollinger, M.S. and Moore, W.S., 2003. Salt marsh submarine groundwater discharge as traced by radium isotopes. *Marine Chemistry*, 84(1-2): 113-121.
- Cochran, J.K., 1980. The flux of ^{226}Ra from deep-sea sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 49(2): 381-392.
- Coraci, E., Umgiesser, G. and Zonta, R., 2007. Hydrodynamic and sediment transport modelling in the canals of Venice (Italy). *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 75(1-2): 250-260.
- Corbett, D.R., Burnett, W.C., Cable, P.H. and Clark, S.B., 1997. Radon tracing of groundwater input into Par Pond, Savannah River Site. *Journal of Hydrology*, 203(1-4): 209-227.
- Corbett, D.R., Burnett, W.C., Cable, P.H. and Clark, S.B., 1998. A multiple approach to the determination of radon fluxes from sediments. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 236(1): 247-253.
- Cucco, A. and Umgiesser, G., 2006. Modeling the Venice Lagoon residence time. *Ecological Modelling*, 193(1-2): 34-51.
- De Franco, R. et al., 2009. Monitoring the saltwater intrusion dynamics by time lapse electrical resistivity tomography: the Chioggia test site (Venice Lagoon, Italy). *Journal of Applied Geophysics* (submitted).
- Ferrarin, C., Rapaglia, J., Zaggia, L., Umgiesser, G. and Zuppi, G.M., 2008. Coincident application of a mass balance of radium and a hydrodynamic model for the seasonal quantification of groundwater flux into the Venice Lagoon, Italy. *Marine Chemistry*.

- Gacic, M. et al., 2002. Measuring water exchange between the Venetian Lagoon and the open sea. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 83(20).
- Gacic, M., Kovacevic, V., Mosquera, I.M., Mazzoldi, A. and Cosoli, S., 2005. Water fluxes between the Venice Lagoon and the Adriatic Sea. *Flooding and Environmental Challenges for Venice and its Lagoon: State of Knowledge.*: 431-444.
- Garcia-Solsona, E. et al., 2008. Estimating submarine groundwater discharge around Isola La Cura, northern Venice Lagoon (Italy), by using the radium quartet. *Marine Chemistry*, 109(3-4): 292-306.
- Gattacceca, J.C. et al., 2009. Isotopic and geochemical characterization of salinization in the shallow aquifers of a reclaimed subsiding zone: the Southern Venice lagoon coastland. *Journal of Hydrology*: under review.
- Ghaleb, B., Pons, E., Deschamps, P. and Hillaire-Marcel, C., 2003. Improved Method For Radium Extraction From Environmental Samples For Determination By Thermal Ionization Mass Spectrometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*, 67(18): 118.
- Hancock, G.J. and Murray, A.S., 1996. Source and distribution of dissolved radium in the Bega River estuary, Southeastern Australia. *Earth and Planetary Science Letters*, 138(1-4): 145-155.
- Hancock, G.J., Webster, I.T., Ford, P.W. and Moore, W.S., 2000. Using Ra isotopes to examine transport processes controlling benthic fluxes into a shallow estuarine lagoon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(21): 3685-3699.
- Johannes, R.E., 1980. Ecological Significance of the Submarine Discharge of Groundwater. *Marine Ecology Progress Series*, 3(4): 365-373.
- Kaleris, V., 2006. Submarine groundwater discharge: Effects of hydrogeology and of near shore surface water bodies. *Journal of Hydrology*, 325(1-4): 96-117.
- Krest, J.M. and Moore, W.S., 1999. ^{226}Ra and ^{228}Ra in the mixing zones of the Mississippi and Atchafalaya Rivers: indicators of groundwater input. *Marine Chemistry*, 64(3): 129-152.
- Krishnaswami, S., Graustein, W.C., Turekian, K.K. and Dowd, J.F., 1982. Radium, thorium and radioactive lead isotopes in groundwaters: application to the in situ determination of adsorption-desorption rate constants and retardation factors. *Water Resources Research*, 18(6): 1663-1675.
- Lambeck, K., Antonioli, F., Purcell, A. and Silenzi, S., 2004. Sea-level change along the Italian coast for the past 10,000 yr. *Quaternary Science Reviews*, 23(14-15): 1567-1598.
- Moise, T., Starinsky, A., Katz, A. and Kolodny, Y., 2000. Ra isotopes and Rn in brines and ground waters of the Jordan-Dead Sea Rift Valley: enrichment, retardation, and mixing. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(14): 2371-2388.
- Moore, T.R. and Dalva, M., 1997. Methane and carbon dioxide exchange potentials of peat soils in aerobic and anaerobic laboratory incubations. *Soil Biology and Biochemistry*, 29(8): 1157-1164.
- Nozaki, Y., Yamamoto, Y., Manaka, T., Amakawa, H. and Snidvongs, A., 2001. Dissolved barium and radium isotopes in the Chao Phraya River estuarine mixing zone in Thailand. *Continental Shelf Research*, 21(13-14): 1435-1448.
- Oliveira, J., Mazzilli, B., De Oliveira Sampa, M.H. and Silva, B., 1998. Seasonal variations of ^{226}Ra and ^{222}Rn in mineral spring waters of Aguas da Prata, Brazil. *Applied Radiation and Isotopes*, 49(4): 423-427.
- Ollivier, P., Claude, C., Radakovitch, O. and Hamelin, B., 2008. TIMS measurements of ^{226}Ra and ^{228}Ra in the Gulf of Lion, an attempt to quantify submarine groundwater discharge. *Marine Chemistry*, 109(3-4): 337-354.

- Rapaglia, J., 2005. Submarine groundwater discharge into Venice Lagoon, Italy. *Estuaries and Coasts*, 28(5): 705-713.
- Santos, I.R. et al., 2008. Tracing anthropogenically driven groundwater discharge into a coastal lagoon from southern Brazil. *Journal of Hydrology*, 353(3-4): 275-293.
- Schmidt, S. and Reyss, J.L., 1996. Radium as internal tracer of Mediterranean outflow water. *Journal of Geophysical Research. C. Oceans*, 101: 3589-3596.
- Slomp, C.P. and Van Cappellen, P., 2004. Nutrient inputs to the coastal ocean through submarine groundwater discharge: controls and potential impact. *Journal of Hydrology*, 295(1-4): 64-86.
- Smith, A.J., 2004. Mixed convection and density-dependent seawater circulation in coastal aquifers. *Water Resources Research*, 40(8): W08309.
- Solidoro, C., Melaku Canu, D., Cucco, A. and Umgiesser, G., 2004a. A partition of the Venice Lagoon based on physical properties and analysis of general circulation. *Journal of Marine Systems*, 51(1-4): 147-160.
- Solidoro, C., Pastres, R., Cossarini, G. and Ciavatta, S., 2004b. Seasonal and spatial variability of water quality parameters in the lagoon of Venice. *Journal of Marine Systems*, 51(1-4): 7-18.
- Taniguchi, M., Burnett, W.C., Cable, J.E. and Turner, J.V., 2002. Investigation of submarine groundwater discharge. *Hydrological Processes*, 16(11): 2115-2129.
- Taniguchi, M., Ishitobi, T. and Saeki, K., 2005. Evaluation of time-space distributions of submarine ground water discharge. *Ground Water*, 43(3): 336-342.
- Tosi, L., Carbognin, L., Teatini, P., Rosselli, R. and Gasparetto-Stori, G., 2000. The ISES Project subsidence monitoring of the catchment basin south of the Venice Lagoon (Italy). *Land Subsidence*, 2: 113-126.
- Umgiesser, G., Melaku Canu, D., Cucco, A. and Solidoro, C., 2004. A finite element model for the Venice Lagoon. Development, set up, calibration and validation. *J Mar Syst*, 51: 123-145.
- Webster, I.T., Hancock, G.J. and Murray, A.S., 1995. Modelling the effect of salinity on radium desorption from sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(12): 2469-2476.
- Zuliani, A., Zaggia, L., Collavini, F. and Zonta, R., 2005. Freshwater discharge from the drainage basin to the Venice Lagoon (Italy). *Environment International*, 31(7): 929-938.

Table 1: ^{228}Ra concentrations calibrated by HU-1 and $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ isotopic ratio at the initial date of Thorium-Radium separation.

Spike	Date of Ra/Th separation	$[^{228}\text{Ra}] \text{ fg/g}$	$^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$
SpRa2	14/04/2005	52.031 ± 0.276 (0.5% à 2σ ; n=8)	0.1151 ± 0.0014 (1.2% à 2σ ; n=6)
SpRa3	05/07/2006	28.626 ± 0.142 (0.5% à 2σ ; n=7)	0.4612 ± 0.0047 (1.1% à 2σ ; n=5)
SpRa5	30/03/2007	132.051 ± 0.062 (0.3% à 2σ ; n=2)	0.4616 ± 0.0012 (0.3% à 2σ ; n=3)

Table 2: ^{226}Ra activities and conductivity of surface samples in seawater, Venice lagoon and adjacent rivers.

Sample	Date	Conductivity	Activity (+/- 2s)
		mS/cm	Bq/m3
<i>Adriatic Seawater</i>			
AD3INF	28/04/2005	58.0	2.38 ± 0.02
AD4SUP	28/04/2005	55.4	2.15 ± 0.03
AD5INF	28/05/2005	58.2	2.23 ± 0.01
AD5SUP	28/04/2007	57.8	2.12 ± 0.01
AD8SUP	29/04/2005	50.7	3.03 ± 0.02
AD9SUP	29/04/2005	40.2	4.93 ± 0.16
<i>Lagoon waters</i>			
L0	17/02/2005	47.6	2.67 ± 0.06
L1	17/02/2005	55.0	2.78 ± 0.07
L6	17/02/2005	53.6	2.84 ± 0.02
L8	18/02/2005	47.5	2.49 ± 0.05
L9	18/02/2005	45.9	2.87 ± 0.02
L10	18/02/2005	36.7	2.92 ± 0.02
L14SUP	18/02/2005	14.8	2.04 ± 0.02
L23	02/05/2005	38.8	3.43 ± 0.08
L25	02/05/2005	40.0	4.14 ± 0.05
CHIO1	01/11/2005	55.2	2.75 ± 0.02
CHIO2	01/11/2005	54.6	3.79 ± 0.03
CHIO3	01/11/2005	55.9	2.17 ± 0.01
CHIO4	02/11/2005	55.9	2.14 ± 0.01
CHIO5	02/11/2005	54.6	2.82 ± 0.02
CHIO6	02/11/2005	54.4	3.08 ± 0.02
<i>Canal waters</i>			
Nuovissimo	20/02/2005	0.56	4.43 ± 0.20
Cavaizza	20/02/2005	7.63	6.77 ± 0.46
Ca'Bianca	19/02/2005	0.23	5.17 ± 0.09
Bernio	20/02/2005	7.68	11.00 ± 0.57
Brenta River (*)	01/05/2005	0.41	1.69 ± 0.01
* Fresh river not pouring into the lagoon			

* Fresh river not pouring into the lagoon

Table 3: ^{222}Rn activities and conductivity of surface samples in seawater, Venice lagoon and adjacent rivers. For transect, only the range of values is given, as data are plotted on figure 3b.

Sample	Date	Conductivity	Activity (+/- 2s)
		mS/cm	Bq/m3
<i>Adriatic Seawater</i>			
AD1SUP	28/04/2005	55.2	10.3 ± 3.2
AD5INF	29/04/2005	58.2	17.3 ± 2.1
Coastal transect	01/09/2005	52.43	9.8 ± 1.6
<i>Lagoon waters</i>			
Site 1	17/02/2005	47.6	35.7 ± 4.7
Site 2	18/02/2005	42.6	28 ± 4.9
Site 2	23/02/2005	48.5	14.5 ± 5.8
Site 2	02/05/2005	38.8	26.2 ± 3.1
Site3	24/02/2005	38.5	63.4 ± 11.9
Site 4	03/11/2005	54.6	14.9 ± 3.4
Site 5	03/11/2005	54.3	17.8 ± 6.3
Site 6	24/10/2005	54.8	32.7 ± 3.8
Site 7	04/11/2005	53.8	40.3 ± 5.8
Site 8	31/10/2005 to 03/11/2005	53.1 to 56.5	9.4 to 51.4
Site 9	31/10/2005	39.8 to 47.8	49.3 to 93.4
Site 9	05/11/2005	42.7 to 48.9	24.1 to 75.0
Lagoon transect	08/11/2005	39.8 to 48.6	34.1 to 79.5
<i>Canal waters</i>			
Nuovissimo	30/10/2005	0.8	153 ± 12
Canale Lova	9/11/2005	0.9	4390 ± 91
Ca' Bianca	8/06/2006		882 ± 34
Canale Morto (*)	26/10/2005	8.4	1216 ± 35

*Canal in the watershed not pouring into the lagoon

Table 4: Conductivity, water table level and activities of ^{226}Ra and ^{222}Rn in the semi-confined groundwater.

Sample	Sampling date	Water table level	Conductivity	$^{222}\text{Rn} \pm 2\sigma$	$^{226}\text{Ra} \pm 2\sigma$
		m bsl	mS/cm	Bq/m ³	Bq/m ³
ISES 01	19/02/2005	-1.31	0.76	6172 $\pm$ 1136	2.32 $\pm$ 0.07
ISES 01	27/04/2005	-1.23	0.75	7299 $\pm$ 766	-
ISES 01	28/10/2005	-1.03	0.75	7027 $\pm$ 967	-
ISES 02	30/04/2005	-0.96	1.25	6295 $\pm$ 589	-
ISES 02	28/10/2005	-0.96	1.25	6649 $\pm$ 1078	-
ISES 04	22/02/2005	-0.52	5.5	5022 $\pm$ 1648	16.63 $\pm$ 0.56
ISES 04	27/04/2005	-0.64	4.5	5029 $\pm$ 692	-
ISES 04	25/10/2005	-0.46	5.21	5535 $\pm$ 1079	-
ISES 05	24/02/2005	-1.97	34.2	336 $\pm$ 295	35.12 $\pm$ 7.83
ISES 05	30/04/2005	-1.76	38.3	416 $\pm$ 240	42.77 $\pm$ 3.65
ISES 05	24/10/2005	-1.63	38.2	352 $\pm$ 203	-
ISES 06	19/02/2005	-4.19	22	5265 $\pm$ 1306	15.11 $\pm$ 1.27
ISES 06	01/05/2005	-3.17	21.9	4391 $\pm$ 583	10.86 $\pm$ 1.09
ISES 06	26/10/2005	-3.17	14.88	5704 $\pm$ 1604	-
ISES 07	22/02/2005	-1.59	4.11	9287 $\pm$ 799	-
ISES 07	01/05/2005	-1.58	4.08	9661 $\pm$ 2653	14.2 $\pm$ 0.6
ISES 07	30/10/2005	-1.53	4.19	9136 $\pm$ 873	-
ISES 09	27/04/2005	-2.75	4.03	10218 $\pm$ 2027	13.15 $\pm$ 2.77
ISES 09	03/11/2005	-2.68	3.53	9688 $\pm$ 2389	-
ISES 11	30/04/2005	-3.79	10.25	3690 $\pm$ 1246	10.3 $\pm$ 1.17
ISES 11	30/10/2005	-3.83	9.72	3819 $\pm$ 1456	-
ISES 13	30/04/2005	-0.83	7.58	137 $\pm$ 179	10.3 $\pm$ 1.17
ISES 13	29/10/2005	-0.85	24.8	1593 $\pm$ 766	84.31 $\pm$ 3.15
ISES 15	19/02/2005	-0.02	35.8	1479 $\pm$ 736	33.24 $\pm$ 0.37
ISES 15	27/04/2005	0.14	34.8	311 $\pm$ 131	36.16 $\pm$ 3.54
ISES 15	27/10/2005	0.25	41.6	492 $\pm$ 201	-
ISES 16	27/04/2005	1.21	1.18	3278 $\pm$ 536	-
ISES 20	01/05/2005	-2.39	3.3	7776 $\pm$ 725	3.32 $\pm$ 0.03
ISES 20	30/10/2005	-2.35	3.48	6675 $\pm$ 1827	-
ISES 21	22/02/2005	-4.23	6.05	4183 $\pm$ 1212	-
ISES 22	30/04/2005	-0.06	1.11	8666 $\pm$ 758	2.35 $\pm$ 0.02
ISES 22	03/11/2005	0.25	1.44	5422 $\pm$ 1141	-
ISESA	14/09/2005	Artesian	3.4	-	12.38 $\pm$ 0.96
ISESC	15/09/2005	Artesian	3.5	-	50.13 $\pm$ 1.97

Table 5: Hydrologic parameters used in the mass balance. ^adata from the DRAIN Project (Zuliani et al., 2002); ^bdata from regional consortium; ^cdata estimated based on the size of the drained basin.

Description of the parameters		Unit
Volume of the southern basin (from Cucco et al., 2006)	1.18×10^8	m^3
Area of the southern basin (from Cucco et al., 2006)	1.02×10^8	m^2
Hydrological flux from ocean to lagoon: $Q_{\text{sw-in}}$	2.70×10^8	$\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$
Hydrological flux from lagoon to ocean: $Q_{\text{sw-out}}$	2.73×10^8	$\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$
Residual flux between central and southern basins: Q_{res}	1.99×10^6	$\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$
Total surface water fluxes	8.75×10^5	$\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$
<i>Lova</i> ^a	1.04×10^5	$\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$
<i>Nuovissimo</i> ^a	4.06×10^5	$\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$
<i>CaBianca</i> ^b	1.44×10^5	$\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$
<i>Cavaizza</i> ^c	7.6×10^4	$\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$
<i>Bernio</i> ^c	7.4×10^4	$\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$
<i>Trezze</i> ^c	7.3×10^4	$\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$
²²⁶ Ra diffusive fluxes from benthic sediments		
<i>In sea (Cochran et al., 1980)</i>	0.027	- $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{jr}^{-1}$
<i>In estuarine areas (Krest and Moore, 1999; Charette et al., 2001, 2003)</i>	0.004	- $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{jr}^{-1}$
<i>In northern Venice lagoon (Garcia-Solsona et al., 2008)</i>	0.28	- $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{jr}^{-1}$

Table 6: Input and output fluxes in the single box approach. For ²²⁶Ra diffusive flux: (a) mean of diffusive fluxes measured in estuarine areas by Krest and Moore, 1999; Charette et al., 2001, 2003, (b) batch of equilibration with sediment from the northern Venice lagoon by Garcia-Solsona et al. (2008). The range of SGD fluxes depends on the choice of the groundwater endmember (table 7).

	²²⁶ Ra	²²² Rn	Unit
INPUTS			
Flux from the coastal ocean: $Q_{\text{sw-in}} * [X]_{\text{sw}}$	6.00×10^8	3.32×10^9	$\text{Bq} \cdot \text{d}^{-1}$
Rivers: $R * [X]_{\text{riv}}$	4.84×10^6	8.63×10^8	$\text{Bq} \cdot \text{d}^{-1}$
Diffusion: F_{diff}	4.09×10^5 (a) 2.85×10^7 (b)	6.01×10^8	$\text{Bq} \cdot \text{d}^{-1}$
Radioactive production : F_{prod}	-	6.6×10^7	$\text{Bq} \cdot \text{d}^{-1}$
Basin central input: $Q_{\text{res}} * [X]_{\text{BC}}$	6.4×10^6	8.6×10^7	$\text{Bq} \cdot \text{d}^{-1}$
OUTPUTS			
Atmospheric evasion : F_{atm}	-	7.70×10^8	$\text{Bq} \cdot \text{d}^{-1}$
Radioactive decay : F_{dec}	-	9.26×10^8	$\text{Bq} \cdot \text{d}^{-1}$
Flux to the coastal ocean: $Q_{\text{sw-out}} * [X]_{\text{lag}}$	8.77×10^8	1.17×10^{10}	$\text{Bq} \cdot \text{d}^{-1}$
FLUX IMBALANCE			
	2.65×10^8 (a) 2.37×10^8 (b)	8.51×10^9	$\text{Bq} \cdot \text{d}^{-1}$
SGD FLUX	7.4×10^6	6.4×10^6	$\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$

Table 7: Results of calculated SGD fluxes ($\text{m}^3 \cdot \text{d}^{-1}$) as a function of groundwater endmembers, for $b = 0$ and $b = 0.71$, which represent the minimum and maximum values for the return flow factor.

Groundwater endmember	^{226}Ra		^{222}Rn	
	$b = 0$	$b = 0.71$	$b = 0$	$b = 0.71$
Mean (ISES 5 ; ISES 15)	7.4×10^6	1.9×10^6	1.5×10^7	5.5×10^6
ISES 13 (October 2005)	3.2×10^6	8.1×10^5	5.4×10^6	1.9×10^6
C_{eq}			6.4×10^6	2.4×10^6

Table 8: Steady state activities in ^{226}Ra and ^{222}Rn and conductivity resulting from the 10 box model (Solidoro et al., 2004a). The activities of ^{226}Ra are calculated considering mixing between seawater and river water with (a) $F_{\text{diff}} = 0 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (b) $F_{\text{diff}} = 0.0039 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ (c) $F_{\text{diff}} = 0.28 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$. Radon activities are calculated considering mixing between seawater and river water, diffusive flux, radioactive decay, and outgassing.

	Conductivity (mS/cm)	^{226}Ra (Bq/m ³)			^{222}Rn (Bq/m ³)
		a	b	c	
Box1	52.15	2.09	2.10	2.69	14.89
Box2	50.35	2.23	2.25	3.16	16.50
Box3	52.85	2.03	2.03	2.32	13.91
Box4	50.7	2.21	2.22	3.51	19.85
Box5	52.33	2.07	2.09	2.97	17.86
Box6	52.61	2.05	2.06	2.44	13.60
Box7	53.09	2.01	2.01	2.12	12.47
Box8	52.86	2.03	2.03	2.38	13.95
Box9	52.46	2.06	2.07	2.40	14.85
Box10	53.05	2.02	2.02	2.16	13.71

Figure captions

Figure 1: Sample location for coastal seawater, lagoon water, drainage canal, surface water; shallow groundwater.

Figure 2: (a) Spatial distribution of ^{226}Ra activities and (b) ^{226}Ra activity versus conductivity (mS/cm) for lagoon water (light blue diamonds), seawater (dark blue diamonds), surface water (grey diamonds) and groundwaters (yellow, orange and red circles stand for fresh, brackish and salty groundwater).

Figure 3: (a) Spatial distribution of ^{222}Rn activities and (b) ^{226}Ra activity versus conductivity (mS/cm). Same symbols as in figure 2

Figure 4: ^{226}Ra and ^{222}Rn activities in groundwater versus distance from the lagoon edge: yellow, orange and red circles stand for fresh, brackish and salty groundwater respectively.

Figure 5: Comparison between input and output fluxes in the one-box model of ^{226}Ra and ^{222}Rn budget of the southern Venice lagoon (Table 6).

Figure 6: Ten boxes model designed by Solidoro et al. (2004a) with the average water fluxes between boxes inferred from the full 2D hydrodynamic model.

Figure 7: Steady state activities of ^{226}Ra (a) and ^{222}Rn (b) plotted versus conductivity. The steady state activities calculated with the ten boxes model are compared with the measured values.

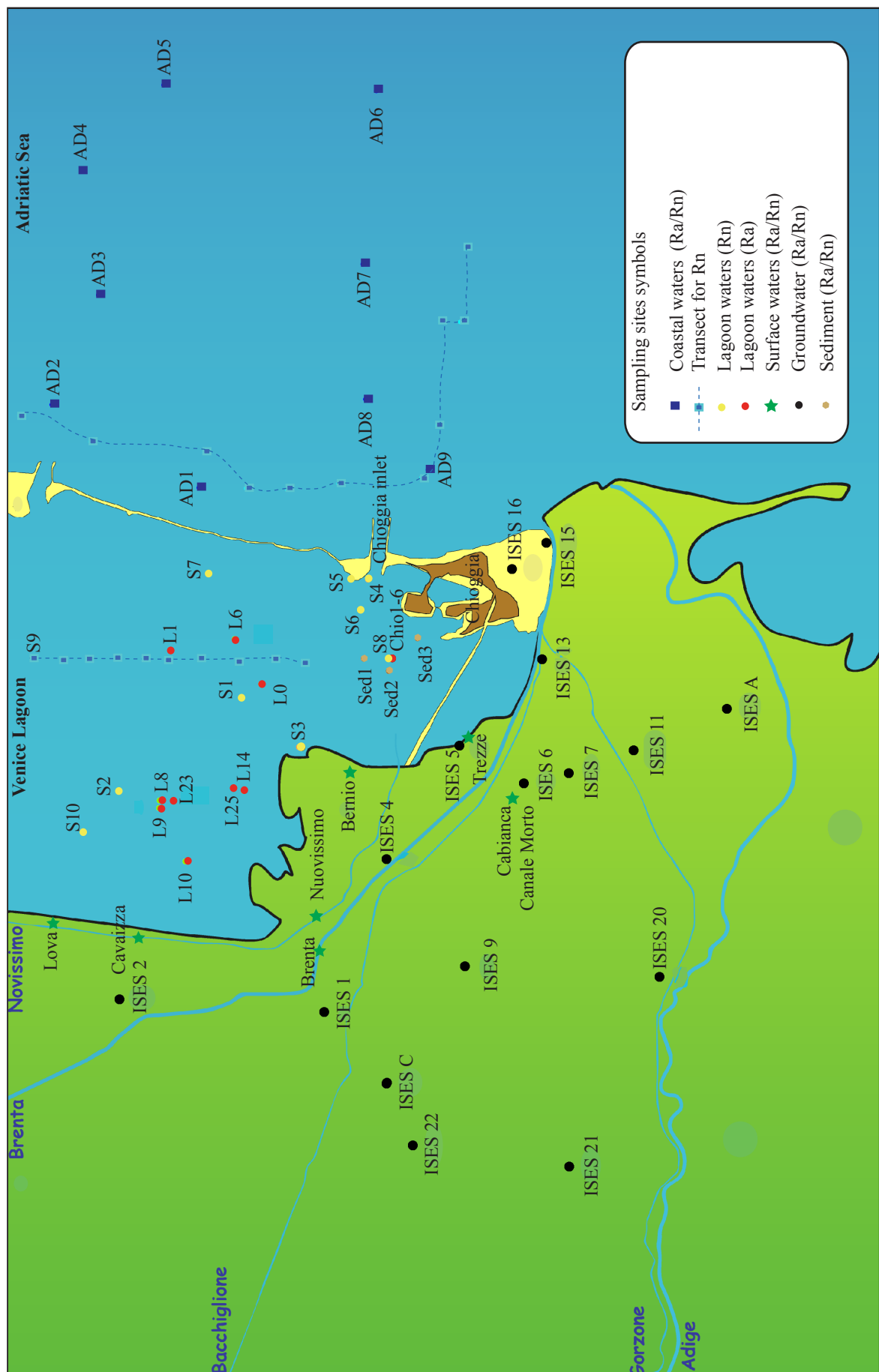
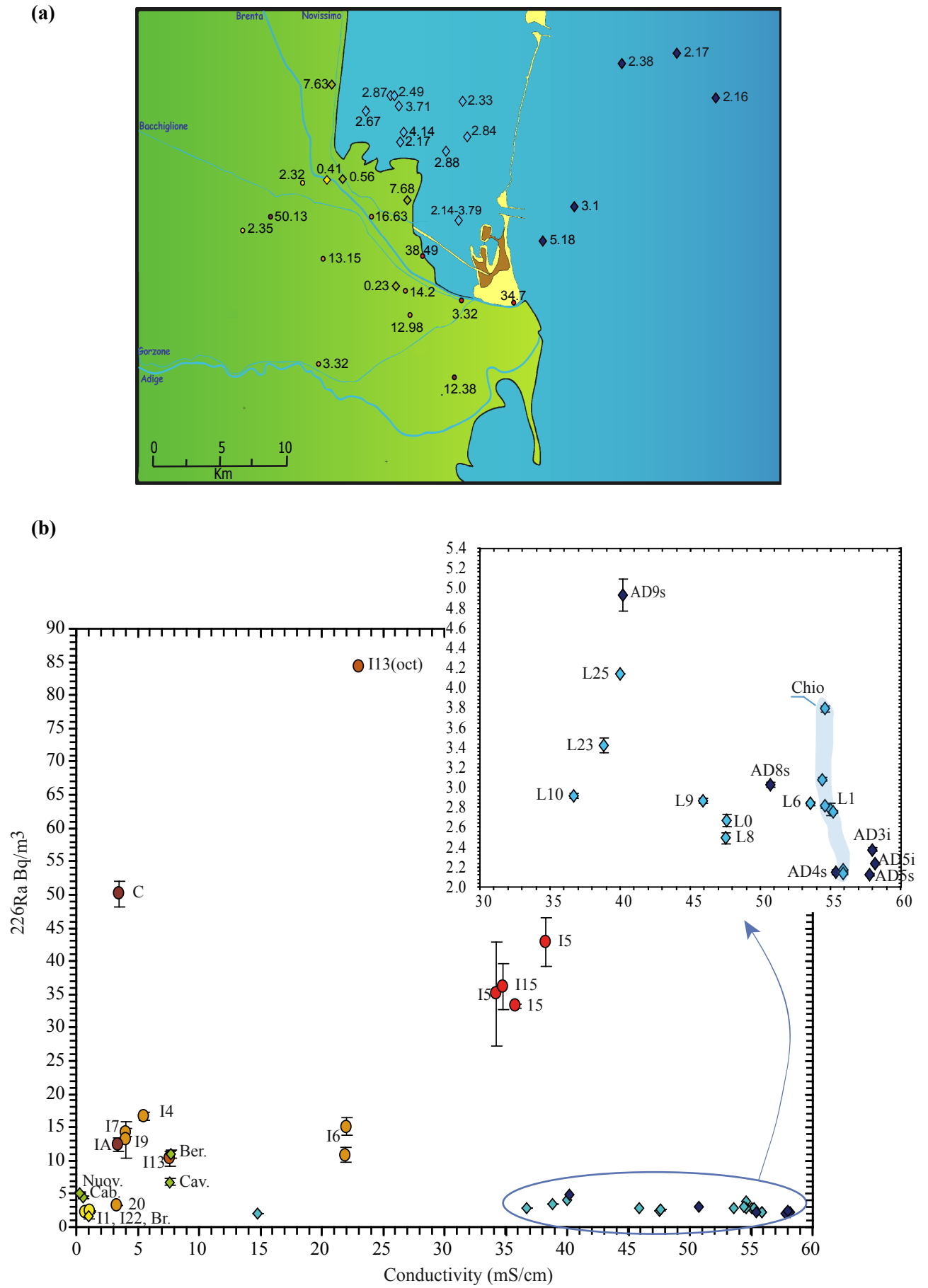


Figure 1



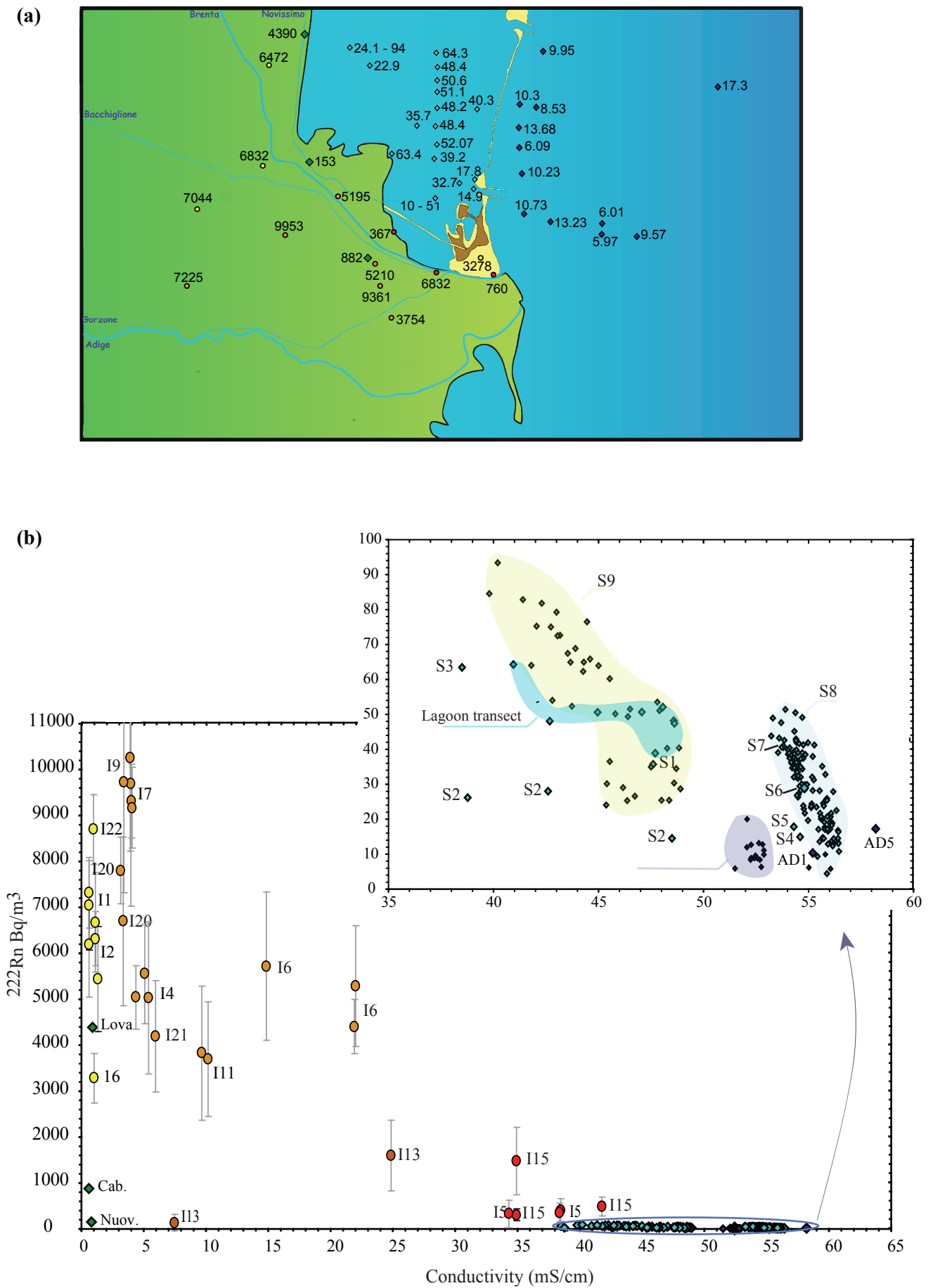


Figure 3

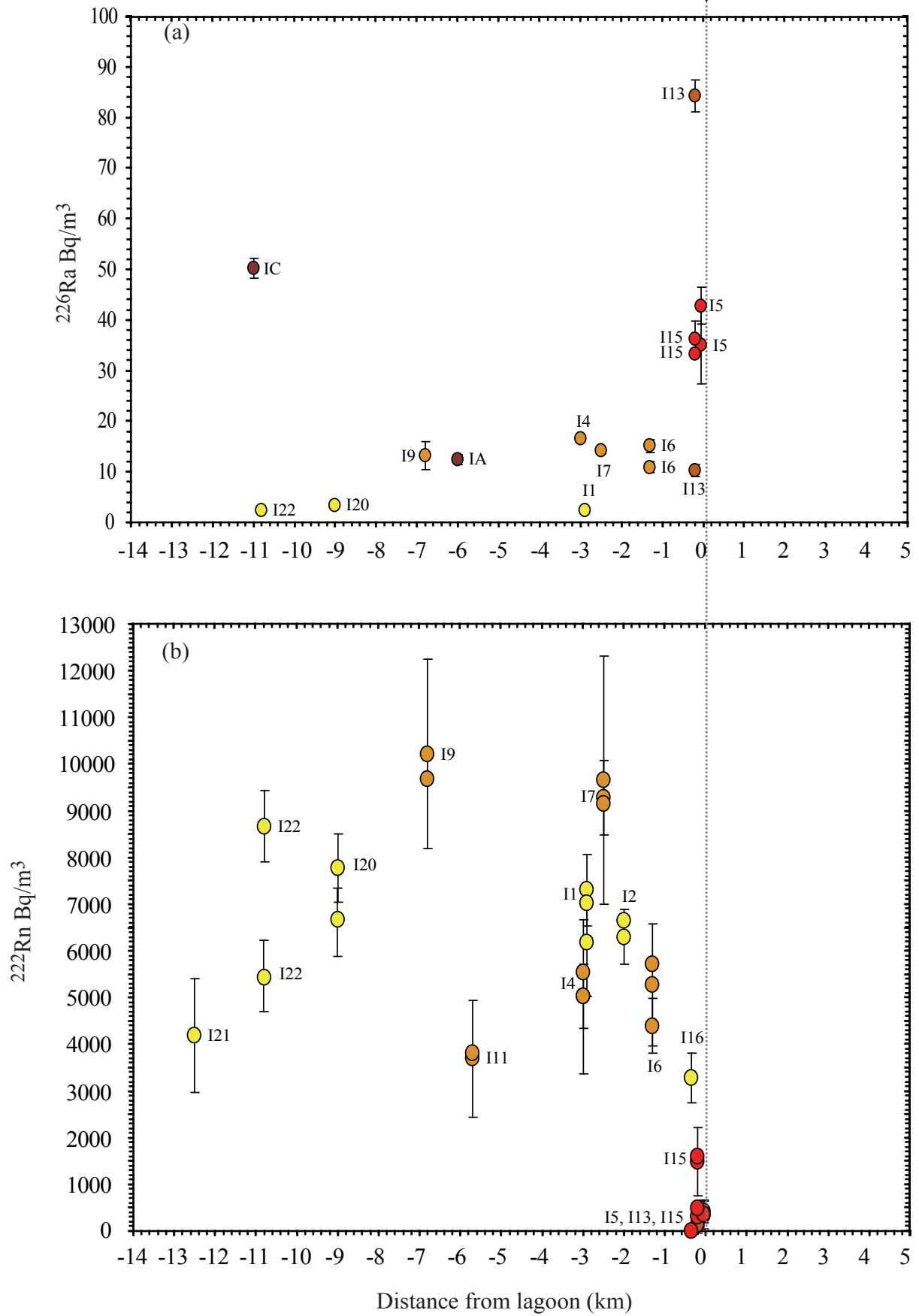


Figure 4

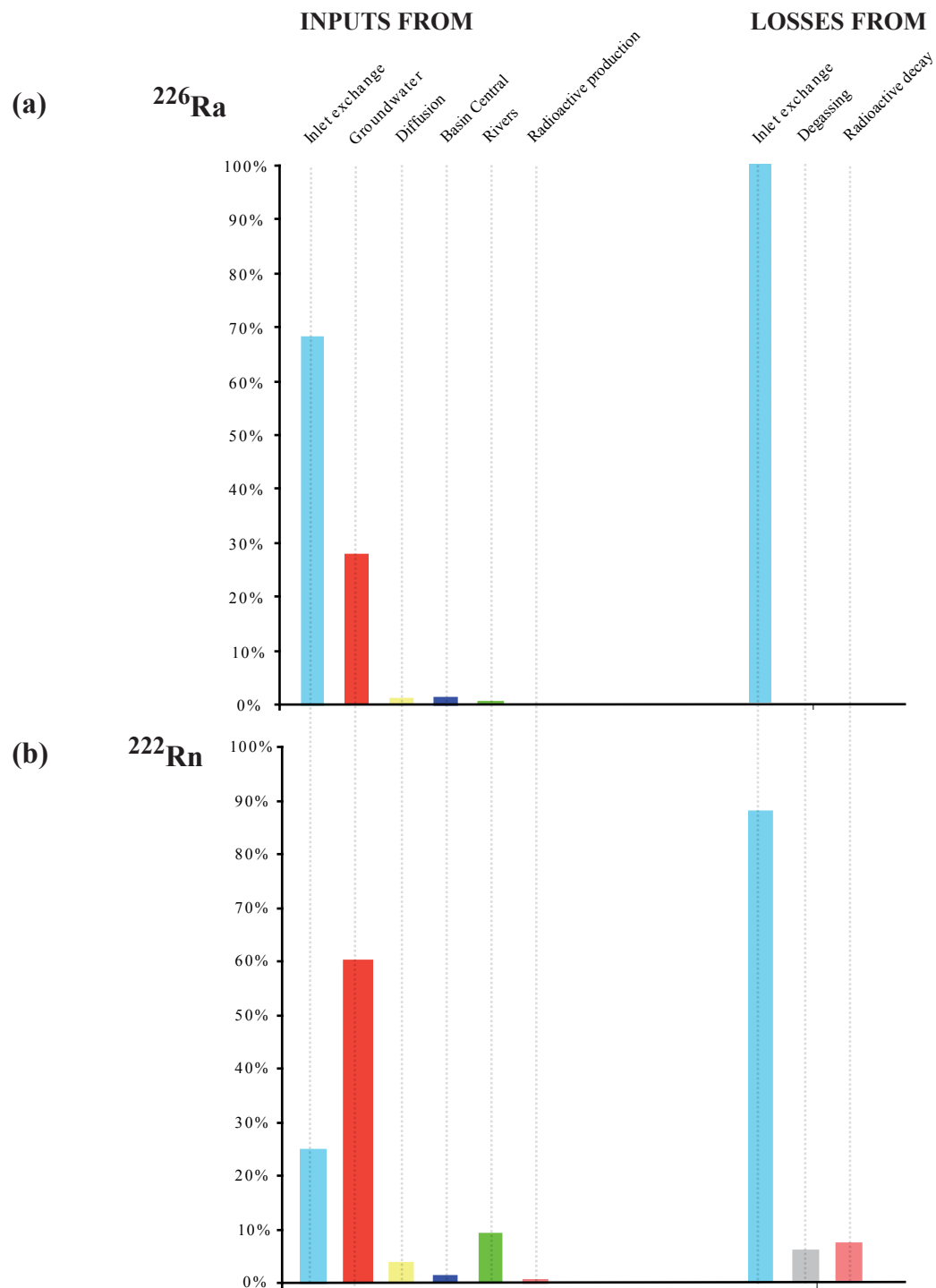


Figure 5

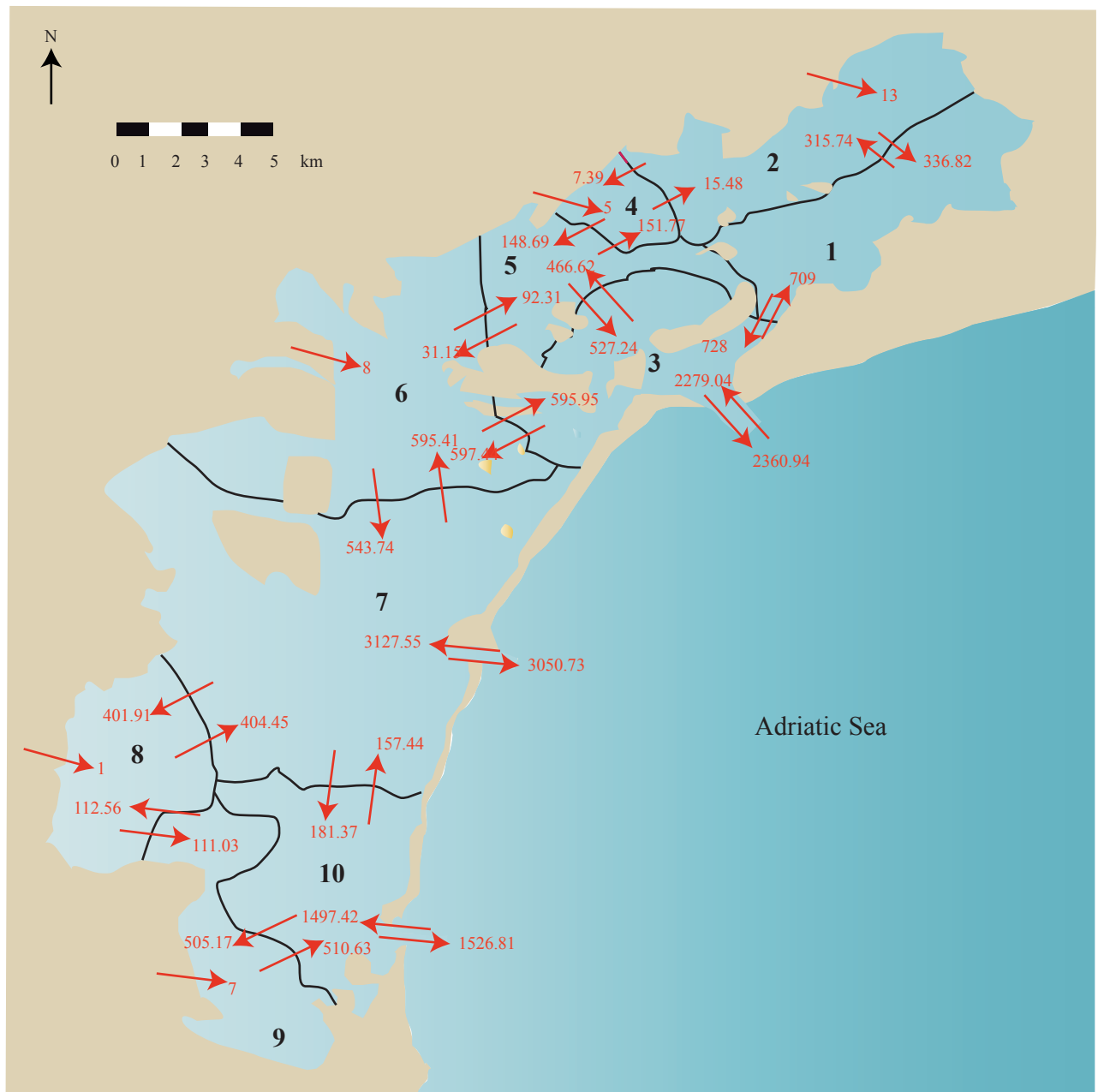


Figure 6

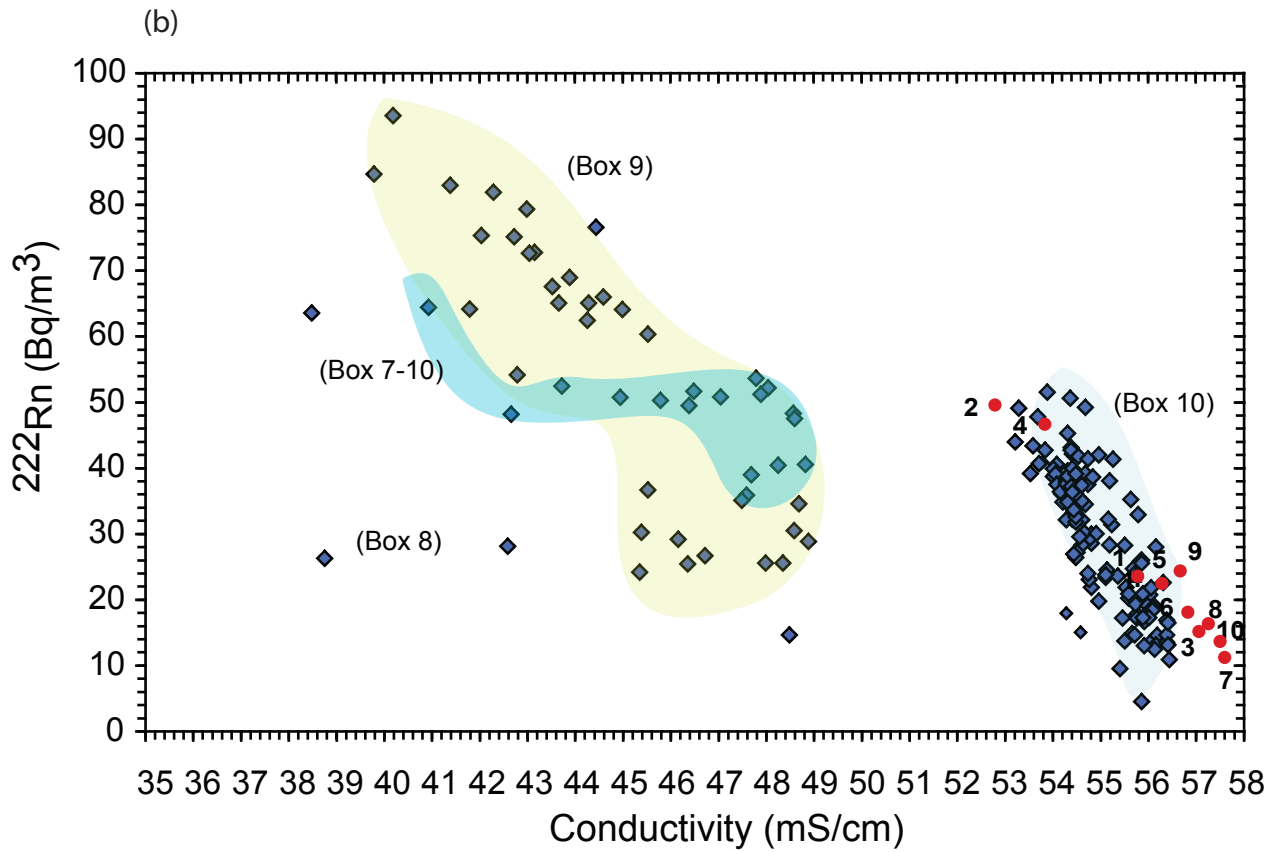
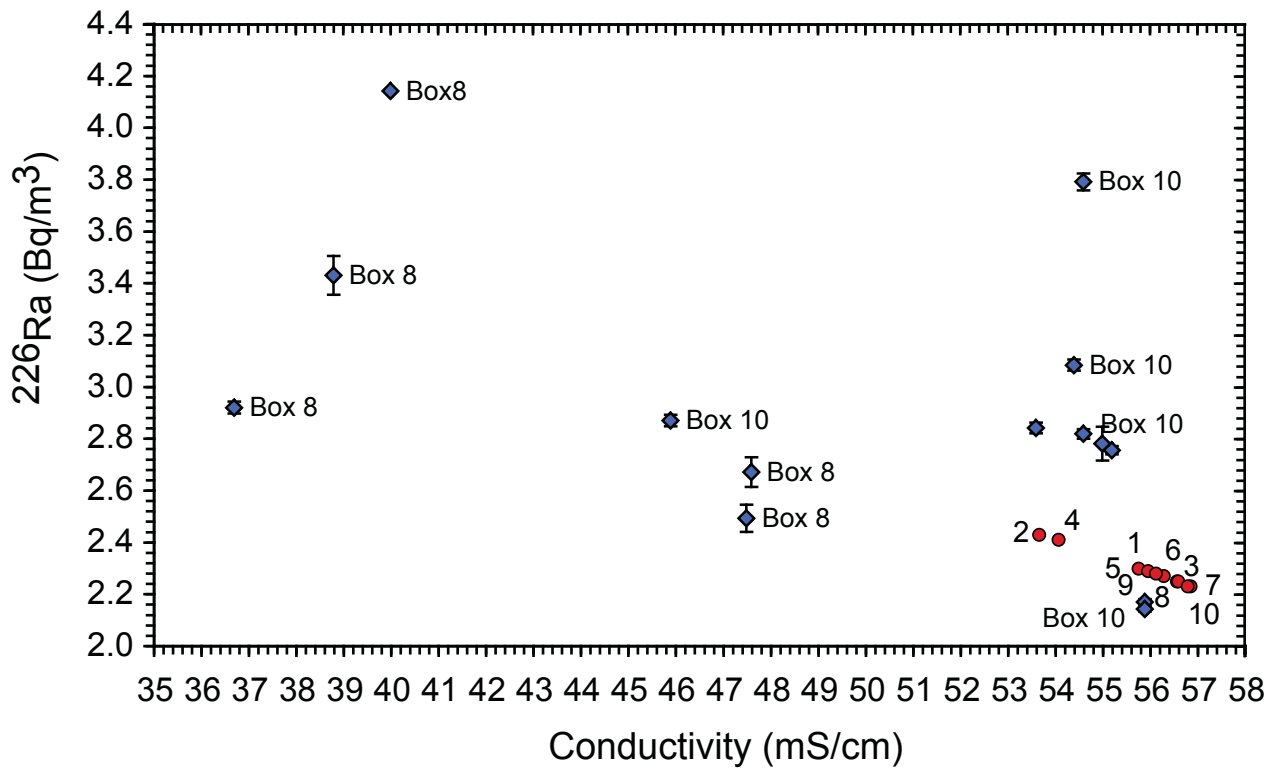


Figure 7

V.2. Modélisation de la distribution des traceurs au sein de la lagune

Dans le paragraphe précédent, nous avons présenté les résultats obtenus sur la quantification du flux d'eau souterraine dans la lagune de Venise à l'aide des traceurs du radium et du radon. Les résultats ont pour cela été intégrés dans un bilan de masse à l'état stationnaire. La lagune n'étant pas un système homogène, nous avons également intégré nos résultats dans un modèle simple à dix boîtes, afin de prendre en compte la circulation hydrologique interne. Suite aux résultats obtenus encourageants, nous avons décidé d'initier une collaboration avec Andrea Cucco du laboratoire IAMC (Sardaigne, Italie) afin d'effectuer un travail de modélisation plus poussé. L'objectif est de simuler l'advection et la diffusion des traceurs radioactifs du radium et du radon dans le bassin lagunaire en fonction des conditions hydrodynamiques. Dans ce paragraphe, nous décrivons le modèle numérique utilisé pour cette simulation, et nous présentons les résultats préliminaires obtenus.

V.2.1. Description sommaire du modèle hydrodynamique

Au sein du programme Corila, une ligne de recherche spécifique était dédiée à la modélisation hydrodynamique de la lagune de Venise. En effet, le comportement hydrodynamique de la lagune ne peut être compris que grâce à des modèles mathématiques permettant de prendre en considération la morphologie et la topographie du fond, qui sont des paramètres très complexes. L'équipe italienne (CNR-IRSA, Venise) a ainsi développé un modèle 2D (SHYFEM) pour les eaux peu profondes de la lagune de Venise, basé sur la méthode des éléments finis (Umgiesser et al., 2004).

Le modèle permet de reproduire la circulation de l'eau induite par les forces de la marée et le vent à l'aide d'équations à deux dimensions appliquées aux eaux peu profondes, car il a été montré qu'il n'y pas de stratification de courants au sein de la lagune (Gacic et al., 2002; Gacic et al., 2004). Le modèle résout les équations hydrodynamiques de conservation du moment, de la masse et de continuité. Ces équations décrivent les termes de transports horizontaux qui dépendent de la vitesse horizontale, du niveau d'eau total, de l'accélération gravitationnelle et du coefficient de friction de fond. Les termes discrétisés explicitement dans ces équations sont le facteur de Coriolis, et la force du vent à la surface de l'eau, ainsi que le terme de diffusion horizontale. La densité est considérée comme constante et homogène sur le domaine, et seul le gradient de pression barométrique dans le fluide est inclus. Il existe des

gradients de salinité et de température à l'origine des gradients de pression barocline, mais ceux-ci restent 500 fois moins élevés que le gradient induit par la pression barotrope, comme c'est souvent le cas dans des lagunes ou zones estuariennes.

Les équations relatives à l'évolution de substances dissoutes sont traitées de manière découplée des équations hydrodynamiques de moment et de continuité. Elles dépendent du coefficient de diffusion horizontal, de la concentration de la substance et de son flux à travers la surface d'eau, ainsi que des apports et/ou pertes. Dans le cas de la température, le terme source est le flux radiatif. Dans le cas de la salinité, les termes source/perte sont l'évaporation, les précipitations, et les apports de rivières.

Le calcul numérique a été développé sur un domaine spatial qui représente le bassin par une grille d'éléments finis. La grille contient environ 8000 nœuds et 14000 éléments triangulaires (Figure V.1). L'avantage de ce modèle repose sur la possibilité de faire varier la dimension et la forme des éléments en adéquation avec les régions bathymétriques compliquées. Le maillage de la grille varie entre 40 m au niveau des canaux et 1 km pour les zones à profondeur constante.

Les conditions aux limites sont fixées en imposant le niveau d'eau aux trois embouchures, qui représentent les frontières ouvertes du système, ainsi qu'en utilisant les données d'apports d'eau douce dans la lagune. Aux frontières fermées, la vitesse normale est considérée comme nulle. Les forçages principaux pris en compte dans le modèle sont les marées et le vent. Les autres facteurs considérés influençant la température et la salinité sont la décharge des rivières, la pluie et l'évaporation ainsi que le forçage radiatif.

Le modèle a été calibré et validé en utilisant des valeurs de la littérature et des mesures sur le terrain. En particulier, les résultats du modèle ont été comparés aux données de niveau d'eau, au déphasage lors de la propagation de marée selon différents scénarios météorologiques. Une année de simulation a également permis de calibrer la méthode par rapport à l'évolution de la température et de la salinité. La description et les résultats sont décrits dans Umgiesser et al. (2004) et Cucco et Umgiesser (2006).

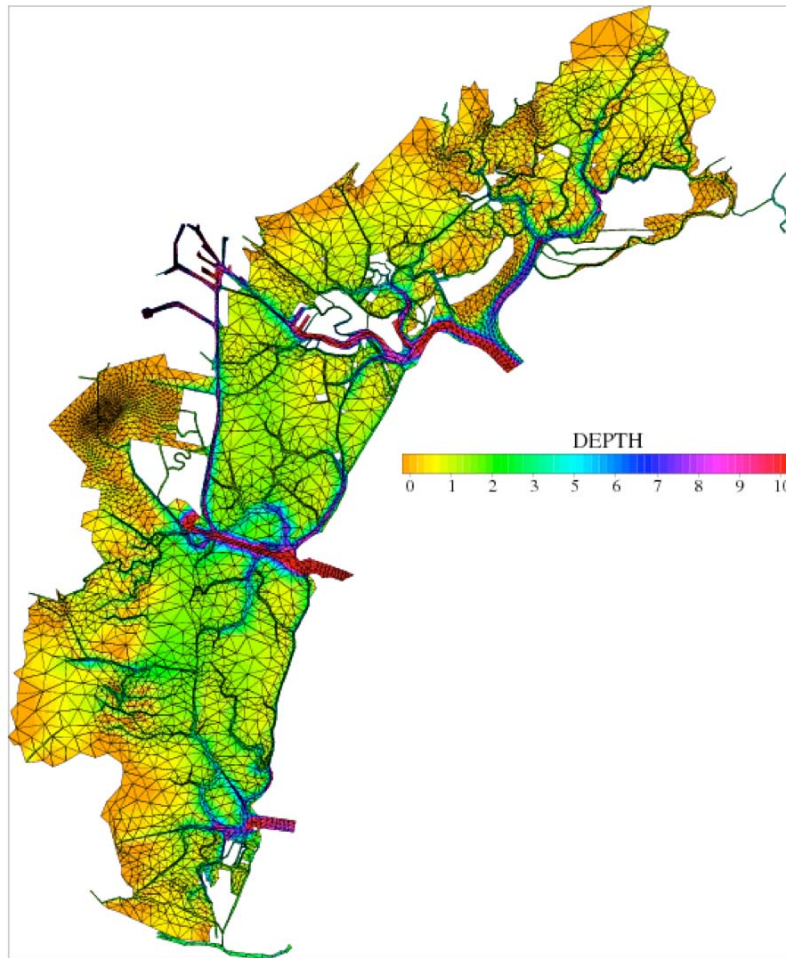


Figure V.1: Grille numérique des éléments finis de la Lagune de Venise utilisé pour le modèle. La bathymétrie (en mètres) est représentée également par un dégradé de couleurs.

V.2.2. Simulation des traceurs dans la lagune

Afin de simuler le transport de la salinité et des traceurs radioactifs ^{226}Ra et ^{222}Rn dans la lagune de Venise, le modèle résout les équations de diffusion et d'advection, ce qui permet de simuler à la fois le transport induit par les marées et les processus de diffusion générés par les processus d'échelle sous-maille. Afin de reproduire de façon réaliste la distribution des traceurs à l'intérieur du bassin les flux aux interfaces ont été inclus (flux diffusif des sédiments benthiques et flux de dégazage à l'interface eau/air dans le cas du radon). La paramétrisation du modèle est identique à celle de Cucco et Umgiesser (2006).

Les conditions météorologiques du vent (station météorologique du CNR, ISMAR, Venise, Italie) et les données de marées de 2003 (Centre de prévision des marées de la municipalité de Venise) ont été utilisées pour faire tourner le modèle hydrodynamique. Les conditions aux limites fixées pour la simulation de l'évolution des traceurs salinité, radium et

radon sont les concentrations mesurées dans la mer et dans les rivières. La simulation a été effectuée sur une année complète, avec une résolution d'un pas de temps de deux heures.

L'objectif est de comparer les données de cette simulation avec les concentrations mesurées sur le terrain, pour confirmer ou infirmer si le mélange à trois pôles (mer ouverte, rivières, diffusion à partir du sédiment), en considérant cette fois-ci l'hétérogénéité et des conditions météorologiques réelles, suffisent à expliquer les concentrations effectivement mesurées. Lors de la simulation, la moyenne, le minimum, le maximum et la déviation standard des activités du traceur considéré ont été calculés dans chacune des boîtes reportées dans la figure V.2 (Solidoro et. al. 2004). La conductivité a été simulée entre 2001 et 2003 et son évolution temporelle en fonction des conditions météorologiques et de marée peut être visualisée sur la figure V.3.

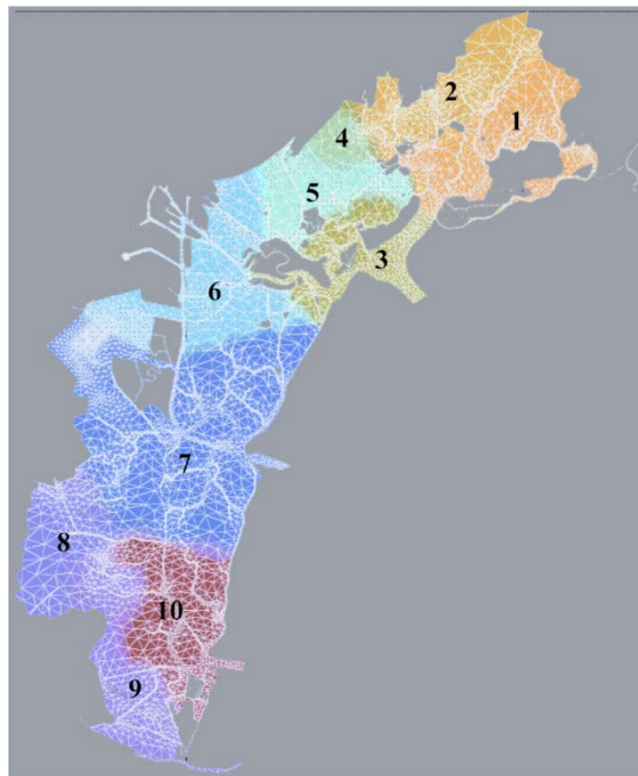


Figure V.2 : Partition de la lagune de Venise en 10 boîtes résultant de la superposition des divisions longitudinales et latiduniales. La grille numérique est surimposée. Modifié d'après Solidoro et al. (2004).

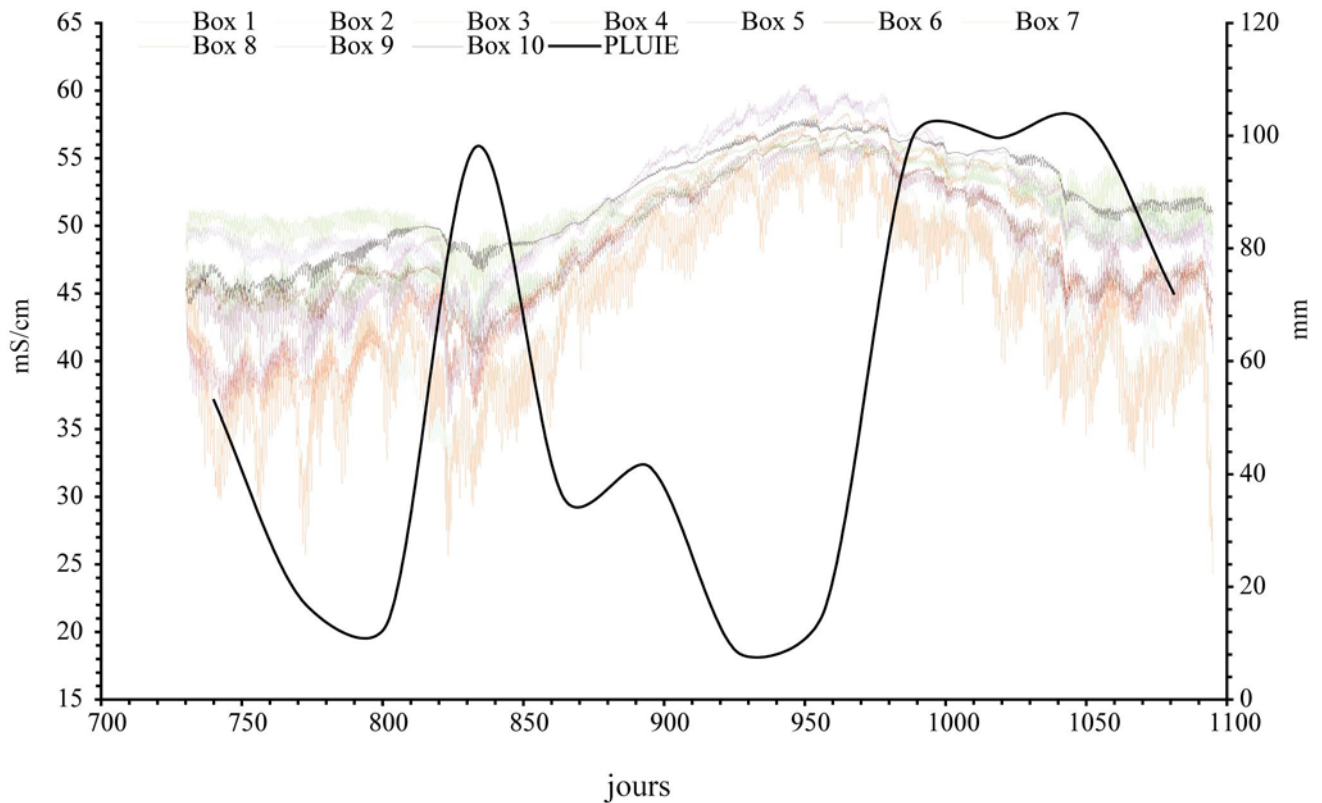


Figure V.3: Evolution temporelle de la conductivité dans les 10 boîtes. Les grandes variations sont anti-corrélées à la pluie, et les petites oscillations correspondent aux cycles de marées.

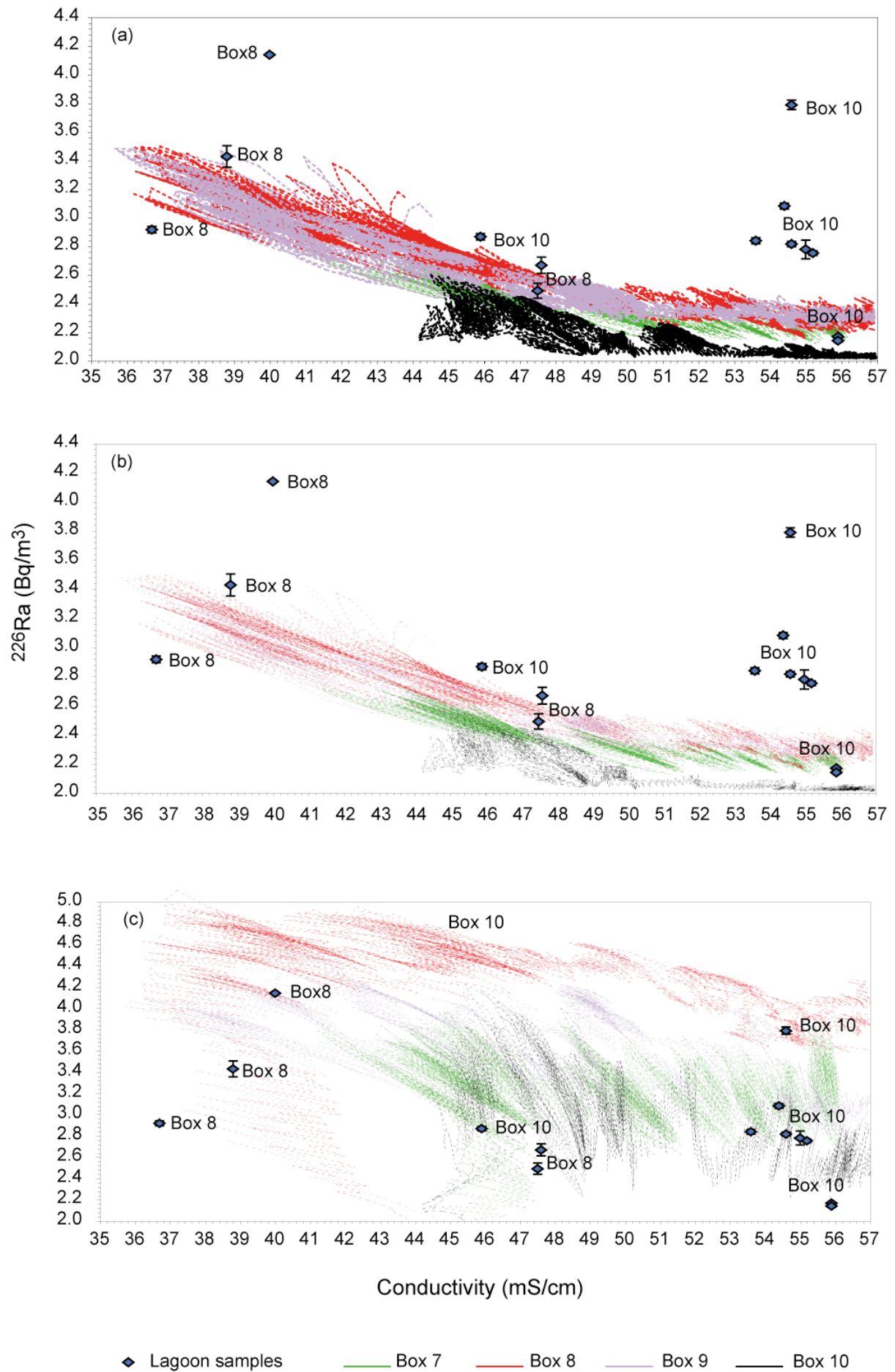
V.2.3. Résultats et interprétations

V.2.3.1. Simulation du radium

Dans le cas du radium, des concentrations de 2 Bq.m^{-3} et de 6 Bq.m^{-3} ont été fixées comme conditions aux limites pour la mer et les rivières respectivement. Une première simulation a été effectuée en ne considérant que ce mélange à deux pôles et les résultats sont illustrés sur la figure V.4a. Les activités de radium simulées sont tracées en fonction de la conductivité, et ont été rajoutées sur la figure les activités des échantillons prélevés lors de nos campagnes de terrain. Il est clair que le mélange à deux pôles ne suffit pas à expliquer les valeurs mesurées dans la lagune. Des simulations ont alors été lancées afin de voir l'impact du flux diagénétique. Deux valeurs extrêmes encadrant les valeurs de la littérature ont ainsi été choisies lors de deux simulations, afin d'évaluer l'importance de ce terme dans le bilan. Les valeurs varient entre $0.004 \text{ Bq.m}^{-2}.\text{jr}^{-1}$ (Hancock et al., 2000) et $0.28 \text{ Bq.m}^{-2}.\text{jr}^{-1}$ (Garcia-Solsona et al., 2008). Les processus de dégazage et de décroissance radioactive ont été négligés pour cet isotope. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure V.4b et V.4c

respectivement. Si l'on considère le flux diffusif relatif aux zones estuariennes, les activités simulées restent majoritairement plus faibles que les valeurs mesurées dans la lagune, indiquant la nécessité d'un terme additif attribuable à l'apport de SGD. Cependant, si l'on considère le flux mesuré par Garcia-Solsona et al. (2008) dans la partie Nord de la lagune de Venise, les valeurs simulées sont confondues avec les valeurs mesurées. Or, il est à noter que l'intégration de ce flux élevé au modèle a posé des problèmes. En effet, dans les zones très peu profonde, l'activité en radium était manifestement trop élevée, et ne se stabilisait pas vers un état stationnaire. L'hypothèse supplémentaire faite lors de la simulation avec ce flux diffusif a été de le négliger dans les zones de moins de un mètre de profondeur. Les résultats obtenus avec ce flux sont donc à considérer avec précaution, car il semblerait que ce flux soit trop élevé.

Figure V.4 : Activités de ^{226}Ra (Bq/m^3) en fonction de la conductivité calculées par simulation pour les boîtes 7, 8, 9, 10. Les activités correspondent à la distribution du ^{226}Ra si l'on considère un mélange entre eau de mer et eau de rivière avec (a) $F_{\text{diff}} = 0$ (b) $F_{\text{diff}} = 0.004 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{jr}^{-1}$ (c) $F_{\text{diff}} = 0.28 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{jr}^{-1}$. Les activités des échantillons mesurés pendant la thèse sont également reportées avec comme indication la boîte du site d'échantillonnage.



V.2.3.2. Simulation du radon

En ce qui concerne les simulations pour le radon, les conditions aux limites imposées pour les activités sont de 12 et 1059 Bq.m⁻³ pour la mer et les rivières respectivement. En plus du flux diagénétique, le terme de dégazage ainsi que la décroissance radioactive doivent être intégrés dans le modèle. Le flux diagénétique a été fixé à 5,9 Bq.m⁻².d⁻¹, valeur issue des expériences de chambre benthique effectuées en laboratoire sur du sédiment de la lagune. La valeur du flux atmosphérique a été fixée à 7,6 Bq.m⁻².d⁻¹. Cependant, cette valeur est issue de mesures effectuées sur le terrain en février 2006, dans des conditions météorologiques particulières (vent faible, froid). Ce terme dépendant fortement des conditions météorologiques, il peut s'avérer délicat de l'introduire en tant que valeur fixe. La décroissance radioactive a été incluse dans le modèle en utilisant la formule :

$$C(t+1, n) = C(t, n) - \lambda * C(t, n)$$

où $C(t+1, n)$ et $C(t, n)$ sont les concentrations de radon au noeud de la grille n au temps $t+1$ et t respectivement et λ est la constante de décroissance radioactive du radon ($\lambda_{^{222}\text{Rn}} = 0.1812 \text{ d}^{-1}$).

Les résultats sont illustrés sur la figure V.6 où les activités simulées sont reportées en fonction de la conductivité simulée, et comparée aux valeurs mesurées lors de ces travaux. Les activités mesurées ne sont pas expliquées par le modèle sans SGD. Cependant, seules les valeurs mesurées dans la boîte 10 sont en excès par rapport aux valeurs modélisées et nécessiteraient donc un processus supplémentaire (apport de SGD) pour expliquer les valeurs. Le fait que cela ne soit observé que dans la boîte 10 semble indiquer une régionalisation du processus de décharge d'eaux souterraines. Cependant, les valeurs mesurées dans les boîtes 7,8 et 9 présentent des valeurs plus faibles que celles qui sont modélisées, ce qui pourrait indiquer que le modèle n'est pas encore optimal pour modéliser l'évolution du radon au sein de la lagune. Nous pensons qu'il faudrait affiner notamment le terme relatif aux échanges atmosphériques qui a été introduit dans ce cas comme une valeur fixe.

En conclusion, ces résultats préliminaires sont encourageants, et le développement de ce modèle de manière plus poussée semble nécessaire pour pouvoir étudier la spatialisation du processus de décharge de SGD.

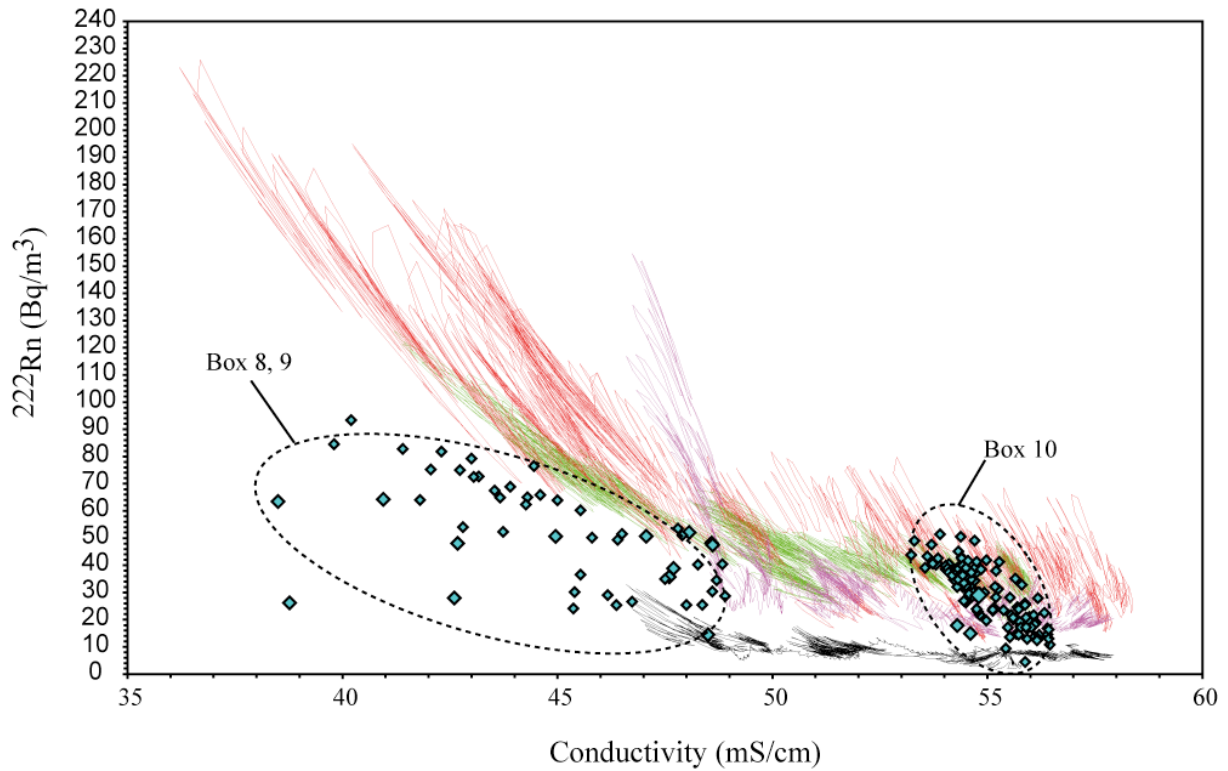


Figure V.5 : Activités de ^{222}Rn (Bq/m^3) en fonction de la conductivité, calculées par simulation pour les boîtes 7, 8, 9, 10 (cf texte). Les activités des échantillons mesurés pendant la thèse sont également reportées avec comme indication la boîte du site d'échantillonnage. Les symboles et couleurs sont identiques à ceux de la figure V.4.

Références bibliographiques

- Cucco, A. et Umgiesser, G., 2006. Modeling the Venice Lagoon residence time. *Ecological Modelling*, 193(1-2): 34-51.
- Gacic, M., Kovacevic, V., Mazzoldi, A., Paduan, J., Arena, F., Mosquera, I.M., Gelsi, G. et Arcari, G., 2002. Measuring water exchange between the Venetian Lagoon and the open sea. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 83(20).
- Gacic, M., Mancero Mosquera, I., Kovacevic, V., Mazzoldi, A., Cardin, V., Arena, F. et Gelsi, G., 2004. Temporal variations of water flow between the Venetian lagoon and the open sea. *Journal of Marine Systems*, 51(1-4): 33-47.
- Garcia-Solsona, E., Masqué, P., Garcia-Orellana, J., Rapaglia, J., Beck, A.J., Cochran, J.K., Bokuniewicz, H.J., Zaggia, L. et Collavini, F., 2008. Estimating submarine groundwater discharge around Isola La Cura, northern Venice Lagoon (Italy), by using the radium quartet. *Marine Chemistry*, 109(3-4): 292-306.
- Hancock, G.J., Webster, I.T., Ford, P.W. et Moore, W.S., 2000. Using Ra isotopes to examine transport processes controlling benthic fluxes into a shallow estuarine lagoon. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(21): 3685-3699.
- Solidoro, C., Melaku Canu, D., Cucco, A. et Umgiesser, G., 2004. A partition of the Venice Lagoon based on physical properties and analysis of general circulation. *Journal of Marine Systems*, 51(1-4): 147-160.
- Umgiesser, G., Melaku Canu, D., Cucco, A. et Solidoro, C., 2004. A finite element model for the Venice Lagoon. Development, set up, calibration and validation. *J Mar Syst*, 51: 123-145.

CONCLUSIONS GENERALES

CONCLUSIONS GENERALES

Les zones côtières sont des zones fragiles subissant de fortes pressions naturelles et anthropiques. Les réservoirs hydrologiques souterrains sont menacés par l'intrusion saline d'eau marine et également pollués par infiltration de produits chimiques. Depuis une dizaine d'année, de nombreuses études ont montré que la décharge de ces eaux souterraines dans les eaux côtières pouvait avoir un impact potentiellement important sur le cycle hydrologique et écologique côtier. L'étude des processus hydrologiques au sein des zones côtières est de plus en plus soutenue, de par la nécessité de comprendre leur fonctionnement pour établir des plans de gestion efficaces. C'est dans ce contexte que cette thèse a été menée. Ce travail s'est situé à l'interface de l'hydrologie continentale et océanique et s'intègre dans un projet d'étude sur les connections entre les différents réservoirs d'eaux de surface et souterrains du système lagunaire et sur les processus de mélanges hydrologiques qui en résultent (programme italien Corila). La nécessité de mieux contraindre le bilan hydrologique passe en partie par le fait de mieux comprendre la dynamique des eaux souterraines, et en particulier leur(s) interface(s) avec la lagune. Cette nécessité est notoirement renforcée par le contexte du projet MOSE en cours de réalisation. L'objectif majeur de la thèse a été de mettre en évidence la présence de décharge d'eaux souterraines dans le bassin sud de la lagune de Venise et de quantifier ce flux à l'aide des traceurs isotopiques radioactifs du radium et du radon.

Des études récentes menées parallèlement à notre travail ont montré la présence d'un flux d'eaux souterraines dans les bassins nord et central (Ferrarin et al., 2008; Garcia-Solsona et al., 2008; Rapaglia, 2005). L'étude sur le bassin sud vient compléter les travaux publiés, les trois bassins présentant des caractéristiques hydrologiques et géomorphologiques nettement distinctes. Dans le bassin sud, les apports de surface dans la lagune sont faibles comparés à l'ensemble de la lagune. D'autre part, le bassin versant est en subsidence active (jusqu'à quelques centimètres par an localement), et présente par endroits un gradient hydraulique inversé ce qui se distingue des autres cas d'études recensées dans la littérature sur les décharges d'eaux souterraines. L'étude du bassin sud était alors importante afin de voir si malgré l'« absence » de gradient hydraulique, la décharge d'eau souterraine était effective, et dans ce cas quelles étaient sa nature et son importance relative vis-à-vis des eaux de surface. L'utilisation de la méthode des traceurs isotopiques, et la volonté d'interprétation du flux investigué en terme hydrologique ont toutefois nécessité l'étude en amont du système hydrologique souterrain continental.

Quatre campagnes de terrain ont permis de caractériser les différents types d'eaux pour chacun de ces traceurs entre Septembre 2004 et Octobre 2005. L'investigation du régime hydrologique général de la zone a alors été menée à travers une étude multi-traceurs (isotopes stables de l'eau, éléments majeurs et traces, radio-isotopes du radium et du radon) afin d'étudier plus précisément les connections entre l'aquifère semi-confiné du système aquifère vénitien (0-50m) et les eaux de surface (rivières et canaux, lagune de Venise, Mer Adriatique). L'effort a été porté plus particulièrement sur les isotopes du radium et du radon. Le choix de ces traceurs a demandé notamment d'améliorer le développement de la méthode d'analyse du radium par spectrométrie de masse à thermo ionisation.

Etude du contexte hydrologique souterrain continental

Une partie de l'originalité de ce travail a résidé dans l'étude du système hydrologique de l'aquifère semi-confiné, sur une vingtaine de kilomètres à l'intérieur des terres, afin de mieux comprendre le comportement du radium et du radon vis-à-vis du régime hydrologique de l'aquifère et de mieux contraindre le pôle utilisé dans le bilan de masse. En effet, peu de travaux sur la quantification d'eaux souterraines consacrent une partie à l'étude hydrogéochimique « classique » du domaine souterrain continental. Or, le choix du pôle considéré pour la caractérisation du flux joue un rôle déterminant dans les résultats du bilan de masse. Nos travaux ont montré que les activités mesurées en radium et radon variaient fortement dans l'aquifère. Un fort gradient de salinité a été observé de l'intérieur des terres vers la lagune et la mer, mais la salinisation de l'aquifère côtier de surface reste confinée dans une marge restreinte de quelques kilomètres du bord lagunaire. L'origine de cette salinisation est majoritairement due à l'intrusion d'eau lagunaire ou de mer, contrairement à ce qui avait été avancé dans des études précédentes. Au centre du bassin versant, nos données ont pu mettre en évidence que cette partie de l'aquifère était probablement en processus de diminution de la salinisation, et que le caractère salin des eaux était majoritairement dû aux échanges ioniques à l'interface sédiment/eau se produisant lors de ce processus. Par comparaison avec les études antérieures sur l'étendue de la salinisation (Carbognin et Tosi, 2003; Di Sipio et al., 2006), nos travaux montrent que la salinisation de l'aquifère côtier par l'eau de lagune ou de mer ne s'est pas amplifiée, et ce malgré le gradient hydraulique inversé induit par la forte subsidence active. D'autre part, il apparaît que les rivières en marge lagunaire agissent comme des barrières hydrauliques, freinant l'intrusion saline lagunaire ou marine actuelle, et que le système de régulation du système hydrologique de surface est efficace pour diluer l'effet des épisodes salins passés sur la zone. Ces conclusions sont

similaires à celles obtenues lors de travaux parallèles effectués en géophysique (prospection géo-électrique de l'étendue du biseau salin, CNR-IDPA, Milan, Italie), ainsi que celles issues de travaux de modélisation sur l'évolution temporelle du processus de salinisation (Pietro Teatini, DMMMSA, Padoue, Italie).

Au vu de ces résultats, la frange côtière salée et le reste de l'aquifère semblent constituer des unités essentiellement déconnectées, et nous avons donc décidé de considérer comme pôle d'eau souterraine les eaux de la frange saline.

Quantification du flux d'eaux souterraines

Nos travaux ont permis de mettre en évidence la présence d'une décharge d'eaux souterraines dans le bassin sud. Notre suivi des concentrations de ces traceurs dans le système de la lagune vénitienne a démontré un excès de ^{226}Ra et ^{222}Rn au sein de la lagune vis-à-vis des activités mesurées en mer. Les apports de radium et de radon par les rivières, ainsi que par la diffusion hors des sédiments du fond ne suffisent pas dans notre cas à expliquer les activités mesurées dans le bassin sud de la lagune. Un apport advectif d'eaux souterraines dans la lagune doit donc être considéré, supposé venir de l'aquifère semi-confiné situé entre 0 et 30 m en zone côtière. L'intégration de nos données dans un bilan de masse à l'état stationnaire a alors permis de quantifier ce flux d'eau, que nous estimons compris entre $2 \cdot 10^6$ et $2 \cdot 10^7 \text{ m}^3/\text{jr}$ (soit entre 40 et 100% des apports de surface), ce qui n'est non négligeable à la fois en terme d'hydrologie et d'apports de nutriments ou polluants au sein des eaux côtières. Cette estimation présente une large plage d'incertitude, car le calcul dépend fortement du pôle d'eau souterraine utilisé dans le calcul. Cependant, les résultats obtenus par les deux traceurs sont cohérents entre eux, et les flux calculés sont également du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans les zones centrales et nord par Garcia-Solsona et al. (2008) et Ferrarin et al. (2008), en dépit des différences hydrodynamiques entre les sous-bassins et géomorphologiques entre les trois bassins versants. Dans notre cas, nous concluons que le flux d'eau souterrain calculé est majoritairement dû au processus de recyclage d'eau marine au sein de l'aquifère par le processus de marée. L'estimation du flux donnée par le modèle à une boîte, doit être considéré avec précaution, car la lagune de Venise est loin d'être un système hydrodynamiquement homogène.

Nous avons alors initié des travaux de modélisation avec Andrea Cucco (IAMC, Sardaigne, Italie) qui a travaillé sur modélisation hydrodynamique de la lagune de Venise. L'objectif de ce travail est de modéliser la distribution des isotopes en fonction de l'hydrodynamisme et de cartographier leur distribution en incluant dans le modèle tous les

paramètres jouant sur leur évolution à l'exception des apports d'eaux souterraines. Les activités de radium et radon ont été simulées au sein de la lagune sous des conditions météorologiques réelles. La comparaison avec nos données corrobore notre conclusion sur la nécessité d'un terme d'apport d'eau souterraine pour soutenir les activités mesurées dans la lagune. Le modèle s'avère être indispensable pour permettre d'affiner l'étude spatiale. En effet, la lithologie du sous-sol lagunaire varie beaucoup d'une zone à l'autre, et des canaux sont présents avec des trous de plus de 5m. Il ne serait pas étonnant que les eaux souterraines trouvent un chemin préférentiel dans cette hétérogénéité géomorphologique.

Perspectives

Nos travaux montrent la présence d'une décharge d'eau souterraine dans le bassin sud, d'amplitude similaire à celle calculée par Ferrarin et al. (2008) et Garcia-Solsona et al. (2008) dans les zones centrales et nord. Cependant, les trois zones étant hydrologiquement et géomorphologiquement distinctes, il serait intéressant d'étendre l'étude de l'hydrodynamique de l'aquifère continental aux bassins versants centraux et nord. D'autre part, au vu des résultats dans les trois bassins, cette étude de l'aquifère continental doit également se concentrer sur la mesure de composés chimiques (nutriments, métaux lourds, polluants organiques) afin de statuer sur l'impact écologique que peut représenter le flux d'eau souterraine dans la lagune. Cette étude doit être certainement plus poussée à l'interface eau douce/eau salée afin d'y étudier la distribution de ces éléments dissous en fonction des paramètres de salinité et des conditions redox, pour estimer ce que rejette par la suite l'eau marine recyclée dans l'aquifère qui a circulé à travers cette zone.

Nos résultats se sont avérés être des bases solides pour une approche de modélisation à la fois sur les travaux de la dynamique de l'intrusion saline, et sur la distribution des traceurs dans le milieu lagunaire. Notamment, l'étude hydrogéochimique réalisée au sein de l'aquifère a permis de mettre en évidence l'efficacité de la gestion de la zone pour prévenir une salinisation trop intense. Le développement du modèle hydrodynamique apparaît désormais comme primordial pour pouvoir statuer sur l'évolution de l'intrusion saline à moyen ou long terme en vue de scénarios particuliers, telle que la montée du niveau marin par exemple. De plus, le développement des travaux de modélisation initiés sur le comportement des traceurs en milieu lagunaire permettra de mieux contraindre les variations spatio-temporelles du flux de décharge d'eaux souterraines. Une perspective de travail intéressante serait de coupler par la suite ce modèle à un modèle écologique pour statuer sur l'impact écologique qu'à ce flux sur les eaux côtières.

Références bibliographiques

- Carbognin, L. et Tosi, L., 2003. Il progetto ISES per l'analisi dei processi di intrusione salina e subsidenza nei territori meridionali delle province di Padova e Venezia, 95 pp.
- Di Sipio, E., Galgaro, A. et Zuppi, G.M., 2006. New geophysical knowledge of groundwater systems in Venice estuarine environment. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **66**(1-2): 6-12.
- Ferrarin, C., Rapaglia, J., Zaggia, L., Umgiesser, G. et Zuppi, G.M., 2008. Coincident application of a mass balance of radium and a hydrodynamic model for the seasonal quantification of groundwater flux into the Venice Lagoon, Italy. *Marine Chemistry*.
- Garcia-Solsona, E., Masqué, P., Garcia-Orellana, J., Rapaglia, J., Beck, A.J., Cochran, J.K., Bokuniewicz, H.J., Zaggia, L. et Collavini, F., 2008. Estimating submarine groundwater discharge around Isola La Cura, northern Venice Lagoon (Italy), by using the radium quartet. *Marine Chemistry*, **109**(3-4): 292-306.
- Rapaglia, J., 2005. Submarine groundwater discharge into Venice Lagoon, Italy. *Estuaries and Coasts*, **28**(5): 705-713.

ANNEXE I

ANNEXE I : Organisation de la ligne de recherche 3.10 du projet CORILA

La ligne de recherche 3.10 du programme Corila s'est organisée selon six groupes de travail composé de laboratoires de recherche utilisant différentes méthodologies, et d'entités territoriales.

Work Package 1 : Géochimie isotopique	
Laboratoires de recherche	Cerege, Aix-en-Provence, France / Università degli Studi, Trieste, Italie
Géochimie isotopique des eaux souterraines et superficielles (isotopes stables de l'eau, strontium, radon, radium). Quantification du flux d'eaux souterraines dans la lagune. Caractérisation géochimique des échanges entre eaux de surface et souterraines dans le bassin versant.	
Work Package 2 : Géophysique	
Laboratoires de recherche	CNR-IDPA, Milan, Italie / Università degli Studi, Milan, Italie
Etude temporelle du processus de salinisation à l'interface souterraine eau douce – eau salée en marge lagunaire par tomographie électrique.	
Work Package 3 : Géologie, Géomorphologie et modélisation numérique	
Laboratoires de recherche	CNR-ISMAR, Venise, Italie / Università degli Studi, Padoue, Italie
Caractérisation géologique et hydrologique du bassin versant sud. Modélisation hydrodynamique de la circulation d'eau dans la lagune. Modélisation hydrodynamique dans le sous-sol.	
Work Package 4 : Base de données eaux souterraines et géologie	
Organisme territorial	Provincia di Venezia, Venise, Italie
Surveillance et gestion du réseau piézométrique (contrôle des niveaux piézométriques, de la salinité). Carottages stratigraphiques.	
Work Package 5 : Base de données eaux de surface	
Organisme territorial	Consortium Adige Bacchiglione, Italie
Base de données salinité et niveau d'eau du réseau hydrographique. Support technique pour la mise en œuvre des expériences tomographiques et la mise en place de nouveaux piézomètres.	
Work Package 6 : Océanographie, cartographie et tomographie électrique marine, support logistique	
Organisme territorial	MORGAN RILIEVI S.r.L., Mestre, Italie
Sponsor du projet. Fourniture de données sur les marées, la courantométrie, la météorologie, la cartographie et bathymétrie de la lagune. Relevés de tomographies marines dans la lagune et dans les fleuves. Support logistique pour échantillonnages.	

ANNEXE II

Isotopic characterization of saline intrusion into the aquifers of a coastal zone: case study of the southern Venice lagoon, Italy

JULIE C. GATTACCECA¹, CHRISTINE VALLET-COULOMB¹, ADRIANO MAYER², OLIVIER RADAKOVITCH¹, ENRICO CONCHETTO³, CORINNE SONZOGNI¹, CHRISTELLE CLAUDE¹ & BRUNO HAMELIN¹

¹ CEREGE, Université Paul Cézanne; Europôle Méditerranéen de l'Arbois, BP80,F-13545 Aix en Provence, France
jgatta@cerege.fr

² IDPA, CNR, Milano, Italy

³ AATO Laguna di Venezia, Mestre (Ve), Italy

Abstract This study deals with the geochemical characterization of salinization in the semi-confined aquifer of the southern part of the Venice lagoon, Italy. Twelve boreholes reaching the aquifer have been sampled for stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$ and δD). Electrical conductivity (EC) displays a large range of variations (0.7–40 mS/cm). The more saline groundwaters are located at up to 2 km from the lagoon and Adriatic Sea shorelines. In the $\delta^{18}\text{O}$ vs δD diagram, the more saline groundwaters plot along a well-defined mixing line, passing through a continental and a seawater end-members. The brackish and fresh groundwaters do not have a clear spatial distribution. Heterogeneous $\delta^{18}\text{O}$ and EC compositions of brackish and fresh groundwater reflect complex exchanges between deep groundwater, surface and/or rain waters. Characterization of the continental end-member(s) in the mixing is not straightforward, revealing a complex hydrodynamic behaviour in this aquifer.

Key words salinization; coastal groundwaters; stable isotopes; Venice lagoon

INTRODUCTION

Coastal zones, globally, are highly impacted by the consequences of increasing population. Numerous studies have been recently undertaken to evaluate various impacts of the anthropogenic influence on these fragile ecosystems, and to assess policies for management. Coastal aquifers are especially vulnerable to enhanced pumping for water supply, as this leads to saline water intrusions into the freshwater aquifers and in some cases to land subsidence in coastal flatlands (Barbecot *et al.*, 2000; Capaccioni *et al.*, 2005; Andreasen & Fleck, 1997). In addition, particular attention to saline intrusion is also required given the prospect of sea level rise induced by the expected global warming. The inland areas surrounding the Venice lagoon represent a dramatic example of these negative effects. In this paper, we focus on the salinization process in the shallow, partially unconfined aquifer in the southern part of the Venice lagoon. Although substantial extraction of groundwater has not occurred for many years (it has been forbidden by law since the late 1970s), land subsidence has continued in this area driven by natural mechanisms, such as the compaction of surface sediments and oxidation of organic carbon in soils (peat land) (Gambolati, 2003; Brambati *et al.*, 2004). Saltwater intrusion has been previously documented in this zone using geophysical methods (Carbognin *et al.*, 2003; Di Sipio *et al.*, 2006). Our study aims in particular to characterize the saline intrusion and the exchanges between groundwater and surface waters in this area by using chemical and isotopic tracers. We present here initial results obtained from groundwater samples taken from the partially unconfined aquifer.

STUDY AREA

The study area is situated in the lower Venetian plain, in the coastal flatland of the southern

part of the Venice lagoon (Fig. 1). It extends 20 km east to west and 10 km north to south, delimited by the Venice lagoon itself on the northeast, the Adriatic Sea on the southeast and the Adige River on the south. One important characteristic of this sector is that the ground level lies mostly below sea level (down to 4 m b.s.l.). The present-day surface water system is artificially regulated by a complex network of pumping plants and canals, which aim to introduce freshwater for irrigation, and to drain the phreatic aquifer. The canal network takes water upstream from the Brenta, Adige, and Bacchiglione rivers, the three main rivers of the area which rise in the Alps and the pre-Alps (Piedmont). In the area, the so-called “Venetian Aquifer system” is mostly composed of sand and silt of the coastal (Holocene) and continental (late Pleistocene) deposits, which cover the Quaternary basement at 230 m b.s.l. The aquifer contains intermittent clay lenses and peat layers (Brambati *et al.*, 2003; Bassan *et al.*, 1994). Despite the overall heterogeneity, six successive confined aquifers have been described between 50 m and 300 m b.s.l. (Carbognin & Tosi, 2003; Dal Prà *et al.*, 2000). The upper 50 m are the phreatic and semi-confined aquifer, and will be referred as A0.

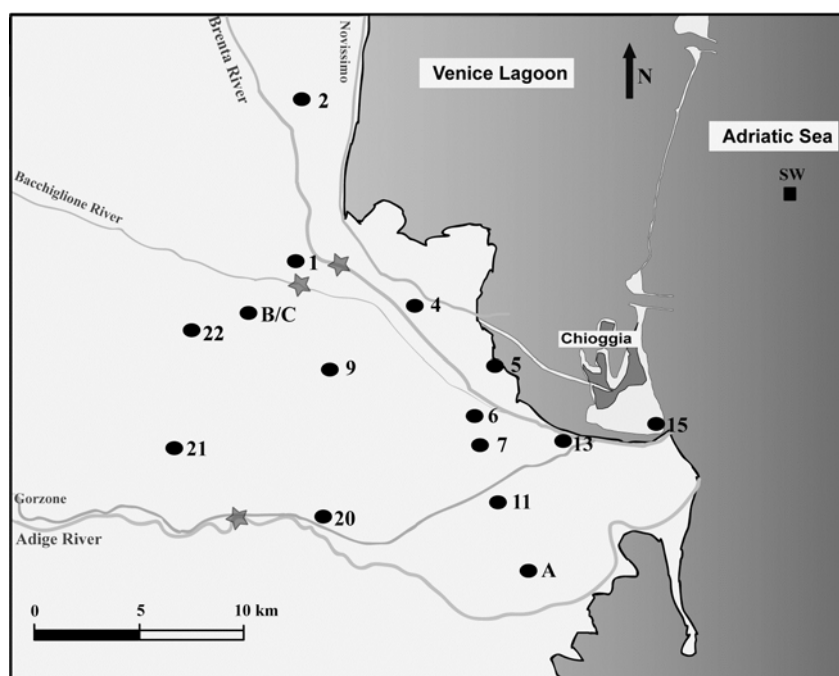


Fig. 1 Study area and water samples location. Circles stand for ISES boreholes; square point stands for seawater; stars stand for river waters.

Samples and analytical techniques

Samples collection was carried out during four field trips in September 2004, February, April and October 2005. Figure 1 displays the location of the boreholes used for this study, which are part of a monitoring network set up in 1999 for a project on salinization and subsidence (ISES). Eleven shallow boreholes screened down to 20 m b.s.l. and one screened between 32 and 53 m b.s.l. (C) were used to sample the groundwater in A0. Samples are identified with ISES boreholes numbers. Samples of groundwater from the first confined aquifers (A1) were taken from two artesian deeper boreholes screened at 76–94 m b.s.l. (A) and at 61–85 m b.s.l. (B). Vertical profiles of electric conductivity (EC) were obtained *in situ* before and after purging water in most boreholes (Fig. 2). In all cases, an immersion pump was set at 1 m above the borehole’s bottom and water samples were collected after a stable EC of the pumped water was reached. Surface waters were also collected in the main rivers of the area

(Adige, Brenta and Bacchiglione rivers) and in the coastal seawater. Physical parameters (temperature and EC) were measured in the field. Stable isotope analysis ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$) are performed at CERGE on a Delta Plus MS, by measuring a gas (CO_2 and H_2 successively) equilibrated with water samples. Precisions obtained are 0.05‰ and 1‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ respectively.

RESULTS AND DISCUSSION

EC Data

The electrical conductivity of Adriatic seawater is 58 mS/cm. Brenta, Adige and Bacchiglione Rivers were sampled in April and October of 2005. The mean EC for these three rivers is 0.44 mS/cm, 0.33 mS/cm, and 0.74 mS/cm respectively. The electrical conductivity in the groundwater samples of A0 is highly variable (0.7 to 40 mS/cm). Vertical profiles of EC, performed in 10 boreholes tapping A0 are shown on Fig. 2. Fresh groundwaters (I1, I2, I22) display EC values that vary between 0.7 to 1.3 mS/cm. The EC vertical profiles in boreholes ISES2 and ISES22 show a constant EC below 2 mS/cm without any vertical stratification. These groundwaters are found in the northwestern area, where the ground level lies slightly above sea level. They are located upstream of the general groundwater circulation. In this area, Brackish to saline groundwaters (I4, I5, I7, I11, I13, I15, I20, I21) display highly variable salinity, with EC ranging from 3.5 to 40 mS/cm. In contrast to fresh groundwaters, EC vertical profiles show a vertical stratification with a sudden increase of EC, locally between 5 and 13 m depth. The upper parts of all profiles converge towards low salinity values, between 2 and 8 mS/cm. The more saline groundwaters (I5, I6, I13 and I15) are found in the boreholes closest to the seawater and the lagoon, within 2 km of the shorelines. Farther inland, neither the EC nor the transition level in brackish waters show a clear spatial distribution. This is likely to be due to the spatial heterogeneity of the aquifer conductive layers. By contrast, in the underlying confined aquifer, the groundwater keeps a constant salinity level, with the EC ranging between 3.4 and 3.7 mS/cm

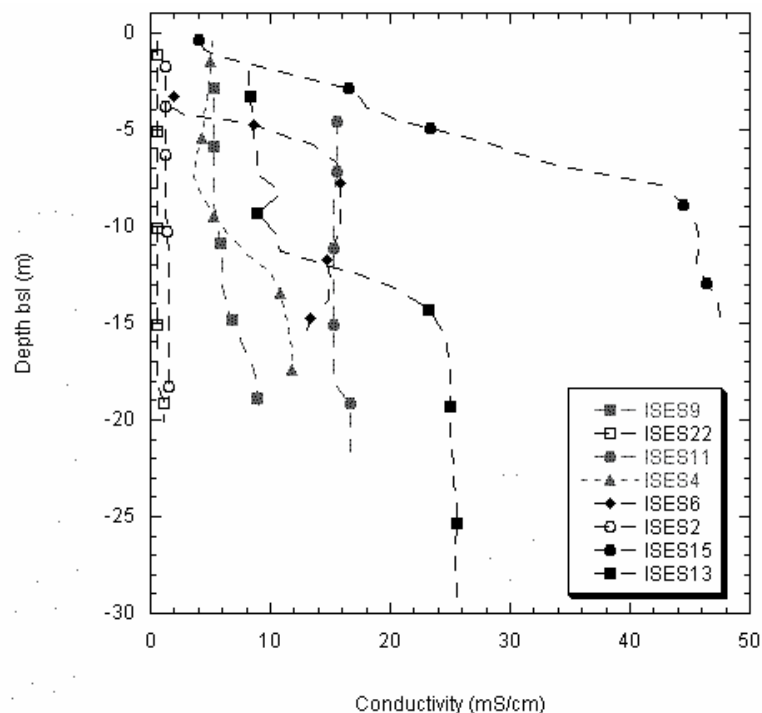


Fig. 2 Vertical EC profiles in ISES boreholes. Black, grey and white dots represent saline, brackish and fresh groundwaters respectively.

Stable isotopes

The isotopic datas are reported in the conventional δ (‰) notation as a deviation from the V-SMOW in the SMOW-SLAP scale. Precipitation was sampled monthly between October 2004 and September 2005, and had a weighted average composition of $\delta^{18}\text{O} = -6.10\text{‰}$ and $\delta\text{D} = 39.1\text{‰}$, close to the long-term average composition measured in Trieste ($\delta^{18}\text{O} = -6.60\text{‰}$ and $\delta\text{D} = 42.6\text{‰}$, Longinelli & Selmo, 2003). A meteoric water line has been defined for northern Italy from long-term average of several sampling stations (North Italy Meteoric Water Line, NIMWL, $\delta\text{D} = 7.7094 \times \delta^{18}\text{O} + 9.40343$; Longinelli & Selmo, 2003). The measured Adriatic seawater composition is $\delta^{18}\text{O} = 1.29\text{‰}$ and $\delta\text{D} = 8.4\text{‰}$, in agreement with previous studies (Stenni *et al.*, 1995). The isotopic compositions of the three main rivers of the Venice region, Adige, Brenta and Bacchiglione rivers, are $\delta^{18}\text{O} = -11.36\text{‰}$, -9.53‰ , and -8.67‰ , and $\delta\text{D} = -81.2\text{‰}$, -63.3‰ and -57.2‰ respectively. There is a significant difference between these three rivers, reflecting the different recharge altitudes: the Adige River originates from the Alps, while the Brenta and the Bacchiglione rivers have their sources at a lower altitude. The isotopic composition of groundwater from the A0 aquifer ranges from -10.4‰ to -1.84‰ for $\delta^{18}\text{O}$ and from -61.4‰ to -13.7‰ for δD . Deep groundwater shows a $\delta^{18}\text{O}$ and δD isotopic composition ranging from -10.22‰ to -10.66‰ and from -69.2‰ to -72.3‰ respectively. These values are intermediate between the Brenta and Adige samples and are similar to the most depleted A0 groundwater samples.

In δ space (Fig. 3), freshwater samples cluster along the NIMWL, with a composition intermediate between the Brenta River and local precipitation values.

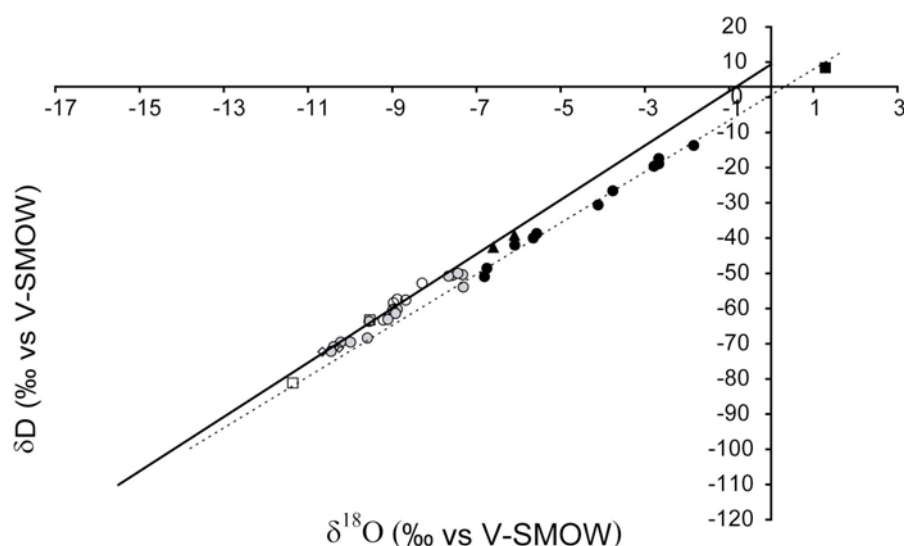


Fig. 3 δD vs $\delta^{18}\text{O}$ diagram. Black, grey and white circles stand for saline, brackish and fresh groundwaters from A0 respectively; black square stands for seawater; white squares stand for Adige, Brenta and Bacchiglione rivers, diamond shaped dots stand for deep groundwater, triangle dot stands for rainfall, (—) defines the NIMWL, (---) defines the regression line through the more saline groundwaters from A0.

Brackish samples present a more important range of variation (from $\delta^{18}\text{O} = -10.45$ to

–7.33‰) and are located along, or slightly lower, than the NIMWL. The saline groundwaters are enriched in stable isotopes compared with the two previous groups, and deviate significantly from the NIMWL (I5, I6, I13, I15). They define a mixing line ($\delta D = 7.27 \times \delta^{18}O + 0.67$; $n = 11$; $r^2 = 0.992$) between the seawater composition and a continental water end-member, isotopically depleted. The isotopic composition of this continental end-member, as estimated by the intercept of the mixing line and the NIMWL, is very sensitive to the slope of the mixing line. By taking into account the saline samples only, its composition could correspond to that of the Adige River (Fig. 3). However, taking brackish groundwater samples into account for the linear regression, in addition to the more saline groundwaters, would lead to a lower slope, and to a higher isotopic composition for the continental end-member.

A linear trend also appears in the relationship between EC and $\delta^{18}O$ for the more saline groundwater samples ($EC = 5.3041 \times \delta^{18}O + 52.43$; $r^2 = 0.88$; Fig. 4). The mixing line crosses the seawater plot, suggesting that the high salinity originates mainly from the mixing with seawater. However, the linear correlation is not robust enough, and it is not possible to identify a unique continental end-member. Freshwater samples compositions reflect a mixing between waters originating from the main rivers, with a potential influence of local rainwater. The situation is more complex for the brackish samples: their position on both sides of the mixing line defined by the saline group may reflect the contribution of surface water, deep groundwater, or/and rainfall. A detailed geochemical study will be necessary to identify the respective contributions of these different waters.

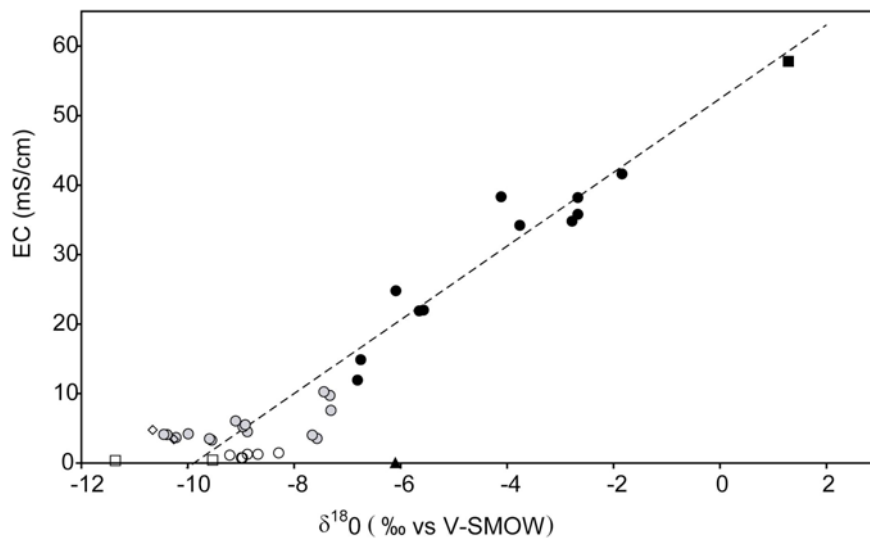


Fig. 4 $\delta^{18}O$ vs EC (same symbols as in Fig. 3) for the water samples representation. The dotted black line stands for the linear trend between $\delta^{18}O$ and EC for the saline groundwaters ($EC = 5.3041 \times \delta^{18}O + 52.43$; $r^2 = 0.88$).

CONCLUSION

A first investigation of the salinization processes has been carried out by using EC and isotopic tracers in the semi-confined aquifer of the southern Venice lagoon system. Saline groundwaters are shown to result from a mixing between continental and marine water end-members. However, the dynamic process of saltwater intrusion in the semi-confined aquifer has to be clarified as the salinization may occur via intrusion of seawater, either directly or

through the lagoon or the rivers system. Further data is also necessary to characterize the origin of the continental end-member(s) in the mixing process with seawater: surface water, lateral groundwater flow and/or deep groundwater. The presence of fresh to brackish groundwater associated with a water table below the sea level is not compatible with a natural steady-state system. It may be explained by a non-steady state saline intrusion in response to the subsidence, or by the influence of the artificial canal network which induces a permanent renewal of groundwater. Indeed, the isotopic data reveals an important influence of surface water in fresh groundwater samples. Brackish samples have shown an important heterogeneity which was not clearly related to their geographical position, nor to a simple mixing process. The origin of their salts has to be studied further.

Acknowledgements This study was supported by 2004–2006 Corila programme. The authors warmly thank the Morgan Rilievi SARL, the Provincia di Venezia and the Consorzio Adige Bacchiglione for their permanent support and their precious help on the field. We would also like to thank Professor Tosi Luigi (ISMAR-CNR) for long discussions that helped us in our research.

REFERENCES

- Andreasen, D. C. & Fleck, W. B. (1997) Use of bromide:chloride ratios to differentiate potential sources of chloride in a shallow, unconfined aquifer affected by brackish-water intrusion. *Hydro. J.* **5**(2), 17–26.
- Barbecot, F., Marlin, C., Gibert, E. & Dever, L. (2000) Hydrochemical and isotopic characterisation of the Bathonian and Bajocian coastal aquifer of the Caen area (northern France). *Appl. Geochem.* **15**, 791–805.
- Bassan, V., Favero, V., Vianello, G. & Vitturi, A. (1994) Studio geoambientale e geopedologico della Provincia di Venezia, parte meridionale. Provincia di Venezia, Italy.
- Brambati, A., Carbognin, L., Quaia, T., Teatini, P. & Tosi, L. (2003) The Lagoon of Venice: geological setting, evolution and land subsidence. *Episodes* **26**(3), 264–268.
- Capaccioni, B., Mariano, D., Carmela, P. & Lia, D. (2005) Saline intrusion and refreshing in a multilayer coastal aquifer in the Catania Plain (Sicily, Southern Italy): dynamics of degradation processes according to hydrochemical characteristics of groundwaters. *J. Hydrol.* **307**, 1–16.
- Carbognin, L. & Tosi, L. (2003) Il progetto ISES per l'analisi dei processi di intrusione salina e subsidenza nei territori meridionali delle province di Padova e Venezia. Istituto per lo Studio della Dinamica delle Grandi Masse, CNR, Italy.
- Dal Prà, A., Gobbo, L., Vitturi, A. & Zangheri, P. (2000) Indagine idrogeologica del territorio provinciale di Venezia. Provincia di Venezia, Italy.
- Di Sipio, E., Galgaro, A. & Zuppi, G. M. (2006) New geophysical knowledge of groundwater systems in Venice estuarine environment. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **66**, 6–12.
- Gambolati, G. (2003) Subsidence due to peat oxidation and its impact on drainage infrastructures in the farmland catchment south of the Venice Lagoon. *Materials and Geoenvironment* **50**(1), 125–128.
- Longinelli, A. & Selmo, E. (2003) Isotopic composition of precipitation in Italy: a first overall map. *J. Hydrol.* **270**, 75–88.
- Stenni B., Nichetto, P., Bregant, D., Scarazzato, P. & Longinelli, A. (1995) The $\delta^{18}\text{O}$ signal of the northward flow of Mediterranean waters in the Adriatic Sea. *Ocean. Acta* **18**(3), 319–328.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	3
CHAPITRE I : LES PROCESSUS HYDROLOGIQUES EN ZONE COTIERE	11
I.1. Les apports d'eaux souterraines en zone côtière	13
I.1.1. Des romains jusqu'à l'actuel	13
I.1.2. Signification hydrologique d'une décharge d'eau souterraine en zone côtière	15
I.1.3. Outils pour la quantification des flux d'eau souterraine en zone côtière	16
I.2. Utilisation des isotopes du radium et du radon comme traceurs spécifiques de SGD	18
I.2.1. Généralités sur les propriétés physico-chimiques du radium et du radon	18
I.2.2. Genèse de l'hypothèse des apports souterrains en zone côtière	20
I.2.3. Quantification des apports de « SGD » par les isotopes du radium et du radon	22
I.3. Estimation des flux diffusifs de radium et radon	24
I.3.1. Estimation des flux diffusifs de ^{226}Ra	24
I.3.2. Estimation des flux diffusifs de ^{222}Rn	27
CHAPITRE II : PRESENTATION DE L'AIRE D'ETUDE – LA LAGUNE DE VENISE	35
II.1. Introduction	37
II.2. Formation de la lagune de Venise	38
II.2.1. Genèse géomorphologique et démographique	38
II.2.2. La survie de la lagune : une lutte contre la nature	39
II.3. Contexte géologique	41
II.3.1. Géologie	41
II.3.2. Subsidence	42
II.4. Contexte hydrologique	45
II.4.1. Régime hydrologique de la lagune	45
II.4.2. Les apports d'eau de surface	47
II.4.3. Hydrogéologie	49

CHAPITRE III : MATERIEL ET METHODOLOGIE – ANALYSE DU RADIUM PAR SPECTROMETRIE A THERMO-IONISATION	57
III.1. Introduction	59
III.2. Principe théorique de la dilution isotopique	59
III.3. Les traceurs isotopiques (« spike ») enrichis en ^{228}Ra	62
III.4. Séparation chimique et purification du radium	66
III.5. Mesure des teneurs en ^{226}Ra par TIMS	71
 CHAPITRE IV : ETUDE DE SALINISATION DANS LES AQUIFERES COTIERS	 75
IV.1. Introduction	77
IV.2. Résultats et interprétations	78
Article accepté à Journal of Hydrology : “Isotopic and geochemical characterization of salinization in the shallow aquifers of a reclaimed subsiding zone: the Southern Venice lagoon coastland.”	79
IV.3. Conclusion	121
 CHAPITRE V : QUANTIFICATION DU FLUX D’EAU SOUTERRAINE A L’AIDE DES TRACEURS ISOTOPIQUES NATURELS DU RADIUM (^{226}Ra) ET DU RADON (^{222}Rn)	 123
V.1. Quantification du flux d’eau souterraine	126
Présentation d’un article en vue de soumission: “Submarine groundwater discharge in a depressed subsiding lowland coastal zone: a ^{226}Ra and ^{222}Rn investigation in the Southern Venice lagoon.”	126
V.2. Modélisation de la distribution des traceurs au sein de la lagune	155
V.2.1. Description sommaire du modèle hydrodynamique	159
V.2.2. Simulation des traceurs dans la lagune	161
V.2.3. Résultats	163
V.2.3.1. Simulation du radium	163
V.2.3.2. Simulation du radon	166
 CONCLUSIONS GENERALES	 169
 ANNEXE I	 177
ANNEXE II	181

