



HAL
open science

Le traçage géochimique naturel des circulations fluides : de la croûte superficielle vers la surface

J.L. Seidel

► **To cite this version:**

J.L. Seidel. Le traçage géochimique naturel des circulations fluides : de la croûte superficielle vers la surface. Interfaces continentales, environnement. Université Montpellier 2, 2009. tel-02182380

HAL Id: tel-02182380

<https://hal.science/tel-02182380v1>

Submitted on 12 Jul 2019

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE MONTPELLIER 2

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Spécialité : Sciences de la Terre et de l'Environnement

Jean Luc SEIDEL

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHESCIENTIFIQUE
UMR 5569 HYDROSCIENCES MONTPELLIER**

**Le traçage géochimique naturel des circulations fluides :
De la croûte superficielle vers la surface**

soutenue publiquement le 11 Décembre 2009

devant le jury composé de :

Aline DIA, Directrice de Recherche CNRS, CAREN, Univ. Rennes 1
Bruno HAMELIN, Professeur, CEREGE, Univ. Aix-Marseille 3
Jonathan B. MARTIN, Professeur, SGN Gainesville, Univ. of Florida
Didier MIALLIER, Professeur, LPC, Univ. Clermont-Ferrand 2
Séverin PISTRE, Professeur, HSM, Univ. Montpellier 2
Eric SERVAT, Directeur de Recherche IRD, HSM, Univ. Montpellier 2

rapporteur
examineur
rapporteur
rapporteur
examineur
examineur

SOMMAIRE

I – CURRICULUM VITAE	1
Diplômes, Carrière	2
Responsabilités administratives	3
Organigramme UMR HydroSciences Montpellier 2007-2010	4
Production scientifique	5
Participation programmes nationaux, internationaux, ORE	15
Encadrements	17
Enseignements	19
II – ACTIVITE DE RECHERCHE	21
Résumé de l'activité de recherche	23
LE TRACAGE GEOCHIMIQUE NATUREL DES CIRCULATIONS FLUIDES	26
Mesures de Radon-222 dans le sol, l'air et l'eau	26
Hydrochimie des éléments en trace : traçages naturels et impacts anthropiques	38
III – PERSPECTIVES DE RECHERCHE	53
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CITEES	58
IV – PRINCIPALES PUBLICATIONS	71

I - CURRICULUM VITAE

Jean Luc SEIDEL
Chargé de Recherches de 1^{ière} Classe

né le 22/08/1954 à Marseille(France)
service national : 1977-1978
adresse: Place de l'Eglise, 30260 Brouzet-les-Quissac

Unité actuelle d'affectation : UMR 5569 HydroSciences Montpellier
Téléphone : 04.67.14.36.61
e-mail : seidel@msem.univ-montp2.fr, seidel@univ-montp2.fr

DIPLOMES

- **Thèse de 3^{ème} cycle**, spécialité Physique Nucléaire, **Université Clermont 2** **1982**
" Radon-émanométrie appliquée à la géophysique interne "
- **DEA Géologie Dynamique**, spécialité Pétrologie, **Université Aix-Marseille 3** **1977**
" Etude pétrologique de la caldeira de Maurevieille, Estérel "
- **Maîtrise Sciences de la Terre**, **Université Aix-Marseille 3** **1976**

CARRIERE

1998-actuel :

Chargé de recherches de 1^{ière} classe, UMR 5569 HydroSciences, *Géochimie des milieux aquatiques, Axe1, Axe 2, Ax3, Axe 4*, **Univ. Montpellier 2**

1994-1998 :

Chargé de recherches de 1^{ière} classe, URA 1767 G.B.E., Equipe de Géochimie, *Hydrochimie des aquifères karstiques et Géochimie des éléments en trace* **Univ. Montpellier 2**

1993-1994 :

Chargé de recherches de 1^{ière} classe, ERS-082, *Equipe de Géochimie*, **Univ. Montpellier 2**

1989-1993 :

Chargé de recherches de 1^{ière} classe, URA 1359 Hydrogéologie, *Traçage naturel des circulations fluides et Géochimie des Eléments en Trace* **Univ. Montpellier 2**

1987-1989 :

Chargé de recherches de 1^{ière} classe, Lab. Physique Corpusculaire, Equipe Actions des Ions Lourds, *Mesures de radon et Dosimétrie Alpha* **Univ. Clermont 2**

1983-1987 :

Chargé de recherches de 2^{ème} classe, Lab. Physique Corpusculaire, Equipe Action des Ions Lourds, *Mesures de radon et Dosimétrie Alpha* **Univ. Clermont 2**

1982-1983 :

Chercheur associé au Laboratoire de Radioprotection de l' ENEA-Casaccia, *Utilisation des Détecteurs Solides de Traces Nucléaires pour la mesure du Radon et la caractérisation des zones sismotectoniquement actives*, **ENEA, Rome, Italie**

1980-1982 :

Boursier MRT, Lab. Physique Corpusculaire, Equipe Action des Ions Lourds, **Univ. Clermont 2**

RESPONSABILITES ADMINISTRATIVES

Laboratoire de Physique Corpusculaire (Univ. Clermont 2)

Membre du Conseil de laboratoire : 1985-1989

UMR GBE- HydroSciences (Univ. Montpellier 2)

Membre élu (collège A+B) du conseil de Laboratoire : 2002-2006 ; 2009-2010

Chargé de mission documentation et bibliothèque (2000-actuel)

Responsable du laboratoire de Chimie des Eaux (Déc. 2003-actuel)

ISTEEM (F.U. 2035; 2001-2005)

Membre du Conseil de groupement

Représentant UMR à la commission Bibliothèque

Représentant UMR à la commission Locaux

Représentant UMR à la commission Géochimie

Département de Recherche Terre-Eau-Environnement (T2E)

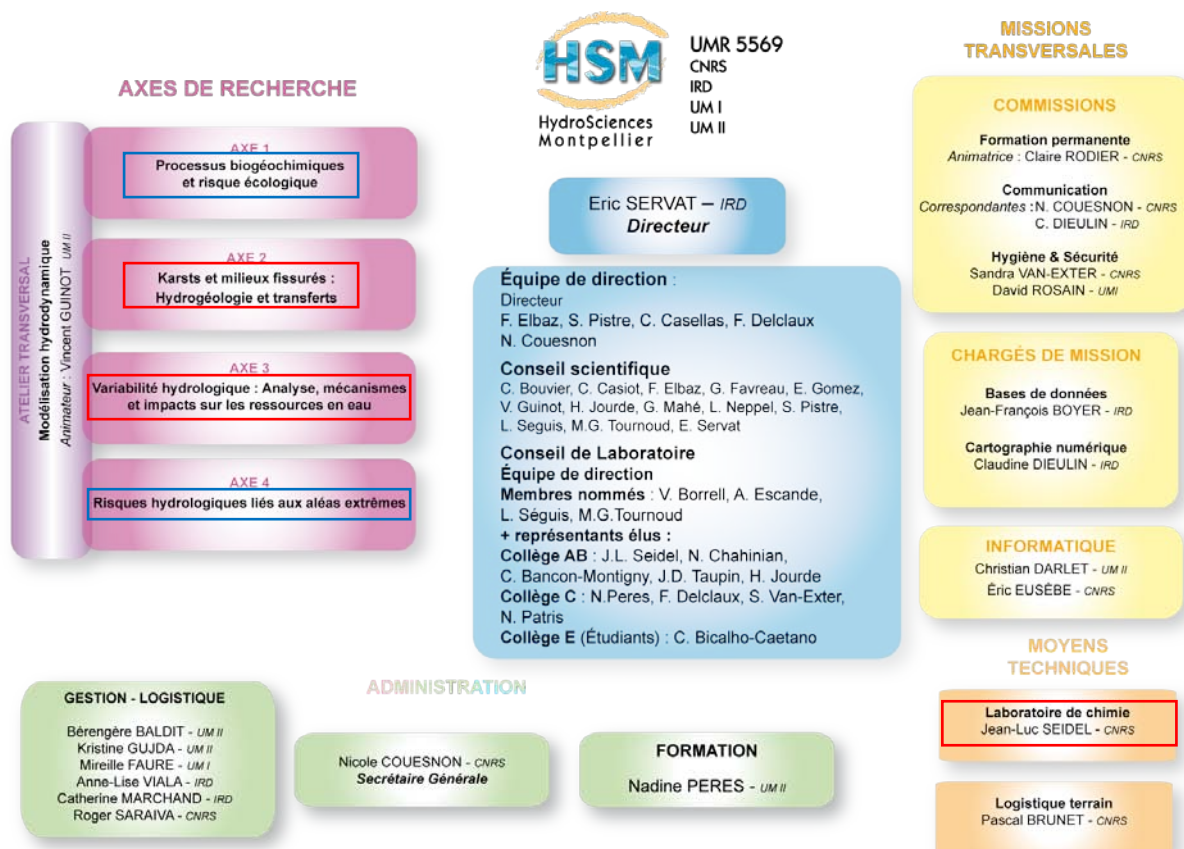
Membre élu de la commission de spécialistes 36, 2002-2008

Membre du conseil de Département : 2006-2008

Responsable scientifique du Grand Plateau Technique pour la Recherche "Analyse des éléments en trace dans l'Environnement" : 2006-actuel.

Pôle Formation et Recherche Environnement, Vie, Agro-alimentaire, Planète

Membre élu, depuis Janv. 2009, du pool d'experts pour la 36^{ème} section CNU



Organigramme de l'UMR HydroSciences, Quadriennal 2006-2010

Mon implication dans les axes de recherche actuels d'HSM du présent plan quadriennal se décompose comme telle :

- 60 % dans l'Axe 2
- 40 % dans l'Axe 3
- ponctuelle dans les Axes 1 et 4
- responsable du laboratoire de Chimie des Eaux de l'UMR depuis Déc. 2003

Publications

- 1- **Seidel J.L.** (1977). Etude volcano-structurale du Massif de l'Estérel : la caldera de Maureville. D.E.A. de Géologie Dynamique (option Pétrologie), Univ. AIX-MARSEILLE 3, 60 p.
- 2- **Seidel J.L.** (1982). Radon-émanométrie appliquée à la géophysique interne. Doctorat de 3^{ième} cycle "Physique Nucléaire", n°679D, Univ. Clermont II, 70 p.
- 3- **Seidel J.L.**, M. Monnin, J. Cejudo, J.F. Chalot, N. Segovia, S. De La Cruz, M. Mena, E. Malavassi, E. Fernandez (1984). Radon emanometry on active volcanoes. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **8**, 411-414.
- 4- **Seidel J.L.**, M. Monnin (1984). Mesures de Radon-222 dans le sol de l'Etna (Sicile): 1980-1983. *Bull. Volcanol.*, **47-4 (2)**, 1071-1077.
- 5- De La Cruz S., M. Mena, N. Segovia, J.F. Chalot, **J.L. Seidel**, M. Monnin (1985). Radon emanometry in soil gases and activity in ashes from El Chichon volcano (Mexico). *Pure & Appl. Geophys.*, **123**, 410-421.
- 6- Balcazar M., **J.L. Seidel**, M. Monnin (1986). Alpha particles spectroscopy using a magnetic spectrograph and a large SSNTD spark counter. *Nucl. Tracks & Radiat. Meas.*, **12**, 283-285.
- 7- Tommasino L., D. Cherouati, **J.L. Seidel**, M. Monnin (1986). A plastic bag sampler for passive radon monitoring. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **12**, 681-684.
- 8- De La Cruz S., D.B. Isabelle, M. Mena, M. Monnin, P. Pialoux, N. Segovia, **J.L. Seidel** (1986). Radon emanation related to geothermal faults. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **12**, 875-878.
- 9- Tidjani A., **J.L. Seidel**, M. Monnin, D.B. Isabelle (1987). Realization of a simulator for Radon-222 underground migration studies. *Nucl. Instr. & Meth.*, **A255**, 423-425.
- 10- Segovia N., **J.L. Seidel** and M. Monnin (1987). Variations of radon in soils induced by external factors. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **119**, 3, 199-209.
- 11- Azimi-Garakani D., B. Bolivar, S. Piermattei, A.F. Suzanna, **J.L. Seidel**, L. Tommasino, G. Torri (1988). Radon gas sampler for indoor and soils measurements and its applications. *Radiat. Prot. Dosim.*, **24**, 269-272.
- 12- **Seidel J.L.**, A. Bonneville et J.F. Lenat (1988). Mesures de radon-222 en relation avec l'activité du Piton de la Fournaise (Réunion). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **t.306**, série II, 89-92.
- 13- Monnin M. et **Seidel J.L.** (1988). Sur une hypothétique émission intense de radon-222 avant un événement géophysique majeur: une analyse théorique. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **t.307**, série II, 1363-1368.
- 14- Torri G., D. Azimi-Garakani, O.C. Osborne, S. Piermattei, A.F. Suzanna, **J.L. Seidel**, L. Tommasino, L. Ardanese (1988). Measurements of soil and indoors radon in Italy. *Nucl. Tracks & Radiat. Meas.*, **15**, 1-4, 637-641.
- 15- Segovia N., **Seidel J.L.**, Monnin M., Galle C. (1988). Radon in soils: intercomparative studies. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **15**, 1-4, 625-628.
- 16- Segovia N., S. De La Cruz, M. Mena, E. Ramos, M. Monnin, **J.L. Seidel** (1989). Radon in soil anomaly observed at Los Azufres geothermal field, Michoacan. A possible precursor of the 1985 Mexico earthquake. *Natural Hazards*, **1**, 319-329.
- 17- Flores Humanante B., E. Giroletti, J. Idrovo, M. Monnin, R. Pasinetti, **J.L. Seidel** (1990). Radon signals related to seismic activity in Ecuador, March 1987. *Pure & Appl. Geophys.*, **132**, 3, 505-520.
- 18- Tidjani A., Monnin M., **Seidel J.L.** (1990). Enhancement of radon signals in geophysical studies with the track technique. *Pure & Appl. Geophys.*, **132**, 3, 495-504.

- 19-Segovia N., De La Cruz S., Mena M., Monnin M., **Seidel J.L.** (1990). Radon as an indicator of geothermal reservoirs behaviour. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **19**, 1-4, 401-404.
- 20-Monnin M., **Seidel J.L.** (1991). Radon in soil, air, and in groundwaters related to major geophysical events : recent advances. *Nucl. Inst. & Meth. Phys. Res.*, **A314**, 316-330.
- 21-Varhegyi A., **Seidel J.L.**, Hakl J., Monnin M., Morin J.P. (1992). Experimental study of radon transport in water as test for a transportation microbubble model. *J. Appl. Geophys.*, **29**, 37-46.
- 22-Djeffal S., Cherouati D. E. and **Seidel J.L.** (1992). Radon measurements: techniques and calibrations. *Radiat. Prot. Dosim.*, **45** (1/4), 29-32.
- 23-Monnin M., Morin J.P. and **Seidel J.L.** (1993). A comprehensive approach of radon measurements for geophysical studies. *Nucl. Tracks & Radiat. Meas.*, **22**, 1-4, 403-411.
- 24-Morin J.P., **Seidel J.L.**, and Monnin M.(1993). A tri-dimensional model for radon transport in a porous medium. *Nucl. Tracks & Radiat. Meas.*, **22**, 1-4, 415-418.
- 25-Pane M.B., **Seidel J.L.**, Morin J.P. and Monnin M. (1995). Radon as a tracer of fluids motion in fractured aquifers. *Environ. Geochem. & Health*, **16**, 325-335.
- 26-Monnin M., Morin J.P., Pane M.B., **Seidel J.L.** (1995). Radon-222 measurements in a fractured karst aquifer. *COST-65 ACTION*, Basic and applied hydrogeological research in french karstic areas, eds N. Crampon & M. Bakalowicz, 81-91.
- 27-Segovia N., Mena M., **Seidel J.L.**, Monnin M. (1995). Short and long term radon in soil monitoring for geophysical purposes. *Radiat. Meas.*, **25**, 1, 547-552.
- 28-Pane-Escribe M.B., **Seidel J.L.**, Monnin M. (1996). Utilisation de l'ICP-MS pour l'analyse d'éléments en trace dans les eaux souterraines karstiques. *C.R. Acad. Sci. Paris*, **t. 232** (série IIa), 237-242.
- 29-Chavez A., Balcazar M., Monnin M., Segovia N., **Seidel J.L.** (1997). An automatic SSNTD exchanger for soil radon determination. *Radiat. Meas.*, **27**(4), 587-591.
- 30-Monnin M. and **Seidel J. L.** (1997). Physical models related to radon emission in connection with dynamic manifestations in the upper terrestrial crust: a review. *Radiat. Meas.*, **28**(1-6), 703-712.
- 31-Monnin M. and **Seidel J.L.** (1998). An automatic radon probe for earth sciences studies. *J. Appl. Geophys.*, **39**, 209-220.
- 32-Morton O., Lounejeva E., Hernandez E., **Seidel J.L.**, Segovia N. (1998). Evaluacion de la calidad de blancos: determinacion de elementos trazas en agua desionizada y/o destilada. *Actas INAGEO*, **4**, 107-112.
- 33-**Seidel J.L.**, Monnin M., Garcia J.R., Ricard L.P. and Staudacher T. (1999). Systematic radon survey over active volcanoes. *IL NUOVO CIMENTO*, **22 C**, 363-368.
- 34-Garcia R., Natale G., Monnin M., and **Seidel J. L.** (2000). Shock wave radon surface signals associated with the upsurge of T-P solitons in volcanic systems. *J. Volcanol. & Geotherm. Res.*, **96**, 15-24.
- 35-Elbaz-Poulichet, F., **Seidel, J.L.** and Othoniel, C. (2002). Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France. *Water Res.*, **36**, 1102-1105.
- 36-Elbaz-Poulichet, F., Favreau, G., Leduc, C. and **Seidel, J.L.** (2002). Major ion chemistry of groundwaters in the Continental Terminal Water table of southwestern Niger (Africa). *Appl. Geochem.*, **17**, 1343-1349.
- 37-Aquilina L., Ladouche B., Doerfliger N., **Seidel J.L.**, Bakalowicz M., and Le Strat P. (2002). Origin, evolution and residence time of saline thermal fluids (Balaruc springs, S-France): implications for fluid transfer across the continental shelf. *Chem. Geol.*, **192**, 1-21.
- 38-Favreau G., Leduc C., **Seidel J.L.**, Ousmane S.D., Mariotti A., (2003).– Land clearance and nitrate-rich groundwater in a Sahelian aquifer, Niger. – In: *Hydrology in the Mediterranean and semiarid regions*, **IAHS Publication**, 278, 163-167.

- 39-Bozau E., Leblanc M, **Seidel J.L.**, Stark H.J. (2004). Light rare earth element enrichment in an acidic mining lake (Lusatia, Germany). *Appl. Geochem.*, **19**, 261-271.
- 40-Favreau G., Guéro A., **Seidel, J.L.** (2004). Comment on “Improving noble gas based paleoclimate reconstruction by Peeters et al. (2003). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**, 6, 1433-1435.
- 41-Elbaz-Poulichet F., **Seidel J. L.**, Jezequel D., Sarazin G., Prevot F., Simonucci C., Viollier E., Metzger E., Etcheber H., Jouanneau J. M., Weber O., Et Radakovitch O., (2004). Sedimentary record of redox-sensitive elements (U, Mn, Mo) in a Mediterranean lagoon (Thau, France) and link to recent redox changes. *Marine Chem.*, **95**, 271-281.
- 42-Rabiet, M., Brissaud, F., **Seidel, J.L.** and Elbaz-Poulichet, F. (2005). Deciphering the presence of wastewater in a medium-sized Mediterranean catchment using a multitracer approach. *Appl. Geochem.*, **20**, 1587-1596.
- 43-Gomez, A.B., Segovia, N., Martinez, V., Armienta, M.A., Barragan, R.M., Iturbe, G.J.L. and **Seidel, J.L.** (2005). Physical, chemical, bacteriological and radioisotopic parameters from springs and wells around Jocotitlan volcano, Mexico. *Int. J. Environ. and Pollut.*, **6**, 1/2/3, 266-283.
- 44-Hebrard O., Cheynet N., Pistre S., Dazy J., Batiot C., **Seidel J.L.**, (2006). Origine des eaux des émergences karstiques chlorurées du Languedoc-Roussillon. *CRAS Géosciences*, **338**, 10, 703-710.
- 45-Elbaz-Poulichet, F., **Seidel, J.L.**, Casiot, C., Tusseau-Vuillemin, M.H., (2006). Short-term variability of dissolved trace element concentrations in the Seine and Marne Rivers near Paris. *Sci. Total Environ.*, **367**, 278-287.
- 46-Rabiet, M., Togola, A., Brissaud, F., **Seidel, J.L.**, Budzinski H., Elbaz-Poulichet, F., (2006). Consequence of wastewater disposal on the contamination of the water resource by pharmaceuticals in a Mediterranean basin. *Env. Sci Technol.*, **40**, 5282-5288.
- 47-Batiot C., **Seidel J.L.**, Jourde H., Hebrard O., Bailly-Comte V., (2007). Seasonal variation of CO₂ and Radon-222 in a mediterranean cavity (Causse d’Aumelas, SE France). *Int. J. Speleo.*, **36**, 1, 51-56.
- 48-Metzger E., Simonucci C., Viollier E., Sarazin G., F. Prévot, Elbaz-Poulichet F., **Seidel, J.L.**, Jezequel D.(2007). Influence of diagenetic processes in Thau lagoon on cadmium behavior and benthic fluxes. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, **72**, 3, 496-510.
- 49-Casiot C., Ujevic M., Munoz M., **Seidel J.L.**, Elbaz-Poulichet F. (2007). Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago (Upper Orb basin, France). *Appl. Geochem.*, **22**, 4, 788-798.
- 50-Kamagaté B., Favreau G., Séguis L., **Seidel J.L.**, Descloitres M., Affaton P. (2007). Processus et bilan des flux hydriques d’un bassin versant de milieu tropical de socle au Bénin (Donga, haut-Ouémé). *CRAS Géosciences*, **339**, 418-429.
- 51-Tusseau-Vuillemin, M.-H., C. Gourlay, Lorgeoux M., Mouchel J.M., Buzier R., Gilbin R., **Seidel, J.L.**, Elbaz-Poulichet F. (2007). Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine river basin. *Sci. Total Environ.*, **375** (1-3), 244-256.
- 52-Bancon-Montigny C., **Seidel J. L.**, Brissaud F. and Elbaz-Poulichet F. (2008). Organotins in a medium-size Mediterranean basin (the Hérault River). *J. Environ. Monit.*, **10**, 638-648.
- 53-Kawakami S.K., **Seidel, J.L.**, Elbaz-Poulichet F., Gledhill M., Achterberg E.P. (2008). Trace metal biogeochemistry in the Mediterranean Thau Lagoon, A shellfish farming area. *J. Coastal Res.*, **24**, 194-202.
- 54-Gone D. L., **Seidel J. L.**, Batiot C., Kamagate B., Ligban R. (2008). Optimization of alum-coagulation/flocculation for turbidity and dissolved organic matter removal from tropical reservoir water (Agboville – Côte d’Ivoire). *J. Int. Environ. Appl. & Sci.*, **3**, 4, 247-257.
- 55-Rabiet M., Brissaud F., **Seidel J.L.**, Elbaz-Poulichet F., Pistre S. (2009). Positive gadolinium anomalies in wastewater treatment plant effluents and aquatic environment in the Hérault watershed (South France). *Chemosphere*, **75**, 8, 1057-1064.

- 56-Gone D. L., **Seidel J. L.**, Batiot C., Kamagate B., Ligban R., Biemi J. (2009). Using fluorescence spectroscopy EEM to evaluate the efficiency of organic matter removal during coagulation-flocculation of tropical surface water (Reservoir Agbo). *J. Hazard. Mater.*, **72**, 693-699.
- 57-Condomines M., Rihs S., Lloret E., **Seidel J.L.** (2009). Determination of the four natural Ra isotopes in thermal waters by γ rays spectroscopy. *Appl. Radiat. Isot.*, acceptée.

Communications avec Actes

- 1- **Seidel J.L.**, M. Monnin (1981). Some radon activity measurements of geophysical significance. *Proc. XIth Int. Conf. on SSNTD*, Bristol (U.K.), Sept. 81, 517-523
- 2- Monnin M., **J.L. Seidel** (1981). An automatic device for radon activity measurement. *Proc. XIth Int. Conf. on SSNTD*, Bristol (U.K.), Sept. 81., 513-516
- 3- Lferde M., **Seidel J.L.**, M. Monnin, G. Somogyi, M. Thot-Szilagyi (1981). Diffusion processes in dyed detectors. *Proc. XIth Int. Conf. on SSNTD.*, Bristol (U.K.), Sept. 81, 299-306
- 4- Lferde M., Z. Lferde, **J.L. Seidel**, M.Monnin, D.B. Isabelle (1982). A large area radiation spark counter. *2nd Int. Symp. on Radiat. Phys.*, Penang (Malaisie), Mai 82. *Radiat. Phys.*, 393.
- 5- Segovia N., De La Cruz S., Mena M., Romero M., **Seidel J.L.**, Monnin M., Fernandez E. (1986). Radon variations in active volcanoes and in regions with high seismicity: internal and external factors. *Proc. XIIIth Int. Conf. SSNTD*, Rome (Italie), Sept. 85, 871-874.
- 6- **Seidel J.L.**, M. Monnin, A. Bonneville, H. Delorme, J.F. Lenat, N. Segovia (1988). Radon in soil measurements related to the activity of the Piton de la Fournaise volcano (Reunion). *Proc. XIVth Int. Conf. SSNTD*, Lahore (Pakistan), Mars 88, 567-570.
- 7- Gallardo, M., R. Jimenez, L. Loria, L. Morales, M. Monnin, **J.L. Seidel** (1988). Radon measurements and subsoil structures: a preliminary study. *Proc. XIVth Int. Conf. SSNTD*, Lahore (Pakistan), Mars 88, 643-646.
- 8- **Seidel J.L.** and Monnin M. (1990). The realization of an international network based on radon monitoring. *Proc. Int. Workshop on Radon Monitoring in Radioprotection, Environmental Radioactivity and Earth Science, I.C.T.P.*, Trieste (Italy), Sept. 89, 340-359.
- 9- Gallardo, M., R. Jimenez, L. Loria., M. Monnin, **J.L. Seidel.**, J.P. Morin (1990) Assessment of the effect of environmental factors on radon concentrations in soils. *Proc. XVth Int. Conf. on SSNTD*, Marburg (Allemagne), Sept. 90, 309-311.
- 10-Monnin M. and **Seidel J.L.** (1992). Radon in soil air and in groundwater related to major geophysical events: a survey. *Proc. 2nd Int. Workshop on Radon Monitoring in Radioprotection, Environmental Radioactivity and Earth Science*, I.C.T.P., Trieste (Italy), Dec.91, 274-285.
- 11-Morin J.P., **Seidel J.L.** and Monnin M.(1992). An automatic electronic counter for short term radon measurements in soil and/or water. *Proc. XVIth Int. Conf. on Nucl. Tracks in Solids*, Beijing (China), Sept. 92, 413-414.
- 12-Segovia N., Tamez E., Morin J. P., Monnin M. and **Seidel J.L.** (1992). Recommendation for the setting-up of a radon-in-soil network based upon a decennial study. *Proc. XVIth Int. Conf. on Nucl. Tracks in Solids*, Beijing (China), Sept. 92, 441-444.
- 13-Segovia N., Mena M., Tamez E., Salazar S., Monnin M. and **Seidel J.L.** (1993). Radon mapping in hazardous zones in Mexico. *Proc. 2^{ieme} Coll. Int. Rare Gas Geochemistry*, Juil. 1993, Besançon (France), 203-213.
- 14-Loria L.G., Fernandez E., Jimenez R., Garcia R., Monnin M., **Seidel J.L.**, Segovia N. and Balcazar M. (1993). Radon and seismicity in Costa Rica. *Proc. 2^{ieme} Coll. Int Rare Gas Geochemistry*, Juil. 1993, Besançon (France), 213-221.

- 15-Monnin M., Morin J. P., Pane M. B., and **Seidel J. L.** (1994). Radon-222 measurements in a fractured karst aquifer. *Réunion Cost Action 65*, Millau (France), Mai 94, 81-91.
- 16-Segovia N., Mena M., **Seidel J. L.**, Monnin M., Tamez E., Pena P.(1994). Radon in soil studies at Jalisco state, Mexico. *Proc. XVIIth Int. Conf. on Nuclear Tracks in Solids*, Dubna (Russie), Août 1994, *Radiat. Meas.*, 617-620.
- 17-Baixeras C., Enge W., Freyer C., Jonsson G., Monnin M., and **Seidel J.L.** (1995). Report on the first phase activity of an EU- project concerning coordinated radon measurements in five European countries. *Int. Symp. on the Nat. Radiat. Environ. (N.R.E. VI)*, Montréal (Canada), Juin 95, *Environ. Int.*, **22**, S687.
- 18-Mena M., Segovia N., **Seidel J.L.**, Monnin M. (1996). Radon behaviour on active volcanoes: Piton de la Fournaise (Reunion Island and Popocatepetl (Mexico). 3^{ième} *Coll. Int. Rare Gas Geochemistry*, Amristar (Inde), 10-14 Déc. 1995.
- 19-**Seidel J. L.**, Segovia N., Monnin M., Pena P., and Tamez E. (1996). Radon monitoring on active volcanoes. 5^{ième} *Réunion Int. Volcan de Colima*, Colima (Mexique), 22-25 Janv. 96.
- 20-Maldonado S.C., Monnin M., Segovia N., **Seidel J.L.** (1996). A radon measuring network to study radon anomalies as precursors of strong earthquakes in the Guerrero seismic gap (Mexico). *11th World Conf. on Earthquake Engineering*, Acapulco (Mexique), 23-28 Juin 1996, paper 1762.
- 21-Jönsson G., Alberracin D., Bacmeister G. U., Baixeras C., Climent H., Devantier R., Enge W., Freyer K., Font L., Ghose R., Monnin M., Sciochetti G., **Seidel J. L.**, and Treutler H. C. (1996). Comparison of radon measurements done by solid state nuclear track detectors and electronic devices in the frame of an EU- radon project. *Proc. XVIIIth Conf. Nucl. Tracks in Solids*, Le Caire (Egypte), 5-12 Sept. 96, 651-656.
- 22-Segovia N., Mena M., Monnin M., Pena P., Salazar S., **Seidel J. L.**, and Tamez E. (1996). Fluctuations of groundwater radon and chemical species in basaltic aquifers. *Proc. XVIIIth Int. Conf. Nucl. Tracks in Solids*, 5-12 Sept. 96, Le Caire (Egypte), 741-745.
- 23-Segovia N., Mena M., Monnin M., Pena P., **Seidel J. L.**, and Tamez E. (1996). Radon-in-soil variations related to volcanic activity. *Proc. XVIIIth Int. Conf. Nucl. Tracks in Solids*, 5-12 Sept. 96, Le Caire (Egypte), 745-750.
- 24-Morin J. P., Baixeras C., Gourcy L., Ramoneda J., Freixes A., Manolopoulo M., Meus P., **Seidel J. L.**, and Corbin J. C. (1997). Radon measurements in karstic waters with the Lucas cell technique. *4th Int. Conf. Rare Gas Geochem.*, Rome (Italy), 7-11 Oct. 1997, *Il Nuovo Cimento*, **22 C**, 3-4, 589-595.
- 25-Font L., Baixeras C., Jonsson G., Devantier R., Monnin M., Albarracin D., Ghose R., Freyer K., Treutler H. C., **Seidel J.L.** and Garcia R. (1997). Continuous measurements of soil radon under regular field conditions. *4th Int. Conf. Rare Gas Geochem.*, Rome (Italy), *Il Nuovo Cimento*, **22 C**, 3-4, 597-603.
- 26-**Seidel J.L.** and Ardanese L. (1999). Geochemical survey of radon gas presence in soil on a large scale in the seismic area of Cagli (Italy). *4th Int. Conf. Rare Gas Geochem.*, Rome (Italy), 7-11 Oct. 1997, *Il Nuovo Cimento*, **22 C**, 3-4, 294-300.
- 27-Ardanese L. and **Seidel J.L.** (1999). Soil radon concentration between Ancona-Numana (Marche, Italy). *4th Int. Conf. Rare Gas Geochem.*, Rome (Italy), 7-11 Oct. 1997, *Il Nuovo Cimento*, **22 C**, 3-4, 301-307.
- 28-**Seidel J.L.**, Staudacher T., Monnin M., Ricard L. P., and Cheminée J. L. (1998). Radon network at Piton de la Fournaise, Reunion Island: seismic crises anticipated by 222Rn pulses. *XXIII^{ième} assemblée EGS*, Nice (France), 20-24 Avril 1998, *Ann. Geophys.*, **16** suppl., c191.
- 29-Segovia N., Mena M., Pena P., Tamez E., **Seidel J.L.**, Monnin M. and Valdes C. (1999). Soil radon time series: survey in seismic and volcanic areas. *19th Int. Conf. on Nucl. Tracks in Solids*, Besançon (France), *Radiat. Meas.*, **31**, 307-312.
- 30-Jönsson G., Albaracin D., Baixeras C., Enge W., Font Ll., Freyer K., Monnin M., **Seidel J.L.**, Treutler H.C. (2001). Permeability and soil radon levels. In: C.I.a.H.J. Hunyadi I. (Editor), *5th Int. Conf. on Rare Gases Geochemistry*. EP Systema (Debrecen, Hungary), Debrecen (Hungary), 299-304.

- 31-Elbaz-Poulichet, F., **Seidel, J.L.** and Abdullah, M. (2000). Les Terres rares et les métaux comme traceurs potentiels des différentes sources d'apport à l'Étang de Thau. *Sem. Int. Hydrologie des régions méditerranéennes*, Montpellier (France), 11-13 Oct. 2000, Documents techniques en Hydrologie, UNESCO.
- 32-Monnin M. and **Seidel J.L.** (2001). Radon survey related to the behaviour of karst aquifers. VIth Int. Conf. on Rare Gas Geochemistry, 2-7 Sept. 2001, Cuernavaca (Mexique), *Geofísica Internacional*, **41**, 3, 265-270.
- 33-M. Monnin and **J.L. Seidel** (2001). Pressure response of radon detecting devices placed at depth in aquifers. VIth Int. Conf. on Rare Gas Geochemistry, 2-7 Sept. 2001, Cuernavaca (Mexique), *Geofísica Internacional*, **41**, 3, 229-232.
- 34-Schubert M., Monnin M., Freyer K., Treutler H.C., Weiß H., **Seidel J.L.** (2001). The "Gas-Migration-Simulator" (GAMS) - A newly developed device for the simulation of soil gas migration processes. VIth Int. Conf. on Rare Gas Geochemistry, 2-7 Sept. 2001, Cuernavaca (Mexique), *Geofísica Internacional*, **41**, 4, 429-432.
- 35-Segovia N., Armienta M.A., **Seidel J.L.**, Lopez B., Mena M., Monnin M., Valdes C. (2001). Radon in soil and major and trace elements in springs: Popocatepetl volcano (Mexico). VIth Int. Conf. on Rare Gas Geochemistry, 2-7 Sept. 2001, Cuernavaca (Mexique), *Geofísica Internacional*, **41**, 4, 399-406.
- 36-Lopez B., Segovia N., Cisniega M.G., Armienta M.A., **Seidel J.L.**, Godinez P. (2001). Determination of radon, major and trace elements in water samples from springs and wells of a volcanic zone in Mexico. VIth Int. Conf. on Rare Gas Geochemistry, 2-7 Sept. 2001, Cuernavaca (Mexique), *Geofísica Internacional*, **41**, 4, 407-414.
- 37-Alfaro R., Martinez V., Segovia N., Lopez B., Armienta M.A., Rangel J., **Seidel J.L.** (2001). Radon and trace element behaviour in springs and wells around Cuitzeo lake, Lerma river basin, Mexico. VIth Int. Conf. on Rare Gas Geochemistry, 2-7 Sept. 2001, Cuernavaca (Mexique), *Geofísica Internacional*, **41**, 4, 439-446.
- 38-Segovia N., Armienta M.A., Valdes C., Mena M., **Seidel J.L.**, Monnin M., Peña P., Lopez B., Reyes A.V. (2002). Volcanic monitoring for radon and chemical species in the soil and in spring water samples. 21st Int. Conf. on Nucl. Tracks in Solids, New Delhi (India), Oct. 21-25 2002. *Radiat. Meas.*, **36**, 1-6, 379-383.
- 39-M. Monnin, **Seidel J.L.**, N. Segovia, E. Fernandez. (2003). Soil radon and water chemistry at Poas Volcano. 7th Int. Conf. on Gas Geochemistry, Freiberg (Germany), Sept. 2003.
- 40-Elbaz-Poulichet F., **Seidel J.L.**, Deveze A., Van Exter S., Casellas C., Voltz M., Andrieux P. (2003). Dynamic and origin of trace elements in a Mediterranean river (la Peyne)-Relations to lithology, discharge, and agricultural practices. Proc. Int. Symp. Hydrology of the Mediterranean and Semiarid Regions, Montpellier 2003. *IAHS Publication* **278**, 410-416.
- 41-Bakalowicz M., Fleury P., Dörfli N., and **Seidel J.L.**, (2003). Coastal karst aquifers in mediterranean regions. A valuable ground water resource in complex aquifers. *Hydrogeología y aguas subterráneas*. In: Instituto Geológico y Minero de España (Editor), *Tecnología de la Intrusión de Agua de mar en Acuíferos Costeros: países mediterráneos (TIAC)*. Alicante, España, **8**, 125-140.
- 42-Bakalowicz M., Fleury P., Jouvencel B., Prome J.J., Becker P., Carlin T., Dörfli N., **Seidel J.L.**, Et Sergent P., (2003). Coastal karst aquifers in Mediterranean regions. A methodology for exploring, exploiting and monitoring submarine springs. *Hidrogeología y aguas subterráneas*. In: Instituto Geológico y Minero de España (Editor), *Tecnología de la Intrusión de Agua de mar en Acuíferos Costeros: países mediterráneos (TIAC)*. Alicante, España, **8**, 673-680.
- 43-M. Monnin, **Seidel J.L.**, N. Segovia, E. Fernández. (2004). Soil radon and water chemistry at Poas Volcano. 7th Int. Conf. on Gas Geochemistry, Freiberg (Germany), Sept. 2003. *Annals of Geophysics*, **48**, 33-42.
- 44-Favreau G., Ardoin-Bardin S., Baba Goni I., Boronina A., Condom T., Coudrain A., Delclaux F., Dezetter A., Gasse F., Gaultier G., Guero A., Habou L., Leblanc M., Leduc C., Lemoalle J., Loubet M., Ngounou-Gatcha B., Niel H., Razack M., **Seidel J.L.**, Travi Y., Vallet-Coulomb C., Van-Exter S., Zaïri R. (2005). Impacts climatiques et anthropiques sur le fonctionnement hydrologique dans le bassin du lac Tchad. *Colloque restitution ECCO*, Toulouse, 5-7 Déc. 2005
- 45-Galle S, Séguis L, Arjounin M, Bariac T, Bouchez J-M, Braud I, Cohard J-M., Descloitre M, Favreau G, Kamagaté B, Laurent J-P, Le Lay M, Malinur F, Peugeot C, Robain H, Seghieri J, **Seidel J-L.**, Varado N, Zin I,

- Zribi M. (2005). Evaluation des termes du bilan hydrologique sur le bassin versant de la Donga par mesure et modélisation. *Colloque restitution ECCO*, Toulouse, 5-7 Déc. 2005.
- 46-**Batiot C., **Seidel J.L.**, Jourde H, Hebrard O. et Bailly-Comte V., (2006). Seasonal variation of CO₂ and Rn-222 in a mediterranean cavity (Causse d'Aumelas, SE France). *AQUAinMED-06*, Malaga (Espagne), sous presse.
- 47-**Ibrahim T., **Seidel J.L.**, Zwahlen F. (2007). Rare earth elements as natural tracers in the Thau basin system. 12th Water-rock interaction symposium, Kunming (PR China), 31 July-5 August 2007. *Water Rocks Interaction*, **1-2**, 1181-1185.
- 48-**Saou A., Maza M., **Seidel J.L.** (2008). Hydrochimie des eaux souterraines de la vallée De la basse Soummam – Bejaia. 4^{ème} Conf. Int. sur les ressources en eau dans le Bassin Méditerranéen. *WATMED4*, Alger (Algérie), 22-24 Mars 2008, sous presse.
- 49-**E. Haziza, S. Pistre, J. Dazy, C. Batiot-Guilhe, **J.L Seidel**, F. Hernandez, E. Gayrard, V. Hakoun, D. Puscoïu (2008). Contribution à la caractérisation d'une nappe souterraine en contexte urbanisé. Cas de la nappe "astienne" située sous la ville de Montpellier. XIIIth *World Water Congress*, Montpellier (France), 1-4 Sept. 2008.
- 50-**Bakalowicz M., Al-Charided A.R., Al-Fares W., Brunet P., Dorfliger N., El-Hajj A., El-Hakim M., Fleury P., **Seidel J.L.**, Kattaa B., Najem W. (2008). Coastal karst aquifers from the Levant, Syria and Lebanon, and their sub-marine discharge. XIIIth *World Water Congress*, Montpellier (France), 1-4 Sept. 2008.
- 51-** C. Salles, **J.L. Seidel**, B. Picot and M.G. Tournoud (2008). Atmospheric input of contaminants to a small Mediterranean basin. XIIIth *World Water Congress*, Montpellier (France), 1-4 Sept. 2008.
- 52-**C. Batiot-Guilhe, **J. L. Seidel**, A. Lafare, H. Jourde, M. A. Cordier, S. Van-Exter, C. Rodier (2008). Characterisation of underground flows in karstic aquifers by studying DOM fluorescence. Example of two Mediterranean systems (Lez and Causse d'Aumelas, south-eastern France). XIIIth *World Water Congress*, Montpellier (France), 1-4 Sept. 2008.
- 53-**Caetano-Bicalho C., Batiot C., **Seidel J. L.**, Jourde H. and Van-Exter S. (2009). Hydrological functioning of a complex Mediterranean karst system by multivariable tracing. *IAH-IASH Assembly. Hyderabad*, Inde, 6-12 Sept. 2009.

Communications

- 1-** Hellal E., N. Messen, M. Monnin, **J.L. Seidel** (1981). Mesures des émanations de Radon-222 dans la zone sinistrée d'El-Asnam en vue d'une corrélation avec l'activité sismique. 1^{ières} *Journées Internationales sur le séisme d'EL-ASNAM*, UNESCO, Alger (Algérie), Mai 81.
- 2-** Segovia N., Cejudo J., Chalot J.F., **Seidel J.L.**, Monnin M. (1982). Emanometria de radon en volcanes activos. *Symp. Nacional Union Geofisica Mexicana*. Puerto Vallarta, Mexico, 3-5 Nov. 1982.
- 3-** **Seidel J.L.** et Monnin M. (1984). Mesures dans le sol de Rn²²² sur volcans actifs. *Colloque PIRPSEV*, Paris (France).
- 4-** **Seidel J.L.**, M. Monnin, N. Segovia, S. De La Cruz, M. Mena, E. Fernandez (1986). Mesures de radon-222 dans le sol sur des volcans actifs. *Proc. XI^e R.A.S.T.*, Clermont-Ferrand (France), 165.
- 5-** Segovia N., Romero M., **Seidel J.L.**, Monnin M., De La Cruz Reyna S., M. Mena, Juarez G. (1986). Comportamiento de 222-Radon en suelo en el campo geotermico "Los Azufres" usando la tecnica de detectores solidos de trazas nucleares. *VI simp. en Quimica nuclear, radioquimica y quimica de radiaciones*, Dec. 86, Univ. Puebla, Mexique.
- 6-** **Seidel J.L.** & Monnin M. (1988). The Kludon, a new possible radon-precursory signal and a tool to look for it. *Int. Cong. Geochem. Cosmochem.*, Paris (France), Sept. 1988. *Chem. Geol.*, **70**, 1-2, 102.
- 7-** **Seidel J.L.**, Morin J.P. and Monnin M. (1993). Contador automatico para medidas continuas de radon en suelo y aguas. *Réunion annuelle Union Geophys. Mex.*, Puerto Vallarta (Mexique), 9-11 Nov. 1993.
- 8-** Barquero J., Fernandez E., Monnin M., **Seidel J.L.**, Segovia N. and Morin J.P. (1994). Radon survey on Costa Rican volcanoes. 4^{ième} *Réunion Internationale Volcan de Colima*, Colima (Mexique), 21-25 Janv. 1994.

- 9- Segovia N., Barquero J., Fernandez E., Armienta M.A., **Seidel J.L.** and Monnin M. (1994). Radon in soil and water geochemistry changes associated with phreatic eruptions. *Int. Volcanol. Congress*, Ankara (Turquie), Sept. 1994, *IAVCEI abstracts*.
- 10- Peña P., Tamez E., Segovia N., Maciel R., Rosas J., Mena M., **Seidel J.L.** and Monnin M. (1994). Estudio del potencial de radon del suelo en dos localidades del estado de Jalisco (Mexico). *Cong. Nat. Dosim. Thermolumin.*, Puebla (Mexique), Nov. 1994.
- 11- **Seidel J.L.**, Monnin M., Ricard L. P. and Cheminée J. L. (1995). Radon survey in the Central caldeira of the Piton de la Fournaise volcano. *Proc. 1st Workshop European Laboratory Volcanoes*, Catane (Italie), Juin 95, 112-113.
- 12- Segovia N., **Seidel J.L.**, Mena M., Monnin M., Tamez E., Peña P. (1996). Radon monitoring on active volcanoes. *5^{ème} Réunion Int. Volcan de Colima*, Colima (Mexique), 22-26 Janv. 1996.
- 13- **Seidel J.L.**, Garcia R., Fernandez E., Monnin M., Segovia N. (1996). De l'utilisation du radon pour la surveillance des volcans actifs d'Amérique Centrale. *Réunion extraordinaire S. G. F. : Volcans d'Amérique Centrale*, 2 Avril 1996, Paris (France), conférence invitée.
- 14- Allard P., Baubron J. C., Monnin M., Ricard L. P., **Seidel J.L.** and Staudacher T. (1996). Mesures de gaz diffus : volcan laboratoire du Piton de la Fournaise (Ile de la Réunion). *séance spéciale S.G.F. : volcan laboratoire du Piton de la Fournaise*, 13 Nov. 96, Paris (France).
- 15- Wills J. D., **Seidel J.L.** and Monnin M. (1997). The analysis of trace metals in groundwaters from karstic aquifers by ICP-MS as part of the European Research Project 'KATRIN'. *European Winter Conf. on Plasma Spectrochemistry*, 13-18 Janv. 97, Gent (Belgique).
- 16- Staudacher T., Ricard L. P., Cheminée J. L., Semet M. and **Seidel J.L.** (1997). Large scale radon survey at Piton de la Fournaise Volcano, Reunion Island. *I.A.V.C.E.I.*, Puerto Vallarta (Mexique), 23-26 Janv. 97.
- 17- Segovia N., Tamez E., Peña P., Mena M., **Seidel J.L.** and Monnin M. (1997). Radon transfer in active volcanoes. *I.A.V.C.E.I.*, Puerto Vallarta (Mexique), 23-26 Janv. 97.
- 18- Ricard L. P., Staudacher T., Cheminée J. L., Semet M., **Seidel J.L.** and Monnin M. (1997). Systematic survey of Rn²²² activity at Piton de la Fournaise volcano, Reunion Island. *E.U.G.9*, Strasbourg (France), 23-27 Mars 1997.
- 19- Baca Gomez A., Martinez V., Segovia N., Iturbe J. L., Armienta M. A. and **Seidel J.L.** (1998). Calidad del agua de manantiales y pozos que se utilizan para consumo humano, en el region del volcan Jocotitlan, Estado de Mexico. *VIII Cong. Tecnico-cientifico ININ-SUTIN*, Mexico (Mexique), 8-10 Dec. 98.
- 20- Al-Fares W., Guerin R., Bakalowicz M., Monnin M., **Seidel J.L.** (2000). Caractérisation de l'environnement d'un conduit karstique au moyen de prospections électromagnétique et émanométrique Radon. *R.S.T. Paris*, 17-21 Avril 2000.
- 21- L. Aquilina, B. Ladouche et **J.L. Seidel** (2000). Relations entre des sources salines et l'évolution tectonique des systèmes karstiques du sud de la France. GDR "Marges", atelier "Golfe du Lion" du CNRS/INSU/IFREMER/BRGM-TotalFinaElf, Juin 2000.
- 22- Bakalowicz M., Blavoux B., Doerfliger N., Emblanch C., Frissant N., Monget J.M., Pistre S., Puig J.M., **Seidel J.L.**, Simon-Coinçon R. (2000). Quelle modélisations pour les aquifères karstiques ?. *Colloque PNRH*, Toulouse, Mai 2000, 243-246.
- 23- Leduc C., Favreau G., Marlin C., Cappelaere B., Dray M., Galle S., Martin-Rosales W., Mougénot B., Olive P., Peugeot C., Séguis L., Taupin J.D et **Seidel J.L.** (2000). Approche hydrodynamique et géochimique du fonctionnement hydrologique dans la dépression piézométrique fermée de Dantiandou (Niger occidental). *Colloque PNRH*, Toulouse, Mai 2000, 303-310.
- 24- V. Plagnes, C. Causse, D. Genty, D. Blamart, J. L. Seidel (2000). Uranium-series dating, stable isotopes and trace elements records of a speleothem (75 – 187 ka) as palaeoclimatic proxies in the south of France (Clamouse Cave). *Climate changes-The karst record II*, Cracovie (Pologne), Août 2000.
- 25- Elbaz-Poulichet F., **Seidel J.L.** (2001). Widespread anthropogenic Gd anomalies in waters. Preliminary results on a small Mediterranean drainage basin (Thau Lagoon, France). *AGU- Spring meeting*, 29 Mai-2 Juin 2001, Boston, USA.
- 26- Elbaz-Poulichet F., Jezequel D., Radakowitch O., Jouanneau J.M., Weber O., **Seidel J.L.** (2003). Behaviour of redox sensitive elements (Mn, U, Mo) in the sediments of a highly eutrophicated Mediterranean lagoon, (Thau Lagoon, Southern France). *ELOISE conference*, Gdansk (Pologne), 24-27 March 2003.
- 27- Elbaz-Poulichet F., Jezequel D., Radakowitch O., Jouanneau J.M., Weber O., **Seidel J.L.** (2003). Behaviour of redox sensitive elements (Mn, Mo, U) in a highly eutrophicated mediterranean lagoon (Thau lagoon, SW France). *EGS-AGU-EUG joint assembly*, Nice, France, 06-11 April 2003.
- 28- **Seidel J.L.**, Loubet M., Coudrain A., Condom T. (2003). ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratio and hydrological changes during the last 15000 years on the Andean Altiplano. *EGS-AGU-EUG joint assembly*, Nice, France, 06-11 April 2003.

- 29-Casellas C., Garric J., Laville N., Ait-Aissa S., Porcher J.M., Pillon A., Balaguer P., Adam C., Elbaz-Poulichet F., **Seidel J.L.**, Vasseur P., Pachura S., Gomez E., Fenet H. Pharmaceuticals in sewage treatment plant effluents and potential effects assessment on non-target organisms. *Abstract Book 13th SETAC Europe Annual Meeting*, 27 avril - 1 mai 2003, Hambourg, Allemagne, p. 169.
- 30-Plagnes V., C. Causse, M. Bakalowicz, **Seidel J.L.**, D. Genty, Van-Exter S. (2003). Geochemical monitoring of infiltration in the Clamouse Cave (France): paleoclimatic implications. *Climate changes-The karst record III*, Montpellier (France), 11-14 Mai 2003.
- 31-Tusseau-Vuillemin M.-H., Gilbin R., De Almeida S., **Seidel J.L.** and Elbaz-Poulichet F. (2003). Labile and bioavailable trace metal monitoring of the Seine river (France) by means of DGT: a two years- experience. AEHMS, Lyon, Sept. 2003.
- 32-Tusseau-Vuillemin M.H., Buzier R., Ridame C., Chardon I., Roulier J.L., Elbaz-Poulichet F., et **Seidel J.L.**, (2003). Pertinence de l'outil DGT pour l'évaluation de la biodisponibilité des contaminants, Méthodes d'études à microéchelle en Biogéochimie aquatique. *Atelier PNEC-Ifremer*. Nantes, 2003
- 33-Rabiet, M., Elbaz-Poulichet, F., Brissaud, F. and **Seidel, J. L.**, (2004). Tracing waste water in a mediterranean watershed, *2^d E.G.U.*, 26-30 April 2004, Nice, France.
- 34-Kamagaté B., Favreau G., Séguis L., **Seidel J.L.**, Le barbé L. (2004). Flux « nappe-rivière » en milieu tropical de socle au Bénin (Haute-Ouémé). *20^{ième} coll. Géologie Ouest Africaine*, BRGM-Orléans, France, 2-7 Juin 2004.
- 35-Rabiet M., Brissaud F., Elbaz-Poulichet F., and **Seidel J.L.** (2004). Tracing recycled wasterwater in a mediterranean watershed. *4th IWA World Water Congress*, Marrakech (Maroc), 2004. 8 p. CD.
- 36-**Seidel J.L.**, Coudrain A., Favreau G., Claude C., Condom T., Loubet M. (2004). Application of strontium isotopes to the hydrology of semi-arid areas: Andean Altiplano and Lake Chad Basin. *Int. Workshop on the Application of Isotope Techniques in Hydrological and Environmental Studies*, UNESCO Paris, 6-8 Sept. 2004.
- 37-Favreau G., **Seidel J.L.**, Leduc C., Marlin C., Mariotti A.(2004).Land clearance as a cause of groundwater nitrate increase in semiarid Niger : evidence using nitrate isotopes. *Int. Workshop on the Application of Isotope Techniques in Hydrological and Environmental Studies*, UNESCO Paris, 6-8 Sept. 2004.
- 38-Kamagaté B., Favreau G., Séguis L., **Seidel J. L.**, (2005). Geochemical approach of streamflow at various times scales in a tropical catchment (Benin, upper Oueme River). *Geophys. Res. Abstracts*, **7**, 04379.
- 39-Lemoalle, J., Favreau, G., **Seidel, J.L.** and Zairi, R., (2005). Changes in the water chemistry of Lake Chad (Africa) during a drought period, E.G.U. 2005. *Geophys. Res. Abstracts*, Vienna (Austria), **7**, EGU05-A-06285.
- 40-Rabiet M., Togola A., Brissaud F., Elbaz-Poulichet F., **Seidel J.L.**, Buzinski H. (2005). Impact of wastewater discharge in a medium size mediterranean watershed, *SETAC Europe 15th Meeting*, Lille (France), 22-26 Mai.
- 41-Rabiet M., Brissaud F., Togola A., **Seidel J.L.**, Budzinski H., Elbaz-Poulichet F., (2005). L'anomalie de Gadolinium (Gd) dans les effluents de station d'épuration et l'environnement aquatique Cas du bassin versant de l'Hérault. *Colloque " Risques sanitaires et écologiques des résidus de médicaments dans les eaux - Rapprocher Science et décision "*, poster, Montpellier, 16-17 juin 2005.
- 42-Kamagate B., Séguis L., Favreau G., **Seidel J.L.** (2005). Origins of the flows in a tropical bedrock basin in Benin (Donga, upstream Ouémé River). *1st Int. AMMA Conf.*, Dakar (Sénégal), 28Nov.-2Déc. 2005.
- 43-M. Rabiet, F. Brissaud, **J.L. Seidel**, S. Pistre and F. Elbaz-Poulichet (2006). Water contamination of the water resource in a Mediterranean watershed. *Symposium Man and river Systems II. Interactions among rivers, their watershed and the sociosystem*, Paris, 4-6 Dec. 2006.
- 44-C. Bancon-Montigny, **J. L. Seidel**, F. Brissaud, F. Elbaz-Poulichet (2006). Organotins in a mediumsize mediterranean basin (The Hérault River, France). *Symposium Man and river Systems II. Interactions among rivers, their watershed and the sociosystem*, Paris, 4-6 Dec. 2006.
- 45-**Seidel, J.L.**, Ibrahim T., Zwhalen F. (2007). Rare earth elements as natural tracers in the Thau basin system (Southern France). *Goldschmit 2007 conference*, Cologne (Allemagne), 19-24 Août 2007. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **71**, 15, A913
- 46-M. Bakalowicz, A. El-Hajj, M. El Hakim, A-R. Al-Charideh, W. Al-Fares, B. Kattaa, P. Fleury, P. Brunet, N. Dörfliger, **J-L. Seidel**, W. Najem (2007). Hydrogeological settings of karst submarine springs and aquifers of the Levantine coast (Syria, Lebanon) towards their sustainable exploitation. *TIAC'07*, Malaga (Spain), 11-17 Oct..
- 47-Goné D.L., Ligban R., **Seidel J.L.**, Batiot C., Kamagaté B. (2007). Optimisation de l'élimination des matières organiques naturelles (MON) et de la turbidité des eaux de surface en milieu de surface par la coagulation-floculation avec le sulfate d'alumine (Rivière Agbo, Agboville, Côte d'Ivoire. *8^{ieme} Colloque national IHSS*, Lyon, 27-28 Nov. 2007.
- 48-Jourde H., Brunet P., Hernandez F., Gayrard E., C. Batiot-Ghile, Bailly-Comte V., Borrell V., Guinot V., Leonardi V., Mazzilli N., Bicalho C., Pistre S., Bouvier C., **Seidel J.L.** (2008).L'Observatoire Méditerranéen MEDYCYS : Observatoire Multi Echelle de la Dynamique des Crues et de l'Hydrodynamique Souterraine en

milieu karstique. 2^d HyMeX Workshop, Paris(France), 2-4 June 2008.

- 49- Dörfliger N., Fleury P., Bakalowicz M., **Seidel J.L.** (2008). The submarine discharge of karst groundwater (SDG) to Mediterranean Sea or to connected lagoon. 2^d HyMeX Workshop, Paris(France), 2-4 June 2008.
- 50- Zairi M., **Seidel J. L.**, Favreau G., Alouini A., Baba Goni I. and Leduc C. (2008). A comparative study of groundwater chemistry and dynamics within the shared aquifer of the Lake Chad Basin (Kadzell and Bornu regions, Niger and Nigeria). *Colloque "L'eau en Milieux Arides et Semi Arides"*, Sousse, Tunisie, 4-6 Déc. 2008.

Autres publications

Chapitres dans les ouvrages

- Monnin M. et **Seidel J.L.** (1981). La mesure de l'émanation du Radon. *Les Volcans*, publi. du CNRS, **35**, 15 p.
- **Seidel J.L.**, Monnin M. and Morin J.P. (1992). Radon monitoring for the fractured aquifers. In *Radon Monitoring in Radioprotection, Environmental Radioactivity and Earth Sciences*, G. Furlan and L. Tommasino Editors, World Scientific(Singapore), 454-471.
- Monnin M. and **Seidel J.L.** (1997): chapitres 1.3 *Radon measurements techniques* et 4.3 *Volcanic surveillance* du livre "Radon measurements by etched track detectors. Applications in Radioprotection, Earth Sciences and the Environment", éditeurs R. Ilic et S.A. Durrani, éditions World Scientific, Singapore, pp 51-74 et pp 301-318.
- A. Coudrain, **J.L. Seidel**, C. Casellas, I. Chaffaut, L. Gourcy, P. Lopez et M. Engman (2004). Chapter 7 - Water Quality and Aquatic Ecosystems. In *Guide des pratiques hydrologiques de l'OMM*, Hydrology – From Measurement to Hydrological Information, nouvelle édition, pp 1-35.

Rapports, conventions de collaboration et/ou de recherche

- 1- Monnin M. et **J.L. Seidel** (1980). Mesures de l'émanation du Radon-222. *Bull. PIRPSEV*, n°15. 14 p.
- 2- **Seidel J.L.** (1984). Mesures de Radon-222 dans le Latium Méridional (Italie). Programme de recherche de l'ENEA pour la caractérisation sismo-tectonique des sites nucléaires. *Rapport ENEA-84. 23*, 200 p.
- 3- **Seidel J.L.** et A. Tidjani (1985). Relation épaisseur résiduelle-densité de traces comptées pour le LR-115 type 2 (Kodak-Pathé, France). *Rapt. Int. Lab. Phys. Corp., PCCF-85-8*, 14 p.
- 4- **Seidel J.L.**, M. Monnin (1985). Mesures de Radon-222 dans le sol du Piton de la Fournaise (La Réunion). *Bull. Obs. Volcanol. Piton de la Fournaise*, I.P.G.P., n° 9.
- 5- **Seidel J.L.** (1987). Mesures de Radon-222 sur le volcan Nevado de Toluca (Mexique). *Rapt. Int. Lab. Phys. Corp., PCCF-87-7*, 10 p.
- 6- Monnin M. et **Seidel J.L.** (1989). Dosimétrie ambiante du Radon-222 au Laboratoire souterrain de Modane (tunnel du Fréjus). *Rapt. Int. Lab. Phys. Corp., PCCF RI 89-03*. 18 p.
- 7- Monnin M. et **Seidel J.L.** (1992). *Opération de valorisation : mesure de concentration en radon des eaux*. Rapport contrat 90/ATP/739/AP90, pp 47 + annexes 1 et 2.
- 8- Hakl J., I. Hunyadi, A. Varhegyi, J.P.Morin, **J.L.Seidel** (1994). Experimental and theoretical studies on radon transport based on monitoring in caves. *Atomki Annual Report 1993*, 110-111.
- 9- Segovia N., Tamez E., Pena P., Gaso M.I., Mena M., Monnin M., Pane M.B. and **Seidel J.L.** (1995). Radon in groundwater and atmosphere. *Radon in the human environment research Programme, contract n° 6157*, I.A.E.A., Vienna (Autriche), 16 p.
- 10- Monnin M., Bakalowicz M., Papastefanou C., Cioni R., Giroletti E., Freixes I Perich A., Baixeras C., **Seidel J.L.** (1998). The KATRIN project: a multidisciplinary global approach of groundwater flows in karstic areas and its consequences for water resources and environment studies. FP3- Final report contrat ERB-CHRX-CT94-0567, 272 p.

- 11- **Seidel J.L.**, Dazy J. et Dupuy C. (1999). Répartition des éléments en trace (B, Ba, Cs, Li, Mn, Mo, Rb, Sr, U et Terres Rares) dans les eaux thermales de Balaruc : Implications pour l'origine des eaux. *Contrat Etablissement Thermal de Balaruc les Bains*, 20 p.
- 12- **Seidel J.L.**, P.Gouze (1999). Etude géochimique préliminaire des eaux souterraines du site de Cadarache (C.E.A.). : aquifère Crétacé. *Convention CEA-UM2-CNRS V.3191.001*, 12 p.
- 13- **Seidel J.L.** (2000). Etude des méthodes de caractérisation hydrogéologiques et géochimiques, de leur mise en œuvre et leur application à un secteur donné : la Colline du Médecin (Centre de Cadarache). *Rapport préliminaire 1^{ère} campagne Nov. 99, conv. CEA-UM2-CNRS C4913/V.3192.001*, 25 p.
- 14- **Seidel J.L.** (2000). Etude géochimique des eaux souterraines du site de Cadarache (C.E.A.): aquifères Crétacé et Miocène. *Conv. CEA- UM2- CNRS, V.3191.001*. 50 p.
- 15- **Seidel J.L.** (2001). Caractérisation géologique et hydrogéologique de la Colline du Médecin : étude géochimique des eaux souterraines. *Conv. CEA-UM2-CNRS, C 4913/V.3192.001*. 50 p.
- 16- J.P. Vicat, D. Djoret, **J.L. Seidel**, Y. Bellion, E. Kajangaba, J.C. Doumnang Mbaigane (2005). Teneurs en oligo-éléments des eaux du Logone et du Chari en amont et en aval de N'Djaména (Tchad), octobre 2003. Rapport **CORUS/06/2004**, 10 p.
- 17- **J.L. Seidel** (2006-2009). Création de la plate-forme technologique " *Analyse des Eléments en Trace dans l'Environnement* "(AETE). <http://www.aete-t2e.univ-montp2.fr>. Programme régional de soutien aux plates-formes technologiques, conv. 06 009110 (montant : 170 000 €)
- 18- **J.L. Seidel** (2008). Plate-forme « *Analyse des Eléments en Trace dans l'Environnement* », rapport d'activité 2007. Rapport d'activité AETE-RA2, 15 p.
- 19- **J.L. Seidel** (2008-2011). Soutien Grand Plateau Technique Régional AETE. *Projet régional 2007 : Grands Equipements Pour l'Evolution Scientifique et l'Ouverture Technologique(GEPETOS)*. Conv. 07-14848 (montant : 84 238 €)

PARTICIPATION PROGRAMMES NATIONAUX, INTERNATIONAUX et OBSERVATOIRES DE RECHERCHE EN ENVIRONNEMENT(ORE)

Action Thématique Programmée INSU

1990-1991: *Mesures de la concentration en radon dans les eaux naturelles*

Programme ECLIPSE

2001-2004: *Mise en évidence et caractérisation d'évènements climatiques de l'Holocène et du Tardiglaciaire du sud-ouest de la France par l'étude géochimique et isotopique des dépôts stalagmitiques de la grotte de Villars (Dordogne)*

Programme Interdisciplinaire de Recherche pour la Prévision et la Surveillance des Eruptions Volcaniques

1980-1982 : *Mesures de radon dans le sol de l'Etna*

1982-1984 : *Activité radon et activité volcanique sur le volcan Etna (Sicile)*

Programme National de Recherches en Hydrologie -PNRH

1999-2000 : *Quelle(s) modélisation(s) pour les aquifères karstiques ?*

Ecosphère Continentale : processus et modélisation –PNRH

2003-2005 : *Impacts de la variabilité climatique et des activités anthropiques sur le fonctionnement hydrologique dans le Bassin du Lac Tchad*

2003-2004 : *Evaluation des termes du bilan hydrologique sur le bassin versant de la Donga par mesure et modélisation (ORE AMMA-CATCH)*

Programme National Environnement Côtier-PNEC

2001-2003 : *MICROBENT : Processus biogéochimiques à l'interface eau-sédiment en milieu eutrophe*

2003-2005 : *SOUBITHAU, atelier Contaminants: Cycle et spéciation des contaminants chimiques en milieu lagunaire*

Programme National d'EcoToxicologie - PNETOX I et II

2001-2004: *Identification et quantification de substances à visée thérapeutique ou diagnostique dans les stations d'épuration et évaluation des effets potentiels sur des organismes non cible. ENIMED*

PIREN SEINE

2002-2005: *Mécanismes des émissions et des transferts de micropolluants, Bilan de la contamination métallique du réseau hydrographique et mesures intégratives des métaux dissous biodisponibles.*

Programme Vulnérabilité : milieux et climats (ANR)

2006-2010: *Sahara and Sahel vulnerability: lessons from the past*

Programme ANR Blanche:

2009-2012: *HYDROKARST G2, Etude de la dynamique 4D de l'eau dans le karst par une approche géodésique et géophysique*

Projets labélisés RITEAU

2001-2003 : **PANACHE**, *Panaches d'émergences karstiques sous-marines par un véhicule autonome : identification et évaluation*

2003-2007 : **SYREINES**, *SYstèmes de REgulation INtelligent des EAux de Sources d'eau douce sous-marine adaptés à une unité de captage industriel en pleine mer. Méthodologie complète de caractérisation et de modélisation d'une source sous-marine.*

Programme Européen FP5

EVSV-CT92-0189 (1992-1995): *projet European Laboratory Volcanoes : Piton de la Fournaise. Definition of the fine structure and the plumbing system aimed at eruption prediction, hazard assessment and mechanism understanding*

ERBCHICT930308 (1993-1995): Programme "Training and Mobility", *Exchange of matter and fluids motion in karstic media*

ERB-CHRX-CT94-0567(1994-1997): Programme "Training and Mobility", projet KATRIN, *A multidisciplinary global approach of groundwater flows in karstic areas and its consequences for water resources and environment studies.*

Programme Européen INTAS

2001-2003: *Complex study of earthquake precursors in Earth-Atmosphere-Ionosphere of Alpine Regions (CSEPAR)*

Programme Européen FP6

2001-2005: projet ALIANCE (EVK1-CT-2001-00091),

2004-2007: projet MEDITATE (FP6-INCO-CT-2004-509112), *MEDITerranean Development of Innovative Technologies for integrAted waTer managEment*, 2004-2007

Programme International

2004-2010: projet *African Monsoon Multidisciplinary Analysis-AMMA*

Observatoires de Recherche en Environnement-ORE

2003-2009 : Observatoire Méditerranéen de l'Environnement Rural et de l'Eau (OMERE) ; *Suivi des éléments en trace métalliques dans le particulaire et le dissous des eaux de surface (précipitations et ruissellement) et souterraines des BV de Roujan(Hérault) et de Kamesh(Tunisie)*

2003-2009 : African Monsoon Multidisciplinary Analysis-Couplage de l'Atmosphère Tropicale et du Cycle Hydrologique (AMMA-CATCH) ; *Hydrochimie du super site de la Donga (Haut Ouémé, Bénin)*

Equipe de Recherche et Technologique (2003-2006): **PANACHE**, **LIRMM + HSM**, Univ. Montpellier 2.

SEJOURS A L'ETRANGER

Sept. 1982 - Juin 1983 : Ente Nazionale per le Energie Alternative, Centro de Ricerche Nucleare de la Casaccia, Roma, Italie en tant que chercheur associé. *Mesures de Rn²²² et de CO₂ pour la caractérisation des zones sismotectoniquement actives pour l'implantation des sites nucléaires.*

Juillet 1987 : Escuela Superior Politecnica de Chimborazo, Riobamba, Equateur ; *mise en place d'un laboratoire de Détecteurs Solides de Traces Nucléaires pour la radioprotection, la prévision et la surveillance de l'activité sismique et volcanique.*

Octobre-Novembre 1990 : Laboratorio de los trazas, Universidad Nacional de Costa-Rica, San José, Costa-Rica ; *Mise en place d'un réseau de sondes électroniques de mesure du radon (Clipperton II) sur les volcans Arenal, Poas, et sur la zone sismique de la péninsule de Nicoya ; expert pour l'AIEA.*

De 1983 à 1997 : un mois par an à l'Instituto de Investigaciones Nucleares de Mexico ; *Détecteurs Solides de Traces Nucléaires, mesures de Radon dans le sol et les eaux souterraines sur volcans actifs ou en période de*

quiescence (Colima, Popocatepetl, El Chichòn, Nevado de Toluca, Paricutin), en zone géothermique (Los Azufres) et en zone sismique (Golfe d'Acapulco, Etat d'Oaxaca), mesures des éléments en trace dans les eaux souterraines en relation avec l'activité sismique et volcanique.

ORGANISATION DE CONGRES, WORKSHOP

Cours International d'Hydrogéologie des Roches Fissurées, PHI-UNESCO, 9-13 Sept. 1991, Montpellier, France : cours + excursions.

Climate Changes : the KARST RECORD III, 10-14 Mai 2003, Montpellier, France : comité d'organisation + excursions.

PARTICIPATION AUX SOCIETES SAVANTES

- International Nuclear Tracks Society (INTS)
- Association Internationale des Hydrogéologues (AIH-CFH)
- Comité National Français de Géodésie et Géophysique (CNFGG)
- European Geosciences Union (EGU)
- International Association of GeoChemistry (IAGC)
- Société Française des Isotopes Stables (SFIS)

ENCADREMENTS

Master 1

- 1- Liliana Popa, *Inventaire des données géochimiques disponibles pour les eaux du Bassin du Lac Tchad, 1960-2004* ; BGAE, option GERE, 2004.
- 2- Marjorie Arnal, *Détermination des apports en métaux traces dans l'étang de Thau par icp/ms et gf/aas* ; BGAE, option GERE, 2005.
- 3- Martin Rigal, *Analyse de séries chronologiques (Conductivité, Température, Pression, Radon) de la source sous-marine de la Vise (Etang de Thau)* ; BGAE, option GERE, 2006.
- 4- Simon Kolkowski, *Apport du suivi temporel des bicarbonates et de la silice à la connaissance des écoulements dans le bassin de la Donga(Bénin)* ; BGAE, option GERE, 2007.
- 5- Daniela Puscoiu, *Caractérisation hydrochimique et hydrodynamique de la nappe astienne de Montpellier* ; BGAE, option GERE, 2008.
- 6- Virginie Bruneteaud, *Le karst du Granzon, des Gras de Naves et de la rive droite du Chassezac : impacts des activités anthropiques* ; BGAE, option GERE, 2008.
- 7- Di Xu, *Analyse des séries chronologiques (Conductivité, Température, Charges et Radon) de la source sous-marine de la Vise (Etang de Thau, Hérault)*, BGAE, option GERE, 2009.

DEA et Master 2

- 1- Adams Tidjani, *Application de la radon-émanométrie à la Géophysique*, Physique (option Physique Nucléaire), Univ. Clermont II, 1982.
- 2- Khalid Fillali-Jaouari, *Réalisation d'une sonde micro-anémomètre pour la mesure des vitesses des gaz du sol*, Physique (option Physique Nucléaire), Univ. Clermont II, 1984.
- 3- Haisam Jbeli, *Etude de l'équilibre du Radon-220(Thoron) à l'aide des détecteurs solides de traces nucléaires*, Physique (option Physique Nucléaire), Univ. Clermont II, 1985.
- 4- Jean-Pierre Morin, *Etude des variations de la concentration du radon et de ses descendants en enceinte fermée*, Physique (option Physique Nucléaire), Univ. Clermont II, 1988.
- 5- Frédéric Fourt, *Etude des conditions de mobilité des isotopes naturels du radon*, Physique (option Physique Nucléaire), Univ. Clermont II, 1988.
- 6- Pascal Ranou, *Analyse du radon dans les eaux par scintillation liquide alpha*, Physique (option Physique Nucléaire), Univ. Clermont II, 1989.
- 7- Marie-Bénédicte Pane, *Application d'une technique de traceur nucléaire naturel (Rn-222) à la détermination des écoulements d'eau préférentiels en aquifère karstique : site du Lamalou (Hérault)*, TGGH (option Hydrogéologie), UM 2, 1991.
- 8- Nadine Ricard, *Les éléments lourds radioactifs mesurés dans l'eau et dans le sol : indicateurs d'échanges inter-aquifères*, TGGH (option Hydrogéologie), UM 2, 1991.

- 9- Laurent Rahita, *Mise en oeuvre de spectrométrie alpha pour la détermination des concentrations des émetteurs alpha naturels dans l'eau*, Physique (option Physique Nucléaire), Univ. Clermont II, 1992.
- 10- Mohammed El-Bouch, *Modélisation du transport du radon dans le sol*, Physique Théorique (option Modélisation), UM 2, 1992.
- 11- Hélène Climent, *Etude des très faibles radioactivités naturelles dans les eaux souterraines et de surface*, TGGH (option Hydrogéologie), UM 2, 1992.
- 12- José-Ralph Garcia Vindas, *Optimisation par modélisation des mesures de radon dans le sol*, Physique Théorique (option Modélisation), UM 2, 1995.
- 13- Walid Al-Fares, *Les méthodes géophysiques appliquées à la recherche de l'eau en milieu karstique*, Sciences de l'Eau dans l'Environnement Continental, UM 2, 1997.
- 14- Clara Othoniel, *Utilisation des Terres Rares comme traceurs des sources d'apport à l'Etang de Thau*, Sciences de l'Eau dans l'Environnement Continental, UM 2, 2001.
- 15- Sébastien Cappy, *Impact de l'activité anthropique sur les sources karstiques du Larzac septentrional*, Sciences de l'Eau dans l'Environnement Continental, UM 2, 2001.
- 16- Hiroiti Lo, *Etude Géochimique des enregistrements sédimentaires de l'Etang de Thau*, Sciences de l'Eau dans l'Environnement Continental, UM 2, 2002.
- 17- Pierre Mazet, *Les eaux souterraines riches en fluor dans le monde*, Sciences de l'Eau dans l'Environnement Continental, UM 2, 2002.
- 18- Olivier Laarman, *Identification et évaluation du panache d'émergences karstiques sous-marines en zone côtière méditerranéenne*, Sciences de l'Eau dans l'Environnement Continental, UM 2, 2003.
- 19- Yves Houriet, *Relations hydrogéochimiques des nappes profonde et superficielle dans la plaine de Djéffara du nord : Cas de Gabes-sud, Tunisie*, post-graduate CHYN, Neuchâtel, Suisse, 2003.
- 20- Edouard Pesquet-Ardisson, *Application and limits of ²²²Rn as a natural tracer in karstic environment. Examples from the Santa Fe River Sink/Rise system (Florida, USA)*, BGAE, Gestion et Evaluation des Ressource en Eaux, UM 2, 2006.
- 21- Tristan Ibrahim, *Traçage des eaux en milieu karstique : apport des REE. Application au bassin de Thau (S.E. de la France)*, post graduate CHYN, Neuchâtel, Suisse, 2006.
- 22- Natalia Rico-Caicedo, *Quantification des apports atmosphériques sur un petit bassin versant méditerranéen (Vène, Hérault)*, BGAE, Ressource en Eau et Environnement, UM2, 2008.

Thèses de 3^e cycle

- 1- Adams Tidjani, 1984. *Etude de sondes pour l'analyse de processus géophysiques : radon-émanométrie*, Univ. Clermont II.
- 2- Fathia Zaoui, 1986. *Production, détection et utilisation de faisceaux de neutrons thermiques*, Univ. Clermont II.
- 3- Khalid Fillali-Jaouari, 1987. *Etude des mouvements des gaz dans le sol par une méthode nucléaire : applications géophysiques*, Univ. Clermont II.

Doctorats

- 1- Haisam Jbeli, *Analyse élémentaire par fluorescence X en dispersion*, Clermont II, (1988)
- 2- Jean-Pierre Morin, *Le radon, traceur du transport des fluides dans le sol : simulation, modélisation et applications géophysiques*, Clermont II, (1992)
- 3- Marie-Bénédicte Pane-Escribe, *Utilisation des éléments traces comme traceurs des circulations souterraines en milieu karstique : site expérimental du Lamalou (Hérault)*, UM 2, (1995)
- 4- Hélène Climent, *Transport du radon à l'interface lithosphère-atmosphère : influences des paramètres atmosphériques*, UM 2, (1997)
- 5- Mohammed El-Bouch, *Etude physico-chimique des éléments traces (stables et radioactifs) dans les eaux naturelles. Application aux eaux du bassin de Lodève (Hérault, France)*, UM 2, (1997)
- 6- José-Ralph Garcia Vindas, *Transport du radon en milieu poreux (expérimentation et modélisation): implication pour la réalisation et l'interprétation de mesures in situ*, UM2, (1999)
- 7- Walid Al-Fares, *Applications des méthodes géophysiques et géochimiques à l'hydrogéologie du karst*, UM 2, (2002)
- 8- Marion Rabiet, *Application des anomalies de Gadolinium pour tracer et quantifier l'eau réutilisée dans les milieux récepteurs*, UM 2, 2006.
- 9- B. Kamagate (2006). *Etude hydrodynamique et géochimique du bassin de la Donga (Bénin)*. UM2, (pourcentage de co-direction : 25 %).
- 10- Rim Zairi (2008). *Etude hydrodynamique et hydrochimique du bassin du Lac Tchad*. UM2, (pourcentage de co-direction : 50%)
- 11- Abdelhamid Saou (2006-2010). *Etude hydrogéochimique et isotopique des eaux souterraines de la Basse Soummam, région côtière de Béjaïa*. Univ. A. Mira, Béjaïa, Algérie, (pourcentage de co-direction : 50%).

12-Maïmouna Ibrahim (2009-2012). *Impact du climat et de l'accroissement de la mise en valeur des terres sur les ressources en eau souterraine dans le Bassin du lac Tchad*. UM2, (pourcentage de co-direction : 50%).

Jury de thèse

- 1- Adams Tidjani, 1984. *Etude de sondes pour l'analyse de processus géophysiques : radon-émanométrie*, Univ. Clermont II.
- 2- François Gainon, 2008. *Les isotopes radioactifs de la série de l'uranium-238 (^{222}Rn , ^{226}Ra , ^{234}U et ^{238}U) dans les eaux thermales suisses*. Centre d'Hydrogéologie de Neuchâtel, Université de Neuchâtel, Suisse.

Post-doctorats

- 1- Jean-Pierre Morin (France), 1993-1995, UE Capital humain et mobilité: *Exchange of matter and fluids motion in karstic media*.
- 2- Julian Wills (U.K.), UM 2, 1995-1997, projet européen KATRIN : *A multi-disciplinary global approach of groundwater flows in karstic areas and its consequences for water resources and environmental studies*
- 3- Giuseppe Natale (Italie), 1996-1998, UE, bourse Marie Curie: *Fluid-dynamic modelling as a tool for the study of hydrogeological-geochemical relationships in peculiar cases*.
- 4- Jian Li Wang, professeur Univ. de la Chine du Sud Ouest, Chongqing, 2005-2006 : *Variation des éléments en trace dans les concrétions stalagmitiques de la grotte de Clamouse ; Comparaison avec les concrétions de la grotte de ChongLi*.

Stagiaires (nationaux et internationaux)

- 1- Mustapha Ousshain (Février-Juin 2006), Licence Pro Chimie de l'Environnement, IUT de Sète, UM2, stage de fin d'études : *Mise en place d'une méthode d'analyse des ions bromures par chromatographie ionique à partir d'une nouvelle colonne et pré-colonne haute capacité*.
- 2- Aurélien Roy (Février-Juin 2009), Licence Pro Chimie de l'Environnement, IUT de Sète, UM2, stage de fin d'études : *Contamination métallique dans un hydrosystème méditerranéen rural : suivi des matières en suspension*.
- 3- Droh Lanciné Goné, Octobre-Décembre 2007, Avril-Juin 2008 et Mars-Septembre 2009, Maître-Assistant, Laboratoire Géosciences et Environnement de l'Université Abobo-Adjamé, Abidjan (Côte d'Ivoire) dans le cadre de sa thèse de Doctorat "*Optimisation de la clarification des eaux de la rivière Agbo au cours du traitement de potabilisation (Agboville - Côte d'Ivoire)*".

ENSEIGNEMENT

- **D.EA. Physique Corpusculaire, Univ. Clermont 2** (1980-1989), module Action des Ions Lourds, 18 heures TD-TP annuelles ; *Détecteurs de Traces Nucléaires, Dosimétrie, Traces de fission, Equilibres Radioactifs*
- **Maitrise Sciences de l'Environnement, Univ. Montpellier 2** (2001-2004) : *Géochimie des éléments radioactifs, spectrométrie alpha et Radon* ; 12 heures annuelles TD-TP.
- **DEA Sciences de l'Eau dans l'Environnement Continental, Univ. Montpellier 2** (2001-2006) : *Modélisation des équilibres chimiques appliquée aux eaux naturelles, MINIQL, PHREEQCE, MINTEQ* ; 3 heures annuelles.
- **MASTER 2 Recherche, Univ. Montpellier 2** : module "*Transferts et Modélisation en Géochimie*" (2004-actuel) : *Chimie des milieux aquatiques ; Prélèvements, analyses et modélisation* ; 12 heures annuelles cours-TD.
- **MASTER 2 Pro "Gestion des Littoraux et des Mers", UM1, UM2 et UM3** (2005-actuel) : *Chimisme de l'eau ; origine, acquisition, pollutions* ; 6 heures annuelles
- **DESS Sciences de l'Environnement et Santé publique, Univ. Montpellier 1** (2002-2004) : *Le chimisme de l'eau, origine et qualité* ; 6 heures annuelles

II- ACTIVITE DE RECHERCHE

" Il est préférable de s'attaquer aux grands problèmes en partant de menus détails que de les attaquer de front "

Stephen Jay Gould

Résumé de l'activité de recherche

LE TRAÇAGE GEOCHIMIQUE NATUREL DES CIRCULATIONS FLUIDES : de la croûte vers la surface

Mon activité de recherche est principalement centrée sur le traçage géochimique naturel des circulations fluides, à la fois dans la partie superficielle de la croûte terrestre et dans les différents compartiments de l'hydrosphère (eaux de surface et eaux souterraines).

Mesures du Radon-222, gaz radioactif naturel

J'ai commencé, en 1978, une thèse de 3^e cycle en Pétrologie sur les complexes annulaires alcalins des rhyolites de l'Estérel (Sud de la France), au laboratoire de Pétrologie de l'Université Aix-Marseille III. Elle n'a pas abouti, par manque de financement et en raison de l'expatriation au Zaïre de mon directeur de thèse d'alors. Grâce à Pierre Marie Vincent, professeur de Volcanologie à l'Univ. de Clermont 2, j'ai obtenu, en Déc. 79, une bourse de thèse du Ministère de la Recherche pour adapter les techniques de mesure en laboratoire du radon (Rn^{222}), gaz radioactif naturel émetteur alpha, à des mesures "in situ" pour la prévision des éruptions volcaniques et des séismes, au sein de l'équipe Action des Ions Lourds de M. Monnin.

Le sujet de recherche auquel je me suis intéressé était de nature pluridisciplinaire et constituait un exemple de l'apport original d'une discipline, la Physique Nucléaire, à d'autres domaines d'investigation comme la Géophysique Interne. Initialement, la méthode intégrative utilisant des films plastiques sensibles aux particules α permettait l'implantation rapide dans le sol de plusieurs points de mesure (de 5 à 40) sur chaque site actif. Ces réseaux de surveillance avaient un maillage plus ou moins serré. Pour une meilleure efficacité de la surveillance, des mesures discrètes ou continues, à pas de temps fin (1 h à 24 h), se sont révélées indispensables. Nous avons conçu une sonde électronique de mesure en continu de la concentration du radon dans le sol, l'eau et l'air, appelée Clipperton 2 qui a une autonomie de fonctionnement d'un mois minimum.

Pour pouvoir tester la validité de ma recherche, il a fallu multiplier les sites expérimentaux afin d'augmenter la probabilité d'observer un événement géophysique majeur et de considérer différents contextes tectoniques ou dynamismes éruptifs. Nous avons donc poursuivi une politique de coopération active avec des laboratoires ou des organismes situés dans des zones "tectoniquement instables" : Mexique (volcans de Colima, El Chichon et Popocatepetl ; zones sismiques d'Acapulco, de Tehuantepec et Côte pacifique de Oaxaca), Costa Rica (volcans Arenal, Irazu, Poas et Turrialba ; zones sismiques de Cartago et péninsule de Nicoya), Equateur (volcans Guagua Pichincha, Sangay et Tungurahua), Italie (volcan Etna, Latium Méridional), France (volcans Soufrière de Guadeloupe et Piton de la Fournaise).

Les résultats les plus marquants ont été, pour les zones sismiques : la mise en évidence d'un grand linéament, réactivé après le séisme d'Ech-Chleff (Algérie) en 1980, un signal radon précurseur du séisme de Mexico (M 8.1) en Septembre 85, et de nombreuses anomalies de radon avant une série de séismes de faibles magnitudes enregistrés sur la côte pacifique du Mexique. Pour la surveillance de l'activité volcanique, les résultats les plus marquants ont été obtenus sur El Chichon, l'Irazu, le Poas et le Piton de la Fournaise.

J'ai pu, grâce à l'aide efficace de nombreux étudiants en DEA et en doctorat élaborer un modèle de transport (diffusion et convection) du radon dans le sol, puis en milieu saturé poreux.

J'ai développé, à partir de mon arrivée en 1989 au laboratoire d'Hydrogéologie de l'Université de Montpellier 2, les mesures de radon en connexion avec les circulations dans les aquifères fracturés, karstiques en particulier. J'ai commencé à m'intéresser aux sources sous-marines karstiques au travers de plusieurs projets labellisés RITEAU et au projet européen MEDITATE (FP6-INCO). Je continue à étudier la source sous-marine de la Vise (Etang de Thau, Hérault) comme site pilote de ce type d'émergence.

Hydrogéochimie des éléments en trace : Traçage naturel et impact anthropique

Pour une meilleure caractérisation de l'origine des écoulements et des modes de circulation des eaux souterraines dans les aquifères karstiques, je me suis intéressé, en plus du Rn^{222} , à d'autres traceurs géochimiques naturels des milieux aquatiques et aux éléments en trace en particulier. L'acquisition, en 1991, d'un des premiers ICP-MS quadripolaire en France par le Département de Recherche des Sciences de la Terre de l'Univ. de Montpellier 2 m'a ouvert de nouvelles perspectives sur les potentialités du traçage géochimique. Cette technique d'analyse multi élémentaire, tout en ayant des limites de détection et de quantification très basses, de l'ordre du $\mu g/L$, si ce n'est du ng/L pour certains éléments, présentait la difficulté de quantifier correctement une grande partie des éléments de transition (des masses 40 à 80).

Après le doctorat de M.B. Pane et deux programmes européens portant sur la caractérisation des aquifères karstiques du pourtour méditerranéen, je me suis intéressé à l'origine de la minéralisation dans les eaux souterraines et de surface du bassin de Lodève (France) en relation avec l'exploitation des mines d'uranium (doctorat de M. El-Bouch). Nous avons pu évaluer l'impact de la mine et des stériles miniers sur le réseau hydrographique environnant et mieux comprendre les phénomènes d'interaction eau-roche dans ce bassin permien.

En 1994, j'ai intégré l'équipe de Géochimie de la nouvelle UMR Géofluides-Bassins-Eaux de l'UM2. En collaboration avec C. Dupuy et F. Elbaz-Poulichet, j'ai entrepris d'utiliser les Terres Rares (REE) pour le traçage naturel de l'origine des eaux dans les aquifères et tenté d'évaluer les proportions de mélange des eaux, lorsque les pôles présentaient des signatures contrastées. Etant donné les concentrations très faibles de ces éléments dans les eaux naturelles, j'ai adapté une méthode de préconcentration des échantillons, afin d'éliminer la matrice, source d'interférences impossibles à éliminer lors de l'analyse par ICP-MS quadripolaire.

Un premier projet sur les eaux thermales de Balaruc (Hérault, France) m'a permis de tester la méthode, de préciser l'origine des eaux thermales dans un contexte géologique et hydrogéologique complexe. Un second projet de recherche nous a conduits à mettre en évidence dans les eaux de surface du bassin de Thau (rivière pérenne La Vène et étang), des anomalies positives de Gadolinium (Gd^{157}), dues à l'impact des stations d'épuration du bassin sur le réseau hydrographique et même sur l'étang, plus grande lagune conchylicole de Méditerranée. Nous interprétons depuis la présence de cette anomalie de Gd comme un traceur secondaire de l'occurrence d'eaux usées dans les eaux de surface, les captages et les eaux souterraines des zones fortement anthropisées.

Depuis 2006, je coordonne le thème *Fonctionnement des aquifères karstiques littoraux : traçage naturel et artificiel des écoulements* au sein de l'axe de recherche "Karst et milieux fracturés : Hydrogéologie et Transferts", de l'UMR HydroSciences Montpellier. Je développe, en plus de l'hydrochimie classique, l'utilisation des éléments en trace, des Terres Rares en particulier, pour la caractérisation des aquifères karstiques littoraux et une meilleure connaissance de leur fonctionnement hydrodynamique et hydrochimique. Cette méthodologie conduit à une évaluation de la ressource en eau, nécessaire sur le pourtour méditerranéen, zone sensible aux problèmes d'alimentation en eau. Dans ce contexte, j'ai été conduit à

m'intéresser de surcroît aux sources karstiques sous-marines et à leur apport en eau potable à la zone côtière, dans le cadre de divers programmes nationaux et européens.

Je participe également à l'étude des impacts climatique et anthropique, actuels et passés, en zone semi-aride dans le cadre du projet "*Sahara and Sahel vulnerability : lessons from the past*" sur le bassin du lac Tchad (ANR Vulnérabilité : Milieux et Climats et doctorat de R. Zairi) et du programme international AMMA "*African Monsoon Multidisciplinary Analysis*" sur le bassin de la Donga (Haute Ouémé, Bénin).

Enfin, je suis responsable, depuis Déc. 2003, du laboratoire de Chimie des Eaux de l'UMR HydroSciences Montpellier. Fin 2006, nous avons créé le Grand Plateau Technique pour la Recherche "Analyse des Eléments en Trace dans l'Environnement" (<http://www.aete-t2e.univ-montp2.fr>). Il s'agit d'une plate-forme technologique du Département de recherche Terre, Eau et Environnement de l'UM2 et j'en suis le responsable scientifique depuis la création. AETE nous permet de mutualiser et augmenter le potentiel analytique de la Géochimie montpelliéraine. Nous disposons actuellement d'un ICP-MS quadripolaire équipé d'une cellule de collision/réaction X seriesII et d'un ICP-MS Element XR mono collecteur (Thermo Scientific®). Nous finalisons l'acquisition d'un second ICP-MS X seriesII pour couplage avec HPLC et CPG afin d'étudier la spéciation des métaux et des métalloïdes dans l'Environnement, domaine de recherche en plein développement dans notre UMR et dans les études environnementales actuelles.

LE TRAÇAGE GEOCHIMIQUE NATUREL DES CIRCULATIONS FLUIDES : de la croûte vers la surface

Mesures de radon-222 dans le sol, l'air et l'eau

Durant les années 70, deux articles publiés par des scientifiques soviétiques (Ulomov and Mavashev, 1967; Chirkov, 1975) ont remis au goût du jour les mesures de radon (^{222}Rn), gaz radioactif naturel, et ses applications possibles en Sciences de la Terre. Son utilisation comme traceur naturel des circulations fluides dans les parties superficielles de l'écorce terrestre a en particulier connu, à cette époque, un essor grandissant qui ne s'est jamais démenti mais a connu de nombreuses vicissitudes.

Le travail de recherche auquel je me suis intéressé était de nature pluridisciplinaire et constituait un exemple de l'apport original que peut procurer une discipline à d'autres domaines d'investigation.

Rappel

Le radon est le seul gaz rare radioactif présent dans les chaînes de désintégration des éléments radioactifs naturels que sont l'uranium-238, le thorium-232 et l'uranium-235. Il existe donc trois isotopes naturels du radon (Rn^{222} , Rn^{220} et Rn^{219}) provenant respectivement de la désintégration radioactive alpha (émission d'un noyau ^4_2He) du radium-226, du radium-224 et du radium-223. Ces trois isotopes gazeux du radon se désintègrent en Polonium par émission d'une particule alpha dont l'énergie est caractéristique de chacun des isotopes (5.48 MeV, 6.30 MeV, 6.81 MeV respectivement) ainsi que leurs périodes radioactives ou demi-vies : 3.82 j pour le Radon (Rn^{222}), 55.6 s pour le Thoron (Rn^{220}) et 3.92 s pour l'Actinon (Rn^{219}) (Ivanovich and Harmon, 1992). Seul le Radon (Rn^{222}), de par sa demi-vie proche de 4 jours, peut subir un transport significatif depuis sa source et peut être utilisé comme traceur géochimique naturel en Sciences de la Terre.

L'atome de radon présente une très grande inertie chimique, due à sa configuration électronique externe extrêmement stable. Il n'existe pas de composé chimique naturel du radon.

Les sources principales, à l'origine de la présence de radon, sont le sol, les roches encaissantes et les eaux souterraines contenant de l'uranium et/ou du radium.

Le radon reste un traceur superficiel des circulations des fluides profonds

Le sujet qui m'a été proposé en 1979 par Michel Monnin et Pierre Marie Vincent était basé sur la mesure "in situ" de ce gaz radioactif inerte en tant que traceur géochimique naturel en Sciences de la Terre. L'étude relevait à la fois de la Physique Nucléaire et de la Géophysique Interne ou plus exactement constituait un transfert technologique par l'application des techniques de détection des particules alpha aux Sciences de la Terre. Elle concernait plus spécifiquement la prévision des éruptions volcaniques et des séismes majeurs par la mise en évidence d'anomalies positives de la concentration de ^{222}Rn à la surface du sol précédant une éruption ou un tremblement de terre. Ce travail a été initié avec le soutien du Programme Interdisciplinaire pour la Prévision et la Surveillance des Eruptions Volcaniques (PIRPSEV) (Monnin and Seidel, 1980; Seidel and Monnin, 1981). Lorsque j'ai débuté ma thèse de 3 cycle en Déc. 1979, de nombreux chercheurs étrangers (Chine, Japon, URSS, USA) avaient signalé ou mis en évidence des anomalies positives et temporaires de la concentration du radon dans les eaux souterraines ou le sol tant en ce qui concerne les éruptions volcaniques (Chirkov, 1975; Gasparini and Mantovani, 1978; Cox *et al.*, 1980; Cox and Cuff, 1981; Del Pezzo and Gasparini, 1981) que l'activité sismique (Ulomov and Mavashev, 1967; Noguchi and Wakita, 1977; Del Pezzo and Gasparini, 1981; Jiang and Li, 1981; Shanahan *et al.*, 2006).

Instrumentation

La première étape nécessaire a consisté en la mise au point d'une technique de mesure simple mais fiable du radon-222 dans le sol et dans l'eau par le transfert et l'adaptation de techniques de détection des particules alpha couramment employées en Physique Nucléaire et Radioprotection. Cette méthode intégrative est basée sur l'utilisation de films plastiques (LR-115 type 2, Kodak®) comme Détecteurs Solides de Traces Nucléaires. Ils sont implantés dans le sol à une profondeur d'un mètre, protégés thermiquement dans un chemisage en PVC et constitués en réseaux de plusieurs points de mesure (de 5 à 40) sur chaque site (Seidel and Monnin, 1981, , 1990; Seidel *et al.*, 2004).

Cette technique simple a été par la suite améliorée (Tommasino *et al.*, 1986) puis totalement modifiée par l'emploi de détecteurs électroniques qui permettent une mesure continue ou discrète en temps réel (Filalli-Jaouari, 1987; Tidjani *et al.*, 1987; Morin, 1992). Ces différents développements ont abouti à la conception et la mise au point, en collaboration avec les électroniciens du Laboratoire de Physique Corpusculaire de l'Université Clermont-Ferrand 2, d'une première sonde électronique, appelée Clipperton I, utilisant une photodiode en silicium de 1 cm² comme détecteur des particules alpha du radon (Varhegyi *et al.*, 1991), puis d'une version Clipperton II, plus compacte et plus performante (Figure 1), en collaboration avec la société NSE Technologies (Fourt, 1990; Monnin and Seidel, 1998, , 2002a).

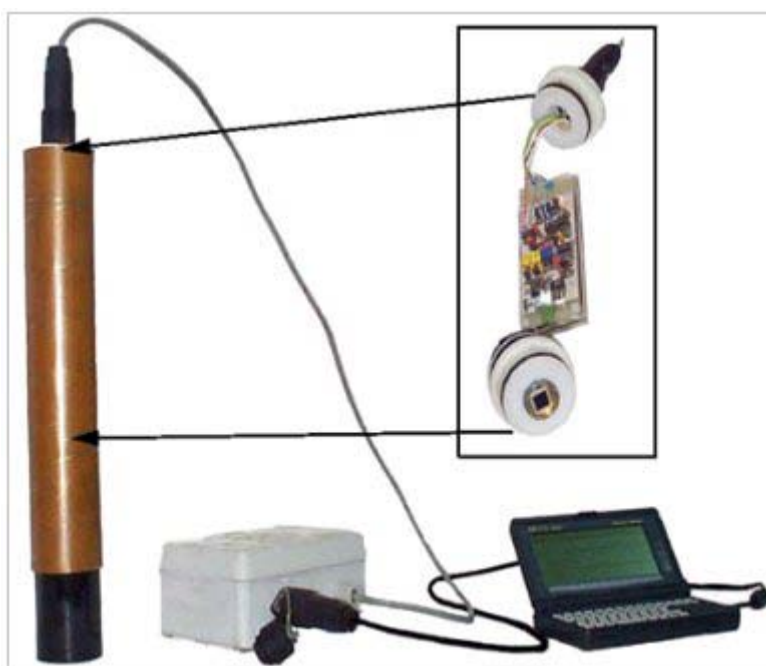


Figure 1 - sonde Clipperton II pour la mesure discrète du Rn^{222} , avec boîtier d'alimentation, laptop et système de détection des particules α .

Cette sonde peut enregistrer en continu la concentration du radon dans l'air, le sol ou l'eau à un pas de temps réglable, de 30 secondes à 48 heures, avec une capacité de stockage de 3200 données et une autonomie moyenne de fonctionnement de deux mois. Elle est actuellement gérée à l'aide d'un ordinateur portable par un logiciel CLIPP que nous avons conçu sous système DOS puis sous Windows.

Le signal radon, mesuré dans le sol à 1 mètre de profondeur, étant principalement d'origine superficielle, les paramètres extérieurs (température, pression atmosphérique, précipitations, humidité atmosphérique et des sols, variations nyctémérales ou saisonnières)

peuvent avoir une influence marquée sur la variation de la concentration en radon dans les sols (Clements and Wilkening, 1974; Tanner, 1980; Schery and Gaeddert, 1982; Fleischer, 1987). Nous avons entrepris de nombreuses expériences in situ et en laboratoire (tour expérimentale de dix mètres de haut) (Tidjani *et al.*, 1987) afin de pouvoir mieux quantifier ces différentes influences (Segovia *et al.*, 1986; Segovia *et al.*, 1987; Jönsson *et al.*, 1997) et de s'en affranchir au maximum.

Mesures "in situ"

Pour pouvoir tester la validité de nos recherches, il a fallu multiplier les sites expérimentaux afin d'augmenter la probabilité d'observer un évènement géophysique majeur et de considérer différents contextes tectoniques ou dynamismes éruptifs. Nous avons donc poursuivi une politique de coopération active avec des laboratoires ou des organismes situés dans des zones "tectoniquement instables" (Seidel and Monnin, 1981; Monnin M.M. and Seidel J.L., 1992; Seidel *et al.*, 2004) :

- au Mexique, quatre volcans, El Chichon (De La Cruz-Reyna *et al.*, 1985), Popocatepetl, Colima, Paricutín et 3 zones sismiques, Acapulco, Los élémentaire (Segovia *et al.*, 1989) et la côte pacifique de l'état de Oaxaca ont été instrumentés (Segovia *et al.*, 1989; Maldonado *et al.*, 1996) et régulièrement suivis entre 1980 et 2004 en collaboration avec l'Instituto de Investigaciones Nucleares de Mexico (Segovia *et al.*, 1994; Segovia *et al.*, 1995; Segovia *et al.*, 1997a; Segovia *et al.*, 2003) et l'Instituto de Geofisica de la UNAM ;

- au Costa Rica, les volcans Arenal, Irazu (Seidel *et al.*, 1999) et Poas (Segovia *et al.*, 2003) toujours sous surveillance active de l'Observatorio Vulcanológico y Sismológico de Costa Rica (OVSICORI) et du Laboratorio de los Trazas de l'Universidad de Costa Rica, tout comme les zones sismiques de Cartago et de la péninsule de Nicoya (Guanacaste);

- en Equateur, les volcans Guagua Pichincha, Sangay et Tungurahua, instrumentés en 1986 et restés sous surveillance jusqu'en 1990 au moins, en collaboration avec l'Escuela Superior Politécnica de Chimborazo, Riobamba (Flores Humanante *et al.*, 1990) ;

- en Italie, l'Etna, équipé de films plastiques de 1980 à 1985 (Seidel *et al.*, 2004), dans le cadre du PIRPSEV ainsi que la zone sismique du Latium méridional en collaboration avec l'ENEA (Seidel, 1984);

- enfin, les deux volcans actifs français le Piton de la Fournaise, sur l'île de la Réunion (Seidel *et al.*, 1988a; Seidel *et al.*, 1999) et la Soufrière de la Guadeloupe, instrumentés en collaboration avec les observatoires volcanologiques français respectifs, à l'époque dirigés par J.L. Cheminée. Dans le cadre du programme " European Laboratory Volcanoes : the Piton de la Fournaise"(EV5V-CT92-0189), j'ai installé en 1993 un réseau de 20 stations de mesure en continu du Rn²²², principalement dans la zone sommitale du Piton (Figure 2).

Actuellement, restent activés les deux réseaux implantés sur les volcans français gérés directement par les observatoires de l'IPGP (ovpf.univ-reunion.fr/) ainsi que les réseaux de stations installés sur les volcans costaricains, gérés conjointement par l'Université du Costa Rica et l'OVSICORI (www.ovsicori.una.ac.cr/).

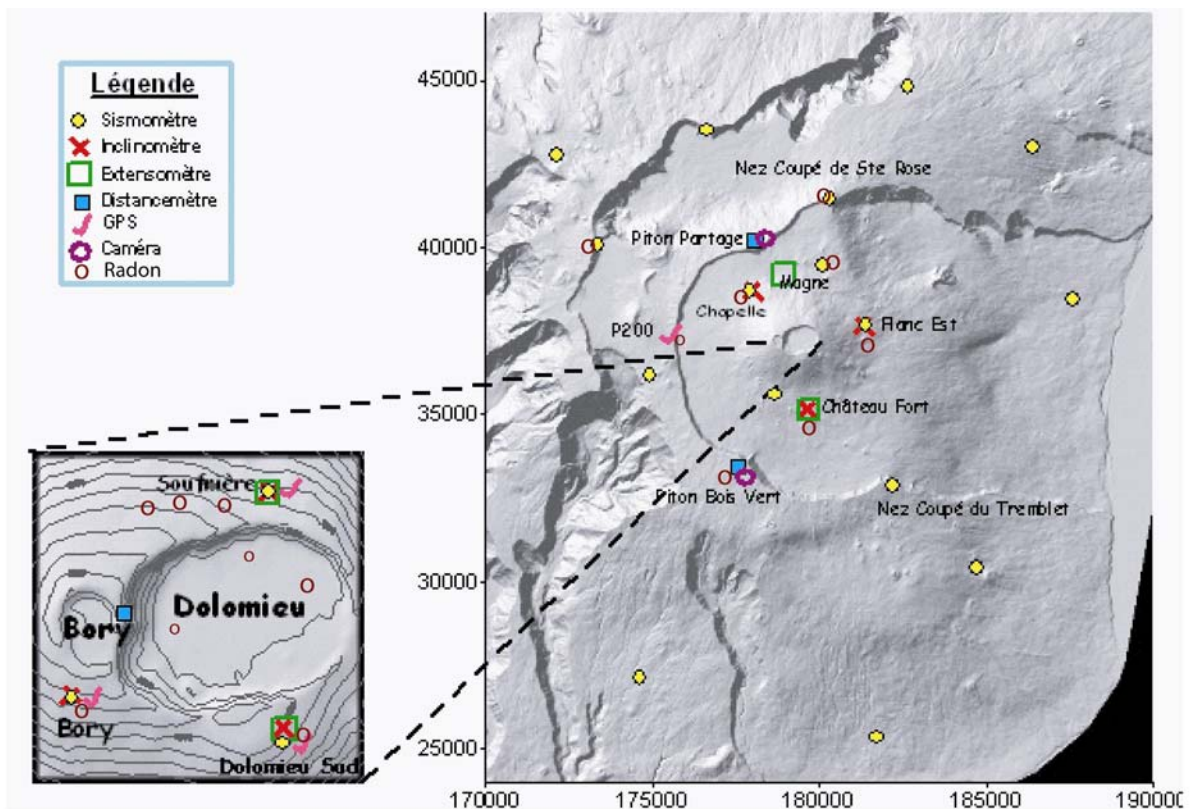


Figure 2- Réseau de surveillance actuel du Piton de la Fournaise, Ile de la Réunion (France)

Résultats

Sans pouvoir présenter dans le détail tous les résultats obtenus de 1980 à 2006, je rappellerai les plus importants.

Activité sismique

Nous avons mis en évidence un grand linéament actif, soupçonné par les tectoniciens algériens et français, à la suite du séisme de magnitude $M = 8.1$ qui a frappé la **région d'Ech-Chleff** (Algérie), le 10 Octobre 1980 (Hellal *et al.*, 1981; Seidel and Monnin, 1981). De même, une faille active a été localisée à proximité de la ville de **Cartago (Costa Rica)** (Gallardo *et al.*, 1988). Certaines sources ont montré, dans les eaux souterraines, des anomalies positives de radon, précurseurs de séismes de faible magnitude ($M 3.8$) mais dont les épicentres étaient situés à moins de 40 km des stations de mesure.

Nous avons obtenu un signal précurseur bien identifié avant l'important séisme dévastateur ($M 8.1$) de **Mexico en Septembre 1985** (Segovia *et al.*, 1989) ainsi que pour 60% des séismes de magnitude supérieure à 3, enregistrés entre 1985 et 1993 dans l'**état de Oaxaca** (Côte Pacifique, Mexique) (Maldonado *et al.*, 1996).

Activité volcanique

Nous avons mis en évidence des anomalies de la concentration en radon dans le sol du **volcan Krafla** (Islande), liées à son activité en 1977, sur des films plastiques exposés alors par l'équipe de G. Sigvaldasson et que nous avons développés et analysés en 1980 (Seidel *et al.*, 2004).

Les détecteurs plastiques installés sur le volcan mexicain **El Chichon** pendant et après l'activité éruptive de Mars et Avril 1982 ont montré d'importantes variations de ^{222}Rn dans le sol sur une large zone autour du volcan, pendant et après l'éruption catastrophique du 28 Mars 82. Les résultats indiquent que le transport du radon pendant de grandes éruptions peut être

significatif non seulement dans les matériaux éruptifs mais aussi dans les roches encaissantes (De La Cruz-Reyna *et al.*, 1985). L'étendue de la zone où des anomalies positives ont été enregistrées peut aussi être une indication de la présence d'un volume important de magma mis en place, capable d'altérer sur plus de 10 km autour du volcan le régime de transport des fluides souterrains.

En 1994, le **volcan Popocatepetl** est entré dans une nouvelle phase éruptive. Sa localisation à moins de 60 km de la ville de Mexico (Mexique) était préoccupante, étant donné la concentration de population représentée par Mexico elle-même et la ville de Puebla. Deux stations de mesure de la concentration en radon dans le sol ont été installées ainsi que des mesures ponctuelles, réalisées dans 3 sources permanentes situées à la périphérie du volcan, en collaboration avec l'ININ et l'IGFUNAM. Les trois sources ont été, par ailleurs, périodiquement échantillonnées pour le suivi des éléments majeurs et des éléments en trace. La figure 3 montre la variation du radon dans le sol pour les stations de Paso de Cortes et de Tlamacas enregistrés par les détecteurs solides de traces nucléaires, de Janv. 2000 à Juil. 2002.

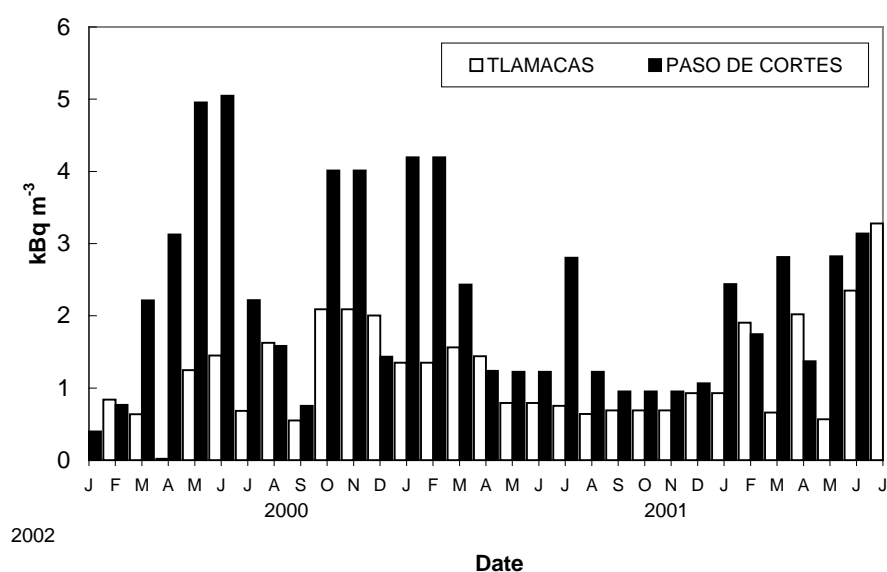


Figure 3 – *Popocatepetl*(Mexique) : variation temporelle de la concentration en radon dans le sol (Segovia *et al.*, 2003).

La corrélation avec l'activité sismique et éruptive est plus ou moins masquée par l'influence des précipitations, fortes durant la période de Mars à Juin 2000. La phase éruptive de Déc. 2000 à Janv. 2001 se traduit par une augmentation de la concentration dans le sol en Oct. et Nov. 2000 ainsi qu'en Janv. et Fev. 2001. La différence de comportement des deux stations traduit la difficulté de la localisation adéquate des stations de mesure et de l'importance du choix de l'implantation des stations de surveillance. La crise éruptive de 2002 se traduit par une augmentation des concentrations en radon sur les deux stations (Segovia *et al.*, 2003).

Sur le **volcan Irazu** (Costa Rica), nous avons mis en évidence un comportement anormal du Rn^{222} dans le sol à au moins trois stations de mesure avant l'éruption phréatique qui a eu lieu le 8 Décembre 1994 et qui s'est traduite par une recrudescence de l'activité sismique sur le volcan (Seidel *et al.*, 1999).

De même, nous avons pu corréler avec l'activité éruptive du **volcan Poas** (Costa Rica) les variations anormales du radon (Figure 4) ainsi que celles d'autres éléments chimiques

volatiles transportés par les gaz et qui se dissolvent dans les eaux souterraines tels que les chlorures, les fluorures et les sulfates (Segovia *et al.*, 2003).

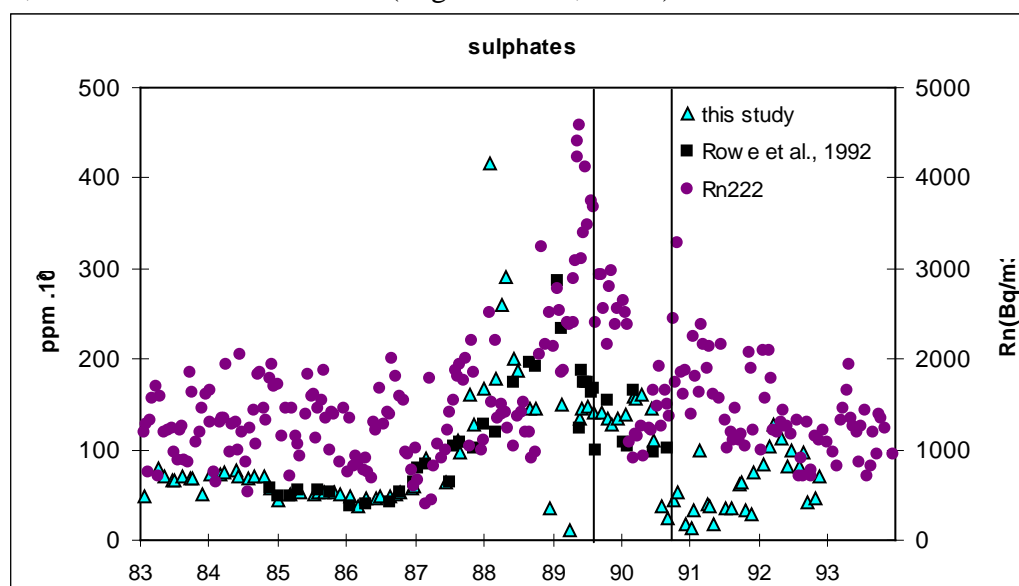


Figure 4 - Variation des concentrations en sulfate et en Rn^{222} sur le volcan Poas (Costa Rica), de Janv. 1983 à Déc. 1994 ; phase éruptive de Sept. 89 à Nov. 90 (Segovia *et al.*, 2003).

Sur le volcan actif du **Piton de la Fournaise** (Ile de la Réunion, France), un réseau de 8 stations de mesure du radon dans le sol avec des films plastiques a été installé à partir de Juillet 1983. Une période de mesures discrètes d'au moins deux ans nous a permis de distinguer les anomalies positives de la concentration liées à l'activité éruptive sommitale de celles dues à l'infiltration des eaux de précipitation. Pour la crise de Juin 1985, l'évolution spatio-temporelle de l'émanation du radon a pu être corrélée avec la sismicité, les déformations du sol et la localisation des fissures éruptives (Seidel *et al.*, 1988b). L'anomalie de radon se manifeste le plus rapidement et le plus intensément sur les stations les plus proches de l'intrusion. Ces premiers résultats montrent aussi qu'un long suivi dans le temps est nécessaire et mettent en évidence la difficulté d'interpréter des mesures ponctuelles dans une optique de prévision.

Avec les scientifiques permanents de l'Observatoire Volcanologique du Piton, nous avons donc par la suite installé un réseau plus dense de 20 sondes électroniques Clipperton 2, pour la mesure en continu du ^{222}Rn dans le sol, sur des sites déjà instrumentés (sismomètres, extensomètres, inclinomètres, sondes de température,...) (Staudacher *et al.*, 1997). Deux sondes sont télémetrées et permettent d'enregistrer en temps réel les variations de la concentration du gaz radioactif naturel, avec un pas de temps de 5 mn. Nous avons pu ainsi mettre en évidence des anomalies positives de radon, corrélées soit avec l'activité sismique du volcan (Seidel *et al.*, 1999) ou avec la montée du magma en 1991, 1992, 1993, 1996, 1997, 2000 et 2005 (Figure 5). Les stations Bory 1, Dolomieu 2 et Soufrière 3, situées en zone sommitale, présentent une anomalie « Radon » évidente, alors que la station Maillard 1 montre une concentration en Rn^{222} normale. Ces résultats montrent l'importance de la localisation des stations de mesure dans le cas d'une surveillance active de l'activité volcanique.

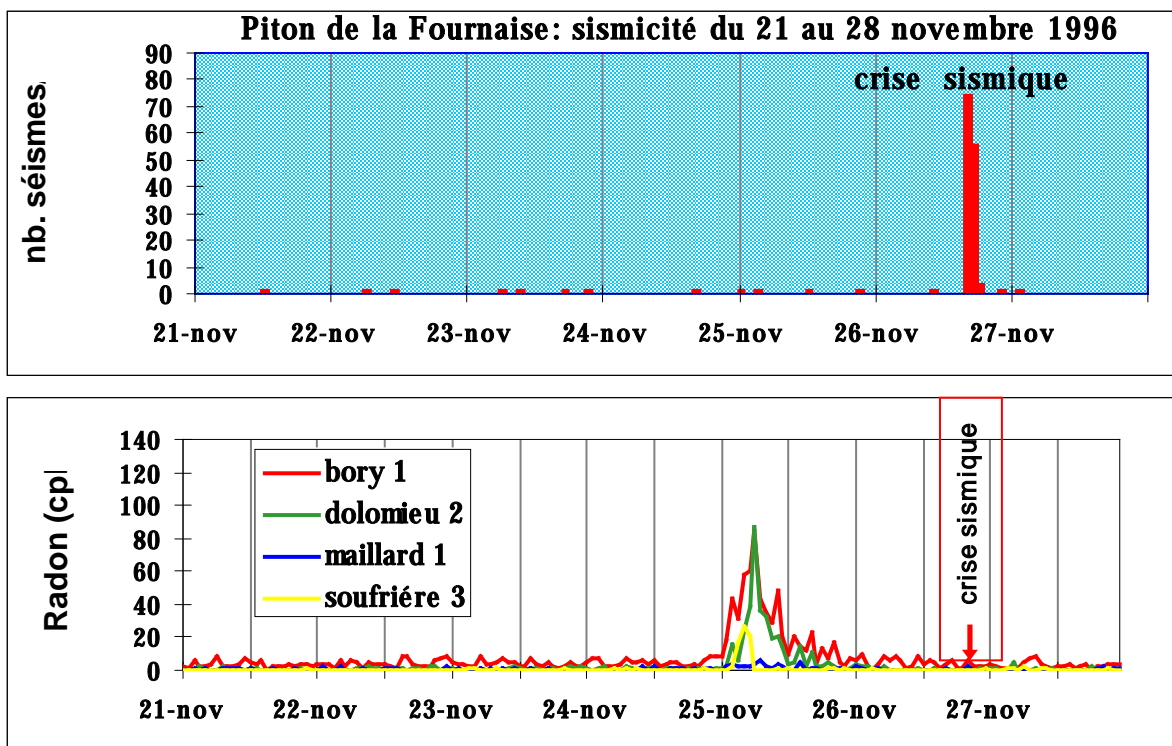


Figure 5 - Anomalies positives de Rn-222 précédant la crise sismique du 27 Novembre 1996 sur le Piton de la Fournaise (Ile de la Réunion) (Seidel *et al.*, 1999).

Lors des éruptions des 14 février et 23 juin 2000 par exemple, seulement les sondes Clipperton2 du Pas de Bellecombe et du cratère Bory ont montré des pics anormaux jusqu'à 1 mois avant chacune des éruptions. L'éruption du 14 février, qui a donné naissance au Piton Célimène sur le flanc nord, a été annoncée, depuis le 5 janvier par une montée brutale du radon, observée par les deux stations télémétrées, puis la concentration en Rn²²² est revenue au niveau du bruit de fond. L'éruption du 23 juin, donnant naissance au Piton Pârvédi sur le flanc sud-est, a été précédée depuis le 16 mai par une augmentation de la concentration en radon qui a perduré 3 semaines, puis une deuxième augmentation depuis le 21 juin 2000, qui a duré plusieurs jours, même après l'éruption.

Ce traceur géochimique reste toujours d'actualité, grâce aux progrès techniques des appareils de détection sur le terrain. Le nombre de publications relevant de la problématique de la prévision des événements géophysiques majeurs connaît d'ailleurs un nouvel essor (Allard *et al.*, 1996; D'alessandro and Parello, 1997; Monnin M. and Seidel J. L., 1997; Morton *et al.*, 1998; Baykara *et al.*, 2005; Sengupta *et al.*, 2005; Zmazek *et al.*, 2005; Cigolini *et al.*, 2007).

Modèle de transport du Radon-222 dans le sol

L'interprétation du ou des mécanismes responsables des anomalies enregistrées restait à établir. **Le radon mesuré dans le sol est d'origine superficielle.** Il ne provient que des minéraux situés à une profondeur n'excédant pas quelques mètres ou dizaines de mètres (Fleischer *et al.*, 1980; Goldsmith *et al.*, 1980). Seule une fraction de la quantité de radon formée s'échappe du solide, principalement par diffusion (Tanner, 1964; Tanner, 1980). Il y a ensuite exhalaison selon deux modes de déplacement : la diffusion et le transport (Malmqvist and Kristiansson, 1985). Les fluctuations observées résultent de l'entraînement mécanique (convection) de ce gaz radioactif par d'autres fluides (gaz, liquide, vapeur) qui, eux, sont mis en mouvement, directement ou indirectement, par une perturbation de pression

d'origine profonde. La variation de la concentration en radon dans le sol traduit donc les mouvements propres des fluides interstitiels.

Nous avons proposé un premier modèle numérique unidimensionnel qui décrit les états d'équilibre de la concentration de ce gaz radioactif et surtout les états transitoires entre deux états d'équilibre qui traduisent les mouvements ascendants des gaz contenus dans le sol des zones actives (CO₂, hélium, méthane,...). Ce modèle prévoyait la formation d'une émission intense de radon, de courte durée, précédant l'évènement majeur (Monnin and Seidel, 1988b, , 1988a).

En l'absence de tout phénomène convectif, la concentration en radon est régie conjointement par :

- la deuxième loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial(D \frac{\partial C}{\partial x})}{\partial x} \quad (1)$$

où C est la concentration, x la coordonnée linéaire selon un axe polaire et D le coefficient de diffusion de Rn²²² dans le milieu considéré.

Elle devient :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \right] = D \cdot \text{div}(\text{grad}.C) \quad \text{si } D \text{ est une constante} \quad (2)$$

- la loi de décroissance radioactive :

$$\frac{dN}{N} = -\lambda \cdot dt \quad \text{où } \lambda \text{ est la constante de décroissance radioactive de Rn}^{222} \quad (3)$$

En mode unidimensionnel, la solution de l'équation de diffusion devient :

$$C(x, t) = \left[\frac{Q}{2\sqrt{\pi Dt}} \right] \cdot \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (4)$$

où Q représente la quantité de gaz émis par la source ponctuelle de Rn²²².

La variation de la concentration du radon au point de coordonnée x sur un axe vertical pendant l'intervalle de temps t, t + dt, est due à la quantité de radon émis par la source. Elle s'exprime par la formule :

$$dC = \frac{S}{2\sqrt{\pi Dt}} \cdot e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \cdot e^{-\lambda t} dt \quad (5)$$

où S représente le nombre d'atomes émis par unité de temps.

Si un flux de gaz ascendant, animé d'une vitesse v, atteint le point source, le dépasse puis s'établit en état stationnaire, la courbe d'équilibre de la concentration en radon selon l'axe vertical sera modifiée selon l'équation :

$$dC = \frac{S}{2\sqrt{\pi Dt}} \cdot e^{-\frac{(x-vt)^2}{4Dt}} \cdot e^{-\lambda t} dt \quad (6)$$

Cette première modélisation a été validée par des expériences menées sur une tour expérimentale (10 m de haut et 0.5 m de diamètre), d'abord installée sur le campus des Cézeaux de l'Université de Clermont 2 (Tidjani *et al.*, 1987) et ensuite déménagée sur le campus de l'Université Montpellier 2 en 1990. Ce simulateur de sol, rempli d'un matériau inerte et de porosité connue, nous a permis de réaliser des expériences-test en milieu poreux

sec et/ou humide, avec différents remplissages en eau des pores interstitiels (Varhegyi *et al.*, 1991). Grâce à l'amélioration et la complexification du pilote et des sondes de mesure, un second modèle tri-dimensionnel de transport convectif du radon dans les sols et dans les aquifères a pu être développé, en particulier par J.P. Morin durant son doctorat (Morin, 1992; Monnin *et al.*, 1993; Morin *et al.*, 1993; Monnin M. M. and Seidel J. L., 1997). La modélisation numérique la plus aboutie, tenant compte des états stationnaires et des états transitoires de la modification des flux des fluides dans les sols ou dans les aquifères (zone sous-saturée et saturée) ainsi que de l'influence des paramètres atmosphériques (température, pression, vitesse du vent et précipitations) a été finalisée par J.R. Garcia-Vindas lors de son doctorat et dans les publications que nous avons conjointement écrites (Seidel *et al.*, 1999; Garcia Vindas *et al.*, 2000).

Application des mesures de Radon-222 en Hydrogéologie et Hydrologie de surface

La modélisation du transport du radon dans les milieux saturés en eau m'a fait tout naturellement considérer le radon comme un traceur naturel possible des mouvements des masses d'eau. J'ai donc entrepris d'utiliser ce gaz radioactif en Hydrogéologie (Andrews and Wood, 1972; Andrews and Lee, 1979; Diffre, 1988; Hoehn and Von Gunten, 1989; Shanahan *et al.*, 2006). La concentration du radon dans les eaux varie selon différents paramètres liés à la nature du sol ou des roches encaissantes, à leurs degrés de saturation en eau et aux paramètres atmosphériques (Rama and Moore, 1984; Owczarski P. C. *et al.*, 1990). Ce gaz radioactif naturel et inerte s'est avéré porteur d'informations essentielles sur la localisation de failles actives et productrices (Lachassagne *et al.*, 2001; Reddy *et al.*, 2006), sur les circulations, le mélange d'eaux souterraines entre différents aquifères ainsi que leurs écoulements à travers les roches ainsi que sur les estimations possibles des temps de résidence des eaux dans l'aquifère (Lawrence *et al.*, 1991; Eisenlohr and Surbeck, 1995; Pane *et al.*, 1995; Segovia *et al.*, 1997b).

Variation de la concentration du radon en zone fracturée

En intégrant en 1989 l'URA 1959 d'Hydrogéologie de l'Université de Montpellier 2 dirigée par Claude Drogue, j'ai développé l'utilisation du Rn^{222} comme traceur radioactif naturel des circulations des eaux souterraines, principalement en milieu fracturé, granitique ou karstique (Monnin M. and Seidel J. L., 1992; Gascoyne *et al.*, 1993; Surbeck and Eisenlohr, 1994). Bénéficiant des compétences en hydrogéologie et hydrodynamique de mes collègues de laboratoire, j'ai commencé par étudier la variation spatio-temporelle de la concentration en radon dans deux aquifères fracturés, dans deux contextes géologiques différents :

- le **site expérimental de Campoussy** (Pyrénées Orientales), dépression creusée dans le massif granitique de Millas et comblée par des altérites (Morin, 1992) : mesures de Rn^{222} dans les forages profonds et dans les altérites superficielles.
- le **site expérimental du Lamalou** (Hérault), situé sur le Causse de l'Hortus dans les calcaires jurassiques karstifiés (Pane, 1991; Morin, 1992; Monnin *et al.*, 1994) : mesures de Rn^{222} dans les forages profonds (de 30 à 80 m.) dont deux au moins atteignent le drain principal, dans la source pérenne, dans une grotte représentant l'ancien exutoire de la source, et dans la source du Crès, située en aval de la rivière du Lamalou (Pane *et al.*, 1995).

Les résultats de la littérature en relation avec les aquifères dont l'encaissant est fortement fracturé paraissent difficiles à interpréter (Torgersen *et al.*, 1990). La variabilité

des concentrations en Rn en fonction des sites de mesure reflète la complexité géologique ou structurale du site ainsi que la multiplicité des paramètres pétrophysiques (concentration moyenne en Ra^{226} , coefficient d'émanation de Rn^{222} pour la roche hôte, surface des fractures en contact effectif avec les fluides interstitiels,...). Les précipitations méditerranéennes étant très contrastées, j'ai ensuite porté une attention particulière aux pluies, signal principal d'entrée dans le système aquifère, et à leur influence sur le comportement du radon dans le sol et dans les eaux souterraines. La durée de vie du radon (3.825 j) est compatible avec les temps de transfert particulièrement rapides dans les aquifères karstiques et les vitesses de circulation (Morin, 1992; Pane *et al.*, 1995).

Les premiers résultats acquis à l'aide des sondes Clipperton II nous ont permis de mettre en évidence que (Monnin and Seidel, 2002b) :

- la concentration en radon dans les eaux dépend de la distance du point de mesure avec le drain principal : plus le milieu est transmissif et plus la concentration en Rn diminue, en accord avec le modèle de Rumbaugh (Rumbaugh III, 1983) où la concentration en radon est inversement proportionnelle à la taille des fractures.
- le comportement du radon est totalement différent à l'exutoire et dans les forages, en connexion plus ou moins directe avec le drain principal, en réponse aux aléas du climat méditerranéen et aux variations du niveau piézométrique. L'augmentation et les variations du radon à la source pérenne et dans les forages situés sur le drain principal sont directement corrélées aux précipitations et à la piézométrie en période de recharge (de Novembre à Janvier). Les forages non directement reliés au drain principal et situés dans des zones plus capacitatives montrent une augmentation importante du radon durant les périodes d'étiage (de Mai à Octobre). Ce comportement semble plutôt traduire une vidange lente de la zone épikarstique et un entraînement beaucoup plus localisé du radon produit dans les zones superficielles, remplies par du matériel détritique riche en uranium et en radium, source ponctuelle de radon (Figure 6).

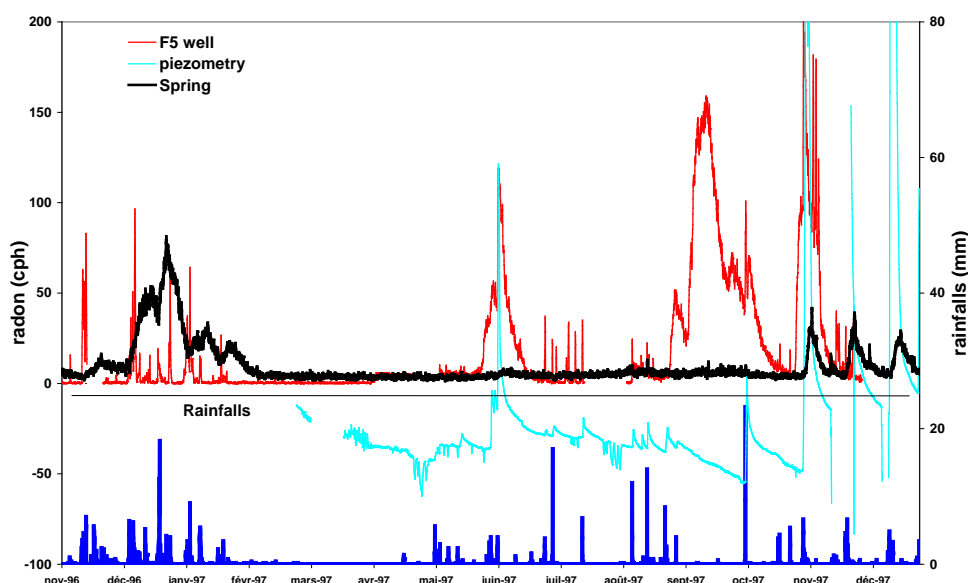


Figure 6 – Aquifère karstique du Lamalou (Causse de l'Hortus) : variation temporelle de Rn^{222} dans le forage F5 et à la source pérenne, en fonction des précipitation et de la piézométrie mesurée dans le drain principal de l'aquifère (Monnin and Seidel, 2002b).

Certains auteurs considèrent que lorsque les conditions rédox le permettent, la source de radon est constituée par des dépôts secondaires d'oxydes et d'hydroxydes de fer et de manganèse qui précipitent dans le sol ou dans les remplissages karstiques. Le radium est adsorbé de manière très efficace sur les dépôts d'hydroxydes et produit le radon, très soluble dans l'eau, ce dernier est ensuite transporté dans l'aquifère jusqu'à l'exutoire (Gainon *et al.*, 2007).

Les résultats obtenus en domaine karstique montrent une fois de plus la nécessité de mesurer le radon en continu ou à un pas de temps qui permet de suivre l'évolution hydrodynamique des aquifères concernés (Pesquet-Ardisson, 2006).

Apports des eaux souterraines en zone côtière

Comme les eaux souterraines présentent, en général, des concentrations en radon infiniment supérieures à celle de l'eau de mer (de 3 à 4 ordres de grandeur), ce gaz radioactif naturel est considéré comme un traceur naturel pertinent de leur décharge en zone côtière. Les eaux souterraines contribuent aux bilans biogéochimique et marin dans les zones littorales et constituent ainsi un apport en nutriments dont le rôle est essentiel pour les écosystèmes côtiers, spécialement en domaine karstique (Kelly Ellins *et al.*, 1990; Cable J. E. *et al.*, 1996; Cable J.E. *et al.*, 1996).

Dès 1998, en collaboration avec le département EAU/RMD du BRGM de Montpellier, j'ai installé une sonde de mesure en continu de la concentration du radon dans le captage de la source sous-marine karstique de la Vise (Etang de Thau, Hérault) (Figure 7). De manière concomitante, des échantillons d'eau de la source ont été régulièrement prélevés pour la détermination des éléments majeurs et des éléments en trace afin de préciser l'origine de la minéralisation de la Vise et mieux comprendre son mode de fonctionnement durant au moins un cycle hydrologique. Le captage a depuis plusieurs fois été détérioré, de manière naturelle ou par une intervention anthropique intempestive, ce qui rend les interprétations difficiles (Rigal, 2006), étant donné les courtes périodes d'enregistrements continus (Rn^{222} , conductivité électrique, température de la source et de l'étang ainsi que la charge hydrostatique de la source vis-à-vis de l'étang).



Figure 7- Panache d'eau douce de la source de la Vise dans l'étang de Thau, (Hérault, France) en Sept. 2005.

J'ai, par la suite, participé à deux projets d'étude des sources sous-marines karstiques, labellisés par le réseau de valorisation RITEAU (Eau et Technologie de l'Environnement),

sans pour autant pouvoir réaliser les mesures de radon prévues initialement : PANACHE (Panaches d'émergences karstiques sous-marines par un véhicule autonome : identification et évaluation), en collaboration avec la société HYTECH, le laboratoire d'Informatique, de Robotique et de Microélectronique de Montpellier (LIRMM), le département EAU/RMD du BRGM de Montpellier et l'unité Gradient de l'Université de Compiègne, de 2002 à 2005 (Laarman, 2003; Courtois and Ladouche, 2005). Un premier essai de simulation de la formation du panache d'eau douce a pu être présenté, en faisant varier le débit de la source (Figure 8). Le projet SYREINES (SYstèmes de REgulation Intelligent des Eaux de Source d'eau douce sous-marine adaptés à une unité de captage industriel en pleine mer), de 2003 à 2007, en collaboration avec l'ISITV et la société NYMPHEA WATER (Carlin *et al.*, 2007) concernait l'instrumentation et les dispositifs de captage possibles dans la perspective d'une exploitation de ces eaux douces. Ces deux projets m'ont prouvé la difficulté de collaboration efficace avec les entreprises privées, en raison des divergences d'intérêt entre recherche et économie de marché.

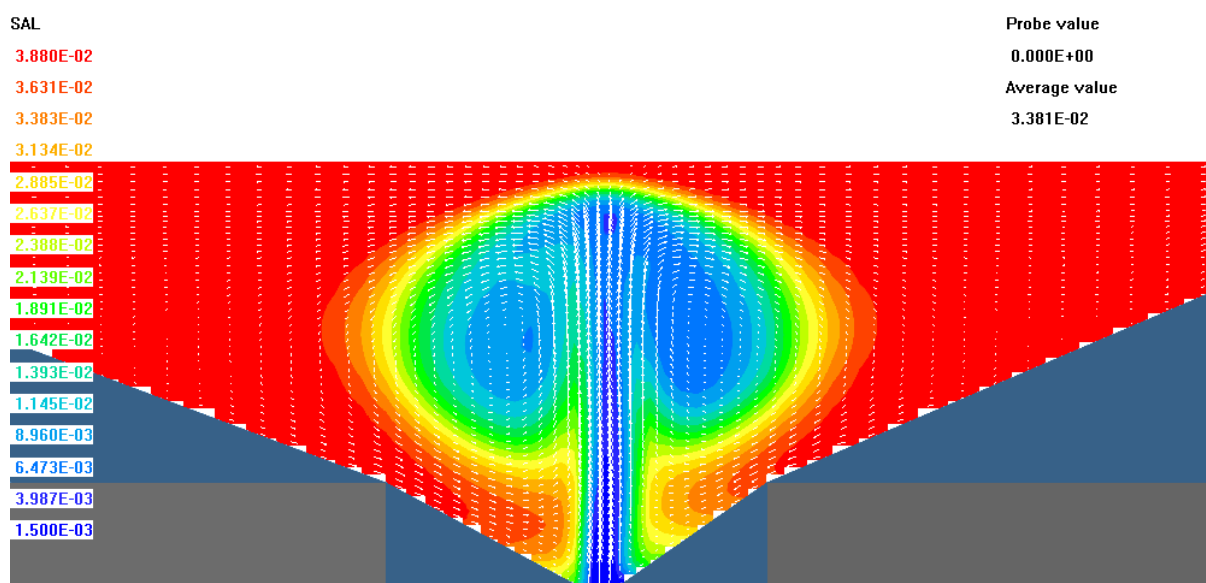


Figure 8 - Champ de salinité (en kg/L) simulé à l'arrivée en surface du panache d'eau douce de la source de la Vise(Hérault) en 3h 20 ; salinité de la source : 1.5 g/L, T° de la source : 20°C, débit de la source : 50 L/s, vitesse initiale de la source : 0.015 m/s (Fleury, 2006)

Dans le cadre de la "New Joint Commission on Groundwater-Seawater Interactions" de l'IAHS et de l'IAPSO, un programme conjoint de l'UNESCO et de l'AIEA, appelé "Nuclear and isotopic techniques for the characterisation of Submarine Groundwater Discharge(SGD) in coastal zones" a été mis en place en 2002. Pour une durée de 5 ans, ce RCP a animé l'étude des apports sous-marins des eaux douces souterraines (SGD) en zone côtière portant sur la comparaison des différentes méthodes et techniques existantes, avec une attention particulière concernant les mesures de radon et de radium. Il consistait principalement en la coordination de campagnes d'intercomparaison sur plusieurs sites distribués sur les côtes du monde entier (SCOR and LOICZ, 2004; Burnett W. C. *et al.*, 2006; Povinec *et al.*, 2008). A la suite d'une incompréhension entre le CNRS et l'AIEA sur la convention de collaboration, je n'ai pu y participer. Mais grâce à l'opportunité du projet européen MEDITATE (FP6-INCO-MPC-PL 509112: MEditerranean Development of Innovative Technologies for integrAted waTer managEmenT)(Dörfliger *et al.*, 2007) et à la convention signée en 2003, entre la DIREN du Languedoc-Roussillon et HSM, je continue à suivre les concentrations en radon et autres éléments chimiques (majeurs et traces) dans la source de la Vise, lorsque le captage est opérationnel.

Rappel

De toutes les méthodes utilisées pour modéliser les mécanismes hydrologiques et hydrogéologiques dans les petits ou grands bassins versants depuis les vingt cinq dernières années, les éléments en trace ont fourni de nouvelles indications pertinentes sur l'âge et les cheminements des mouvements hydriques. L'utilisation de certains isotopes ou rapports isotopiques pour mieux contraindre les sources de solutés ou les réactions a révolutionné la façon d'appréhender les processus géochimiques ou/et biogéochimiques au sein des bassins versants (Kendall and McDonnell, 1998).

A la fin des années 80, l'apparition de techniques nouvelles telles que la spectrométrie de masse à plasma inductif couplé (ICP-MS) a permis la détermination fiable des éléments en trace dans les eaux naturelles. Elles présentaient de meilleures limites de détection et de quantification (<0.1µg/L) qu'auparavant (Beauchemin, 1987; Beauchemin, 1988; Hall, 1988; Beauchemin, 1989; Gregoire, 1990). Cette nouvelle technique d'analyse multi élémentaire a facilité l'emploi des éléments en trace comme traceurs géochimiques naturels de l'origine et des circulations des eaux souterraines en particulier, ainsi qu'une meilleure connaissance ou contrainte des processus d'interactions eau-roche.

La conjonction de ces avancées fondamentales a permis de nouveaux développements en hydrologie et hydrogéologie et a aidé à renforcer les liens entre ces disciplines et la géochimie, la biogéochimie et les études environnementales.

Traçage géochimique de l'origine et des circulations dans les hydrosystèmes continentaux (eaux de surface, eaux souterraines, zones côtières) en milieu méditerranéen et en zone semi-aride

Développements méthodologiques

En plus du suivi des paramètres physico-chimiques et des éléments majeurs dans les eaux naturelles (Ca, Na, Mg, K pour les cations et HCO₃, Cl, SO₄ et NO₃), j'ai développé, dès 1991, les techniques de prélèvement non contaminant d'une part et de filtration en salle blanche des échantillons d'eau d'autre part, pour la détermination des éléments en trace ($1 < [C] < 500 \mu\text{g/L}$). L'accès facilité à l'ICP-MS Plasma Quad 2 Turbo⁺ (VG Fisons[®]) du Centre de Géophysique et Géochimie de Montpellier m'a ouvert de nouvelles perspectives d'investigation du traçage géochimique au moyen de cette technique d'analyse multi élémentaire (Stroh, 1993; Hall *et al.*, 1995). La mise au point d'un protocole d'analyse des eaux souterraines par ICP-MS a été réalisée, tout d'abord sur les eaux d'origine karstique, l'équipement de Montpellier étant jusqu'ici utilisé pour les analyses de roches (Pane-Escribe *et al.*, 1996; Wills *et al.*, 1997; Morton *et al.*, 1998). Nous avons testé la reproductibilité à court et à long terme de l'appareil pour des échantillons d'eau dont la matrice est particulièrement chargée en éléments majeurs, surtout Ca et Na. La limite de détection des éléments et la validité des analyses ont été testées en utilisant un échantillon étalon représentatif des eaux karstiques que nous étudions et un échantillon de référence d'eau de rivière (SLRS-3 puis SLRS-4, National Research Council of Canada) dont les valeurs pour les éléments métalliques sont certifiées.

Li, B, Ti, V, Mn, Co, Cu, As, Rb, Sr, Mo, Cd, Cs, Ba, Pb et U sont les éléments en trace que nous pouvons analyser avec fiabilité (Pane-Escribe *et al.*, 1996) grâce à l'ICP-MS Plasma Quad 2 Turbo⁺ (VG Instrument[®]) en opération au Centre de Géophysique et de Géochimie de Montpellier. La détermination des éléments de transition, tels que Sc, Cr, Fe,

Ni, Cu et même Zn pour lesquels les interférences polyatomiques (espèces moléculaires, oxydes et hydroxydes, ions doublement chargés,...) créées par la matrice dans le plasma semblent aléatoires et impossibles à corriger, est difficile à réaliser en mesure directe par ICP-MS quadripolaire (Figure 9) (Monnin *et al.*, 1998).

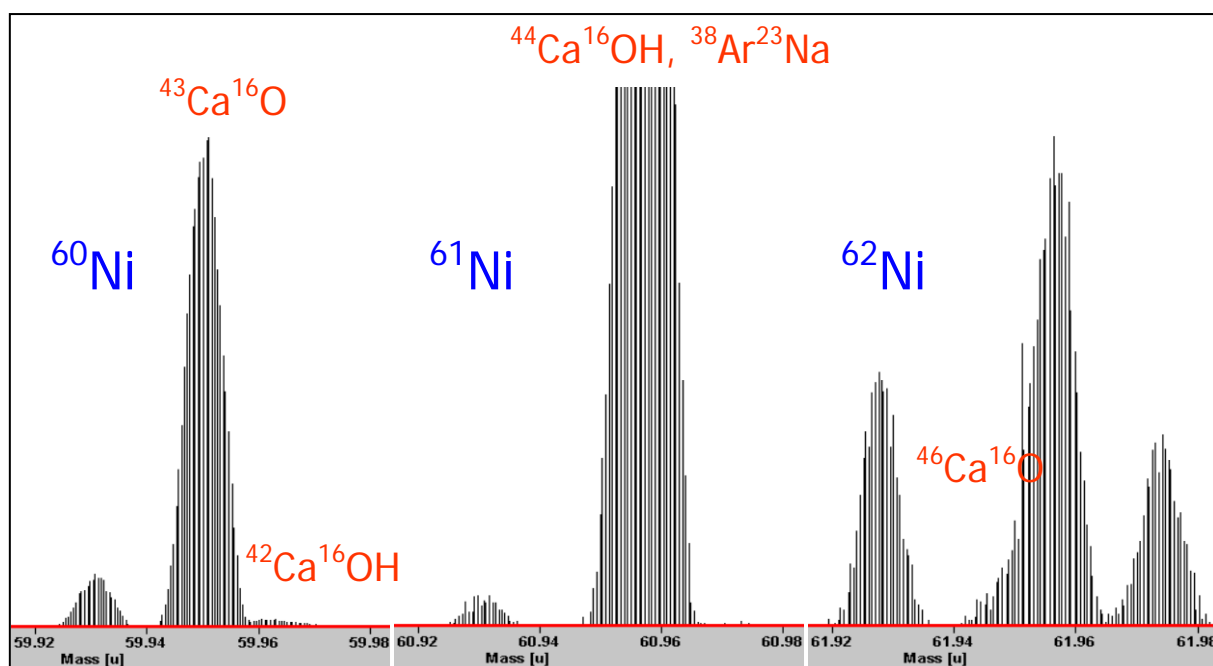


Figure 9- Mesure des trois isotopes du Nickel dans une eau karstique, riche en Ca par ICP-MS quadripolaire (résolution : 0.5 masse AMU) avec les interférences polyatomiques entachant la détermination précise de Ni

La création, fin 2006, du Grand Plateau Technique pour la Recherche "Analyse des Eléments en Trace dans l'Environnement", plate-forme mutualisée du Département de Recherche Terre, Eau et Environnement de l'Univ. de Montpellier 2, nous a permis d'acquérir un Q-ICPMS de nouvelle génération (X seriesII, Thermo Fisher®) équipé d'une cellule de collision/réaction. Ce nouvel équipement nous affranchit de la plupart des interférences polyatomiques qui entachent la mesure des éléments de transition, en particulier entre les masses 40 et 80. Il nous permet en outre, d'élargir la gamme des éléments en trace que nous pouvons déterminer avec une bonne fiabilité, en quasi-routine.

Signature géochimique des karsts et hydrodynamique des réservoirs fracturés

Les ressources en eau des pays méditerranéens sont soumises à une répartition spatiale et saisonnière déséquilibrée. La demande en eau est très forte aussi bien pour les riverains que pour les touristes saisonniers et pour l'agriculture. Les eaux souterraines de ces régions, principalement d'origine karstique, peuvent également être soumises à une exploitation intensive, voire à une surexploitation et à une dégradation de leur qualité par l'impact anthropique, la salinisation des sols et les intrusions marines en zones côtières. Les aquifères karstiques sont des aquifères complexes (Bakalowicz, 1979; Dreybrodt, 1988; Mangin, 1994) dont la caractérisation ainsi que le fonctionnement hydrodynamique et hydrochimique ne sont pas totalement expliqués (Nativ *et al.*, 1999). Pour une meilleure caractérisation de l'origine des écoulements et les modes de circulations des eaux souterraines dans les aquifères, l'utilisation des éléments en trace m'est apparue comme un moyen potentiel d'investigation prometteur dans l'étude de ces aquifères hétérogènes. Mais les données publiées étaient rares au début des années 90.

Le premier site expérimental où a été réalisé un suivi systématique des éléments en trace dissous dans les eaux souterraines est l'**aquifère karstique du Lamalou** (Hérault). Cette étude a été l'objet principal de la thèse de M.B. Pane (soutenue en Juin 1995).

L'évolution spatio-temporelle des concentrations des éléments majeurs et des éléments en trace (Rn^{222} et stables) a permis de confirmer les diverses conditions de circulation des eaux en fonction de la structure de cet aquifère monolithologique (différenciation des zones à forte transmissivité et des zones à transmissivité plus faible) et de préciser les différentes zones d'alimentation de l'aquifère au cours de deux cycles hydrologiques (Pane-Escribe *et al.*, 1996). Les éléments en trace ont permis de déterminer trois origines différentes dans la minéralisation des eaux souterraines : les calcaires (Ba et Sr principalement), les argiles des remplissages karstiques (Li, Rb, Cs, Mo et U) et des apports externes par les pluies ou des pollutions occasionnelles (Zn, Cu, Cd) (Pane-Escribe *et al.*, 1996).

La mesure des éléments en trace dans cinq aquifères de Catalogne (contrat européen **ERBCHBICT930308** sur les échanges de matière et circulation des fluides en milieu karstique) a mis en évidence la signature caractéristique de l'encaissant par les traces dissoutes pour chaque lithologie et type d'aquifère : fracturé ou poreux (Pane *et al.*, 1995). Ce travail a été étendu au pourtour occidental de la Méditerranée par le programme européen **CHRX-CT94-0567** : *A multi-disciplinary global approach of groundwater flows in karstic areas and its consequences for water resources and environment studies*, dont notre UMR était coordonnateur jusqu'à fin 1997. Trois aquifères déjà étudiés du point de vue hydrogéologique mais différents du point de vue lithologique et hydrodynamique, ont constitué les trois sites expérimentaux du programme : **Le Baget** en France, **Adou del Bastareny** en Espagne et **Drama** en Grèce.

Le suivi des paramètres physico-chimiques, des éléments majeurs et des éléments en trace (stables et radioactifs) a été réalisé sur une période de deux ans pour pouvoir considérer au moins un cycle hydrologique complet. L'intercomparaison des résultats obtenus a permis une meilleure compréhension du fonctionnement des aquifères karstiques étudiés, de dégager leurs spécificités locales ou régionales et d'établir pour certains de ces aquifères une cartographie des risques de contamination en cas de pollution accidentelle (Monnin *et al.*, 1998).

Deux conventions de recherche signées avec le centre du CEA-Cadarache, en 1999 et en 2000, pour la caractérisation géochimique des eaux souterraines situées sous le centre de recherches nucléaires (*Conventions CEA-UM2-CNRS V.3191.001 et CEA-UM2-CNRS C4913/V.3192.001*) m'ont permis de mieux identifier du point de vue chimique (éléments majeurs et éléments en trace) les deux aquifères principaux, miocène et créacé. La complexité géologique de la zone a empêché d'associer ces variations du chimisme des eaux à un fonctionnement hydrodynamique simple.

Origine et évolution des eaux souterraines: signature des Terres Rares (REE)

En 1994, j'ai intégré l'équipe de Géochimie de la nouvelle UMR Géofluides-Bassins-Eaux de l'UM2. En collaboration avec C. Dupuy et F. Elbaz-Poulichet, j'ai entrepris d'utiliser la signature caractéristique des Terres Rares (REE) dans les eaux afin de tracer naturellement l'origine des eaux dans les aquifères et évaluer les proportions de mélange éventuel des différentes masses d'eau (Smedley, 1991; Johannesson *et al.*, 1997). La distribution de ce groupe homogène d'éléments dans les eaux est principalement héritée des roches et des sédiments avec lesquels elles interagissent.

Généralement, les concentrations des REE dans les eaux naturelles sont très faibles. J'ai tout d'abord adapté une méthode de préconcentration des échantillons d'eau sur résine inerte dopée avec un complexant organique fixateur de ces 14 éléments, afin d'éliminer la matrice, source d'interférences impossibles à éliminer lors de la détermination par ICP-MS quadripolaire (Shabani *et al.*, 1992).

Un premier contrat de recherche avec les établissements thermaux de Balaruc-les-Bains (Hérault, France) nous a permis de déterminer la composition chimique des eaux thermales (majeurs, traces et REE), de préciser leur origine dans un contexte géologique complexe (Seidel *et al.*, 1999). Une modélisation inverse nous a permis d'évaluer la proportion de mélange dans chacun des forages entre un pôle thermal (forages F9 et S12), un pôle marin ou représentant d'anciennes saumures piégées et un pôle karstique (forage FJ), comme l'illustrent le tableau 1 et la figure 10.

Pôles	F5	F8	F6B	F6A	Cauvy
Thermal (F9)	0.99 ± 0.01	0.87 ± 0.05	0.14 ± 0.02	0.05 ± 0.01	-
Karstique (FJ)	-	-	0.84 ± 0.01	0.94 ± 0.01	0.99±0.01
Marin ou saumure	< 0.01	0.13 ± 0.02	0.02 ± 0.01	0.01 ± 0.01	<0.01

Tableau 1- Composition chimique des forages thermaux de la presqu'île de Balaruc (Hérault, France) en 1999, calculée par modélisation inverse (Seidel *et al.*, 1999).

Une étude plus étendue du système karstique de Thau considérant, en plus des éléments en trace, des terres rares et des éléments majeurs, les isotopes stables de la molécule d'eau (^{18}O et ^2H), le rapport isotopique du strontium $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, ^{36}Cl , ^{14}C et ^3H confirme l'existence de ces trois pôles dans la composition géochimique des eaux. Elle suggère que les eaux thermales sont relativement récentes (100 ka < âge < 150 ka) et que la température du réservoir profond est comprise entre 80-100°C (Aquilina *et al.*, 2002).

Les mesures de ^{13}C du CO_2 dissous indiquent la présence de CO_2 profond, caractéristique de la région (Puradimaja, 1991). Aquilina *et al.* (2003) ont d'ailleurs confirmé la complexité du système de Thau et les mécanismes de circulations des eaux profondes : la mise en contact entre les eaux thermales et les écoulements karstiques se ferait à la faveur d'une structure géologique qui permet la remontée des eaux thermales chaudes et salées. Cette structure semble suivre un dispositif particulier au niveau de la presqu'île de Balaruc.

Les liaisons entre cet accident tectonique, les différents réservoirs, le socle et son emplacement restent pour le moment encore hypothétiques (Aquilina *et al.*, 2003).

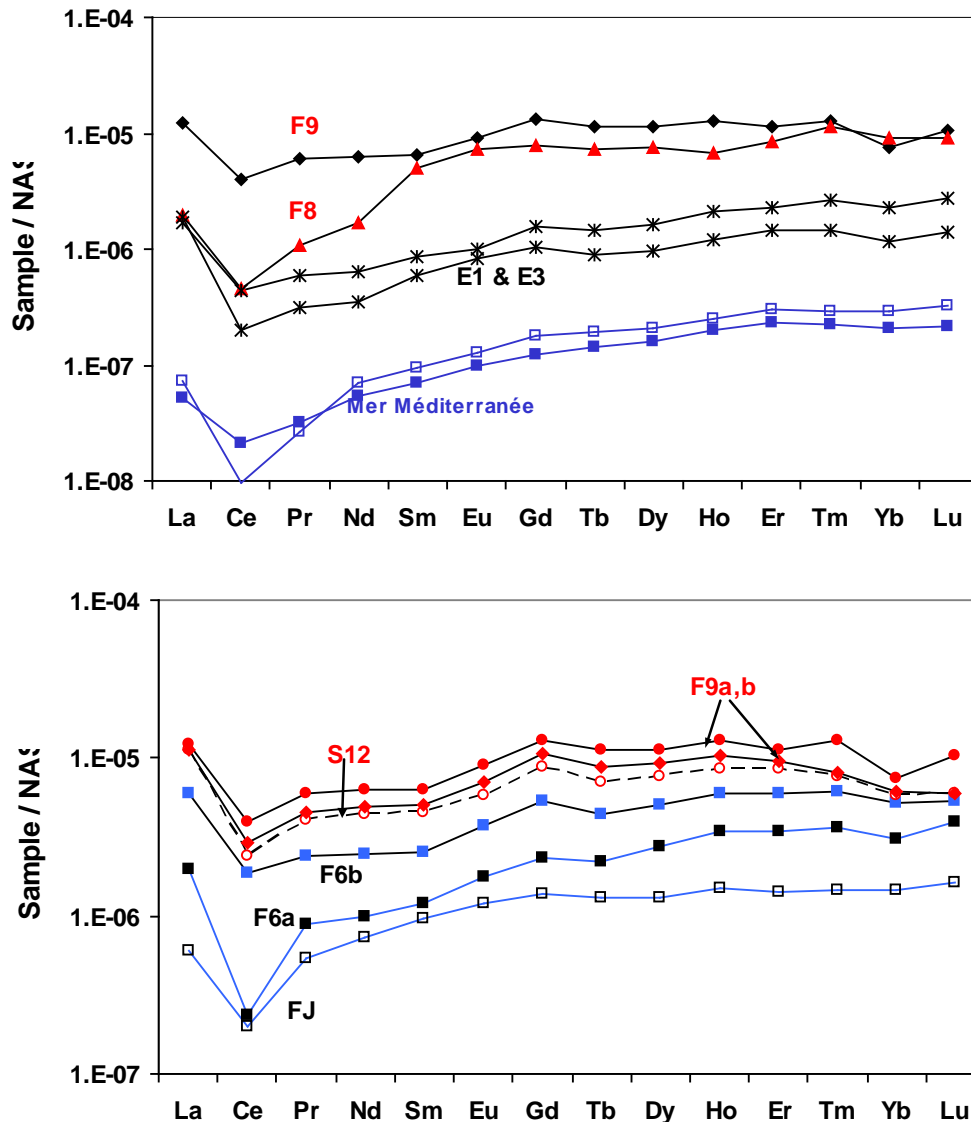


Figure 10- Profils normalisés au NASC des REE des eaux échantillonnées dans les forages de la presqu'île de Balaruc (Hérault, France) ; FJ : forage du massif karstique de la Gardiole, F6, F8, F9 et S12 : forages thermaux, E1 et E3 :étang de Thau (Aquilina et al., 2002).

Transferts superficiels et souterrains dans les bassins côtiers méditerranéens : Impacts anthropiques

Pollutions d'origine minière

- Le doctorat de M. El-Bouch (1996) m'a conduit à m'intéresser à l'origine de la minéralisation des eaux de surface et souterraines dans la région de **Lodève**, en relation avec la dernière exploitation de **mines d'uranium** (El-Bouch, 1996). Nous avons pu mettre en évidence l'impact de la mine et des ruissellements des stériles miniers, exposés à l'air libre, sur le réseau hydrographique, avec des concentrations élevées en Molybdène ($[C] > 0.1$ mg/L) et Uranium ($[C] > 1$ mg/L) dans la rivière Lergue, en aval de la mine. Ces concentrations diminuaient à la confluence avec le fleuve Hérault, mais restaient encore élevées ($[C] > 0.3$ mg/L).

En 2007, plus de dix ans après l'arrêt de l'exploitation minière, les concentrations en U ont encore diminué à l'aval de la mine mais varient suivant les conditions

hydrologiques : $[C_U] \sim 0.3$ mg/L en étiage, $[C_U] \sim 0.8$ mg/L en période de hautes eaux. Elles sont redevenues quasi-normales à la confluence avec l'Hérault.

- Dans une étude menée en collaboration avec l'UFZ Leipzig, la distribution et le comportement des Terres Rares dans les eaux acides (lac et eaux souterraines) du **district minier de la Basse Lusatia** (Allemagne), ont montré que les fortes concentrations en REE du lac 111 pouvaient être expliquées par des arrivées d'eau souterraine, constituée d'un mélange de l'aquifère quaternaire (ouest du lac) et de l'aquifère des déblais miniers (sud du lac) (Bozau *et al.*, 2004). Par contre, les profils des REE des eaux du lac, normalisés au NASC, ne présentent pas d'enrichissement en terres rares moyennes, trait caractéristique des eaux minières acides souvent reporté dans la littérature (Figure 11) (Johannesson and Lyons, 1995; Elbaz-Poulichet and Dupuy, 1999).

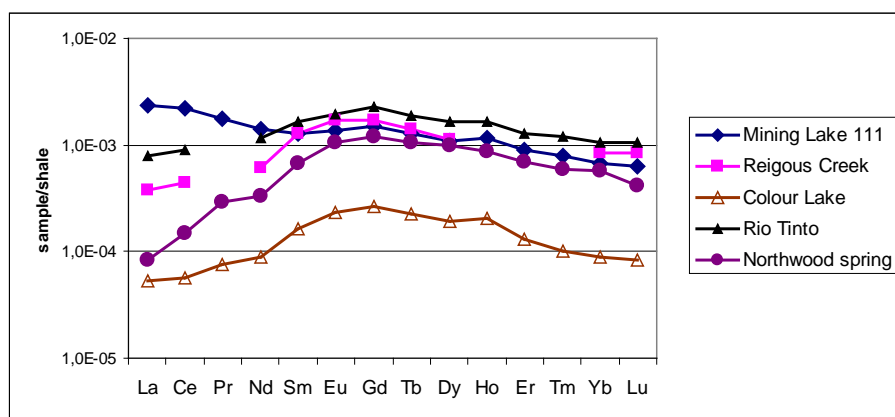


Figure 11- Profils normalisés au NASC des REE dans différentes eaux de drainages miniers acides (Bozau *et al.*, 2004)

- Les stériles de la mine abandonnée de Bournac (Haute vallée de l'Orb, Aude) constituent une source diffuse mais permanente d'arsenic et d'antimoine. Ils sont libérés, par l'intermédiaire de l'oxydation des sulfures constituant une grande partie des déchets abandonnés à ciel ouvert, dans les eaux de ruissellement et dans le réseau hydrographique proche de la mine. Nous avons pu mettre en évidence que les oxydes de fer transportent principalement ces deux métalloïdes dont le comportement est différent. En milieu oxydé, Sb est préférentiellement remis en solution alors que As est plus facilement mobilisé en milieu réducteur (Casiot *et al.*, 2007). En milieu aérobie, la présence de bactéries favorise la mise en solution de ces deux éléments toxiques, même s'ils se présentent sous leur forme oxydée la moins dangereuse. En milieu anaérobie, elle favorise seulement la mise en solution d'As.

Transferts superficiels et souterrains dans les bassins côtiers méditerranéens

Dans la continuité du travail entrepris sur les eaux thermales de la presqu'île de Balaruc, j'ai entrepris en collaboration avec Françoise Elbaz-Poulichet (UMR HydroSciences) une étude des apports des eaux de surface (principalement la Vène, seule rivière pérenne du bassin de Thau) et des eaux souterraines (karstique : source sous-marine de la Vise; thermale : rejets de l'établissement balnéaire) à la zone d'échange eau douce-eau salée que représente l'étang de Thau. L'étang est un site expérimental pilote d'HSM, dans le cadre du chantier *Lagunes Méditerranéennes* du Programme National "Environnements Côtiers".

Parallèlement à l'évolution temporelle de la salinité, nous avons pu quantifier les échanges par les variations spatio-temporelles des éléments traces et mieux contraindre les proportions de mélange par l'évolution des profils des Terres Rares caractérisant les différents pôles en présence (Elbaz-Poulichet *et al.*, 2002b).

Les études menées sur l'Etang de Thau, sur la rivière La Vène et sur les rejets des principales stations d'épuration du bassin montrent que l'activité anthropique peut modifier la distribution des REE. Les anomalies de Gadolinium (Figure 12) sont dues à l'utilisation d'un agent contrastant à base de Gd en Imagerie par Résonance Magnétique (IRM). Ce composé, très stable et très soluble, n'est pas éliminé par les traitements classiques des eaux usées. L'excès de Gd dans les eaux permet d'identifier et de quantifier la réutilisation des eaux usées dans les réseaux de distribution d'eau potable (Bau and Dulski, 1996; Moeller *et al.*, 2000).

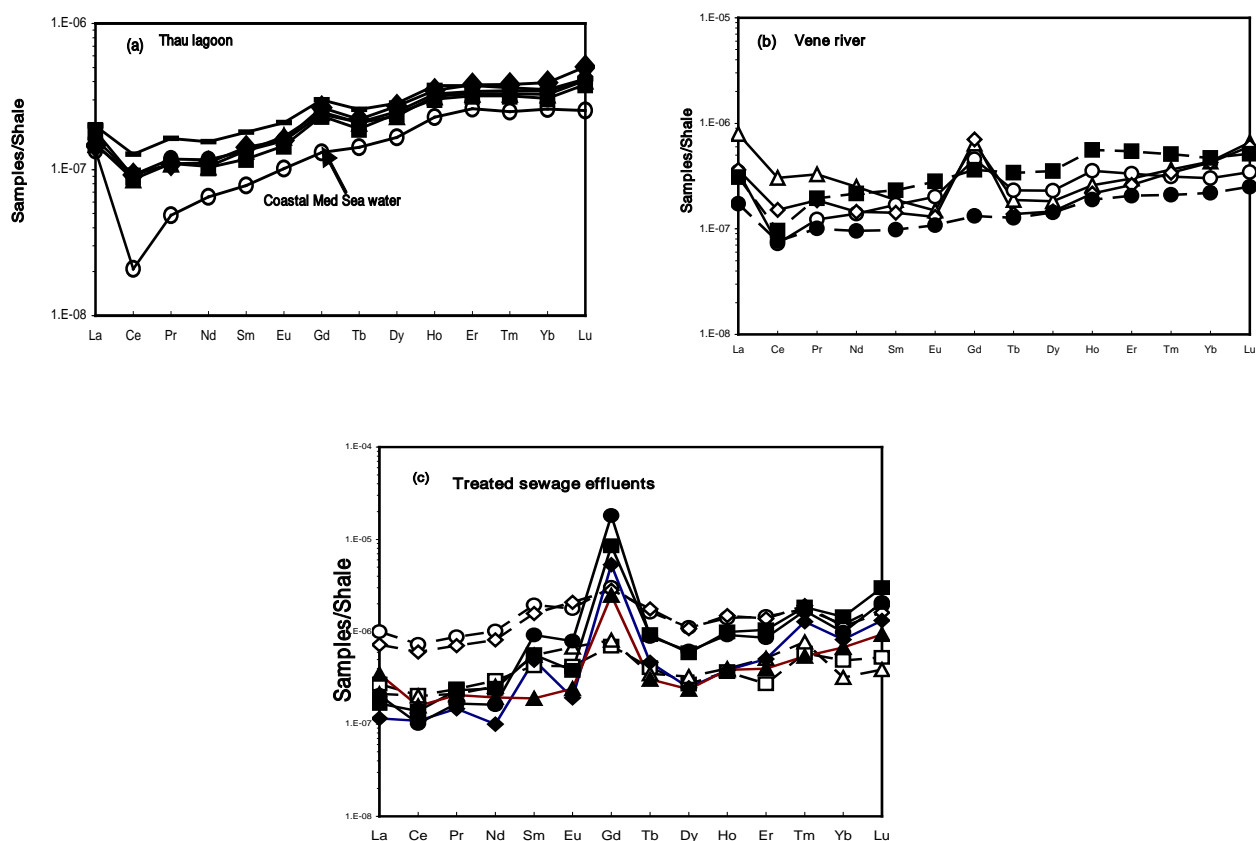


Figure 12- Profils de Terres Rares normalisés au North American Shales Composite(NASC). (a) : eau de mer et eaux de l'étang ; (b) symboles pleins : rivière Vène en amont des stations d'épuration de Poussan et Montbazin, symboles vides : rivière Vène en aval des rejets des STEP ;(c) effluents des STP de Montbazin (cercles), Poussan (carré plein), Pinet(losange) et Mèze (triangle)(Elbaz-Poulichet *et al.*, 2002b)

Cette nouvelle voie d'investigation de la réutilisation accidentelle ou intentionnelle des eaux usées par le suivi des anomalies de Gd a représenté le sujet principal de la thèse de doctorat de M. Rabiet (Rabiet *et al.*, 2006). La zone d'étude considérée est représentée par le bassin d'alimentation du fleuve Hérault (2500 km²), avec des lithologies contrastées du Nord au Sud : socle métamorphique et grès permien, domaine karstique et plaine alluviale. Deux campagnes exhaustives de prélèvements (75 échantillons comprenant stations d'épuration, captages pour l'AEP et fleuve Hérault) ont été réalisées en période d'étiage, en Février et Juillet 2003 et en période de hautes eaux en 2004 et 2005.

Les profils des Terres Rares se distinguent suivant les différents domaines lithologiques. Les anomalies de Gd existent dans tous les effluents des 23 stations d'épuration échantillonnées mais aussi dans plusieurs captages d'alimentation en eau potable ainsi que dans les deux affluents les plus au sud du fleuve Hérault, la Peyne et la Thongue (Figure 13) (Rabiet *et al.*, 2005). L'étude des variations saisonnières indique que, malgré les faibles débits des rivières en été, l'impact des rejets d'eaux usées est moins marqué durant cette période, contrairement à ce que nous avons mis en évidence dans la Vène et l'étang de Thau (Elbaz-Poulichet *et al.*, 2002). Ces observations sont attribuées aux stratégies de rejet, qui visent à ne pas déverser les effluents de stations d'épuration directement dans le fleuve Hérault mais à proximité, dans des fossés ou petits ruisseaux (Rabiet *et al.*, 2009).

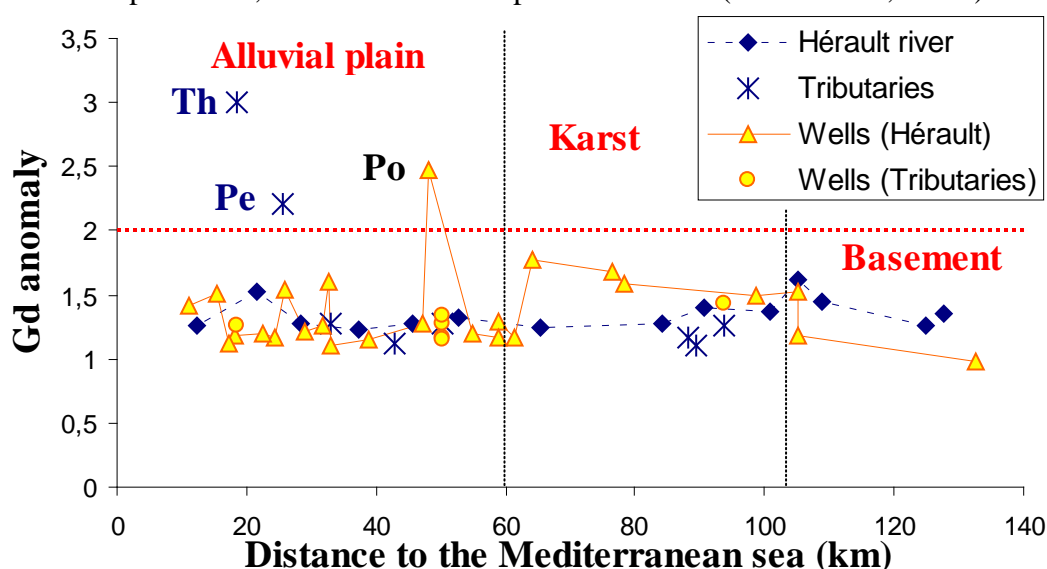


Figure 13- Anomalies de Gd mesurées dans les captages en eau potable et les eaux de surface du bassin de l'Hérault (Rabiet *et al.*, 2005).

Ce travail de recherche assura la continuité avec le projet « ENIMED » de l'APR PNETOXII (2001-2004): *Identification et quantification de substances à visée thérapeutique ou diagnostique dans les stations d'épuration et évaluation des effets potentiels sur des organismes non cibles*. Nous avons mis en évidence des anomalies significatives de gadolinium d'origine anthropique dans les stations d'épuration (STEP) de Mèze, de Montpellier où l'anomalie est la plus importante, ainsi que dans deux STEP de l'agglomération lyonnaise : Châtillon/Chalaronne et Pierre Bénite (Figure 14). L'anomalie se retrouve même dans l'eau distribuée sur le campus de l'Université Montpellier 2, mais dans des proportions moindres, mais qui traduit tout de même un recyclage des eaux usées.

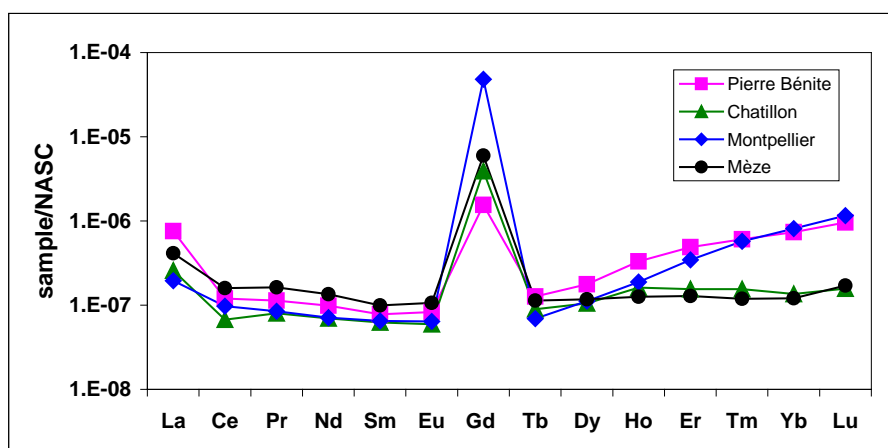


Figure 14- Profils normalisés des REE des effluents de STEP présentant une anomalie de Gd

Les travaux de M. Rabiet ont permis de mieux contraindre l'origine des eaux présentant des anomalies de Gd par une approche multi-traceurs originale, faisant intervenir à la fois le gadolinium, les rapports élémentaires Sr/Ca, B/Sr et Cl/B. Après évaluation de ces différentes contributions, les contaminations par les eaux usées ont été confirmées dans le fleuve Hérault et ses deux affluents les plus méridionaux ainsi que dans plusieurs captages d'eau potable. Les eaux souterraines sont donc vulnérables aux apports d'eaux usées lors de la recharge de l'aquifère, c'est-à-dire en période de fortes précipitations. De plus, cette contribution est estimée de 20 à 40% dans deux captages selon la saison. Enfin, ce recyclage des eaux usées est confirmée par la présence de contaminants émergents tels que les substances pharmaceutiques (principalement caféine, carbamazépine, diclofenac, paracétamol) dans les sites exhibant une anomalie de Gadolinium (Rabiet *et al.*, 2006). Les procédés de traitement des eaux des STP n'éliminent pas la totalité des substances pharmaceutiques. La présence de ces produits pharmaceutiques ainsi que des anomalies positives de Gd traduit l'impact négatif du recyclage des eaux usées en termes de contaminations pharmaceutiques.

Mécanisme des émissions et des transferts de micropolluants dans les eaux de surface

Bassin de la Seine

En collaboration avec le CEMAGREPH (M.H. Tusseau, QHAN, Antony), j'ai participé au projet *Bilan de la contamination métallique du réseau hydrographique de la Seine* dans le cadre du PIREN Seine-2003. Des premiers essais sur la mesure intégrative des métaux dissous biodisponibles par la technique des DGT (Diffusive Gradient in Thin film), réalisés en laboratoire et sur site en 2002, ont montré la faisabilité de la mesure sur site. En effet, la fraction dissoute métallique, seule vraiment susceptible d'effets éco-toxicologiques dans le milieu fluvial, est difficile à mesurer. Nous avons donc proposé et réalisé un suivi (Février, Avril, Mai et Juillet 2003) des variations saisonnières de la contamination métallique dissoute et labile en deux sites situés en amont et en aval de Paris. Les premiers résultats ont été présentés en Septembre 2003. L'ensemble des résultats obtenus durant les campagnes réalisées en 2003, 2004 et au printemps 2005 sur la Marne et la Seine ont été synthétisés (Elbaz-Poulichet *et al.*, 2006; Tusseau-Vuillemin *et al.*, 2007). Les concentrations en éléments traces dissous (Li, B, Mn, Cu, As, Rb, Sr, Mo, Cd, Ba, Pb) montrent que les deux rivières sont fortement contaminées. Les variations temporelles de Li, B, Rb, Sr et Ba sont dues à une simple dilution en fonction du débit. Par contre les concentrations en Mn, Cu, Mo, Cd et Pb varient essentiellement en fonction des conditions d'oxydoréduction.

Etang de Thau

Cette lagune méditerranéenne est fragilisée par l'urbanisation et l'activité viticole intensive. L'étude des métaux traces permet d'évaluer le degré de pollution de la lagune et de leur devenir en fonction des apports externes et des variations saisonnières. Les mesures de concentration en Pb, Cu, Cd mais aussi en éléments redox (Mo, Mn, As et U) dans l'eau, le particulaire, les sédiments de l'étang et dans les principales sources potentielles (rivières, eaux souterraines et apports atmosphériques) ont été réalisées pour mieux contraindre les études d'écotoxicologie entreprises avec le groupe de C. Casellas (UM1) qui a rejoint notre UMR en 2003.

Dans le cadre du projet **MICROBENT** (ART1 du PNEC 2001-2003), coordonné par le LSCE (Gif/Yvette) et le LGE (Paris 7), les apports en métaux et l'occurrence de périodes d'anoxie ont été reconstitués dans la colonne sédimentaire de l'étang (Elbaz-Poulichet *et al.*, 2005). Le travail entrepris dans Microbent a été poursuivi en 2003-2005 au sein de l'atelier du PNEC "**cycle et spéciation des contaminants chimiques en milieu lagunaire**" du chantier **Lagunes Méditerranéennes** du Programme National de l'Environnement Côtier.

Nous avons testé et validé en milieu marin et lagunaire la méthode des DGT durant la dernière campagne de Microbent sur l'Étang de Thau en Mai 2003. Cinq sites ont été équipés durant les campagnes d'Octobre 2003 et du printemps 2004 pour la détermination des concentrations des métaux labiles dans la colonne d'eau. En dépit de la mise en évidence d'apports anthropiques de métaux dans les sédiments, la colonne d'eau présente des concentrations en Ni, Cu, Cd, Pb similaires aux eaux de surface de la Méditerranée à l'exception du cuivre dissous (Metzger *et al.*, 2007; Kawakami *et al.*, 2008). Les concentrations élevées en Cu (jusqu'à 5.3 pM) reflètent d'une part des apports significatifs d'origine anthropique et une plus grande solubilité comparée aux autres métaux. Mais les concentrations observées sont toutefois trop faibles pour avoir un effet toxique direct sur les coquillages cultivés dans l'étang.

Variabilité hydrologique : analyse, mécanismes et impacts sur les ressources en eau

Amorcée en 1999, ma collaboration avec l'équipe MEVHISA de notre UMR (projet PNRH : *Approches hydrodynamique et géochimique du fonctionnement hydrologique dans la dépression piézométrique fermée de Dantiadou, Niger occidental*) s'est renforcée au cours du temps par ma participation, en temps que géochimiste des eaux, à plusieurs projets PNRH, Tchad et Européen.

Zone sahélienne : région de Niamey (Niger)

La remontée constante, au cours de la décennie, du niveau de la nappe du Continental Terminal 3 située dans le degré carré de Niamey (Leduc *et al.*, 2001) s'accompagne d'une augmentation concomitante de la conductivité et de la minéralisation. Même très faible, cette minéralisation est particulièrement favorable aux investigations géochimiques. Nous avons pu définir un état naturel, avant les perturbations climatiques des dernières décennies, et comprendre l'augmentation actuelle de la salinité. Elle est une conséquence de l'augmentation de la recharge et du lessivage de zones précédemment inertes pour l'infiltration profonde, comme en témoignent les hausse et baisse saisonnières de la minéralisation, synchrones de la fluctuation piézométrique (Elbaz-Poulichet *et al.*, 2002a).

L'augmentation de la minéralisation de la nappe se manifeste par des concentrations anormales en certains éléments, comme Ca, HCO₃, Na ou K et des teneurs parfois très spectaculaires en nitrate (jusqu'à 100 mg l⁻¹) dans un milieu qui ne connaît pas d'utilisation d'engrais artificiels. Les teneurs en δ¹⁵N, entre +3 et +8 ‰, indiquent un intervalle cohérent avec une origine naturelle des sols (Favreau *et al.*, 2003). Le changement du couvert végétal et l'augmentation induite du ruissellement et de la recharge expliquent cet apport important à la nappe. Comme pour la piézométrie, on peut s'attendre à une hausse généralisée de la minéralisation des eaux souterraines, affectant d'abord les abords des zones de recharge principale, les mares et bas-fonds, et se diffusant ensuite à l'ensemble de l'aquifère.

Les petits bassins endoréiques indépendants du degré carré de Niamey subissent une très forte anthropisation. Les variations anormales de la concentration des éléments majeurs constatées dans certains puits et forages suggèrent une influence anthropique plus marquée (déforestation intensive et pratique de l'écobuage) qui favorise durant la période des pluies le lessivage des sols enrichis en ces éléments par les aérosols sahariens (Favreau *et al.*, 2004).

En parallèle aux travaux développés dans la région de Niamey, HSM s'intéresse également depuis une décennie au très grand endoréisme du bassin du lac Tchad, plus vaste bassin endoréique au monde ($2.5 \times 10^6 \text{ km}^2$). Le bassin dans son entier, et tout particulièrement le lac, a fait l'objet de très nombreuses investigations hydrologiques de l'ORSTOM dans les années 60 et 70. Milieu bien moins anthropisé que la région de Niamey, le bassin du lac Tchad (BLT) nous permet de travailler sur des perturbations essentiellement climatiques de l'hydrologie mais nous oblige à considérer des échelles bien plus vastes dans l'espace (jusqu'à $5 \times 10^5 \text{ km}^2$) et le temps (jusqu'à quelques milliers d'années). L'extension du Mégalac-Tchad, comparée à l'actuel, illustre parfaitement l'ampleur des phénomènes à considérer (Figure 15).

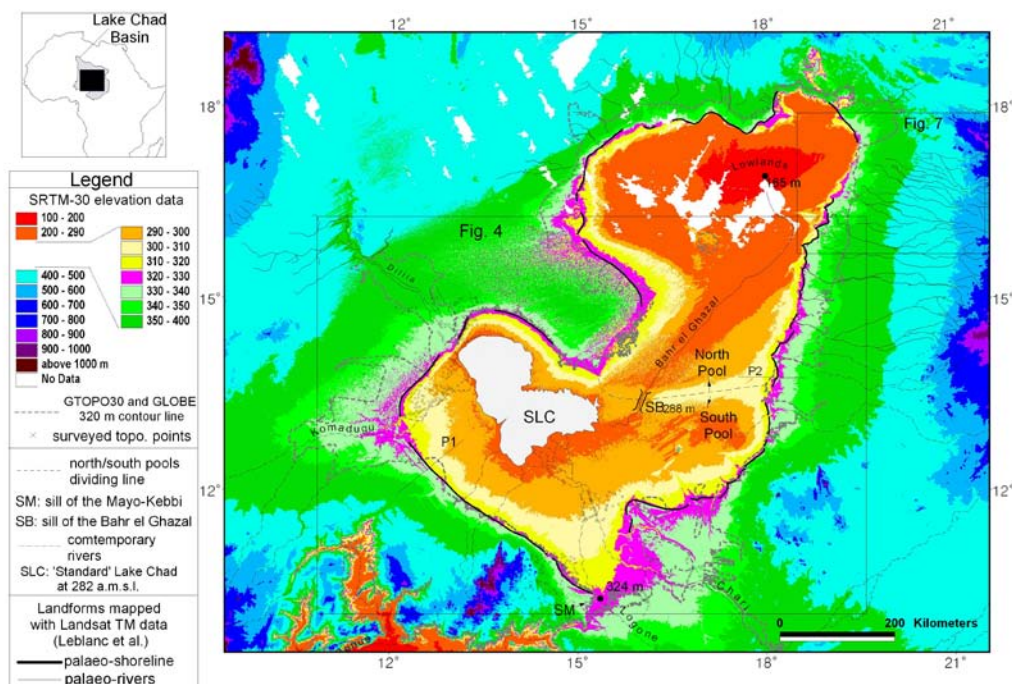


Figure 15- Le lac Tchad « standard » de 25 000 km² au XXe siècle (SLC) et les contours du Mégalac Tchad de 340 000 km² aux optimums climatiques du Quaternaire (Leblanc et al., 2006).

Le projet PNRH-ECCO (2003-2005) "*Impacts de la variabilité climatique et des activités anthropiques sur le fonctionnement hydrologique dans le bassin du lac Tchad*", coordonné par HSM visait à étayer et compléter les connaissances déjà acquises sur le fonctionnement hydrologique du bassin du lac Tchad en explorant l'évolution de la composition chimique de la nappe du quaternaire, plus particulièrement au niveau des dépressions piézométriques et des dômes piézométriques. L'identification des flux chimiques qui correspondent aux flux hydrologiques entre les différents compartiments a été abordée par l'utilisation de traceurs environnementaux (isotopes du strontium, éléments majeurs, éléments en trace, isotopes stables de la molécule d'eau) pour mieux contraindre les différents termes de flux entre rivière, lac et aquifère (Seidel et al., 2004).

Les diverses observations hydrologiques et hydrogéologiques accumulées depuis des décennies avaient souligné l'intervention cruciale des dépressions et dômes piézométriques dans les processus de l'écoulement de l'eau dans la nappe libre, dans sa recharge et dans l'hétérogénéité de sa réponse spatio-temporelle. La compréhension des mécanismes de mise en place et de maintien de ces singularités piézométriques requiert la combinaison d'approches variées (hydrodynamique, géochimie, modélisation...).

En fait, les précédentes investigations hydrochimiques réalisées sur le bassin (1970-2000) ne s'étalent que sur des périodes relativement courtes. Les prélèvements n'ont été effectués que dans des régions particulières de l'aquifère quaternaire et dans quelques zones

du lac. Elles sont par conséquent insuffisantes pour représenter la variabilité spatio-temporelle des événements géochimiques mais ont tout de même été prises en compte (Lemoalle *et al.*, 2005)

Les premiers résultats obtenus sur deux campagnes (Nov. 2003 et Fév. 2004) nous ont suggéré que la minéralisation des eaux de la nappe phréatique est différente de celle mesurée pendant les années 70, consécutivement aux sécheresses des années 70 qui ont affecté la recharge de la nappe. Avec la thèse de doctorat de R.Zairi, initiée en Septembre 2004 et soutenue en Déc. 2008, une double approche géochimique, plus exhaustive, et hydrodynamique de l'identification des processus d'acquisition de la minéralisation dans les dépressions piézométriques du Kadzell (Niger) et du Bornou (Nigeria) a été considérée (Zairi, 2008).

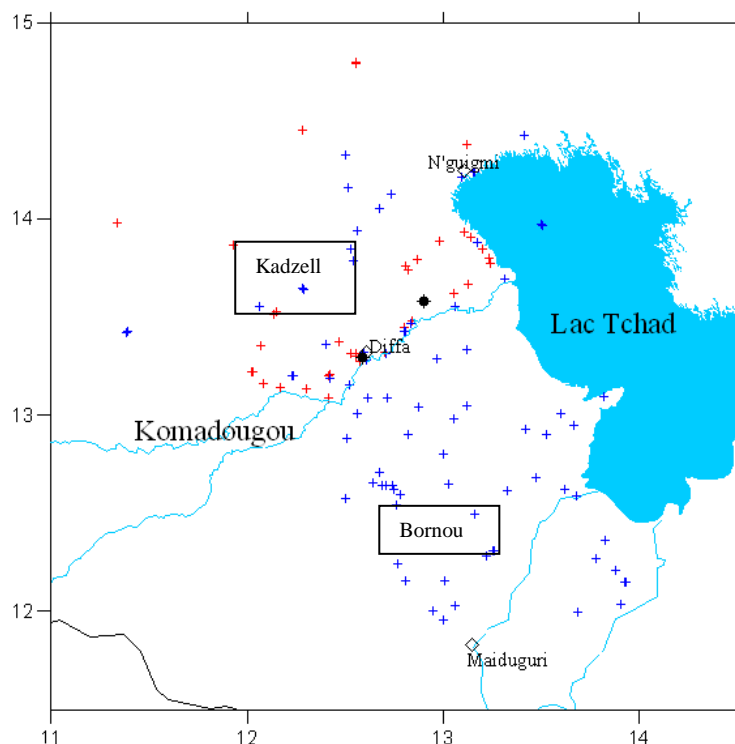


Figure 16 - BLT : carte de localisation des points de prélèvement ; + : 2003, + : 2004, 2005 et 2006.

Ce travail a apporté des éléments de connaissance essentiels sur le fonctionnement hydrologique du BLT, en réponse à l'hydrodynamique actuelles et aux pulsations humides/arides qui se sont succédées au BLT depuis l'Holocène moyen.

L'étude de l'évolution des éléments majeurs et en trace en fonction des teneurs en ^{18}O suivant les directions des flux hydrodynamiques a permis de déceler un processus de mélange entre des eaux évaporées à faibles teneurs en chlorures, à proximité des zones de recharge actuelle, et une eau chlorurée à faibles teneurs isotopiques au centre de chacune des dépressions. A ce processus de mélange s'ajoutent l'altération des aluminosilicates et un échange cationique avec la matrice argileuse de l'aquifère.

L'eau au centre des dépressions, isotopiquement appauvrie et riche en chlorure (Figure 17) représente l'empreinte d'une paléo recharge massive, datant au moins du dernier maximum humide holocène. Cette recharge a entraîné et puis piégé les sels accumulés durant les phases arides antérieures. L'ancien Mégalac Tchad est le vecteur le plus probable de transferts des sels au sein de l'aquifère.

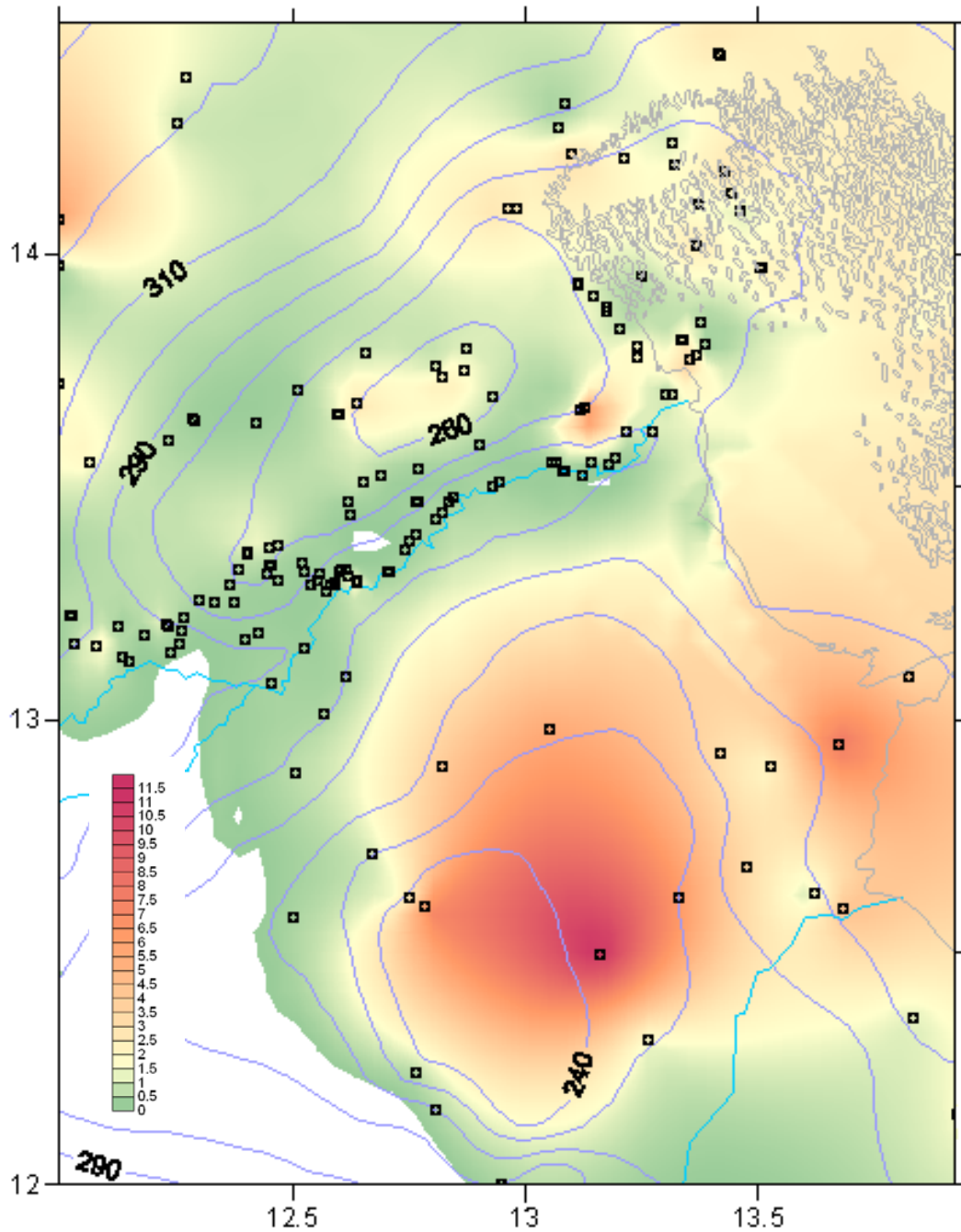


Figure 17 - BLT : distribution spatiale de la concentration en chlorure (meq/L) dans les eaux souterraines et piézométrie de la nappe libre(Zairi, 2008)

L'étude de la distribution spatiale des éléments dissous délimite différents secteurs : les zones où une recharge par les précipitations et les eaux de la rivière Komadougou Yobé est possible sont caractérisées par de faibles conductivités électriques, de faibles teneurs en Cl, B, Li, Sr et Rb et des teneurs élevées en Ba. En direction du centre des deux dépressions piézométriques, les eaux souterraines acquièrent une minéralisation plus forte (Figure 18).

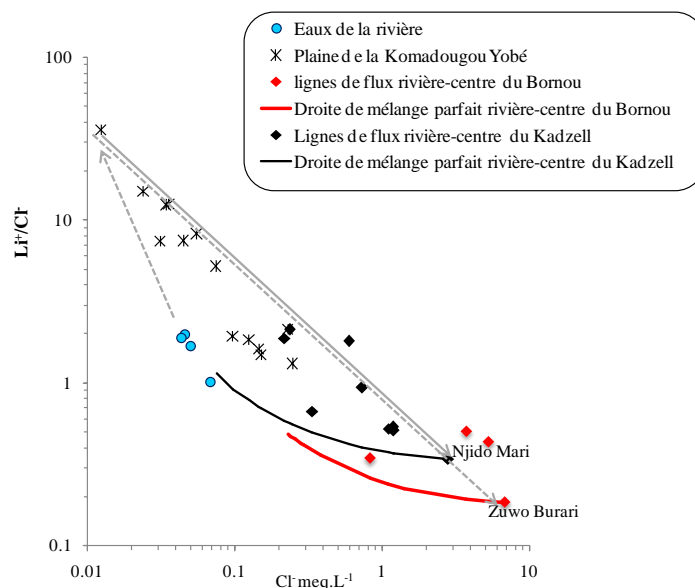


Figure 18 - BLT : Li/Cl vs. Cl dans les eaux de surface et souterraines suivant les directions de flux rivière-centre des dépressions du Kadzell (Njido Mari) et du Bornou (Zuwo Burari) (Zairi, 2008).

La modélisation hydrodynamique entreprise a été calée et validée à partir des données piézométriques disponibles depuis 1960. Le modèle montre la nécessité d'une évapotranspiration dominante au centre des deux dépressions et des faibles perméabilités pour reproduire la nappe en "creux". Il confirme les résultats isotopiques avec une recharge uniquement latérale, des apports réduits depuis la rivière et le lac Tchad. Le régime transitoire depuis l'Holocène moyen (6300 B.P.) montre l'évolution de la nappe libre après la disparition du Mégalac, tout comme il fournit les premières caractéristiques du mélange. Les résultats acquis depuis 2004 doivent être valorisés et seront très utiles pour la poursuite des études du BLT dans le cadre du projet **SAHELP**, "Sahara and Sahel vulnerability : lessons from the past" du programme **Vulnérabilité : milieux et climats** de l'ANR (2006-2009).

Zone soudano-sahélienne : Bassin de la Donga (Haute Ouémé, Bénin)

HydroSciences participe au programme international **AMMA** (Analyse Multidisciplinaire de la Mousson Africaine ; <http://www.amma-international.org>). Ce programme a pour but d'identifier et d'analyser en détails, les processus physiques qui doivent permettre de mieux comprendre les mécanismes de la Mousson de l'Afrique de l'Ouest. La majorité des expérimentations sont réalisées sur un transect nord-sud du Sahara au Golfe du Bénin. Le thème de recherche développé à HSM vise à caractériser le cycle continental de l'eau sur l'ancien degré carré de Niamey (Niger) et sur le haut bassin de l'Ouémé (Bénin) et plus particulièrement d'améliorer la connaissances des bilans d'eau terrestre ainsi que l'impact sur la ressource en eau des changements climatiques et anthropiques.

Dans le cadre de l'Observatoire de Recherche en Environnement **AMMA-Catch**, 3 sites à méso échelle ont été instrumentés : de la zone soudanienne (la haute vallée de l'Ouémé au Bénin à la zone sub-désertique (Gourma au Mali). Je m'intéresse plus particulièrement à la caractérisation des écoulements par traçage géochimique (paramètres physico-chimiques, éléments majeurs et éléments traces) et isotopique (δ^2H et $\delta^{18}O$) afin de hiérarchiser les processus majeurs mis en jeu, à considérer dans la modélisation du fonctionnement hydrodynamique et hydrochimique du bassin de la rivière Donga (sous-bassin de l'Ouémé). Il s'agit principalement du sujet du doctorat de B. Kamagaté (2002-2006). Une des questions majeures a été de quantifier, durant la saison des pluies, les parts des écoulements souterrains

et superficiels. Il a fallu localiser les zones les plus contributives au ruissellement de surface par d'éventuels faciès géochimiques acquis durant le transfert. Le caractère temporaire des eaux de surface, l'asynchronisme entre le tarissement des rivières et la vidange des nappes ainsi que la faible minéralisation des écoulements traduisent une origine superficielle des débits et une déconnection apparente de la nappe libre du réseau hydrographique (Kamagaté, 2006).

Plusieurs campagnes de prélèvements (eaux souterraines et eaux de surface) ont été respectivement effectuées en saison sèche (Février 2003) et en saison humide (Juillet-Septembre 2003 ; Juillet-Octobre 2004). Les analyses, réalisées en 2003, 2004 et 2005 à HSM (majeurs, traces) et à Orsay (isotopes de l'eau), montrent que les nappes d'altérites (puits villageois) sont en parfaite continuité avec les nappes plus profondes du socle fracturé (forages). Les teneurs en éléments dissous mesurées dans la Donga présentent des valeurs 2 à 3 fois inférieures à celle des nappes d'altérites (70 $\mu\text{S}/\text{cm}$ contre 150 à 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$), même en période d'étiage. Ces résultats suggèrent une contribution prépondérante à l'écoulement de surface de flux hypodermiques à faible temps de résidence (Kamagaté *et al.*, 2007).

A plus large échelle, le substrat géologique contrasté des sous-bassins devrait se traduire par des signatures chimiques spécifiques permettant de reconstituer les contributions de chaque bassin à l'écoulement général. Les données obtenues sur les éléments en trace sont en cours de valorisation (Figure 19). Très peu d'études, pour ne pas dire aucune, ont présenté des données concernant les éléments en trace au Bénin.

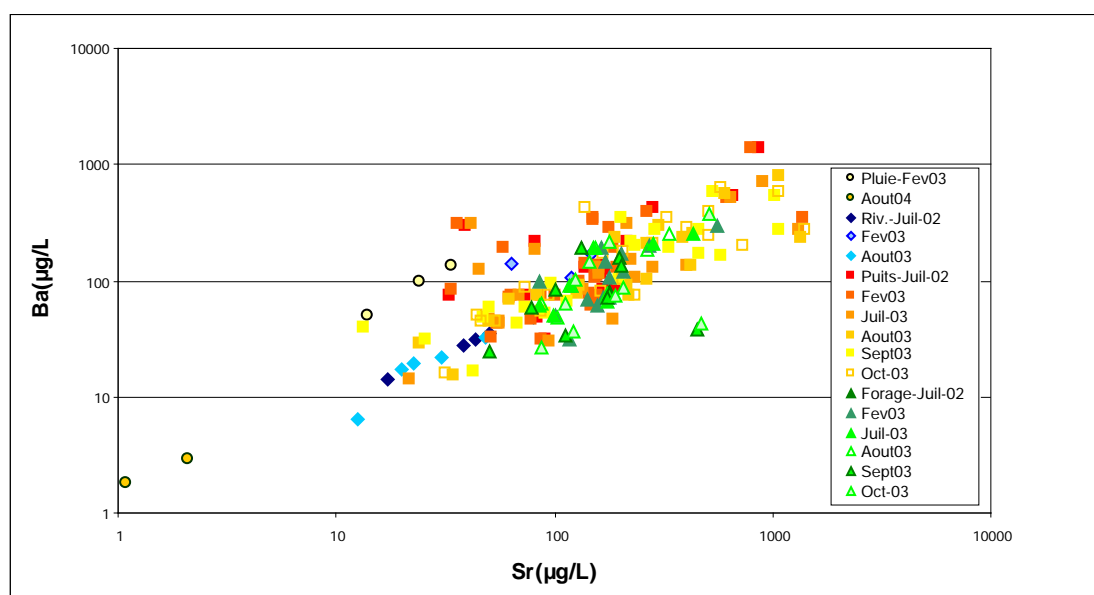


Figure 19 - Bassin de la Donga (Haute Ouémé, Bénin) : Ba vs Sr dans les pluies(●), la rivière Donga(◆), les puits villageois(■) et les forages(▲), de Juillet 2002 à Oct.2003.

Dans le cadre du programme AMMA, un suivi à plus long terme, avec un pas de temps régulier, a été réalisé depuis pour mieux préciser l'importance respective du ruissellement et des écoulements de sub-surface dans la variabilité interannuelle des débits.

III - PERSPECTIVES DE RECHERCHE

Lors du projet du plan quadriennal 2007-2010 de notre UMR HydroSciences, j'ai pris la responsabilité du thème **Fonctionnement des aquifères karstiques littoraux. Traçages naturels et artificiels des écoulements** au sein de l'Axe 2 **Karsts et milieux fissurés : Hydrogéologie et Transferts** pour développer de nouveaux traceurs géochimiques environnementaux, en particulier dans ces systèmes aquifères complexes.

Les aquifères karstiques, majoritaires sur le pourtour méditerranéen, se caractérisent par une très forte hétérogénéité (variation spatiale importante des propriétés hydrodynamiques et hydrochimiques) et une réponse rapide aux épisodes pluvieux, contrairement aux réservoirs poreux. Leur étude nécessite donc de combiner différentes approches (géologique, hydrodynamique et hydrochimique) pour mieux caractériser leur comportement en liaison avec les conditions climatiques (périodes de hautes et basses eaux) et les pressions anthropiques, croissantes dans ces zones à l'urbanisation galopante.

Il m'est apparu que le suivi de traceurs naturels et/ou anthropiques couplé au suivi hydrodynamique et physico-chimique (Pression, Température, Conductivité Electrique, pH, oxygène dissous) permettrait de mieux définir les écoulements souterrains, leur origine et leurs mélanges possibles. Cette démarche devrait aboutir à un modèle conceptuel du fonctionnement de ces aquifères et des interactions entre les différents compartiments des hydrosystèmes (epikarst, zone non saturée, zone saturée) mais également à une meilleure connaissance des relations réseau de surface-réseau souterrain. Les informations ainsi obtenues sur le fonctionnement hydrogéologique et hydrogéochimique pourront être ensuite utilisées pour la modélisation hydrogéologique du système en vue du développement d'outils de gestion et de protection des ressources en eau souterraine dans un cadre de gestion intégrée.

Outre les outils classiques de l'hydrogéochimie des aquifères karstiques, je souhaite également développer, d'autres traceurs environnementaux non encore mesurables en routine à HSM, par l'établissement de collaborations au sein de l'UMR ou extra UMR. Il s'agissait et il s'agit toujours pour le futur quadriennal :

- des **traceurs bactériologiques** qui ont déjà montré leur intérêt dans l'étude des flux karstiques (Personné *et al.*, 2004). Au-delà des déterminations classiques de mise en évidence de pollutions bactériennes, les nouvelles techniques moléculaires permettent de caractériser la flore bactérienne d'un site et ses évolutions, notamment au cours d'évènements météoriques. Des apports bactériens, anthropiques ou non, signent la vulnérabilité d'un site et leur persistance est fonction des capacités de réaction de l'aquifère. Ces aspects sont essentiels à l'évaluation de la ressource. Il paraît souhaitable d'explorer les éventuelles modifications d'écosystèmes souterrains liées aux pénétrations d'eau de mer. Les techniques de biologie moléculaire développées par HSM (Axe 1) et appliquées aux écosystèmes des eaux acides d'origine minière permettront de caractériser les microfaunes et d'évaluer leur vulnérabilité.

- des **pesticides**, notamment en collaboration avec l'Axe 1, lorsque les bassins versants sont soumis à l'activité anthropique, puisque les activités viticoles régionales font l'objet d'épandages de pesticides. Les pesticides seront ainsi testés en tant que traceurs de l'infiltration et indicateurs de pollutions anthropiques au sein du système.

- du **rapport isotopique du Bore** (B^{11}/B^{10}) ou δB^{11} . Le bore présente un fort degré de mobilité dans la nature et possède deux isotopes stables, ^{10}B et ^{11}B , qui sont facilement fractionnés par de nombreux processus naturels: changement de phase dans les systèmes hydrothermaux, altération hydrothermale des roches, mélange entre différents systèmes aquifères (Vengosh *et al.*, 1994; Pennisi *et al.*, 2000; Burnett W. C. *et al.*, 2006; Gonfiantini

and Pennisi, 2006), adsorption du bore dissous sur les argiles en suspension, dont l'effet principal est l'enrichissement en ^{11}B des eaux marines par rapport à la croûte océanique et à la croûte continentale (Mather and Porteous, 2001). Ces nombreux processus ont pour effet de provoquer des variations du rapport $^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$ qui permettent de tracer l'origine des masses d'eau, de suivre l'évolution des saumures (Barth, 2000), d'identifier l'origine des solutés des sources thermales ou d'identifier l'origine des évaporites et des eaux souterraines à forte salinité (Barth, 2000). Le bore est un élément naturel qui apparaît aussi dans les eaux naturelles sous l'action de l'altération des minéraux et la décomposition de la matière organique. Il devrait être ainsi directement corrélé avec le carbone organique dissous ou particulaire présent dans les eaux de surface et souterraines (Chauveheid and Denis, 2004). Le bore intervient dans la composition des détergents et des lessives et constitue ainsi un traceur d'éventuelles contaminations d'origine anthropique (Barth, 1998; Gäbler and Bahr, 1999).

Le développement de l'utilisation de ce relativement nouveau traceur environnemental est directement lié aux progrès techniques des méthodes de détermination de nombreux rapports isotopiques tels que Li^7/Li^6 , $\text{B}^{11}/\text{B}^{10}$, $\text{Cu}^{65}/\text{Cu}^{63}$, $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$ dans les roches mais aussi dans les eaux par l'arrivée des ICP-MS à multi collection (Gonfiantini and et al, 2003; Burnett W. C. *et al.*, 2006).

L'objectif principal du prochain plan quadriennal des UMR Géosciences Montpellier et HydroSciences Montpellier en matière d'équipement est l'acquisition d'un ICP-MS multi collecteur dans le cadre de la plate-forme technique mutualisée **Analyse des Eléments en Trace dans l'Environnement** dont je suis le responsable scientifique. AETE est principalement subventionnée par l'INSU, le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche ainsi que par la Région Languedoc-Roussillon (<http://www.aete-t2e.univ-montp2.fr>).

Elle permet la mutualisation et l'optimisation du potentiel analytique de la géochimie des éléments en trace de nos UMRs mais aussi de l'UM2 et de l'IFR-123 ILEE. Les principales applications concernent l'analyse d'éléments en trace dans les eaux, les roches, les minéraux et différents types de matériaux organiques et inorganiques.

L'organigramme ci-dessous décrit les équipements actuels en service ou en cours d'installation (en rouge).

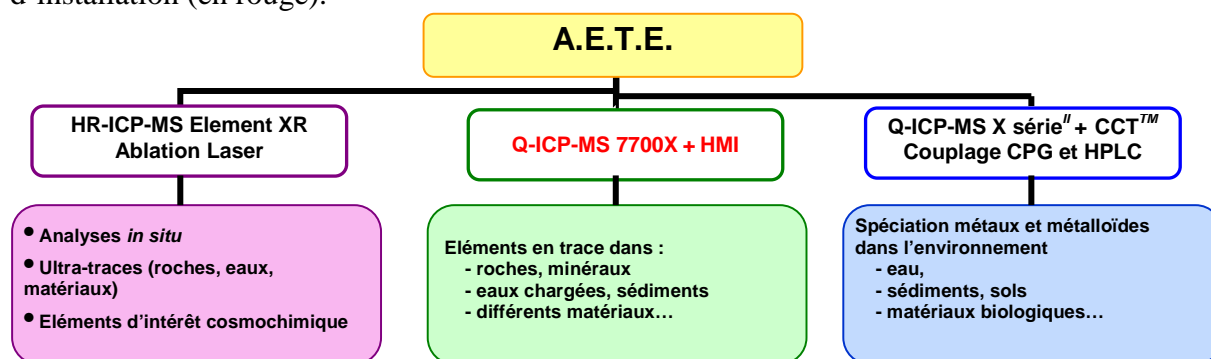


Figure 20 - Organigramme de la plate-forme AETE : équipements et principales applications développées

Les programmes envisagés pour le prochain plan quadriennal requièrent impérativement l'accès à un ICP-MS multi-collecteur. Dans l'attente de cette acquisition nous développons des collaborations scientifiques, sur le plan national ou international, avec des institutions ayant déjà accès à ce type d'équipement : Laboratoire de Géologie de l'ENS Lyon, LMTG de l'Observatoire Midi-Pyrénées de Toulouse, BRGM Orléans, Université de

Floride (Gainsville), UFZ Leipzig. Mais les temps d'attente pour avoir accès aux machines ou pour l'obtention des résultats nous ont persuadé de la nécessité d'acquérir ce nouvel équipement au sein de la plate-forme montpelliéraine.

La collaboration que j'ai établie avec l'UFZ Leipzig pour le projet de recherche interne financé actuellement par l'IFR-123 **Institut Languedocien de l'Eau et de l'Environnement** concernant **l'étude de la contamination des petits bassins versants en zone méditerranéenne** m'a permis de mesurer, en plus des éléments majeurs et en trace, et des organo-étains, le rapport isotopique du Bore dans les rejets de stations d'épuration, les eaux de surface et souterraines soumises à la pression anthropique. Les résultats préliminaires obtenus m'ont persuadé de la pertinence de ce nouveau traceur environnemental (Figure 21).

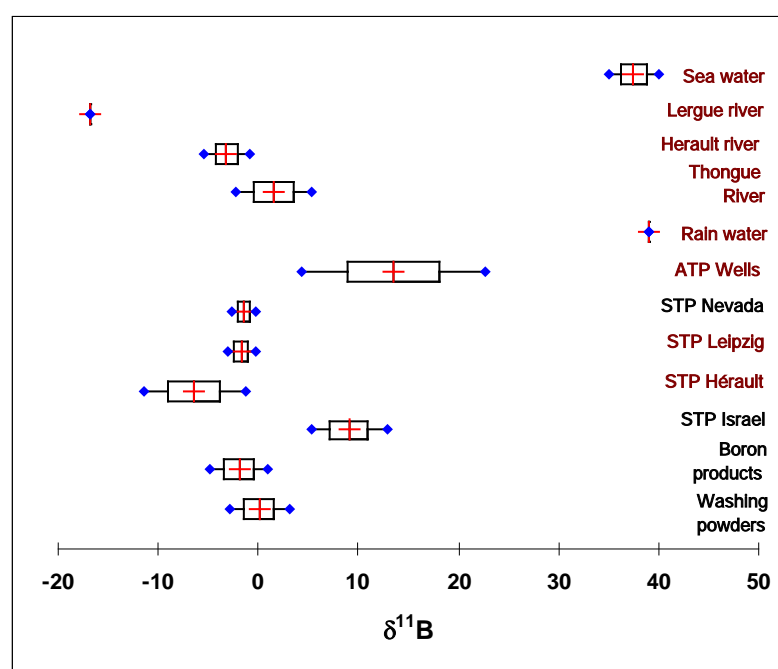


Figure 21- Rapport isotopique du bore dans les rejets de STEP(STP), les captages (ATP wells), les eaux de surface du bassin versant de l'Hérault (en brun, données de cette étude)

Mon thème de recherche principal pour le prochain plan quadriennal sera de développer l'utilisation des rapports isotopiques δLi^7 , δB^{11} et $\text{Sr}^{87}/\text{Sr}^{86}$, comme traceurs environnementaux pertinents dans les différents compartiments de l'hydrosphère. Peu de résultats utilisant simultanément ces trois traceurs ont encore été publiés mais les informations et implications complémentaires qu'ils peuvent fournir me semblent très prometteuses (Hogan and Blum, 2003; Pennisi *et al.*, 2006; Millot *et al.*, 2007).

Le projet "**Gestion multi usages des aquifères karstiques méditerranéens ; Le Lez, son bassin versant et son bassin d'alimentation associé au système karstique du Lez**", a été accepté dans le cadre du Contrat du Plan Etat-Région 2008-2012. Il a démarré en Juin 2009. Ce projet de l'Axe 2 d'HSM, en collaboration avec l'unité Eau/RMD du BRGM Montpellier, les unités de recherche G-Eau et Thétys de l'IRD et le bureau d'étude BIOTOP, est financé par la ville de Montpellier, la région Languedoc-Roussillon, l'Agence de l'eau RMC et la Direction Régionale de l'Environnement. Ma participation au projet se fera au travers de l'application de cette nouvelle méthode de traçage isotopique pour la caractérisation des aquifères karstiques littoraux, l'évaluation de la ressource et de sa vulnérabilité aux pressions anthropiques.

La détermination et le suivi de la variation du rapport isotopique du Bore dans les aquifères karstiques (Jarvis *et al.*, 1996) sont récents mais représentent un outil complémentaire et indispensable.

L'application de ces traceurs environnementaux pourra aussi être envisagée dans d'autres projets menés au sein d'HSM durant le plan quadriennal 2011-2014: elle permettra de mieux contraindre l'origine des eaux thermales (B.V. de Thau par exemple), la quantification des sources (évaporites, eau de mer, ...) et des apports aux systèmes côtiers méditerranéens (BV Hérault, Etang de Thau, Etang de Salses-Leucate ou pourtour méditerranéen) et d'élargir la caractérisation des écoulements dans les aquifères karstiques (Aquifère karstique du Causse d'Aumelas-Thau, aquifères superposés en domaine karstique du site CEA de Cadarache,.....), sites d'étude principaux de l'Observatoire MEDYCISS, dans le cadre de l'Observatoire des Sciences de l'Univers OREME, nouvellement créé à l'Université de Montpellier 2.

En outre, les mécanismes de la salinisation des eaux souterraines en zones arides et semi-arides pourraient être mieux contraints, puisque le lithium et le bore sont des éléments en trace discriminants pour l'étude des processus de fonctionnement hydrodynamique et hydrochimique de ces grands aquifères libres ou captifs. Je veux m'y investir dans le cadre du projet SAHELP (ANR 2006-2010), coordonné par le LSCE ou du Projet Structurant Pilote **Lac Tchad**, de l'IRD, coordonné par HSM.

- du **Radon-222**. Depuis quelques années, Rn²²² apparaît comme un des traceurs privilégiés des apports d'eau douce en zones côtières (Purkl and Eisenhauer, 2004; Burnett *et al.* W.C., 2006; Dulaiova *et al.*, 2008; Tse and Jiao, 2008; Santos *et al.*, 2009) car ces eaux représentent une importante zone de communication entre la mer et le continent. Elles jouent un rôle important dans les bilans biogéochimiques des zones côtières. Mais elles peuvent être sources de pollution de ces mêmes zones par des apports inhabituels de nutriments ou de contaminants véhiculés dans les aquifères côtiers.

En domaine karstique, elles sont considérées comme une ressource potentielle d'eau douce, il existe peu de publications récentes (Smith *et al.*, 2008) et de modèles de fonctionnement. Mais leur exploitation reste encore problématique, suivant leur débit, qui n'est pas régulier, leur degré de salinité et les mécanismes de résurgence.

Ayant récemment acquis un équipement de terrain qui permet la mesure rapide du radon dans les eaux (Aquakit, Genitron[®]), je compte dans les mois à venir développer le suivi régulier mais ponctuel de la source sous-marine karstique de la Vise (Bassin de Thau), en parallèle avec le suivi en continu que j'effectue depuis plusieurs années avec une sonde Clipperton 2. Cette comparaison me permettra de valider les mesures ponctuelles, dans des conditions tout de même pas idéales puisque le débit de la source est très faible (quelques dizaines de litres/s au mieux) et varie saisonnièrement. De plus, le captage est effectué à 30 m de profondeur, l'eau est transportée jusqu'au rivage par une canalisation étanche de presque 200 m de longueur. Nous risquons d'obtenir un signal très atténué et plus influencé par les paramètres atmosphériques que par les variations hydrodynamiques.

Dans le cadre du prochain programme SIC-MED de l'INSU, j'envisage de développer les mesures de radon dans les sources sous-marines étudiées durant le projet européen MEDITATE, terminé en Déc. 2007. Je suis resté en contact avec les équipes libanaise, syrienne et turque qui gèrent le suivi des sources de Chekka (Liban), Baniyas (Syrie) et Gökova (Turquie). Les captages sont maintenant opérationnels et entretenus. Je suis persuadé que ce paramètre supplémentaire apportera de nouvelles informations, utiles à la modélisation du fonctionnement de ces sources sous-marines et permettra d'être une aide à la gestion de la ressource en eau dans ces zones littorales, souvent déficitaires en eau potable durant les mois d'été en particulier.

Références bibliographiques citées

- Allard P., Baubron J. C., Monnin M., Ricard L. P., Seidel J. L. and Staudacher T. (1996). Mesures de gaz diffus : volcan laboratoire du Piton de la Fournaise (Ile de la Réunion). *Séance spéciale S.G.F. : volcan laboratoire du Piton de la Fournaise*, Paris (France).
- Andrews J. N. and Lee D. J. (1979). Inert gases in groundwater from the bunter sandstone of England as indicators of age and palaeoclimatic trends. *J. Hydrol.*, **41**, 233-252.
- Andrews J. N. and Wood D. F. (1972). Mechanism of radon release in rock matrices and entry into groundwaters. *Trans. Inst. Min. Metall. Sec.*, **B81**, 198-209.
- Aquilina L., Ladouche B., Doerflinger N., Seidel J. L., Bakalowicz M., Dupuy C. and Le Strat P. (2002). Origin, evolution and residence time of saline thermal fluids (Balaruc springs, S-France) : implications for fluid transfer across the continental shelf. *Chem. Geol.*, **192**, 1-21.
- Aquilina L., Ladouche B., Doerflinger N., Seidel J. L., Bakalowicz M. and Le Strat P. (2003). Hydrochemistry of a complex karstic system : Thau lagoon (South France). *Groundwater*, **41**, 790-805.
- Bakalowicz M. (1979). Contribution de la géochimie des eaux à la connaissance de l'aquifère karstique et de la karstification. *PhD*. Univ. Paris VI, Paris. 324 p.
- Barth S. (1998). Application of boron isotopes for tracing sources of anthropogenic contamination in groundwater. *Water Res.*, **32**(3), 685-690.
- Barth S. R. (2000). Geochemical and B, O, H isotopic constraints on the origin of the salinity in groundwaters from the crystalline basement of the Alpine foreland. *Appl. Geochem.*, **15**, 937-952.
- Bau M. and Dulski P. (1996). Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **143**(1-4), 245-255.
- Baykara O., Dogru M., Inceöz M. and Aksoy E. (2005). Measurements of radon emanation from soil samples in triple-junction of North and East Anatolian active faults system in Turkey. *Radiat. Meas.*, **39**, 209-212.
- Beauchemin D. (1987). Determination of trace metals in a river water reference material by ICP-MS. *Analytical Chemistry*, **59**, 778-783.
- Beauchemin D. (1988). Determination of trace metals in an open ocean water reference material by ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **3**, 305-308.
- Beauchemin D. (1989). Determination of trace metals in reference water standards by ICP-MS with on-line preconcentration. *Analytical Chemistry*, **61**(17), 1857-1862.
- Bozau E., Leblanc M., Seidel J. L. and Stärk H. J. (2004). Light rare earth elements enrichment in an acidic mine lake (Lusatia, Germany). *Appl. Geochem.*, **19**(3), 261-271.
- Burnett *et al.* W. C. (2006). Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods. *SCI. Total Environ.*, **367**, 498-543.

- Burnett W. C., Aggarwal P. K., Aureli A., Bokuniewicz H., Cable J. E., Charette M. A., Kontar E., Krupa S., Kulkarni K. M., Loveless A., Moore W. S., Oberdorfer J. A., Oliveira J., Ozyurt N., Povinec P., Privitera A. M. G., Rajar R., Ramessur R. T., Scholten J., Stieglitz T., Taniguchi M. and Turner J. V. (2006). Quantifying submarine groundwater discharge in the coastal zone via multiple methods. *Sci. Total Environ.*, **367**, 498-543.
- 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. *Limn. and Oceanography*, **41**(6), 1347-1353.
- 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 Planet. Sci. Lett.*, **144**, 591-604.
- Carlin T., Seidel J. L. and Van Hoof (2007). Projet SYREINES-rapport final, RITEAU. **conv. 03-V541**
99 p.
- Casiot C., Ujevic M., Munoz M., Seidel J. L. and Elbaz-Poulichet F. (2007). Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago (upper Orb basin, France). *Appl. Geochem.*, **22**(4), 788-798.
- Chauveheid E. and Denis M. (2004). The boron-organic carbon correlation in water. *Water Res.*, **38**, 1663-1668.
- Chirkov A. M. (1975). Radon as Possible Criterion for Predicting Eruptions as Observed at Karymsky Volcano. *Bull. Volcanol.*, **XXXIX-1**, 126-131.
- Cigolini C., Laiolo M. and Coppola D. (2007). Earthquake-volcano interactions detected from radon degassing at Stromboli (Italy). *Earth & Planet. Sci. Lett.*, **257**(3-4), 511-525.
- Clements W. and Wilkening M. (1974). Atmospheric pressure effects on $\text{Rn } 222$ transport across the Earth-air interface. *J. Geophys. Res.*, **29**(33), 5025-5029.
- Courtois N. and Ladouche B. (2005). Projet PANACHE : Mesures sur la source sous-marine de la Vise, bassin de Thau. CR des deux campagnes de terrain de 2004 et 2005. BRGM. Montpellier. **BRGM/RP-53840**, 47 p.
- Cox M. E. and Cuff K. E. (1981). Radon monitoring on Kilauea Summit. *IAVCEI symposium, Arc Volcanism*, Tokyo and Hakone.
- Cox M. E., Cuff K. E. and Thomas D. M. (1980). Variations of ground radon concentrations with activity of Kilauea Volcano, Hawaii. *Nature*, **288**(5786), 74-76.
- D'alessandro W. and Parello F. (1997). Soil gas prospection of He, $\text{Rn } 222$ and CO_2 : Vulcano Porto area Aeolian Islands Italy. *Appl. Geochem.*, **12**, 213-224.
- De La Cruz-Reyna S., Mena M., Segovia N., Chalot J. F., Seidel J. L. and Monnin M. (1985). Radon emanometry in soil gases and activity in ashes from El Chichon volcano. *Pageoph.*, **123**, 407-421.

Del Pezzo E. and Gasparini P. (1981). A case correlation between Rn anomalies and seismic activity on a volcano (vulcano island, southern Tyrrhenian sea). *Geophys. Res. Lett.*, **8**(9), 962-965.

Diffre P. (1988). Principaux radionucléides présents dans les eaux. *Hydrogéologie*(3), 176-186.

Dörfliger N., Bakalowicz M., Najem W., Jeffrey P. J., Al'Omari A., Lanini S., Jouvencel B. and Ekemeci M. (2007). MEditerranean Development of Innovative Technologies for integrATed waTer managEmEnt. **Final report PL 509112**, 154 p.

Dreybrodt W. (1988). *Processes in Karst Systems. Physics, Chemistry and Geology*. Berlin, Heidelberg.

Dulaiova H., Gonnee 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 Chem.*, **110**(1-2), 120-127.

Eisenlohr L. and Surbeck H. (1995). Radon as a natural tracer transport processes in a karst system. An example in the Swiss Jura. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **321 (II)**(9), 761-768.

El-Bouch (1996). Etude physico-chimique des éléments en trace (stables et radioactifs) dans les eaux naturelles. Application aux eaux du bassin de Lodève (Hérault, France). **PhD**, Physique et Chimie de la Terre. Montpellier 2, Montpellier. 219 p.

Elbaz-Poulichet F. and Dupuy C. (1999). Behaviour of rare earth elements at the freshwater-seawater interface of two acid mine rivers : the Tinto and Odiel (Andalucia, Spain). *Appl. Geochem.*, **14**, 1063-1072.

Elbaz-Poulichet F., Favreau G., Leduc C. and Seidel J. L. (2002a). Major ion chemistry of groundwaters in the Continental Terminal Water table of southwestern Niger (Africa). *Appl. Geochem.*, **17**, 1343-1349.

Elbaz-Poulichet F., Seidel J. L., Casiot C. and Tusseau-Vuillemin M. H. (2006). Short-term variability of dissolved trace element concentrations in the Marne and Seine rivers near Paris. *Sci. Total Environ.*, **367**, 278-287.

Elbaz-Poulichet F., Seidel J. L., Jezequel D., Sarazin G., Prevot F., Simonucci C., Viollier E., Metzger E., Etcheber H., Jouanneau J. M., Weber O. and Radakovitch O. (2005). Sedimentary record of redox-sensitive elements (U, Mn, Mo) in a Mediterranean lagoon (Thau, France) and link to recent redox changes. *Marine Chem.*, **91**, 271-281.

Elbaz-Poulichet F., Seidel J. L. and Othoniel C. (2002b). Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France. *Water Res.*, **36**, 1102-1105.

Favreau G., Leduc C., Seidel J. L., Ousmane S. D. and Mariotti A. (2003). Land clearance and nitrate-rich groundwater in a sahelian aquifer, Niger. *IAHS Publications*, **278**, 163-167.

Favreau G., Seidel J. L. and Guéro A. (2004). Comment on Improving noble gas based paleoclimate reconstruction and groundwater dating using $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$ ratios, by F. Peeters et

- al., *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 587-600, 2003. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **68**(6), 1433-1435.
- Filalli-Jaouari K. (1987). Etude des mouvements des gaz dans le sol par une méthode nucléaire : applications géophysiques. *PhD*, Physique Nucléaire. Clermont 2, Clermont-Ferrand. 97 p.
- Fleischer R. L. (1987). Moisture and Rn-222 emanation. *Health Physics*, **52**(6), 797-799.
- Fleischer R. L., Hart H. R. and Mogro-Campero A. (1980). Radon emanation over an orebody-search for long-distance transport of radon. *N. I. M.*, **173**, 169-181.
- Fleury P. (2006). Sources sous-marines et aquifères karstiques côtiers méditerranéens. Fonctionnement et caractérisation. *PhD*. Univ. Paris VI, Paris/Montpellier. 234 p.
- Flores Humanante B., Giroletti E., Idrovo J., Monnin M., Pasinetti R. and Seidel J. L. (1990). Radon signals related to seismic events in Ecuador, March 1987. *Pure Appl. Geophys.*, **132**(3), 505-520.
- Fourt F. (1990). Mise au point des sondes électroniques Clipperton 2 pour la mesure discrète du Rn-222 dans le sol, l'air et l'eau, NSE Technologies, 25.
- Gäbler H. E. and Bahr A. (1999). Boron isotope ratio measurements with a double focusing magnetic sector ICP mass spectrometer for tracing anthropogenic input into surface and groundwater. *Chem. Geol.*, **156**(323-330).
- Gainon F., Goldscheider N. and Surbeck H. (2007). Conceptual model for the origin of high radon level in spring waters-the example of the St. Placidus spring, Grisons, Swiss Alps. *Swiss J. Geos.*
- Gallardo M., Jimenez R., Loria L., Morales L., Monnin M. and Seidel J. L. (1988). Radon measurements and subsoil structure : a preliminary study. *Nucl. Tracks & Radiat. Meas.*, **15**(1-4), 643-646.
- Garcia Vindas R., Natale G., Monnin M. and Seidel J. L. (2000). Shock wave radon surface signals associated with the upsurge of T-P solitons in volcanic systems. *J. Volcanol. & Geotherm. Res.*, **96**, 15-24.
- Gascoyne M., Wuschke D. M. and Durrance E. M. (1993). Fracture detection and groundwater flow characterization using He and Rn in soil gases, Manitoba, Canada. *Appl. Geochem.*, **8**, 223-233.
- Gasparini P. and Mantovani M. S. M. (1978). Radon anomalies and volcanic eruptions. *J. Volcanol. & Geotherm. Res.*, **3**, 325-341.
- Goldsmith W. A., Haywood F. F. and Leggett R. W. (1980). Transport of radon which diffuses from uranium mill tailings. *Natural Radiations Environment III*, 1584-1601.
- Gonfiantini R. and et al (2003). Intercomparaison of Boron isotope and concentration measurements. Part II: evaluation of results. *Geostandards newlett.*, **27**(1), 41-57.

- Gonfiantini R. and Pennisi M. (2006). The behaviour of boron isotopes in natural waters and in water-rock interactions. *J. Geochem. Explor.*, **88**(1-3), 114-117.
- Gregoire D. C. (1990). Determination of B in fresh and saline waters by ICP-MS. *J. Anal. Atom. Spectr.*, **5**, 623-626.
- Hall G. E. M. (1988). Determination of W and Mo in natural spring waters by ICP-AES and ICP-MS: application to South Nahanni area, N.W.T., Canada. *J. Geochem. Expl.*, **30**, 63-84.
- Hall G. E. M., Vaive J. E. and McConnell J. W. (1995). Development and application of a sensitive and rapid analytical method to determine the REE in surface waters. *Chem. Geol.*, **120**, 91-109.
- Hellal E., Messen N., Monnin M. and Seidel J. L. (1981). Mesures des émanations de Radon-222 dans la zone sinistrée d'El-Asnam en vue d'une corrélation avec l'activité sismique. *1^{ieres} Journées Internationales sur le séisme d'EL-ASNAM*, Alger(Algérie), UNESCO.
- Hoehn E. and Von Gunten R. (1989). Radon in groundwater : a tool to assess infiltration from surface waters to aquifers. *Water Resour. Res.*, **25**(8), 1795-1803.
- Hogan J. F. and Blum J. D. (2003). Boron and lithium isotopes as groundwater tracers: a study at the Fresh Kills Landfill, Staten Island, New York, USA. *Appl. Geochem.*, **18**, 615-627.
- Ivanovich M. and Harmon R. S. (1992). *Uranium-series disequilibrium : applications to earth, marine and environmental sciences*. Oxford, Oxford Univ. Press.
- Jarvis K. E., Williams J. G., Alcantara E. and Wills J. D. (1996). Determination of trace and ultra-trace elements in saline waters by inductively coupled plasma mass spectrometry after off-line chromatographic separation and preconcentration. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, **11**, 917-922.
- Jiang F. L. and Li G. R. (1981). The application of geochemical methods in earthquake prediction in China. *Geophysical Research Letters*, **8**(5), 469-472.
- Johannesson K. H. and Lyons W. B. (1995). Rare-earth element geochemistry of Colour Lake, an acidic freshwater lake on Axel Heiberg Island, Northwest Territories, Canada. *Chem. Geol.*, **119**(1-4), 209-223.
- Johannesson K. H., Stetzenbach K. J. and Hodge V. F. (1997). Rare earth elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **61**(17), 3605-3618.
- Jönsson G., Alberracin D., Bacmeister U., Baixeras C., Climent H., Devantier R., Enge W., Freyer K., Font L., Ghose R., Monnin M., Seidel J. L. and Treutler C. (1997). Comparison of radon measurements done by solid state nuclear tracks detectors and electronic devices in the frame of an EU-radon project. *18th Int. Conf. on Nucl. Tracks in Solids*, Le Caire (Egypte), Pergamon, **28**, 651-656.
- Kamagaté B. (2006). Fonctionnement hydrologique et origine des écoulements sur un bassin versant en milieu tropical de socle au Bénin : bassin versant de la Donga (haute vallée de l'Ouémé). *PhD*, SEEC. Univ. Montpellier 2, Montpellier. 319 p.

- Kamagaté B., Seguis L., Favreau G., Seidel J.-L., Descloitres M. and Affaton P. (2007). Processus et bilan des flux hydriques d'un bassin versant de milieu tropical de socle au Bénin (Donga, haut Oueme). *Comptes Rendus Geosciences*, **339**(6), 418-429.
- Kawakami S. K., Seidel J. L., Elbaz-Poulichet F., Gledhill M. and Achterberg E. P. (2008). Trace metal biogeochemistry in the Mediterranean Thau Lagoon, A shellfish farming area. *J. Coastal Res.*, **24**, 194-202.
- Kelly Ellins K., Roman-Mas A. and Lee R. (1990). Using ^{222}Rn to examine groundwater/surface discharge interaction in the Rio Grande de Manati, Puerto Rico. *J. Hydrol.*, **115**, 319-341.
- Kendall C. and McDonnell J. J. (1998). *Isotope tracers in catchment hydrology*. Amsterdam, Elsevier.
- Laarman O. (2003). Identification et évaluation du panache d'émergences karstiques sous-marines en zone côtière méditerranéenne. *D.E.A.*, SEEC. UM2, Montpellier. 40 p.
- Lachassagne P., Pinault J. L. and Laporte P. (2001). Radon 222 emanometry : a relevant methodology for water well siting in hard rock aquifers. *Water Resour. Res.*, **37**(12), 3131-3148.
- Lawrence E., Poeter E. and Wanty R. (1991). Geohydrologic, geochemical, and geologic controls on the occurrence of radon in ground water near Conifer, Colorado, USA. *Journal of Hydrology*, **127**, 367-386.
- Leblanc M., Favreau G., Maley J., Nazoumou Y., Leduc C., Stagnitti F., van Oevelen P. J., Delclaux F. and Lemoalle J. (2006). Reconstruction of Megalake Chad using Shuttle Radar Topographic Mission data. *Palaeogeogr. Palaeoclim. Palaeoecol.*, **230**, 230-242.
- Lemoalle J., Favreau G., Seidel J. L. and Zairi R. (2005). Changes in the water chemistry of lake Chad(Africa) during a drought period. *E.G.U. 2005*, Vienna (Austria), *Geophys. Res. Abstracts*, **7**, EGU05-A-06285.
- Maldonado S. C., Monnin M., Segovia N. and Seidel J. L. (1996). A radon measuring network to study radon anomalies as precursors of strong earthquakes in the Guerrero seismic gap (Mexico). *11th World Conf. on Earthquake Engineering*, Acapulco (Mexico), paper 1762.
- Malmqvist L. and Kristiansson K. (1985). A physical mechanism for the release of free gases in the lithosphere. *Geoexploration*, **23**, 447-453.
- Mangin A. (1994). Karst hydrogeology. *Groundwater Ecology*, 43-67.
- Mather J. D. and Porteous N. C. (2001). The geochemistry of boron and its isotopes in groundwaters from marine and non-marine sandstone aquifers. *Appl. Geochem.*, **16**, 821-834.
- Metzger E., Simonucci C., Viollier E., Sarazin G., Prevot F., Elbaz-Poulichet F., Seidel J. L. and Jezequel D. (2007). Influence of diagenetic processes in Thau lagoon on cadmium behavior and benthic fluxes. *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.*, **72**(3), 497-510.

- Millot R., Negrel P. and Petelet-Giraud E. (2007). Multi-isotopic tracing ($[\delta]7\text{Li}$, $[\delta]11\text{B}$, $87\text{Sr}/86\text{Sr}$) and chemical geothermometry: evidence from hydro-geothermal systems in France. *Chem. Geol.*, **244**(3-4), 664-678.
- Moeller P., Dulski P., Bau M., Knappe A., Pekdeger A. and Sommer-von Jarmersted C. (2000). Anthropogenic gadolinium as a conservative tracer in hydrology. *Proc. Geofluids III; 3^d int. conf. on Fluid evolution, migration and interaction in sedimentary basins and orogenic belts*. J. J. Pueyo, E. Cardellach, K. Bitzer and C. Taberner. Amsterdam-New York, Elsevier, 409-414.
- Monnin M., Bakalowicz M., Papastefanou C., Cioni R., Giroletti E., Freixes I Perich A., Baixeras C. and Seidel J. L. (1998). The KATRIN project : a multidisciplinary global approach of groundwater flows in karstic areas and its consequences for water resources and environment studies. ERB-CHRX-CT94-0567. FP5-TM, European commission, 272 p.
- Monnin M., Morin J. P., Pane M. B. and Seidel J. L. (1994). Radon-222 measurements in a fractured karst aquifer. *Réunion Cost Action 65*, Millau (France), 81-91.
- Monnin M., Morin J. P. and Seidel J. L. (1993). A comprehensive approach of radon measurements for geophysical studies. *Nucl. Tracks & Radiat. Meas.*, **22**(1-4), 403-411.
- Monnin M. and Seidel J. L. (1980). Mesures de l'émanation du Radon-222. Bull. P.I.R.P.S.E.V. . **15**, 14 p.
- Monnin M. and Seidel J. L. (1988a). The kludon; a new possible radon-precursory signal and a tool to look for it. *Chem. Geol.*, **70**(1-2), 102.
- Monnin M. and Seidel J. L. (1988b). Sur une hypothétique émission intense de radon avant un événement géophysique majeure : une approche théorique. *C.R. Acad. Sci. Paris*, t **307**(série II), 363-368.
- Monnin M. and Seidel J. L. (1992). Radon monitoring for the fractured aquifers. *Radon Monitoring in Radioprotection, Environmental Radioactivity and Earth Sciences*. G. Furlan and L. Tommasino. Singapore, World Scientific, 454-471.
- Monnin M. and Seidel J. L. (1997). Volcanic surveillance. *Radon measurements by etched track detectors. Applications in Radioprotection, Earth Sciences and the Environment*. I. I. e. S. A. Durrani. Singapore, World Scientific, 4.3, 301-318.
- Monnin M. and Seidel J. L. (1998). An automatic radon probe for earth sciences studies. *J. Appl. Geophys.*, **39**, 209-220.
- Monnin M. and Seidel J. L. (2002a). Pressure response of radon detecting devices placed at depth in aquifers. *Geofisica Internacional*, **41**(3), 229-232.
- Monnin M. and Seidel J. L. (2002b). Radon concentrations in karstic aquifers. *Geofisica Internacional*, **41**(3), 265-270.
- Monnin M. M. and Seidel J. L. (1992). Radon in soil-air and in groundwater related to major geophysical events: A survey. *Nucl. Inst. & Meth.*, **314**, 316-330.

- Monnin M. M. and Seidel J. L. (1997). Physical models related to radon emission in connection with dynamic manifestations in the upper terrestrial crust: A review. *Radiation Measurements*, **28**(1-6), 703-712.
- Morin J. P. (1992). Le radon traceur du transport des fluides dans le sol : simulation, modélisation et applications géophysiques. *PhD*, Physique Nucléaire. Univ. de Clermont II, Clermont-Ferrand. 265 p.
- Morin J. P., Seidel J. L. and Monnin M. (1993). A tri-dimensional model for radon transport in a porous medium. *Nucl. Tracks & Radiat. Meas.*, **22**(1-4), 415-418.
- Morton O., Lounrjeva E., Hernandez E., Seidel J. L. and Segovia N. (1998). Evaluacion de la calidad de blancos: determinacion de elementos trazas en agua desionizada y/o destilada. *Actas INAGEQ*, **4**, 107-112.
- Nativ R., Günay G., Hötzl H., Reichert B., Solomon D. K. and Tezcan L. (1999). Separation of groundwater-flow components in a karstified aquifer using environmental tracers. *Appl. Geochem.*, **14**, 1001-1014.
- Noguchi M. and Wakita H. (1977). A method for continuous measurement of radon in groundwater for earthquake prediction. *J. Geophys. Res.*, **82**(8), 1353-1357.
- Owczarski P. C. et al. (1990). Effects of changing water content and atmospheric pressure on radon flux from surfaces of five soil types. *Geophys. Res. Lett.*, **17**(6), 817-820.
- Pane-Escribe M. B., Seidel J. L. and Monnin M. (1996). Utilisation de l'ICP-MS pour l'analyse d'éléments en trace dans les eaux souterraines karstiques. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **t. 323**(série IIa), 237-242.
- Pane M. B. (1991). Application d'une technique de traceur nucléaire naturel (Rn^{222}) à la détermination des écoulements d'eau préférentiels en aquifère karstique : site du Lamalou(Hérault). *D.E.A.*, Hydrogéologie. Univ. Montpellier 2, Montpellier. 35 p.
- Pane M. B., Seidel J. L., Morin J. P. and Monnin M. (1995). Radon as a tracer of fluids motion in fractured aquifers. *Environ. Geochem. & Health*, **16**, 325-335.
- Pennisi M., Gonfiantini R., Grassi S. and Squarci P. (2006). The utilization of boron and strontium isotopes for the assessment of boron contamination of the Cecina River alluvial aquifer (central-western Tuscany, Italy). *Appl. Geochem.*, **21**(4), 643-655.
- Pennisi M., Leeman W. P., Tonarini S., Pennisi A. and Nabelek P. (2000). Boron, Sr, O and H isotope geochemistry of groundwaters from Mt. Etna (Sicily)-Hydrologic implications. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**(6), 961-974.
- Personné J. C., Poty F., Malher B. and Drogue C. (2004). Colonization by Aerobic Bacteria in Karst: Laboratory and In Situ Experiments. *Ground Water*, **42**(4), 526-533.
- Pesquet-Ardisson E. (2006). Applications and limits of ^{222}Rn as a natural tracer in karstic environment. Examples from the Santa Fe River Sink/Rise system(Florida, USA). *MI*, STE. UM2/Univ. Florida, Montpellier. 54 p.

- Povinec P. P., de Oliveira J., Braga E. S., Comanducci J. F., Gastaud J., Groening M., Levy-Palomo I., Morgenstern U. and Top Z. (2008). Isotopic, trace element and nutrient characterization of coastal waters from Ubatuba inner shelf area, south-eastern Brazil. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, **76**(3), 522-542.
- Puradimaja (1991). Différenciation hydrochimique et isotopique des émergences karstiques du Languedoc-Roussillon (France). *PhD*, T.G.G.H. Univ. Montpellier 2, Montpellier. 202 p.
- Purkl S. and Eisenhauer A. (2004). Determination of radium isotopes and ^{222}Rn in a groundwater affected coastal area of the Baltic Sea and the underlying sub-sea floor aquifer. *Marine Chem.*, **87**, 137-149.
- Rabiet M., Brissaud F., Seidel J. L. and Elbaz-Poulichet F. (2005). Deciphering the presence of wastewater in a medium-size mediterranean catchment using a multitracer approach. *Appl. Geochem.*, **20**, 1587-1596.
- Rabiet M., Brissaud F., Seidel J. L., Pistre S. and Elbaz-Poulichet F. (2009). Positive gadolinium anomalies in wastewater treatment plant effluents and aquatic environment in the Hérault watershed (South France). *Chemospheres*, sous presse.
- Rabiet M., Togola A., Brissaud F., Seidel J. L., H. B. and Elbaz-Poulichet F. (2006). Consequence of wastewater disposal on the contamination of the water resource by pharmaceuticals in a Mediterranean basin. *Env. Sci Technol.*, **40**, 5282-5288.
- Rama and Moore W. S. (1984). Mechanism of transport of U-Th series radioisotopes from solids into ground water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 395-399.
- Reddy D. V., Sukhija B. S., Nagabhushanam P., Reddy G. K., Kumar D. and Lachassagne P. (2006). Soil radon emanometry : a tool for delineation of fractures for groundwater in granitic terrains. *J. Hydrol.*, **329**, 186-195.
- Rigal M. (2006). Analyse de séries chronologiques (Conductivité, Température, Pression, Radon-222) de la source sous-marine de la Vise (Etang de Thau). *MI*, STE. UM2, Montpellier. 24 p.
- Rumbaugh III J. O. (1983). Effect of fracture permeability on Radon 222 concentration in groundwater of the Reading Prong, Pennsylvania. *M. Sc.*, Geosciences. Pennsylvania University. 111 p.
- Santos I. R., Dimova N., Peterson R. N., Mwashote B., Chanton J. and Burnett W. C. (2009). Extended time series measurements of submarine groundwater discharge tracers (^{222}Rn and CH_4) at a coastal site in Florida. *Marine Chem.*, **113**(1-2), 137-147.
- Schery S. D. and Gaeddert D. H. (1982). Measurements of the effect of cyclic atmospheric pressure variation. *Geophys. Res. Lett.*, **9**(8), 835-838.
- SCOR and LOICZ (2004). Submarine groundwater discharge : Management implication, measurements and effects. *Groundwater*. IHP-VI. **5**, 35 p.
- Segovia N., Armienta M. A., Seidel J. L., Monnin M., Pena P., Lopez M. B. E., Mena M. and Valdes C. (2003). Volcanic monitoring for radon and chemical species in the soil and in spring water samples. *Radiat. Meas.*, **36**, 379-383.

- Segovia N., Barquero J., Fernandez E., Armienta M. A., Seidel J. L. and Monnin M. (1994). Radon in soil and water geochemistry changes associated with phreatic eruptions. *9th Int. Volcanol. Cong.*, Ankara (Turquie).
- Segovia N., De La Cruz S., Mena M., Ramos E., Monnin M. and Seidel J. L. (1989). Radon in soil anomaly observed at Los Azufres geothermal field, Michoacan. A possible precursor of the 1985 Mexico earthquake. *Natural Hazards*, **1**, 319-329.
- Segovia N., De La Cruz S., Mena M., Romero M., Seidel J. L., Monnin M. and Fernandez E. (1986). Radon variations in active volcanoes and in regions with high seismicity : internal and external factors. *XIIIth Int. Conf. SSNTD*, Rome (Italy), *Tommasino L.*, 871-874.
- Segovia N., Mena M., Monnin M., Pena P., Seidel J. L. and Tamez E. (1997a). Radon-in-soil variations related to volcanic activity. *Radiat. Meas.*, **28**(1-6), 745-750.
- Segovia N., Mena M., Pena P., Monnin M., Seidel J. L. and Tamez E. (1997b). Fluctuations of groundwater radon and chemical species in basaltic aquifers. *Radiat. Meas.*, **28**(1-6), 741-745.
- Segovia N., Mena M., Seidel J. L. and Monnin M. (1995). Short and long term radon in soil monitoring for geophysical purposes. *Radiat. Meas.*, **25**(1), 547-552.
- Segovia N., Seidel J. L. and Monnin M. (1987). Variations of radon in soils induced by external factors. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.* . **119**(3), 199-209.
- Seidel J. L. (1984). Mesures de Radon-222 dans le Latium Méridional (Italie). Programme de recherche de l'ENEA pour la caractérisation sismo-tectonique des sites nucléaires. Roma(Italy), ENEA. **84-23**, 200 pp.
- Seidel J. L., Bonneville A. and Lenat J. F. (1988a). Mesures de radon-222 en relation avec l'activité du Piton de la Fournaise (Réunion), de 1983 à 1987. *C. R. Acad. Sci. Paris*, **t. 307**(série II), 637-641.
- Seidel J. L., Coudrain A., Favreau G., Claude C., Condom T. and Loubet M. (2004). Application of strontium isotopes to the hydrology of semi-arid areas : Andean Altiplano and Lake Chad basin. *Int. Workshop on the application of Isotope techniques in hydrological and environmental studies*, UNESCO, Paris.
- Seidel J. L. and Monnin M. (1981). Some radon activity measurements of geophysical significance. *Proc. XIth Int. Conf. on SSNTD*, Bristol (U.K.), 517-523.
- Seidel J. L. and Monnin M. (1990). The realization of an international network based on radon monitoring. *Proc. Int. Workshop on Radon Monitoring in Radioprotection, Environmental Radioactivity and Earth Science*, Trieste (Italy), *I.C.T.P.*, 340-359.
- Seidel J. L., Monnin M., Boneville A., Delorme H., Lénat J. F. and Segovia N. (1988b). Radon-in-soil measurements related to the activity of the Piton de la Fournaise volcano, La Réunion island (France). *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **15**(1-4), 567-570.
- Seidel J. L., Monnin M., Garcia Vindas R., Ricard L. P. and Staudacher T. (1999). Systematic radon survey over active volcanoes. *IL NUOVO CIMENTO*, **22C**(3-4), 363-368.

- Sengupta D., Gohosh A. and Mamtani M. A. (2005). Radioactivity studies along fracture zoneq in areas around Galudih, East Singhbhum, Jharkhand, India. *Appl. Radiat. & Isotopes*, **63**, 409-414.
- Shabani M. B., Akagi T. and Masuda A. (1992). Preconcentration of trace REE in seawaters by complexation with Bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate and 2-ethylhexyl dihydrogen phosphate adsorbed on a C18 cartridge and determination by ICP-MS. *Anal. Chem.*, **84**, 737-743.
- Shanahan T. M., Overpeck J. T., Wheeler C. W., Beck J. W., Pigati J. S., Talbot M. R., Scholz C. A., Peck J. and King J. W. (2006). Paleoclimatic variations in West Africa from a record of late Pleistocene and Holocene lake level stands of Lake Bosumtwi, Ghana. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, **242**(3-4), 287-302.
- Smedley P. L. (1991). The geochemistry of REE in groundwater from the Carnmenellis area, southwest England. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 2767-2779.
- Smith C. G., Cable J. E., Martin J. B. and Roy M. (2008). Evaluating the source and seasonality of submarine groundwater discharge using a radon-222 pore water transport model. *Earth & Planet. Sci. Lett.*, **273**(3-4), 312-322.
- Staudacher T., Ricard L. P., Cheminée J. L., Semet J. M. and Seidel J. L. (1997). Large scale radon survey at Piton de la Fournaise volcano, Reunion Island. *11th I.A.V.C.E.I.*, Puerto-Vallarta (Mexico).
- Stroh A. (1993). Analysis of rare earth elements in natural waters by ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, **13**(3), 89-92.
- Surbeck H. and Eisenlohr L. (1994). Radon as a tracer in hydrogeology : a case study. *Environ. Geochem. & Health*, **16**(suppl.), 91-100.
- Tanner A. B. (1964). Radon migration in the ground : a review. *Natural Radiation Environment*. J. S. A. Adams and L. W.M. Chicago, 253-276.
- Tanner A. B. (1980). Radon migration in the ground: A supplementary review. *Nat. Rad. Env.*, **3**, 5-37.
- Tidjani A., Seidel J. L., Monnin M. and Isabelle D. B. (1987). Realization of a simulator for Radon-222 underground migration studies. *Nucl. Instr. & Meth.*, **A255**, 423-425.
- Tommasino L., Cherouati D., Seidel J. L. and Monnin M. (1986). A plastic bag sampler for passive radon monitoring. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.*, **12**, 875-878.
- Torgersen T., Benoit J. and Mackie D. (1990). Controls on groundwater Rn-222 concentrations in fractured rock. *Geophys. Res. Lett.*, **17**(6), 845-848.
- Tse K. C. and Jiao J. J. (2008). Estimation of submarine groundwater discharge in Plover Cove, Tolo Harbour, Hong Kong by 222Rn. *Marine Chemistry*, **111**(3-4), 160-170.

Tusseau-Vuillemin M.-H., Gourlay C., Lorgeoux C., Mouchel J. M., Buzier R., Gilbin R., Seidel J. L. and Elbaz-Poulichet F. (2007). Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine river basin *Sci. Total Environ.*, **375**(1-3), 244-256.

Ulomov S. and Mavashev T. (1967). On forerunners of strong tectonic earthquakes. *Dokl. Akad. Nauk. SSR*, **176**.

Varhegyi A., Hakl J., Monnin M., Morin J. P. and Seidel J. L. (1991). Experimental study of radon transport in water as test for transportation microbubble model. *J. Appl. Geophys.*, **29**, 37-46.

Vengosh A., Starinsky A., Koodny Y. and Chivas A. R. (1994). Boron isotope geochemistry of thermal springs from the northern Rift valley, Israel. *J. Hydrol.*, **162**, 155-169.

Wills J. D., Seidel J. L. and Monnin M. (1997). The analysis of trace metals in groundwaters from karstic aquifers by ICP-MS as part of the European Research Project 'KATRIN'. *European Winter Conf. on Plasma Spectrochemistry*, Gent (Belgium).

Zairi R. (2008). Etude géochimique et hydrodynamique de la nappe libre du bassin du Lac Tchad dans les régions de Diffa(Niger oriental) et du Bornou (nord-ouest du Nigéria). *PhD*, SEEC. Univ. Montpellier 2, Montpellier. 230 p.

Zmazek B., Zivcic M., Todorovski L., Dzerovski S., Vaupotic J. and Kobal I. (2005). Radon in soil gas : how to identify anomalies caused by earthquakes. *Appl. Geochem.*, **20**, 1106-1119.

IV – PRINCIPALES PUBLICATIONS

LISTE DES PUBLICATIONS PRESENTEES

- 1- **Seidel J.L.**, A. Bonneville et J.F. Lenat (1988). Mesures de radon-222 en relation avec l'activité du Piton de la Fournaise (Réunion). *C.R. Acad. Sci. Paris*, **t.306**, série II, 89-92.
- 2- Monnin M. and **Seidel J.L.** (1998). An automatic radon probe for earth sciences studies. *J. Appl. Geophys.*, **39**, 209-220.
- 3- **Seidel J.L.**, Monnin M., Garcia J.R., Ricard L.P. and Staudacher T. (1999). Systematic radon survey over active volcanoes. *IL NUOVO CIMENTO*, **22 C**, 363-368.
- 4- Monnin M. and **Seidel J.L.** (2001). Radon concentration in karstic aquifers. *Geofisica Internacional*, **41**, 3, 265-270.
- 5- Pane-Escribe M.B., **Seidel J.L.**, Monnin M. (1996). Utilisation de l'ICP-MS pour l'analyse d'éléments en trace dans les eaux souterraines karstiques. *C.R. Acad. Sci. Paris*, **t. 232** (série IIa), 237-242.
- 6- Elbaz-Poulichet, F., **Seidel, J.L.** and Othoniel, C. (2002). Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France. *Water Res.*, **36**, 1102-1105.
- 7- Elbaz-Poulichet, F., Favreau, G., Leduc, C. and **Seidel, J.L.** (2002). Major ion chemistry of groundwaters in the Continental Terminal Water table of southwestern Niger (Africa). *Appl. Geochem.*, **17**, 1343-1349
- 8- Aquilina L., Ladouche B., Doerfliger N., **Seidel J.L.**, Bakalowicz M., and Le Strat P. (2002). Origin, evolution and residence time of saline thermal fluids (Balaruc springs, S-France) : implications for fluid transfer across the continental shelf. *Chem. Geol.*, **192**, 1-21.
- 9- Elbaz-Poulichet F., **Seidel J. L.**, Jezequel D., Sarazin G., Prevot F., Simonucci C., Viollier E., Metzger E., Etcheber H., Jouanneau J. M., Weber O., Et Radakovitch O., (2005). Sedimentary record of redox-sensitive elements (U, Mn, Mo) in a Mediterranean lagoon (Thau, France) and link to recent redox changes. *Marine Chem.*, **95**, 271-281
- 10- Rabiet, M., Togola, A., Brissaud, F., **Seidel, J.L.**, Budzinski H., Elbaz-Poulichet, F. (2006). Consequence of wastewater disposal on the contamination of the water resource by pharmaceuticals in a Mediterranean basin. *Env. Sci Technol.*, **40**, 5282-5288
- 11- Kamagaté B., Favreau G., Séguis L., **Seidel J.L.**, Descloitres M., Affaton P. (2007). Processus et bilan des flux hydriques d'un bassin versant de milieu tropical de socle au Bénin (Donga, haut-Ouémé). *CRAS Géosciences*, **339**, 418-429.
- 12- Tusseau-Vuillemin, M.-H., C. Gourlay, Lorgeoux M., Mouchel J.M., Buzier R., Gilbin R., **Seidel J.L.**, Elbaz-Poulichet F. (2007). Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine river basin. *Sci. Total Environ.*, **375** (1-3), 244-256.

Mesures de radon en relation avec l'activité du Piton de la Fournaise (Réunion), de 1983 à 1987

Jean-Luc SEIDEL, Alain BONNEVILLE et Jean-François LENAT

Résumé — Un réseau de 8 stations de mesure du radon dans le sol est installé sur le Piton de la Fournaise (Réunion) depuis juillet 83. Cette longue période d'enregistrement permet de distinguer les anomalies positives de la concentration liées à l'activité éruptive sommitale de celles dues à l'influence des précipitations. Pour la crise de juin 85, l'évolution spatiotemporelle de l'émanation du radon peut être corrélée avec la sismicité, les déformations du sol et les fissures éruptives. L'anomalie de radon se manifeste le plus rapidement et le plus intensément aux stations les plus proches de l'intrusion.

Radon measurements related to Piton de la Fournaise (Reunion) from 1983 to 1987

Abstract — A network of 8 stations for underground radon measurements has been placed on the Piton de la Fournaise volcano (Reunion) since July 83. This large monitoring period makes it possible the separation of positive anomalies in radon concentration due to the summit volcanic activity, from those due to rainfall influence. As concerns the June' 85 crisis, the space and time evolution of radon emanation can be very precisely correlated with seismicity, ground deformations and eruptive fissures. Radon anomaly appears the faster and more intense to the closer stations nearing the intrusion.

Le radon, ^{222}Rn , est un gaz radioactif naturel produit de la chaîne de désintégration de l'uranium-238. La répartition quasi générale de ce dernier dans l'écorce terrestre explique l'omniprésence du radon à la surface du globe.

Du fait de sa période relativement longue (3,82 j) le radon peut subir un transport significatif depuis sa source originelle et peut être ainsi considéré comme un traceur de phénomènes géophysiques qui induisent des mouvements des fluides interstitiels (liquide ou gaz) [1].

Le fait que des mesures de concentration de radon-222 dans le sol traduisent des changements significatifs corrélés avec l'activité volcanique est de plus en plus évident ([2], [3], [4]). C'est pourquoi nous avons installé un réseau de 8 stations de mesures de radon sur le Piton de la Fournaise (Ile de la Réunion).

TECHNIQUES DE DÉTECTION. — La technique de détection employée ici est celle des détecteurs solides de traces nucléaires. Le LR-115 type 2 (Kodak-Pathé) est un matériau sensible aux particules alpha qui proviennent de la désintégration du radon-222. Les détecteurs sont implantés dans le sol selon le dispositif présenté sur la figure 1 [4].

Une fois irradiés sur le terrain avec une périodicité d'exposition qui varie de 1 à 4 semaines en moyenne, les détecteurs sont traités et analysés en laboratoire. Les traces sont dénombrées au microscope optique ou par tout autre méthode de comptage automatique [4].

Le nombre de traces comptées est proportionnel à la concentration en radon et est ici reporté comme une densité de traces par centimètre carré par semaine. Une densité de 3,0 traces/cm/semaine correspond à une concentration de 1pCi/l selon le parcours des particules alpha dans l'air la sensibilité en énergie du LR-115 et en utilisant les relations de Somogyi [5].

Note présentée par Maurice ROQUES.

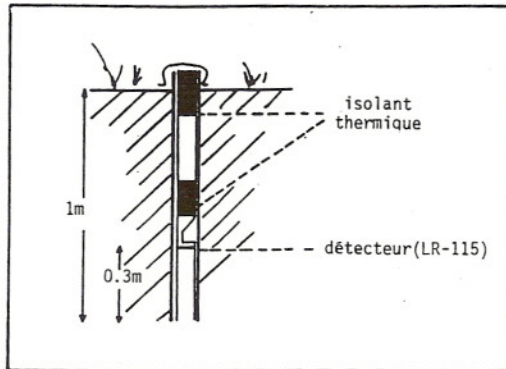


Fig. 1

Fig. 1. — Schéma d'implantation dans le sol d'un détecteur de radon-222 à film LR-115. L'enveloppe externe est composée d'un tube PVC.

Fig. 1. — Implantation scheme of a radon-222 ground detector with a LR-115 film. The external cylinder is composed of a PVC tube.

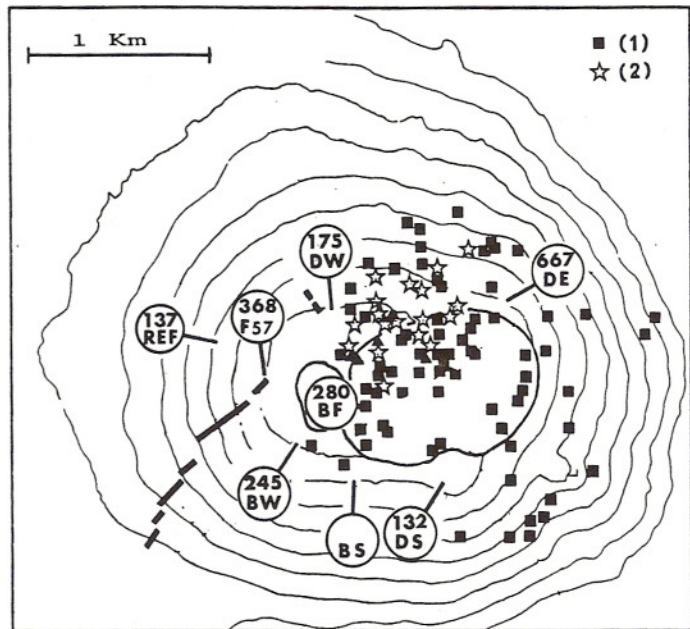


Fig. 2

Fig. 2. — Réseau de capteurs radon de la somme sommitale, cratères Dolomieu et Bory, du Piton de la Fournaise. Chaque site est représenté par un cercle avec indication du maximum de détection en traces par centimètre carré par semaine lors de l'éruption de juin 1985 (fissures en trait gras). REF=références; F57=fissures 57; DW=Dolomieu Ouest; DE=Dolomieu Est; BF=Bory Fissures; BW=Bory Ouest; BS=Bory Sud; DS=Dolomieu Sud. (1) Épicentres de la crise sismique pré-éruptive. (2) Épicentres de la crise sismique intrusive.

Fig. 2. — Radon network of the sommital zone of Piton de la Fournaise volcano (Bory and Dolomieu craters). Circle indicate measurement site with its maximum of detection in traces per square centimeter per week during the June 1985 eruption. Heavy lines represent fissure zones. (1) Pre-eruptive crisis epicenters. (2) Intrusive crisis epicenters.

RÉSEAU IMPLANTÉ. — Le réseau mis en place depuis juillet 83 comprend aujourd'hui 8 stations dans la partie sommitale du volcan (fig. 2).

Il s'intègre dans un réseau plus large de mesures de la température et de la polarisation spontanée autour des cratères Bory et Dolomieu [6]. Le choix des sites a été effectué en fonction de critères volcaniques précis :

- zone la plus active sur le plan éruptif et volcanotectonique;
- surveillance sismique et topographique dense;
- présence à faible profondeur d'un réservoir magmatique permanent.

Les capteurs de radon ont été implantés dans des forages dans les coulées massives de surface ou au fond de fissures majeures affectant la zone. Une station de référence a été installée en dehors du système fissural sommital (fig. 2).

ANALYSE DES RÉSULTATS. — L'ensemble des données recueillies est présenté sur la figure 3. L'intervalle moyen entre deux relevés est de 15 jours.

Lorsque l'on étudie les variations temporelles de l'émanation naturelle du radon dans le sol, il est indispensable de connaître les circulations d'eau dues aux précipitations. En effet la concentration en radon est particulièrement sensible à l'humidité du sol. La pluie

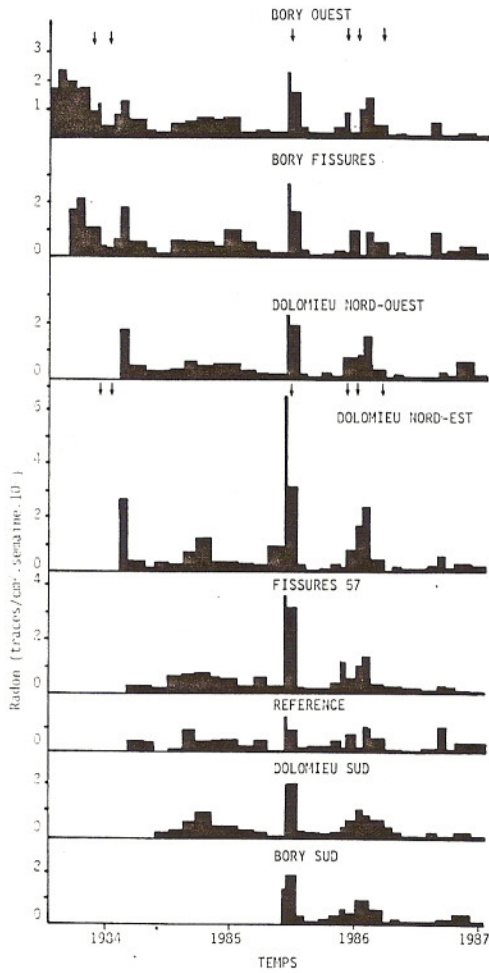


Fig. 3

Fig. 3. — Enregistrement des émanations de radon de juillet 1983 à janvier 1987. Les flèches indiquent les phases éruptives.

Fig. 3. — Radon emanation record from July 1983 to January 1987. Arrows indicate eruptive phases.

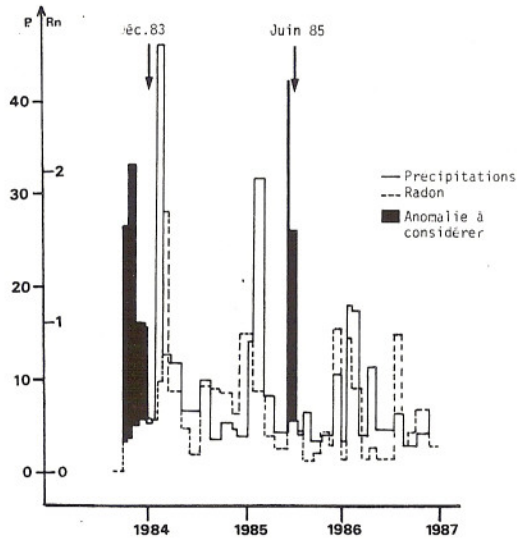


Fig. 4

Fig. 4. — Influence des précipitations sur le signal radon. Deux anomalies de radon non corrélées avec la pluie se distinguent pour les périodes précédant les éruptions de décembre 1983 et juin 1985.

Fig. 4. — Rainfall influence on radon signal. Two radon anomalies not correlated with rain can be distinguished for the periods preceding December 1983 and June 1985 eruptions.

favorise d'abord la migration du radon puis lorsque la saturation est atteinte la mobilité de ce dernier devient nulle [7]. Ce phénomène est encore plus prononcé en domaine tropical durant la saison cyclonique. Avant toute interprétation il est donc nécessaire d'estimer l'influence des facteurs externes.

Nous prenons comme exemple la station Bory Fissure bien que toutes les stations aient un comportement similaire (fig. 4). Nous lui comparons l'enregistrement des précipitations effectuées dans la même zone et pour la même période. L'analyse spectrale de ces deux signaux montre une très forte corrélation aux basses fréquences, notamment pour une période semi-annuelle de 186 jours. On peut montrer que le signal radon n'est pas corrélé à la température de l'air et que les variations à grande longueur d'onde trouvent leur origine dans les variations du régime des précipitations. A plus haute

fréquence l'analyse est moins claire, et si parfois des anomalies sont liées aux précipitations comme en février 84, décembre 85, février 86 et août 86 dans une moindre mesure, les deux plus importantes anomalies (septembre à novembre 83 et juin 85) ne peuvent être expliquées qu'en liaison avec l'activité volcanique. Ces deux anomalies coïncident avec deux phases pré-éruptives qui ont débouché sur deux éruptions sommitales, l'une le 03/12/83 et l'autre le 14/06/85. Par contre les nombreuses phases éruptives qui ont affecté cette même zone de juin 85 à décembre 86 ne semblent pas être marquées par des anomalies significatives de radon ou ne peuvent être distinguées de celles dues aux précipitations. La station Référence située pourtant à moins de 1 km du cratère Bory (fig. 3) montre les mêmes variations mais très amorties, ce qui confirme l'importance du choix des sites en liaison avec les zones préférentielles d'intrusion.

ANOMALIE DE RADON ASSOCIÉE A L'ÉRUPTION DU 14/06/85. — Cette éruption a été précédée depuis janvier 85 d'un gonflement de la zone sommitale, correspondant à une source de pression magmatique située à environ 1 km de profondeur sous la bordure NW du cratère Dolomieu, et d'une crise sismique [9].

Aucune anomalie de radon n'a été associée à cette longue crise pré-éruptive (fig. 3), à l'exception de la station Dolomieu NE (fig. 2). Par contre une augmentation considérable a été enregistrée pour la période du 09 au 15/06/85. Il n'est pas possible de déterminer si cette anomalie est en partie associée à la crise pré-éruptive ou uniquement liée à l'éruption du 14 juin (durée 24 h). La répartition spatiale permet de penser que l'augmentation des anomalies de radon est principalement liée à l'intrusion superficielle qui a alimenté l'éruption.

CONCLUSION. — D'un point de vue méthodologique nous retiendrons :

- la nécessité de filtrer le signal radon des effets dus aux précipitations avant toute interprétation des résultats (nécessité de longues périodes d'enregistrement);
- l'importance du choix des sites de mesure.

Sur le plan volcanologique, les anomalies indiscutablement corrélées à l'activité éruptive ne le sont qu'avec les phases intéressant le cône sommital. De plus l'exemple de juin 85 montre que l'anomalie n'apparaît que lorsque l'intrusion magmatique est superficielle. La période d'intégration du signal, en moyenne 15 jours, est trop longue en comparaison des constantes de temps de l'activité magmatique. Un progrès important sera réalisé par l'implantation de sondes automatiques de mesure de radon en continu; c'est l'objectif que nous nous fixons pour les années à venir.

REMERCIEMENTS. — Nous tenons à remercier tout le personnel de l'observatoire volcanologique du Piton de la Fournaise et plus particulièrement G. Lauret, pour l'aide apportée lors de l'implantation du réseau et dans son suivi régulier. L'ensemble de cette opération a été financée par le PIRPSEV.

Note reçue le 8 septembre 1987, acceptée le 12 octobre 1987.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] A. TANNER, *Nat. Rad. Env.*, III, 1980, p. 5-37.
- [2] M. E. COX, K. E. CUFF et D. M. THOMAS, *Nature*, 288, 1980, p. 74-76.
- [3] J. L. SEIDEL et M. MONNIN, *Proc. Xlth Int. Conf. on S.S.N.T.D.*, Bristol, U.K., 1982, p. 517-523.
- [4] S. DELA CRUZ, M. MENA, N. SEGOVIA, J. F. CHALOT, J. L. SEIDEL et M. MONNIN, *Pageoph*, 123, 1985, p. 407-421.
- [5] G. SOMOGYI, B. PARIPAS et Zs. VARGA, *Nucl. Track & Rad. Meas.*, 8, n° 1-4, p. 423-427.
- [6] A. BONNEVILLE, E. LALANNE et J. F. LENAT, *Bull. PIRPSEV*, n° 95, 1984.
- [7] N. SEGOVIA, S. DELA CRUZ, M. MENA, J. L. SEIDEL, M. MONNIN et E. MALAVASSI, *Nucl. Track & Rad. Meas.*, 12, n° 1-6, p. 871-874.
- [8] J. F. LENAT, P. BACHELERY, A. BONNEVILLE, P. TARITS, J. L. CHEMINÉE et H. DELORME, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, accept.
- [9] J. F. LENAT, P. BACHELERY, A. BONNEVILLE et A. HIRN, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, soumis.

J.-L. S. : U.A. n° 33, C.N.R.S.-IN2P3, B.P. n° 45, 63170 Aubières.

A. B., J.-F. L. : U.A. n° 10, O.P.G.C., Centre de Recherches volcaniques, 5, rue Kessler, 63000 Clermont-Ferrand.

An automatic radon probe for earth science studies

M. Monnin ^{*}, J.L. Seidel

Unité Mixte de Recherche 5569, Centre National de la Recherche Scientifique and Université Montpellier II, Place Eugène Bataillon F-34095 Montpellier Cedex 5, France

Received 15 July 1997; accepted 26 March 1998

Abstract

A field instrument designed for continuous radon measurement is described. It is based on a solid state electronic sensor that is housed in a rugged casing that also contains its associated electronics. This lightweight device is designed for selective counting of ^{222}Rn α -decays with recorded count values over specified intervals being stored within the device. Real time data processing to reject spurious values is automatically performed by the instrument. Data are downloaded by means of a handheld or a laptop computer. The energy provided by alkaline batteries ensures 2 months of continuous recording in the field. Example of radon anomalies are exhibited. © 1998 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: radon; volcanoes; earthquakes; hydrology; environment

1. Introduction

Radon (^{222}Rn) has been recognized for a long time as a tracer of fluid motion within the Earth's crust. Its behaviour in minerals and rocks grain has been extensively studied (Tanner, 1980) and some studies suggest that changes in its concentration in soil gases and in groundwater could be a precursor of earthquakes (Ulomov and Mavashev, 1968; Fleischer and Mogro-Campero, 1981; Segovia et al., 1989; Flores Humanante et al., 1990; Loria et al., 1995) and of volcanic eruptions (Chirkov, 1975; Cox et al., 1980; Seidel et al., 1988). Radon

concentrations also give indications on the circulation of underground water (Hoehn and Von Gunten, 1989; Pane et al., 1994; Bertin and Bourg, 1994; Grischek et al., 1995), on the existence of hidden faults and of uranium or oil deposits (Fleischer, 1997). Finally, much attention has been given to radon movement in the ground related to the problem of health hazards in homes from internal irradiation of the inhabitants via respiration of radon daughters (Thomas et al., 1992; Baixeras et al., 1997).

A variety of techniques, reviewed by Monnin and Seidel (1997) have been applied to radon concentration measurements. Depending on the problems to be dealt with, the sensitivities required differ widely: the concentrations to be measured are of the order of kBq m^{-3} in the ground, in the Bq l^{-1} range in groundwater, but

^{*} Corresponding author. Fax: +33-467-14-47-74; e-mail: monnin@dstu.univ-montp2.fr

are only in the few Bq m^{-3} range for atmospheric radon contents. Furthermore, in the field of Earth Sciences, the relative variations of radon concentrations (or of radon fluxes) are of greater importance than the absolute values of its radon concentrations. Accordingly, for the latter studies, one needs a relatively cheap technique that allows these variations to be followed with a time interval not too large with respect to the observed or expected phenomena. Much of the past work under the topic of soil gas radon detection has been done using Solid State Nuclear Track Detectors (SSNTD) (Fleischer and Mogro-Campero, 1979; Somogyi et al., 1984; Segovia et al., 1989; Seidel et al., 1988). These detectors have the great advantage of being very cheap, they are stable over time, and are not susceptible to large variations in heat, moisture, and light. In addition, they can be read with automatic devices. On the other hand, they suffer from several drawbacks. First of all, for time-series studies of radon activity, they need to be changed at frequent intervals (weekly or fortnightly) which places a heavy manpower burden on such studies when sites are remote or difficult to access. Secondly, since they are integrating detectors, they provide only an average value corresponding to the radon activity over the entire period of exposure. Accordingly, significant variations in radon concentrations lasting for hours or even for days are likely to escape observation. This inability to achieve 'continuous' or at least short time discrete measurement is a major drawback of the SSNTD technique. Several experimental findings (e.g., Teng, 1980) and conceptual models (e.g., Monnin and Seidel, 1988; Thomas, 1989) indicate the necessity of short time measurements. Although, several other techniques other than SSNTD meet the needed requirements of sensitivity and short time measurements, they are mostly laboratory techniques, and are not suitable for field measurements.

With these constraints in mind, the design and construction of a new automatic radon field probe was undertaken to allow long-term, re-

mote monitoring of short-term radon variations in ambient media (air, soil gas, or water).

2. Description

The design of the instrument is based on the detection of α -particle emissions using a photodiode as a pulse generator, with pulse conditioning, discrimination, and counting electronics, as well as timing and data memory circuitry, contained in a single unit. This design has been field-tested extensively for several years in various areas in Europe and from the Indian Ocean to the Americas. These tests have led to several improvements and the resulting final version, named Clipperton, is now a reliable field instrument which is described below (Fig. 1).

In the Clipperton probe, Rn detection is based upon direct counting of the 5.49 MeV α -particles produced by radon when decaying to ^{218}Po . The α -particle sensor is an uncovered version of silicon photodiode produced by the Hamamatsu (Hamamatsu S-3590) that allows the α -particle to reach the upper oxidized Si surface of the diode. The most common detecting area is 1 cm^2 but larger area detectors are also available. The detector is protected from moisture effects by means of a waterproof polymeric epoxy-layer deposited at the edges of it. A photodiode type detector has been chosen because the electron-hole pairs do not require much energy to be extracted from their fundamental state into the conduction and valence bands, due to the electric field that exists at the junction between the depleted zone and the base. Thus, due to the large number of electron-hole pairs produced by α -particles along their path in the Si-photodiode, a collecting voltage is not necessary. The detector is operated without electrical polarization, in order to lower the energy consumption of the probe and thus prolong its autonomy in the field. The electrical pulse resulting from the impingement of each α -particle is then processed by the associated electronic circuitry.

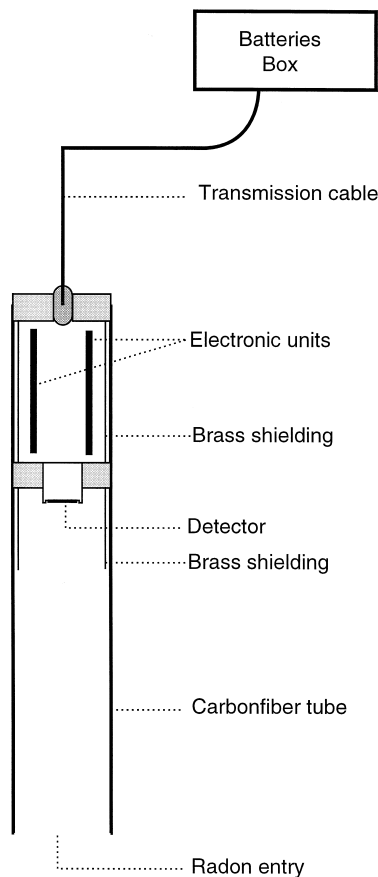


Fig. 1. Schematic view of the Clipperton probe.

The pulse processing electronics includes integrated preamplification and amplification sub-units. The amplified pulses are then filtered by means of a window with low and high adjustable thresholds. While running the Clipperton under normal conditions, the low threshold is set at 0.8 MeV so as to avoid counting pulses that could possibly be produced by lighter particles (not sensitive to beta and gamma), concomitant or not, and not by alphas. In addition, below that value, the sensitivity of the detector drops to only 30%. The higher threshold is set at 5.5 MeV. In this way the α -particles emitted by some of the radon daughters, ^{218}Po (6 MeV) and ^{214}Po (7.68 MeV), situated on the face of the detector (plate-out) will not be counted (see Section 3). The next integrated sub-unit is a pulse shaper which transforms

every pulse delivered by the preamplifier, the amplifier and the window into square shaped pulses with a height of 5 V.

The second set of electronics includes a clock, a small data processing unit, and a memory storage unit. The role of the data processing unit is to reject false counts due to sudden electronic noise induced by natural or man-made sources in the environment, such as thunderstorm lightnings and electrical motors for instance. Typically, such noise is recorded by the instrument at a much higher counting rate than the one normally induced by the radon atmosphere within the lower part of the instrument. In order to eliminate it, within a period of time corresponding to one measurement interval (e.g., 2 h), the counting is subdivided into shorter periods. These shorter periods are selected by the operator from 10 to 60 s depending on the duration of the measurement interval. The device compares the number of counts recorded during the i th short period to that recorded during the $(i-1)$ th period with respect to an acceptance threshold set between 100% and 10 000%. If from the $(i-1)$ th to i th counting period a deviation larger than the fixed threshold is recorded, it is automatically discarded and replaced by the mean counting obtained at the end of the measurement interval. In practice, setting the threshold at 10 000% with a 10 s evaluation time is equivalent to accepting the data in their rawest form. On the contrary, setting it at 100% (i.e., a factor of 2) and 60 s is equivalent to placing a strong filtering device in the system.

The recorded countings are stored in a RAM memory. The memory can store up to 3250 data values and their identification labels.

Both the α -particle sensor and the above described electronics are installed in the body of the probe which is a cylinder fabricated from carbon fiber–polyester composite having a diameter of 5 cm and an overall length of 50 cm. The upper 15 cm of the probe is a watertight compartment which contains the electronics and at the bottom of which is fixed the detection

surface, whereas the lower section of the probe serves as an air diffusion gap to limit detection of the short-lived ^{220}Rn isotope (Fig. 1). The probe body is very strong and can sustain a pressure of 2×10^7 Pa. The total weight of the instrument is 9.30 N.

A recent design improvement made to the instrument is the addition of a thin (0.3 mm) brass housing that surrounds the electronics, the detector, and the upper section of the detection volume. The α -particle sensor is fixed onto a cylindrical brass housing in the shape of a hollow cup. All components of the brass housing are connected to an external conductor which is grounded when the probe is operated. This housing protects the probe from sudden and intense variations of the magnetic and electromagnetic fields which could produce a strong electrical noise that is not filtered by the threshold comparison system. Fig. 2 shows data records obtained by two probes placed at the same site, one being protected, the other not. The efficiency of the shielding is clearly exhibited.

The brass foil used for shielding in the lower part of the probe plays a second role by serving as a uniform grounded surface that helps control

plate-out of radon daughters products generated in the detection volume. Plate-out effect and Rn daughters contribution are discussed below.

In most soils, radon is transported via diffusion down the concentration gradient from its equilibrium concentration, at depth in the soil column, toward a near-zero concentration at the soil–atmosphere interface. Under some conditions (e.g., barometric pressure changes or a positive gas pressure gradient from the soil) advection transport of radon occurs along with soil gas movement. When soil gas reaches the bottom opening of the probe, individual components then move up towards the detector by means of diffusion in stationary air. Those atoms of radon that undergo radioactive disintegration in the vicinity of the detector emit α -particles and that fraction of them whose trajectory intersects the surface of the detector are then detected and counted.

A humidity and rain proof external box is placed at a location easily reached by the operator. In the cases of their water immersion or placement in water saturated soils, a waterproof box using tightly adjusted o-rings must be used. The external box contains the energy supply in the form of 4 alkaline or heavy duty R20 1.5 V

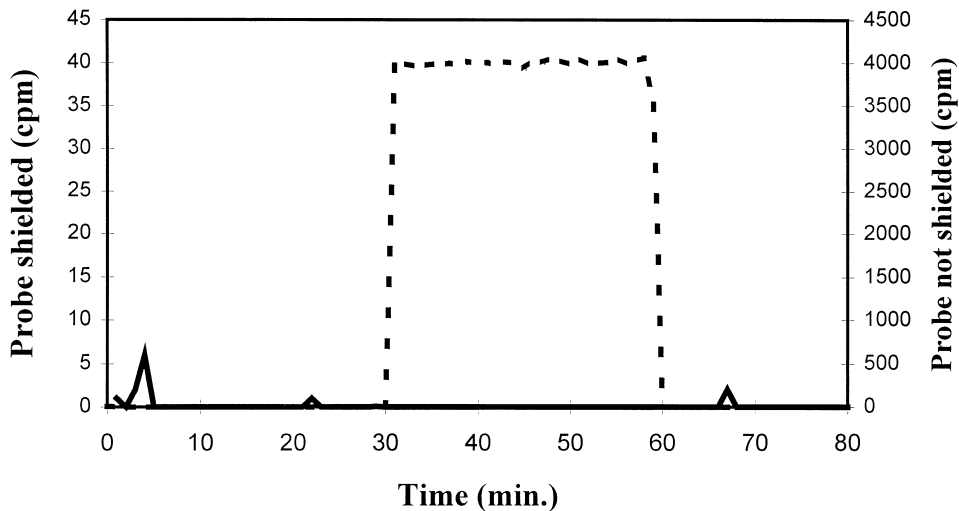


Fig. 2. Effect of the brass electromagnetic shielding: the dotted line (right ordinate scale) shows the counting recorded on a non-shielded probe, whereas the continuous line (left ordinate scale) shows counting of a shielded probe. At time 30 min, an intense electromagnetic noise was produced in the vicinity of the two probes during 30 min.

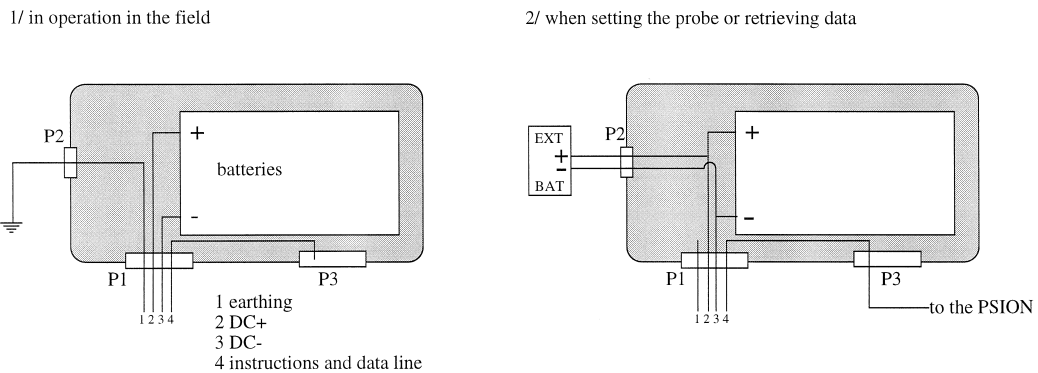


Fig. 3. Schematic wiring of the external battery and communication box.

batteries. With such batteries, the probe can be safely operated in the field for 2 months.

The external box has three external plugs (Fig. 3). The P1 plug allows the permanent supply of energy to the probe through a cable which also carries the operator instructions at the beginning of a measuring cycle, and the data at the end of it which the operator downloads from the probe. This cable also contains the grounding wire to the probe.

The P2 plug is internally connected to the above-mentioned grounding wire. Its external connection allows the earthing of the device when it is in operation in the field. When one needs to retrieve the data, the earthwire is unplugged and in its place an additional set of batteries is connected in parallel to the internal batteries. In practice, the probe itself consumes very little energy (it operates safely even when the batteries are down to 3.5 V) but data recovery from the memory unit draws heavily on the batteries. If the batteries are already somewhat low, because, for instance, the probe has been operated for a long time, retrieving the data can induce a sudden drop of the available voltage. In this case, a partial or total loss of data may be experienced. Adding a set of fully charged batteries in parallel while downloading the memory avoids that inconvenience.

The plug P3 allows instructions to be given to the device and the retrieval of data and operating information from it. This plug can be

connected either to a PSION Organizer II (or any other type of the PSION series) palm computer, or to a PC laptop. The main advantage of the PSION computer is its lightweight and ruggedness which are appreciated in the field, and that data are transferred onto unerasable Data Pack memory modules. Its main drawback is that data transfer is slow (1 datum/s) and that it requires additional subsequent transfer of the data onto a more powerful PC for data analysis. The advantages and drawbacks of using a PC laptop are exactly the contrary of that of the PSION computer.

3. Discussion of instrument operation

The Clipperton probe only operates in the field once it has received the initialization instructions. By means of the external computer the operator sets the clock of the device (year–month–day–hour–minute–second). The duration of each measurement (choice of 1 min, 10 min, 20 min, 1 h, 2 h, 24 h, and 48 h) and sub-counting periods of time must be selected from 10, 20, 30 s and 1 min. Finally, the threshold for data comparison must be chosen as described before. After these parameters are set, the Clipperton starts measuring and storing data until it is accessed for data downloading.

When retrieving the data, each set of data from each probe in the field is recorded with a

label and the exact time of each measurement interval that allows further identification of the time and location of the measurement.

Data can be stored on disk as ASCII files and further treated by data base and spread sheets such as QuattroPro, Lotus 1-2-3, and Excel.

3.1. Sensitivity

The Clipperton probe has been evaluated using Rn standard sources and chambers. Namely, the probe has been tested and calibrated in the radon chamber of the Italian Ente Nazionale per le Energie Alternative (ENEA) and in our own radon chamber against an Alphaguard radon measuring instrument produced by the German 'Genitron Instruments'. On average, the conversion factor has been found to be: 0.007 ± 10^{-4} count $\text{h}^{-1}/\text{Bq m}^{-3}$. However, each probe receives its conversion factor after individual testing. The counting background in a Rn free atmosphere varies between 0 and 2 count day^{-1} . The acceptable radon activity levels for which accurate counting rates can be measured range from 10^2 to 10^6 Bq m^{-3} .

3.2. Radon–Thoron differentiation

Two natural radon isotopes can be found in the environment in measurable quantities: ^{220}Rn and ^{222}Rn . ^{220}Rn is generally referred to as Thoron, while the name radon is commonly attributed to the 222 isotope. Thoron has a half-life of 54 s and it is also an α -emitter. Its activity in many soil gases is comparable to that of radon, yet it does not provide as useful geologic information as radon and, hence, can be excluded from measurement without any loss of useful information. Thoron can be eliminated by taking advantage of the difference in half-lives of the 220 and 222 isotopes. As they are both isotopes of the same element, radon and thoron have the same diffusion coefficient; if an appropriate diffusion barrier is placed in their path to the detector, radon will be able to pass through without much loss, whereas thoron de-

cays away almost completely. The 30-cm long bottom tube of the Clipperton is such a diffusion barrier of air. It has been experimentally demonstrated that it allows the near extinction (95%) of thoron while radon concentration drops only by 2% (Seidel, 1982).

Another way of reducing thoron activity in the detection volume is to place a solid membrane at the bottom of the tube. In that case, one can also shorten the length of the tube so as to lower the time lag it induces in the response of the probe to a variation in radon concentration. Several membranes have been tested and the most convenient was found to be a pure latex membrane provided by the Prophyltex (St-Yorre, France). It is placed at the bottom of the probe by means of a small airtight plastic clamping system.

3.3. Moisture effect

In Earth Science studies, the Clipperton probes placed in the field find themselves almost always in vapour-saturated atmospheres. Vapour itself is not harmful. However, if it condenses to form droplets that sit on the surface of the detector, they blind the detector partly or totally and thus, condensation must be avoided. Condensation occurs when the temperature of the surface to be considered drops below the dewpoint. One should consider two different cases: Clipperton probes placed in the ground and Clipperton probes placed in water.

In the first situation, the temperature of the detector itself can drop at night due to the lowering of the atmosphere temperature. The probe must thus be insulated from the atmosphere by an efficient thermal blanket. Accordingly, the best way to use the probe is to sheath it in a plastic pipe previously inserted in the ground down to a depth of 1 m. The air space above the probe should then be filled with fluffy rockwool, glasswool or polyurethane sponge. These three materials have been found equally suitable. The top opening of the pipe is then closed with a cap. When followed carefully, this

procedure leads to good results and avoids unwanted condensation.

Another way to overcome the moisture problem is to use, for this purpose, the diffusion membrane as an enclosure which then plays two different roles. The effect of the latex membrane, when placed on the standard tube, on the response of the probe is shown in Fig. 4. At first, two probes, A and B, were placed simultaneously in the same Rn atmosphere. Both have the same sensitivity as demonstrated by curves shown in Fig. 4i. Then probe A receives a latex membrane covering its opening. Both are again placed simultaneously in the same radon atmo-

sphere. Countings are recorded. It is seen that the latex membrane introduces a change in the efficiency of the instrument by 20% (Fig. 4ii).

However, the diffusion membrane is not suitable for studies in volcanic areas as it is destroyed by the chemically active gases of the volcano. In addition, such membranes are fragile. If they are accidentally punctured the vapour-saturated air may enter the detection volume which is then no longer protected.

The selection of one or the other of the techniques depends on field and experimental conditions and of the corresponding risk assessment.

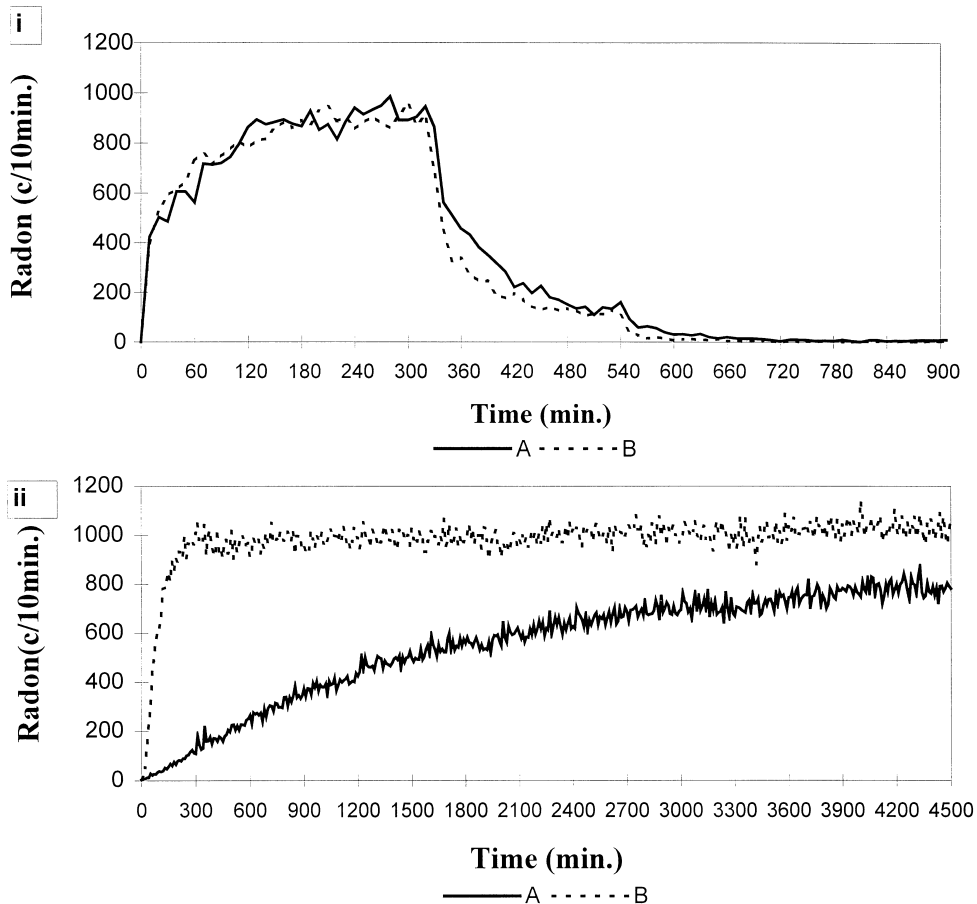


Fig. 4. Comparison of the efficiency of two probes used to assess the effect of a diffusion membrane. (i) Probes A and B are simultaneously placed in a radon chamber. Radon is admitted at time 0 and pumped out at time 340. (ii) Probe B is open; probe A opening is covered with the latex membrane. Radon rich air is admitted around the two probes at time 0.

When the Clipperton probe is used in water (river, groundwater, lake, sea) the solution is very simple. It suffices to immerse the probe down to a minimum depth of 1 m. Under this condition, the thermal inertia of the water is high enough to prevent any condensation at the surface of the detector.

A real problem arises when it is impossible to set the detector in the field according to one of the previously described techniques. This may occur for instance if the top soil is too thin, or if the water is too shallow. The thermal insulation of the probe must yet be achieved and the solution depends on the ingenuity of the operator. In most cases, building an appropriate external insulating casing for the probe is sufficient to minimize condensation.

3.4. Response to a variation of concentration

In many studies in the field of geoscience, the absolute value of soil radon concentration is not of prime importance but accurate measurements of the relative variations are of primary interest. In order to test the probe's response to variations in radon concentration, a probe was placed in a chamber in which one can introduce

air with different radon concentrations. Before entering the chamber, the radon-rich air is deprived of any radon daughters by means of air filters.

In this experiment, the bottom diffusion tube is removed; the chamber is evacuated down to 10^{-2} Torr; and the signal from the detector chain is recorded continuously on an oscilloscope. Air-rich radon is admitted to the chamber at time t , marked on the figure by an arrow (Fig. 5). The counting starts to increase immediately without any measurable delay. The experiment demonstrates that the device responds to radon itself and not only to radon daughters as claimed by Chambaudet et al. (1997).

3.5. Radon daughters and plate-out

The decay of radon produces radon daughters, which unlike radon, are not gases but solids. After disintegration of their parent atom, the daughter atoms, which typically carry a strong electrostatic charge, wander in the air atmosphere in front of the detector where a fraction of them can contribute to the recorded α counts when they decay. However, most of them deposit onto the surface of the detector

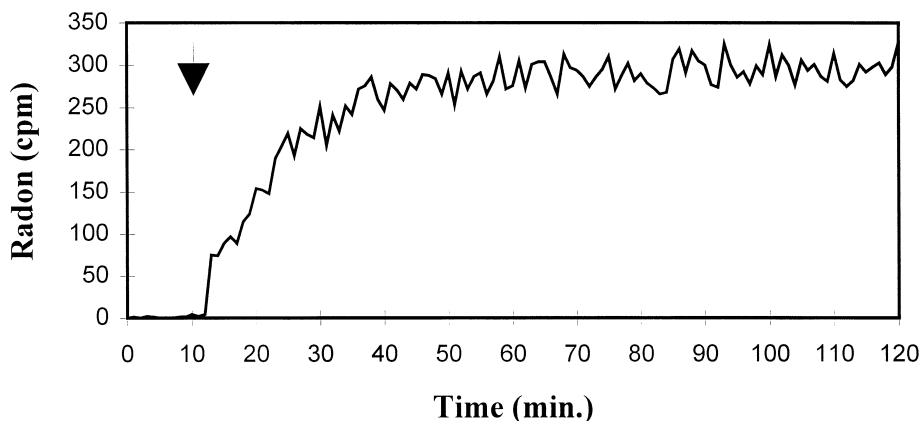


Fig. 5. Time response of the probe detector. A probe deprived of its Rn/Tn discriminating tube is placed in an evacuated radon chamber into which radon is admitted at the time marked by an arrow.

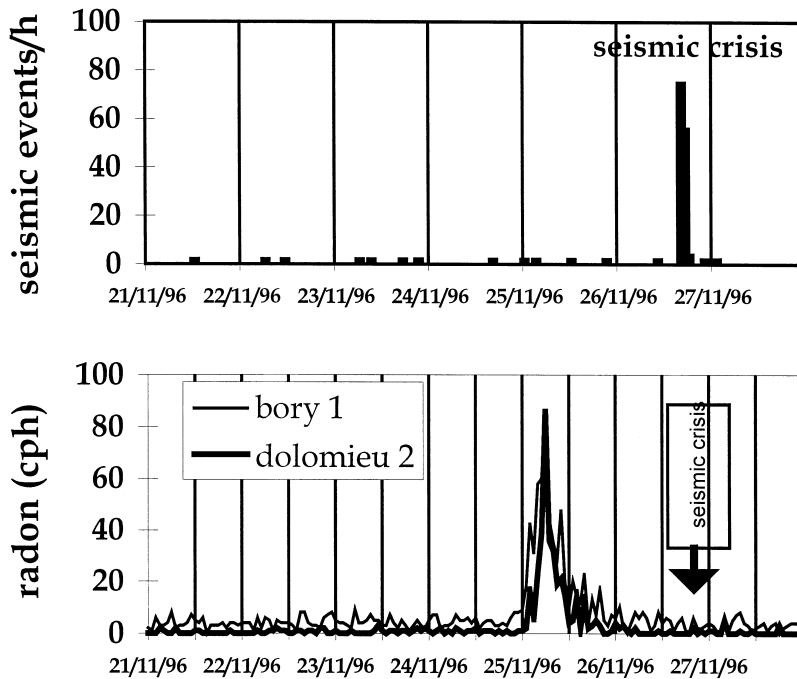


Fig. 6. Radon anomaly and seismicity recorded on the Piton de la Fournaise volcano: a magmatic intrusion occurred at the time marked by the arrow.

itself and on the inner walls of the detection volume in front of the detector. If the walls are made of an electrical insulator, after a while, it gets electrically but unevenly charged. Therefore, the radon daughters are themselves unevenly distributed. High local concentrations of

radon daughters can occur and act as point source for the detector. This plate-out effect induces a measurement error which cannot be assessed.

In the Clipperton probe, the electromagnetic shielding provides a metallic cover of the inner

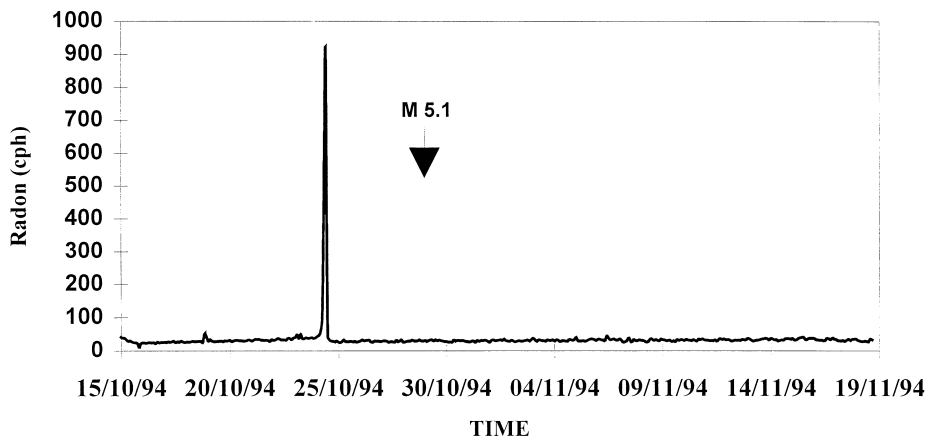


Fig. 7. Radon anomaly recorded before an earthquake: a $M = 5.1$ earthquake (arrow) was recorded 6 days before the event on probes located nearby.

part of the probe. In addition, it is grounded and thus, the radon daughters deposited onto it are evenly distributed.

In brief, the radon Clipperton probe is a well-adapted field device. It has been used in a variety of conditions. In Section 4, a few examples of field experiments are presented.

4. Field experiments using the Clipperton probe

4.1. Volcanic activity

A set of probes have been placed on the Piton de la Fournaise volcano, on the island of La Réunion, France. The continuous recording of radon measured in the ground at the Dolomieu main crater and on the Bory crater some 500 m away are shown in Fig. 6, together with the seismicity. A magmatic intrusion occurred at the time indicated by the arrow. One can note that radon peaks were recorded simultaneously at the two sites 36 h before the event. In this case, continuous recording of radon concentration appears to provide a precursor signal to the volcanic activity. Further discussion of the environmental and geologic conditions occurring

during this episode is soon to be published elsewhere.

4.2. Seismic activity

A set of probes were set near Acapulco, State of Guerrero, United States of Mexico. A $M = 5.1$ earthquake occurred in October 1994. It was preceded by a strong, spike-like anomaly of the radon concentration some 6 days before the event (Fig. 7).

4.3. Hydrology studies

Radon is a natural tracer that is found in underground waters and has been applied to the study of a karst aquifer at Lamalou, France. Fig. 8 shows a typical recording of the radon activity in the spring water together with the piezometry. It can be seen that radon concentration in the spring water increases after replenishment of the aquifer by rainfall. The variation is observed with a lag time of the order of a few hours depending on the intensity of the rainfall; which provides a way to assess the residence time of the water in the aquifer. Further discussion of this study is found in Monnin and Seidel (1992) and Pane et al. (1994).

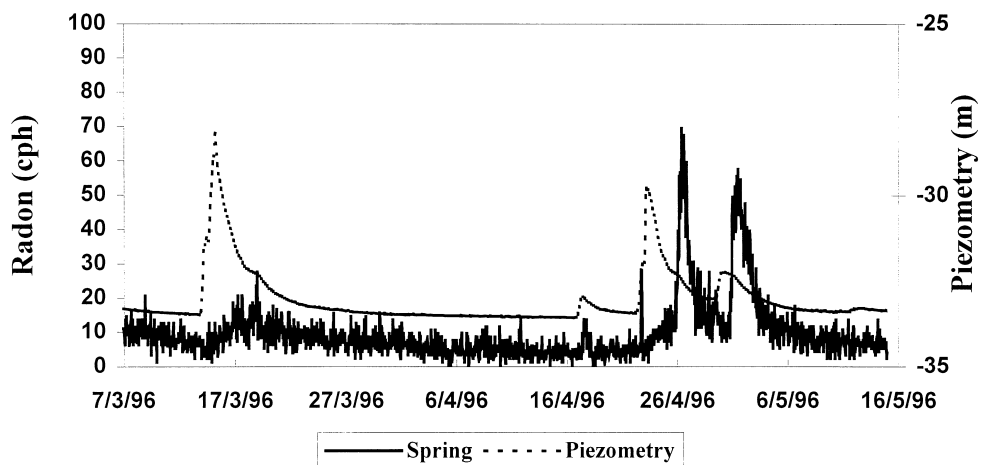


Fig. 8. Radon concentration variations in a spring and related piezometric level. Strong radon increases are associated with piezometric rises associated with rainfalls.

5. Conclusion

Radon studies performed in the field of Earth Sciences have demonstrated the need for continuous measurement in the field over rather large periods of time. The Clipperton probe is an instrument especially devised for continuous radon measurements in underground air, as well as in groundwaters. Its sensitivity allows meaningful statistical countings in the 10^2 to 10^6 Bq m^{-3} activity range. Its conception allows field measurements over several weeks. It is self-supported in terms of energy. Its associated software allows real-time data processing and filtering. The instrument has been used over seismic areas, on volcanoes and in hydrogeology studies. Several years of field experiments lead to the conclusion that this instrument is reliable for the needs of Earth Science studies.

Acknowledgements

The authors are extremely grateful to the Prophyltex, St-Yorre, France, which provided the latex diffusion membranes and to the NSE Technologies, Clermont-Ferrand, France, which produced the electronic parts in co-operation with them. They would like to express their gratitude to Donald Thomas for his very helpful and pertinent suggestions which permitted to greatly improve the manuscript.

References

- Baixeras, C., Climent, H., Font, L., Bacmeister, U., Albaracin, D., Monnin, M., 1997. Using SSNTD in soil and indoors in two Mediterranean locations for radon concentration measurements. *Radiat. Meas.* 28 (1–6), 713–716.
- Bertin, C., Bourg, A.C.M., 1994. Radon-222 and chloride as natural tracers of the infiltration of river water into an alluvial aquifer in which there is significant river/groundwater mixing. *Environ. Sci. Technol.* 28 (5), 794–798.
- Chambaudet, A., Klein, D., Voytchev, M., 1997. Study of the response of silicon detectors for alpha-particles. *Radiat. Meas.* 28 (1–6), 127–132.
- Chirkov, A.M., 1975. Radon as a possible criterion for predicting eruptions as observed at Karymsky volcano. *Bull. Volcanol.* 34 (1), 126–131.
- Cox, M.E., Cuff, K.E., Thomas, D.M., 1980. Variations of ground radon concentrations with activity of Kilauea volcano Hawaii. *Nature* 288, 74–76.
- Fleischer, R.L., 1997. Radon: overview of properties, origin and transport. In: Ilic and Durrani (Eds.), *Radon Measurements by Etched Track Detectors*. World Scientific Publishing, Singapore, ISBN 9810226667, pp. 3–18.
- Fleischer, R.L., Mogro-Campero, A., 1979. Radon enhancements in the earth: evidence for intermittent up-flows. *Geophys. Res. Lett.* 6, 361.
- Fleischer, R.L., Mogro-Campero, A., 1981. Radon transport in the earth: a tool for uranium exploration and earthquake prediction. XIth Intl. Conf. on SSNTD, Bristol, UK, pp. 501–512.
- Flores Humanante, B., Giroletti, E., Idrovo, J., Monnin, M., Pasinetti, R., Seidel, J.L., 1990. Radon signals related to seismic events in Ecuador, March 1987. *Pure Appl. Geophys.* 132 (3), 505–520.
- Grischek, T., Dehnert, J., Nestler, W., Neitzel, P., Trettin, R., 1995. Groundwater flow and quality in an alluvial aquifer recharged from river bank infiltration. In: B.A.G. (Ed.), *Geomorphology and Groundwater*, Torgau Basin, Germany, Wiley, New York, pp. 21–35.
- Hoehn, E., Von Gunten, H.R., 1989. Radon in groundwater: a tool to assess infiltration from surface waters to aquifers. *Water Resour. Res.* 25 (8), 1795–1803.
- Loria, G., Brenes, J., Fernandez, E., Jimenez, R., Garcia Vindas, R., Monnin, M., Seidel, J.L., Segovia, N., Balcazar, M., 1995. Radon and seismicity in Costa Rica. *Environ. Geochem. Health* 16, 213–219, Suppl.
- Monnin, M., Seidel, J.L., 1988. Sur une hypothétique émission intense de radon avant un événement géophysique majeure: une analyse théorique. *C. R. Acad. Sci. Paris* 307, 1363–1368, série II.
- Monnin, M., Seidel, J.L., 1992. Radon in soil air and in groundwater related to major geophysical events. *Nucl. Inst. Meth. A* 314, 316–330.
- Monnin, M., Seidel, J.L., 1997. Radon measurement techniques. In: Ilic and Durrani (Eds.), *Radon Measurements by Etched Track Detectors*. World Scientific Publishing, Singapore, ISBN 9810226667, pp. 51–65.
- Pane, M.B., Seidel, J.L., Monnin, M., Morin, J.P., 1994. Radon as a tracer of fluids motion in fractured aquifers. *Environ. Geochem. Health* 16, 325–334, Suppl.
- Segovia, N., De la Cruz Reyna, S., Mena, M., Ramos, E., Monnin, M., Seidel, J.L., 1989. Radon in soil anomaly observed at Los Azufres Geothermal field, Michoacan: a possible precursor of the 1985 Mexico earthquake ($M = 8.1$). *Nat. Hazards* 1, 319–329.
- Seidel, J.L., 1982. Radon émanométrie appliquée à la

- géophysique interne. PhD thesis no. 679D, Université de Clermont, France.
- Seidel, J.L., Monnin, M., Boneville, A., Delorme, H., Lénat, J.F., Segovia, N., 1988. Radon-in-soil measurements related to the activity of the Piton de la Fournaise volcano, La Réunion island (France). *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* 15 (1–4), 567–570.
- Somogyi, G., Paripas, B., Varga, Z., 1984. Measurements of radon, radon daughters and thoron concentrations by multi-detectors devices. *Nucl. Tracks Radiat. Meas.* 8 (1–4), 423–427.
- Tanner, A.D., 1980. Radon migration in the ground: a supplementary review. *Nat. Radiat. Environ.* III, 5–56.
- Teng, T.L., 1980. Some recent studies on groundwater radon content as an earthquake precursor. *J. Geophys. Res.* 85 (B6), 3089–3099.
- Thomas, D.M., 1989. Radon gas as a tracer for volcanic processes. Radon monitoring in Radioprotection Environmental Radioactivity Earth Sciences. ICTP, Trieste, Italy, pp. 295–314.
- Thomas, D.M., Cotter, J.M., Holford, D., 1992. Experimental design for soil gas radon monitoring. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 161 (2), 313–323.
- Ulomov, V.I., Mavashev, B.Z., 1968. A precursor of a strong tectonic earthquake. *Dokl. Akad. Sci. USSR. Earth Sci. Sed. Engl. Trans.* 176 (1–6), 9–11.

Systematic radon survey over active volcanoes (*)

J. L. SEIDEL⁽¹⁾, M. MONNIN⁽¹⁾, J. R. GARCIA VINDAS⁽¹⁾

L. P. RICARD⁽²⁾ and T. STAUDACHER⁽²⁾

⁽¹⁾ *Laboratoire GBE, UMR 5569 CNRS-UM2 - 34095 Montpellier, France*

⁽²⁾ *I.P.G.P., Observatoire Volcanologique Du Piton de la Fournaise
97418 La Plaine des Cafres, France*

(ricevuto il 9 Giugno 1998; approvato il 18 Novembre 1998)

Summary. — In-soil radon-222 monitoring has been conducted on active volcanoes, in particular on the Arenal, Irazu and Poas volcanoes in Costa Rica and on the Piton de la Fournaise volcano, La Réunion island. Automatic electronic probes buried in soil at one meter depth were used to study the short- and long-term fluctuations of radon related to the external parameters and/or related with the volcanic activity. Three radon stations are in operation on each Costa Rican volcano and a network of 24 stations (with 3 teletransmitted) is operated on the Piton de la Fournaise.

Data obtained since 1993 on Costa Rica volcanoes are presented and radon anomalies recorded before the December 8, 1994 eruption of the Irazu volcano are discussed. The Piton de la Fournaise volcano is inactive since mid 1992. We could intensively study the influence of the external parameters on the radon behavior and individuate the type of perturbations induced on short-term measurements. One seismic crisis occurred on November 27, 1996. Radon anomalies appear on most of 50% of the stations 36 hours before the occurrence of the crisis.

PACS 91.40 – Hydrology and glaciology.

PACS 91.25.Ey – Interactions between exterior sources and interior properties.

PACS 01.30.Cc – Conference proceedings.

1. – Introduction

As radon-222 is now recognized as one of the possible geochemical tracers of the volcanic activity (Seidel *et al.*, 1988; Thomas, 1989), we carry out large radon surveys over active volcanoes, principally in North and Central America (Mexico and Costa Rica) and on the French active volcanoes (La Soufrière de la Guadeloupe and Le Piton

(*) Paper presented at the "Fourth International Conference on Rare Gas Geochemistry", Rome, October 8-10, 1997.

de la Fournaise volcanoes). The first aim of this study is to figure out in various types of volcanoes the basic relationship between the variation of the in-soil radon concentrations and fluxes with the volcanic activity. The advantage of the new operated techniques lies upon the fact that real-time and high-time-resolution probes are now available. The collected data have to be correlated with geophysical and geochemical data obtained by others groups working on the volcanoes in the same time. The atmospherical parameters also have to be monitored on the same place for determining their influence on in-soil radon behavior and for discriminating anomalies due to exogenous factors to those originating from endogenous ones.

2. – Technique

Since 1993, we substitute the real-time detection technique to the Solid State Nuclear Tracks Detectors (SSNTD) technique using laboratory-made probes called Clipperton probes. This electronic automatic probe is based on an alpha silicon diode detector associated with electronic, data processing and storage units of low consumption (4 alkaline batteries LR20). The detecting area is 1 cm^2 . The detector is protected from moisture effects by means of a waterproof polymeric epoxy-layer deposited at the edges of it. The pulse processing electronics includes integrated pre-amplification and amplification and discrimination sub-units. The recorded countings are stored in a RAM memory. The memory can store up to 3250 data value and their identification labels. Both the α -particle sensor and the above-described electronics are installed in the body of the probe which is a cylinder fabricated from carbonfiber-polyester composite having a diameter of 5 cm and an overall length of 50 cm. A humidity and rain proof external box contains the 4 batteries and is placed at a location easily reached by the operator. With such batteries, the probe can be safely operated in the field for two months. The external box allows instructions to be given to the device and the retrieval of data and operating information from it. This plug can be connected either to a PSION Organizer II (or any other type of the PSION series) palm computer, or to a PC laptop. For the sensitivity, the conversion factor has been found to be: $0.007 \cdot 10^{-4} \text{ count} \cdot \text{h}^{-1} / \text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$.

3. – Field experiments

3.1. Irazu volcano (Costa Rica). – Since 1993 we substitute the Clipperton probes to the SSNTD technique. The Arenal, Irazu and Poas volcanoes were respectively equipped with 3 probes, generally located on structural features as faults or cones or small craters alignments). The stations are actually operated by the staff of the Volcanological and Seismological Observatory of Costa Rica and the data are monthly retrieved.

The Irazu volcano is localized on the Central Volcanic Cordillera of Costa Rica. Its last eruptive cycle began in 1962 and finished in 1965. It was characterized by small eruptions with some of Strombolian type. Since January 1991, the seismic activity increased with numerous seisms of tectonic origin, whose epicenters are mainly concentrated on the South-East part of the volcano. On December 93, we installed the Clipperton probes on the volcano. Station 1 is located on an E-W pyroclastic cones alignment, station 3 is located on the N10-20W regional fault which crosses the volcano and station 5 is located over the western rift of the volcano, on a pyroclastic cones

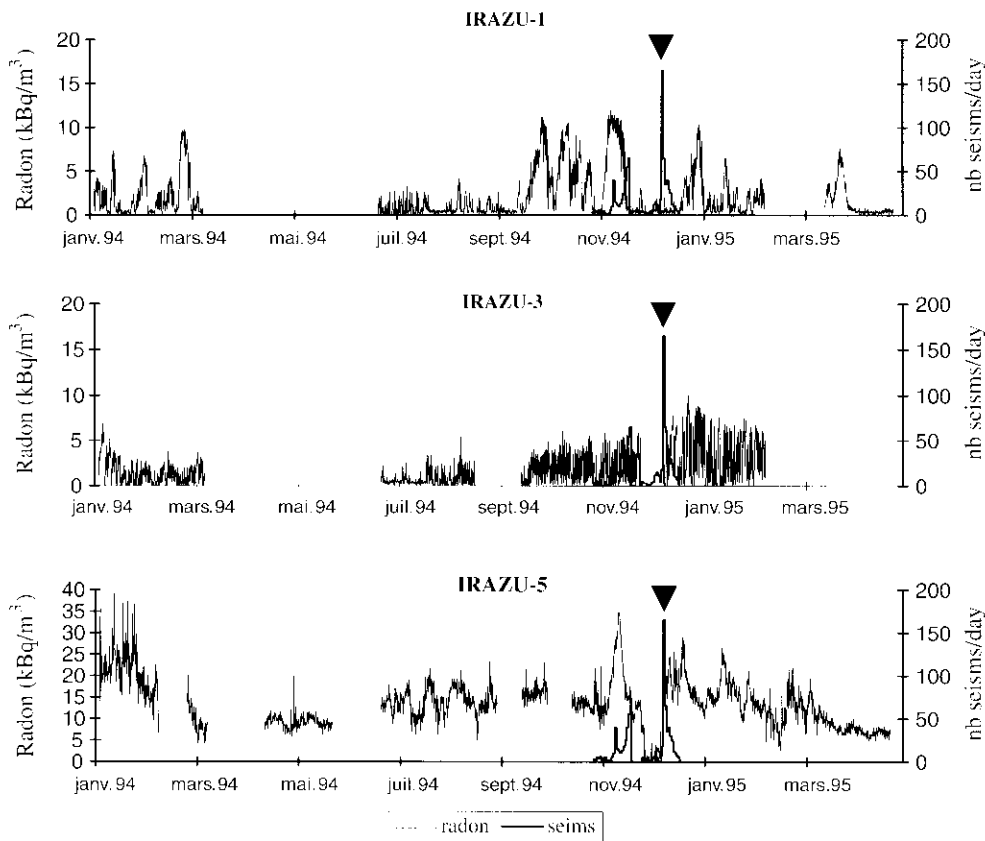


Fig. 1. – Irazu (Costa Rica); radon time series of stations 1, 3 and 5 and seismicity (number of events/day). The phreatic eruption is indicated by the arrow.

alignment where the last lava flow was emitted. The volcano is also equipped with several seismic stations and one meteorological station. Hourly radon time series of the three stations are reported in fig. 1 together with the recorded seismic activity (number of seisms per day) from January 94 to April 95. During this period, a phreatic eruption occurred on December 8, 1994, indicated by an arrow on the figure.

Stations 1 and 3 radon concentration averages (2.11 ± 0.17 and 1.90 ± 0.12 $\text{kBq} \cdot \text{m}^{-3}$, respectively) are quite similar but much lower than station 5 average (13.59 ± 0.37 $\text{kBq} \cdot \text{m}^{-3}$). The uranium content of the soils, 1 ppm for stations 1 and 5 and 2 ppm for station 3, cannot explain the higher concentration of station 5. The difference can be attributed to the structural environment of each monitored site. Even if stations 1 and 3 are located on faults, their radon behavior (fig. 2) appears to be principally influenced by the precipitations and the resulting permeability changes of the soil and indicates a diffusive gas flux conditions (Baubron, 1995). Station 5 is located on the main western rift of the Irazu volcano. The radon behavior of this site (fig. 2) does not show any correlation with rainfalls. The radon increase beginning on November 7 is correlated with the seismic activity (see fig. 2) which precedes the phreatic eruption of December 94.

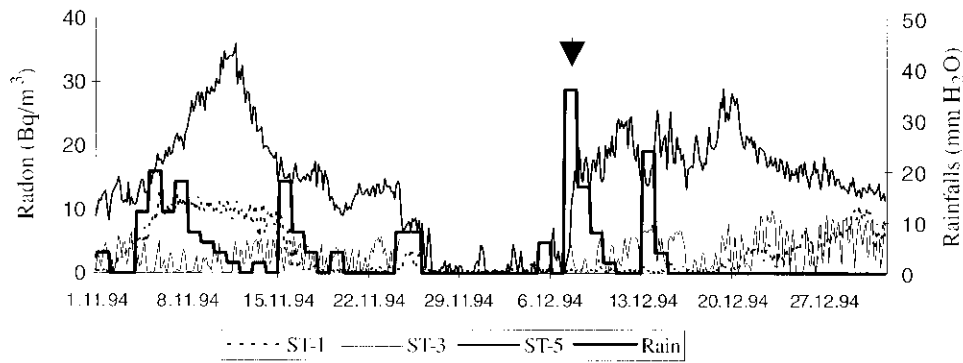


Fig. 2. – Irazu (Costa Rica); radon time series of stations 1, 3 and 5 and daily rainfalls from November 94 to January 95.

3.2. *Piton de la Fournaise volcano (La Réunion Island).* – The Piton de la Fournaise volcano is an active basaltic shield volcano located in an intra-plate environment. It is considered as one of the most active volcanoes in the world (Bachelery *et al.*, 1982). Radon monitoring was initiated in 1983 using the SSNTD technique and we correlated in-soil radon anomalies with the volcanic activity in 1984 and 1985 (Seidel *et al.*, 1988). In the frame of the European Volcanological Project the opportunity was given us to substitute the real-time measurement technique to the SSNTD one for the monitoring of gas emanations from the soils. A network of 24 Clipperton stations was set up on the summit area. The sampling time is chosen to one hour and to one minute for the three teletransmitted ones. As the volcano was in a

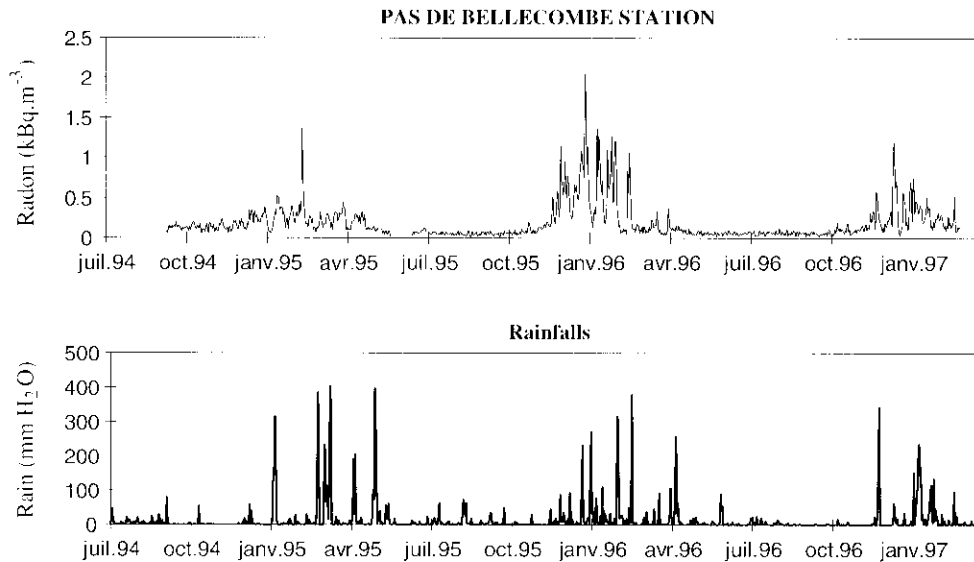


Fig. 3. – Piton de la Fournaise (La Réunion Island); radon time series of station Pas de Bellecombe and daily rainfalls from July 94 to January 97.

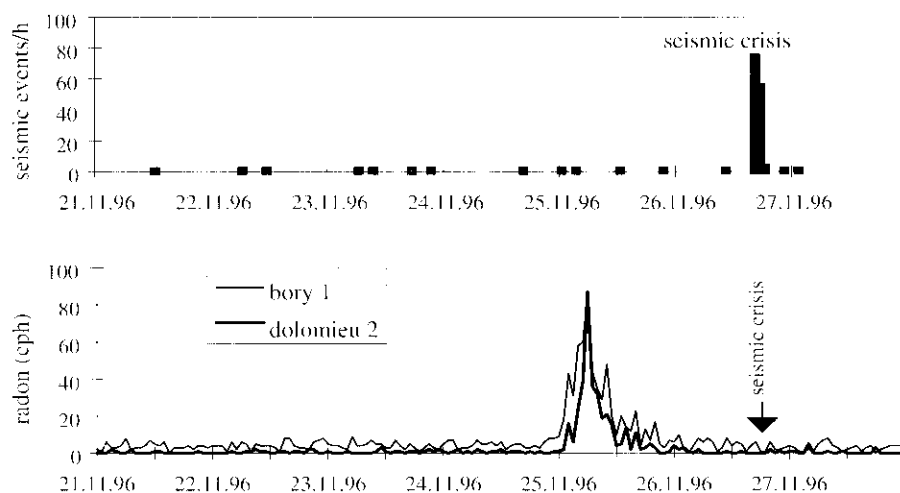


Fig. 4. – Piton de la Fournaise (La Réunion Island); radon anomaly preceding the November 26, 1996 crisis.

quiescence phase since 1992, we were able to determine the natural variability of the Rn-222 activity (background) and to characterize the influence of the external factors (barometric pressure, atmospheric temperature and rainfalls) with a predominant influence of the precipitations (fig. 3). Even if the volcano remains in a quiet phase, a seismic crisis has occurred on November 26, 1996 and was preceded by positive radon anomalies which appeared 36 hours before the crisis on more than 30% of the stations (fig. 4). No rain was registered during the considered period and the radon increase can be induced by a deeper gas flow forecasting the seismic crisis (Ricard *et al.*, 1997).

4. – Conclusion

Radon studies performed in the field of volcanic surveillance have demonstrated the need for continuous measurement in the field over rather large periods of time. In-soil radon time series obtained in zones of volcanic gas circulation give useful information concerning the evolution of volcanic activity. Even if in-soil radon variations are influenced by exogenous factors, radon gas monitoring achieved in convective zones can be considered as a geochemical forerunner of volcanic activity.

REFERENCES

- BACHELERY P., BLUM P., CHEMINÉE J. L., CHEVALLIER L., GAULON R., GIRARDIN N., JAUPART C., LALANNE F., LE MOUËL J. L., RUEGG J. C. and VINCENT P., *Eruption at Le Piton de la Fournaise volcano on 3 February 1981*, *Nature*, **297** (1982) 395.
- BAUBRON J. C., *Prospection in situ d'émanations gazeuses distales à objectif de surveillance en continu au moyen de capteurs géochimiques*, *BRGM report*, No. R 38341 (1985).

- RICARD L. P., STAUDACHER T., SEMET M., CHEMINÉE J. L., SEIDEL J. L. and MONNIN M., *Systematic survey of radon-222 activity at Pilon de la Fournaise volcano, Reunion island, E.U.G. 9, March 97, Strasbourg (France) 1997, Terra Nova, Vol. 9, Abstracts suppl. No. 1, p. 196.*
- SEIDEL J. L., BONEVILLE A. and LÉNAT J. F., *Mesures de radon en relation avec l'activité du Piton de la Fournaise (Réunion), de 1983 à 1987 C.R. Acad. Sci. Paris, 306 (1988) 89-92.*
- THOMAS D. M., *Radon gas as a tracer for volcanic processes. Radon monitoring in radioprotection, environmental radioactivity and Earth sciences, ICTP, Trieste (Italy) (World Scientific Publishing Co Pte. Ltd.) 1989, pp. 295-314.*

Radon concentrations in karstic aquifers

M. Monnin and J-L. Seidel

Centre National de la Recherche Scientifique and Université Montpellier II, France

Received: September 5, 2001; accepted: April 13, 2002.

RESUMEN

Se midieron las variaciones temporales de la concentración del Rn en el agua del acuífero de Lamalou en Francia. Las mediciones se realizaron al nivel de la fuente, así como en pozos asociados con el acuífero. Las variaciones de Rn registradas dentro del conducto principal y dentro de un pozo situado al lado del conducto principal han sido comparadas. Se encuentra que la respuesta a la lluvia depende fuertemente de la estación cuando ocurra la lluvia. En verano, después de un episodio de lluvia, se nota una respuesta del radón en el pozo; sin embargo, no se observa al nivel de la fuente. Además, el decaimiento del radón obedece a la ley de decaimiento radioactivo. Así pues, en verano el acuífero casi no se mueve horizontalmente. Todo lo contrario, en la estación de lluvia, cada precipitación produce una señal en el pozo, así como en la fuente, lo cual indica un tipo diferente de funcionamiento y un proceso de mezcla de las aguas en el conducto principal.

PALABRAS CLAVE: Radón, acuífero, respuesta a la lluvia.

ABSTRACT

Time variations of radon-222 concentrations in the water of the Lamalou, France, karst aquifer have been measured. The measurements have been performed at the spring outlet of the aquifer as well as in boreholes drilled from the surface. Radon concentrations variations recorded in the main outlet and in a well located next to it are compared. The response to rainfall depends strongly on the season when rainfall occurs. During summer, a rain episode is followed by a radon response in the well but not at the spring. Furthermore, the decay of the radon signal obeys strictly the radioactive decay law. Accordingly, during summer the water of the aquifer barely moves horizontally. On the contrary, during the rainy season, every rainfall induces a signal both in the well and at the spring reflecting a different mechanism and a mixing process of the water in the main outlet.

KEY WORDS: Radon, aquifer, rainfall response.

INTRODUCTION

The study of radon concentration variations in the soil and in bore-holes provides an additional contribution to the evaluation of the physical characteristics of an aquifer (fracturation, permeability, porosity), on the water flow processes and possibly on the origin of the groundwaters (Andrews and Woods, 1972). In spite of its relatively short half-life (3.82 d), radon and the time variation of its water concentration may allow to assess the transit time of the percolating waters originating from the rainfalls or from the water flows near by the considered aquifer (Hoehn and Von Gunten, 1989).

However, the obtained data for aquifers of highly fractured bedrocks appear to be hardly interpreted. As a matter of fact, the concentration variability as a function of the sampling sites reflects the geological intricacy of the studied area and the petrophysic parameters multiformity (^{226}Ra average content, ^{222}Rn emanation rate of the bedrock, fracture surface in effective contact with the interstitial fluids; Torgensen *et al.*, 1990)

A decade ago approximately, our research group has attempted to transfer its expertise in radon measurement in situ from the field of earthquake and volcanic eruption prediction to that of the study of aquifer functioning. The study was initiated on a fractured aquifer in a granitic environment and was followed by a work on several aquifers in a karstic environment within the frame of a European Union project (Monnin, 1998). A special attention has been paid to the rainfalls influence on the radon behaviour in the groundwater for trying to identify the hydrogeological phenomena governing the recharge of the aquifer, the water flows and eventually the watershed area of the studied aquifer. Preliminary results on a specific aquifer (Lamalou, Hérault, France) was published within the frame of the so-called COST65 action of the European Commission (Monnin *et al.*, 1994; Pane, 1995; Pane *et al.*, 1994). Approximately at the same time, quite interesting results were obtained in Switzerland, also on a karst system, (Surbeck and Eisenlohr, 1994; Eisenlohr and Surbeck, 1995) or in India in a granitic terrain (Reddy and Sukhia, 1996). Since then, several publications were released in the literature regarding precisely the role of radon as a tracer or as an indicator of the water flow (e.g. Cook *et al.*, 1999; Hamada, 2000). However, these works

are mostly related to fractured such as in granitic terrain and/or metasedimentary aquifers. In the case presented here one deals with a karstic aquifer. Aquifers of this type have a very distinct structure and functioning. Continuous recording of radon data in the specific aquifer of Lamalou was continued and it keeps going on by the time being. This paper intends to report selected findings gathered during this period of time.

EXPERIMENTAL SITE

The experimental site of Lamalou (Hérault, France) is located on the «causse de l'Hortus» plateau, 30 km north of Montpellier (43°50' N, 03°47' E). This karst aquifer is constituted by valangian limestones which present a very low porosity (1.8%) and permeability. Accordingly their contribution to the water circulation is negligible compared to the fracturation network. This 300 m thick formation is isolated from deeper aquifers by berriasian marls.

Two main structures provide the water transport (Durand, 1992): microfissured blocks with low permeability but highly capacitive on the one hand, and channels or drains with a high permeability but poorly capacitive. The surveyed area bears eight unsheathed bore-holes, ranging from 30 to 80 metres deep (measured from the surface). Two of these wells reach the main drain of the karstic aquifer, while others are located sideways from this main drain or channel. The channel is in the form of a gallery ended by a cave where stagnant water is present and which constitute a temporary outlet of the aquifer during the large floods of the underground river through the spring which is located somewhat farther down from the cave. On the contrary, during summer, the spring outlet shows only a rivulet flow, which even stops completely during particularly dry summers.

MEASUREMENTS

So far as this paper is concerned, ^{222}Rn measurements were continuously recorded at the spring and in the F5 well. These measurements were carried out using an automatic Clipperton radon probe devised and built in our laboratory at the University of Montpellier (Monnin and Seidel, 1998). The Clipperton probe is a field instrument designed for continuous long-term radon measurement. It is based on the detection of alpha-particle emissions using a solid-state electronic sensor. The probe is designed for the selective counting of radon decays with recorded count values over specified time intervals. The countings recorded during a space of time which can be selected at will among 1, 10, 20, 60, 120, 1440 and 2880 mn, are stored on RAM within the device. The RAM can store up to 3250 measurements and their identification labels. Both the alpha-particle sensor and the RAM are installed in a cylindrical stainless steel tube with an overall length of 50 cm, opened at one end in order

to allow Rn to enter the probe, and a diameter of 5 cm. With this arrangement the probe responds within 12 mn to any change of the Rn concentration occurring at the level of its opened end. The Clipperton probe allows the measurement of radon activity levels in a range between 100 Bq m⁻³ and 1000 kBq m⁻³, permitting an accuracy of about $\pm 7.5\%$. Its sensitivity is: 1 count.h⁻¹ = 90 Bq.m⁻³. The probe is operated on 4 R20 DC batteries. The data extraction is carried out on the field with a lap top computer. Data can be stored on disk as ASCII files and further treated by data base and spread sheets such as Excel, QuattroPro or Lotus 1-2-3.

The rainfall intensity was continuously measured by the "rain gauge" classical technique.

RESULTS AND DISCUSSION

On Figure 1 and 2 are displayed the radon concentration variations in the F5 well and at the spring together with the rainfall recorded on the spot. Rn data were recorded every hour. However, they are exhibited after a "moving average" smoothening over 6 hours so as to lower the effect of spurious variations and to focus on genuine and significant variations. The shown data were recorded from January 1996 to December 1997.

Qualitatively speaking one can make the following remarks. The Rn response curve at the spring outlet of the aquifer is mostly flat (no response to rainfall) during the period of time preceded by a long period of draught, or when the rainfall episodes are separated by dry periods with much sunshine and heat, the duration of such episodes being of the order of one week at least. This can be observed in a well marked manner between mid-May to November 1996 and between mid-February and mid-October 1997. On the contrary, during the same periods of time, the Rn response curves recorded in the well are quite impressive. Rainfalls are followed by a steep increase in the Rn content, with a delay though of several days between the beginning of the rainfall event and the beginning of the Rn increase in the well. See for instance the response during summer 1996 (August to October), during spring 1997 (May and June) and during summer 1997 (August to mid-October). These facts can be interpreted in the following way. Regarding the "well" response first: during summer, the epikarst system is void of water. The very first quantity of water and an appreciable amount of what follows is absorbed in the soil cover and the "water demanding" plants (intense evapo-transpiration at this time of the year) which are growing on it. It is only after the saturation of this upper part of the system is achieved that water can travel further down. In the process it picks up the radon and takes it downward to the Rn probe level. This explains why, on the May-June 1997 event for instance, it takes 430 hours for the Rn concentration to increase after the first rainfall event, whereas, as we shall see later, it takes

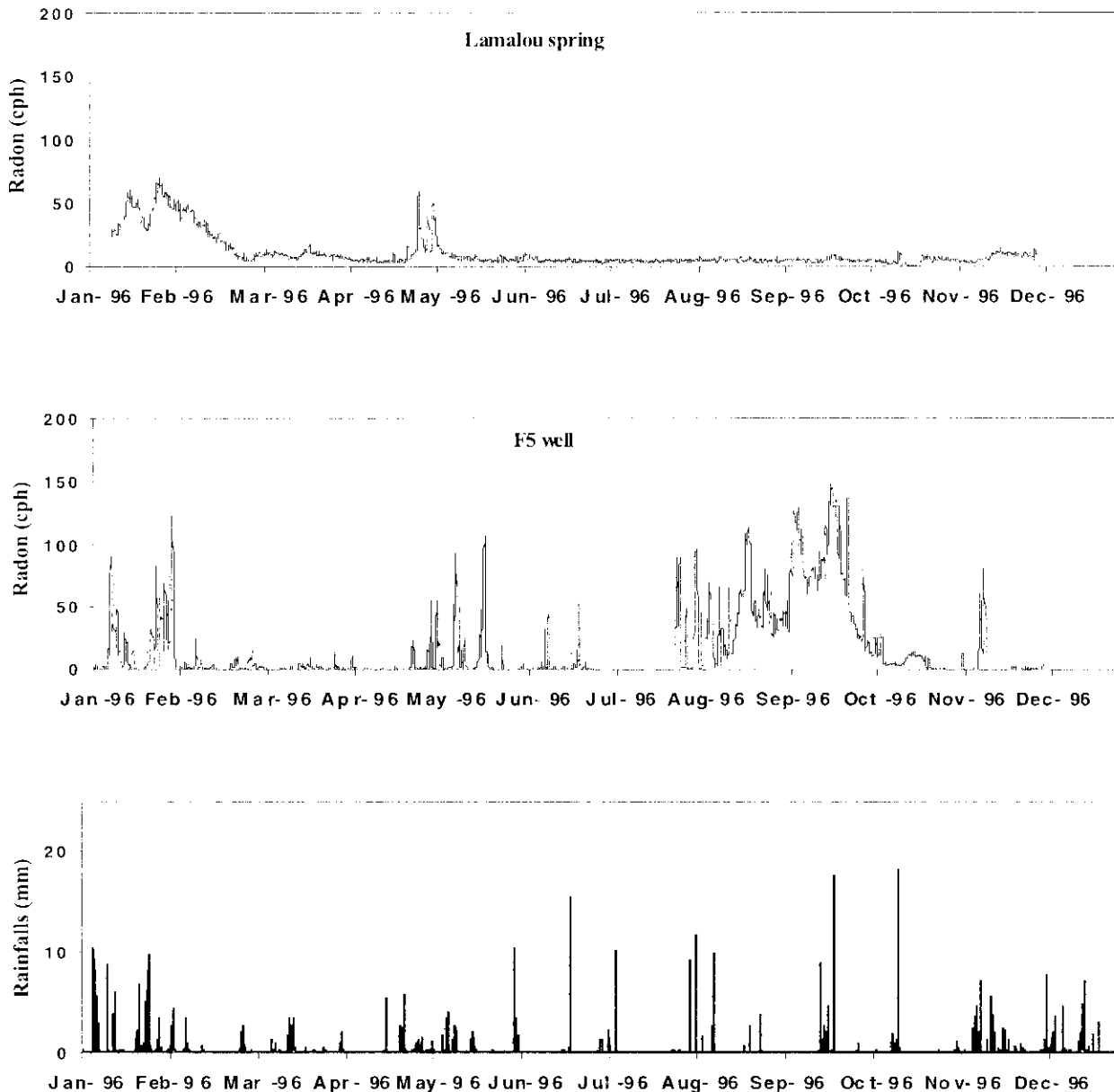


Fig. 1. Recordings from Jan. 96 - Dec. 96. Radon concentration variations; upper curve at the spring; middle curve in the F5 well. Rainfall: lower curve.

only a few hours to perform the same journey during the rainy season. Since the aquifer is located at 30 metres below the surface, this leads to an average vertical infiltration velocity of 0.07 m.h^{-1} . A similar value is obtained for the Rn peak which starts showing up in August 1997. This finding is contradictory to that of artificial and tracer experiments performed on the same spot under similar climatic conditions (Bakalowiec, 1995; Chevalier, 1988) and which yielded a mean velocity of 3 m.h^{-1} . If now one focuses on the curve of Rn variation after it has reached its maximum one finds that it decreases exactly as the radioactive decay law pre-

dicts (see Figure 3). In other words the water does not move sideways and has no reason to reach the main drain. Accordingly, no additional radon is introduced into the main water flows and this explains why, during the “dry” season, the Rn response at the spring level is nil.

If one now focuses attention on the “rainy” seasons, such as the period January to March 1996 and that from November to February 1997 the functioning is different. The soil and the epikarst are saturated. There is no delay and the response at the well level is much faster, typically of the

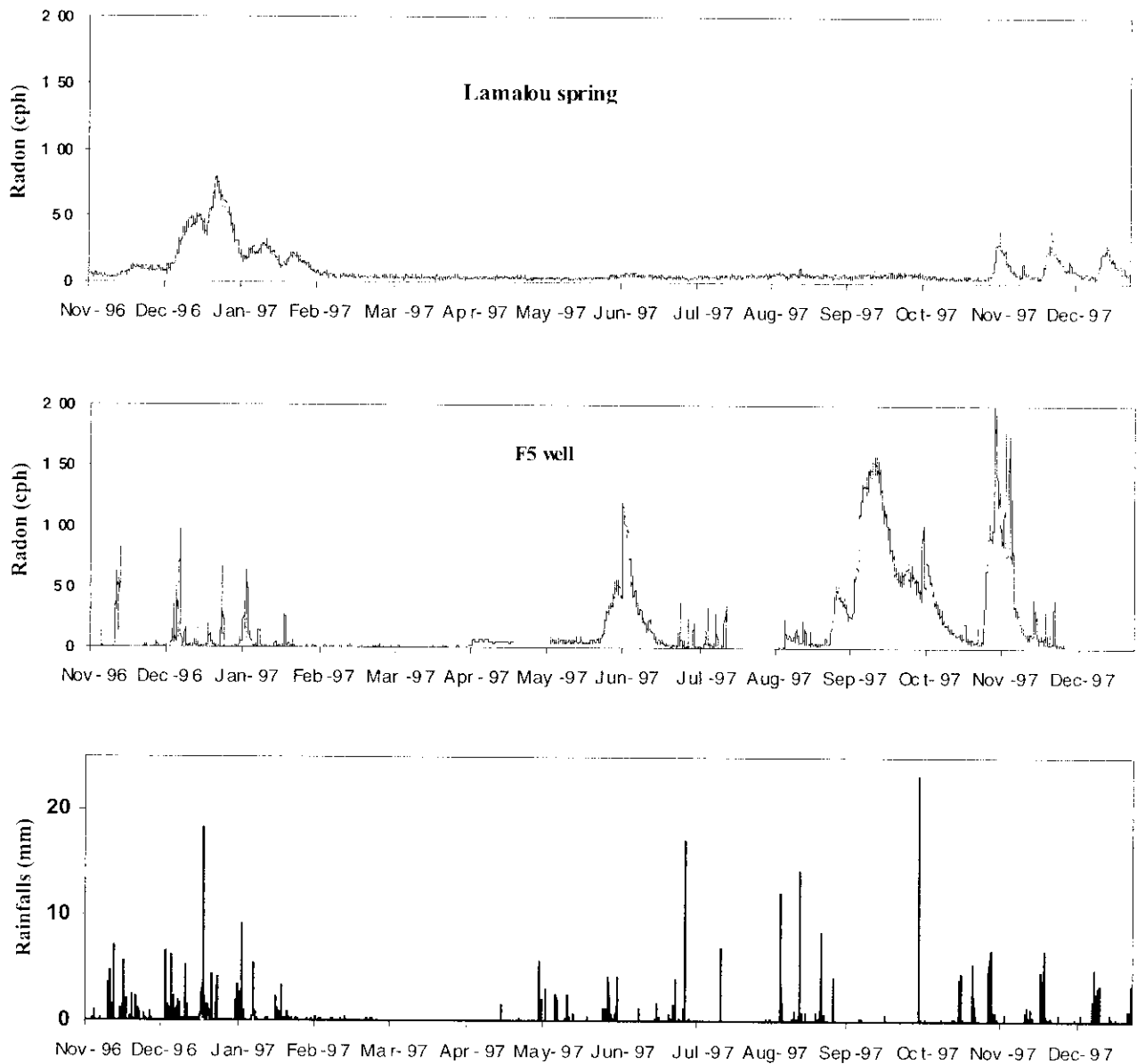


Fig. 2. Recordings from Nov. 96 - Dec. 97. Radon concentration variations; upper curve at the spring; middle curve in the F5 well. Rainfall: lower curve.

order of 3 hours. This time provides vertical velocities quite comparable to that found by Chevalier (1988): 1 m.h^{-1} on average. But more interesting is the fact that the decrease of the Rn concentration in the well does not follow, by far, the radioactive decay curve. It is much faster as can be seen in Figure 3 and this for all the events. In other words, the water table is moving in a direction more or less perpendicular to that of the well axis. This water, heavily concentrated in radon, will thus reach the main drain and provides for the radon response one can observe at the spring outlet. Hence, the variations in radon concentration observed at the spring outlet. These variations exhibit a broad mid-high width, re-

flecting the fact that the water in the drain is a mixture of water from farther origin and that resulting from the local rain and which directly affects the radon concentration in the main channel. The water mixing is further demonstrated by the difference in radon concentration. In the well, these concentrations are systematically higher than in the main drain, by a factor of 2 to 4 approximately.

CONCLUSION

In a long term survey radon concentration variations onto a karstic site have been measured. The discussion of

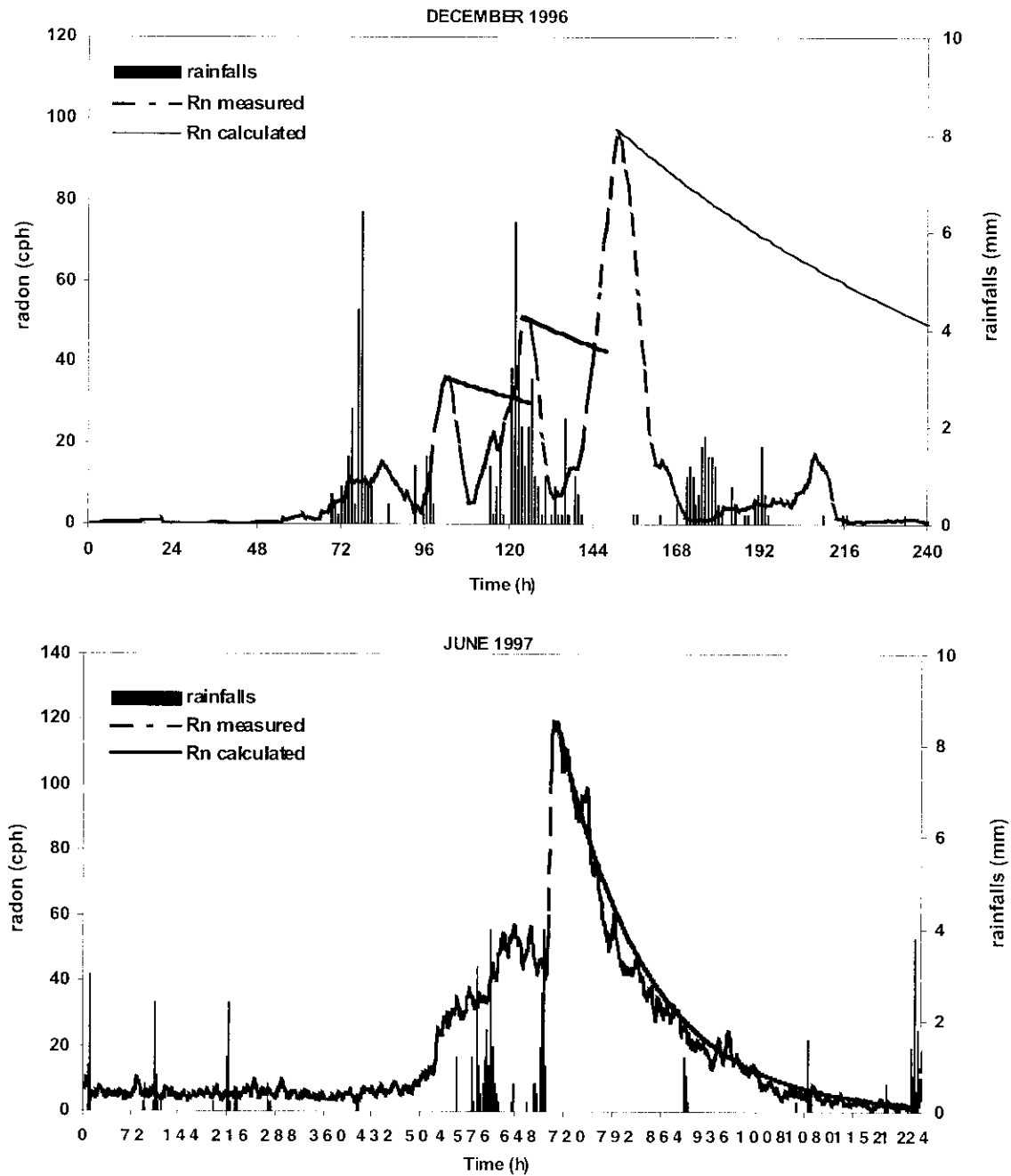


Fig. 3. Radon concentration decay: - upper curve, in the rain season - lower curve, in summer.

the results show that local radon measurement in the water can provide information regarding the functioning of the aquifer. Not only infiltration rate can be assessed but also the “horizontal” and lateral motion of the aquifer during the flood season.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to Eric Gayard for his valuable help during field measurements.

BIBLIOGRAPHY

- ANDREWS, J. N. and D. F. WOODS, 1972. Mechanism of radon release in rock matrices and into groundwaters. *Trans. Inst. Min. Metall. Sec.*, B81, 198-209.
- BAKALOWICZ, M., 1995. The infiltration zone of karst aquifers. *Hydrogeologie*, 4, 3-21
- CHEVALIER, J., 1988. Hydrodynamique de la zone non sa-

- turée d'un aquifère karstique. Site du Lamalou. PhD Thesis, Université de Montpellier 2. 207p.
- COOK, P. G., A. J. LOVE and J. C. DIGHTON. 1999. Inferring Ground Water Flow in Fractured Rock from Dissolved Radon. *Ground Water*, 37, 4. 606-610.
- DURAND, V., 1992. Etude des déformations du karst par mesures inclinométriques et extensiométriques: applications au site du Lamalou. PhD thesis, Université de Montpellier 2. 205p.
- EISENLOHR, L. and H. SURBECK, 1995. Radon as a natural tracer to study transport processes in a karst system. An example in the Swiss Jura. *C.R. Acad. Sci. Paris, t.321, série II a*, 761-767.
- HAMADA, H., 2000. Estimation of groundwater flow rate using the decay of ^{222}Rn in a well. *J. Environ. Radioactivity*, 47, 1-13.
- HOEHN, E. and H. R. VON GUNTEN, 1989. Radon in groundwater : a tool to assess infiltration from surface waters to aquifers. *Water Resour. Res.*, 25, 8, 1795-1803.
- MONNIN, M., J. P. MORIN, M. B. PANE and J. L. SEIDEL, 1994. Radon-222 measurements in a fractured karst aquifer. European Commission. DG XII-COST 65 Action-rept. p.80 -91
- MONNIN, M. and J. L. SEIDEL, 1998. An automatic radon probe for earth science studies. *J. Appl. Geophys.*, 39, 209-220.
- MONNIN, M., 1998. A multidisciplinary global approach of groundwater flows in karstic areas and its consequences for water resources and environmental studies. Rept. ERB-CHRX-C'194-0567 European Commission DGXII - Brussels.
- PANE, M. B., 1995. Le radon, traceur des circulations en milieu karstique. *C.R. Acad. Sci. Paris*, 340, 4, 37-45.
- PANE, M. B., J. L. SEIDEL, M. MONNIN and J. P. MORIN, 1994. Radon as a tracer of fluids motion in fractured aquifers. *Environ. Geochem. & Health*, 16, suppl., 325-334.
- REDDY, D. V. and B. S. SUKHIJA, 1996. Search for correlation between radon and high-yield borewells in garnitic terrain. *J. Appl. Geophys.*, 34, 221-228.
- SURBECK, H. and L. EISENLOHR, 1994. Radon as a tracer in hydrogeology : a case study. *Environ. Geochem. & Health*, 16, suppl., 91-100.
- TORGENSEN, T., J. BENOIT and D. MACKIE, 1990. Controls on groundwater Rn-222 concentrations in fractured rocks. *Geophys. Res. Lett.*, 17, 6, 845-848

M. Monnin and J-L. Seidel
(UMR5569 UM2-CNRS-IRD)
Centre National de la Recherche Scientifique and
Université de Montpellier II; Place E. Bataillon - 34095
Montpellier Cedex 05
Email: monnin@msem.univ-montp2.fr

Utilisation de l'ICP-MS pour l'analyse d'éléments en trace dans les eaux souterraines karstiques

Marie-Bénédicte Pane-Escribe, Jean-Luc Seidel et Michel Monnin

C.R. Acad. Sci. Paris,
t. 323, série II a,
p. 237 à 242,
1996

Laboratoire Géofluides-Bassins-Eau,
UMR 5569 CNRS-UM2 ISTEEM, USTL,
34095 Montpellier CEDEX 5,
France.

Résumé L'utilisation d'un spectromètre de masse couplé à une torche à plasma (ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer), pour déterminer les concentrations des éléments en trace dans les eaux d'un aquifère karstique, a nécessité la réalisation d'un certain nombre d'essais préalables. La richesse naturelle de ces eaux karstiques en calcium peut en effet influencer la précision des mesures par la création d'interférences parasites. La reproductibilité à court terme (quelques minutes) a été trouvée excellente, la reproductibilité à long terme (quelques mois) pose des problèmes pour le nickel et le chrome. Les faibles teneurs mesurées dans les eaux karstiques sont compatibles avec les limites de détection.

Les résultats obtenus pour l'aquifère karstique du Lamalou (Hérault, France) permettent d'apporter des informations supplémentaires sur la structure de l'aquifère et donnent un exemple de l'utilité de ces résultats.

Mots-clés : ICP-MS, Élément en trace, Eau souterraine, Karst.

Abstract **Use of ICP-MS for trace elements analysis in karstic groundwaters**

Before attempting to determine trace element concentrations in karstic water samples, a number of preliminary experiments have to be carried out. The high levels of calcium in these waters can affect the accuracy of the measure due to the formation of polyatomic interferences. Short-term reproducibility (a few minutes) was found to be good for all selected elements, but long-term reproducibility (a few months) indicated problems with the determination of Ni and Cr. The low trace element levels found in karstic waters were compatible with the detection limits.

To illustrate the utility of such measurements, an example of results obtained for a karstic aquifer at Lamalou (Hérault, France) are presented and provided additional information on the structure of the aquifer.

Keywords: ICP-MS, Trace element, Groundwater, Karst.

**Abridged
English
Version**

INTRODUCTION

THE analytical performance of Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) has still not been characterized for all sample types and little work has been done to study its application to karstic groundwater analysis. The particularly high calcium content of these groundwaters can create spectroscopic interferences. These are

produced by the combination of calcium with other elements in the plasma to form polyatomic species. The limits of such an application had first to be determined.

RESULTS

The ICP-MS used for this study is a Plasma Quad, PQ2 Turboplus (Fisons Elemental, Winsford, Cheshire, UK). The instrumental

Note

présentée par
Georges Pedro.

remise le 15 novembre 1995,
acceptée après révision
le 13 mai 1996.

operating conditions are described in **table I**. The sample preparation and ICP-MS calibration have previously been discussed (Pane-Escribe, 1995).

To improve the accuracy of our measurements, the SLRS-2 standard (riverine water certified reference material for trace metals supplied by the National Research Council of Canada) and blanks (**table II**) have been systematically analysed (Pane-Escribe, 1995).

The reproducibility was determined using a reference-sample. This sample was collected in the considered karstic area, filtered (Millipore filter, polycarbonate, 0.40 μm) (Taylor *et al.*, 1990), acidified with ultrapure HNO_3 in a clean room (class 100), stored in a clean polyethylene container at 4°C to stabilize it. It is representative of karstic groundwaters whose matrix deposition on the ICP interface can alter the sensitivity.

To determine the short-term reproducibility, eight measurements were taken during one procedure with a delay of a couple of minutes between analysis. Results are good (**table III**), with all the calculated errors below 6% (except for Cd). These results indicate the stability of our ICP-MS during the analysis procedure.

In order to assess the long-term reproducibility, the reference-sample was analysed about once a month over a two-year period. The results in **table IV** show the wide variability

of V, Cr and Ni measured concentrations. For these problematic elements, the variability can be explained by the formation of polyatomic interferences formed from major matrix ions in the plasma. The polyatomic species $^{40}\text{Ca}^{12}\text{C}$ can interfere with ^{52}Cr , $^{46}\text{Ca}^{16}\text{O}$ and $^{44}\text{Ca}^{18}\text{O}$ can interfere with ^{62}Ni .

These results prove the suitability of the method and allow us to carry out a detailed study of trace element concentration variation in a karstic aquifer. The results obtained for the Lamalou (Hérault, France) site agree with the geological data (Bonnet *et al.*, 1980). Both the analysis of major and trace elements corroborate the heterogeneous structure of this monolithological karstic aquifer. Media with slow flow through microfractures (wells 6 and 8) can be distinguished from media with rapid flow through the main karstic channel (well 1, Cave, Lamalou spring). These results are presented in figures 1 and 2.

CONCLUSION

The analysis of trace elements by ICP-MS in karstic groundwaters shows good results for most of those considered (except for Cr and Ni). The use of these elements for localization of groundwater flow path and understanding of their dynamic seems to be suitable especially with the simultaneous use of more classical methods as piezometric and flow continuous measurements and major element analysis.

INTRODUCTION

La technique de mesure des éléments en trace avec un spectromètre de masse couplé à une torche à plasma (ICP-MS: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) est relativement récente. Par conséquent, les performances de cet appareil ne sont pas encore bien connues dans tous les domaines, surtout en ce qui concerne l'analyse des eaux souterraines karstiques. Les caractéristiques chimiques de ces eaux sont particulières, car elles sont très riches en éléments majeurs et principalement en Ca. Or, le calcium peut

créer des effets de matrice, c'est-à-dire qu'il se recombine dans le plasma avec d'autres éléments, pour former des espèces parasites qui vont perturber la détermination des éléments analysés. Une étude précise des limites d'application d'une telle méthode est indispensable avant d'entreprendre un suivi.

MODE OPÉRATOIRE

L'ICP-MS utilisé pour cette étude est un Plasma Quad, PQ2 Turboplus (VG Elemental, Winsford, Cheshire, UK). Les conditions opératoires sont présentées dans le tableau I.

La reproductibilité des analyses, à court terme et à long terme, a été étudiée. A cette fin, un échantillon a été prélevé en grande quantité sur le site d'étude et utilisé comme échantillon de référence. Il a été filtré (filtre Millipore en polycarbonate, 0,40 µm) (Taylor *et al.*, 1990), puis acidifié avec de l'acide nitrique ultrapur dans une salle blanche de classe 100. Stocké dans une bouteille en polyéthylène, il est réfrigéré à 4°C pour assurer sa parfaite conservation. Cet échantillon de référence a été systématiquement analysé au cours de chaque série d'analyses. Il est représentatif des eaux karstiques que nous voulons étudier et des problèmes d'effets de matrice qui peuvent intervenir au cours des analyses.

L'initialisation de l'appareil est effectuée avec une solution contenant Be, Co, In, Pb, Bi et U à 10 µg.l⁻¹ (solution Tune, produite par Spex Industries). Elle permet d'obtenir un compromis entre la sensibilité maximale et la présence minimale d'oxydes (parasites qui créent des interférences sur les masses mO⁺, ...).

Les solutions d'étalonnage de l'appareil sont préparées par dilution de solutions multi-élémentaires (solutions SPEX, ICP-MS 2A, 3, 4 de concentration initiale 10 mg.l⁻¹). Les dilutions sont réalisées de manière à obtenir des solutions standards, du même ordre de grandeur que les concentrations des échantillons naturels.

Un étalonnage interne est nécessaire afin de compenser la dérive instrumentale (Taylor, 1989). De l'indium-115 et du bismuth-209 (10 µg.l⁻¹) sont ajoutés systématiquement dans chaque échantillon comme standards internes.

RÉSULTATS

La qualité des préparations en laboratoire et des analyses ont déjà été mises en évidence par l'analyse systématique de blancs (tableau II) et de l'échantillon SLRS-2 (Eau de rivière servant de référence pour l'analyse des métaux en trace, commercialisée par le National Research Council of Canada) (Pane-Escribe, 1995).

Tableau I Conditions opératoires.

Instrumental operating conditions.

Système ICP :	
Puissance émise	1 350 W.
Puissance réfléchie	< 5 W.
Débit du refroidissant	14 l/mn.
Débit auxiliaire	0,5 l/mn.
Débit du nébuliseur	0,9 l/mn.
Prise d'échantillon	1 ml/mn.
Température de la chambre de vaporisation ..	2°C.
Spectromètre de masse :	
Echantillonneur, nickel	0,7 mm de diamètre.
Filtre, nickel	1,0 mm de diamètre.
Pression, 1 ^{ère} étape	2mb.
Pression, 2 ^e étape	10 ⁻⁴ mb.
Pression, 3 ^e étape	1,5.10 ⁻⁵ mb.

Les résultats obtenus sur les blancs ont permis de calculer la limite de détection (égale à trois fois la déviation standard) (Potts, 1987). Les teneurs en Mo, Cd et Cs des eaux karstiques analysées sont inférieures aux limites de détection et donc difficilement utilisables dans cette étude.

L'échantillon de référence permet de mettre en évidence la reproductibilité à court terme et à long terme en ce qui concerne l'analyse des eaux karstiques. La reproductibilité à court terme a été calculée à partir de l'analyse, répétée à quelques minutes d'intervalle, de l'échantillon de référence (tableau III). Les résultats s'avèrent

Tableau II Blancs et limite de détection (µg.l⁻¹).

Blanks analysis and detection limits (µg.l⁻¹).

	Moyenne	σ	L. Détection
Ti	0,520	0,327	0,981
V	0,064	0,046	0,138
Cr	0,312	0,096	0,288
Mn	0,358	0,892	2,676
Co	0,030	0,036	0,108
Ni	0,686	0,737	2,211
Cu	0,114	0,053	0,159
Zn	0,572	0,431	1,293
Rb	0,029	0,034	0,101
Sr	0,527	0,338	1,015
Mo	0,051	0,063	0,189
Cd	0,034	0,048	0,144
Cs	0,039	0,059	0,177
Ba	0,070	0,075	0,225
U	0,030	0,036	0,108

Tableau III Reproductibilité à court terme ($\mu\text{g.l}^{-1}$).
Short-term reproducibility ($\mu\text{g.l}^{-1}$).

	Moyenne	ER	%
Ti	0,944	0,054	5,72
V	0,538	0,008	1,49
Cr	0,776	0,031	3,99
Mn	1,549	0,008	0,52
Co	0,377	0,009	2,34
Ni	0,508	0,017	3,35
Cu	0,814	0,011	1,35
Zn	19,511	0,170	0,87
Rb	0,612	0,007	1,22
Sr	92,053	0,562	0,61
Mo	0,113	0,002	1,94
Cd	0,023	0,004	15,48
Cs	0,018	0,001	5,17
Ba	6,359	0,036	0,57
U	0,531	0,004	0,66

excellents et montrent la très bonne stabilité de l'ICP-MS au cours d'une même série de mesures. Seule la reproductibilité sur le cadmium apparaît médiocre ; la faible teneur de cet élément dans l'eau karstique en est sans doute responsable.

La reproductibilité à long terme a été calculée à partir de mesures réparties sur 18 mois (tableau IV). L'étude fait apparaître quelques difficultés, en particulier pour la mesure des concentrations en V, Cr et Ni. Pour ces éléments problématiques, la variabilité pourrait s'expliquer par la présence d'interférences. Les effets de matrice sont en effet ici prépondérants, car les eaux kar-

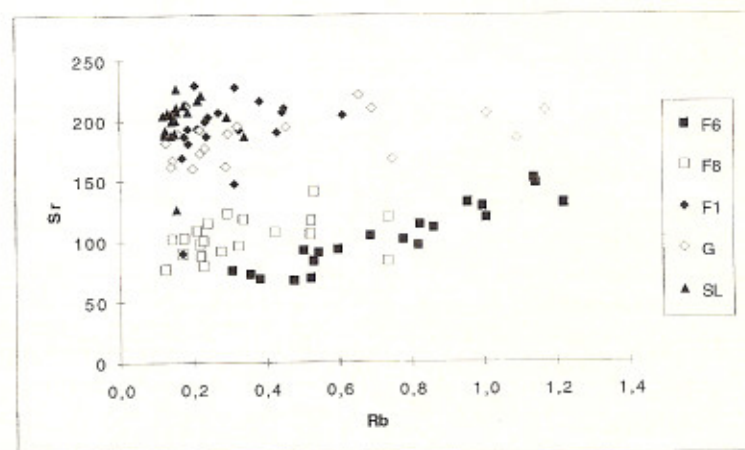
stiques sont très riches en Ca. Les mesures effectuées sur ^{52}Cr pourraient être faussées par la formation d'espèce polyatomique, telle que $^{40}\text{Ca}^{12}\text{C}$ et celles effectuées sur ^{62}Ni par $^{46}\text{Ca}^{16}\text{O}$ et $^{44}\text{Ca}^{18}\text{O}$.

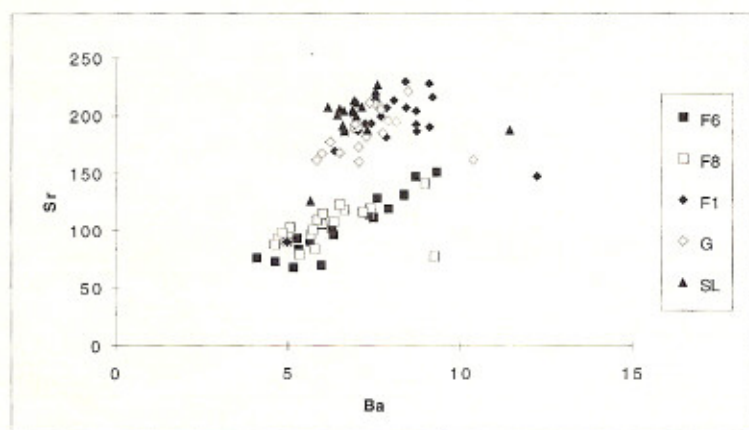
Il faut également noter, dans la constitution de l'ICP-MS, la présence de cônes échantillonneurs en nickel qui pourraient éventuellement se révéler contaminants.

Cette étude montre donc que l'ICP-MS permet d'envisager avec sérieux un suivi des éléments en trace dans un aquifère karstique. Des analyses en routine peuvent être réalisées. L'utilisation de techniques complémentaires (prétraitement des échantillons, vaporisation électrothermale dite ETV (Whittaker *et al.*, 1989)) pourrait améliorer les résultats pour les éléments problématiques.

Les résultats obtenus, jusqu'à présent sur le site karstique du Lamalou (Hérault, France), sont en accord avec les données géologiques connues (Bonnet *et al.*, 1980). L'aquifère karstique étudié est localisé dans des calcaires crétacés. Le site présente un certain nombre de regards sur l'aquifère : des regards naturels (la grotte et la source du Lamalou) et des regards artificiels (les forages). Le forage F1, la grotte et la source du Lamalou sont situés sur le drain karstique principal. Les forages F6 et F8 sont implantés de part et d'autre du chenal dans des blocs microfissurés. La mesure conjointe des éléments majeurs et traces confirme pleinement l'hétérogénéité structurale du réservoir.

Fig. 1 $\text{Sr} = f(\text{Rb})$ ($\mu\text{g.l}^{-1}$).



Fig. 2 $Sr = f(Ba)$, ($\mu\text{g.l}^{-1}$).

voir karstique. Il est possible de distinguer des zones à écoulement lent par le biais de microfractures (forages 6 et 8), de zones à écoulement rapide s'effectuant dans le drain principal (forage 1, Grotte, Source du Lamalou). Les figures 1 et 2 illustrent ces résultats. Les différents points de mesure apparaissent en effet regroupés en fonction de leur environnement structural ; les points matérialisant les échantillons provenant du forage 1, de la grotte et de la source du Lamalou sont situés dans la partie supérieure des graphiques, tandis que ceux représentant les forages 6 et 8 occupent la partie inférieure. Les eaux subissant un écoulement rapide dans le chenal principal sont en contact avec les calcaires et s'enrichissent en strontium. En revanche, les eaux qui percolent lentement dans les microfissures s'enrichissent préférentiellement en rubidium au contact des argiles de remplissage (fig. 1).

CONCLUSION

L'analyse des éléments en trace dans les eaux karstiques s'avère fiable pour les éléments mesurés excepté pour Cr, Ni. Elle est à considérer avec prudence pour V et Cd. Par conséquent, son utilisation dans le cadre

Tableau IV Reproductibilité à long terme ($\mu\text{g.l}^{-1}$, N : Nombre de mesures).
Long-term reproducibility ($\mu\text{g.l}^{-1}$, N : number of measurements).

	Moyenne	ER	%	N
Ti	0,947	0,058	6,12	15
V	0,766	0,109	14,23	17
Cr	1,617	0,349	21,58	17
Mn	1,486	0,063	4,24	17
Co	0,449	0,026	5,79	17
Ni	0,349	0,092	26,36	13
Cu	0,758	0,020	2,64	17
Zn	9,059	0,433	4,78	17
Rb	0,569	0,006	1,09	17
Sr	87,824	0,812	0,92	17
Mo	0,100	0,004	3,91	17
Cd	0,024	0,003	11,34	17
Cs	0,018	0,001	5,49	17
Ba	5,859	0,079	1,35	17
U	0,495	0,010	2,02	17

d'études sur le fonctionnement des aquifères semble parfaitement appropriée. En s'appuyant sur des techniques plus classiques, telles que le suivi des niveaux piézométriques et des débits ainsi que la détermination des éléments majeurs, cette méthode apporte des informations complémentaires et permet une meilleure localisation des écoulements et une meilleure compréhension de leur dynamique.

Remerciements : Nous remercions Liliane Savoyant (Ingénieur d'étude) et Simone Pourtales (Assistante ingénieur) pour leur aide efficace concernant les analyses à l'ICP-MS et Julian Wills pour ses corrections apportées à la version anglaise abrégée.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- BONNET M., BONIN H., THIERY D. et PALOC H., 1980. Étude des mécanismes d'alimentation d'un massif karstique à travers la zone non saturée. Application au massif de l'Hortus, BRGM-DGRSTP rapport 80 SGN095 HYD, 65 p.
- PANE-ESCRIBE, M.B., 1995. Utilisation des éléments en trace comme traceurs des circulations souterraines en milieu karstique, *Thèse*, Université Montpellier-II, 297 p.
- POTTS, P.J., 1987. *A handbook of silicate rocks analysis*, Blackie & son Ltd, Glasgow, 622 p.
- TAYLOR H.E., GABARINO J.R. et BRINTON T.L., 1990. The occurrence and distribution of trace metals in the Mississippi river and its tributaries, *Sci. Total. Environ.*, 97/98, p. 369-384.
- TAYLOR H.E. 1989. Hydrologic applications of ICP-MS, in: DATE, A. R. and GRAY, A. L., éd., *Applications of ICPMS*, Blackie, London, p. 71-89.
- WHITTAKER P.G., LIND T., WILLIAMS J.G., et GRAY A.L., 1989. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric determination of the absorption of iron in normal women, *Analyst*, 114, p. 675-678.
-



Rapid communication

Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France

Françoise Elbaz-Poulichet*, Jean-Luc Seidel, Clara Othoniel

CNRS-IRD-Université MONTPELLIER II, UMR 5569—Hydrosociences, Place Eugene Bataillon, ccMSE F-34095 Montpellier Cedex 5, France

Received 13 March 2001; accepted 9 August 2001

Abstract

This study reports a pronounced positive Gd anomaly in a small river and in the largest French Mediterranean lagoon. Along the studied catchment, this anomaly is also present in the effluents of the municipal sewage treatment plants, suggesting an anthropogenic origin for the Gd excess. The anomaly corresponds to a distinct increase of Gd concentrations (up to 19 pmol/l) in the river and around 5.4 pmol/l in the lagoon. The excess flux of Gd is compatible with the medical use of water soluble Gd complexes as contrasting agent in magnetic resonance imaging. © 2002 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

Keywords: Rare earth elements; Gd anomaly sewage effluents; River; Coastal zone

1. Introduction

In water, the rare earth element (REE) signature is largely inherited from the rocks or sediments with which water interacts. Hence, these elements may constitute a useful tracer of water movement [1–3]. Occasionally, their natural distribution is modified in relationship with anthropogenic influences. It is especially true in densely populated and industrialised regions; changes in REE patterns of surface waters have been reported in Germany [4] and Japan [5]. These changes, which consist mainly in a pronounced positive Gd anomaly, are particularly important in hospital effluents and have been attributed to the use of Gd complexes such as gadopentetic acid ($\text{Gd}(\text{DTPA})^{2-}$) in magnetic resonance imaging (MRI) [4,6].

This study confirms the occurrence of a Gd anomaly in a small Mediterranean catchment (Southern France),

suggesting that this anomaly is a common feature in the highly populated regions.

2. Sampling and analysis

The study area is presented in the Fig. 1. In addition to water from the Thau lagoon which is the largest shellfish breeding area in Europe (oyster standing stock, 20,000 t), the samples were taken from the Vene river upstream and downstream of the municipal sewage treatment plant (STP) discharges. The effluents of four major STP (Montbazin, Poussan, Pinet, Meze) have been also analysed as well as Mediterranean sea water. These STP (stabilisation ponds) receive the domestic waste of 20,000 inhabitants.

Water samples were filtered through 0.22 μm Millipore PVDF membranes and acidified with HNO_3 (Merck, Suprapur). REE concentrations were determined by ICP-MS (VG-Elemental, Fisons, PQ2+).

For the Vene river, the Thau lagoon and the seawater, a preconcentration procedure was necessary. This technique, similar to that reported by [7] allows major

*Corresponding author. Tel.: +33-467-143931; fax: +33-467-144774.

E-mail address: francoise.elbaz@msem.univ-montp2.fr (F. Elbaz-Poulichet).

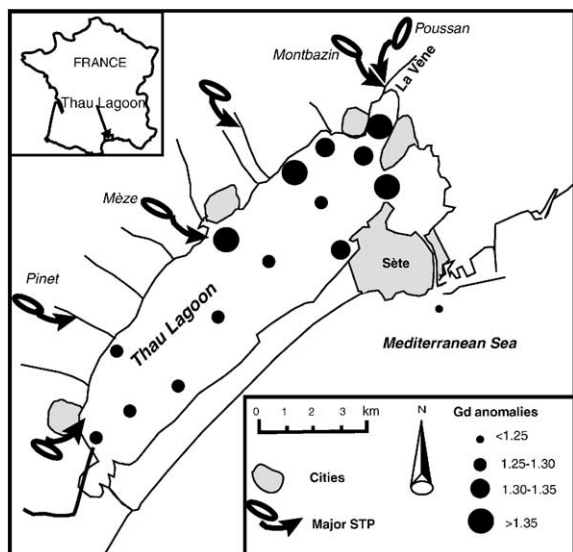


Fig. 1. Sample location and Gd anomalies in the lagoon.

ion removal, decreases the matrix effects and improves the sensitivity.

The suspended material recovered on the filters of the STP effluents consisting mainly of phytoplankton was dissolved using HNO_3 (Merck, Suprapur). This material and the dissolved fraction of the effluents were analysed without preconcentration.

Calibration of the ICP-MS was performed by calibrating peak intensity acquired in peak jump mode with standard solutions. ^{115}In and ^{209}Bi were used as internal standards to correct for changes in peak intensities due to instrumental drift.

The isobaric interferences due to oxide formation, have been systematically corrected [8] and special care has been taken to evaluate and to correct the interferences of PrOH and CeOH on ^{157}Gd . The relative error is less than 10%. The limit of detection (3 times the standard deviation of the blank) is comprised between 0.5 (Lu) and 0.8 pmol/l (Nd). Owing to the concentration factor (20–50), this limit of detection is largely convenient for REE determination in the studied samples.

In seawater, our data display a smooth increase from Pr to Lu without any apparent Gd anomaly (Fig. 2a). The pattern is very similar to the data reported by Greaves et al. [9] for the open Mediterranean Sea, attesting to the reliability of the measurements presented in this study.

3. Presentation of data

In the Vene river upstream of the STP discharges, the shale-normalised REE patterns (Fig. 2b) show a nega-

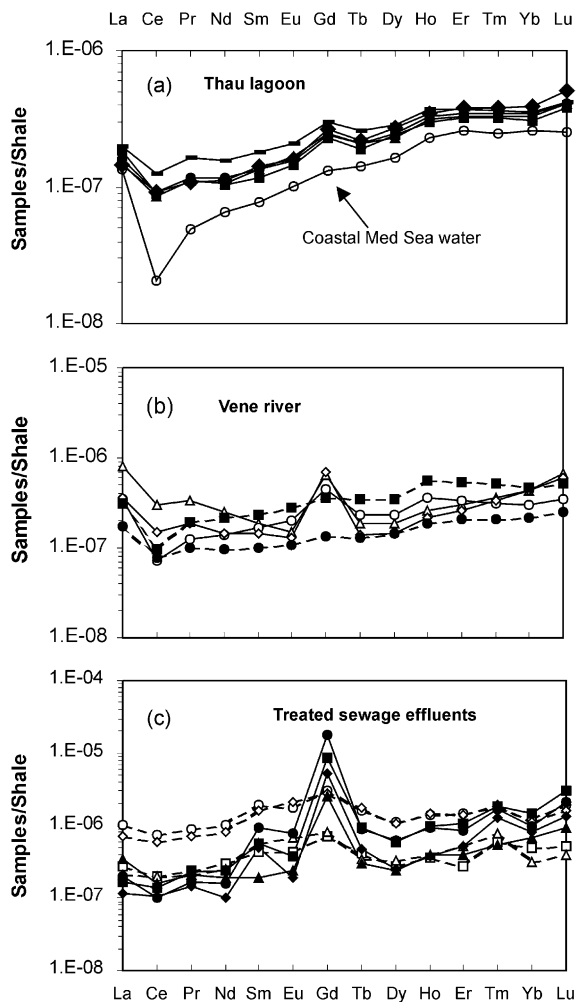


Fig. 2. REE patterns normalised to North American shales [18]. (a) Lagoon (full symbols) and seawater (open symbols). (b) Vene river upstream the sewage effluent discharges from Poussan and Montbazin (full symbols) and downstream (open symbols). (c) Sewage effluents of the STP of Montbazin (circles), Poussan (squares), Pinet (diamonds) and Meze (triangles). Dissolved ($<0.22\mu\text{m}$) phase (full symbols), particulate phase (open symbols).

tive Ce anomaly and a relative enrichment of heavy REE over light REE. The patterns are characteristic of waters draining carbonate rocks [10,11]. Downstream, the REE concentrations are very close to the previous ones (Fig. 2b) but the REE patterns change as indicated by a decrease from La to Eu and a relative enrichment of Gd. The enrichment of Gd is attested by a significant shale-normalised (suffix SN) positive anomaly ($2.10 < \text{Gd}_{\text{SN}}^* < 5.25$). This anomaly is interpolated from the shale-normalised neighbouring REE (Eu and Tb).

Table 1

Excess of Gd flux generated by four STP of the Thau lagoon basin and calculated population treated with Gd at a local/regional scale

	Population inhabitants	Excess Gd concentration pmol/l	Excess Gd flux ^a mmol/yr	Population treated ^b inhabitants/yr	Population treated %/yr
Pinet	2700	166	18		
Poussan	3419	260	40		
Montbazin	4037	570	83		
Meze	9122	73	30		
Total	19278		170	24	0.13
Region	2300000			5500 ^c	0.24

^aSTP discharge: 55000l/yr/inhabitant, surface of the pond: 10 m²/inhabitant, evaporation (1.2 m/yr).

^b7 mmol/patient of Gd [6].

^cEstimated using a regional capacity of 5 MRI (capacity 15–20 patients/day), 5 patients/day treated with Gd, 220 working days/yr.

The Thau lagoon waters (Fig. 2a) present a negative Ce anomaly and a relative enrichment of heavy REE, with a trend sub-parallel to that of seawater. All analyses display a positive Gd anomaly (Fig. 2a). These anomalies are variable according to sample location in the lagoon (Fig. 1), the highest values (> 1.35) being encountered in the eastern part of the lagoon which is the most densely populated and where the main continental input occurs.

In order to check the influence of STP, we have analysed their effluents. The filtered effluents (Fig. 2c) display a regular increase from light REE to heavy REE interrupted by a pronounced Gd anomaly ($9.1 < Gd^* < 20.2$). The particulate load pattern (Fig. 2c) is convex with an intermediate REE enrichment but shows a comparatively small Gd anomaly ($1.29 < Gd^* < 1.56$).

4. Discussion

In natural waters, the stability constants of the main REE complexes (carbonate and phosphate) are unable to predict a positive Gd anomaly [12,13]. This is corroborated by the numerous REE analyses in rivers which do not reveal such an anomaly [14], even in organic-rich rivers [15,16]. The natural occurrence of Gd anomaly is small (< 1.2) and limited to the deep oceanic waters where they are attributed to the complexation of REE with organic surface ligands such as polyamino-carboxylic acid, mono and dicarboxylic acid [12]. Nowadays, a pronounced Gd anomaly is often encountered in the effluents of STP, in the rivers and coastal zones of highly developed countries [4–6,17]. In the Vene river, the Gd anomaly appears clearly downstream the STP discharges. This constitutes evidence for its anthropogenic origin. The anomaly is accompanied neither by a general increase of REE concentrations nor by a similar anomaly in the suspended load. This

observation indicates that the input concerns exclusively Gd as a dissolved (< 0.22 μm) complex.

The Gd anomaly is generated by an increase of Gd concentrations evaluated at 73 (Meze) to 570 pmol/l (Montbazin) in the STP effluents, 8–19 pmol/l in the Vene river and 5.4 pmol/l maximum in the Thau lagoon. In the Vene river, the calculated increase of concentration is slightly lower than the average reported for German rivers (19–70 pmol/l [6]). The quantity of Gd administrated to a patient for MRI is 7 mmol. To absorb the same quantity it takes 280,000 yr for a consumer drinking 3l/day of Vene river water. Nowadays the human health effects seems negligible.

The calculation (Table 1) indicates that the excess Gd flux is of 170 mmol/yr for the four measured STP (19,278 inhabitants). Assuming an application of 7 mmol of Gd per patient, this corresponds to 0.13% of the population treated with Gd. Considering the regional MRI capacity, this percentage is in the range of that calculated at the regional scale (0.24%).

Finally this calculation suggests that the excess Gd is compatible with the use of Gd chelates in MRI and seems to be a common feature in highly developed countries.

Further studies are needed for checking the conservative character of the Gd anomaly in water and for evaluating its use as a tracer in hydrology.

Acknowledgements

This study has greatly benefited from the large experience of Claude Dupuy.

References

- [1] Smedley P. The geochemistry of rare earth elements in groundwater from the Carnmenellis area, Southwest England. *Geochim Cosmochim Acta* 1991;55:2567–779.

- [2] Gosselin D, Sith M, Lepel E, Laul JC. Rare earth elements in chloride-rich groundwater, Palo Duro Basin, Texas, USA. *Geochim Cosmochim Acta* 1992;56:1495–505.
- [3] Sholkovitz E, Elderfield H, Szymczak R, Casey K. Island weathering: river sources of rare earth elements to the western Pacific Ocean. *Mar Chem* 1999;68:39–57.
- [4] Bau M, Dulski P. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth Planet Sci Lett* 1996;143:245–55.
- [5] Nozaki Y, Lerche D, Alibo D, Tsutsumi M. Dissolved indium and rare earth elements in three Japanese rivers and Tokyo Bay; evidence for anthropogenic Gd and In. *Geochim Cosmochim Acta* 2000;64:3975–82.
- [6] Kummerer K, Helmers E. Hospital effluents as a source of gadolinium in the aquatic environment. *Environ Sci Technol* 2000;34:573–7.
- [7] Shabani M, Akagi T, Masuda A. Preconcentration of trace rare-earth elements in seawater by complexation with bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate and 2-ethylhexyl dihydrogen phosphate adsorbed on a C₁₈ cartridge and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal Chem* 1992;64:737–43.
- [8] Ionov D, Savoyant L, Dupuy C. Application of the ICP-MS to trace element analysis of peridotites and their minerals. *Geostand Newslett* 1992;16:311–5.
- [9] Greaves M, Rudnicki M, Elderfield H. Rare earth elements in the Mediterranean Sea and mixing in the Mediterranean outflow. *Earth Planet Sci Lett* 1991;103:169–81.
- [10] Hodge V, Stetzenbach K, Johannesson K. Similarities in the chemical composition of carbonate groundwaters and seawater. *Environ Sci Technol* 1998;32:2481–6.
- [11] Johannesson K, Xiaoping Z, Caixa G, Stetzenbach K, Hodge V. Origin of rare earth element signatures in groundwaters of circumneutral pH from southern Nevada and eastern California, USA. *Chem Geol* 2000;164:239–57.
- [12] Lee J, Byrne R. Complexation of trivalent rare earth elements (Ce, Eu, Gd, Tb, Yb) by carbonate ions. *Geochim Cosmochim Acta* 1993;57:295–302.
- [13] Liu X, Byrne R. Rare earth and yttrium phosphate solubilities in aqueous solution. *Geochim Cosmochim Acta* 1997;61:1625–33.
- [14] Elderfield H, Upstill-Goddard B, Sholkovitz ER. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean water. *Geochim Cosmochim Acta* 1990;54:971–91.
- [15] Dupre B, Gaillardet J, Rousseau D, Allegre C. Major and trace elements of river-borne material: the Congo Basin. *Geochim Cosmochim Acta* 1996;60:1301–21.
- [16] Gaillardet J, Dupre B, Allegre C, Negrel P. Chemical and physical denudation in the Amazon River Basin. *Chem Geol* 1997;142:141–73.
- [17] Tricca A, Stille P, Steinmann M, Kiefel B, Samuel J, Eikenberg J. Rare earth elements and Sr and Nd isotopic composition of dissolved and suspended loads from small river systems in the Vosges mountains (France), the river Rhine and groundwater. *Chem Geol* 1999;160:139–58.
- [18] Taylor S, McLennan S, 1985. *The continental crust: its composition and evolution*. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 312pp.



PERGAMON

Applied Geochemistry 17 (2002) 1343–1349

www.elsevier.com/locate/apgeochem

**Applied
Geochemistry**

Major ion chemistry of groundwaters in the Continental Terminal water table of southwestern Niger (Africa)

Françoise Elbaz-Poulichet*, Guillaume Favreau,
Christian Leduc, Jean Luc Seidel

*UMR Hydrosociences, CNRS-IRD-Université MONTPELLIER II,
Cc MSE, F-34095 Montpellier cedex 5, France*

Received 28 January 2001; accepted 7 December 2001

Editorial handling by A. Welch

Abstract

Numerous chemical analyses undertaken during the last 4 a in the Niamey area of the Continental Terminal groundwaters (SW Niger, Africa) reveal large seasonal variations and high NO₃ content (up to 2.87 meq/l). The positive correlation between conductivity and depth to the water table indicates that the chemical change is associated with the recharge. In the shallow wells, this highly mineralised recharge reflects the rain composition, variably concentrated by evaporation processes. © 2002 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In SW Niger (Africa), groundwater constitutes the main water resource and most hydrological studies have been focused on recharge processes. Leduc et al. (1997) and Desconnets et al. (1997) described the major role of temporary pools and rivers in recharging the shallow aquifer. During the last 40 a, a marked rise of the water table level has been occurring. Between 1992 and 1999, this rise was about 0.20 m/a and is attributed to increased runoff and decreased evapotranspiration (Leduc et al., 2001) in response to the extension of the cultivated area and land-clearing. Because this shallow aquifer is the only permanent source of drinking water, it is important to know if these physical changes are accompanied by variations of chemical composition.

This paper presents major ion chemistry of groundwaters in a rural region near Niamey (Niger) where seasonal fluctuations of water chemistry occur. The

research effort is to understand the chemical processes causing these variations.

2. Study area

In the study area, located in the Niamey region, Niger (Fig. 1), the Precambrian basement composed of extensively weathered and kaolinised gneisses, schists and granites, outcrops in the Niger Valley and lies at shallow depths to the NW. The Precambrian basement is overlain by the Continental Terminal, a late Tertiary sequence of sandstones, silty sandstones and siltstones interbedded with lateritic layers. The Continental terminal forms a multilayer system that contains two confined deep aquifers and one shallow aquifer (Le Gal La Salle et al., 1995). The shallow aquifer, which constitutes the subject of the present study has no hydraulic connection to the two deeper aquifers (Leduc et al., 1997) or to the Niger river.

The rainy season extends from June to September with 60% of the annual rainfall in July and August. The rainfall is highly variable in time and space. In Niamey, the long-term average precipitation is 565 mm/a with extreme

* Corresponding author. Tel.: +33-467-143931; fax: +33-467-144774.

E-mail address: elbaz@msem.univ-montp2.fr (F. Elbaz-Poulichet).

values of 281 mm in 1951 and 1161 mm in 1998. Potential evaporation is about 2500 mm/a (Favreau, 2000).

Hydraulic gradients are generally low (less than 1%) without any preferential direction of flow (Leduc et al., 1997). The aquifer is recharged by infiltration through the sandy beds of numerous temporary pools (Desconnets et al., 1997) fed by rainfall. Away from the pools, the infiltration is limited at 3–5 m depth. The thickness of the saturated zone ranges between 5 and 75 m.

3. Sampling and analysis

The location of the sampled wells is shown in Fig. 1. Samples were taken manually with a bailer at 1 m below the water level. It was impossible to pump all the wells before sampling. However the measurements before and after pumping in some of the studied wells do not show major changes of conductivity (Table 1). Moreover, the coherence of the data set presented in this study suggests that the water is in a first approximation representative of the aquifer.

Conductivity, pH and alkalinity, expressed as HCO_3^- , were measured in the field using, respectively, a WTW LF 340 conductimeter, a glass electrode and acid titration.

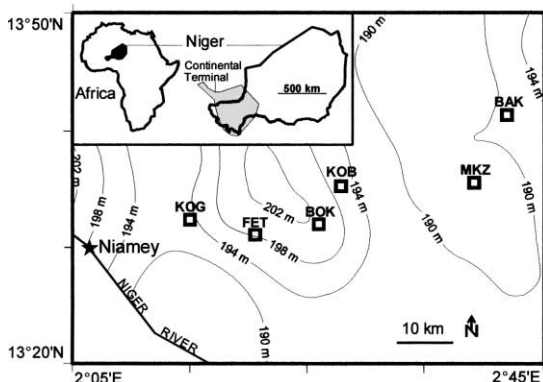


Fig. 1. Sketch map of the square degree of Niamey with location of studied wells. BAK = Bani Kossey, BOK = Boktili, FET = Fetobokki Peul, KOB = Koberi, KOG = Kogorou, MKZ = Maourey Kouara Zeno. The curves indicate the water level altitude.

Table 1

Conductivity of groundwaters ($\mu\text{S}/\text{cm}$) at the beginning (1) and at the end (2) of pumping; volume in m^3

Well	Date	1	2	Duration	Initial volume	Pumped volume
Kogorou	31/05/1999	146	164	48 h 00	14	900
Maourey KZ	19/05/1999	292	272	48 h 00	3	300

After filtration in the field with 0.4 μm cellulose membranes and acidification (1 vol.% HNO_3) for cations, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ and SO_4^{2-} were determined by ICP-AES (Vista, VARIAN). NO_3^- and Cl^- were measured by colorimetry, using a Technicon autoanalyser. The precision of major element analysis was about 5%.

4. Chemical composition

Conductivity, pH, depth to the water table and major element concentrations measured between 1996 and 2000 are reported in Table 2 and in a Piper diagram (Fig. 2). Most waters are slightly acidic ($5 < \text{pH} < 7$) with a composition dominated by Ca^{2+} , Na^+ , Cl^- and NO_3^- (Fig. 2). Despite the abundance of Ca^{2+} , MINEQL+ (Schecher and McAvoy, 1992) calculations show that the waters are undersaturated with respect to calcite.

Large physical and chemical variations are reflected in the range of conductivity (38–857 $\mu\text{S}/\text{cm}$) and total cation charge ($0.38 < \Sigma^+ < 7.58$ meq/l). Individual element concentrations also vary and several inter-element correlations are apparent. The NO_3^- concentrations range between 0.04 and 2.87 meq/l. The highest concentrations were recorded at the beginning of the rainy season with values sometimes higher than the World Health Organization recommendations (0.81 meq/l). When NO_3^- concentrations are plotted against Cl^- concentrations (Fig. 3), the data define a notable correlation for each well, except for the samples with the highest Cl^- . On average, the $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ ratios are close to the rain ratio of the study area (Galy-Lacaux and Modi, 1998).

$\text{Na}^+ + \text{K}^+$ increase with Cl^- for each well (Fig. 4). Overall, $\text{Na}^+ + \text{K}^+/\text{Cl}^-$ ratios vary over a large range (2–40). These ratios decrease with increasing of Cl^- concentration and tend to the halite value in the water which has the highest Cl^- content (Fig. 5).

Like alkalis, alkali earths behave differently according to wells. In the Boktili, Koberi and Maourey wells, $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ are correlated with HCO_3^- (Fig. 6) and the data fit to a straight line with a slope of 1. In the other wells, a large scattering of $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ is apparent for a given HCO_3^- value and the location of the data above the straight line reflects an excess of alkali earths relative to HCO_3^- . SO_4^{2-} concentrations are overall quite low (< 0.48 meq/l) and display an erratic distribution without correlation with the other chemical components.

5. Relation between conductivity and depth to the water table

Conductivity and water levels have been monitored simultaneously for 8 a in each well. The conductivity data are by far more numerous than chemical analyses and provide insight into chemical changes related to

Table 2
Chemical analysis of groundwaters

Well	Date	Water depth (m)	pH	Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Cl^- (meq/l)	NO_3^- (meq/l)	SO_4^{2-} (meq/l)	HCO_3^- (meq/l)	Ca^{2+} (meq/l)	Mg^{2+} (meq/l)	K^+ (meq/l)	Na^+ (meq/l)
Bani Kossey	24/7/1996	-24.64	5.96	319	0.320	1.720	0.090	0.670	0.840	0.290	0.140	1.460
Bani Kossey	25/9/1996	-23.04	-	467	0.550	2.360	0.080	0.820	1.340	0.380	0.180	2.030
Bani Kossey	29/1/1997	-24.04	6.21	366	0.397	1.963	0.084	0.640	1.044	0.455	0.241	1.338
Bani Kossey	3/6/1997	-24.43	5.96	301	0.234	1.625	0.102	0.460	0.645	0.296	0.178	1.433
Bani Kossey	18/8/1997	-24.01	5.82	335	0.278	1.775	0.076	0.480	0.762	0.329	0.125	1.473
Bani Kossey	16/10/1997	-24.65	6.14	296	0.273	1.724	0.087	0.950	1.144	0.312	0.131	1.463
Bani Kossey	30/6/1999	-24.00	5.91	196	0.150	1.290	0.080	0.480	0.550	0.230	0.130	1.000
Bani Kossey	17/8/1999	-23.28	-	343	0.280	1.780	0.080	0.760	1.080	0.430	0.210	1.280
Bani Kossey	4/10/1999	-23.24	6.54	355	0.300	1.850	0.090	0.720	1.230	0.450	0.240	1.340
Bani Kossey	16/11/1999	-23.54	6.28	283	0.240	1.620	0.110	0.660	0.850	0.380	0.170	1.220
Bani Kossey	4/4/2000	-24.56	6.91	180	0.160	1.150	0.210	0.560	0.560	0.280	0.170	0.990
Bani Kossey	4/7/2000	-24.29	6.75	203	0.170	1.050	0.170	0.520	0.530	0.230	0.170	0.970
Bani Kossey	22/7/2000	-24.01	6.66	182	0.160	1.100	0.160	0.520	0.560	0.230	0.150	0.970
Boktili	26/8/1996	-26.30	5.33	113	0.050	0.350	0.040	0.630	0.430	0.040	0.030	0.480
Boktili	9/9/1996	-26.50	6.11	174	0.030	0.360	0.070	1.090	0.960	0.030	0.020	0.470
Boktili	14/10/1996	-26.63	-	131	0.040	0.310	0.050	0.880	0.640	0.030	0.030	0.450
Boktili	31/1/1997	-26.84	5.46	74	0.033	0.245	0.017	0.260	0.141	0.016	0.015	0.380
Boktili	21/8/1997	-26.74	6.13	106	0.040	0.311	0.036	0.510	0.382	0.043	0.019	0.445
Boktili	15/10/1997	-26.47	5.65	118	0.042	0.364	0.036	0.474	0.364	0.037	0.024	0.489
Boktili	30/9/1999	-26.10	6.13	65	0.040	0.360	0.030	1.400	1.140	0.050	0.020	0.470
Boktili	5/11/1999	-26.09	5.94	114	0.060	0.380	0.050	0.540	0.400	0.030	0.030	0.450
Boktili	3/4/2000	-26.14	6.71	59	0.010	0.330	0.070	0.200	0.080	0.010	0.010	0.390
Boktili	3/7/2000	-26.15	6.55	243	0.480	1.180	0.133	0.500	0.920	0.320	0.390	0.740
Boktili	25/7/2000	-26.13	6.77	85	0.030	0.240	0.090	0.700	0.410	0.040	0.050	0.410
Fetobokki Peul	24/7/1996	-10.94	5.54	247	0.370	1.300	0.040	0.400	0.720	0.260	0.190	0.840
Fetobokki Peul	6/6/1997	-11.65	5.76	204	0.364	1.020	0.035	0.300	0.559	0.236	0.161	0.793
Fetobokki Peul	18/7/1997	-10.83	5.87	168	0.470	1.158	0.108	0.460	0.695	0.268	0.494	0.919
Fetobokki Peul	20/8/1997	-9.34	6.91	650	1.384	2.379	0.398	1.310	1.622	0.716	1.394	1.878
Fetobokki Peul	8/9/1997	-9.60	6.63	467	0.733	2.456	0.127	0.690	1.436	0.563	0.595	1.452
Fetobokki Peul	29/9/1997	-10.04	6.00	380	0.526	2.170	0.061	0.550	1.295	0.513	0.289	1.222
Fetobokki Peul	15/10/1997	-9.65	6.04	389	0.526	2.245	0.052	0.410	1.264	0.529	0.282	1.126
Koberi	24/7/1996	-60.72	6.10	95	0.040	0.060	0.030	0.860	0.540	0.050	0.030	0.190
Koberi	10/9/1996	-60.68	6.76	161	0.030	0.180	0.060	1.100	0.980	0.050	0.070	0.200
Koberi	4/11/1996	-60.91	6.75	77	0.090	0.110	0.020	0.650	0.390	0.050	0.070	0.260
Koberi	6/6/1997	-60.72	6.18	82	0.042	0.102	0.026	0.540	0.317	0.041	0.035	0.209
Koberi	18/7/1997	-60.77	6.39	99	0.032	0.045	0.031	0.700	0.489	0.034	0.037	0.188
Koberi	23/7/1999	-59.92	-	271	0.090	0.150	0.030	1.820	1.380	0.150	0.190	0.210
Koberi	19/10/1999	-60.02	6.73	143	0.050	0.180	0.040	0.900	0.760	0.050	0.070	0.150
Koberi	15/11/1999	-60.05	6.53	68	0.040	0.060	0.030	0.700	0.520	0.040	0.050	0.170
Koberi	3/4/2000	-60.58	6.91	38	0.050	0.140	0.040	0.160	0.170	0.030	0.070	0.160
Koberi	22/7/2000	-60.05	6.94	88	0.060	0.040	0.070	0.860	0.660	0.050	0.070	0.210
Kogorou	24/7/1996	-16.91	5.96	144	0.180	0.580	0.040	0.580	0.640	0.190	0.040	0.320
Kogorou	5/11/1996	-15.93	-	212	0.550	0.620	0.080	0.710	0.930	0.240	0.150	0.620
Kogorou	30/1/1997	-16.89	6.00	136	0.221	0.609	0.046	0.300	0.619	0.198	0.044	0.312
Kogorou	6/6/1997	-17.27	5.82	151	0.230	0.544	0.027	0.380	0.629	0.207	0.036	0.332
Kogorou	15/10/1997	-15.88	6.04	183	0.266	0.439	0.072	0.550	0.882	0.223	0.133	0.352
Kogorou	31/5/1999	-16.00	7.12	146	0.200	0.700	0.085	0.280	0.700	0.220	0.100	0.320
Kogorou	2/6/1999	-16.03	6.62	164	0.270	0.880	0.070	0.100	0.620	0.318	0.060	0.410
Kogorou	22/7/1999	-15.84	-	236	0.280	0.700	0.030	0.660	0.930	0.310	0.080	0.410
Kogorou	15/9/1999	-14.48	6.31	396	0.640	1.670	0.080	1.160	2.320	0.600	0.110	0.650
Kogorou	18/10/1999	-13.93	6.73	578	0.810	2.010	0.100	1.780	2.810	0.800	0.180	0.830
Kogorou	3/4/2000	-15.84	6.88	200	0.250	1.080	0.070	0.360	1.090	0.370	0.060	0.410
Kogorou	26/6/2000	-16.25	6.95	279	0.350	1.290	0.080	0.620	1.460	0.490	0.080	0.510
Kogorou	27/7/2000	-14.99	6.77	314	0.600	1.960	0.100	0.660	2.050	0.670	0.090	0.620
Kogorou	27/7/2000	-14.99	6.28	273	0.400	1.960	0.070	0.260	1.560	0.718	0.060	0.540

Table 2 (continued)

Well	Date	Water depth (m)	pH	Conductivity ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Cl^- (meq/l)	NO_3^- (meq/l)	SO_4^{2-} (meq/l)	HCO_3^- (meq/l)	Ca^{2+} (meq/l)	Mg^{2+} (meq/l)	K^+ (meq/l)	Na^+ (meq/l)
Maourey KZ	1/8/1997	-19.37	5.96	78	0.170	0.060	0.150	0.380	0.230	0.030	0.030	0.500
Maourey KZ	15/9/1998	-13.99	6.05	857	2.870	2.870	0.480	1.050	2.360	0.660	0.810	3.750
Maourey KZ	7/10/1998	-14.98	6.05	450	1.540	2.610	0.080	0.840	1.350	0.300	0.120	3.100
Maourey KZ	27/11/1998	-16.73	6.10	489	1.270	2.610	0.120	0.640	1.120	0.280	0.170	3.150
Maourey KZ	19/5/1999	-17.92	6.61	292	0.680	1.470	0.111	0.380	0.460	0.130	0.090	1.950
Maourey KZ	21/5/1999	-17.92	6.88	272	0.650	1.440	0.100	0.140	0.240	0.110	0.050	1.880
Maourey KZ	4/6/1999	-18.04	6.67	264	0.610	1.330	0.100	0.220	0.320	0.110	0.070	1.840
Maourey KZ	22/7/1999	-18.10	-	320	0.480	1.310	0.070	0.440	0.430	0.110	0.070	1.660
Maourey KZ	31/8/1999	-18.04	6.45	275	0.560	1.250	0.080	0.620	0.520	0.110	0.070	1.620
Maourey KZ	16/11/1999	-18.10	6.17	256	0.460	1.170	0.080	0.500	0.430	0.110	0.080	1.550
Maourey KZ	24/2/2000	-18.70	6.68	235	0.500	1.000	0.100	0.220	0.250	0.090	0.070	1.530
Maourey KZ	18/7/2000	-18.34	6.61	171	0.350	0.690	0.116	0.300	0.300	0.060	0.050	1.170
Maourey KZ	22/7/2000	-18.28	6.63	158	0.340	0.690	0.110	0.380	0.340	0.070	0.050	1.160

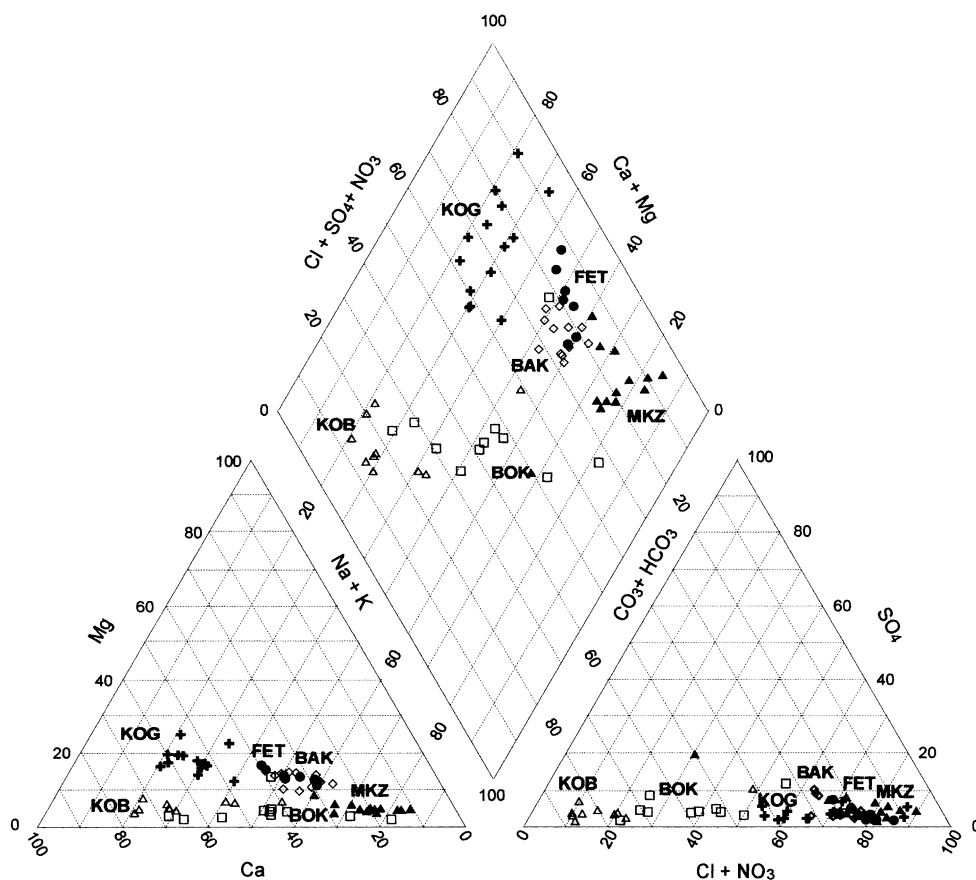


Fig. 2. Piper diagram showing the chemical composition of the analysed groundwaters in the study area during the 1996–2000 period.

recharge. The conductivity displays a clear relation with depth to the water table (Fig. 7). The deepest water levels (-60 to -20 m) are accompanied by relatively low conductivities with a limited range of variation (200 – 467 $\mu\text{S}/\text{cm}$). In the shallower wells (-20 to -10 m), high and variable conductivity values (100 – 980 $\mu\text{S}/\text{cm}$) are recorded.

In the shallower wells, the increase of both conductivity and water level are concomitant and occur during the rainy season (Fig. 8), suggesting the recharge has higher dissolved mineral content. As indicated by the data and in agreement with previously published studies (Leduc et al., 1997), the influence of recharge decreases with

depth but also with increasing distance from the infiltration zones.

6. Interpretation

The relationship between alkalis or alkali earths with Cl^- or HCO_3^- can be used to decipher their origins. Considering alkali distribution, the plot $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ vs Cl^- (Fig. 5) suggests a mixing process involving two

end-members. The first one is enriched in Cl^- and according to wells has a $\text{Na}^+ + \text{K}^+/\text{Cl}^-$ ratio close to the rain (1.67) or halite (1) ratio. This end-member is also enriched in NO_3^- , which is correlated with Cl^- . As NaCl forms as pools dry, subsequent wetting during the rainy season can dissolve it (Smith and Drever, 1976) and NO_3^- salts may act the same way as they are highly soluble. In these wells, the excess of $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ relative to HCO_3^- is also correlated with NO_3^- (Fig. 9), again suggesting a relation with NO_3^- . This component dominates in the shallow wells during the rainy season and thus probably reflects a surface contribution.

The second end-member is depleted in Cl^- and displays high $\text{Na}^+ + \text{K}^+/\text{Cl}^-$ ratios. In addition, the sum $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ is balanced by HCO_3^- indicating congruent

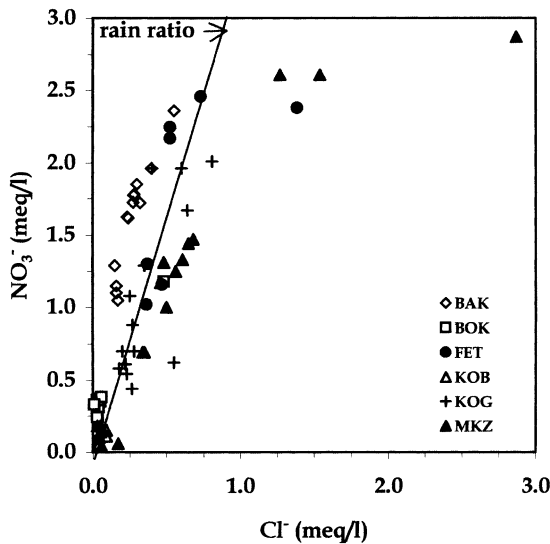


Fig. 3. NO_3^- (in meq/l) vs Cl^- (in meq/l) in groundwaters and total N ($\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$)/ Cl^- ratio in rain. Rain data are from Galy-Lacaux and Modi (1998).

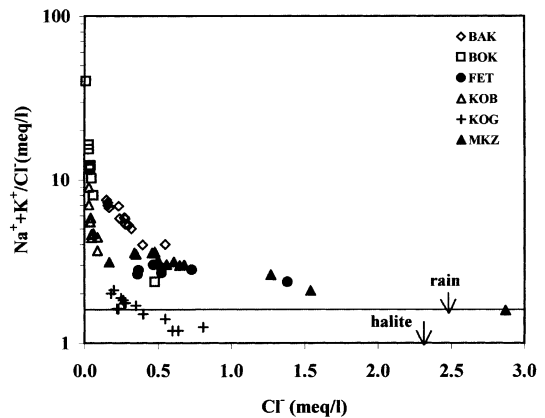


Fig. 5. $\text{Na}^+ + \text{K}^+/\text{Cl}^-$ (in meq/l) vs Cl^- (in meq/l) plot in groundwaters during the 1996–2000 period.

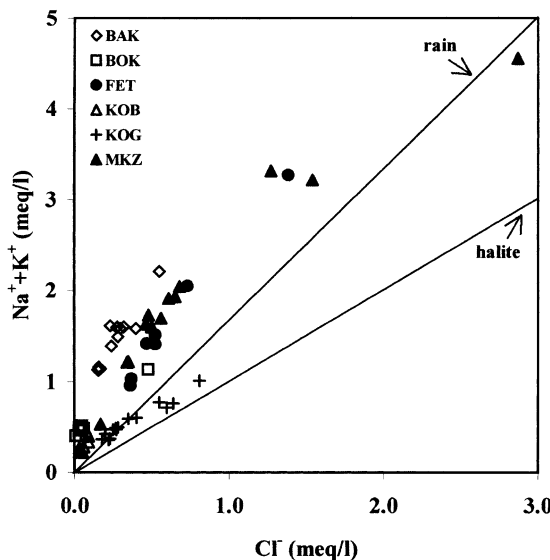


Fig. 4. Relationship between $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ (in meq/l) vs Cl^- (in meq/l) in groundwaters sampled during the 1996–2000 period.

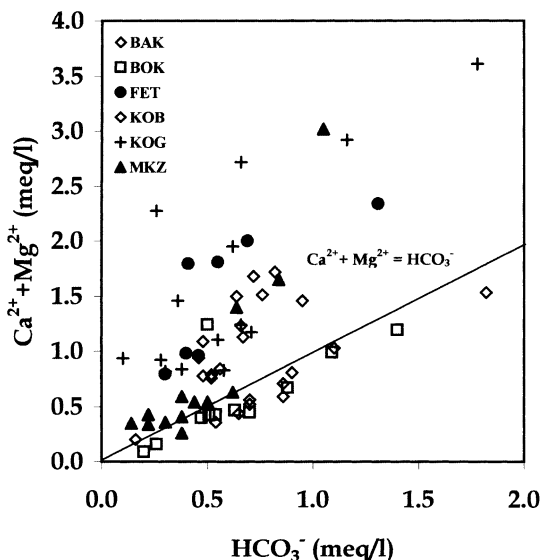


Fig. 6. $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ (in meq/l) vs HCO_3^- (in meq/l) plot for groundwaters sampled during the 1996–2000 period.

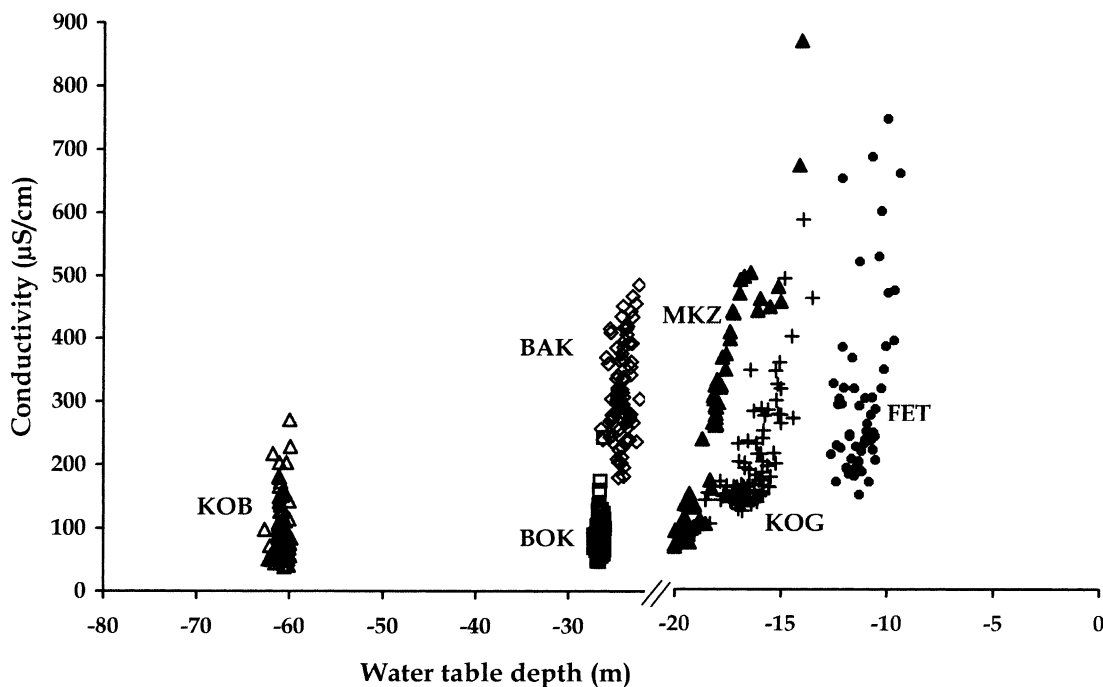


Fig. 7. Relationship between conductivity and depth to the water-table in the studied wells. Abbreviations as in Fig. 1.

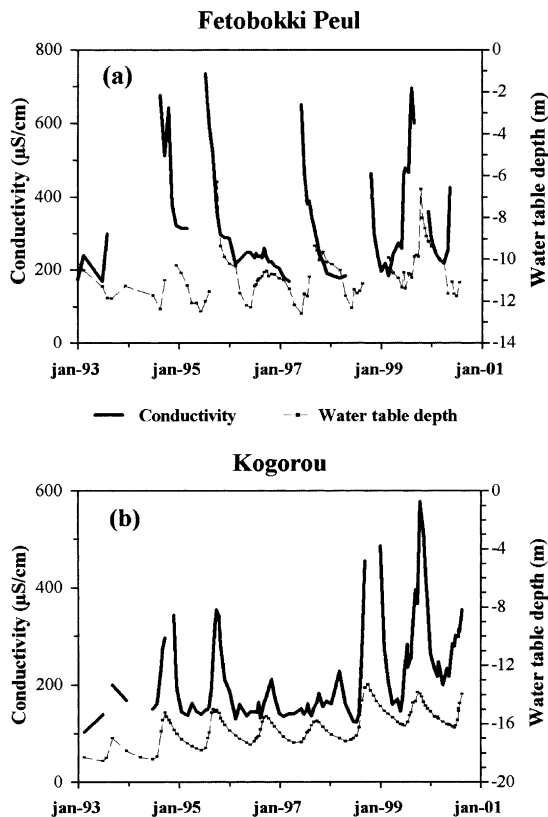


Fig. 8. Variations of conductivity and water-table depth measured during the years 1992–2000 in two selected wells.

dissolution of calcite. These waters, which are diluted, reflect the lithological context of the study area, characterised by an old and highly weathered crust, soluble minerals containing alkalis and alkali earths remaining relatively rare. It corresponds to the water in the aquifer unaffected by current recharge conditions. According to Favreau (2000), the minimum age of this water calculated using ¹⁴C ranges between 1 and 2.5 ka.

During the recharge, the atmospheric fallout is probably the most important source for alkalis and alkali earths. These elements show an increase of concentration, specially marked in shallow wells. In the Sahelian zone, numerous studies (Drees et al., 1993; Orange et al., 1993; Bleich et al., 1994; Galy-Lacaux and Modi, 1998) have reported the presence of Saharan dust containing Ca, Mg, Na and K-rich compounds. This dust is deposited mainly during the Harmattan wind episodes frequent at the beginning of the rainy season (Ntchayi Mbourou et al., 1997) and may contribute to the Ca loading of the surface waters. In addition, the rain evaporates before reaching the aquifer and ultimately may produce an evaporated salt deposit. Dissolution of such salts influences the chemistry of the Kogorou well, as indicated by the $Na^+ + K^+ / Cl^-$ ratios close to 1.

Surprisingly, since the concentration of NO_3^- in the aquifer is relatively high (up to 2.87 meq/l) in the absence of chemical fertilisers different origins must be considered. Girard and Hillaire-Marcel (1997) have attributed the elevated NO_3^- concentrations in the Niamey aquifer to latrines and deforestation. Although this

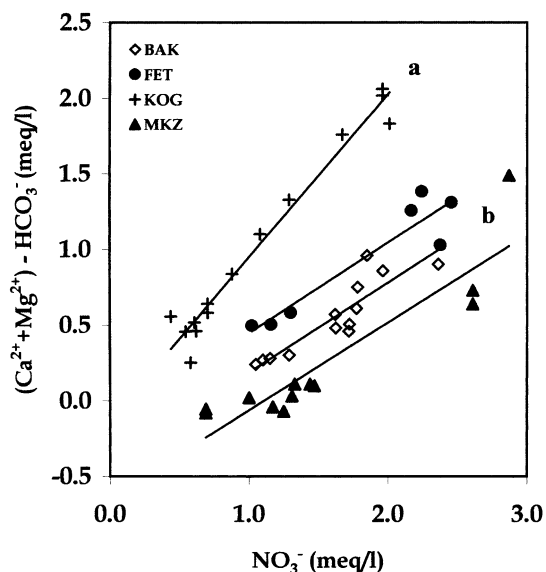


Fig. 9. $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} - \text{HCO}_3^-$ (in meq/l) vs NO_3^- (in meq/l) plot for Bani Kossei, Fetobokki Peul, Kogorou and Maourey KZ wells: (a) slope = 1; (b) slope = 0.5.

hypothesis may also apply to the present data, the similarity between $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$ ratios in wells and rains (Fig. 2) suggests that the atmospheric fallout contributes to the ultimate source of NO_3^- in wells. In the studied area, the atmospheric deposition is noticeably enriched in N (Galy-Lacaux and Modi, 1998), and its concentrations in wet deposition (total N = 25.2 $\mu\text{eq/l}$) are comparable to that of industrialised regions despite the absence of factories and the sparse vehicle traffic. Galy-Lacaux and Modi (1998) attribute these elevated concentrations to NH_3 released by domestic animal excreta, to household fire using wood and to natural emissions from semi-arid savanna soils. These N_n containing gases are scavenged by the desert dust which is abundant in the atmosphere and deposited with wet deposition (Galy-Lacaux and Modi, 1998).

7. Conclusion

This study has demonstrated that the chemical composition of groundwaters differs according to depth of the water table. The shallower wells (> 20 m) display generally higher conductivities and higher ion (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{2+} , Cl^- and NO_3^-) concentrations indicative of the increasing influence of highly mineralised recharge. For example, the conductivity of the Kogorou Well (KOG) seems to be increasing along with the water-table rise. This has implications for the long term use of this aquifer.

Although direct inputs due to anthropogenic activity cannot be excluded, the mineralisation of the groundwaters

and their high NO_3^- content are mainly derived from the atmosphere.

Acknowledgements

We wish to gratefully thank C. Dupuy, R. Lee, R. Rogers and A. Welch for their helpful comments and suggestions to improve the manuscript. This study was partly supported by the PNRH (French program of Hydrological Research).

References

- Bleich, K.E., Herrmann, K., Papenfuss, K., Stahr, K., 1994. Dust influx into the soils of the Sahelian zone in Niger: its composition and identification. In: Buerket, B., Allison, B., von Oppen, M. (Eds.), Proc. Internat Symp.: Wind erosion in West Africa: The Problem and its Control. University of Hohenheim, Germany, 5–7 December 1994, Margraf Verlag, Weikersheim, Germany, pp. 311–317.
- Desconnets, J.C., Taupin, J.D., Lebel, T., Leduc, C., 1997. Hydrology of the HAPEX-Sahel Central Super-Site: surface water drainage and aquifer recharge through the pool system. *J. Hydrol.* 155–178, 188–189.
- Drees, L., Manu, A., Wilding, L., 1993. Characteristic of aeolian dust in Niger, west Africa. *Geoderma* 59, 213–233.
- Favreau, G., 2000. Caractérisation et modélisation d'une nappe phréatique en hausse au Sahel: dynamique et géochimie de la dépression piézométrique naturelle du Kori de Dantiandou (sud-ouest du Niger). PhD, Univ. Paris XI, Orsay.
- Galy-Lacaux, C., Modi, A., 1998. Precipitation chemistry in the Sahelian Savanna of Niger, Africa. *J. Atmos. Chem.* 30, 319–343.
- Girard, P., Hillaire-Marcel, C., 1997. Determining the source of nitrate pollution in the Niger discontinuous aquifers using the natural $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ ratios. *J. Hydrol.* 199, 239–251.
- Leduc, C., Bromley, J., Schoeter, P., 1997. Water table fluctuation and recharge in semi-arid climate: some results of the HAPEX-Sahel hydrodynamic survey (Niger). *J. Hydrol.* 188, 123–138.
- Leduc, C., Favreau, G., Schroeter, P., 2001. Long term rise in a Sahelian water-table: the Continental Terminal in South-West Niger. *J. Hydrol.* 243, 43–54.
- Le Gal La Salle, C., Fontes, J.C., Andrews, J.N., Schroeter, P., Atahiro, K., Fifield, K., 1995. Old groundwater circulation in the Iullemeden basin (Niger): preliminary results of an isotopic study. In: Application of Tracers in Arid Zone Hydrology. IAHS Publ 232, 129–139.
- Ntchayi Mbourou, G., Bertrand, J., Nicholson, S., 1997. The diurnal and seasonal cycles of wind-born dust over Africa north of the equator. *J. Appl. Meteor.* 36, 868–882.
- Orange, D., Gac, J.Y., Diallo, M., 1993. Geochemical assessment of atmospheric deposition including Harmattan dust in continental west Africa. In: Tracers in Hydrology. IAHS Publ. 215, 303–311.
- Schecher, W.D., McAvoy, D.C., 1992. MINEQL+, a software environment for chemical equilibrium modelling. *Comput. Environ. Urban Syst.* 16, 65–76.
- Smith, C.L., Drever, J.I., 1976. Controls on the chemistry of springs at Teel Marsh, Mineral County, Nevada. *Geochim. Cosmochim. Acta* 40, 1081–1093.

Origin, evolution and residence time of saline thermal fluids (Balaruc springs, southern France): implications for fluid transfer across the continental shelf

L. Aquilina^{a,*}, B. Ladouche^b, N. Doerfliger^b, J.L. Seidel^c, M. Bakalowicz^c,
C. Dupuy^c, P. Le Strat^b

^a*Géosciences Rennes, UMR 6118 CNRS-Univ. Rennes-1, Campus Beaulieu, Bât 15 Ave. Gal Leclerc, 35000 Rennes, France*

^b*Service Eau, BRGM, 1039 rue de Pinville, 34000 Montpellier, France*

^c*Hydrosciences, CNRS, MSE, 34000 Montpellier, France*

Received 25 January 2002; accepted 3 June 2002

Abstract

Thermal fluids in the Balaruc-les-Bains peninsula, on the northeastern edge of the Thau lagoon (southern France), supply the third largest spa in France. These thermal fluids interact with karst water in the Upper Jurassic aquifer composed of limestone and dolomite, forming two massifs to the east and north of the lagoon. These calcareous formations extend under the western end of the Thau lagoon. Geochemical and isotope analyses were carried out in 1996 and 1998 on the thermal wells of the Balaruc-les-Bains peninsula to determine the origin of the thermal fluids and their interaction with subsurface karst water.

The thermal fluids are a mixture of karst water and water of marine origin. ³H and NO₃ concentrations show that the proportion of present-day karst water in certain thermal wells is small (<5%), thus enabling us to define a “pure” thermal end-member. The thermal end-member is itself a mixture of seawater and meteoric paleowater. Ca and Sr concentrations indicate a lengthy interaction with the carbonate substratum of the deep reservoir. Sr isotope signatures are very homogeneous and associated mainly with the dissolution of Jurassic carbonate, but also to evaporitic minerals. δ¹³C contents indicate that this dissolution is linked to deep inflow of CO₂. ⁸⁷Sr, trace element and rare earth element (REE) concentrations indicate that there is also a component, with a systematically minor participation, whose origin is deeper than the Jurassic carbonate and attributed to the Triassic and/or to the crystalline basement. ³⁶Cl concentrations are extremely low, indicating a residence time of around a hundred thousand years. The outflow temperature of the thermal fluids reaches 50 °C, and geothermometers indicate a reservoir temperature of around 80–100 °C, locating this aquifer at a depth of between 2000 and 2500 m.

The geometry of the geological formations indicates a thrust plane associated with major basement faulting that separates the two calcareous massifs and seems to control the rise of deep thermal fluids from the Jurassic carbonate reservoirs and the participation of a deeper component from the basement and/or the Triassic.

The present study shows that seawater can infiltrate at great depths and reside for long periods of time compared to the subsurface groundwater cycle. Compared to other highly saline fluids encountered in basement zones, these waters have a

* Corresponding author. Tel.: +33-223-236-779; fax: +33-223-235-787.
E-mail address: luc.aquilina@univ-rennes1.fr (L. Aquilina).

relatively well-preserved marine signature, probably due to the carbonate nature of the aquifer in which the fluids resided and their short residence time.

© 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Saline thermal fluids; Residence time; Hydrochemistry; Geothermometers; Trace elements; REE; Stable, C, Sr and Cl isotopes

1. Introduction

The most active and well-known geothermal systems are associated with volcanic activity. They correspond to convective circulation of recent meteoric fluids, set in motion by a ‘thermal drive.’ Their chemistry, for the most part, derives from interaction

at high temperature between meteoric water and rock (e.g., White et al., 1973; Ellis, 1970; Arnorsson et al., 1983; Berger and Bethke, 1985). Many lower-temperature geothermal systems also exist in zones not affected by current volcanic activity, such as the Massif Central in France (Michard and Roekens, 1983) and near mountain ranges (Vuataz, 1983; Kri-

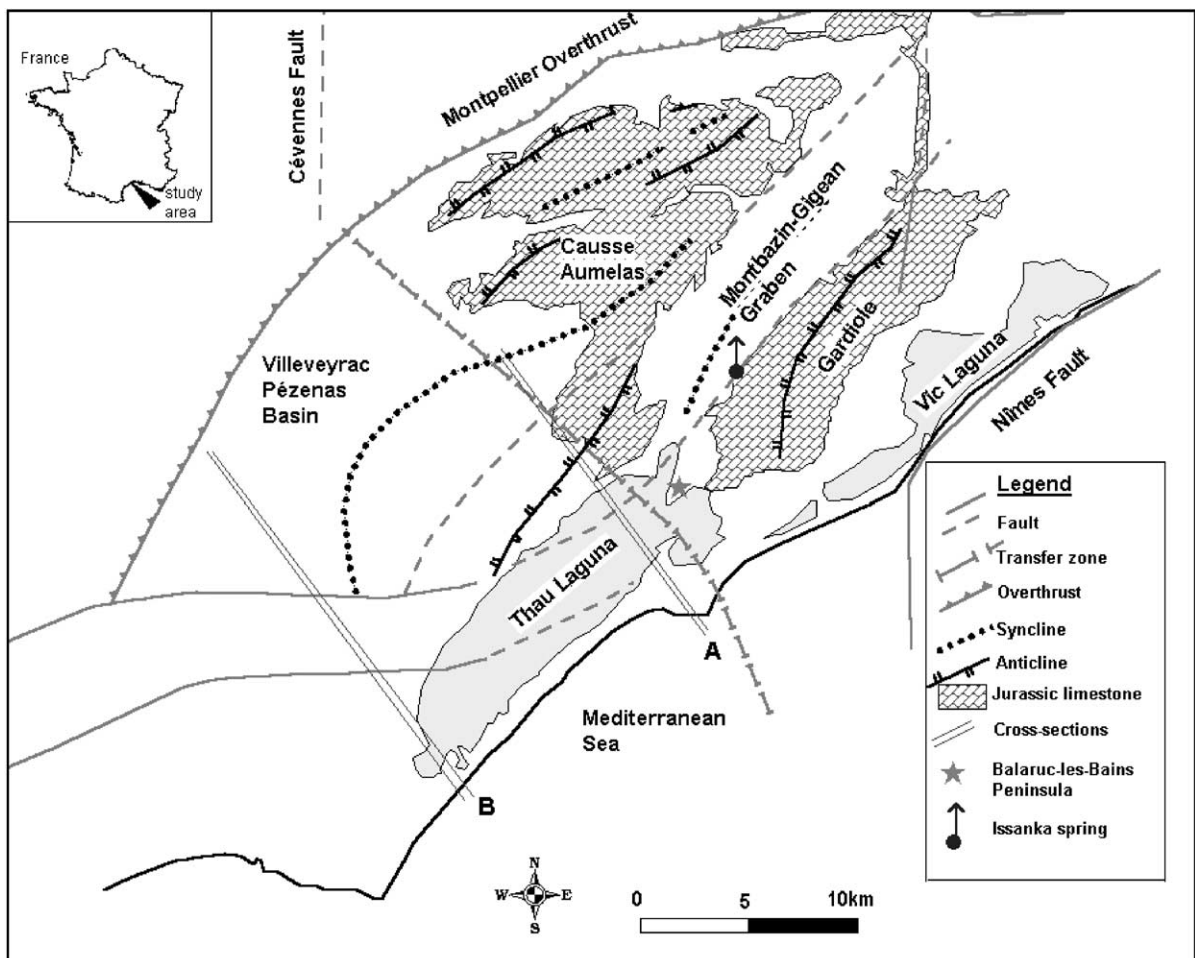


Fig. 1. Structural and geological setting of the study area.

(a)

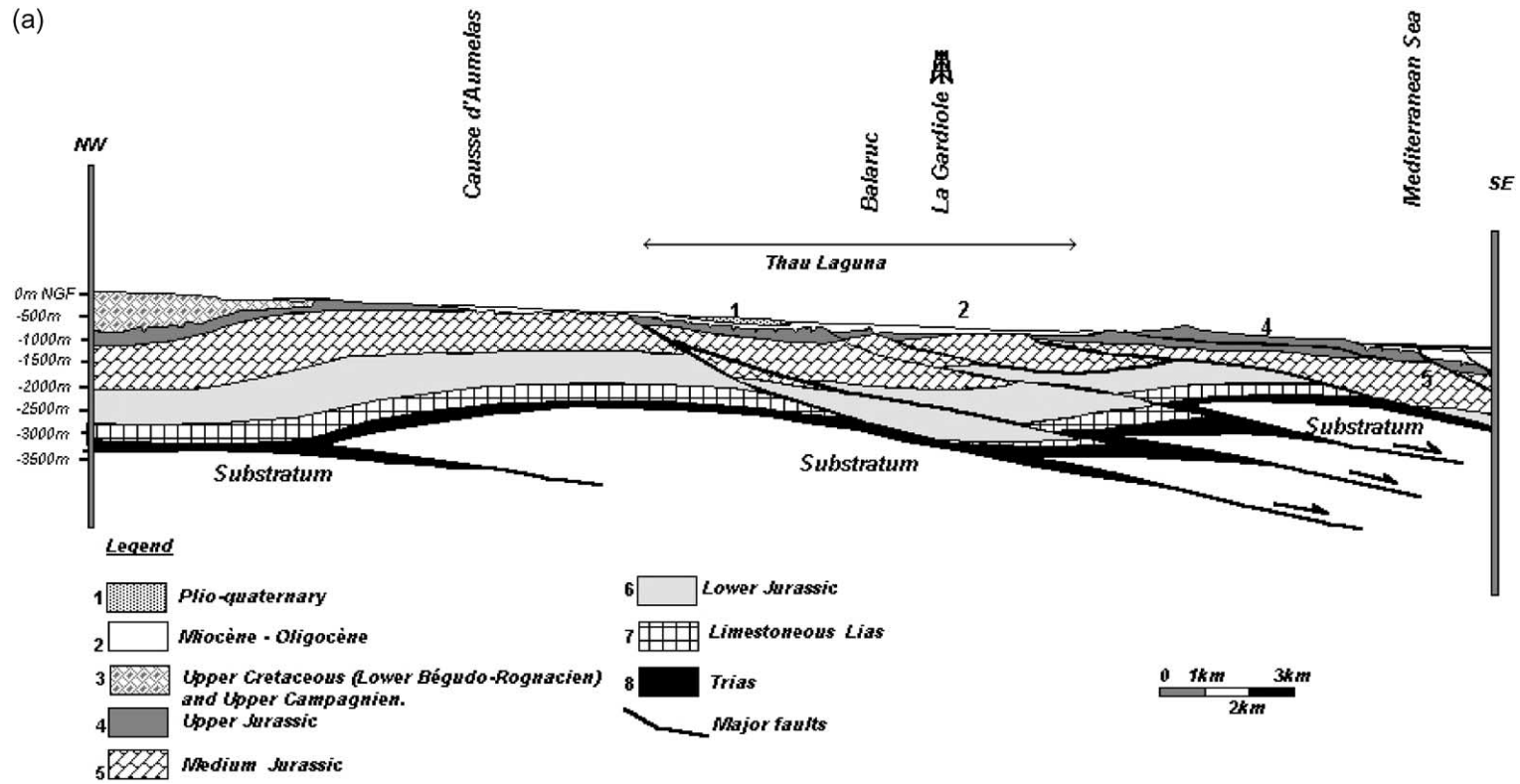


Fig. 2. Regional geology of the Thau lagoon: (a) northern and (b) southern cross sections.

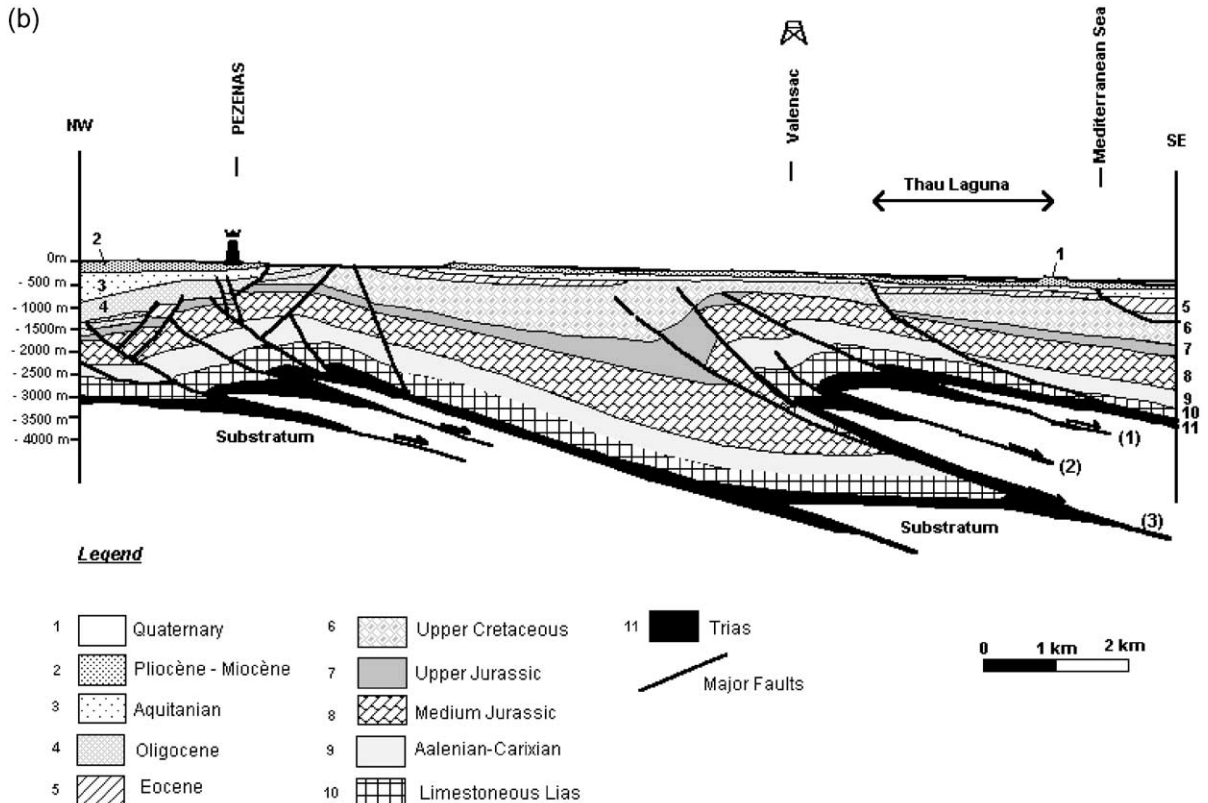


Fig. 2 (continued).

missa et al., 1995). In Europe, such thermal fluids are tapped for their therapeutic properties, either for spas or for bottling (Back et al., 1995). Although their origin and the hydrogeological functioning of the systems are still poorly understood, they do have a deep origin in common.

The Balaruc-les-Bains spa, located at the northeastern end of the Thau lagoon near the Mediterranean coast in the Hérault Department, southern France (Fig. 1), is the third largest spa in France, attracting more than 30 000 curists a year. The thermal fluids are pumped on the edge of a karst aquifer in Jurassic limestone, the outlets of which are near the Balaruc peninsula (the submarine Vise spring, and the Cauvy and Ambressac springs). These thermal fluids have been known since antiquity. The highly mineralized springs on the southern edge of the Jurassic limestone have been described by several authors (Bonnet and Paloc, 1969; Dubois, 1964; Drogue and Bidaux, 1986). However, temper-

atures recorded in shallow wells (100–150 m) rule out the possibility of simple contamination of the coastal karst system by seawater (saltwater wedge).

In order to better understand the functioning of the thermal reservoir, a hydrochemical study was carried out of the Balaruc-les-Bains thermal well fluids. Based on this study of an exploited geothermal system, the present paper provides information on the origin of the chemical elements and the water, the residence time in the aquifer and the nature of the rock surrounding the reservoir.

2. Geological and hydrogeological framework

2.1. Structural context (Fig. 1)

The thermal resource is located at the point of natural convergence of four different types of water:

Table 1
General characteristics of the wells

	Depth (m)	Temperature (°C)	Geological formation
S12	40	34.6	Malm
F6	63	26.9	Malm
F5	490	33.3	Malm
F9	119	49.9	Malm
F8	407	36.2	Malm

seawater in the lagoon, fresh surface water, karst groundwater and thermal fluids. This convergence arises due to the presence of a complex geological structure.

2.1.1. Hercynian inheritance and Tethyan extension

NE–SW-trending faults, inherited from the Hercynian range, had a controlling effect on part of the subsequent evolution of the area: the Cévennes Fault that marks the boundary of the Massif Central (Giot et al., 1991), and the Nîmes Fault that is rooted in the

basement south of the Gardiole Massif where the thermal spring merges. These two fault systems are visible over several hundred kilometres and constitute the basic elements of the regional geological structure.

In the centre of the Villeveyrac-Pézenas Basin, the Palaeozoic basement is at a depth of more than 4500 m (Valensac well) whereas under the southwestern end of the Thau lagoon, near the Balaruc peninsula, the thrust has raised it nearer the surface (1582 m in the Gardiole well). These two situations are represented by the cross sections in Fig. 2. Such disharmony, is known as the “Sete transform” (Séranne et al., 1995; Bénédicte et al., 1996; Séranne, 1999).

2.1.2. Pyrenean collision

The collision of the Iberian microplate towards the Europe plate along a NWSE direction led to the formation of the Pyrenees (Choukroune, 1976). Jurassic limestone forms the backbone of the study area. It crops out as two karstified limestone massifs—the Gardiole Massif and the Aumelas Causse—bound by

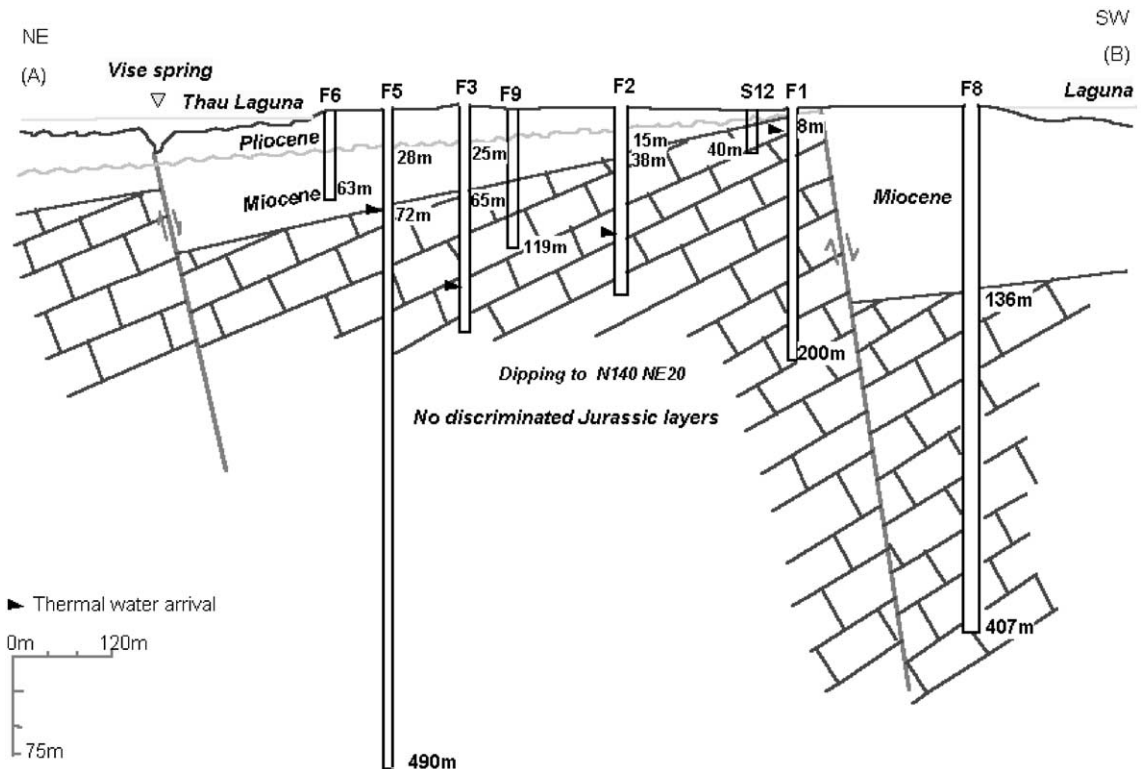


Fig. 3. Geological cross section of the Balaruc-les-Bains peninsula and location of the thermal wells (sampling points).

thrust structures associated with the N–S compression (Arthaud and Séguret, 1981; Guennoc et al., 1994) (Fig. 2). They are separated by the Montbazin-Gigean rift in which Miocene formations more than 200 m thick lie directly over the Jurassic limestone.

2.1.3. Opening of the Gulf of Lions

During the Oligocene and the end Tertiary, the region records an essentially extensional phase that led to the generalized opening of the Gulf of Lion and the reactivation of compressive Pyrenean faults as normal faults (Séranne et al., 1995; Bénédicto et al., 1996; Séranne, 1999). Onshore, this extension is characterized by the formation of intracontinental basins such as that of the Hérault River and the filling of the Montbazin-Gigean rift and the Villeveyrac-Pézenas Basin.

2.2. Geological formations

The geological succession is made up of (1) a metamorphic-basement-type substratum (Arthaud

and Séguret, 1981; Bénédicto et al., 1996); (2) Triassic sandstone and evaporite formations (Triassic and Rhaetian), 200 m thick on average; (3) Jurassic limestone forming a succession several hundred meters thick; (4) fluvial deposits of the end Cretaceous in the Villeveyrac Basin; (5) Tertiary molasse fill of the Montbazin-Gigean Basin.

2.3. Hydrogeological characteristics of the aquifer formations

The calcareous formations form two major aquifer layers in the Middle and Late Jurassic. The aquifers are highly karstified, notably the Late Jurassic one. The thermal fluids, which originally flowed out through an artesian spring of the Balaruc peninsula, are now tapped from the Jurassic limestone within a radius of several hundred meters around the ancient spring. The wells are between 40 and 490 m deep (Table 1), but the productive levels have been determined by well logs to be less than 150 m deep. The

Table 2
Major and trace element concentrations, Isotope ratios, ^{14}C activities and tritium concentrations (1996)

Thermal well	Date	Depth (m)	Physicochemistry			Major elements (mg/l)									
			pH	Eh (mV)	T (°C)	O ₂	Cl	SO ₄	Na	K	Ca	Mg	SiO ₂	HCO ₃	NO ₃
F6	31/07/96	63	6.7	123	26.9	5.9	759	116	402	15.2	138	60	9.1	333	3.8
F5	31/07/96	490	6.6	126	33.3	4.8	2493	354	1371	44.4	288	157	16.4	423	2.2
S12	31/07/96	40	6.5	29	34.6	2.0	3597	582	2094	70.4	449.5	227.5	22.4	519	8.3
F9	31/07/96	119	6.3	63	49.9	1.0	5744	807	3105	95.9	589	290	24.7	501	nd
F9	03/06/97	119	6.2	120	50.3	0.15	5757	853	3358	111.9	624	333	31	438	nd
F8	31/07/96	407	6.5	-23	36.2	2	7044	1001	3883	116.3	684	457.5	17.2	526	nd

Thermal well	Trace elements (µg/l)			Isotopes						
	B	Sr	Br	^{18}O (‰ vs. SMOW)	D (‰ vs. SMOW)	^3H (TU)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ($\times 10^{15}$)	^{13}C (‰ vs. SMOW)	^{14}C (‰ pmc)
F6	245	430	2100	-6.2	-36.4	8	0.708721	nm	-9.5	65.6
F5	464	1800	7900	-5.7	-32.2	6	0.708555	12.3 ± 4.18	-7.8	37.2
S12	973	3000	12,200	-5.1	-30.2	3	0.708513	nm	-5	27.2
F9	727	4600	18,400	-4.6	-27.7	<1	0.708496	3.3 ± 5.23	-2.8	6.1
F9	nm	4800	21,800	-4.9	-24.1	nm	nm	nm	nm	nm
F8	834	4600	22,400	-3.8	-22.6	2	0.708577	2.0 ± 4.65	-3.7	7.7

nd: <0.1 mg/l.

nm: not measured.

Table 3

(a) Major and trace-element concentrations (1998 campaign)

Waters	Physicochemistry		Major elements (mg/l)						
	T (°C)	pH	Cl	SO ₄	HCO ₃	Na	Ca	Mg	K
<i>Thermal</i>									
F6 a	26.4	7.05	496	73	359	282	124	52.5	4
F6 b	27.4	6.78	1278	188	403	677	189	83.5	21.5
S 12	45.6	6.21	5715	851	578	3173	570	258	88
F9 a	45.8	6.11	5893	769	586	3385	595	300	93
F9 b	50.7	6.15	5893	794	571	3348	589	282	90
F8	36.9	6.29	8165	1108	560	4582	650	549.5	116
<i>Karst</i>									
FJ	16.8	7.18	23	22	359	10.6	120	12	3
<i>Lagoon</i>									
E3	12.7	8.1	20,986	–	161	12,785	312	886	n.d.
E2	9.5	8.1	21,700	3197	146	13,200	388	1051	n.d.
E1	9.6	8.3	21,900	2825	135	13,023	390	1205	n.d.
Waters	Trace elements (µg/l)								
	Li	B	Mn	Rb	Sr	Mo	Cs	Ba	U
<i>Thermal</i>									
F6 a	12.2	98.5	0.1	3.2	409	1.5	0.21	10.6	0.76
F6 b	32	192.8	0.2	7.1	888	1.8	0.46	22	0.95
S 12	143	753	30	43.3	4372	5.5	4.79	76.8	1.78
F9 a	142.6	748.6	52	45.2	4216	4.8	4.49	76	1.91
F9 b	145.4	785.3	34	45.4	4226	5.1	4.77	76.6	1.79
F8	163.2	1086.8	112	50.6	4663	6.0	2.83	59.4	2.33
<i>Karst</i>									
FJ	1.3	21.5	0.2	0.5	100	0.2	0.01	9.8	0.44
<i>Lagoon</i>									
E3	178.1	3806	9.3	121	7981	20.6	0.37	12.9	4.02
E2	189.3	3552	8.9	136	7864	32.3	0.78	14.1	3.89
E1	197.5	3665	8.5	134	7866	29.1	0.57	13.6	3.77
<i>Standard</i>									
SLRS-3	0.5	4.49	3.7	1.6	29	0.2	0.01	13.0	0.04

(b) Rare-earth element concentrations (1998 campaign) (ng/l)

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<i>Thermal</i>														
F6 a	76	19	7.8	34	6.6	1.9	11	1.7	123	3.4	9.8	1.5	8.7	1.7
F6 b	225	149	21	84	14	4.0	25	3.4	24	5.9	16.9	2.5	14.5	2.3
S 12	432	189	36	148	25	6.3	41	5.4	36	8.4	24.1	3.1	16.4	2.6
F9 a	433	234	40	168	28	7.7	50	6.8	44	10.3	27.3	3.3	17.4	2.6
F9 b	466	317	53	216	35.5	9.7	61	8.7	53	12.8	32.5	5.3	21.2	4.5
F8	74	36	9.6	58	28	8.0	37	5.6	35	6.7	24.1	4.6	25.3	3.9

(continued on next page)

Table 3 (continued)

(b) Rare-earth element concentrations (1998 campaign) (ng/l)														
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
<i>Karst</i>														
FJ	23	16	4.8	21	5.4	1.5	6.4	1.0	6.1	1.5	0.4	0.6	4.1	0.7
<i>Lagoon</i>														
E3	91	32	7.3	20	8.9	1.5	4.7	0.9	6.6	2.8	8.8	1.3	7.3	1.3
E2	65	35	5.3	22	4.7	1.1	7.4	1.1	7.7	2.1	6.6	1.1	6.4	1.2
E1	71	16	2.8	12	3.3	0.9	4.8	0.7	4.5	1.2	4.1	0.6	3.3	0.6
<i>Standard</i>														
SLRS-3	232	278	56	229	42	6.5	32	4.0	20	4.2	12.5	1.6	11	1.8
DL	2.2	0.3	0.5	2.3	0.7	0.2	1.3	0.2	0.6	0.3	0.8	0.1	0.4	0.1

a and b refer to duplication of sampling at the beginning and end of pumping.

DL=detection limit.

thermal inflows are located in the upper part of the Jurassic (Fig. 3).

3. Sampling and analyses

Five thermal wells of the Balaruc-les-Bains spa were sampled in 1996 (Table 1). pH, Eh, temperature, conductivity, dissolved oxygen and alkalinity were measured on site in raw water samples. O and H isotope analyses were carried out on raw water samples. Samples for cation, trace element and Sr isotope analysis were filtered through 0.45- μm millipore membrane filters and acidified (with ultrapure HNO_3 to pH 2). Major and trace elements, strontium, oxygen and hydrogen isotopes were analysed in the BRGM laboratory (Table 2). Anions were determined by ion chromatography, cations and trace elements by ICP-MS, isotopes (^2H , ^{18}O , ^{87}Sr) by mass spectrometry, and ^{14}C by accelerator mass spectrometry. The uncertainties of measurement for major and trace elements are 5% and 10%, respectively. The uncertainty of measurement for water isotopes is 0.8‰ for deuterium, 0.1‰ for oxygen 18 and carbon 13, and ± 1 TU for tritium. While the analyses were being carried out, 28 determinations of the Sr standard NBS987 gave a value of 0.710239. ^{36}Cl isotope analysis was done in the Department of Physics and Astronomy of Western Kentucky University by George Vourvopoulos.

A sampling campaign for trace element and rare earth element (REE) determination was undertaken in

1998. In addition to sampling in four thermal wells, one sample of karst water and three samples of seawater from the Thau lagoon were collected in order to compare trace element and REE contents. At each sampling site, two samples were taken using acid-washed polyethylene bottles—one for major element and the other for trace element determination. pH, temperature and alkalinity were measured on site. All samples were filtered through 0.4- μm millipore membrane filters and acidified with ultrapure HNO_3 to pH 2 for cations and trace elements in a clean room on the same day. Major elements were analysed with capillary ion electrophoresis with an accuracy of more than 5% (Table 3a). Trace elements (Li, B, Mn, Rb, Sr, Mo, Cs, Ba, and U) and REEs were analysed by ICP-MS using a VG Elemental PQ2 Turbo Plus apparatus. A preconcentration technique was used for REE determinations. The method used for REE separation (Shabani et al., 1992) enables the removal of almost all major salt cations and anions. Internal standards (indium-115 and bismuth-209) were added to each sample for instrumental drift corrections. Blanks composed of 18 M Ω deionized water and the acid used in sample preparation were run with each set of analyses to monitor the extent of any contamination. The average blank signal was subtracted before correction for sample dilution. Detection limits are given in Table 3b for REEs. The accuracy of the measurement is between 3% and 5% for trace elements and from 7% to 12% for REEs (depending on the concentration of the different REEs). The International SLRS-3 trace element standard (National Research

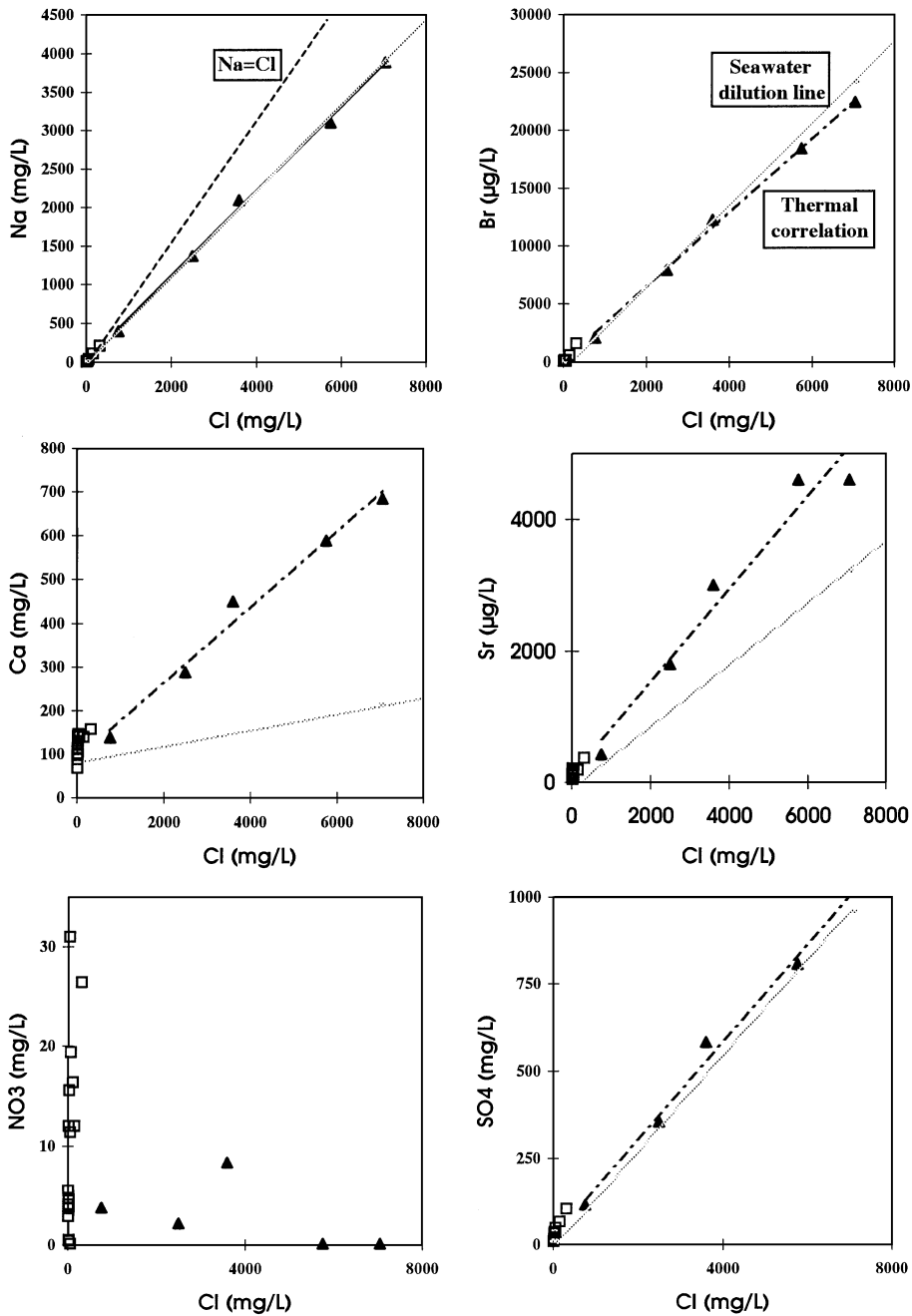


Fig. 4. Correlation of Na, Br, Ca, Sr, SO₄ and NO₃ and Cl concentrations. Triangle: thermal well; square: karst water. The dotted grey line is the dilution line of seawater and fresh water. The two end-members were defined using present-day seawater concentration values (Michard, 1989) and the average value of the Balaruc karst water (Aquilina et al., 2002). In the Na–Cl diagram, the dashed line indicates the NaCl dissolution line. It corresponds to a molar Na/Cl ratio = 1/1. The dashed black line is the correlation line obtained for the parameters measured in the thermal well fluids.

Council of Canada) was run for quality control purposes (Table 3a).

4. Results

4.1. Major elements and isotopes

The thermal well fluids range in temperature from 26.9 to 49.9 °C and are slightly acidic (pH 6.2 to 7.05). Eh values and dissolved oxygen contents are generally lower than those of the karst aquifers through which the thermal fluids circulate (Table 2 and Aquilina et al., 2002). Conductivity values (2630 to 21,300 $\mu\text{S}/\text{cm}$) and Cl contents (759 to 7044 mg/l) are much higher than those of the fluids in the surrounding karst systems (17 to 317 mg/l). The highest values were measured in wells F8 and F9.

The analytical results of water sampled in the thermal wells were compared with those of water points in the karst system (springs and wells in the Aumelas Causse and the Gardiole Massif) (Table 3 and Aquilina et al., 2002). Fig. 4 gives the correlation between Na, Br, Sr, NO_3 and SO_4 concentrations and the Cl concentrations for all the sampling points. A good correlation is observed between Na, Br, Ca, SO_4 and Cl concentrations. For Na, Br and SO_4 , the correlation line obtained for the thermal well fluids coincides with a mixing line defined for seawater and karst meteoric water (Aquilina et al., 2002). However, no correlation exists for NO_3 and Cl in the thermal wells, although the lowest NO_3 concentrations are measured in wells F8 and F9.

The isotopic analysis results of the waters in the karst formations and the thermal fluids around the Thau lagoon (Fig. 5) show that the former belong to the domain of regional meteoric water ($\delta\text{D} = 8 \times \delta^{18}\text{O} + 14$; Ladouche et al., 1998), whereas the latter coincide with the karst water–seawater mixing line (dashed line). The lowest ^{14}C activity was measured in the water from wells F8 and F9, for which the highest $\delta^{13}\text{C}$ values were also recorded.

4.2. Trace elements and REEs

Li, Rb, B, Sr, Mo and U contents in the thermal fluids are intermediate between those of karst and

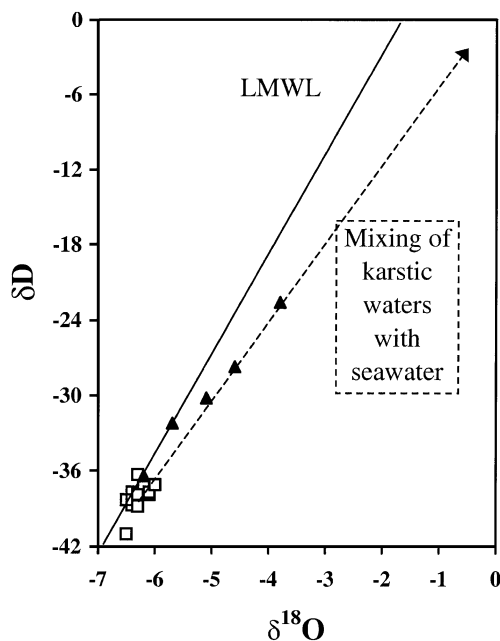


Fig. 5. Isotope composition (O–D) of the water samples. Black triangle: thermal well; white square: karst water. The dashed line is the seawater–fresh water dilution line. The two end-members were defined using the SMOW value and the average value of the Balaruc karst water (Aquilina et al., 2002). The solid line is Local Meteoric Water Line ($\delta\text{D} = 8 \times \delta^{18}\text{O} + 14$; Ladouche et al., 1998).

lagoon waters, whereas Cs, Mn and Ba contents tend to be higher in most of the thermal fluids (Table 3).

REE contents also vary considerably, with the lowest contents in karst and seawaters (Fig. 6). For the thermal fluids, the highest contents are measured in wells F9a and b and S12, and the lowest in F6a and b. The patterns are relatively flat, similar to those for chloride-rich groundwater in the Palo Duro Basin (Gosselin et al., 1992), but are marked by a negative Ce anomaly (Fig. 6a) characteristic of seawater and indicative of the presence of relatively insoluble Ce^{4+} . The patterns are almost parallel—their shape resembles that of several phosphorites (Mc Arthur and Walsh, 1985) and of some pore waters from reducing nearshore marine sediments (Elderfield and Sholkovitz, 1987). The F6 and F8 samples are exceptions. The patterns of the F6 sample resemble those of karst groundwater, whereas the F8 sample (Fig. 6) differs from the others by a relative decrease in light REEs and its pattern is similar to that of deep seawater (Greaves et al., 1991). For the lagoon waters, the REE

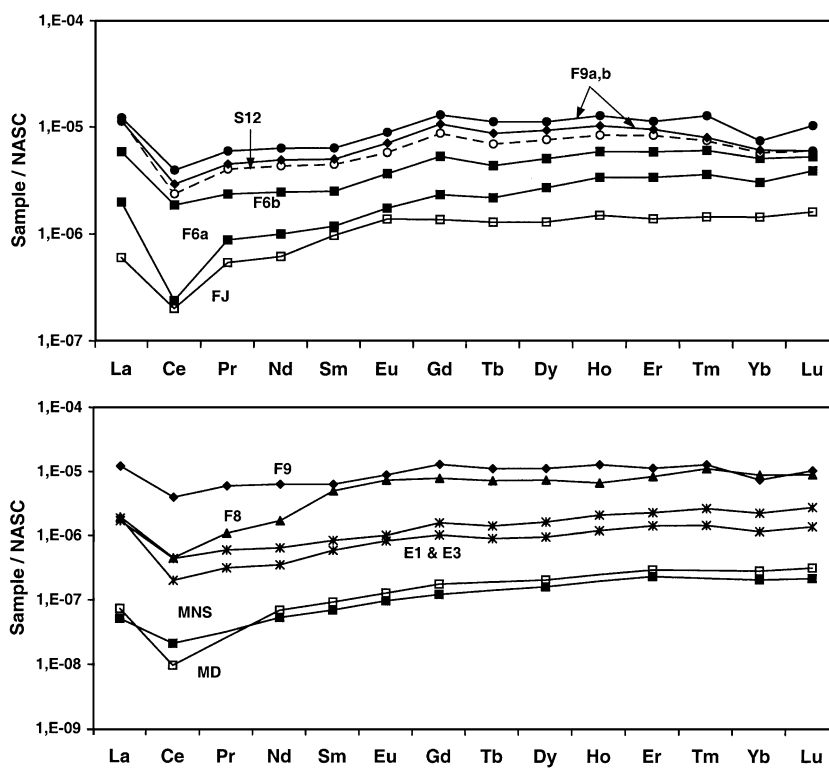


Fig. 6. Shale-normalized REE patterns for the studied waters, Mediterranean seawater values (MNS = near surface, MD = deep), from Greaves et al., 1991.

patterns are similar to that of surface seawater but their contents are 10 times greater. Phosphate is also enriched ($\text{PO}_4 = 0.15 \text{ mg/l}$; B. Picot, personal communication) and, due to its high capacity in complexing REEs (Lee and Byrne, 1992), this higher concentration may partly account for the enrichment of REEs in the lagoon waters.

5. Discussion

5.1. Origin of the thermal well fluids

5.1.1. Conservative elements

The alignment of points for the thermal well fluids in the Na, Br, SO_4 , Ca versus Cl diagrams (Fig. 4) indicates that there is mixing between the deep thermal reservoir water and the karst surface water. This means that at least two circulation systems exist—namely a shallow system (karst water) and a

deep system (thermal fluid)—as well as two distinct hydrological processes, namely (1) convection linked to a thermal gradient, causing hot fluids in the thermal reservoir to rise and (2) gravity flow of karst water in the upper part of the Jurassic.

The concordance between the thermal fluid regression line and the seawater–karst water mixing line for several chemical elements and stable isotopes suggests a marine origin for the thermal end-member. To test the validity of this hypothesis, we compare the calculated proportions of meteoric water (end-member 1) and seawater (end-member 2) using three different tracers: isotope (^2H , ^{18}O) and chloride concentrations. The percentages calculated using these three tracers for a given well are similar, taking into account the uncertainties of measurement (Table 4). This result, obtained with independent tracers, confirms the marine origin of the thermal fluids. In wells F8 and F9, the proportion of seawater is around 30% and 40%, respectively.

Table 4

Calculation of the percentage of seawater (X) in the thermal wells based on the chloride concentrations and isotope ratios of the fluids

End-members	Computation with $\delta^{18}\text{O}$			Computation with $\delta^2\text{H}$			Computation with Cl		
E-M 1 karst	-6.4 ± 0.4			-38.3 ± 4			17.4 ± 5		
E-M 2 seawater	0 ± 0.4			2 ± 0.8			$19,600 \pm 970$		
Sample	$\delta^{18}\text{O} \pm 0.1$	X		$\delta^2\text{H} \pm 0.8$	X		Cl $\pm 5\%$	X	
		(% SW)	\pm (%)		(% SW)	\pm (%)		(% SW)	\pm (%)
F6	-6.2	3	8	-36.4	5	12	759	4	0.4
F5	-5.7	11	7	-32.2	16	11	2493	13	1
S12	-5.1	20	7	-30.2	21	11	3597	18	2
F9 (1996)	-4.6	28	6	-27.7	28	10	5744	30	3
F9 (1997)	-4.9	23	7	-24.1	37	9	5757	30	3
F8	-3.8	41	6	-22.6	41	9	7044	36	4

Seawater: measurement inside and outside the Thau lagoon, which is largely open to the sea and has seawater-type composition.

This calculation does not account for the residence time of the fluids in the system and assumes that the parameter concentrations do not change with time (no change in isotope ratios due to interaction with the surrounding rock, no dissolution of NaCl). It does not, therefore, enable us to determine whether the marine end-member is ancient, diagenetically evolved or present-day seawater. Likewise, it is not possible to distinguish between present-day and ancient meteoric water.

5.1.2. Nonconservative elements

The deep thermal fluids contain no NO_3 or ^3H due to their long residence time in a reducing environment (O_2 content below the detection limit). In fact, the overall decrease in these elements is negatively correlated with an increase in salinity. This is associated with the mixing process. The very low NO_3 and ^3H concentrations in wells F8 and F9 show that the water in these wells contains only a very small proportion of present-day karst water. The ^3H value—measured in well F8 despite this well having much higher Cl contents than F9—might be linked to an inflow of present-day seawater from the lagoon in the upper part of the Late Jurassic limestone where thermal-karst mixing occurs. Although the high variability of NO_3 and ^3H concentrations in the karst water prevents us from precisely calculating the percentages of present-day karst water in the samples, we can nevertheless obtain an estimated range. If we consider that the NO_3 values in the karst end-member vary between

1 and 20 mg/l (Table 3 and Aquilina et al., 2002), wells F8 and F9 would contain, at the most, 0.5% to 10% karst water. Similarly, for ^3H contents in the karst water of between 8 and 13 TU (Aquilina et al., 2002), the same wells would contain, at the most, 8% to 13% karst water.

The difference between the results calculated for the quantity of meteoric water in the thermal wells

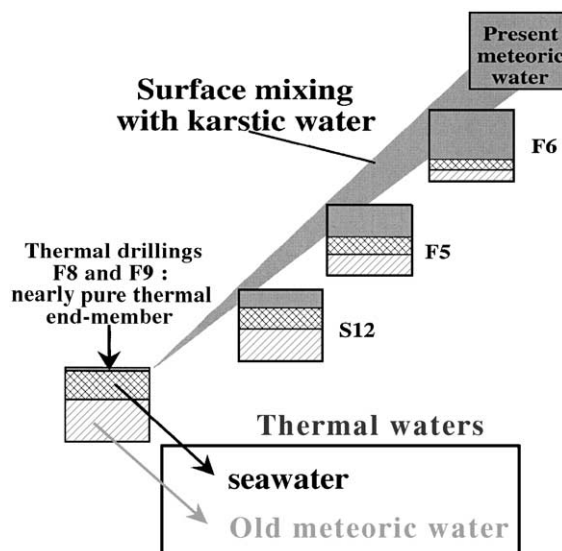


Fig. 7. Diagram of mixing between marine, paleometeoric and present-day meteoric (karst) end-members in the thermal fluids.

based on Cl concentrations and stable isotope compositions, and those for the percentage of karst meteoric water based on NO_3 and ^3H concentrations is due to the fact that in one case we consider the percentages of seawater and meteoric water, regardless of any notion of age, whereas in the other, we consider only the percentage of present-day meteoric water. Indeed, a meteoric water having had a sufficiently long residence time will have lost NO_3 and ^3H .

The conclusions of these mixing calculations (Fig. 7) are that well F9 is a thermal end-member containing very little recent karst water, as confirmed by steady Cl concentrations with time ($\pm 5\%$ variation, Bem-Barek, personal communication). This thermal end-member is made up of a mixture (mixture 1) of seawater ($\approx 30\%$ for F9) and meteoric water at least several tens of years old ($\approx 70\%$). When the thermal fluids rise to the surface, they mix with present-day karst water (mixture 2) (and possibly, for well F8, with seawater infiltrating from the lagoon). The concentrations of karst water decrease in the wells in the follow-

ing order: $\text{F6} > \text{F5} > \text{S12} > \text{F8}$ and F9. These two mixing processes (1 and 2) indicate two different levels of hydrogeological functioning in space and time.

5.2. Residence time of the thermal fluids and water–rock interaction

5.2.1. Residence time

The ^{36}Cl is produced by spallation and neutron activation in the atmosphere. Surface water has $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ratios ranging from around 20×10^{-15} along the coast to $(200\text{--}600) \times 10^{-15}$ inland (Bentley et al., 1986a). The $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ of seawater is very low. In order to estimate the residence time of the thermal fluids, ^{36}Cl activity was measured, as well as tritium activity for certain samples. When interpreting these data, the two types of mixing described above were taken into account. The $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ratios were plotted as a function of the inverse of chloride concentration (Fig. 8). The three measured values fall on a mixing line, again confirming the presence of a mixture of karst meteoric water and ancient saline thermal fluids. Although we

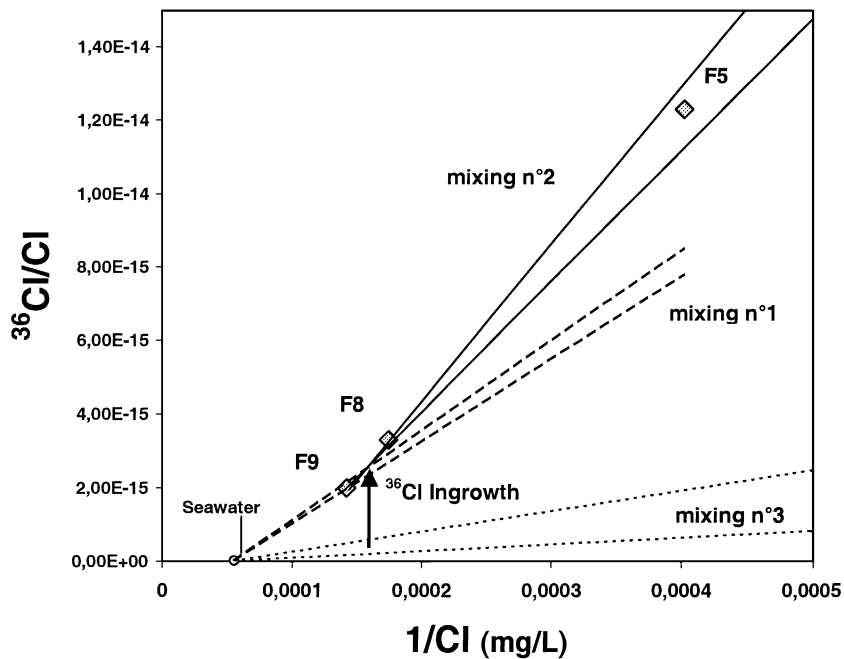


Fig. 8. ^{36}Cl activity as a function of the inverse of the chloride concentration. Mixture 2: between F9 and a meteoric end-member made up of (a) $\text{Cl} = 15 \text{ mg/l}$ and $^{36}\text{Cl}/\text{Cl} = 1500.10^{-15}$, (b) $\text{Cl} = 70 \text{ mg/l}$ and $^{36}\text{Cl}/\text{Cl} = 350.10^{-15}$. Mixture 1: between seawater and a meteoric end-member made up of (a) $\text{Cl} = 15 \text{ mg/l}$ and $^{36}\text{Cl}/\text{Cl} = 2500.10^{-15}$, (b) $\text{Cl} = 70 \text{ mg/l}$ and $^{36}\text{Cl}/\text{Cl} = 600.10^{-15}$. Mixture 3: between seawater and a meteoric end-member made up of (a) $\text{Cl} = 15 \text{ mg/l}$ and $^{36}\text{Cl}/\text{Cl} = 20.10^{-15}$, (b) $\text{Cl} = 70 \text{ mg/l}$ and $^{36}\text{Cl}/\text{Cl} = 60.10^{-15}$.

did not measure the $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ratio in the Balaruc karst water, it can be deduced from the observed correlation between wells F8, F9 and F5 (mixture 2 in Fig. 8). Cl concentrations in the water table aquifer vary between 70 mg/l near the coast (Gardiole Massif) and 15 mg/l farther inland (Aumelas Causse). These concentrations and the F8–F9–F5 mixing line suggest $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ratios of 600×10^{-15} to 2500×10^{-15} . Since these values are too high for present-day ratios, they can be interpreted as indicating the presence of a component containing the bomb-pulse (i.e., recent water dating back to 1950–1970) (Bentley et al., 1982). This component is associated with samples collected in the karst system at a depth of 150 m below sea level.

The composition of F8 and F9 well waters (i.e., the “pure” thermal component) have to be explained by a mixture (paleomixture) of seawater and meteoric water from before 1950, as indicated by the ^3H concentrations and the chemically stable and highly evolved character of the thermal end-member. Using the seawater end-member and karstic meteoric Cl concentrations of 70 to 15 mg/l in order to bracket the F9 composition (mixture 1 in Fig. 8) requires $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ratios of 350×10^{-15} to 1500×10^{-15} , which is clearly too high for prebomb meteoric waters. This indicates that the initial $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ratios (defined as mixing between seawater and nonanthropogenic meteoric karstic water: mixture 3 in Fig. 8) evolved within a deep aquifer (^{36}Cl ingrowth in Fig. 8). When water is isolated from the atmosphere and resides in a reservoir, its ^{36}Cl concentration decreases due to disintegration. This continues until the decay rate is compensated for by neutron activation of ^{35}Cl within its geological host rock. This production is directly related to the U and Th concentrations of the rock (Feige et al., 1968). The $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ratio thereby reaches a so-called steady-state value. This value is high for crystalline rocks (30×10^{-15} to 60×10^{-15} , Bentley et al., 1986a) and lower for sedimentary rocks such as carbonate (around 11×10^{-15} to 10^{-15}). In a deep environment, the evolution with time of the $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ratio is given as:

$$^{36}R_t = ^{36}R_0 \exp(-\lambda t) + ^{36}R_{\text{se}} [1 - \exp(-\lambda t)]$$

where $^{36}R_t$ is the $^{36}\text{Cl}/\text{Cl}$ ratio at the sampling time; λ is the decay constant; $^{36}R_{\text{se}}$ is the secular equilibrium ratio.

These data have been used to determine the residence times of water confined in deep sedimentary (Bentley et al., 1986b; Phillips et al., 1986) and crystalline (Andrews et al., 1986; Louvat et al., 1999; Aquilina et al., 2000) formations. In our case, we estimated the time necessary to raise the ratios of the seawater–meteoric water mixture (of around 2×10^{-17} to 5×10^{-16} ; mixture 3 in Fig. 8) to the values measured in wells F8 and F9 (2×10^{-15} to 3.3×10^{-15}) using a steady-state value of 11×10^{-15} . The order of magnitude is 100 000 to 150 000 years. Although the steady-state value is only an estimation, the calculation gives an order of magnitude for fluid residence times in the deep aquifer.

5.2.2. Water–rock interaction

The data for stable water isotopes and Cl concentrations clearly indicate a marine origin for these elements. This is also true for Na. Sr and Ca are enriched compared to seawater (Fig. 4) due to dissolution, for which two minerals could be responsible—calcite and anhydrite. It is important to differentiate between these two minerals because calcite is derived from Jurassic carbonate whereas anhydrite comes from Triassic formations. Anhydrite dissolution would also affect SO_4 concentrations. The relationship observed between Cl and SO_4 ($r^2=0.991$) is not concordant with the marine ratio and gives a value (at equal Cl) of around 100 mg of SO_4 more than seawater.

In order to remove this ambiguity, we used Sr isotope ratios (Fig. 9). In the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus $1/\text{Sr}$ diagram (Fig. 9a) we have represented the thermal fluids and their two associated carbonate aquifers, as well as a set of regional data from other studies of karst systems (Plagnes, 1997; Pételet, 1998; Pételet et al., 1999; Ladouche et al., 1999). We also added values from a well in the Triassic sulphate formations (CaSO_4 in the graphs). The thermal fluid data points are located outside this system and are extremely well grouped, plotting between seawater and the point representing the evaporite domain. A similar situation can be seen in a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus Ca/Sr diagram (not shown here), although the thermal data points are less well grouped. Nevertheless, in the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ versus SO_4/Sr diagram (Fig. 9b), the thermal data points are spread between the limestone domain and the seawater end-member, which indicates that all of the sulphate does not come from the sea. Furthermore, in the last diagram (Fig. 9c),

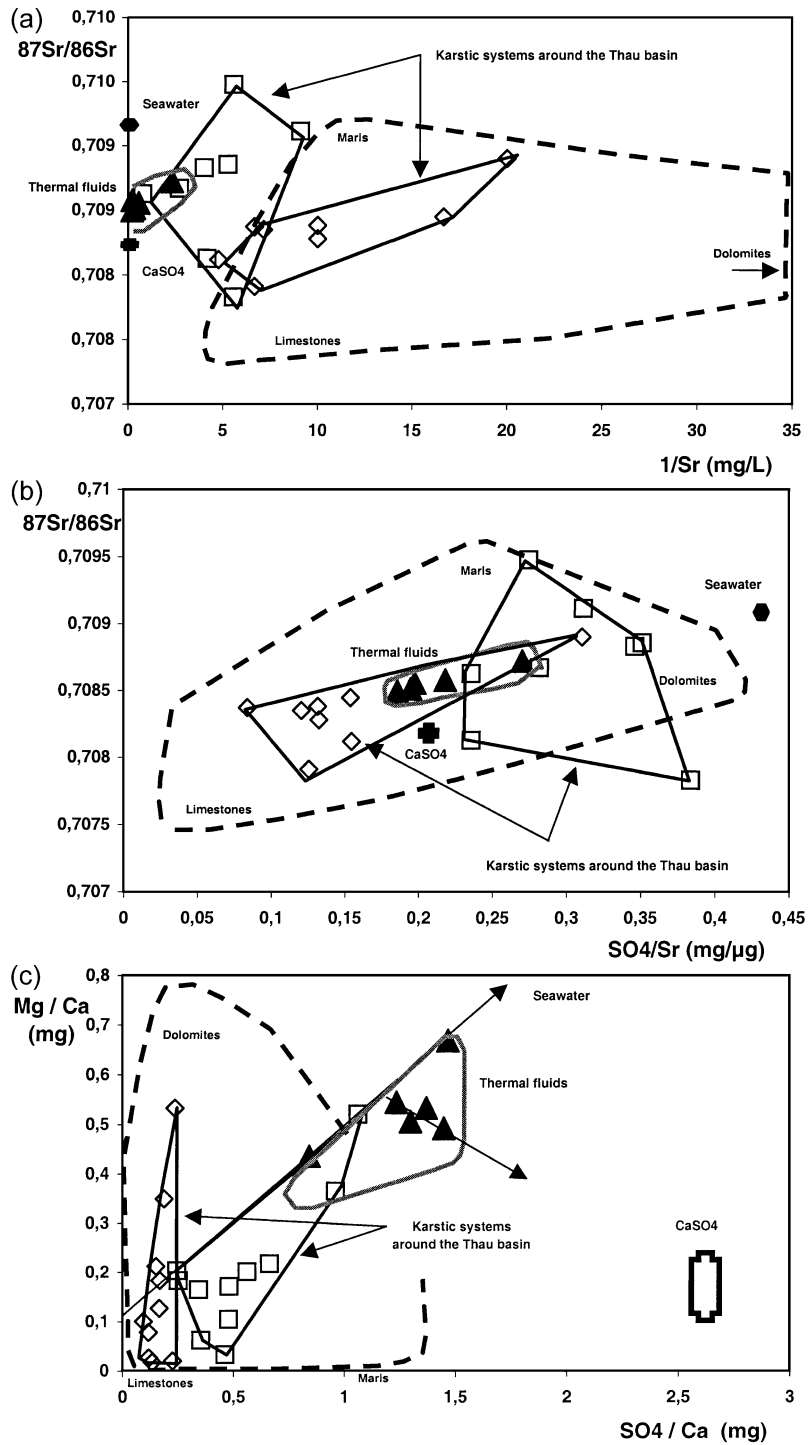


Fig. 9. Correlation between the $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratio and the $1/\text{Sr}$ (a) and SO_4/Sr (b) ratios. Correlation between the SO_4/Ca and Mg/Ca ratios (c). Triangle: thermal well; white square and diamond: karstic systems around the Thau basin.

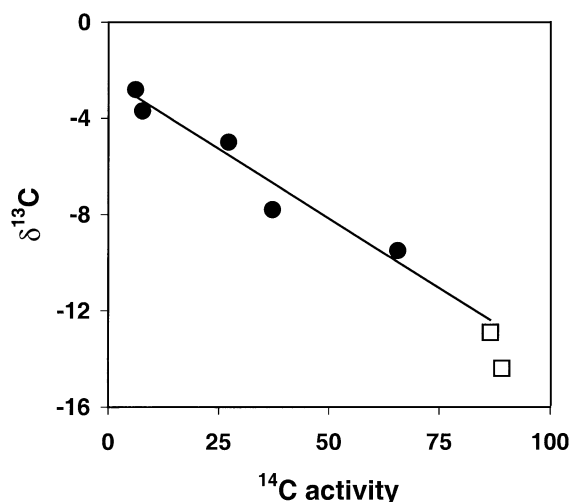


Fig. 10. Carbon isotope ratio versus the carbon 14 activity. Black circle: thermal well; white square: karst water.

we have normalized the SO_4 and Mg concentrations to Ca concentrations in order to better differentiate the seawater and evaporite end-members; a variation of thermal fluids is observed that seems to spread between the three domains.

It is therefore difficult to draw any clear conclusions. While Sr concentrations seem to indicate the influence of anhydrite dissolution, SO_4 , Ca and Mg data suggest that this origin does not explain all the observed chemistry. Carbon isotope analyses provide additional information. The relationship between $\delta^{13}\text{C}$ and ^{14}C activity is linear (Fig. 10) and can again be principally explained by the effect of mixing of thermal and karst water, although isotopic exchange processes might also influence the isotopic compositions of water. The karst end-member is characterized by $\delta^{13}\text{C}$ from organic matter (Mook, 1980) and a ^{14}C activity near 100%, these two elements being common to surface water. Thermal fluids from wells F8 and F9 are characterized by $\delta^{13}\text{C}$ of -2.8‰ to -3.7‰ and a ^{14}C activity of 6.1% to 7.7%. ^{14}C activity can be explained by contamination from present-day karst water of around 6%, this percentage being deduced from ^3H and NO_3 contents, which can be as high as 10% to 13%. We cannot, therefore, determine whether the measured activity values come from the mixture, thermal fluids containing no ^{14}C (residence time >40 kyr), or thermal fluids that still contain residual ^{14}C . ^{14}C cannot, there-

fore, be used precisely as a chronometer. However, $\delta^{13}\text{C}$ values indicate that the organic source of carbon in the karst water is masked by a higher $\delta^{13}\text{C}$ source. This signature confirms the effect of dissolution of marine carbonate, the $\delta^{13}\text{C}$ of which is near zero, by CO_2 whose ^{13}C should not be very different from the measured values since the dissolution mainly occurs mole to mole between CO_2 and CaCO_3 . A deep CO_2 component (mantle or deep crustal CO_2 source) of this type has already been described in the region (Grillot and Schoeller, 1989; Barbecot et al., 1999). From a geological and geochemical standpoint, it is difficult to attribute the fluid reservoir to any formation other than the Jurassic limestone, but the data do not exclude the participation of water circulating through the Triassic formations and/or the basement, or a phase of circulation in this formation, before residing in the Jurassic limestone.

5.2.3. Depth of the reservoir

To determine the depth of the thermal fluid reservoir, the temperature was calculated using various geothermometers (Table 5). Calculations using silica data give temperatures ranging from 40 to 86 °C. Four of the temperatures calculated with this geothermometer are similar to spring temperatures, indicating an effect associated with the rise of fluids. Na/K geothermometer (Arnorsson et al., 1983) indicates homogeneous aquifer temperatures ranging from 95 to 111 °C. Although Na/K temperatures are globally higher than SiO_2 temperatures, there is little difference between the SiO_2 value and Na/K values for well F9. We can therefore estimate the reservoir temperature to

Table 5
Temperature of the thermal fluids calculated using geothermometers

Thermal well	Current temperature (°C)	Quartz		Calcedony	Na/K		Na–K–Ca(6)
		(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	
S12	34.6	73	73	16	16	103	68
F6	26.9	41	40	-13	-13	111	-5
F5	33.3	61	61	5	5	100	47
F9 (1996)	49.9	77	77	20	20	97	87
F9 (1997)	50.3	86	86	28	28	102	99
F8	36.2	63	63	7	7	95	102

(1) Mazor et al., 1980; (2) D'Amore and Panichi, 1987; (3) Fournier and Rowe, 1966; (4) Michard, 1979; (5) Arnorsson et al., 1983; (6) Kharaka and Mariner, 1989.

be around 80–100 °C. The depth associated with this temperature, determined using a regional geothermal gradient of about 3 °C/100 m, is 2000 to 2500 m. While its use is not recommended in sedimentary rock, the Na/K/Ca geothermometer gives temperatures that are very consistent with those of the Na/K geothermometer. On the other hand, if we seek to apply a correction with Mg defined for sedimentary rock (Kharaka and Mariner, 1989), the values become nonsensical. The geothermometers show that the water has reached a state of equilibrium with the silicate minerals.

Given the point-specific character of the thermal springs and their location in an area marked by major tectonism, it seems logical to consider the role of faults in the rise of deep thermal fluids. The Balaruc-les-Bains area is the site of convergence between the Nîmes Fault, well known and deeply rooted in the basement, and the Sète transform, which is the expression of a large basement structure (Séranne, 1999; Fig.

1). This specific tectonic framework might well explain the local hydrogeological and geothermal behaviour. The Nîmes Fault, rooted in the basement, might also be the origin of the presence of CO₂ implied by the dissolution of carbonate (Aquilina et al., 1998; Barbécot et al., 1999).

5.3. Influence of deep geological formations

The $\delta^{13}\text{C}$ of CO₂ deduced from the isotope composition of the thermal fluids indicates the presence of a deep component. This is confirmed by trace element analyses carried out during a second campaign in 1998. The strong correlation between Cl and all the other major ions suggests a mixing process involving two components, one being the karst groundwater and the other possibly a lagoon water that is more or less identical to seawater. However, as mentioned above, the Ca/Cl and HCO₃/Cl ratios, higher than those of

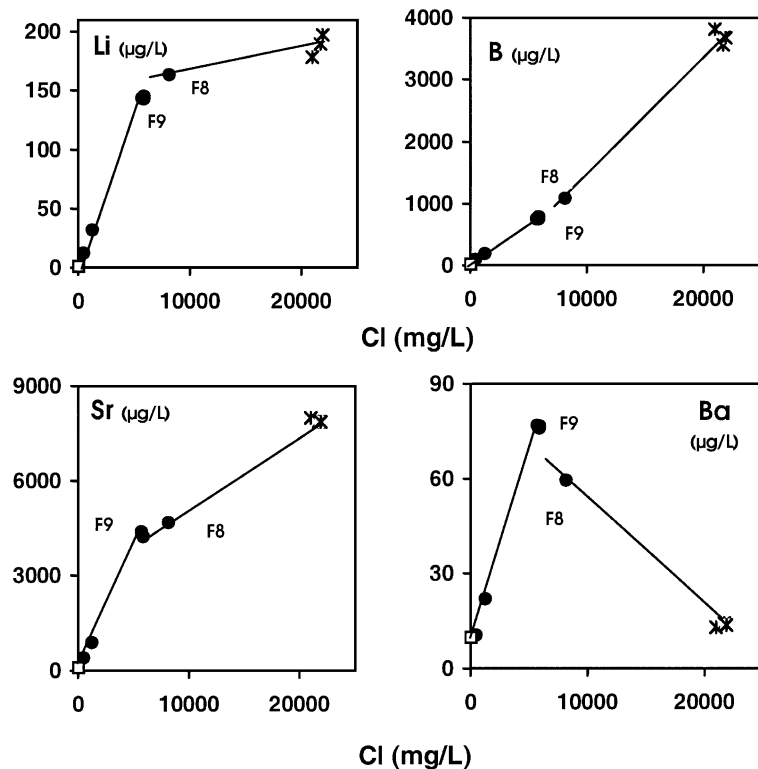


Fig. 11. Li, B, Sr and Ba (µg/l) versus chloride (mg/l) (1998 campaign), Black circle: thermal well; white square: karst water; cross: seawater from the Thau lagoon.

seawater, imply an additional water–rock interaction process. This situation is further complicated by the distribution of trace elements. Although they are correlated with chloride, the ratios (Li/Cl, Sr/Cl, Ba/Cl, etc.) are higher than those of seawater (Fig. 11). This invalidates the hypothesis of simple binary mixing to explain the trace element variations and implies a third end-member. Because of the major elements, wells F8 and F9 are considered to be the most saline and therefore closest to the thermal end-member. Tritium measurements, however, give higher values for well F8, which is the most saline, and allow us to suspect the presence of present-day seawater. The plotting of trace elements versus Cl confirms this observation. Two linear trends are observed on Fig. 11—one related to the mixing of karst and F9 thermal fluids, the other links the thermal end-member F9 to present-day seawater from the Thau lagoon and includes well F8. This is also deduced from the REE comparison (Fig. 6). It can be concluded, therefore, that (1) there is a strong indication of water–rock interaction in the thermal fluids of well F9 and (2) present-day seawater is present in well F8. Although a contribution from the carbonate phase cannot be completely ruled out, the origin of elements such as Cs, Li, Ba is rather an indication of interaction with silicates or evaporitic minerals.

Although Cl, Na and Br indicate a marine origin, this marine origin cannot explain the chemical composition of the F9-type Balaruc fluids, which would require further diagenetic reactions. In Balaruc, several materials (basement rock, Triassic sandstone and evaporite, Jurassic limestone) might have contributed to the marine component. Trace element and REE analyses of the karst water show that the amount of Jurassic limestone dissolution required to explain the Ca, Sr and $\delta^{13}\text{C}$ trends is insufficient to explain the trace element enrichments and ratios. As for the CO_2 , an additional deep component (basement or Triassic rock) is required. However, since the major elements and stable isotopes show a very clear marine signature, Triassic evaporite dissolution cannot entirely explain the origin of the salinity. The contribution of Triassic and/or basement rock is indicated by the trace and rare-earth elements, the chemical equilibrium deduced from geothermometers and, in part, by the ^{87}Sr , but it remains a secondary source compared to seawater and carbonate from the Jurassic limestone.

5.4. Comparison with deep fluids

The comparison between the fluids studied here and deep fluids studied in other systems (Grigsby et al., 1983, 1989; Edmunds et al., 1985; Frape and Fritz, 1987; Nurmi et al., 1988; Nordstrom et al., 1989a,b; Grimaud et al., 1990; Bottomley et al., 1990, 1994; Pearson et al., 1991; Michard et al., 1996; Möller et al., 1997; Aquilina et al., 1997b,c; Fritz, 1997) leads to the following findings:

(1) The marine origin of the Balaruc-les-Bains thermal fluids remains apparent, although trace elements and REEs enable us to distinguish between present-day and diagenetically evolved “fossil” seawaters.

(2) Several elements, including SO_4 and Na, seem to have undergone little evolution, since they are still well correlated with Cl. This is only true in a first approach for Na, since geothermometers indicate coherent values.

(3) The elements that have evolved most are Ca, Mg and Sr. Their evolution is associated mainly with the influence of carbonate minerals.

(4) The residence time of the Balaruc-les-Bains thermal fluids seems to be very long ($\approx 100\,000$ years), but it is much shorter than that of some other fluids in Canada (Bottomley et al., 1999), Switzerland (Michard et al., 1996) or the Rhine Graben (Aquilina et al., 2000) for which residence times of several tens to several hundreds of millions of years have been reported.

The Balaruc-les-Bains thermal system, while undoubtedly a deep system with a long residence time, seems to be relatively young compared to other study sites. The sedimentary carbonate environment in which the water resided seems less favourable to a chemical modification of fluids than the basal silicate rock of other study sites. However, the comparison is still of interest for it reveals that seawater can infiltrate from the continental shelf and that water can reside at great depth. Furthermore, the transfer of fluids from the deep continental margin has also been suggested in subduction zones (Aquilina et al., 1997a). This study, therefore, emphasises the possibility of fluid migration within the continental crust, which several authors believe could play a major role and participate in the fluid's evolution (Kelly et al., 1986; Cathles, 1990;

Deming, 1994 Bottomley et al., 1999; Gleeson et al., 2000).

Acknowledgements

This study was carried out jointly by the DIREN and BRGM and was funded by the General Council of the Hérault Department, the RMC Water Authority and the Departmental Agriculture and Forest Directorate (with European Union ERDF funding). This work was done in part within the framework of BRGM's research programme "Structure and Functioning of Hydrosystems" and within the framework of the European contract "SALTRANS". It also benefited from GDR "Marges" funding. D. Bottomley and R. Gonfiantini are thanked for their very precise and helpful review of the paper, L. Walter for the editorial work. [LW]

References

- Andrews, J.N., Fontes, J.C., Michelot, J.L., Elmore, D., 1986. In-situ neutron flux, ^{36}Cl production and groundwater evolution in crystalline rocks at Stripa, Sweden. *Earth Planet. Sci. Lett.* 77, 49–59.
- Aquilina, L., Dia, A.N., Boulegue, J., Bourgeois, J., Fouillac, A.M., 1997a. Geochemistry of fluid and solid samples from convergent margin off Peru: implications for fluid circulation within subduction zones. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61-6, 1233–1245.
- Aquilina, L., Pauwels, H., Fouillac, C., 1997b. Water–rock interaction processes in the Triassic sandstone and the granitic basement of the Rhine graben: geochemical investigation of a geothermal reservoir. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61-20, 4281–4295.
- Aquilina, L., et al., The GPF Team, 1997c. Comparison of surface, aquifer, and pore waters from a Mesozoic sedimentary basin and its underlying Paleozoic basement, Southeastern France: chemical evolution of waters with diagenesis and relationship between aquifers. *Chem. Geol.* 138, 185–209.
- Aquilina, L., Deluchat, V., Bakalowicz, M., 1998. Geochemical and isotopic investigation of thermal fluids—Thau lagoon (Hérault, South-France). *Goldschmidt Conf. Toulouse. Mineral. Mag.* 62A, 65–66.
- Aquilina, L., Genter, A., Elsass, P., Pribnow, D., 2000. Evolution of fluid circulation in the Rhine Graben: Constraints from the chemistry of present fluids. In: Stober, I., Bucher, K. (Eds.), *Hydrogeology of Crystalline Rocks*. Kluwer, Netherlands.
- Aquilina, L., Ladouche, B., Doerfliger, N., Bakalowicz, M., Seidel, J.L., 2002. Hydrochemistry of a complex karstic system: Thau lagoon (S-France). *Ground Water*, submitted for publication.
- Amorsson, S., Gunnlaugsson, E., Svavarsson, H., 1983. The chemistry of geothermal waters in Iceland: II. Mineral equilibria and independent variables controlling water compositions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 42, 523–536.
- Arthaud, F., Séguret, M., 1981. Les structure pyrénéennes du Languedoc et du Golfe du Lion (Sud de la France). *Bull. Soc. Geol. Fr.* 23, 51–63.
- Back, W., Landa, E., Meeks, L., 1995. Bottled water, spas and early years of water chemistry. *Ground Water* 33-4, 605–613.
- Barbecot, F., Travi, Y., Marlin, C., Dever, L., 1999. Evaluation of groundwater circulation and volcanism influences in the Astian sandy aquifer (Mediterranean coast, S-France). *EUG* 10, 584, Abstract vol.
- Bénédicto, A., Labaume, P., Séguret, M., Séranne, M., 1996. Low-angle crustal ramp and basin geometry in the Gulf of Lion passive margin: the Oligocene-Aquitainian Vistrenque graben, SE France. *Tectonics* 15, 1192–1212.
- Bentley, H.W., Phillips, F.M., Davis, S.N., Gifford, S., Elmore, D., Tubbs, L.E., Gove, H.E., 1982. Thermonuclear ^{36}Cl pulse in natural water. *Nature* 300, 737–740.
- Bentley, H.W., Phillips, F.M., Davis, S.N., 1986a. Chlorine-36 in the terrestrial environment. In: Fritz, P., Fontes, J.C. (Eds.), *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. Elsevier, New York, pp. 427–480.
- Bentley, H.W., Phillips, F.M., Davis, S.N., Hebermehl, M.A., Airey, P.L., Calf, G.E., Elmore, D., Gove, H.E., Torgersen, T., 1986b. Chlorine-36 dating of very old groundwater: 1. The Great Artesian Basin, Australia. *Water Resour. Res.* 22, 1991–2001.
- Berger, B.R., Bethke, P.M., 1985. Geology and geochemistry of epithermal systems. *Rev. Econ. Geol.*, vol. 2.
- Bonnet, A., Paloc, H., 1969. Les eaux des calcaires Jurassiques du bassin de Montbazin-Gigeant et de ses bordures. *Bull. Bur. Rech. Geol. Min.* III-3, 1–12.
- Bottomley, D.J., Gascoyne, M., Kaminen, D.C., 1990. The geochemistry, age, and origin of groundwater in a mafic pluton, East Bull. Lake, Ontario, Canada. *Geochim. Cosmochim. Acta* 54, 933–1008.
- Bottomley, D.J., Gregoire, D.C., Raven, K.G., 1994. Saline groundwaters and brines in the Canadian shield: geochemical and isotopic evidence for a residual evaporite brine component. *Geochim. Cosmochim. Acta* 5, 1483–1498.
- Bottomley, D.J., Katz, A., Chan, L.H., Starinsky, A., Douglas, M., Clark, I.D., Raven, K.G., 1999. The origin and evolution of Canadian shield brines: evaporation or freezing of seawater? New lithium isotope and geochemical evidence from the Slave craton. *Chem. Geol.* 155, 295–320.
- Cathles III, L.M., 1990. Scales and effects of fluid flow in the upper crust. *Science* 248, 323–329.
- Choukroune, P., 1976. Structure et évolution tectonique de la zone nord-pyrénéenne. *Mem. Soc. Geol. France* 55 (127), 1–116.
- D'Amore, F., Panichi, C., 1987. Geochemistry in geothermal exploration. In: Economides, M., Ungemach, P. (Eds.), *Applied Geothermics*. Wiley, Chichester, pp. 69–89.
- Deming, D., 1994. Fluid flow and heat transport in the upper continental crust. In: Parnell, J. (Ed.), *Geofluids: Origin, Migration and Evolution of Fluids in Sedimentary Basins*. *Geol. Soc.*, vol. 78, pp. 27–42.
- Drogue, C., Bidaux, P., 1986. Simultaneous outflow of fresh water and inflow of seawater in a coastal spring. *Nature* 322, 361–363.

- Dubois, P., 1964. Esquisse de l'hydrogéologie du massif de la Gardiole. Bas Languedoc. Spelunca 3, 57–67.
- Edmunds, W.M., Kay, R.L., McCartney, R.A., 1985. Origin of saline groundwaters in the Carnmenellis granite (Cornwall, England): natural processes and reaction during hot dry rock reservoir circulation. Chem. Geol. 49, 287–301.
- Elderfield, H., Sholkovitz, E.R., 1987. Rare-earth elements in the pore waters of reducing nearshore sediments. Earth Planet. Sci. Lett. 82, 280–288.
- Ellis, A.J., 1970. Quantitative interpretation of chemical characteristics of geothermal systems. Geothermics 2, 516–528.
- Feige, Y., Oltman, B.G., Kastner, J., 1968. Production rates of neutrons in soils due to natural radioactivity. J. Geophys. Res. 73, 3135–3142.
- Fournier, R.O., Rowe, J.J., 1966. Estimation of underground temperatures from the silica content of water from hot springs and wet-stream wells. Am. J. Sci. 264, 685–697.
- Frape, S.K., Fritz, P., 1987. Geochemical trends from groundwaters from the Canadian shield. In: Fritz, P., Frape, S.K. (Eds.), Saline Waters and Gases in Crystalline Rocks. Geol. Assoc. Can., vol. 33, pp. 19–38.
- Fritz, P., 1997. Saline groundwater and brines in crystalline rocks: the contribution of John Andrews and Jean-Charles Fontes to the solution of a hydrogeological and geochemical problem. Appl. Geochem. 12, 851–856.
- Giot, D., Roure, F., Elmi, S., Lajat, D., Steinberg, M., 1991. Découverte d'accidents distensifs majeurs d'âge jurassique sur la marge continentale du bassin du sud-est, Ardèche, France, (programme GPF). C. R. Acad. Sci. 312, 747–754.
- Gleeson, S.A., Yardley, B.W., Boyce, A.J., Fallick, A.E., Munz, I.A., 2000. From basin to basement: the movement of surface fluids into the crust. J. Geochem. Explor. 69–70, 527–531.
- Gosselin, D.C., Smith, M.R., Lepel, E.A., Laul, J.C., 1992. Rare-earth elements in chloride-rich groundwater, Palo-Duro basin, Texas, USA. Geochim. Cosmochim. Acta 56, 1495–1505.
- Greaves, M.J., Rudnicki, M., Elderfield, H., 1991. Rare-earth elements in the Mediterranean sea and mixing in the Mediterranean outflow. Earth Planet. Sci. Lett. 103, 169–181.
- Grigsby, C.O., Tester, J.W., Trujillo, P.E., Abbot, C.J., Holley, C.E., Blatz, L.A., 1983. Rock–water interactions in hot dry rock geothermal systems: Field investigations of in situ geochemical behavior. J. Volcanol. Geotherm. Res. 15, 101–136.
- Grigsby, C., Tester, J., Trujillo, P., Counce, D., 1989. Rock–water interactions in the Fenton Hill, New Mexico Hot Dry Rock geothermal systems: I. Fluid mixing and chemical geothermometry. Geothermics 18, 629–656.
- Grillot, J.C., Schoeller, M., 1989. Exemple d'approche pluridisciplinaire dans la caractérisation d'eaux thermales carbo-gazeuses. Rev. Sci. Eau (Paris) 2, 211–228.
- Grimaud, D., Beaucaire, C., Michard, G., 1990. Modelling of the evolution of ground waters in a granite system at low temperature: the Stripa ground waters, Sweden. Appl. Geochem. 5, 515–525.
- Guennoc, P., Debeglia, N., Le Marrec, A., Gorini, C., Mauffret, A., 1994. Anatomie d'une marge passive jeune (Golfe du Lion, Sud-France) : apports des données géophysiques. Bull. Cent. Rech. Explor. Prod. Elf-Aquitaine 18, 19–32.
- Kelly, W.C., Rye, R.O., Livnat, A., 1986. Saline groundwaters from the Keweenaw Peninsula, northern Michigan: their nature, origin and relation with similar deep waters in the Precambrian rocks from the Canadian shield. Am. J. Sci. 298, 281–308.
- Kharaka, Y.K., Mariner, R.H., 1989. Chemical geothermometers and their application to formation waters from sedimentary basins. In: Naeser, N.D., McCulloh, T.H. (Eds.), Thermal History of Sedimentary Basins. Springer-Verlag, New York, pp. 99–118.
- Krimissa, M., Chery, L., Fouillac, C., Michelot, J.L., 1995. Origin and recharge altitude of the thermo-mineral waters of the eastern Pyrénées. Isotopenpraxis 30, 1–15.
- Ladouche, B., Aquilina, L., Cubizoles, J., Négrel, P., 1998. Rainfall chemistry in the South of France (Hérault, 1996–1997). Goldschmidt Conf. Toulouse. Mineral. Mag. 62A, 842–843.
- Ladouche, B., Aquilina, L., Petelet, E., Bakalowicz, M., Cubizoles, J., 1999. Caractérisation du fonctionnement des systèmes karstiques nord-montpellierains. Rapport BRGM R 40940, 158 pp.
- Lee, J.H., Byrne, R.H., 1992. Examination of comparative rare-earth element complexation behavior using free energy relationships. Geochim. Cosmochim. Acta 56, 1127–1137.
- Louvat, D., Michelot, J.L., Aranyossi, J.F., 1999. Origin and residence time of salinity in the Äspö groundwater system. Appl. Geochem. 14, 917–925.
- Mazor, E., Levitte, D., Truesdell, A.H., Healy, J., Nissebaum, A., 1980. Mixing models and ionic geothermometers applied to warm (up to 60 °C) springs: Jordan Rift Valley, Israel. J. Hydrol. 45, 1–19.
- Mc Arthur, J.M., Walsh, J.N., 1985. Rare-earth geochemistry of phosphorites. Chem. Geol. 47, 191–220.
- Michard, G., 1979. Géothermomètres chimiques. Bull. Bur. Rech. Geol. Min. 2, 183–189.
- Michard, G., 1989. Equilibres Chimiques dans les Eaux Naturelles. Paris Publisud.
- Michard, G., Roekens, E., 1983. Modelling of the chemical composition of alkaline hot waters. Geothermics 12, 161–169.
- Michard, G., Pearson, F.J., Gautschi, A., 1996. Chemical evolutions of waters during long term interaction with granitic rocks in northern Switzerland. Appl. Geochem. 11, 757–774.
- Möller, P., Weise, S.M., Athaus, E., Bach, W., Behr, H.J., Borchardt, R., Braever, K., Drescher, J., Erzinger, J., Faber, E., Kaempff, H., Kessels, W., Kristen, T., Landwehr, D., Lodemann, M., Machon, L., Pekdeger, A., Pielow, H.U., Reutel, C., Simon, K., Walther, J., Weinlich, F.H., Zimmer, M., 1997. Paleofluids and recent fluids in the upper continental crust: results from the German continental deep drilling program (KTB). J. Geophys. Res. 102, 18233–18254.
- Mook, W.G., 1980. Carbon 14 in hydrogeological studies. In: Fritz, P., Fontes, J.C. (Eds.), Handbook of Environmental Isotope Geochemistry. The Terrestrial Environment-A, vol. 1, pp. 49–74.
- Nordstrom, K.D., Ball, J.W., Donahoe, R.J., Whitemore, D., 1989a. Groundwater chemistry and water–rock interactions at Stripa. Geochim. Cosmochim. Acta 53, 1227–1240.
- Nordstrom, D.K., Lindblom, S., Donahoe, R.J., Barton, C., 1989b. Fluid inclusions in the Stripa granite and their possible influence on the groundwater chemistry. Geochim. Cosmochim. Acta 53, 1741–1756.
- Nurmi, P., Kukkonen, I., Lahermo, P., 1988. Geochemistry and

- origin of saline groundwaters in the Fennoscandian Shield. *Appl. Geochem.* 3, 185–203.
- Pearson, F.J., Balderer, W., Loosli, H., Lehmann, B., Matter, A., Peters, T., Schmassmann, H., Gautschi, A., 1991. Applied isotope hydrogeology. A case study in northern Switzerland. *Stud. Environ. Sci.* 43, 439.
- Pételet, E., 1998. Application de la géochimie à l'étude des mouvements d'eaux à moyenne et petite échelle : les bassins versants de l'Hérault et de la Peyne (S. France). PhD thesis, Univ. Montpellier II.
- Pételet, E., Luck, J.M., Ben Othman, D., Négrel, P., Aquilina, L., 1999. Geochemistry and water dynamics on a medium-sized watershed: the Hérault, S France: 1. Organisation of the different water reservoirs as constrained by Sr isotopes, major and trace elements. *Chem. Geol.* 150, 63–83.
- Phillips, F.M., Bentley, H.W., Davis, S.N., Elmore, D., Swanick, G., 1986. Chlorine-36 dating of very old groundwater: 2. Milk river aquifer, Alberta, Canada. *Water Resour. Res.* 22, 2003–2016.
- Plagnes, V., 1997. Structure et fonctionnement des aquifères karstiques. Caractérisation par la géochimie des eaux. PhD thesis, Univ. de Montpellier II, 310 pp.
- Séranne, M., 1999. The Gulf of Lion continental margin (NW Mediterranean) revisited by IBS: an overview. In: Durand, B., Jolivet, L., Horvath, F., Séranne, M. (Eds.), *The Mediterranean Basins: Tertiary Extension within the Alpine Orogeny*. *Geol. Soc. London, Spec. Publ.*, vol. 156, pp. 15–36.
- Séranne, M., Bénédicto, A., Labaum, P., Truffer, C., Pascal, G., 1995. Structural style and evolution of the Gulf of Lion Oligo-Miocene rifting: role of the Pyrenean orogeny. *Mar. Pet. Geol.* 12-8, 809–820.
- Shabani, M.B., Akagi, T., Masuda, A., 1992. Pre-concentration of trace rare-earth elements in seawater by complexation with bi(2-ethylhexyl)hydrogen phosphate and 2-ethylhexyl dihydrogen phosphate adsorbed on a C18 cartridge and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.* 84, 737–743.
- Vuataz, F.D., 1983. Hydrology, geochemistry and geothermal aspects of the thermal waters from Switzerland and adjacent alpine regions. *J. Volcanol. Geotherm. Res.*
- White, D.E., Barnes, I., O'Neil, J.R., 1973. Thermal and mineral waters of non-meteoritic origin, California Coast Ranges. *Geol. Soc. Am. Bull.* 84, 547–560.



Sedimentary record of redox-sensitive elements (U, Mn, Mo) in a transitory anoxic basin (the Thau lagoon, France)

Françoise Elbaz-Poulichet^{a,*}, Jean Luc Seidel^a, Didier Jézéquel^b, Edouard Metzger^b, François Prévot^b, Caroline Simonucci^b, Gérard Sarazin^b, Eric Viollier^b, Henri Etcheber^c, Jean-Marie Jouanneau^c, Olivier Weber^c, Olivier Radakovitch^d

^aLaboratoire Hydrosociences, UMR 5569 CNRS, IRD, University Montpellier I and II, CCMSE, 34095 Montpellier cedex 5, France

^bLaboratoire de Géochimie des Eaux, University Paris 7 and IPGP, UMR CNRS 7047 Physico-chimie des Fluides Géologiques, case 7052, 2, place Jussieu 75251 Paris Cedex 05, France

^cEPOC, UMR 5805 CNRS, University Bordeaux I, avenue des facultés, 33405 Talence Cedex, France

^dCEREGE, UMR 6635, CNRS, University Aix-Marseille, Europole de l'Arbois-BP 80, 13545 Aix-en-Provence, France

Received 17 February 2004; received in revised form 29 September 2004; accepted 1 October 2004

Available online 21 April 2005

Abstract

In order to further document the relation between redox conditions and the sedimentary record of Mn, U and Mo in a transitory anoxic water basin, their distribution has been studied along two profiles in the Thau lagoon (France). Sediments and pore-water have been sampled at two contrasting sites located, respectively, in the shellfish-farming area and in the centre of the lagoon. In the shellfish-farming area, the particulate organic carbon (POC) data indicate a more rapid organic matter mineralisation compared to the centre of the lagoon. This results in a sharper redox gradient characterized by the appearance of H₂S in pore-water a few millimetres below the sediment–water interface. In the centre of the lagoon, H₂S appears at a depth of 35 cm.

In both cores, sedimentary Mn is relatively depleted through out the whole sedimentary column and varies with the proportion of clay minerals. After an initial release into solution at the sediment–water interface in relation to Mn-oxide reductive dissolution, authigenic U is immobilized when sulphides appear. Despite the occurrence of anoxic conditions at the sediment–water interface at the site influenced by shellfish farming, the burial of U is reduced by bioturbation, which raises reducing sediments to the surface. In the centre of the lagoon, Mo profiles reflect continuous diffusion into pore water and immobilization at 15 cm probably in anoxic microenvironments. At shellfish farms, dissolved Mo undergoes removal with sulphides but contrary to U, sedimentary Mo does not appear to be strongly affected by bioturbation. The profile indicates an increase in the frequency of anoxia crises during the second half of the 20th century.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Water column anoxia; Sediment record; Redox tracers; Mediterranean lagoon; Shellfish farming

* Corresponding author. Fax: +33 4 67 16 67 74.

E-mail address: elbaz@msem.univ-montp2.fr (F. Elbaz-Poulichet).

1. Introduction

The solubility of the redox sensitive elements (U, Mo, Mn) varies as a function of redox potential. Above the redox transition zone, Mn precipitates as MnO_x incorporating MoO_4^{2-} , whereas U occurs as soluble U(VI) carbonato-complexes. In anoxic conditions, not only complexation of U and Mo by dissolved organic matter has been reported (Albéric et al., 2000) but also reduced U (U(IV)) that generally adsorbs strongly onto particles or forms UO_2 (s) (Anderson, 1982; Anderson et al., 1989; Barnes and Cochran, 1990; Barnes and Cochran, 1993; Langmuir, 1978).

When reduced MnO_x releases Mn^{2+} and MoO_4^{2-} , it leads to an increased concentration in the overlying waters. The latter diffuses into sediment layers and transforms into MoS_4^- (Erickson and Helz, 2000). Mo then forms Mo–Fe–S cuboidal clusters on pyrite followed by the reduction of Mo(VI) to stabilize this structure (Vorlicek et al., 2004), possibly induced by polysulphides or by direct precipitation as Mo-sulphide depending on sulphide concentration (Zheng et al., 2000).

Due to these properties, U and Mo are generally enriched relative to crustal values in anoxic sediments (e.g. Taylor and McLennan, 1985). Inversely, Mn is enriched in oxic sediments (Froelich et al., 1979; Thomson et al., 2001).

Their sedimentary record potentially reflects the conditions prevailing in the water column at the time of sediment deposition. Therefore, the three elements can be used for reconstructing the redox conditions in various depositional environments (Adelson et al., 2001; Brown et al., 2000; Calvert and Pedersen, 1996; Crusius et al., 1996; Lepland and Stevens, 1998; Mangini et al., 2001; Morford and Emerson, 1999; Thomson et al., 2001; Zheng et al., 2000; Nameroff et al., 2002; Zheng et al., 2002).

The objective of this study was to improve our knowledge of the relationship between Mn, Mo and U and water column redox conditions in a coastal system, which undergoes transient anoxic conditions. The Thau lagoon, which suffers from anoxia during summer due to intensive shellfish farming (Chapelle et al., 2001; Souchu et al., 1998b) was selected for this study. The distribution of Mn, U and Mo has been studied in the sediments and pore-water. Although the latter are not necessarily in equilibrium with sedi-

ments, their study is required for constraining the ongoing biogeochemical processes. For the same reason, the study has also involved the determination of alkalinity, $\sum\text{H}_2\text{S}$, $\sum\text{NH}_3$, organic and inorganic carbon, Fe, Mn and Th, in pore-water or sediment.

2. Study site

The Thau lagoon (75 km², mean depth 4 m) is one of the largest lagoons located along the French Mediterranean coast (Fig. 1). Its drainage basin covers around 280 km².

This lagoon is fed by seawater mainly through the Sete Canal (Fig. 1). In addition, it receives minor quantities of freshwater through a submarine karstic spring, sewage treatment plants (Ben Othman et al., 1997; Elbaz-Poulichet et al., 2002) and the Vene river, which has a highly variable seasonal discharge (0.2–30 m³ s⁻¹).

In the absence of treatment of domestic sewage effluents, high quantities of phosphate were introduced until 1975. Phosphorus release from sediment is still active and nitrogen is the nutrient-limiting primary production in the lagoon (Picot et al., 1990). The lagoon suffers regularly from severe anoxia crises with H_2S emission in the atmosphere (Souchu et al., 1998a). The resulting mollusc mortality severely affects the economy around the lagoon which is also one of the most important shellfish-breeding areas in Europe with a density of 40 oysters m⁻² (Souchu et al., 1998a). The anoxia appears generally in July–August along the coast or at the bottom of the shellfish farming area (Fig. 1). Anoxia is primarily driven by the important deposition of organic-rich material caused by oyster farming and accentuated by the high density of oyster tables which limits the circulation of water (Chapelle et al., 2001). In addition, anoxia is further fostered by high temperatures and absence of wind (Chapelle et al., 2001) and thus possibly also related to climate oscillation (Harzallah and Chapelle, 2002).

3. Sample collection and analytical methods

Sediment cores were carefully sampled by divers in December 2001 (C4) and June 2002 (C5), at two

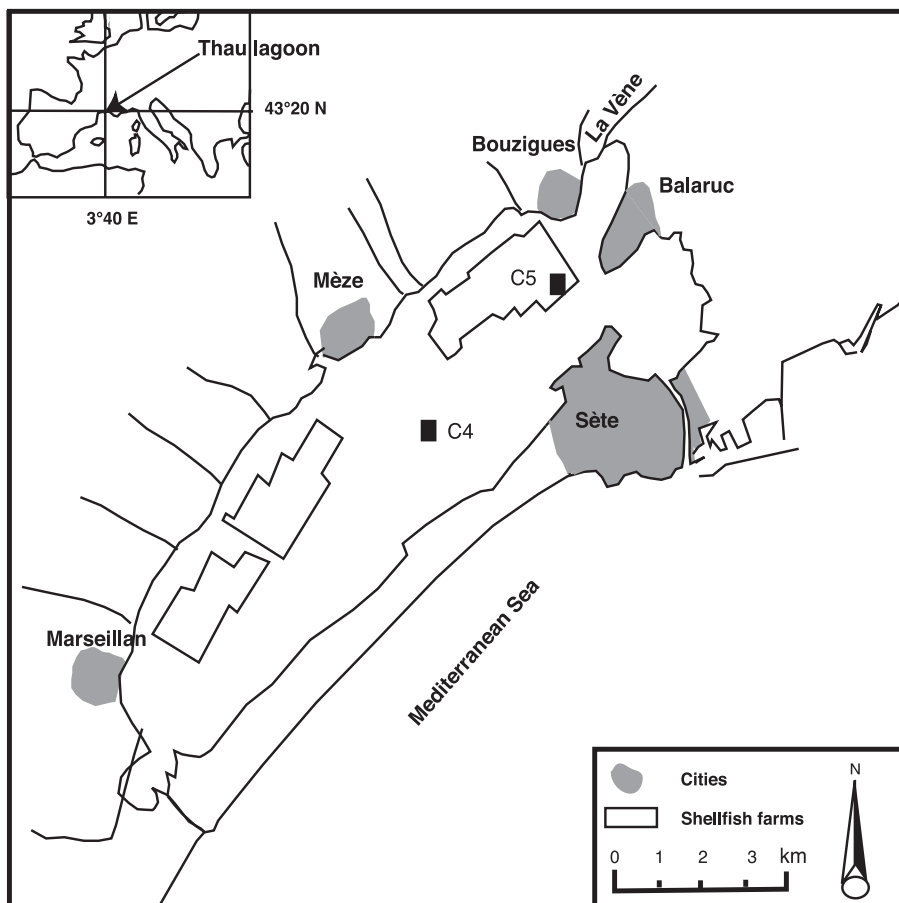


Fig. 1. Sketch map of the Thau lagoon showing the location of sampling stations.

locations (Fig. 1). PVC tubes were used. The core C5 was taken nearby the shellfish tables where anoxia in surface and subsurface water has been frequently reported in summer (Souchu et al., 1998a). The core C4 was drilled outside the shellfish production zone in the centre of the lagoon.

The cores were sectioned every 1 (C4) or 2 cm (C5). After freeze-drying and discarding of the shell debris visible to the naked eye, the sediments were ground in an agate mortar.

The particulate organic carbon (POC) and the total inorganic carbon (TIC) were analysed according to Etcheber et al. (1999). The total carbon content (organic+inorganic) was determined in dry weight sediment by combustion in a LECO CS 125 analyser. In order to get the POC concentration, samples were acidified with 2 N HCl to destroy the carbonates, then

dried to 60 °C to remove remaining inorganic C, acid and water. The analyses were performed by direct combustion in an induction furnace and the CO₂ formed was determined quantitatively by infrared absorption with a standard deviation of 2–4%. The total inorganic carbon was calculated by subtraction from the total carbon and the POC.

²¹⁰Pb measurements were taken using a low background noise X-ray spectrometer (Intertechnique EGSP 2200-25) equipped with a semi-planar Germanium detector coupled to a multichannel analyser. Sedimentation rates were derived from the unsupported ²¹⁰Pb (²¹⁰Pb_{exc}) which was obtained from the total ²¹⁰Pb activity at 46.5 keV by subtracting the ²²⁶Ra activity, estimated from ²¹⁴Pb (at 295.2 and 352.0 keV) and ²¹⁴Bi activities (at 609.3 keV). Measurements were carried out at least 2 months

Table 1
Analysis of the standards from the national research council Canada

	Measured value ± 1 S.D.	Recommended value ± 1 S.D.
<i>MESS-3</i> ($n=7$)		
Mn	315 \pm 17	324 \pm 12
Mo	2.85 \pm 0.10	2.78 \pm 0.07
U	3.2 \pm 0.4	4
<i>SLRS-4</i> ($n=28$)		
Mn	58.4 \pm 2.7	61.3 \pm 3.3
Mo	2.08 \pm 0.21	2.19 \pm 0.21
U	0.20 \pm 0.01	0.21 \pm 0.01

MESS-3: river sediment (ppm); SLRS-4: river water (nmol L⁻¹). S.D.: standard deviation, n : number of replicates.

after packing of samples, to allow the secular equilibrium to be established between ²²⁶Ra and its granddaughters ²¹⁴Pb and ²¹⁴Bi.

For metal analysis, the sediments were digested under a laminar air-flow clean cabinet in sealed Teflon beakers using successively a mixture of HNO₃–H₂O₂ and HF (Merck Suprapur). Then, the solution was evaporated to near dryness. The residue was dissolved in HNO₃ and diluted with Milli-Q water prior to ICP-MS or ICP-AES analysis. Blanks were less than 0.01% of sample concentrations.

Pore-water was sampled in December 2001 and January 2002 using the peeper technique (Carignan et al., 1985; Hesslein, 1976). Dissolved compounds

diffuse from water through a porous membrane (0.2 μ m porosity Nylon 6-6 membrane, Pall Biodyne A) to 7 or 20 mL compartments initially filled with deionized and water deoxygenated by nitrogen bubbling. Depending on peeper design, the profile resolution is 10 mm around the interface and 22 mm deeper in the sediment, or 25 mm for all the profile. Peepers deployments were carried out by divers; for each site, at least three peepers were set at a distance of some meters from each others.

Four weeks later (the minimum equilibration time is 3 weeks), the peepers were retrieved and immediately introduced into a nitrogen filled polyethylene (PE) bag to prevent oxidation. The water was quickly sampled through the porous membrane with PE syringes equipped with PP pipette tips.

Subsamples (500 μ L) were pipetted into tubes containing a formic acid and bromophenol blue reagent in which the blue coloration is proportional to the alkalinity, absorption was measured at 590 nm (Podda and Michard, 1994; Sarazin et al., 1999). A sample (200 μ L) was pipetted into pre-acidified tubes (HCl normapur, 10⁻² mol L⁻¹). BaCl and gelatin were added in order to precipitate and maintain sulphates in suspension. Absorption of the precipitate was measured at 440 nm (Tabatabai, 1974). The sample fraction for H₂S analysis (200 μ L) was immediately transferred to a tube containing 3 mL of a «trap» solution made of zinc chloride (1.5 10⁻²

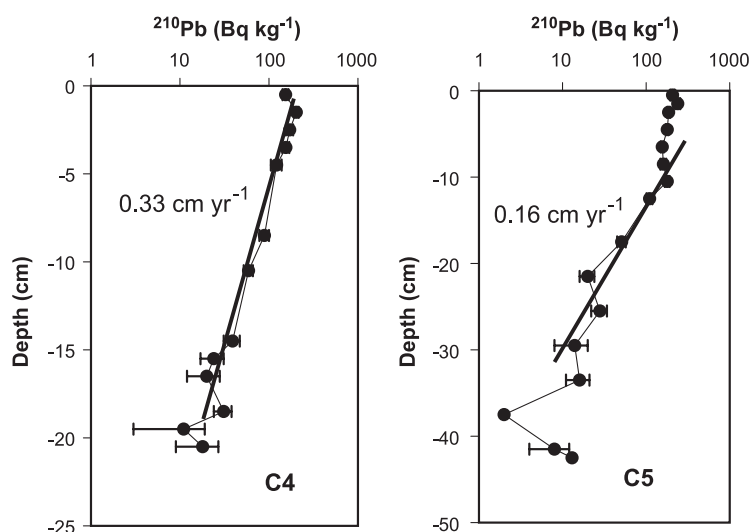


Fig. 2. Excess ²¹⁰Pb as a function of depth.

mol L⁻¹) and gelatin (3 g L⁻¹) in order to prevent oxidation. Total hydrogen sulphide $\sum\text{H}_2\text{S}$ was measured by the methylene blue method (Merck Spectroquant® 14779) at 660 nm.

$\sum\text{NH}_4^+$ and $\sum\text{PO}_4^{3-}$ analysis were carried out using the Merck Spectroquant® 14752 and 14848 methods, respectively, after acidification with hydrochloric acid, degassing by nitrogen bubbling and finally neutralization by sodium hydroxide.

ICP-AES (Optima 3000, Perkin-Elmer) was used for analysis of Fe (digested sediments and pore-water) and Mn (pore-water). The determination of Mn and Th (digested sediments), Mo and U (digested sediments and 100 times diluted pore-water) was performed by ICP-MS (VG-PlasmaQuad-PQ2+). Concentrations were established by calibrating peak intensity acquired in peak jump mode with external standard solutions. ¹¹⁵In and ²⁰⁵Tl or ²⁰⁹Bi were used as internal standards

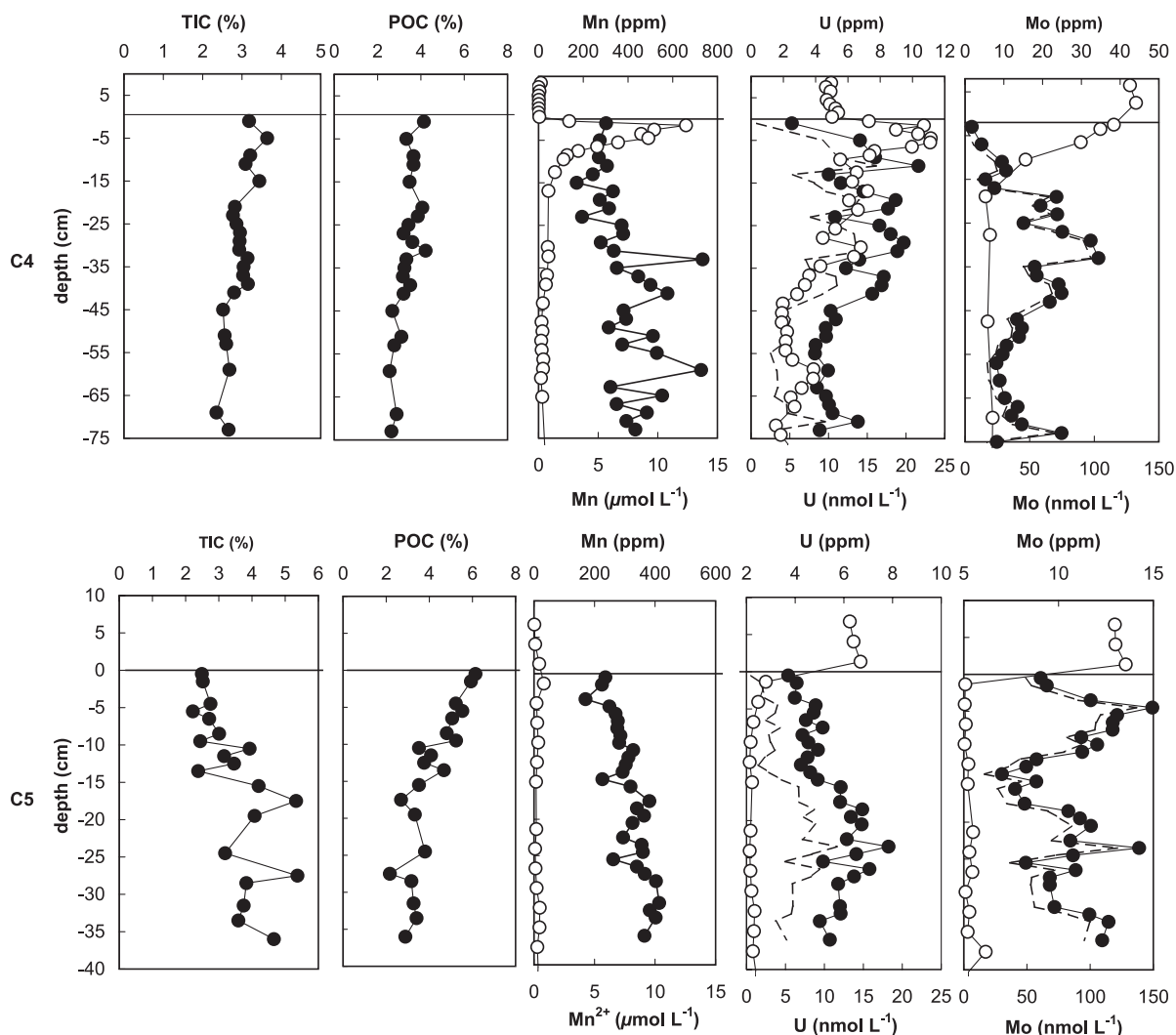


Fig. 3. Sedimentary (full symbols) and pore-water (open symbols) profiles of TIC, POC, Mn, U and Mo. Water–sediment interface: horizontal line. Authigenic U and Mo (U_{auth} and Mo_{auth}) concentrations: dashed lines. U_{auth} and Mo_{auth} have been calculated as the difference between the measured concentrations and the detrital background levels estimated from the Th concentrations in the sediment assuming a detrital end member Mo/Th ratio of 0.15 and U/Th of 0.26 (Taylor and McLennan, 1985).

Table 2

Concentrations of Fe, particulate organic carbon (POC), total inorganic carbon (TIC) and trace elements (TE) in the sediments

Depth (cm)	Fe	POC	TIC	Mn	Mo	Th	U
<i>C4</i>							
0–2	2.9	4.14	1.27	302	1.7	8.3	2.5
4–6	2.9	3.33	0.44	274	4.3	8.9	6.8
8–10		3.66	3.66	270	9.5	8.6	7.7
10–12	2.9	3.66	0.79	306	10.6	10.0	10.4
12–14	3.0			243	5.2	8.5	4.8
14–16	3.0	3.48	0.50	170	7.6	6.2	5.6
16–18	2.9			333	23.6	8.8	7.0
18–20	2.9			274	19.5	8.7	9.0
20–22	2.9	4.07	1.20	316	23.8	8.4	8.5
22–24	2.9	3.86	0.93	195	15.1	5.7	5.2
24–26	3.0	3.43	0.45	371	25.1	9.9	8.0
26–28	3.0	3.20	0.20	378	32.4	8.7	8.7
28–30		3.61	3.61	278		11.4	9.5
30–32		4.22	4.22	337	34.4	8.1	9.1
32–34		3.33	3.33	734	18.0	12.8	6.7
34–36		3.24	3.24	350	18.5	8.5	5.9
36–38		3.17	3.17	446	24.1	11.4	8.2
38–40		3.51	3.51	501	24.9	10.6	8.1
40–42		3.20	3.20	577	21.8	11.7	7.5
44–46		2.68	2.68	380	13.4	10.9	4.9
46–48				392	14.7	10.7	5.3
48–50				314	13.9	9.1	4.6
50–52		3.10	3.10	511	10.7	9.7	4.7
52–54		2.77	2.77	374	9.7	8.3	4.0
54–56				529	8.1	10.6	4.0
58–60		2.56	2.56	727	8.9	12.1	4.8
62–64				322	10.2	9.2	4.1
64–66				553	13.6	12.2	4.6
66–68				349	12.0	10.1	4.8
68–70		2.88	2.88	485	14.7	10.7	5.1
70–72				393	24.9	7.8	6.6
<i>C5</i>							
0–1	2.5	6.1	2.5	236	9.1	5.8	3.7
1–2	2.6	5.9	2.5	225	9.4	5.6	4.1
3–4				170	11.7	4.7	4.0
4–5	2.7	5.2	2.8	249	15.0	6.0	4.8
5–6	2.7	5.5	2.2	270	13.1	6.1	4.8
6–7	2.8	5.1	2.7	277	12.9	6.3	4.4
7–8				275	12.9	6.7	5.1
8–9	2.6	4.8	3.0	286	11.2	5.3	4.3
9–10	2.6	5.2	2.4	281	12.0	6.0	4.5
10–11	2.7	3.5	3.9	328	11.3	6.8	4.9
11–12	2.7	4.1	3.2	312	8.8	6.7	4.5
12–13	2.6	3.8	3.5	303	8.3	6.8	4.2
13–14	2.4	4.7	2.4	293	7.0	6.5	4.6
14–15				226	8.8	5.7	4.9
15–16	2.3	3.5	4.2	319	7.7	6.7	5.9
17–18	2.1	2.7	5.3	381	8.2	6.5	5.8

Table 2 (continued)

Depth (cm)	Fe	POC	TIC	Mn	Mo	Th	U
18–19				340	10.5	7.6	6.8
19–20	2.2	3.3	4.1	364	11.1	7.4	6.3
20–21				326	11.7	7.3	6.7
22–23				295	10.6	7.0	6.1
23–24				356	14.3	8.2	7.8
24–25	2.6	3.8	3.2	360	10.8	7.0	6.5
25–26				262	8.3	6.0	5.1
26–27				340	10.9	7.9	7.1
27–28	2.2	2.2	5.4	366	9.5	6.8	6.4
29–30	2.4	3.2	3.8	403	9.5	7.2	5.8
31–32	2.4	3.3	3.8	414	9.8	7.4	5.8
32–33				383	11.6	7.8	5.9
33–34	2.6	3.4	3.6	402	12.6	7.0	5.0

Concentrations are expressed as percents dry weight for Fe, POC and TIC and as ppm dry weight for TE.

to correct changes in peak intensities due to instrumental drift and matrix suppression.

The accuracy and the precision of methods has been tested using the marine sediment MESS-3 and undiluted river water SLRS-4 standards, certified by the National Research Council, Canada. The generally close correlation between our data and the certified values (Table 1) indicates that isobaric interferences are negligible for the studied elements including for ^{55}Mn , for which the determination could be biased by the formation of $^{15}\text{N}^{40}\text{Ar}$ in the plasma.

4. Results

4.1. Main sedimentary features

The sediments consist of a dark brown or green mud containing numerous shell debris. Scanning Electron Microscopy observations indicate the presence of framboidal pyrite, throughout the whole sequence in both cores.

Whereas unsupported ^{210}Pb decreases regularly with increasing depth in the core C4, it remains constant over the first 10 cm in the core C5 (Fig. 2), suggesting a mixing related to bioturbation (Dupont et al., submitted for publication). Below this level, unsupported ^{210}Pb decreases and the calculated sedimentation rate is 0.16 cm year^{-1} . In the core C4, the sedimentation rate is 0.33 cm year^{-1} (Fig. 2).

The corresponding burial fluxes may be evaluated to 0.12 and to 0.15 g cm⁻² year⁻¹ for the cores C5 and C4, respectively, in agreement with the previous values of Monna et al. (1997).

The main differences between the cores C4 and C5 are reflected by the distribution of POC, TIC as a function of depth (Fig. 3). The two parameters remain relatively constant in the core C4. In the core C5, POC decreases with depth whereas the TIC increases. In the core C4, Th displays an erratic distribution with higher values compared to C5. This is in agreement with previous studies, which also indicate a higher proportion of clay minerals in the centre of the lagoon (Penna and Picot, 1991; Guelorget et al., 1994). The core C5 is characterized by a relatively small but regular increase of Th as a function of depth (Table 2). In both cores, Mn is positively correlated with Th (Fig. 4). In the core C5, it is negatively correlated with POC (Fig. 4). In the core C4, U and Mo are relatively depleted in surface sediment compared to C5. Both elements display a picky distribution characterized by maximum concentrations between 5 and 45 cm for U and between 17 and 41 cm for Mo (Fig. 3). In the core C5, the U distribution is characterized by relatively constant values down to 14.5 cm and a maximum at 20–25 cm. The Mo profile (Fig. 3) is marked by the occurrence of two peaks, at a depth of 5 and 24 cm, respectively.

4.2. Pore-water data

In both pore-water profiles, the maximum concentration of dissolved Fe (Fig. 5) is close to the

maximum oxygen penetration depth evaluated at less than 1.5 mm in C5 and less than 3.5 mm in C4 in winter conditions (Dedieu and Rabouille, personal communication). $\sum\text{H}_2\text{S}$ build-up in pore-water (Fig. 5) indicates a very intense sulphate reduction at C5 site compared to C4 site. At C5 site, $\sum\text{H}_2\text{S}$ is detected immediately below the sediment interface and reaches 70 $\mu\text{mol L}^{-1}$ at a depth of 2.5 cm. In the site C4, $\sum\text{H}_2\text{S}$ appears only below 25 cm. The appearance of alkalinity, $\sum\text{PO}_4^{3-}$ and $\sum\text{NH}_4^+$ is concomitant with that of $\sum\text{H}_2\text{S}$ (Fig. 5) and thus occurs much deeper in C4 sediments.

Whereas in C4 pore-water, Mn behaves like Fe, in C5 its depletion is complete even at the sediment–water interface. Throughout the peeper C5, U is depleted relative to the water column. On the contrary, U is enriched in C4 pore-water between the surface and 9.5 cm. Below this depth, it decreases progressively, with values passing from 11.5 nmol L⁻¹ at 9.5 cm to 7 nmol L⁻¹ at 39 cm. In the same manner, dissolved Mo depletion is more accentuated at the C5 station (Fig. 3), where Mo removal is completed in the first centimetre. At station C4, removal is progressive between the sediment–water interface and 16 cm where Mo concentrations reach a plateau value close to 20 nmol L⁻¹.

5. Discussion

Redox conditions in the sediments are closely related to the intensity of organic matter oxidation.

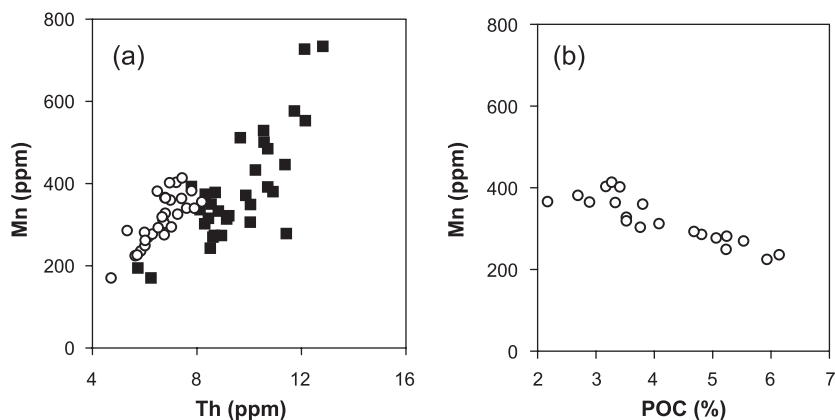


Fig. 4. Mn vs. Th (a) at C4 (full squares) and C5 (open circles) and POC (b) at C5.

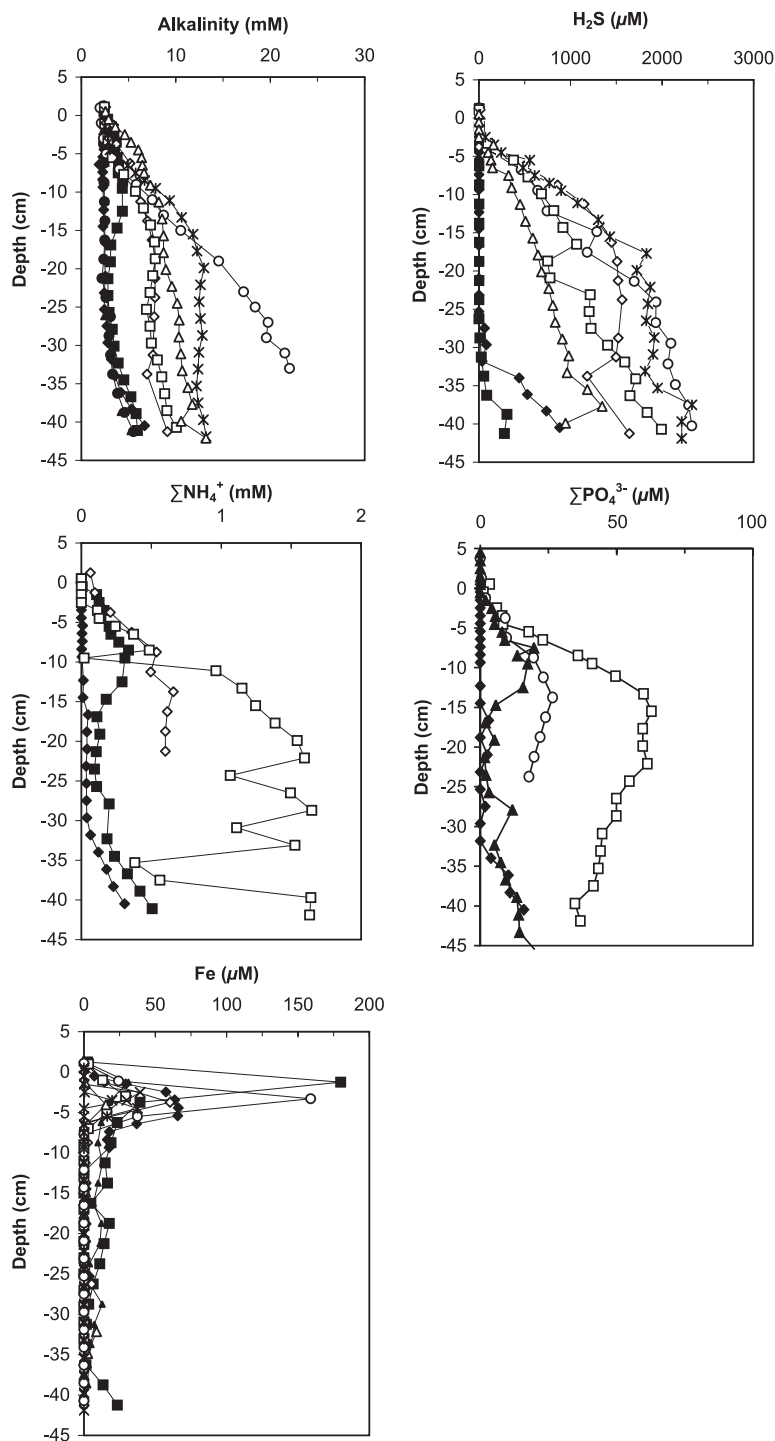


Fig. 5. Pore-water alkalinity, $\Sigma\text{H}_2\text{S}$, ΣNH_4^+ , ΣPO_4^{3-} vs. depth at C4 (full symbols) and C5 (open symbols) stations.

The reaction consumes POC and oxygen and releases alkalinity, $\sum\text{NH}_4^+$ and $\sum\text{PO}_4^{3-}$ (Redfield et al., 1963; Stumm and Morgan, 1995). The sharper increase of alkalinity, $\sum\text{NH}_4^+$, $\sum\text{PO}_4^{3-}$ associated with the decrease of POC with depth denotes a higher mineralisation rate in the shellfish production area as also suggested by Chapelle et al. (2001). Correlatively, the redox gradient is higher and sulphides appear in detectable amounts in pore-water directly under the sediment–water interface just below the dissolved Fe production (due to reductive dissolution) zone, identified by a Fe peak (Fig. 5). At C4, the Fe production zone is also located just under the sediment–water interface as in C5 pore-water, but sulphides appear much deeper.

In the site C4, the $\text{MnO}_x/\text{Mn}^{2+}$ transition is located just below the sediment–water interface as indicated by the Mn^{2+} peak and is concomitant to that of $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Pore-water Mo profile (Fig. 3) suggests the diffusion of MoO_4^{2-} from the water column into the pore-water and a removal, which occurs before the detection of H_2S in pore-water. Indeed, the minimum sulphide concentration required for Mo removal is $\text{H}_2\text{S}=11\ \mu\text{M}$ H_2S (aq) as proposed by Erickson and Helz (2000). Zheng et al. (2000) suggests a threshold of $0.1\ \mu\text{M}$ of “electroactive” sulphide. Both values are below the detection limits of our analytical method. The presence of sulphide is confirmed indirectly by the occurrence of framboidal pyrite throughout the whole sedimentary column as frequently reported before the detection of sulphide in pore-water of organic-rich microenvironments (Bruchert, 1998; Canfield et al., 1998; Francois, 1987; Urban et al., 1999; Wakekam et al., 1995).

At site C4, U is released into solution at the sediment–water interface probably in relation to the reduction of Mn-oxides as also observed by Swarzenski et al. (1999) in the redox transition zone of the Framvaren fjord or in relation to the reduction of authigenic Fe(III) solids in the sediment of the Bay of Biscay (Chaillou et al., 2002).

In sediments, Mn, U and Mo behave differently also according to cores. In C4 sediments, Mn remains nearly constant as a function of depth while U and Mo increase smoothly reflecting their diffusion in suboxic (absence of O_2 and $\sum\text{H}_2\text{S}$) pore-water and progressive removal related to sulphate reduction.

At C5, the regular increase of sedimentary Mn with depth is more likely due to changes in the relative proportions of aluminosilicate and organic matter rather than to authigenic phase precipitation. This is supported by the very low level of pore-water Mn throughout the core and by the correlation between Mn and Th or POC (Fig. 4). Authigenic U is present at the sediment–water interface as expected in such strongly reducing conditions. However, the relative depletion of U to a depth of 10 cm compared with deeper levels suggests a deficient preservation. This may be due to bioturbation, which mixes the sediments over a depth of 10 cm as indicated by the unsupported ^{210}Pb profile (Fig. 2). This process which raises reducing sediments at the sediment–water interface may lead to U remobilization as shown by Zheng et al. (2002). As for U, the presence of authigenic Mo is shown throughout the core C5. However, the Mo profile differs strongly from that of U. It is characterized by a prominent maximum around a depth of 5 cm and a secondary peak at 24 cm corresponding respectively to the second half of the 20th century and the year 1854 (Fig. 6). The profile resembles the Mo profile recorded in the Bay of Chesapeake by Adelson et al. (2001) and interpreted as reflecting the rise of bottom water anoxia. In the Thau lagoon, the shallower Mo maximum

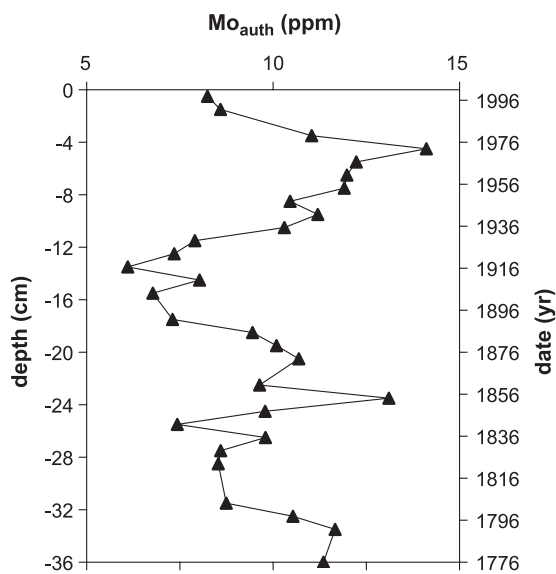


Fig. 6. Mo_{auth} vs. depth and date of deposition in the core C5.

probably corresponds to the severe anoxia crises which took place around 1970 (Harzallah and Chapelle, 2002; Souchu et al., 1998a). Finally, Fig. 6 indicates that the frequency of anoxia crises has increased since 1920 when intensive shellfish production was introduced.

6. Conclusion

The distribution of the redox sensitive elements (Mn, U and Mo) in relation to major components (TIC, alkalinity, $\sum\text{H}_2\text{S}$) has been studied in the Thau lagoon within and outside the shellfish-farming area. At both sites, the maximum oxygen penetration depth does not exceed a few millimeters, however in the oyster production zone, the intense organic matter oxidation promotes a steeper redox gradient, which is characterized by the appearance of sulphides immediately under the sediment–water interface.

In the centre of the lagoon, the behaviour of Mn and U is controlled by redox reactions. Mn-oxides are reduced at the sediment–water interface releasing associated U. The sedimentary profile of U and Mo does not reflect transient redox changes in the water column but their diffusion in pore-waters and their immobilization when sulphides occur.

In the shellfish-farming area, authigenic U and Mo are present right at the sediment–water interface concurrently with the appearance of sulphides at the sediment–water interface. Unlike Mo, buried U is not well preserved in the sediments and is released into solution probably due to bioturbation.

The sedimentary Mo profile indicates an increase of the frequency of anoxia episodes in the lagoon in relation to intensive shellfish farming which was introduced in 1920.

Acknowledgements

This study was financed by the French National Programme (PNEC, MICROBENT project), and ANDRA. Many thanks to Christophe Rabouille, Karine Dedieu, Monique Pèpe, Jean-Jacques Bourrand, Yasmine Autem and Bruno Bombled for analysis and diving assistance. The authors are grate-

ful to Claude Dupuy for helpful comments on the manuscript. Thanks also to Edward and Alison McEvoy for English reviewing.

References

- Adelson, J.M., Helz, G.R., Miller, C.V., 2001. Reconstructing the rise of recent coastal anoxia; molybdenum in Chesapeake Bay sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65 (2), 237–252.
- Albéric, P., Viollier, E., Jézéquel, D., Grosbois, C., Michard, G., 2000. Trace elements-dissolved organic matter interaction in the anoxic deep layer of Lake Pavin (Puy-de-Dôme, France). *Limnology and Oceanography* 45 (5), 1088–1096.
- Anderson, R.F., 1982. Concentration, vertical flux, and remineralization of particulate uranium in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 46 (7), 1293–1299.
- Anderson, R.F., Fleisher, M.Q., LeHuray, A.P., 1989. Concentration, oxidation state, and particulate flux of uranium in the Black Sea. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 53 (9), 2215–2224.
- Barnes, C.E., Cochran, J.K., 1990. Uranium removal in oceanic sediments and the oceanic U balance. *Earth and Planetary Science Letters* 97 (1–2), 94–101.
- Barnes, C.E., Cochran, J.K., 1993. Uranium geochemistry in estuarine sediments: controls on removal and release processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 57 (3), 555–569.
- Ben Othman, D., Luck, J.M., Tourmou, M.G., 1997. Geochemistry and water dynamics: application to short time-scale flood phenomena in a small Mediterranean catchment: I. Alkalis, alkali-earths and Sr isotopes. *Chemical Geology* 140, 9–28.
- Brown, E.T., Le Callonnec, L., German, C.R., 2000. Geochemical cycling of redox-sensitive metals in sediments from Lake Malawi: a diagnostic paleotracer for episodic changes in mixing depth. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (20), 3515–3523.
- Bruchert, V., 1998. Early diagenesis of sulfur in estuarine sediments: the role of sedimentary humic and fulvic acids. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 1567–1586.
- Calvert, S.E., Pedersen, S.E., 1996. Sedimentary geochemistry of manganese: implications for the environment of formation of manganiferous blackshales. *Economic Geology* 91, 36–47.
- Canfield, D.E., Boudreau, B.P., Mucci, A., Gundersen, J.K., 1998. The early diagenetic formation of organic sulfur in the sediments of Mangrove Lake, Bermuda. *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 767–781.
- Carignan, R., Rapin, F., Tessier, A., 1985. Sediment pore water sampling for metal analysis. *Geochimica Cosmochimica Acta* 49, 2493–2497.
- Chaillou, G., Anschutz, P., Lavaux, G., Schaëfer, J., Blanc, G., 2002. The distribution of Mo, U, and Cd in relation to major redox species in muddy sediments of the Bay of Biscay. *Marine Chemistry* 80, 41–59.
- Chapelle, A., Lazure, P., Souchu, P., 2001. Modélisation numérique des crises anoxiques (malaïgues) dans la lagune de Thau (France): modelling anoxia in the Thau lagoon (France). *Oceanologica Acta* 24 (1), 87–97.

- Crusius, J., Calvert, S., Pedersen, T., Sage, D., 1996. Rhenium and molybdenum enrichments in sediments as indicators of oxic, suboxic and sulfidic conditions of deposition. *Earth and Planetary Science Letters* 145 (1–4), 65–78.
- Duport, E., Gilbert, F., Poggiale, J.-C., Stora, G., 2004. Macrofauna and sediment reworking quantification at the Thau lagoon. *Estuarine Coastal and Shelf Science* (submitted for publication).
- Elbaz-Poulichet, F., Seidel, J.L., Othoniel, C., 2002. Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France. *Water Research* 36 (4), 1102–1105.
- Erickson, B.E., Helz, G.R., 2000. Molybdenum (VI) speciation in sulfidic waters: stability and liability of thiomolybdates. *Geochimica Cosmochimica Acta* 64, 1149–1158.
- Etcheber, H., Relexans, J.-C., Béliard, M., Weber, O., Buscail, R., Heussner, S., 1999. Distribution and quality of sedimentary organic matter on the Aquitanian margin (Bay of Biscay). *Deep-Sea Research, Part II* 46 (10), 2249–2288.
- Francois, R., 1987. A study of sulphur enrichment in the humic fraction of marine sediments during early diagenesis. *Geochim. Cosmochim. Acta* 51, 17–21.
- Froelich, P.N., Klinkhammer, G.P., Bender, M.L., Luedtke, N.A., Heath, G.R., Cullen, D., Dauphin, P., Hammond, D., Hartman, B., Maynard, V., 1979. Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial Atlantic: suboxic diagenesis. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 43 (7), 1075–1090.
- Guelorget, O., Pertuisot, J.P., Lamy, N., Lefebvre, A., 1994. Structure et organisation de l'étang de Thau d'après la faune benthique (macrofaune, méiofaune). Relation avec le confinement. *Oceanologica Acta* 17, 105–114.
- Harzallah, A., Chapelle, A., 2002. Contribution of climate variability to occurrences of anoxic crises 'malaigues' in the Thau lagoon (southern France). *Oceanologica Acta* 25 (2), 79–86.
- Hesslein, R.H., 1976. An in-situ sampler for close interval pore water studies. *Limnology and Oceanography* 21, 912–914.
- Langmuir, D., 1978. Uranium solution-mineral equilibria at low temperature with applications to sedimentary ore deposits. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42 (6), 547–569.
- Lepland, A., Stevens, R.L., 1998. Manganese authigenesis in the Landsort Deep. *Baltic Sea Marine Geology* 151, 1–25.
- Mangini, A., Jung, M., Laukenmann, S., 2001. What do we learn from peaks of uranium and of manganese in deep sea sediments? *Marine Geology* 177 (1–2), 63–78.
- Monna, F., Lancelot, J., Bernat, M., Mercadier, H., 1997. Taux de sédimentation dans l'étang de Thau à partir des données géochronologiques, géochimiques et stratigraphiques. *Oceanologica Acta* 20, 627–638.
- Morford, J.L., Emerson, S., 1999. The geochemistry of redox sensitive trace metals in sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63 (11–12), 1735–1750.
- Nameroff, T.J., Balistrieri, L.S., Murray, J.W., 2002. Suboxic trace metal geochemistry in the Eastern Tropical North Pacific. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (7), 1139–1158.
- Penna, G., Picot, B., 1991. Métaux traces dans les sédiments d'une lagune méditerranéenne: l'étang de Thau. *Oceanologica Acta* 15, 459–472.
- Picot, B., Pena, G., Casellas, C., Bondon, D., Bontoux, J., 1990. Interpretation of the seasonal variations of nutrients in a mediterranean lagoon: étang de Thau. *Hydrobiologia* 207, 105–114.
- Podda, F., Michard, G., 1994. Mesure colorimétrique de l'alcalinité. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris. Série II* 319, 651–657.
- Redfield, A.C., Ketchum, B.H., Richard, F.A., 1963. The influence of organisms on the composition of seawater. In: Hill, M.N. *The Sea*, vol. 2. Wiley-Interscience, pp. 26–77.
- Sarazin, G., Michard, G., Prévot, F., 1999. A rapid and accurate spectroscopic method for alkalinity measurements in sea water samples. *Water Research* 33 (1), 290–294.
- Souchu, P., Abadie, E., Vercelli, C., Buestel, D., Sauvagnargues, J.C., 1998a. La crise anoxique du bassin de Thau de l'été 1997. Bilan du phénomène et perspectives. *IFREMER*, p. 33.
- Souchu, P., Gasc, A., Collos, Y., Vaquer, A., Tournier, H., Bibent, B., Deslous-Paol, J.M., 1998b. Biogeochemical aspects of bottom anoxia in a Mediterranean lagoon (Thau, France). *Marine Ecology Progress Series* 164, 135–146.
- Stumm, W., Morgan, J.J., 1995. *Aquatic Chemistry*. Wiley and Sons.
- Swarzenski, P.W., McKee, B.A., Skei, J.M., Todd, J.F., 1999. Uranium biogeochemistry across the redox transition zone of a permanently stratified fjord: Framvaren, Norway. *Marine Chemistry* 67, 181–198.
- Tabatabai, M.A., 1974. A rapid method for determination of sulfate in water samples. *Environmental Letters* 7 (3), 237–242.
- Taylor, S.R., McLennan, S.M., 1985. *The Composition of the Continental Crust*. Blackwell Scientific Publications. (312 pp.).
- Thomson, J., Nixon, S., Croudace, I.W., Pedersen, T.F., Brown, L., Cook, G.T., MacKenzie, A.B., 2001. Redox-sensitive element uptake in north-east Atlantic Ocean sediments (Benthic Boundary Layer Experiment sites). *Earth and Planetary Science Letters* 184 (2), 535–547.
- Urban, N.R., Ernst, K., Bernasconi, S., 1999. Addition of sulfur to organic matter during early diagenesis of lake sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 837–853.
- Vorlicek, T.P., Kahn, M.D., Kasuya, Y., Helz, G.R., 2004. Capture of molybdenum in pyrite-forming sediments: role of ligand-induced reduction by polysulfides. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 68 (3), 547–566.
- Wakekam, S.G., Damste, J.S.S., Kohen, M.E.L., DeLeeuw, J.W., 1995. Organic sulfur compounds formed during early diagenesis in Black Sea sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 521–533.
- Zheng, Y., Anderson, R.F., van Geen, A., Kuwabara, J., 2000. Authigenic molybdenum formation in marine sediments: a link to pore water sulfide in the Santa Barbara Basin. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 64 (24), 4165–4178.
- Zheng, Y., Anderson, R.F., Van Geen, A., Fleisher, M.Q., 2002. Remobilization of authigenic uranium in marine sediments by bioturbation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66 (10), 1759–1772.

Consequences of Treated Water Recycling as Regards Pharmaceuticals and Drugs in Surface and Ground Waters of a Medium-sized Mediterranean Catchment

MARION RABIET,[†] ANNE TOGOLA,[‡]
FRANCOIS BRISSAUD,[†]
JEAN-LUC SEIDEL,[†]
HELENE BUDZINSKI,[‡] AND
FRANÇOISE ELBAZ-POULICHET*[†]

Laboratoire Hydroscliences Montpellier, UMR 5569, CNRS, IRD, University of Montpellier I and II, cc MSE, University Montpellier II, 34095 Montpellier Cedex 5, France, Laboratoire de Physico et Toxicologie Chimie des systèmes naturels, UMR 5472, CNRS, University of Bordeaux I, 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, France

In Mediterranean regions where the population is rapidly growing, the risk of water resource contamination by wastewater is likely to increase. This is the case of the Hérault watershed (south of France), where the presence of treated wastewater in surface and ground waters has been shown in a previous study. To assess the consequence of these wastewater contaminations as regards pharmaceuticals and other organic compounds, 16 common pharmaceuticals (amitriptylin, acetylsalicylic acid, carbamazepine, clenbuterol, diazepam, diclofenac, doxepin, gemfibrozil, ibuprofen, imipramine, ketoprofen, naproxen, nordiazepam, paracetamol, salbutamol, and terbutalin) as well as wastewater related pollutants (caffeine, gadolinium anomaly, and boron) were analyzed in wells pumped for potable water supply and in two wastewater treatment plant (WWTP) effluents. In addition, a monitoring along the Lergue River (the main tributary of the Hérault River) was achieved to assess pharmaceutical behavior in surface waters. Pharmaceuticals and other wastewater-related contaminants are present in several reservoirs tapped for drinking water, confirming wastewater contamination; paracetamol, caffeine, and diclofenac are the most frequently detected. Paracetamol is present at rather high concentrations (up to 11 $\mu\text{g/L}$ and 211 ng/L , respectively, in a wastewater effluent and in a drinking water sample). Though degradable in WWTP, caffeine is commonly encountered in surface waters and detected in highly polluted groundwater. On the contrary, acetylsalicylic acid concentrations are generally low despite a large consumption in France; this is related to its metabolism in humans and rapid degradation in the aquatic environment.

* Corresponding author phone: +33 4 67 14 39 31; fax: +33 4 67 14 47 74; e-mail: felbaz@univ-montp2.fr.

[†] University of Montpellier I and II.

[‡] University of Bordeaux I.

The monitoring of pharmaceuticals along the Lergue River shows that dilution is sufficient to decrease pharmaceutical values.

Introduction

The presence of pharmaceuticals as well as other organic wastewater contaminants in the aquatic environment has become a subject of growing concern worldwide. First results dealing with environmental occurrence of pharmaceuticals were reported by Garrison et al. (1) and Hignite and Azaznoff (2) who revealed the presence of the clofibrac acid, a pharmaceutical largely used to reduce cholesterol levels in blood, in wastewater effluents in the United States. Soon after, pharmaceutical concentrations up to 1 $\mu\text{g/L}$ in several UK water bodies were reported (3–5). Later on, pharmaceuticals such as psychiatric drugs, analgesics, antibiotics, and IRM contrast agents were found in treated wastewater in Europe (6–11), in the U.S. (12) or in Asia (13). In 2002, more than 80 compounds, pharmaceuticals and several drug metabolites have been detected in the aquatic environment (7).

Pharmaceuticals or their metabolites mostly conjugated to polar molecules are excreted via feces and urine (6). They are biologically active substances since they have been especially designed for having an effect on living organisms. Therefore, they present a potential risk for the ecosystem and eventually for humans. Moreover, owing to their polar structure, several pharmaceuticals are not significantly adsorbed in the subsoil (14–16); thus they may reach the ground waters, which constitute a major source of drinking water. Actually, concentrations of pharmaceuticals in the range of several hundreds of ng/l have been reported in the drinking water of several large European cities as Berlin (8, 15, 17, 18), Prague (19), or Milano (20). Although these levels are much lower than those used in medical applications, the related potential toxic effects are still poorly known and cannot be discarded (21).

In Mediterranean regions where the population is rapidly growing, the risk of contamination of the water resource is likely to increase. This is the case of the Hérault watershed (Southern France) subjected to an intensive urbanization leading to the increase of drinking water consumption and treated wastewater discharge. In this basin, we have evaluated, in 2003, the impact of treated wastewater discharge in streams and aquifers tapped for drinking water supply (22). Using a battery of wastewater tracers including nitrate, chloride, boron, and the gadolinium anomaly, the presence of treated wastewater was detected in two tributaries of the Hérault River and in few wells supplying drinking water. For two of them, recycled wastewater constitutes between 20 and 30% of the drinking water supplied (23).

The aim of the present study is to validate the multi-tracer approach and assess the consequences of this unplanned water recycling as regards to pharmaceuticals and other drugs. A better understanding of the behavior of pharmaceuticals in the aquatic environment was also expected.

Boron (present in detergent formulation) and often used as a wastewater tracer (22, 24), the gadolinium (Gd) anomaly (Gd is a rare earth element used as a contrast agent in Magnetic Resonance Imaging), caffeine (stimulant found in some drinks, coffee, tea, and in pharmaceuticals preparation), and pharmaceuticals (amitriptylin, acetylsalicylic acid, carbamazepine, clenbuterol, diazepam, diclofenac, doxepin,

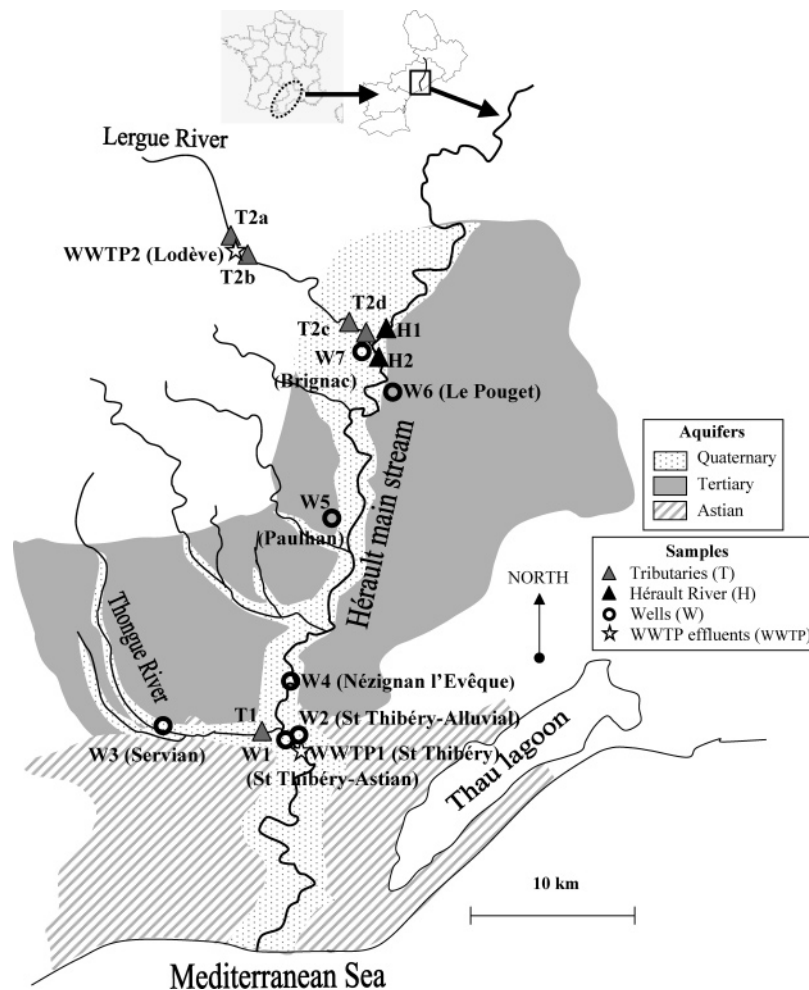


FIGURE 1. Location of sampling stations in the Hérault watershed.

gemfibrozil, ibuprofen, imipramine, ketoprofen, naproxen, nordiazepam, paracetamol, salbutamol, and terbutalin) have been determined in wells and tributaries which were found to be contaminated by treated wastewater in 2003 (22). In addition, a monitoring was achieved along the Lergue River, the main tributary of the Hérault River, to assess the fate of pharmaceuticals discharged by a WWTP in the river.

Materials and Methods

The Hérault River Basin. The Hérault watershed is located in the south of France (Figure 1). The River Hérault is 150 km long and drains a medium-sized basin of 2500 km² at its outlet in the Mediterranean Sea. The watershed has two main aquifers, one is alluvial and the other karstic. Intensive urbanization of the alluvial valley leads to a tremendous increase of the demand for potable water. As a consequence, the alluvial aquifer, in the south of the watershed, is extensively exploited for drinking water. It supplies 24.2 Mm³ of drinking water per year.

The Hérault River and its nine tributaries receive the effluents of 96 wastewater treatment plants (WWTP) corresponding to 194 000 population equivalents. The main type of treatment encountered is extended aeration activated sludge without denitrification process. The basin includes very few industries and hospitals or clinics. It is mainly dedicated to agriculture, notably vineyards.

Sampling. Sampling was carried out at the beginning of April 2004 during the spring high water stage for a river flow rate at the outlet of the basin of 80 m³/s. The location of the sampling stations is given in Figure 1. Water samples have been collected from the following:

- (1) Seven in wells supplying drinking water, W1 to W7, where clues of contamination have been previously detected.
- (2) Two WWTP effluents, WWTP1 and WWTP2. Grab samples were collected from the outfall of the WWTP.
- (3) Seven surface waters taken from the Hérault (H1 and H2), Lergue (T2a to T2d) and Thongue (T1) Rivers. In the Lergue River, samples were collected upstream and downstream WWTP2 discharge, along the river and upstream and downstream with the Hérault River.

The well, W1 (St Thibéry-Astian) is located in the Southern part of the Hérault watershed in the alluvial plain near the confluence between the Hérault and the Thongue Rivers. It taps the Astian semi-confined aquifer. The wells W2 (St Thibéry-Alluvial) and W4 (Nézignan l'Evêque) tap directly the alluvial aquifer of the Hérault River whereas the well W3 (Servian) is located in the alluvial plain of the Thongue River. The well W5 (Paulhan) is located in Tertiary aquifer, in Miocene molasse (sandstones, marls, and clay minerals). The well W6 (Le Pouget) is located in the Hérault River alluvial plain at a few meters from the river. It receives water from the Hérault River and from infiltration through the old alluvial terraces which border the river. The well, W7 (Brignac) taps the Lergue River alluvial aquifer. The only treatment applied to the water pumped from wells prior supply to the potable water network is chlorination. All wells are situated in regions where the vine culture is the dominant agricultural activity.

The Thongue River (T1) is the Southeast tributary of the Hérault River. It is 32 km long and drains a basin of 156 km². Its discharge is comprised between 0.1 and 1 m³/s. The lowest part of the watershed is strongly affected by human activity. Eight WWTPs, with an overall capacity of 10 000 p.e.,

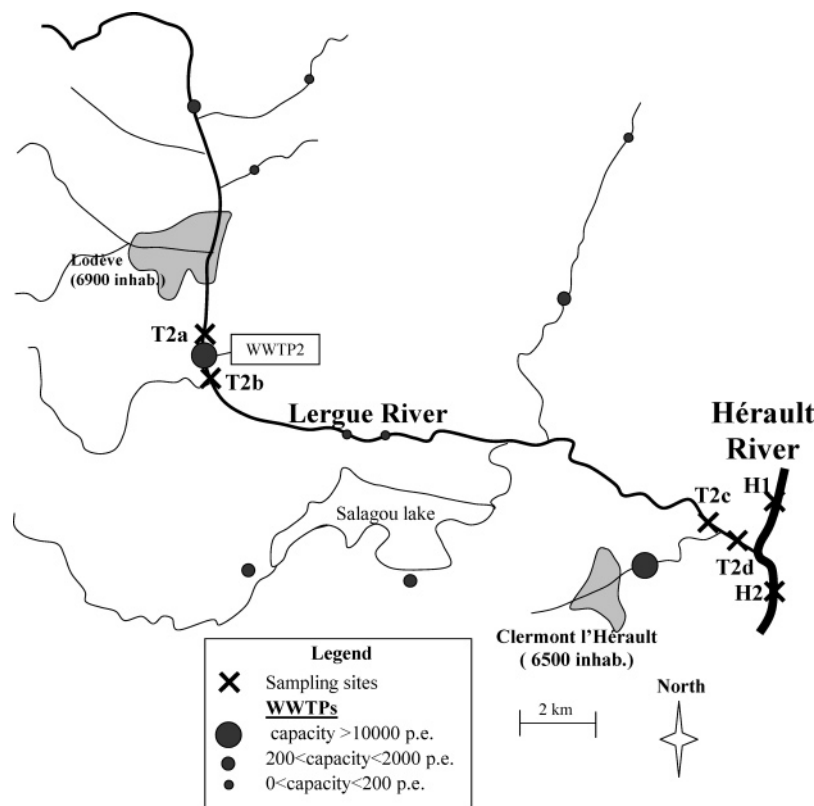


FIGURE 2. Sample locations in the Lergue River.

discharge their effluents in the river or at close distance with a total flow of 0.02 m³/s.

The Lergue River (T2) is 40 km long and drains a watershed of 410 km². It is located in the western part of the Hérault watershed. When sampling was carried out, the Lergue River discharge was 14 m³/s. The wastewater treatment plant (WWTP2) of Lodève (6900 inhabitants) discharges its effluent to the river in the north of the basin. The plant which has a capacity of 13 300 p.e., is an activated sludge plant with nitrification and denitrification. Before being released into the Hérault River, the effluents pass through a small reed area. Samples were taken at station T2a, just before WWTP2 discharge, and at T2b beside the effluent discharge plume before its complete mixing with the main flow (Figure 2). The activated sludge WWTP1 serves the village supplied by wells W1 and W2. It is designed for 3600 p.e. and discharges the treated wastewater in the Hérault River.

Sample Pretreatment and Analysis. Samples for rare earth elements (REE) and boron analysis were collected in acid-cleaned polyethylene bottles. Then they were filtered through previously acid-washed 0.22 μm-pore size PVDF Millipore membranes fitted on polycarbonate Nalgene filtration units. The filtration was carried out less than 10 h after collection under a class 100 laminar flow hood. Filtered samples acidified (pH 2) with Merck Suprapur HNO₃ were stored in acid pre-cleaned polyethylene bottles until analysis. Boron and REE were determined using an inductively-coupled plasma mass spectrometer VG Plasmaquad Turbo 2+ (ICP-MS). For REE, a preconcentration procedure was used (9). This technique, similar but slightly modified from Shabani et al. (25), allows major ion removal, decreases the matrix effects and improves the sensitivity. The relative error is less than 10%. To delineate REE distribution, it is conventional to normalize REE abundance against a reference standard, representing the average REE composition of the earth's upper crust. The reference standard used in this study is the North American Shale Composite (NASC) (26). The Gd

anomaly has been interpolated from the shale-normalized concentrations of its two neighboring REE (Sm et Tb) using the following equation:

$$Gd^* = Gd_N / (0.33 \times Sm_N + 0.67 \times Tb_N)$$

For pharmaceuticals and caffeine analysis, water samples were filtered through heated (450 °C, 6h) GF/F glass fiber filters, spiked with internal standards (diazepam d5, nordiazepam d5 and amitriptylin d6), and pH was adjusted at 2 with diluted hydrochloric acid. Extraction of the analytes was then performed using MCX Oasis cartridges (Waters, Saint Quentin en Yvelines, France) (water samples eluted at flow rate: 12–18 mL.min⁻¹) previously conditioned with ethyl acetate and water at pH 2. The sorbent was then dried under vacuum during 1 h. The elution of target compounds was obtained by using various successive mixtures of ethyl acetate and acetone (ethyl acetate (100), ethyl acetate/acetone (50:50; v:v), ethyl acetate/acetone:NH₄OH (49:49:2; v:v:v)). The final extracts were taken to dryness, at 50 °C under a nitrogen stream and redissolved in ethyl acetate prior to GC/MS analysis. The final samples were directly analyzed for neutral pharmaceuticals then silylated (with MSTFA) for the analysis of acidic pharmaceuticals. The protocol was validated on spiked water. Recoveries for the entire protocol were comprised between 74 and 115% for all the compounds with RSDs below 15%. Linearity of the GC/MS response was validated between 2 and 5000 injected pg with correlation coefficients between 0.9916 (doxepine) and 1 (acetyl salicylic acid). Detection limits were below or in the range of few ng/L (Table 1).

Results

Pharmaceutical and other wastewater-related pollutant concentrations are reported in Table 2. In WWTP effluents, the total drug concentration (pharmaceuticals plus caffeine) in dissolved phase varies over a large range (1028–15 800

TABLE 1. Detection Limits for Pharmaceuticals and Caffeine in Waters

drugs	therapeutic class	ground waters	detection limit (ng/L)		waste waters
			surface waters		
	nonsteroidal antiinflammatory (NSAI)				
acetylsalicylic acid		0.2	2.1		7.8
diclofenac		0.9	0.7		4.5
ibuprofen		0.0	0.1		2.4
ketoprofen		0.3	0.7		5.8
naproxen		0.3	1.0		3.1
paracetamol		5.3	8.5		17.5
	antidepressant				
amitryptilin		0.7	2.2		3.4
doxepin		0.7	2.1		8.3
imipramin		0.7	1.2		6.9
	sympatomimetic agent				
clenbuterol		0.6	0.3		2.0
salbutamol		0.6	0.5		3.9
terbutalin		0.6	0.3		3.5
	psychiatric drug				
diazepam		0.4	1.4		6.9
carbamazepine		0.8	1.4		11.6
nordiazepam		0.4	1.4		6.9
caffeine	psychomotor stimulant	1.5	2.5		14.3
gemfibrozil	lipid regulating agent	0.1	0.3		1.6

TABLE 2. Boron ($\mu\text{g/L}$), Gadolinium Anomalies and Drug Concentrations (ng/L).^a

parameters	units	wells supplying drinking water							tributaries					Hérault River		WWTP effluents	
		W1	W2	W3	W4	W5	W6	W7	T1	T2a	T2b	T2c	T2d	H1	H2	WWTP1	WWTP2
boron	$\mu\text{g/L}$	68.9	19.5	72.3	49.5	26.3	121.5	125.4	57.1	17.7	42.3	39.7	37.1	6.6	12.9	112.3	143.3
Gd ^{*b}	-	1.1	1.4	1.2	1.1	1.1	2.3	1.5	1.4	1.1	1.1	1.1	1.1	0.9	1.1	0.9	1.5
Gd ^{*c}	-	1.2	-	1.3	1.2	1.2	2.4	1.4	3.0	-	-	1.2	-	1.2	1.2	3.2	291
amitryptilin	ng/L	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	6.0
acetylsalicylic acid	ng/L	<	1.4	0.3	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	23	51
caffeine	ng/L	1.5	<	5.1	<	<	4.1	22.9	103.1	58.2	107.2	17.9	13.0	25.3	24.6	2213	255
carbamazepine	ng/L	<	<	<	<	<	43.2	13.9	23.6	<	56.3	<	<	<	<	157	293
clenbuterol	ng/L	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	6	<
diazepam	ng/L	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
diclofenac	ng/L	2.1	2.4	2.3	1.4	2.5	<	2.1	10.5	1.9	33.2	1.7	2.2	1.4	1.7	486	211
doxepin	ng/L	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
gemfibrozil	ng/L	<	<	<	<	<	<	<	1.0	<	2.3	<	<	<	<	17	13
ibuprofen	ng/L	<	<	<	<	0.2	0.6	0.2	3.5	1.2	4.5	<	<	0.3	<	219	18
imipramine	ng/L	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
ketoprofen	ng/L	<	0.6	<	<	<	3.0	0.31	2.8	<	14.5	<	<	3.3	<	1081	22
naproxen	ng/L	0.15	<	<	<	0.1	0.2	<	7.2	<	9.1	<	<	<	<	289	42
nordiazepam	ng/L	<	<	<	<	<	<	<	<	<	2.4	<	<	<	<	<	8
paracetamol	ng/L	8.3	11.2	<	9.9	42.5	9.6	211	68.1	<	72.3	10.6	<	<	<	11300	108
salbutamol	ng/L	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
terbutalin	ng/L	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<	<
sum of drugs	ng/L	12	15.6	7.7	11.3	45.3	60.7	249	219.8	61.3	302	30.2	15.2	30.3	26.3	15800	1028

^a < indicates the sample was below the detection limit ^b This study. ^c From Rabiet et al. (22).

ng/L). In river and aquifer waters (Figure 3), the concentrations are lower and vary according to the water bodies. The well W3 displays the lowest concentration (7.7 ng/L) whereas the highest concentration (300 ng/L) is observed in the Lergue River in the vicinity of the effluent discharge of WWTP2. The total drug concentration is higher than 50 ng/L in two wells and two samples of the Thongue and Lergue River. The Hérault River displays relatively low values (26–30 ng/L).

Boron concentrations in the two WWTP effluents are of the same order of magnitude with 112 and 143 $\mu\text{g/L}$, respectively, in WWTP1 and WWTP2. In river and aquifer waters, B concentrations range from 7 $\mu\text{g/L}$ (H1) to 125 $\mu\text{g/L}$ (W7). Boron and pharmaceutical concentrations are not correlated. Nevertheless, the highest boron concentration is observed in wells W6 and W7, which both display total drug

concentrations higher than 50 ng/L. Several pharmaceuticals (doxepin, salbutamol, terbutalin, diazepam, amitryptilin) are not detected whatever the water. Clenbuterol, diazepam, and nordiazepam are present only in treated wastewater. Acetylsalicylic acid, which is the most consumed pharmaceutical worldwide (880 tons/year in France, (27)), is present in wastewater effluents at relatively low concentration. It is detected only in wells W2 and W3 with one value very close to the detection limit (0.2 ng/L). Ibuprofen is a non steroidal antiinflammatory (NSAI) analgesic, with a relatively high therapeutic dose (600–1200 mg/day) (27) and its consumption is around 166 tons/year in France, (28). It is present in WWTP1 effluent with quite a high concentration (219 ng/L). It comparatively displays low concentration levels (ranging between 0.2 and 4.5 ng/L) in surface and ground waters.

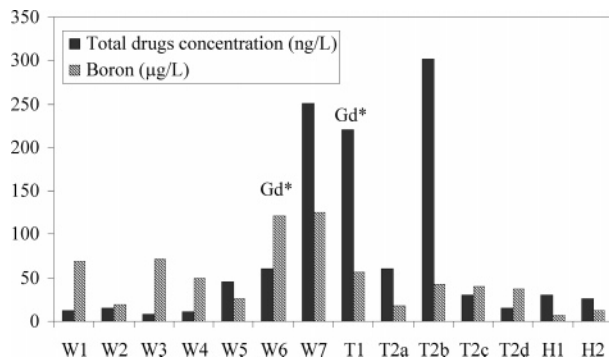


FIGURE 3. Total drugs and B concentrations in wells and surface waters of the Hérault basin.

Organically complexed Gd is used as a contrast agent in magnetic resonance imaging. This use generates a Gd anomaly which is frequently observed in waters of densely populated and industrialized regions (29, 30). During this study, only the well W6 exhibited a significant Gd anomaly (>1.5). The corresponding Gd excess concentration is 1.6 ng/L. However, the anomaly was present during previous surveys in well W6 and in the Thongue river (T1), reflecting contamination by treated wastewaters (22). The drugs that are dominant are paracetamol, caffeine, diclofenac, and carbamazepine (Figure 4). Paracetamol represents a major contribution to the total drug concentration in WWTP1 with a concentration of 11.3 ng/L, which should be related to the extensive consumption of this drug in France where 2294 tons/year of it are sold, prescribed or used (27). To our knowledge, this is the highest paracetamol concentration ever reported in WWTP effluents. Paracetamol is also dominant in aquifer water except in wells W3 and W6. Caffeine is a stimulant found in coffee, tea, and soft drinks. It is also used in numerous prescription and nonprescription pharmaceutical preparations (31). It is found at very high concentrations in WWTP effluents, reaching 2213 ng/L in WWTP1. Caffeine represents up to 95% of the total drug concentrations in surface water. It is present in minor percentages in wells except in W7. Diclofenac is a NSAID agent largely used for anti-inflammatory, analgesic, and antipyretic activity. It is present at high values in WWTP effluents (486 and 211 ng/L in WWTP1 and WWTP2, respectively). Carbamazepine is commonly used for the treatment of several neuronal system diseases, epilepsy, pediatric seizure disorders, schizophrenia, bipolar disorder, ... (32). Its contribution to the total drug content reaches 71% in well W6. This is also the major drug found in the effluent of WWTP2.

Discussion

Total drug concentrations in WWTP1 effluent are 15 times higher than in WWTP2 effluent (Table 2). This difference is reflected by all drug concentrations except for carbamazepine. In conventional wastewater treatment plants, pharmaceuticals can be removed by sorption to particles followed by settling and/or by biotransformation (33). Whatever the mechanism involved, its efficiency is strongly dependent on the physical-chemical properties of drugs and on the functioning of the WWTP itself. For example, Clara et al. (34) showed that increasing the sludge age allows generally a better pharmaceutical removal because this gives the microbial population a longer time for adaptation to a given substance, except carbamazepine which is not removed by conventional water treatments (35). In WWTP1, sludge age is between 2 and 8 days, whereas it is higher than 15 days in WWTP2, which performs nitrification and denitrification. Therefore, more favorable conditions in WWTP2 are likely accounting for the generally lower pharmaceutical concentrations in WWTP2 effluent compared to WWTP1.

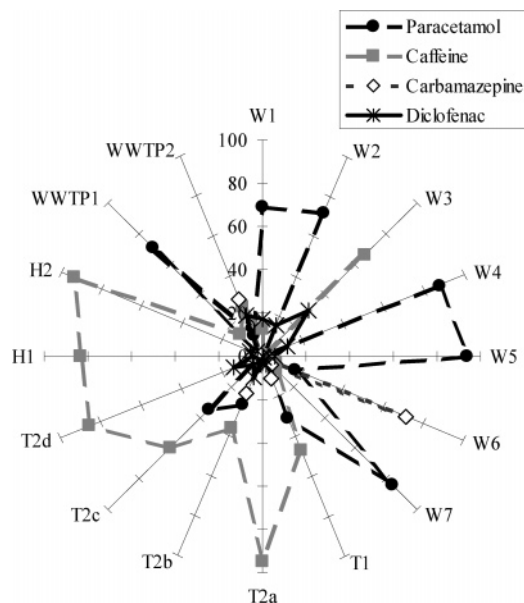


FIGURE 4. Relative contribution of individual drug to total drugs concentration. Axis values: percent of total drugs concentration.

The discharge of WWTP2 effluent in the Lergue River induces an increase of total pharmaceutical concentrations from 61.3 to 302 ng/L. However, several compounds that are present in the WWTP effluents are not detected at station T2b. For some pharmaceuticals, for example amitriptylin, this can be attributed to the dilution which lowers the concentration below the detection limit of the analytical method. For acetylsalicylic acid, degradation may take place since other compounds (gemfibrozil, ibuprofen, ketoprofen, naxoprofen, and nordiazepam), although present at lower concentrations in effluent water, are detected in the river immediately downstream the discharge point.

Despite the important dilution of the WWTP2 effluent plume between stations T2b and T2c, boron, caffeine, paracetamol, and to a lesser extent, diclofenac are found in the river 17 km downstream the discharge from WWTP2. The persistence of B is expected since inorganic compounds are not biodegradable. Moreover it has been shown that lithological B sources are present in the Lergue Basin (21). Although caffeine has been shown to be biodegradable during sewage treatment (5, 36, 37), it is detected at the T2a station, which is located far from a WWTP discharge, suggesting that it was not submitted to complete degradation neither in the WWTP nor in the river. In addition, its high consumption may result in detectable inputs of the effluents of the WWTP's discharging between T2b and T2d despite their small capacity. Such inputs probably also account for the presence of paracetamol at station T2c.

The Thongue River (station T1) displays a significant contamination by pharmaceuticals and drugs except Gd* which was present during the previous survey but did not show any excess during this study. The presence of pharmaceuticals reflects significant proportions of treated wastewater as suggested by Rabiet et al. (22).

In the same manner, the presence of pharmaceuticals and caffeine in wells W6 and W7 confirms their significant contamination by wastewater. The detection of caffeine, diclofenac, and paracetamol in wells W1, W2, W3, and W4 also attests to their contamination by treated wastewater. However, the low concentrations compared to wells W6 and W7, indicate a much lower proportion of treated wastewater. Assuming that the WWTP in the vicinity of wells W6 is similar to WWTP1 and a proportion of 20–30% of recycled wastewater (23), the well W6 would be expected to exhibit higher

paracetamol and caffeine concentrations than those actually observed, close to the detection limits of the analytical method. This means that the conditions are met to achieve the degradation of these two pharmaceuticals during the transport of effluents from the nearby WWTP to well W6. The same remark applies, though to a lesser degree, to well W7 where caffeine and paracetamol concentrations represent 1–2% of the concentrations measured in WWTP1, though the wastewater recycling rate estimated using chloride and boron concentrations, is about 20%. This suggests a closer connection between the WWTP of the village and well W7. No explanation was found for the paracetamol content measured in well W5. Carbamazepine is not as extensively used as paracetamol and caffeine; its concentration in wastewater varies with the community and the period considered. Although it is hardly degraded in the environment, it is found only in wells W6 and W7 at concentrations which are consistent with the wastewater recycling rates.

Despite their presence indicating a wastewater contamination, the concentrations of drugs measured in wells are low in comparison to those required for pharmacological effects in humans. For example, the therapeutic dose for paracetamol is about 1200 mg/day. Considering the highest concentration of paracetamol (211 ng/L found in the well W7), it would be necessary to drink 5687 m³ of water to produce a pharmacological effect.

In summary, the study confirms the presence of wastewater contamination in several wells supplying drinking water to inhabitants of the Hérault valley. This wastewater disposal results in the contamination of several wells tapped for drinking water and of surface waters by pharmaceutical substances and caffeine. The pharmaceutical and caffeine concentrations remain very low compared to therapeutic doses and do not represent any acute risk for the consumer, although this does not preclude the possibility of other risks through continuous exposure. In the Hérault River, the dilution of recycled water is still important and the pharmaceutical and drug content is generally undetectable except in the immediate vicinity of the WWTP discharge point. This may not be the case in densely populated areas with limited water resources where the rate of water recycling is expected to be higher.

Acknowledgments

This study has benefited from financial support of the “Conseil Général de l’Hérault”, the “Institut Languedocien de l’Eau et de l’Environnement (IFR-ILEE)” and the French Ministry of Ecology (program PNETOXII, ENIMED project). M. R. has benefited from a PhD grant of the French Ministry of Research. Thanks are due to S. Van-Exter and M.-A. Cordier for their analytical assistance.

Literature Cited

- Garrison, A. W.; Pope, J. D.; Allen, F. R. GC/MS analysis of organic compounds in domestic wastewaters. In *Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water*; Keith, C. H., Ed.; Ann Arbor Science Publishers: Ann Arbor, MI, 1976; pp 517–556.
- Hignite, C.; Azaznoff, D. L. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life Sci.* **1977**, *20*, 337–342.
- Waggot, A. Trace Organic Substances in the River Lee (Great Britain). In *Chem Water Reuse*; W. J. Cooper, Ed.; Ann Arbor Science Publishers: Ann Arbor, MI, 1981; pp 55–99.
- Watts, C. D.; Craythorne, M.; Fielding, M.; Steel, C. P. Identification of non-volatile organics in water using field desorption mass spectrometry and high performance liquid chromatography. In *Analysis of Organic Micropollutants in Water*; G. Angelletti, et al., Ed.; Reidel: Dordrecht, The Netherlands, 1983; pp 120–131.
- Richardson, M. L.; Bowron, J. M. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *J. Pharm. Pharmacol.* **1985**, *37*, 1–12.
- Ternes, T. A. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.* **1998**, *32*, 3245–3260.
- Heberer, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol. Lett.* **2002a**, *131*, 5–17.
- Heberer, T. Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *J. Hydrol.* **2002b**, *266*, 175–189.
- Elbaz-Poulichet, F.; Seidel, J. L.; Othoniel, C. Occurrence of an anthropogenic gadolinium anomaly in river and coastal waters of Southern France. *Water Res.* **2002**, *36*, 1102–1105.
- Ferrari, B.; Paxéus, N.; Giudice, R. L.; Pollio, A.; Garric, J. Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2003**, *55*, 359–370.
- Comoretto, L.; Chiron, S. Comparing pharmaceutical and pesticide loads into a small Mediterranean river. *Sci. Total Environ.* **2005**, *349*, 201–210.
- Boyd, G. R.; Reemtsma, H.; Grimm, D. A.; Mitra, S. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *Sci. Total Environ.* **2003**, *311*, 135–149.
- Nozaki, Y.; Lerche, D.; Alibo, D. S.; Tsutsumi, M. Dissolved indium and rare earth elements in three Japanese rivers and Tokyo bay: evidence for anthropogenic Gd and In. *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, *64*, 975–3982.
- Heberer, T. Identification and Quantification of Pesticide Residues and Environmental Contaminants in Ground and Surface. In *Water Applying Capillary Gas Chromatography—Mass Spectrometry*; Wissenschaft & Technic: Berlin, 1995; 437 pp.
- Heberer, T.; Stan, H.-J. Determination of clofibrac acid and N-(phenylsulfonyl)-sarcosine in sewage, river and drinking water. *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1997**, *67*, 113–124.
- Heberer, T.; Verstraeten, I. M.; Meyer, M. T.; Mechlinski, A.; Reddersen, K. Occurrence and fate of pharmaceuticals during bank filtration—preliminary results from investigations in Germany and the United States. *Water Resour. Update* **2001**, *120*, 4–17.
- Heberer, T.; Schmidt-Bäumler, K.; Stan, H.-J. Occurrence and distribution of organic contaminants in the aquatic system in Berlin. Part I: drug residues and other polar contaminants in Berlin surface and ground water. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* **1998**, *26*, 272–278.
- Reddersen, K.; Heberer, T. H.; Dünbnier, U. Occurrence and identification of phenazone drugs and their metabolites in ground- and drinking water. *Chemosphere* **2002**, *49*, 539–545.
- Möller, P.; Paces, T.; Dulsky, P.; Morzani, G. Anthropogenic Gd in surface water, drainage system, and the water supply of the city of Prague, Czech Republic. *Environ. Sci. Technol.* **2002**, *36*, 2387–2394.
- Zuccato, E.; Calamari, D.; Natangelo, M.; Fanelli, R. Presence of therapeutic drugs in the environment. *Lancet* **2000**, *355*, 1789–1790.
- Farré, M.; Ferrer, I.; Ginebreda, A.; Figueras, M.; Olivella, L.; Tirapu, L.; Vilanova, M.; Barceló, D. Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography—mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with *Vibrio fischeri*. *J. Chromatogr. A* **2001**, *938*, 187–197.
- Rabiet, M.; Brissaud, F.; Seidel, J.-L.; Pistre, S.; Elbaz-Poulichet, F. Deciphering the presence of wastewater in a medium-sized Mediterranean catchment using a multitracer approach. *Appl. Geochem.* **2005**, *20*, 1587–1596.
- Rabiet, M. Contamination de la ressource en eau par les eaux usées dans un bassin versant Méditerranéen—Apport des éléments majeurs, traces et terres rares. PhD thesis, University Montpellier II, 2006.
- Barth, S. Boron isotopic analysis of natural fresh and saline waters by negative thermal ionization mass spectrometry. *Chem. Geol.* **1997**, *143*, 255–261.
- Shabani, B. M.; Akagi, T.; Masuda, A. Preconcentration of trace rare-earth elements in seawater by complexation with bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate and 2-ethylhexyl dihydrogen phosphate adsorbed on a C18 cartridge and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.* **1992**, *64*, 737–743.
- Haskin, L. A.; Haskin, M. A.; Frey, F. A.; Wideman, T. R. Relative and Absolute Terrestrial Abundances of the Rare Earths. Origin

- and Distribution of the Elements. *Int. Ser. Monogr. Earth Sci.* **1968**, 30, 889–912.
- (27) Buser, H.-R.; Poiger, T.; Müller, M. D. Occurrence and environmental behaviour of the chiral pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and in wastewaters. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33, 2539–2535.
- (28) Janex M. L.; Bruchet, A.; Levi, Y.; Ternes, T. Pharmaceutical compounds: occurrence in the environment and fate in drinking water treatment. *Water Qual. Technol.* **2002**, 1625–1634.
- (29) Bau, M.; Dulski, P. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth Planet. Sci. Lett.* **1996**, 143, 245–255.
- (30) Kümmerer, K. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources—a review. *Chemosphere* **2001**, 45, 957–969.
- (31) Seiler, R. L.; Zaugg, S. D.; Thomas, J. M.; Howcroft, D. L. Caffeine and pharmaceuticals as indicators of wastewater contamination in wells. *Groundwater* **1999**, 37, 405–10.
- (32) Miao, X.-S.; Metcalfe, C. D. Determination of carbamazepine and its metabolites in aqueous samples using liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. *Anal. Chem.* **2003**, 75, 3731–3738.
- (33) Sedlak, D. L.; Pinkston, K. E. Factors affecting the concentrations of pharmaceuticals released to the aquatic environment. *Water Resour. Update* **2001**, 120, 56–64.
- (34) Clara, M.; Kreuzinger, N.; Strenn, B.; Gans, O.; Kroiss, H. The solids retention time—a suitable design parameters to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water Res.* **2005**, 39, 97–106.
- (35) Clara, M.; Strenn, B.; Kreuzinger, N. Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigation on the behavior of carbamazepine in wastewater treatment during groundwater infiltration. *Water Res.* **2004**, 38, 947–954.
- (36) Buerge, I. J.; Poiger, T.; Müller, M. D.; Buser, H. R. Caffeine, an anthropogenic marker for wastewater contamination of surface waters. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 691–700.
- (37) Buser, H.-R.; Poiger, T.; Müller, M. D. Occurrence and fate of the pharmaceutical drug diclofenac in surface waters: rapid photodegradation in a lake. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32, 3449–3456.

Received for review March 7, 2006. Revised manuscript received June 16, 2006. Accepted July 7, 2006.

ES060528P

Géosciences de surface (Hydrologie–Hydrogéologie)

Processus et bilan des flux hydriques d'un bassin versant de milieu tropical de socle au Bénin (Donga, haut Ouémé)

Bamory Kamagaté^a, Luc Séguis^a, Guillaume Favreau^{a,*}, Jean-Luc Seidel^a,
Marc Descloitres^b, Pascal Affaton^c

^a UMR HydroSciences (IRD, CNRS, UMI, UMII), université Montpellier-2, place Eugène-Bataillon, CC MSE, 34095 Montpellier cedex 5, France

^b IRD, UMR LTHE, BP 53, 38041 Grenoble cedex 09, France

^c Université Aix-Marseille, UMR CEREGE, Europôle de l'Arbois, BP 80, 13545, Aix-en-Provence cedex 4, France

Reçu le 26 juillet 2006 ; accepté après révision le 17 avril 2007

Disponible sur Internet le 30 mai 2007

Présenté par Ghislain de Marsily

Résumé

L'étude d'un bassin versant de 586 km² au Bénin (Afrique de l'Ouest) par des suivis hydrodynamiques et hydrochimiques, ainsi que par reconnaissance géophysique de subsurface, a permis de déterminer les processus et le bilan des flux hydriques sur deux années à pluviométrie contrastée. La recharge de la nappe phréatique s'effectue par infiltration directe des précipitations et représente de 5 à 24 % de la pluviométrie. L'écoulement à l'exutoire, limité à la saison des pluies ainsi que la minéralisation faible des eaux indiquent des flux nappe–rivière négligeables. Cette faible contribution de la nappe implique que les variations interannuelles du coefficient d'écoulement (de 14 à 28 %) sont principalement gouvernées par des flux de surface et de subsurface. **Pour citer cet article :** B. Kamagaté et al., C. R. Geoscience 339 (2007).

© 2007 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

Abstract

Hydrological processes and water balance of a tropical crystalline bedrock catchment in Benin (Donga, upper Ouémé River). Hydrodynamic, geochemical, and subsurface geophysical investigations, for two consecutive years with contrasting rainfall conditions, were used to characterize the hydrological processes occurring, and the water balance of a 586-km² watershed in Benin (Africa). The water table's monitoring shows that recharge occurs by direct infiltration of rainfall, and represents between 5 to 24% of the annual rainfall. Both surface water outflow, limited to the rainy season, and water chemistry indicate a weak groundwater contribution to river discharge. This implies that the calculated variations in annual runoff coefficients (of 14 and 28%) are mainly governed by surface and subsurface flows. **To cite this article:** B. Kamagaté et al., C. R. Geoscience 339 (2007).

© 2007 Académie des sciences. Publié par Elsevier Masson SAS. Tous droits réservés.

Mots clés : Bénin ; Aquifère libre ; Hydrochimie ; Hydrodynamique ; Rivière tropicale

Keywords : Benin; Groundwater; Hydrochemistry; Hydrodynamics; Tropical river

* Auteur correspondant.

Adresse e-mail : Guillaume.Favreau@ird.fr (G. Favreau).

Abridged English version

Introduction

In West Africa, the rainfall deficit of about 20 to 30% observed since the early 1970s [18,21] has led to a higher decrease in river discharge [23]. This implicitly non-linear relationship was mainly studied for large river basins, by indirect or conceptual methods [23,24]; the rationale is that lower rainfall resulted in lower groundwater discharge into the rivers. However, studies performed at a finer scale (e.g., [6]) suggested more complex surface–subsurface flow processes.

The AMMA project (African Monsoon Multidisciplinary Analysis, <http://amma-international.org>) was designed to better understand the African monsoon, and its hydrological impacts. For this goal, surveys have been performed since 2003 in a 586-km² catchment in central Benin (Fig. 1), a key-region for understanding the impact of climate [19], and land-use changes [14] on the regional hydrological cycle.

This paper presents the first 2-year hydrodynamic, geochemical, and subsurface geophysical surveys performed within this basin. A first estimate of the water balance is obtained for these two years, for which contrasting rainfall amounts were recorded.

Study area

The Donga River (Fig. 1) is an affluent of the Ouémé River (523 km), in central Benin [17]. The tropical climate is characterized by a dry and a rainy season, with a mean annual rainfall measured at Djougou of 1195 mm (1950–2004). The potential evapotranspiration (ETP, Penman–Monteith [10]) is of 1390 mm yr⁻¹ (2002–2005).

Altitude ranges from 520 to 340 m for a river slope of 1.7 m km⁻¹. Outcropping siliceous rocks are of metamorphic origin [1,5]. The weathered bedrock has a thickness of 10 to 25 m, and represents the matrix of the phreatic aquifer. In depth, some faults also contain deeper groundwater, in hydraulic continuity with the overlying reservoir [16]. The soils are classified as polycyclic ferruginous soils [12], but some details may change depending on the topography, rock type, or land use [11]. The natural wooded savannah has been largely cleared, and most of the land is now covered by rain-fed crop fields; a forest gallery of a few tens of metres runs along most of the streams.

The population density is of 30 inhab km⁻², and has increased recently by 4.9% yr⁻¹ (1992–2002). Most of the domestic water comes from wells scattered in the

basin. Our surveys indicate a water use of 21 L inhab day⁻¹, a value close to the 17 L inhab day⁻¹ estimated at a regional scale [15]. Considering the population density, this implies a human-induced discharge from the aquifer close to 0.2 mm yr⁻¹.

Data

Electrical resistivity data were obtained in May 2003, with a view to characterize the weathered substratum; changes were expected for differences in rock type, clay, and/or water content [8]. The electrical tomography method [22] was implemented at a scale of several hundred meters on few representative slopes; a geological survey helped in constraining the interpretation.

Hydrodynamics data records were obtained on 16 rain gauges (each 0.5 mm) and 26 wells (each 30 min or three times a day). Additional data from an upstream site were obtained in 2004 from nine piezometers screened at different depths (2, 10, and 20 m; Fig. 1). For surface waters, three limnimetric records (time steps of 5 or 30 min) represent catchments of respectively 13, 105, and 586 km² (Fig. 1). A differential GPS campaign was also performed to characterize the hydraulic potentials [16].

Hydrochemical data (temperature, pH, EC 25 °C) were obtained monthly or quarterly on 20 wells; some measurements were also performed on bulk rainfall events. Measurements on surface waters were made for springs, tributaries and on the Donga River. The limnimetric station K was equipped in June 2003 with an EC recorder (time step of 30 min). Other EC recorders with the same time step were settled in April 2004 on the nested piezometers on the Ara sub-catchment. Chemical analysis (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ for cations, HCO₃⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ for anions) were performed on samples from rainwater (18 analyses), groundwater (23 wells and 15 boreholes), seasonal springs (8 analyses), and water from the Donga River (a dozen of analyses for each station); in addition, three main flood events were surveyed by sequential sampling in 2003. All the samples were filtered in the field and subsequently analysed by capillary electrophoresis (cations and SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻) or acidic titration (HCO₃⁻), with a precision of about 5%.

Results

Subsurface geophysics

A typical example of the resistivity profiles performed within the limits of the basin [8,16] is displayed in Fig. 2; it reveals an important heterogeneity of the resistivity at the hectometric scale. The bedrock lies from 15 to 25 m

below the soil surface. Clayey materials (electrically conductive) and/or indurated covers, or quartzite outcrops (both resistive) occur at surface and may locally outcrop; the clayey layers act as preferential places for the formation of perched groundwaters.

Hydrodynamics

The total rainfall amount was of 25% lower in 2004 than in 2003, but the difference is even higher for total runoff, with a decrease of 64% (Table 1). The river flow shows rapid changes, with daily discharge reaching a maximum of $140 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ at the basin outlet; at the seasonal scale, the discharge period was shorter in 2004 than in 2003, under the influence of the seasonal rainfall distribution (Fig. 3).

The depth-to-water table ranges from less than 1 m (rainy season) up to 15 m (dry season), without any spatial relationship within the basin. The potentiometric levels are always higher than the riverbed; this observation is also valid for the more densely monitored Ara subcatchment (Fig. 1), where seasonal perched groundwater was recognized. The water table peak is reached in August, and the drop begins simultaneously with the rainfall (Fig. 3C). The water table fluctuations range between 3.3 and 12.5 m in 2003 and between 2.4 and 10.0 m in 2004, and appear synchronous at the catchment scale.

Hydrochemistry

Sampled waters are slightly acidic (pH 5–7), present a low mineralization ($<400 \mu\text{S cm}^{-1}$; Fig. 4), and are of $\text{HCO}_3\text{-Ca, Mg}$ type (some groundwaters enriched in Cl and NO_3 near villages were considered polluted). The lowest EC is observed in rainfall waters ($10 \pm 2 \mu\text{S cm}^{-1}$). Except for the very first flood events that may flush the salt accumulated for the dry season, EC measured in river waters is low ($<70 \mu\text{S cm}^{-1}$). The EC displays typical changes during flood events, with low values at the peak flow, followed by a recovery of the initial value (Fig. 5A). The phreatic groundwater EC is of $155 \pm 70 \mu\text{S cm}^{-1}$, but EC is higher for the deeper fractured bedrock ($288 \pm 80 \mu\text{S cm}^{-1}$). Perched groundwaters show lower EC, within the range of 30 to $130 \mu\text{S cm}^{-1}$ (Fig. 4).

Ionic ratios show little changes through time and, for river waters, elements related to chemical weathering (Si, Ca, Mg, Na, and HCO_3) vary proportionally to EC (Fig. 5A); potassium is an exception, probably because of its sensitivity to biochemical cycles [4]. Changes in ionic fluxes appear to mimic the peak flow with a time lag of a few hours (Fig. 5B), a possible consequence of subcatchments with different weathering rates.

Discussion

Hydrological processes

Hydrodynamics, hydrochemical, and geophysical data were crossed to decipher the natural processes in play in the basin (Fig. 6).

For groundwater flow, the water table is always in a higher position than the drainage network. The weathered bedrock acts as a storage reservoir, with a weak transmissivity (estimated of the order of $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, [16]). During the rainy season, a water table rise is observed in each point, thus indicating that recharge occurs mainly by vertical infiltration of rainfall.

The seasonal discharge of poorly mineralized river waters suggests that most of the river water originates from the subsurface. Observations of springs on hillslopes and the occurrence of perched groundwaters both suggest important subsurface flow. The river discharge may therefore be considered as a mixing of surface runoff (Hortonian runoff and flow over saturated soils) with subsurface flow from the upper metres of the soil (Fig. 6). The aquifer discharge may occur mainly through evapotranspiration processes, although locally, groundwater discharge could also occur through some deep fractures of higher porosity [1].

Water balance

Two methods were applied to constrain the hydrological balance. The first one considers natural water table fluctuation induced from rainfall events over a short period [7]: $R = h \times n$, where R represents recharge (L T^{-1}), h the water table rise (L T^{-1}), and n the specific yield (%). For our study case, h is the average seasonal rise of the water table (Fig. 3C). The calculated recharge for an n value therefore represents a minimum estimate, considering that discharge may occur during the rainy season. A range of values of 1 to 5% [9,13] was considered to quantify the influence of n on R (Table 1). The estimated recharge ranges between 5 to 24% of the total rainfall amount, in agreement with other regional estimates [13]. These recharge rates are compatible with discharge by evapotranspiration during the dry season. At slope scale, an estimate of groundwater discharge using Darcy's law (T of $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, piezometric gradients of 2–3%) shows that ETP rates of about 15–20 mm day^{-1} for forest galleries would be necessary to prevent any inflow to the river (Fig. 6). Although this range appears to be higher than the computed ETP (5–6 mm/day^{-1}), clothesline and oasis effects are known to increase ETP rates in forest gallery, possibly at a factor higher than 2 [10]; further research would however be

needed to better constrain surface water–groundwater relationships.

The second approach, based on hydrograph decomposition [2], was used to discriminate direct runoff and subsurface flow in river discharge. A two-component, one-tracer (EC) hydrograph separation model was considered (EC being representative of the ionic load: e.g., R^2 of 0.91 between EC and Ca, Fig. 5A). The different signatures were assumed roughly constant in time and space; computations were done for the K station (Fig. 1). The end-members values (direct runoff and subsurface flux) were estimated to be of 10 and 55 $\mu\text{S cm}^{-1}$, with a standard-deviation of 2 and 6, respectively. A Monte Carlo approach was used to estimate the uncertainty; sub-surface flux makes up to 68 ± 13 and $83 \pm 13\%$ of the stream flow in 2003 and 2004, respectively. This suggests that the river flow deficit has not a single origin, but results in a decrease in both surface and subsurface flows. This conclusion differs from those of other studies performed in the Sahel, where Hortonian runoff was shown to have increased following soil crusting (e.g., [26]).

Conclusion

In central tropical Benin, at the 586-km² Donga basin's scale, runoff and subsurface flow are the main contributors to stream flow, with little or no input from the aquifer. This result supplements previous studies performed in smaller (30 km²) neighbouring catchments [14], where land clearance was shown to have increased surface runoff, in accordance with the global trend [25]. These results will first help in improving the relevancy of the regional hydrological models [3,20,27]; on a broader perspective, they will also contribute to a better understanding of the origin of the decrease in river discharge observed for the past decades in West Africa [18,23].

1. Introduction

En Afrique de l'Ouest, sous régime de mousson, la sécheresse en cours depuis le début des années 1970, caractérisée par une diminution de l'ordre de 20 à 30 % de la pluviométrie [18,21], a engendré une diminution encore plus importante des débits [23]. Au centre du Bénin, sur la zone d'étude considérée, le déficit des écoulements, de l'ordre de 40 %, correspond à une diminution de la pluviométrie de 15 à 20 % [18]. Cette relation implicitement non linéaire entre pluie et débit, ainsi que sa variabilité spatiotemporelle, sont encore mal comprises à l'échelle régionale ; les principales études

ont jusqu'à présent été menées à partir de données hydrodynamiques acquises sur de grands bassins versants (de l'ordre de 10 000 à 100 000 km²), par des approches indirecte ou conceptuelle (tests statistiques ; calculs de coefficients de tarissement [23,24]). L'explication proposée est que la diminution relativement plus importante des débits trouve son origine dans une réduction durable des apports en eau souterraine. Si la validation de cette hypothèse nécessite d'être effectuée par une analyse des processus physiques, à une échelle comparable à celle des observations de surface (données piézométriques disponibles sur plusieurs milliers de kilomètres carrés, sur la période pluridécennale des observations de débits), des éléments de réponse peuvent cependant être apportés par la caractérisation des processus physiques affectant les différents réservoirs hydriques d'un bassin versant représentatif, étudié sur des années à pluviométrie et écoulements contrastés. En Afrique subsaharienne, les rares études existant à fine échelle (bassins versants expérimentaux de l'ordre du kilomètre carré (e.g. [6]), montrent que la discrimination des écoulements est améliorée par une approche pluridisciplinaire des différents termes du bilan.

Le programme international AMMA (Analyse multidisciplinaire de la mousson africaine ; <http://amma-international.org>) a été initié en vue d'améliorer les connaissances sur la mousson ouest-africaine et de son impact hydrologique. Différents sites instrumentés font l'objet, depuis 2003, de suivis renforcés, dont celui du bassin versant de la Donga (Ouémé supérieur) au Bénin (Fig. 1). Sa superficie (586 km²) en fait un objet

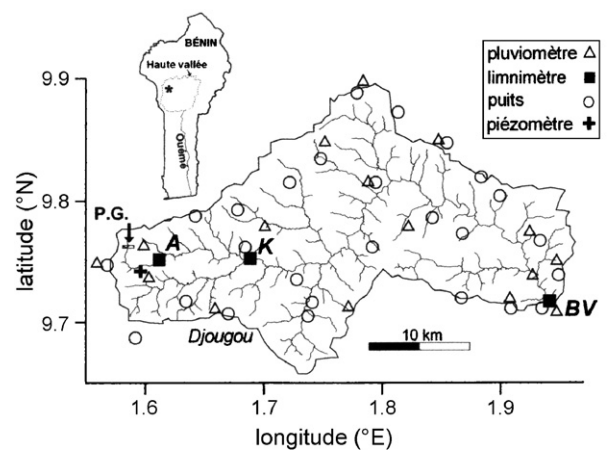


Fig. 1. Localisation du bassin versant de la Donga au Bénin (encart, symbole étoilé) et détails du dispositif de suivi hydrologique (2003–2004).

Fig. 1. Location of the Donga watershed in Benin (black star symbol, small inset) and details of the hydrological survey network (2003–2004).

hydrologique intermédiaire entre les grands bassins régionaux et les bassins expérimentaux ; cette échelle rend possible une caractérisation des processus hydrologiques tout en permettant, en terme de bilan, une intégration suffisamment représentative des variations spatiotemporelles naturelles. À l'échelle régionale, de même que l'analyse de la variation spatiotemporelle de la pluviométrie [19] ou de la caractérisation spatiale des sols [14], la connaissance des processus surface–souterrain est un élément fondamental pour appréhender la variabilité temporelle des ressources hydriques.

Dans cette note, nous présentons les premiers résultats des suivis hydrodynamiques (piézométrie et débits) et hydrochimiques (physicochimie et ions majeurs) réalisés sur le bassin versant de la Donga au cours de deux années à pluviométrie contrastée (1514 mm en 2003, 1140 mm en 2004). L'analyse des processus en jeu sur le bassin, appuyée par des mesures de géophysique de subsurface (résistivité), permet d'obtenir une première estimation du bilan hydrologique. Le schéma des flux hydriques proposé relativise, à l'échelle de l'étude, l'impact de l'aquifère sur les flux de surface et suggère une importance prépondérante des écoulements de surface et de subsurface comme facteurs de la variabilité interannuelle des débits observés à l'exutoire.

2. Zone d'étude

Le bassin de la rivière Donga est un affluent de l'Ouémé, le plus grand fleuve du Bénin (523 km), dont la haute vallée couvre une superficie de 14 300 km² [17]. Il se situe au Centre-Ouest du Bénin (Fig. 1), sous climat tropical de type soudano-guinéen, à saisons contrastées (alternance d'une saison sèche et d'une saison pluvieuse). Sur ce bassin versant, la pluviométrie moyenne annuelle observée à la station météorologique de Djougou, sur la période 1950–2004, est de 1195 mm (1280 mm de 1950 à 1969, 1150 mm de 1970 à 2004) ; l'essentiel des pluies (60 %) se concentre entre juillet et septembre. L'évapotranspiration potentielle (ETP) calculée par la méthode de Penman–Monteith [10] est de 1390 mm an⁻¹ (2002–2005) ; à l'échelle mensuelle, elle montre une faible variabilité saisonnière, avec un maximum de 5 à 6 mm j⁻¹ en saison sèche et un minimum de 3 à 4 mm j⁻¹ en saison des pluies.

La topographie du bassin est vallonnée, avec des altitudes comprises entre 520 m à l'amont (ouest) et 340 m à l'exutoire (est), avec une pente moyenne de la rivière de 1,7 m km⁻¹. Les roches sont essentiellement des formations métamorphiques de la bordure est du craton Ouest-Africain, datées du Protérozoïque

supérieur et constituées de granites, de granito-gneiss et de schistes [1,5]. Les altérites, principalement silteuses et argileuses sur une épaisseur de 10 à 25 m, constituent l'aquifère de la nappe libre. Localement et plus en profondeur, des fractures du socle peuvent constituer un réservoir pérenne, en continuité hydraulique avec la couverture altérée du socle [16].

Les sols régionaux, de type « ferrugineux tropicaux lessivés » [12] sont de nature variable en fonction de leur position topographique, de la nature des roches sous-jacentes ou de l'anthropisation du site (sols localement hydromorphes, indurés, peu lessivés ou lessivés [11]). La végétation climacique est constituée d'une savane à *Isoberlinia sp.* à couvert herbacé continu (*Andropogon sp.*, *Hypparhenia sp.*). Cette végétation naturelle est aujourd'hui largement dégradée en une mosaïque de champs (igname, manioc, sorgho, maïs, coton). À l'aval des versants, les principaux axes de drainage sont bordés sur 10 à 20 m par une dense forêt-galerie.

L'activité socio-économique, hormis la ville de Djougou (20 000 habitants) est essentiellement rurale et basée sur des cultures pluviales (absence d'irrigation). La densité de la population, proche de 30 hab km⁻², connaît une croissance annuelle de 4,9 % par an (1992–2002) ; l'essentiel des ressources en eau à usage domestique provient d'une multitude de puits villageois, disséminés sur l'ensemble du bassin. Des suivis de terrain des puisages quotidiens, effectués en 2003 dans six villages représentatifs, indiquent une consommation domestique de l'ordre de 21 L hab⁻¹ j⁻¹, proche de celle de 17 L hab⁻¹ j⁻¹ estimée pour l'ensemble du haut Ouémé [15]. Compte tenu de la population du bassin de la Donga, cela implique des prélèvements anthropiques faibles, de l'ordre de 0,2 mm an⁻¹.

3. Données

Des données préliminaires sur l'organisation de la couverture d'altération ont été obtenues en mai 2003 par des prospections géophysiques basées sur la résistivité électrique [8]. Dans ce type de milieu, ce paramètre présente des contrastes importants en fonction de la nature des roches, des teneurs en eau ou en argile. La méthode de la tomographie électrique [22] a été mise en œuvre sur plusieurs versants du bassin, à une échelle pluri-hectométrique. En parallèle aux mesures, des relevés géologiques ont été effectués pour contraindre l'interprétation.

Les données hydrodynamiques sont issues de 16 pluviomètres, de 26 puits suivis en piézométrie et de trois stations limnimétriques ; ces stations représentent, d'amont en aval, des bassins emboîtés, de superficies

croissantes (Ara-pont (A), 13 km² ; Donga-Kolokondé (K), 105 km² ; et Donga-pont BV, 586 km² ; Fig. 1). En complément, à plus fine échelle, des données issues d'un site à l'amont du bassin où neuf piézomètres ont été crépinés à différentes profondeurs (2, 10 et 20 m) sont disponibles depuis 2004 (Fig. 1). Les pluviomètres enregistreurs permettent de discriminer les événements par cumuls de 0,5 mm. Les niveaux de la nappe libre ont été enregistrés à des pas de temps de 30 min (13 sites) et/ou par lectures tri-journalières (23 sites). Les trois stations limnimétriques considérées, étalonnées, ont bénéficié d'enregistrements au pas de temps de 5 min pour les deux stations à l'amont (A, K) et de 30 min pour la station à l'aval (exutoire). L'ensemble des piézomètres et des échelles limnimétriques ont été nivelés par GPS différentiel pour caractériser la distribution spatiale des potentiels hydrauliques [16].

Les données hydrochimiques sont constituées de suivis mensuels à trimestriels des paramètres physico-chimiques – température, pH, conductivité électrique (CE, à 25 °C) – sur une vingtaine de puits et forages. Des mesures ont également été effectuées sur le cumul d'une dizaine d'événements pluvieux sur cinq pluviomètres de l'amont du bassin, ainsi que dans les eaux de surface, en divers points du bassin (sources, affluents et cours principal de la Donga). La station limnimétrique de Donga-Kolokondé (K, Fig. 1) fait l'objet depuis juin 2003 d'un suivi automatique de la CE à des pas de temps de 30 min ; sur les piézomètres du site expérimental de l'amont du bassin, des enregistrements de la CE à pas de temps de 30 min sont également effectués depuis avril 2004. En parallèle à ces mesures, des analyses de la chimie des ions majeurs (Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺, K⁺ pour les cations, HCO₃⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻ pour les anions) ont

été réalisées sur des eaux de pluie (18 analyses), de la nappe (23 puits et 15 forages), de sources temporaires (8 analyses) et du cours principal de la Donga (une douzaine d'analyses par station limnimétrique). Pour les eaux de la Donga, un échantillonnage à haute fréquence a également pu être effectué sur trois crues majeures en 2003. L'ensemble des échantillons, filtrés in situ, a été analysé avec une précision de 5 % par électrophorèse capillaire (cations et SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻) ou titration acide (HCO₃⁻) au laboratoire HydroSciences de Montpellier (France).

4. Résultats

4.1. Géophysique de subsurface

Plusieurs profils de résistivité électrique transversaux aux talwegs ont été réalisés par tomographie en différents points du bassin [8,16]. Un exemple typique de profil de résistivité, obtenu en amont du bassin, est présenté sur la Fig. 2 ; ce profil montre une hétérogénéité importante de l'altération à une échelle hectométrique. Les formations argileuses et/ou argilo-sableuses électriquement conductrices sont organisées en lentilles parfois affleurantes ; cette distribution suggère que des nappes perchées peuvent se mettre en place, les formations argileuses constituant des niveaux imperméables. Des cuirasses superficielles se notent par de fortes résistivités électriques. Le socle, électriquement résistant, se rencontre entre 15 et 25 m sous la surface. Son modelé présente de faibles ondulations sans relation avec la topographie. Localement, des formations massives de plus forte résistance (par exemple, des quartzites), propices au ruissellement, affleurent (Fig. 2).

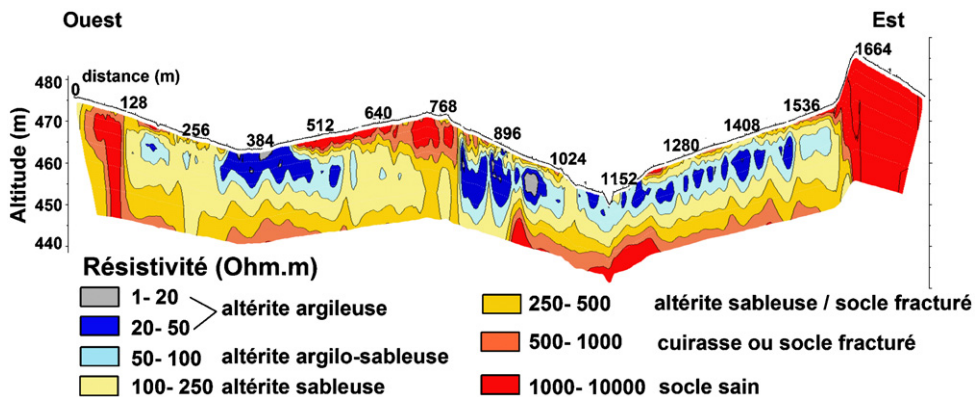


Fig. 2. Coupe de distribution des résistivités sur un versant représentatif du sous-bassin d'Ara, mai 2003 (localisée à « PG », Fig. 1). L'équivalence entre résistivité et type de terrain est proposée sur la base de mesures de résistivité sur affleurement.

Fig. 2. Resistivity cross-section in the Ara watershed in May 2003 (located as "PG" in Fig. 1). The geological interpretation is based on resistivity measurements made on different outcropping surfaces.

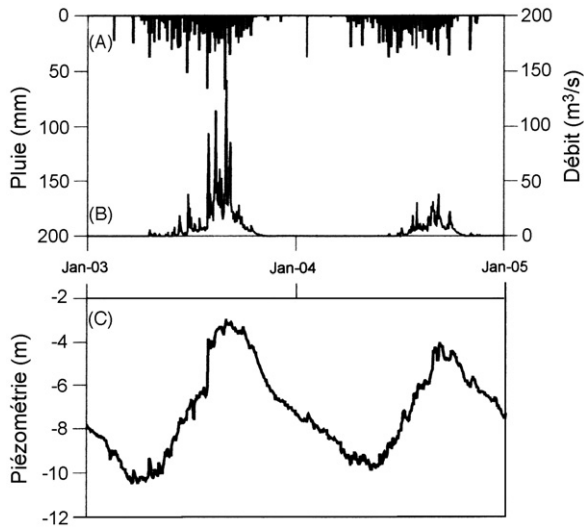


Fig. 3. Lames journalières précipitées (A), lames journalières écoulées à l'exutoire du bassin (B) et profondeur moyenne journalière de la nappe (C) pour les années 2003 et 2004.

Fig. 3. Daily rainfall (A), daily runoff at the watershed outlet (B), and mean daily water table depth (C) for years 2003 and 2004.

4.2. Hydrodynamique

Pour les deux années suivies, les pluies présentent une saisonnalité similaire, avec un pic mensuel en juillet–août (Fig. 3A). La pluviométrie présente une diminution du cumul de 25 % (1514 mm en 2003, 1140 mm en 2004, Tableau 1). Cette différence se trouve accentuée (64 %) dans les écoulements de surface à l'exutoire (429 mm en 2003, 156 mm en 2004), avec des coefficients d'écoulement à l'exutoire

respectivement de 28,3 et 13,7 % (Tableau 1). Les mêmes conclusions peuvent être apportées pour les sous-bassins emboîtés A et K (Tableau 1). En terme de processus, l'écoulement présente une dynamique rapide, avec des crues journalières pouvant atteindre $140 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ (Fig. 3B). À l'échelle saisonnière, la durée de l'écoulement apparaît plus courte en 2004 qu'en 2003 (120 contre 210 jours), tributaire de l'occurrence de pluies rapprochées.

La profondeur de la nappe est comprise entre 15 m (saison sèche) et moins de 1 m sous le sol (saison des pluies), en relative indépendance par rapport à la position dans le bassin. À cette échelle, la piézométrie de la nappe est toujours en position haute par rapport au lit de la rivière. Cette observation est également valable à l'échelle du sous-bassin versant d'Ara, plus densément équipé. Sur ce site, les piézomètres crépinés à 10 et 20 m montrent une piézométrie identique (nappe phréatique pérenne des altérites), tandis que ceux crépinés à 2 m captent un niveau saturé à potentiel plus élevé (nappe perchée temporaire). Le maximum piézométrique de la nappe phréatique est atteint en août–septembre, après une hausse plurimétrique des niveaux, sans répartition particulière des amplitudes de fluctuation sur le bassin. De même que les écoulements de surface, la décrue piézométrique s'amorce dès la fin des précipitations régulières, pour atteindre un minimum en mars–avril (Fig. 3C). Ces fluctuations piézométriques montrent, en comparaison interannuelle, une différence moindre que celle des débits (Fig. 3B) : l'amplitude des chroniques varie de 3,3 à 12,5 m (moyenne : $7,4 \pm 2,8 \text{ m}$) en 2003 et de 2,4 à 10,0 m (moyenne : $5,3 \pm 2,3 \text{ m}$) en 2004. La nappe phréatique

Tableau 1

Bilan hydrologique pour les deux années de suivi à l'échelle du bassin versant (BV) ; la pluie (P) et le débit (Q) sont également calculés pour les deux autres exutoires intermédiaires (A et K, cf. Fig. 1)

Table 1

Water balance for the two surveyed years at the basin scale (BV); rainfall (P) and outflow (Q) are also reported for the two intermediate outlets (A and K, cf. Fig. 1)

	P (mm)			Q (mm), [Q/P] (%)			R (mm), [R/P]%		ETR (mm)
	A	K	BV	A	K	BV	BV, $n = 1 \%$	BV, $n = 5 \%$	
2003	1634	1580	1514	480 [29.4]	437 [27.7]	429 [28.3]	74 [4.9]	370 [24.4]	1085
2004	1066	1095	1140	158 [14.8]	106 [9.6]	156 [13.7]	53 [4.6]	265 [23.2]	984

La recharge de la nappe (R) est estimée par la méthode des fluctuations piézométriques pour deux valeurs possibles de la porosité efficace de l'aquifère ($n = 1 \%$, $n = 5 \%$) ; l'évapotranspiration réelle (ETR) est déduite par soustraction aux termes du bilan externe du bassin ($P - Q$), en négligeant le stockage interannuel dans l'aquifère (absence de tendance piézométrique) et les prélèvements anthropiques ($0,2 \text{ mm an}^{-1}$).

Groundwater recharge (R) is estimated by the water table fluctuation method for two possible values of the specific yield ($n = 1 \%$, $n = 5 \%$); effective evapotranspiration (ETR) is deducted from the external terms of the balance ($P - Q$), considering no groundwater storage at the interannual scale and neglecting the human water consumption (0.2 mm yr^{-1}).

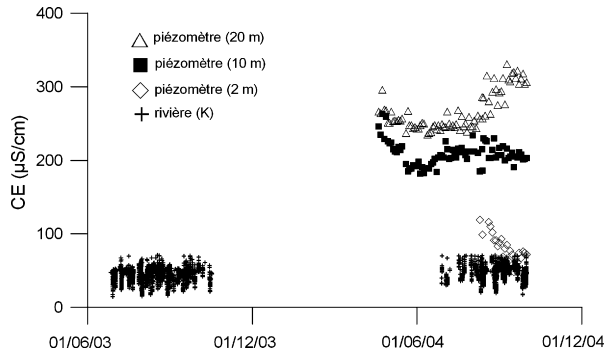


Fig. 4. Suivis des fluctuations de la conductivité électrique (CE) des eaux.

Fig. 4. Seasonal EC surveys of surface and groundwaters.

des altérites apparaît donc de dynamique synchrone à l'échelle du bassin, avec une continuité hydraulique effective à l'échelle des versants.

4.3. Hydrochimie

Les eaux échantillonnées sont peu minéralisées (hormis quelques sites pollués enrichis en NO_3 et Cl), avec des CE généralement inférieures à $400 \mu\text{S cm}^{-1}$ (Fig. 4). Les eaux sont à tendance acide (pH 5–7) et de faciès chimique majoritairement bicarbonaté calcomagésien, en accord avec la nature silicatée des roches. La température des eaux de la nappe (27 à 28°C) est légèrement supérieure à la température moyenne interannuelle à la station de Djougou ($26,4^\circ\text{C}$).

Les pluies montrent des CE faibles, de l'ordre de $10 \mu\text{S cm}^{-1}$. Ces valeurs sont logiquement inférieures à celles des eaux de surface (Donga et affluents) dont la CE, hormis les tout premiers événements lessivants de la saison, reste faible en valeur absolue ($<70 \mu\text{S cm}^{-1}$). En valeur relative, la CE montre des fluctuations systématiques en cours de crue : à une chute de CE en début d'hydrogramme, succède un recouvrement lent (quelques jours) de la CE initiale (la Fig. 5A représente une crue composite à l'exutoire). En termes de flux ioniques, la dynamique géochimique montre des variations similaires, mais retardées de quelques heures par rapport au débit (Fig. 5B) ; cette diachronie peut s'expliquer par des contributions variables de sous-bassins aux taux d'érosion chimique différents. D'amont en aval du bassin, en période d'inter-crue, une faible augmentation de la CE est perceptible (de 39 ± 5 à $65 \pm 7 \mu\text{S cm}^{-1}$ pour A et BV) ; l'explication la plus probable réside dans une augmentation de la longueur moyenne des versants et donc du temps de transit de l'écoulement de subsurface. À l'échelle saisonnière comme à l'interannuel pour les deux années

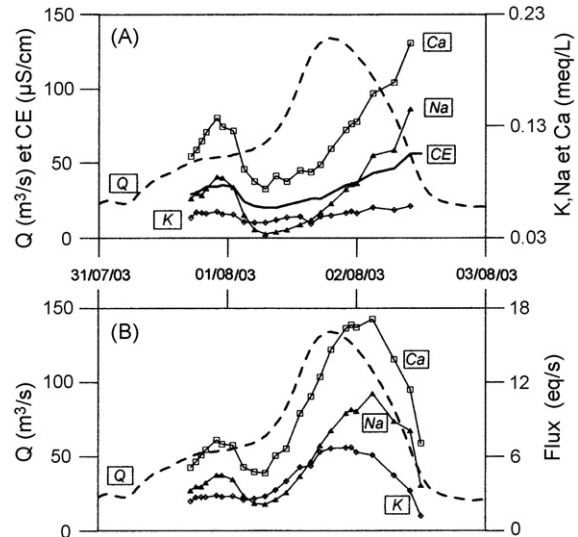


Fig. 5. Fluctuations typiques de la chimie des eaux mesurées à l'exutoire au cours de la crue composite du 1^{er} août 2003. A : concentrations (meq L^{-1}), B : flux (equiv s^{-1}).

Fig. 5. Typical changes in surface water chemistry during the composite flood of 1st August 2003 at the watershed outlet. A: ionic content (meq L^{-1}), B: flux (equiv s^{-1}).

suivies, aucune tendance à l'augmentation de la CE des eaux de la rivière n'est observée (Fig. 4).

La nappe phréatique (altérites) montre des valeurs nettement supérieures, en moyenne de $155 \pm 70 \mu\text{S cm}^{-1}$; plus en profondeur, les eaux des forages (socle) montrent des valeurs encore plus élevées ($288 \pm 80 \mu\text{S cm}^{-1}$) ; cela témoigne d'un temps de résidence probablement plus important. Sur le site de plus fine investigation, à l'amont du bassin, les suivis hydrochimiques effectués en 2004 permettent de préciser ces observations. La nappe perchée (2 m) montre des CE fluctuant entre 30 et $130 \mu\text{S cm}^{-1}$ (moyenne de $75 \pm 30 \mu\text{S cm}^{-1}$), alors que celles relatives aux piézomètres crépinés à 10 et 20 m sont respectivement de l'ordre de 200 et $250 \mu\text{S cm}^{-1}$ (Fig. 4).

En termes de minéralisation, les rapports ioniques montrent une grande constance dans le temps et l'espace. Pour les eaux de la rivière (Fig. 5A), les éléments majeurs liés à l'altération (Si, Ca, Mg, Na et HCO_3) fluctuent proportionnellement à la CE ; l'ion K fait exception et montre un comportement variable, vraisemblablement en raison d'une sensibilité plus grande aux cycles biogéochimiques [4]. Au final, les eaux issues de différentes profondeurs (subsurface, nappe des altérites et socle profond) montrent des rapports ioniques peu différenciés, reflet de l'homogénéité d'ensemble des faciès chimiques des eaux du bassin.

5. Discussion

5.1. Processus hydrologiques

Le croisement d'informations de la géophysique, de l'hydrodynamique et de la géochimie permet de reconstituer un schéma cohérent des processus en jeu sur le bassin (Fig. 6).

La nappe phréatique, libre, est, sur tout le bassin, en position haute par rapport au réseau hydrographique. Elle occupe les versants en continuité hydraulique, comme en témoignent les mesures piézométriques. Les coupes géophysiques montrent qu'elle baigne différents terrains organisés en lentilles silto-argileuses ou sableuses. Au cours de la saison des pluies, elle montre en tout point des fluctuations saisonnières, d'amplitude variable et sans organisation spatiale particulière ; la recharge apparaît donc principalement de type direct, par percolation des eaux de pluie et infiltration à travers la zone non saturée ; en certains points du bassin cependant, l'existence de sols indurés (cuirasse) et/ou d'affleurements du socle peut induire un ruissellement localisé avant infiltration. La nature silto-argileuse à sablo-argileuse du manteau altéritique milite pour un rôle essentiellement capacitif du réservoir ; cette interprétation a été confirmée par essais de pompage,

avec des débits spécifiques de l'ordre de $1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1} \text{ m}^{-1}$ et des perméabilités de l'ordre de 10^{-5} m s^{-1} [16].

Le caractère temporaire des eaux de la Donga (absence de « débit de base ») traduit une origine superficielle des écoulements. Lors des pics de crue, les eaux présentent une minéralisation très faible, proche de celle des pluies ; en période d'inter-crue, les écoulements sont de faible minéralisation, de chimisme voisin de celui des nappes perchées saisonnières, tel qu'observé à leurs émergences en de multiples points du bassin [16]. L'écoulement à l'exutoire peut donc être considéré comme composé d'un flux rapide (ruissellement Hortonien sur les surfaces indurées et écoulement sur surfaces saturées) et d'un flux retardé de subsurface (vidange des nappes perchées), sans contribution significative de la nappe des altérites à l'écoulement. La vidange de la nappe semble donc s'effectuer essentiellement par des transferts verticaux par évapotranspiration (strate arborée) et éventuellement, vers des fractures du socle plus en profondeur, via des brèches tectoniques à forte porosité [1] ; cependant, à une échelle de $10\,000 \text{ km}^2$, le haut Ouémé présente un tarissement annuel, ce qui milite plutôt pour des circulations dans le socle faibles, ou d'extension limitée.

5.2. Bilan hydrologique

Deux méthodes sont appliquées pour contraindre le bilan hydrologique du bassin. La première est basée sur les fluctuations piézométriques de la nappe libre et a pour objet une estimation de la recharge annuelle. La deuxième est basée sur une décomposition des hydrogrammes de crue et a pour objet de discriminer la part des écoulements rapides et de subsurface dans les flux à l'exutoire.

L'estimation de la recharge par la méthode des fluctuations piézométriques suppose une nappe libre, rechargée par les précipitations en un temps court [7] ; elle peut s'exprimer selon l'équation $R = h \times n$, où R représente la recharge (L T^{-1}), h l'amplitude piézométrique observée sur la période considérée (L T^{-1}) et n la porosité efficace (%), adimensionnel). Pour notre cas d'étude où la recharge s'effectue en quelques mois, l'amplitude piézométrique considérée est la valeur moyenne entre le minimum de saison sèche et le maximum de la saison des pluies (Fig. 3C). L'estimation obtenue pour une valeur n considérée représente alors, du fait (1) d'une probable vidange concomitante à la recharge et (2) d'une amplitude de fluctuation parfois limitée par le niveau du sol, une estimation a minima de la recharge effective. Les prélèvements villageois, susceptibles d'induire un rabattement local de la nappe, ont probablement une influence minime, les fluctuations

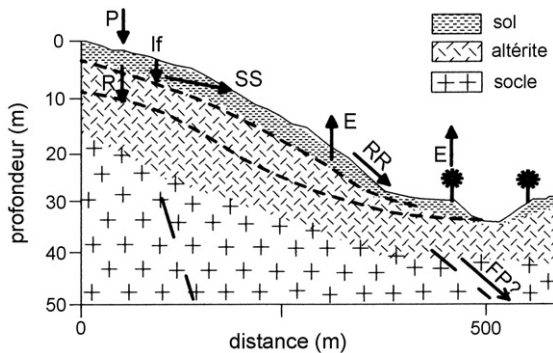


Fig. 6. Schéma conceptuel des flux hydriques à l'échelle d'un versant, d'après les observations hydrologiques, géochimiques et géophysiques réalisées sur le bassin de la Donga. P : Pluie, E : évapotranspiration, If : infiltration, R : recharge, RR : ruissellement rapide (ruissellement Hortonien et sur surface saturée), SS : flux de subsurface, Fp : flux profond. Les niveaux saisonniers minimum et maximum de la nappe phréatique sont indiqués en tiretés.

Fig. 6. Conceptual cross-section of the water flux at a hillslope scale, according to the hydrological, geochemical, and geophysical observations made in the Donga catchment. P: rainfall, E: evapotranspiration, If: infiltration, R: recharge, RR, runoff (Hortonian runoff and runoff on saturated surface), SS: subsurface flow, Fp: deep groundwater flow. Dotted lines represent minimum and maximum seasonal levels of the water table.

mesurées dans les piézomètres expérimentaux présentant des amplitudes similaires à celles obtenues dans les puits. L'influence des flux souterrains provenant de l'amont des points de mesure est considérée comme négligeable, les observations réalisées sur des transects piézométriques le long de versants montrant de faibles différences de fluctuation saisonnière (<15 %). Pour quantifier l'impact du choix de n sur la recharge estimée, une gamme de 1 à 5 % a été retenue pour la porosité efficace (Tableau 1), en accord avec les valeurs généralement admises pour les altérites de socle en Afrique de l'Ouest [9,13]. La recharge déduite est de 74 à 370 mm an⁻¹ (2003) et de 53 à 265 mm an⁻¹ (2004), soit de 5 à 24 % du total pluviométrique. Ces coefficients de recharge sont compatibles avec la gamme de 20 à 30 % obtenue pour des aquifères en zone de socle et sous climat soudanien [13]. À l'échelle du bassin, ces chiffres apparaissent compatibles avec des flux d'exfiltration par évapotranspiration pendant les cinq à six mois de la saison sèche. À l'échelle des versants (Fig. 6), une estimation des flux souterrains peut être effectuée par l'application de la loi de Darcy : sur la base des paramètres de l'aquifère (perméabilité de 10⁻⁵ m s⁻¹, épaisseur saturée de 10 à 20 m, gradients hydrauliques de l'ordre de 2 à 3 %), les flux parvenant aux talwegs sont de l'ordre de 0,3 m³ m⁻¹ j⁻¹. En considérant une largeur de forêts-galeries de 20 m, un flux d'évapotranspiration de l'ordre de 15 à 20 mm j⁻¹ serait alors suffisant pour empêcher toute contribution du souterrain au réseau hydrographique. Selon [10], en raison de l'effet d'oasis et de leur organisation linéaire, l'ETP des forêts galeries peut être d'au moins un facteur 2 supérieure à l'ETP de 5 à 6 mm j⁻¹ en saison sèche, calculée selon les seuls paramètres atmosphériques. En première approche, l'ordre de grandeur des flux souterrains apparaît donc compatible avec des flux d'exfiltration gouvernés par évapotranspiration ; des études complémentaires seraient cependant nécessaires pour mieux quantifier les flux hydriques à l'aval des versants.

En accord avec les processus identifiés, une décomposition de l'hydrogramme en deux écoulements (ruissellement, RR, et flux de subsurface, SS) a été retenue. Les hypothèses classiques [2] suivantes ont été adoptées : (1) on a invariance spatiotemporelle de la signature des réservoirs contributeurs ; (2) la CE représente une valeur représentative de la charge ionique issue de l'altération. Pour notre cas d'étude, des variations temporelles du chimisme sont cependant notées en subsurface (Fig. 4) et K⁺ évolue indépendamment de la CE (Fig. 5A) ; ces écarts restent suffisamment mineurs (par exemple, R² de 0,91 entre CE et Ca, Fig. 5A) pour justifier, en première approche, les hypothèses. Des

observations réalisées à la station « A » montrent des CE proches de celles de l'eau de pluie durant les pics de crue (8 < CE < 17 μS cm⁻¹), ce qui peut justifier de l'assimilation de la CE des pluies (10 ± 2 μS cm⁻¹) au pôle RR. En considérant les valeurs de CE mesurées aux trois stations en période d'inter-crue, une valeur de 55 ± 6 μS cm⁻¹ a été fixée au pôle SS ; cette valeur est dans la gamme de celles observées pour les nappes perchées (75 ± 30 μS cm⁻¹). Les calculs se rapportent à la station K (Fig. 1), équipée d'un enregistreur de CE sur les deux années considérées, aux valeurs de CE proches de celles de l'exutoire (53 ± 8 et 65 ± 7 μS cm⁻¹ respectivement, en période d'inter-crue). Pour tenir compte de l'incertitude sur les pôles, une simulation a été réalisée par la méthode de Monte Carlo (tirage des valeurs des pôles dans des lois normales de moyenne et écart-type précédemment donnés). Les flux de subsurface représentent 68 ± 13 % et 83 ± 13 % de l'écoulement total, respectivement en 2003 et 2004 ; à l'échelle intra-saisonnière, aucune évolution significative des contributions n'est observée. Sur cette partie du bassin versant, les sommes des écoulements rapides et de subsurface peuvent donc être estimées respectivement à 140 et 297 mm en 2003, et à 18 et 88 mm en 2004. Pour ces deux années à écoulement contrasté, ces calculs suggèrent que la baisse des écoulements n'a pas une origine unique, mais résulte d'un déficit combiné des flux de surface et de subsurface. Ce processus s'avère donc distinct de celui observé plus au nord au Sahel, où le déficit pluviométrique combiné au déboisement a provoqué la seule augmentation du ruissellement Hortonien sur surfaces encroûtées (par exemple, [26]) ; en zone soudanienne, un sol plus développé favorise l'infiltration locale et les flux de subsurface, dont la réponse au déficit pluviométrique peut être différente, en amplitude, de celle du ruissellement.

6. Conclusion

Cette étude, basée sur une approche couplée hydrodynamique et hydrochimique des flux hydriques, montre que l'origine des écoulements sur le bassin versant de la Donga est à dominante superficielle. Ce résultat précise et complète, pour le haut Ouémé, des études antérieures sur un sous-bassin moins étendu (30 km²), où l'impact de la mise en culture a engendré une augmentation du ruissellement et une réduction de l'évapotranspiration [14], en accord avec la tendance observée à l'échelle globale [25]. À terme, par une meilleure prise en compte des processus hydrologiques et de la variabilité interannuelle des flux, une amélioration des modèles hydrologiques établis pour

le haut Ouémé [3,20,27] est attendue ; en retour, ces modèles permettront de valider la cohérence des gammes de valeurs estimées pour les différents paramètres du bilan hydrologique du bassin.

Ces résultats constituent une première étape dans l'étude hydrologique de ce bassin versant. Dans le cadre du programme AMMA, un suivi à plus long terme permettra de préciser encore davantage l'importance respective du ruissellement et des écoulements de subsurface dans la variabilité interannuelle des débits. Dans une perspective plus large, cette étude représente également une contribution à une meilleure connaissance de la variabilité spatiotemporelle des flux surface-souterrain et de son impact sur l'hydrologie de l'Afrique tropicale [18,23].

Remerciements

Une part importante de l'acquisition de données de terrain a été assurée par S. Afouda, M. Arjounin, J.-M. Bouchez, F. Jacquin, F. Malinur et T. Ouani, techniciens de l'IRD au Bénin. Les traitements des données pluviométriques et hydrométriques ont été coordonnés respectivement par L. Le Barbé et C. Peugeot (IRD). La direction de l'hydraulique de Djougou (MMEH, Bénin) a permis l'accès aux données et aux infrastructures hydrauliques du bassin. Les villageois de la zone étudiée sont remerciés pour leur accueil et leur participation active à certains suivis. Ce travail a été rendu possible par une bourse de thèse de la Côte d'Ivoire (B. Kamagaté), par les financements institutionnels des programmes français ECCO-PNRH (2003–2006) et ORE (2002–2010), ainsi que par le soutien du projet européen AMMA-EU (2005–2009).

Références

- [1] P. Affaton, Le bassin des Voltas (Afrique de l'Ouest) : une marge passive, d'âge Protérozoïque supérieur, tectonisée au Panafricain (600 ± 50 Ma), thèse, université Aix-Marseille-3, 1987, Orstom Éditions, collection « Études et thèses », Paris, 1990 (499 p.).
- [2] J.-L. Boeglin, Y. Tardy, Érosion chimique et mécanique sur le bassin amont du Niger (Guinée, Mali). Découpage en quatre écoulements, C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. IIa 325 (1997) 125–131.
- [3] H. Bormann, T. Fass, S. Giertz, B. Junge, B. Diekkrüger, B. Reichert, A. Skowronek, From local hydrological process analysis to regional hydrological model application in Benin: concept, results and perspectives, Phys. Chem. Earth 30 (2005) 347–356.
- [4] J.-J. Braun, B. Dupré, J. Viers, J.-R. Ndam Ngoupayou, J.-P. Bedimo Bedimo, L. Sigha-Nkamdjou, R. Freydier, H. Robain, B. Nyeck, J. Bodin, P. Oliva, J.-L. Boeglin, S. Stemmler, J. Berthelin, Biogeohydrodynamic in the forested humid tropical environment: the case study of the Nsimi small experimental watershed (south Cameroon), Bull. Soc. geol. France 173 (2002) 347–357.
- [5] BRGM/OBM, Carte géologique au 1/200 000^e, feuille de Djougou–Parakou–Nikki, Office béninois des mines, Cotonou, République du Bénin, 1984.
- [6] P. Chevallier, O. Planchon, Hydrological processes in a small humid savannah basin (Ivory Coast), J. Hydrol. 151 (1993) 173–191.
- [7] R.S. Crosbie, P. Binning, J.D. Kalma, A time series approach to inferring groundwater recharge using the water table fluctuation method, Water Resour. Res. 41 (2005), doi:10.1029/2004WR003077.
- [8] M. Descloitres, M. Wubda, Y. Le Troquer, Prospections géophysiques sur le bassin versant d'Ara : électrique 2D et électromagnétisme EM34 ; Compte-rendu de mission du 5 au 14 mai 2003, Rapport technique IRD, Ouagadougou, Burkina-Faso, 2003 (15 p.).
- [9] M. Engalenc, Méthode d'étude et de recherche de l'eau souterraine des roches cristallines de l'Afrique de l'Ouest, CIEH, Maisons-Alfort, France, 1978 (318 p.).
- [10] FAO, Crop Evapotranspiration – Guidelines for computing crop water requirements. FAO Irrigation and Drainage paper, 56, Rome, 1998. Available online at: <http://www.fao.org/docrep/X0490E/X0490E00.htm>.
- [11] P. Faure, Carte pédologique de reconnaissance au 1:200 000^e, feuille de Djougou, Orstom Éd., Paris, France, 1977.
- [12] P. Faure, B. Volkoff, Some factors affecting regional differentiation of the soils in the Republic of Benin (West Africa), Catena 32 (1998) 281–306.
- [13] C. Filippi, F. Milville, D. Thiery, Évaluation de la recharge naturelle des aquifères en climat soudano-sahélien par modélisation hydrologique globale : application à 10 sites au Burkina-Faso, J. Sci. Hydrol. 35 (1990) 29–48.
- [14] S. Giertz, B. Junge, B. Diekkrüger, Assessing the effects of land use change on soil physical properties and hydrological processes in the sub-humid tropical environment of West Africa, Phys. Chem. Earth. 30 (2005) 485–496.
- [15] K. Hadjer, T. Klein, M. Schopp, Water consumption embedded in its social context, north-western Benin, Phys. Chem. Earth 30 (2005) 357–364.
- [16] B. Kamagaté, Fonctionnement hydrologique et origine des écoulements sur un bassin versant en milieu tropical de socle au Bénin : bassin versant de la Donga (haute vallée de l'Ouémé), thèse, université Montpellier-2, France, 2006 (319 p.).
- [17] L. Le Barbé, G. Alé, B. Millet, H. Texier, Y. Borel, R. Gualde, Les ressources en eaux superficielles de la République du Bénin, IRD Éditions, collection « Monographies hydrologiques », n° 11, Paris, 1993 (469 p.).
- [18] T. Lebel, T. Vischel, Climat et cycle de l'eau en zone tropicale : un problème d'échelle, C. R. Geoscience 337 (2005) 29–38.
- [19] M. Le Lay, S. Galle, Variabilité interannuelle et intra-saisonnière des pluies aux échelles hydrologiques. La mousson ouest-africaine en climat soudanien, J. Sci. Hydrol. 50 (2005) 509–524.
- [20] M. Le Lay, S. Galle, How changing rainfall regimes may affect the water balance: a modelling approach in West Africa, in : Regional Hydrological Impacts of Climatic Change – Hydroclimatic Variability AISH 296, 2005, 203–210.
- [21] Y. L'Hôte, G. Mahé, B. Some, J.-P. Triboulet, Analysis of a Sahelian annual rainfall index from 1896 to 2000; the drought continues, J. Sci. Hydrol. 47 (2002) 563–572.
- [22] M.H. Loke, Electrical imaging surveys for environmental and engineering studies. Technical note of Geotomo Software, 2000. Available online at: <http://www.geoelectrical.com>.

- [23] G. Mahé, J.-C. Olivry, Évaluation des apports en eau douce à l'Atlantique depuis les côtes de l'Afrique intertropicale (1951–1989), *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. Ila* 328 (1999) 621–626.
- [24] G. Mahé, J.-C. Olivry, R. Dessouassi, D. Orange, F. Bamba, E. Servat, Relation eaux de surface – eaux souterraines d'une rivière tropicale au Mali, *C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. Ila* 330 (2000) 689–692.
- [25] A. Perrier, A. Tuzet, Le cycle de l'eau et les activités au sein de l'espace rural. Enjeux globaux, solutions locales et régionales, *C. R. Geoscience* 337 (2005) 39–56.
- [26] L. Seguis, B. Cappelaere, G. Milesi, C. Peugeot, S. Massuel, G. Favreau, Simulated impacts of climate change and land-clearing on runoff from a small Sahelian catchment, *Hydrol. Process.* 18 (2004) 3401–3413.
- [27] N. Varado, I. Braud, S. Galle, M. Le Lay, L. Seguis, B. Kamagate, C. Depraetere, Multi-criteria assessment of the Representative Elementary Watershed approach on the Donga catchment (Benin) using a downward approach of model complexity, *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 10 (2006) 427–442.

Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine river basin

Marie-Hélène Tusseau-Vuillemin ^{a,*}, Catherine Gourlay ^a, Catherine Lorgeoux ^b,
Jean-Marie Mouchel ^b, Rémy Buzier ^a, Rodolphe Gilbin ^c,
Jean-Luc Seidel ^d, Françoise Elbaz-Poulichet ^d

^a Cemagref - Unité de Recherche Hydrosystèmes et Bioprocédés - parc de Tourvoie, BP 44 - F-92163 Antony Cedex, France

^b Centre d'Enseignement et de Recherche Eau - Ville - Environnement, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 6-8, avenue Blaise Pascal, Cité Descartes, 77455 Marne La Vallée Cedex, France

^c IRSN/DEI/SECRE/LRE, Centre de Cadarache, Bat 186, BP3, F-13115 Saint Paul Les Durance, France

^d Laboratoire Hydrosociétés, UMR 5569 CNRS, IRD, University Montpellier I and II, CCMSE, 34095 Montpellier Cedex 5, France

Available online 5 February 2007

Abstract

Diffusive Gradient in Thin Films (DGT) and Semi-Permeable Membrane Devices (SPMDs) were deployed in the Seine river basin in order to assess labile metals and truly dissolved Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. We show that the tools are reliable in aquatic environments to assess the speciation of dissolved contaminants and hence provide a good insight into the potential bioavailability of contaminants. The deployment of the DGT and SPMDs in contrasting environments in the Seine river basin allowed distinction to be made of availability of contaminants between headwater streams and much more impacted river reaches and an assessment of bioavailability. At the stations under urban influence, the impact of dissolved organic matter on both copper and PAHs bioavailability is less pronounced than at upstream stations, where humic substances dominate.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Metals; Polycyclic aromatic hydrocarbons; Bioavailability; Speciation; DGT; SPMD; Seine

1. Introduction

The European water framework directive recently led to consider the chemical contamination of water bodies through its possible threat to the ecosystem (Chave, 2001). Moreover, because of the increasing analytical capacity of detecting trace levels of contaminants, people progressively become more aware of the spreading of both trace metals and organic compounds. Much less is known, however, on their capacity of entering the food chain and eventually impacting human health, i.e. on

their bioavailability. Even though the major part of most contaminants is bound onto sediments and suspended matter, dissolved contaminants only are directly available to organisms. However, a number of studies demonstrated that total dissolved metal concentration was poorly correlated to observed effects on biological organisms (Campbell, 1995; Batley et al., 2004). According to the Free Ion Activity Model (FIAM, Morel, 1983), the biological effect induced by a metal is related to its free ionic concentration. Electrochemical methods (e.g. voltametry or ion selective electrodes) have been widely used to determine metal speciation in natural systems (Xue et al., 1996; Meylan et al., 2004). However, these techniques are delicate and cannot be used regardless the environmental matrix (Meylan et al.,

* Corresponding author. Tel.: +33 1 40 96 61 98; fax: +33 1 40 96 61 99.

E-mail address: marie-helene.tusseau@cemagref.fr
(M.-H. Tusseau-Vuillemin).

2004). The Diffusion Gradient in Thin Films (DGT) technique was proposed by Davison and Zhang (1994) as a robust way to quantitatively measure free and labile metal species in aquatic environments. Because the technique provides *in situ* preconcentration of metals, it allows to avoid most contamination problems. Moreover, because the measurement is performed in the acidic eluent of the binding resin, DGT considerably reduces the analytical difficulties linked to complex chemical matrices and was recently shown to be usable in wastewater (Buzier et al., 2006a). The labile fraction of dissolved metal sampled by DGT includes free ions, all inorganic complexes and part of the organic complexes (Davison, 1978; Tusseau-Vuillemin et al., 2003). Meylan et al. (2004) and Tusseau-Vuillemin et al. (2004) have shown that DGT labile copper allowed to predict the bioavailability and the toxicity of natural or artificial copper solutions.

The reactivity of hydrophobic organic contaminants is also strongly influenced by the chemical environment. Indeed, a large fraction of organic contaminants binds to organic matter (Schwarzenbach et al., 1993), which affects their bioavailability. Most studies report the so-called protective effect of organic matter, namely that the presence of Dissolved Organic Matter (DOM) in water reduces the bioconcentration of organic contami-

nants in numerous aquatic organisms (Haitzer et al., 1998). The generally-accepted assumption is that only the truly dissolved fraction of the chemical (also referred to as the “free fraction”) is bioavailable to these organisms who concentrate pollutants from water through direct contact and respiration (Landrum et al., 1985). Semi-Permeable Membrane Devices (SPMD) have been developed in the 90’s in order to sample truly dissolved hydrophobic organic contaminants in aquatic ecosystems and mimic accumulation in organisms (Huckins et al., 1990). As DGTs, SPMDs concentrate the contaminants and simplify detection limit problems. Various *in situ* experiments compared bioaccumulation in organisms and accumulation in SPMDs (Peven et al., 1996; Axelman et al., 1999; Granmo et al., 2000). Well controlled experiments (Gourlay et al., 2005a,b) demonstrated a similar protective effect of DOM toward PAH accumulation in SPMDs and in bioaccumulation in daphnids. The main environmental factor influencing the speciation and eventually the bioavailability of dissolved contaminants is the DOM. The intensity of the protecting effect depends on its concentration and chemical characteristics (Akkanen et al., 2001; Schwartz et al., 2004; Luider et al., 2004).

In this paper, three main issues are addressed: (i) some methodological issues specifically related to the *in*

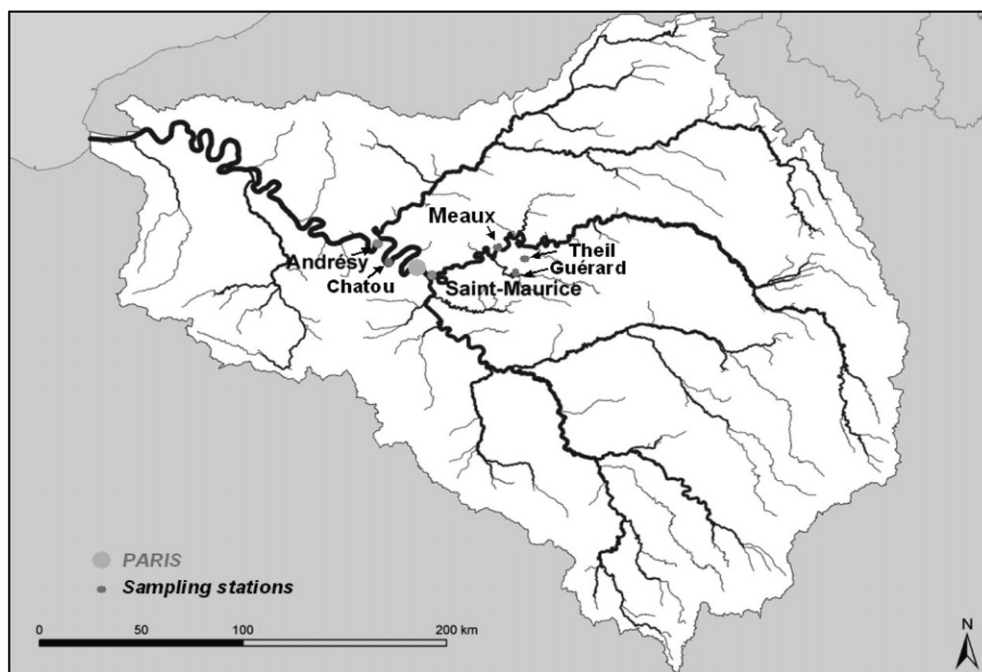


Fig. 1. Location of the sampling stations: Theil (Theil river), Guérard (on the Grand Morin river), Meaux and Saint-Maurice (on the Marne river), Chatou and Andrésy (on the Seine river).

situ measurement of labile forms of trace metals and truly dissolved Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs), (ii) the distribution of the so-called “labile” trace metals and PAHs found in rivers (iii) the influence of dissolved organic matter on the lability of Cu, Cd and PAHs. For the work, a case study was used based on the Seine catchment. The Seine was chosen as it is a major river of France and has major contrasting influences from rural, urban, industrial and agricultural vectors. Further, it is likely that DOM is very variable along the catchment area, both in abundance and in properties. Hence, the present study examines the speciation of contaminants as a first step towards the prediction of bioavailability of this important French river.

2. Material and methods

2.1. Sampling stations

Six sampling stations with increasing catchment scales and land-uses were selected (Fig. 1). At Theil (Strahler order 3), the basin is mostly forested. Guérard basin is agricultural, forested and domestic (Strahler: 5). The Meaux and Saint Maurice (Strahler: 6) catchment areas are mainly agricultural, with some urban impact. The first four stations are located upstream of the Parisian urban area. Downstream of Paris, Chatou (Strahler: 7) is situated inside an industrial area. Andrésy station (Strahler: 8) is located a few kilometres downstream the effluent discharge from the wastewater treatment plant Seine-Aval that receives most of Paris wastewaters (nominal capacity 8×10^6 inhabitants, flow $24 \text{ m}^3/\text{s}$). At the Theil and Guérard stations, the water was shallower than 1 m and the sampling devices were deployed near the bottom. At all other stations, they were deployed from embankments at approximately 5 m from the bank and 1 m deep. Sampling campaigns were scheduled over the 2002–2004 period, according to Table 1.

2.2. River samplings

2.2.1. Trace metals

2.2.1.1. Sampling and deployment. River water was collected for trace metal analysis in acid washed containers and filtered using Millipore 0.22 μm PVDF filters, at least two times during every DGT deployment. The filtration was carried out under a class 100 laminar flow clean bench providing a clean environment. The filtered samples, acidified (pH=2) with Merck Suprapur HNO_3 , were stored in acid pre-cleaned polyethylene bottles until analysis.

Table 1

Period and frequency of sampling at the different stations. LTM and TDM: labile and total dissolved trace metals; LPAH and TDPAH: SPMD-available and total dissolved PAH

Basin	Grand Morin			Marne			Seine								
	Orgeval	Theil	Guérard	Meaux	Meaux	Saint-Maurice	Chatou/Argenteuil		Andrésy						
Sampling	LTM	TDM	LPAH	TDPAH	LTM	TDM	LPAH	TDPAH	LTM	TDM	LPAH	TDPAH	LTM	TDM	LPAH
July 2002						x	xxx						x	xxx	
February 2003							xxx							xxx	
March 2003							x							x	
April 2003							xxx							xxx	
November 2003	x	xx	xxx		x	xx	xxx		xx	xxx		xxx	x	xx	xx
March 2004		xx	x		xx	xx*	x		xx	x		xx	x	xx	xx
May 2004	x	xx	xx*	x	x	xx	xx	x	xx	xx	x	xx	x	xx	xx
June 2004	x	xx	xx	x	x	xx	xx	x					x	xx	xx
August 2004	x	x	xx	x	x	x	x	x	x	x	x	xx	x	x	xx*
November 2004														x	x
December 2004	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

Bold* indicates the campaigns where a kinetic analysis has been carried out.

Labile trace metals were monitored *in situ* by means of Diffusion Gradient in Thin films devices (DGT, Davison and Zhang, 1994). All DGT holders, resins and diffusive gels (restricted gels of 0.8 mm thickness) were purchased from DGT research (Lancaster, UK). DGT systems were assembled at the laboratory under a laminar flow hood before deployment. A polycarbonate membrane (Millipore 0.4 μm) was placed at the water interface, so as to prevent biofouling inside the gel. DGT were deployed for two different durations of exposure (typically three and seven days). Three replicates were used for each exposure and temperature was continuously monitored. An additional DGT was assembled and carried to the site without deployment in order to record possible contamination. After the system retrieval, the resins were eluted in 2 mL of 1 M nitric acid (prepared from Merck 65% suprapur nitric acid). Cd, Cu, Co and Ni were analysed in DGT eluates and filtrated water samples by ICP-MS (VG-PlasmaQuad-PQ 2+) with ^{115}In and ^{209}Bi as internal standards to correct for changes in peak intensities due to instrumental drift and matrix suppression. The accuracy and the precision of methods have been tested using the river water SLRS-4 standard, certified by the National Research Council, Canada. Analytical details are given in Elbaz-Poulichet et al. (2006).

2.2.1.2. Data treatment. The mass of metal accumulated on the resin was calculated using an elution yield of 80% (Zhang and Davison, 1995). Labile metal concentration in the river C_{lab} in $\mu\text{g/L}$ was calculated on the basis of Davison and Zhang (1994):

$$C_{\text{lab}} = s \frac{\Delta g}{AD} \quad (1)$$

Δg is the diffusive gel thickness (0.08 cm), A is the exposure area (3.14 cm^2) and D is the diffusion coefficient of the metal (in $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ provided by DGT Research¹, Lancaster, UK), s the accumulation rate of metals in the DGT (in ng s^{-1}). Restricted diffusive gels were used. These gels were shown to minimize the sampling of humic metal complexes and possibly of other organic macro-molecules (Zhang and Davison, 2000; Tusseau-Vuillemin et al., 2003).

2.2.2. Polycyclic aromatic hydrocarbons

2.2.2.1. Sampling and deployments. At three different dates during SPMD deployment, three 2 L water samples were collected in amber glass bottles, and

filtrated through pre-combusted 0.7 μm -glass-fiber filters (GF/F Whatmann®, Kent, UK) for dissolved PAHs analysis. Five deuterated PAHs (naphthalene-D8, acenaphthene-D10, phenanthrene-D10, chrysene-D12, perylene-D12) were immediately added to the filtered samples as internal standards. The following day, 2 L water samples were extracted by Solid Phase Extraction, using C18 cartridges (C18ec, 6 mL, 2 g sorbent, Macherey-Nagel, Hoerd, France) at a flow rate of 1 mL/min. Three cartridges were used for each 6 L sample. The three eluted fractions were pooled and evaporated to 50 μL before analysis.

Labile PAHs were collected in river water using standard SPMDs (Exposmeter AB, Trehörningen, Sweden) consisting of a 91.4 cm long, 2.5 cm wide and 75–90 μm thick layflat tube of low-density polyethylene, filled with 1 mL of >95% pure triolein (neutral lipid). Before exposure, triolein in each SPMD was spiked in the lab with 5 deuterated PAH standards (acenaphthylene-D8, fluorene-D10, anthracene-D10, fluoranthene-D10, benzo[g,h,i]perylene-D12). These components were used as Performance Reference Compounds (PRC). At each station, two SPMDs, were deployed inside a protective aluminium tube (50 cm length, 15 cm diameter) for an accumulation period of two weeks. The aluminium reduced photo-degradation of PAHs as demonstrated by the quantitative recovery of deuterated benzo[g,h,i]perylene. They were positioned horizontally, following the direction of flow. At Theil, Meaux, Saint-Maurice and Andresy stations (Table 1), an accumulation kinetic experiment was performed: 10 to 12 SPMDs were deployed and retrieved regularly in duplicates all along a three weeks period. After sampling, the SPMDs were quickly washed in water to remove biofilm, excess water was wiped out, they were separately placed in solvent-cleaned tin cans, transported on ice and extracted within few hours back to the laboratory. After addition of internal standards in the dialysis medium, PAHs were extracted in 200 mL of heptane (Picograde, LGC Promochem) during 48 h under constant shaking. Then, the extract was purified, and the sample volume was reduced to 50 μL under nitrogen stream before analysis.

The analyses of PAHs in SPMD and water extracts were performed on a Gaz-Chromatograph-Mass spectrometer (GC-MS, GCD 1800A, Hewlett Packard), operating in Selected Ion Monitoring mode. The GC was equipped with a RTX-5 SilMS (Restek) fused silica capillary column (60 m length, 0.25 mm ID and 0.25 μm film thickness), the gas carrier was helium. The molecules were detected by a quadrupole mass analyser

¹ www.dgtresearch.com.

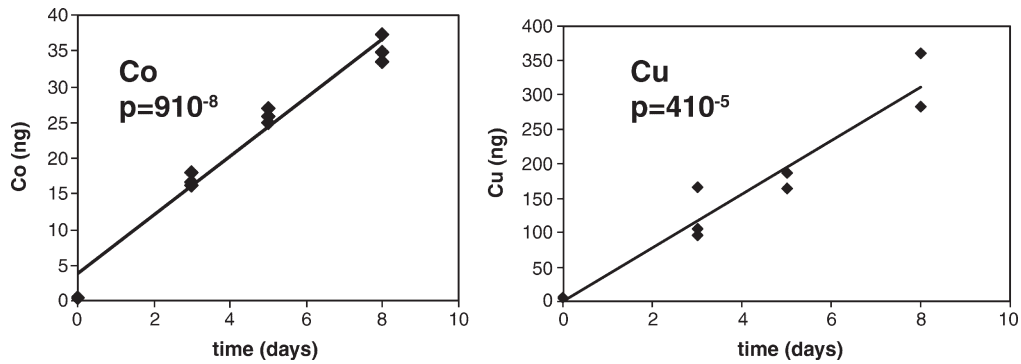


Fig. 2. Co and Cu accumulated per DGT in ng during deployments in the Seine river, July 2002, Andresy.

following ionisation by electronic impact. Each PAH was corrected according to the recovery of the internal standards and the overall calibration was verified with a calibration check standard analysis every 12 samples. The 16 PAHs in the EPA list were determined except for naphthalene.

2.2.2.2. Data treatment. Huckins et al. (1999) proposed a one-compartment model to simulate the diffusion and accumulation of hydrophobic contaminants in SPMD in the case of a constant external concentration in water:

$$\frac{dC_{\text{SPMD}}}{dt} = k_u C_{\text{w-SPMD}} - k_e C_{\text{SPMD}} \quad (2)$$

C_{SPMD} is the contaminant concentration in the SPMD (ng/g), $C_{\text{w-SPMD}}$ the concentration in water available for accumulation in SPMD (ng/L), k_u the accumulation rate constant in $\text{L kg}^{-1} \text{d}^{-1}$, and k_e the elimination/exchange rate constant in d^{-1} . Temperature, flow velocity, fouling on membrane and other external physical factors influence k_u and k_e that also depend on the accumulated molecule. Eq. (3) is derived from Eq. (2) and provides a mean to compute, an assumed constant “SPMD-available” concentration in water:

$$C_{\text{w-SPMD}} = \frac{C_{\text{SPMD}}}{K_{\text{SPMD}}(1 - \exp(-k_e \times t))} \quad (3)$$

K_{SPMD} is the equilibrium constant ($K_{\text{SPMD}} = k_u/k_e$) in L kg^{-1} .

During exposure, PRC that are initially present in the SPMD diffuse to the water, where their concentration is almost zero. Their kinetics is given by:

$$C_{\text{SPMD}} = C_{\text{SPMD}_0} \exp(-k_e \times t) \quad (4)$$

This equation can be used to compute k_e for the PRC from field data. Because the same diffusive processes apply to all contaminants (diffusion into the membrane or diffusion through the external diffusive boundary layer for components with higher K_{OW}), measured k_e data for PRC can be used to compute the *in situ* kinetic parameters for all components. Here, the model presented by Booij et al. (2003) was used. Values of K_{SPMD} are computed by a regression against $K_{\text{OW}} \cdot k_u$ (or k_e) values are computed following a model which describes in details the physics of the diffusion in the membrane (parameter B_M) and the diffusive water boundary layer (parameter B_W). B_M is expected to be membrane dependent only. A regression of the few theoretical and estimated values presented by Booij et al. (2003) against temperature was attempted to define B_M . The remaining unknown parameter, B_W , which mainly depends on the hydraulic conditions during deployment was estimated by adjusting the k_e value estimated from PRC data. The higher the k_e value, the higher the turbulence around the SPMD, and the higher was B_W . B_W was much sensitive to the final k_u or k_e estimates for all PAHs and deployment conditions, while B_M was not. Therefore, the poor estimation of B_M was not a problem.

2.3. Dissolved organic matter and other water quality parameters

Dissolved organic matter was quantified by means of dissolved organic carbon (DOC). Samples were filtered on pre-combusted GF/F filters and DOC concentrations were measured using a Carbon Analyzer (O.I. Analytical, College Station, TX, USA). The absorbance at 254 nm (A_{254}) of the filtrate was measured and the Specific Ultra-Violet Absorbance (SUVA) was calculated as $\text{SUVA} = A_{254}/\text{DOC}$ in

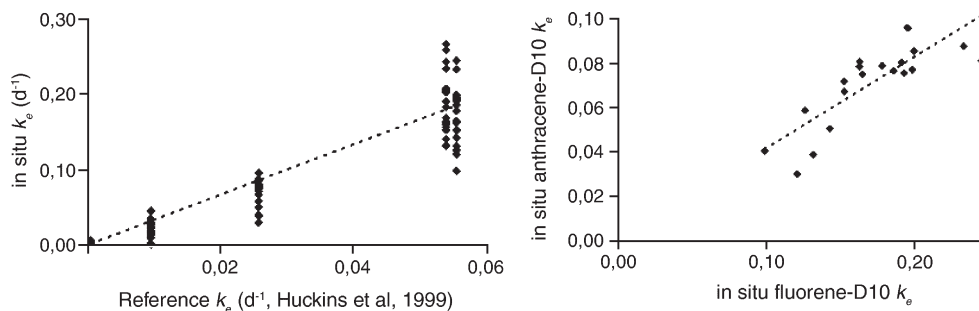


Fig. 3. Left: Relation between *in situ* exchange rate constants k_e and k_e estimated by (Huckins et al., 1999) for all PRCs. Right: relationship between Fluorene-D10 and Anthracene-D10 k_e . Data shown are the ones collected in August 2004.

$\text{cm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}$. According to Traina et al. (1990), SUVA can be considered as an indicator of the aromaticity of DOM. Chlorophyll *a* concentration was measured in river samples colorimetrically after filtration and extraction of the filter in acetone. pH, temperature and conductivity were regularly measured at all sampling stations.

3. Results and discussion

3.1. Validation of passive samplers in river deployments

3.1.1. Diffusion gradient in thin films

The labile metal concentration was computed on the basis of the linear regression of the data. Hence, the standard deviation can be evaluated, that takes into account possible contamination (concentration recorded with no deployment), the variability of the triplicates and the goodness of the linearity (possible variations of the environment). In the case illustrated by Fig. 2, cobalt triplicates were very close, while the slope tended to slightly decrease at the end of exposure. This might be either due to changes in diffusion properties (e.g. biofouling) or to a variation of the labile cobalt fraction in the river. Indeed, the comparison with the other metals

sampled with the same DGT device allows to confirm (or not) possible variations in the diffusion layer during deployment. During the whole study, we never observed such a variation in the diffusion properties. Conversely, in Fig. 2, copper triplicates are rather dispersed, while there is no evident variation in the slope. The corresponding labile concentrations are: $\text{Co}_{\text{DGT}} = 0.23 \mu\text{g/L}$ with $\sigma = 0.03 \mu\text{g/L}$ and $\text{Cu}_{\text{DGT}} = 2.12 \mu\text{g/L}$ with $\sigma = 0.49 \mu\text{g/L}$. The standard deviation associated to the labile copper concentration reflects the relative dispersion of the data.

3.1.2. Practical use of PRC and accumulation kinetic in SPMD

In situ k_e for PRCs are well correlated to the reference values obtained in the laboratory (Huckins et al., 1999) but they appear three times higher (Fig. 3). SPMDs with a higher k_e for one PRC also exhibited higher k_e for all other PRCs. Therefore, a common factor probably determines the escape rate of all PAHs *in situ*. Unlike previous experiments (Vrana and Shüürmann, 2002), here it is argued that the hydrodynamic control (depth of the aqueous diffusion boundary layer) dominates over the whole range of contaminants studied. Indeed, if diffusion in the membrane had been the control factor for less hydrophobic PAHs (fluorene-D10 and acenaphthylene-

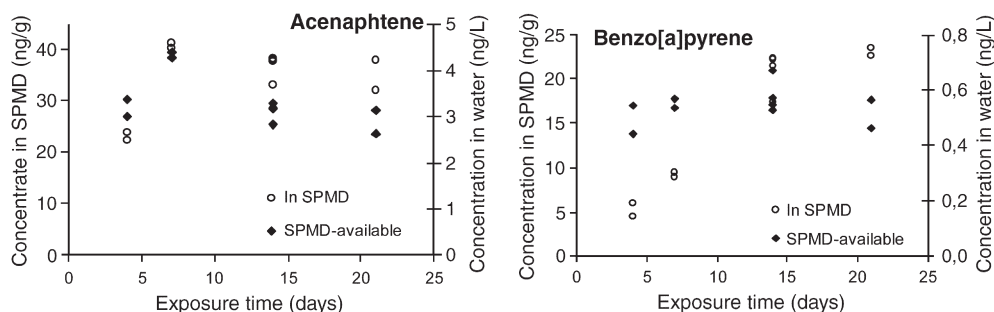


Fig. 4. Acenaphthene and benzo[a]pyrene concentration in SPMD (open circles, in ng/g) and SPMD-available concentration in water (black squares, in ng/L) against time of exposure. Data from August 2004 kinetic study at Andrésey.

Table 2

Total dissolved concentrations of Ni (ng/L), Co (ng/L), Cu ($\mu\text{g/L}$) and Cd (ng/L), in the Seine river basin (Marne and Seine) and other carbonated European rivers

River	Marne				Seine					Rhône	Thames	Krka	
	Thévenot et al. (1998)	This study	Saint-maurice		Thévenot et al. (1998)	Chiffolleau et al. (1999)	This study, Andresy			Elbaz-Poulichet et al. (1986)	Neal et al. (2000)	Elbaz-Poulichet et al. (1991)	
	Range	Mean	Range	Mean labile fraction	Range	Range	Mean	Range	Mean labile fraction	Zhang and Wollast (1991)			
	(Mean DOC=2.4 mgC/L)				(Mean DOC=4.2 mgC/L)								
Ni	ng/L	1080	40–2114	52%			1694	338–3760	42%	460	840	42	
Co	ng/L		300	113–625	20%			366	144–1039	29%	66	600	
Cu	$\mu\text{g/L}$	1.07–1.72	1,66	0.75–2.91	25%	1.08–2.73	1.27–2.54	2,19	0.49–3.03	25%	2,22	4,3	0.2–0.6
Cd	ng/L	7–19	23	12–44	37%	9–70	11–67	37	8–111	29%	33		

The mean labile fraction measured in this study is given in percentages with the corresponding average dissolved organic carbon concentration in mgC/L.

D8), their escape rates would have been constant (other environmental factors such as temperature or ionic strength were very similar at all stations during a single campaign) and similar to the values obtained in the

laboratory (Huckins et al., 1993), and would not have been correlated with the escape rates of more hydrophobic PAHs. The control by hydrodynamic conditions is fully coherent with the fact that B_W was the only sensitive

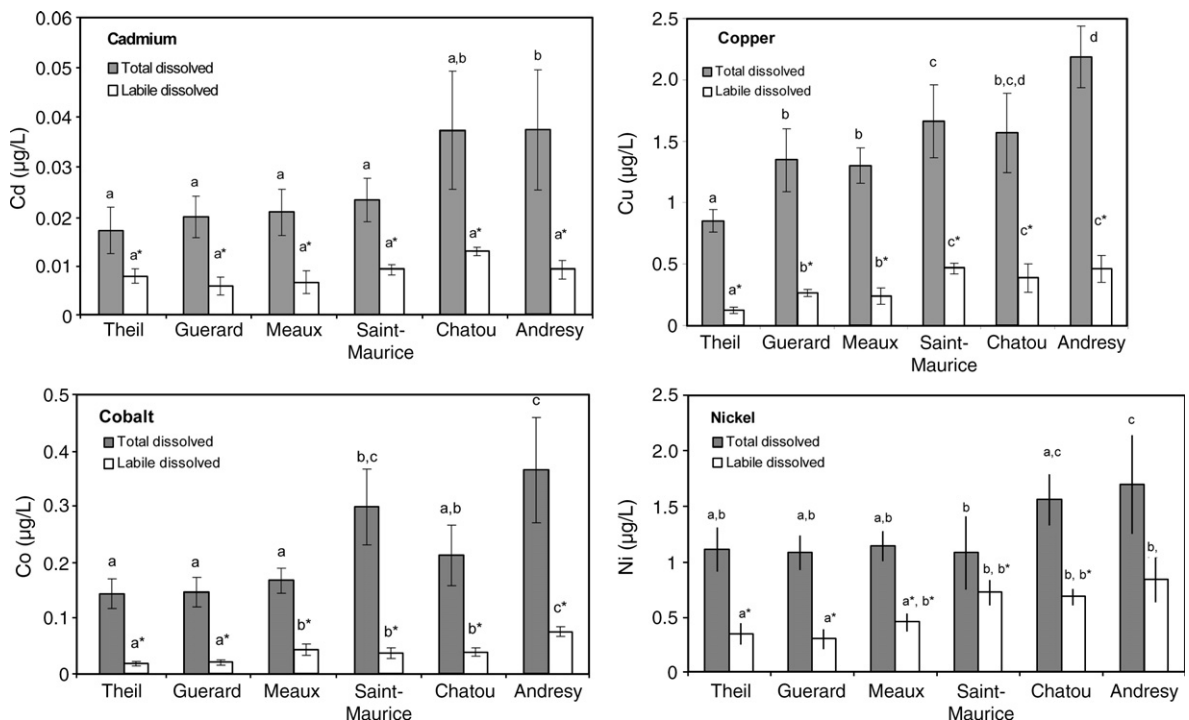


Fig. 5. Mean total dissolved and labile trace metal concentrations recorded on the Seine river basin (Theil, Guérard, Meaux: $n=9$; Saint-Maurice, Andrésy: $n=12$; Chatou: $n=5$). Standard deviations are indicative of the temporal variability. Means that are not significantly different are labelled with the same letter ($\alpha=0.05$). The stations are displayed according to Strahler order.

parameter. In order to reliably estimate an in situ k_e , when PRC dissipation should neither be too small (>20%) nor too large (<80%). We observed that among the tested compounds, anthracene-D10 was the best candidate as already suggested by Booij et al. (1998): after a two-week-exposure, 22 to 70% remained inside the SPMD (depending on exposure conditions).

The theoretical kinetic behaviour of PAHs in SPMD was confirmed during implementation in the Seine basin (Fig. 4). For the more hydrophobic PAHs, (e.g. benzo[a]pyrene) the accumulation was linear over the three weeks, whereas a plateau was reached within few days for the less hydrophobic ones (acenaphthene Fig. 4). Consequently, SPMDs only have a real cumulative function for the more hydrophobic compounds, while the estimated concentrations for lower compounds only reflect the last days of exposure.

3.2. Dissolved and labile contaminants

3.2.1. Trace metals

Average total dissolved concentrations and range of Ni, Co, Cu and Cd found in the Marne river (Saint-Maurice station) and in the Seine river (Andrésy station) are displayed in Table 2, together with the mean labile fraction (expressed as percentage of the dissolved concentration). The Marne and Seine data are compared with data from other carbonated European rivers. Ni and Cu average dissolved concentrations were far above the Krka concentrations that are considered to be pristine level, but in the higher range of the Thames and Rhône river records. Cobalt average dissolved concentrations

were about the same as those encountered in the Thames. A detailed analysis of the short-term variability of dissolved copper and cadmium can be found in Elbaz-Poulichet et al. (in press), where the possible role of redox processes has been underlined. This variability is probably also partly transferred to the labile fractions, which depend not only on the total dissolved concentrations, but also on the variability of organic ligands (see Section 3.3). However, labile concentrations appear less variable than the total dissolved ones, because of time integrated sampling (Fig. 5).

Averages of the total dissolved and labile metal concentrations recorded on the Seine river basin are displayed on Fig. 5, from up to downstream stations. Chatou station was lately added to the sampling program and was sampled only five times for total dissolved metals. Hence, the Chatou average is not as representative of the temporal variability as the other stations are. Nevertheless, our data show that the contamination level generally and progressively increases according to the Strahler order of the rivers. This probably reflects the accumulation of both point source discharges (industrial and domestic raw or treated wastewaters) and diffuse water runoff. Indeed, Buzier et al. (2006b) recently estimated that 7.9 kg copper and 13 kg Ni were released from the “Seine-Aval” treatment plant in the river per day as total dissolved metals. Among these, 3 kg Cu and 9.5 kg Ni would be labile in the effluent. Even though there is evidence that the mixing processes of wastewater treatment plant discharge in river water are not conservative (Bubb and Lester, 1991), we note that such daily fluxes of labile Cu and Ni might account respectively for

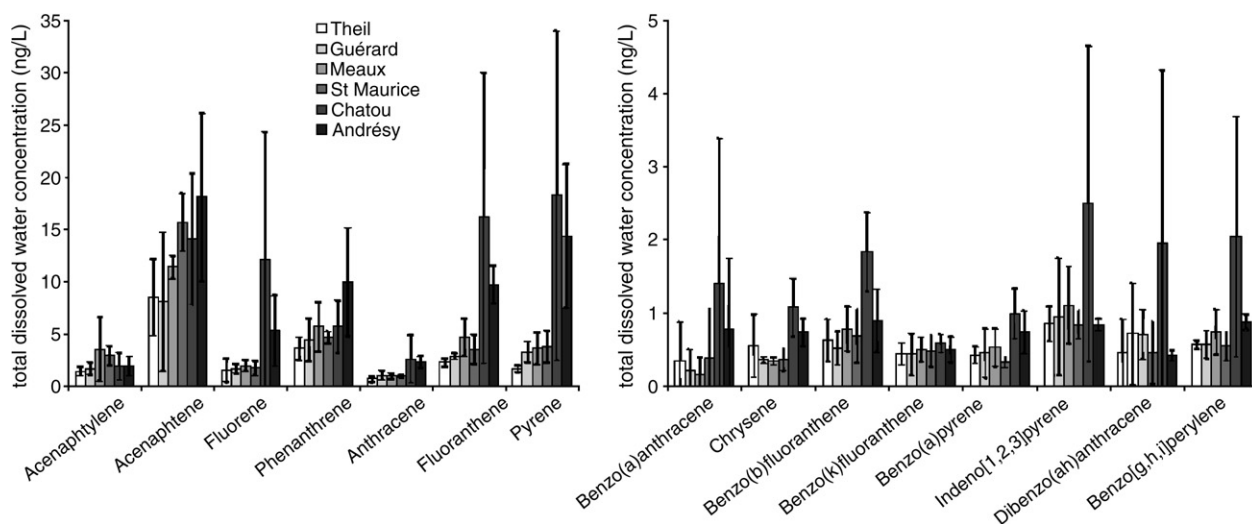


Fig. 6. Total dissolved water concentration. Average concentration and standard deviation of the three 2004 campaigns. Data from the May 2004 campaign in Chatou were discarded.

5% to 66% and 23% to 360% of the river flux depending on the period of the year. Conversely, labile Co and total dissolved Cd concentrations were below the quantification level (respectively $0.4 \mu\text{g L}^{-1}$ and $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$) in Seine-Aval effluents (Buzier et al. (2005) used ICP-AES for the analysis). Therefore, Co and Cd river contamination might rather be linked to diffuse sources.

Except for nickel, the results indicate a significant complexation of trace metals, the labile concentrations being always significantly lower than the total dissolved concentrations. Because we used restrictive gels in DGT, the difference between total dissolved and labile fractions accounts not only for chemically inert metal complexes, but also for metal complexes formed with humic acids (Zhang and Davison, 2000; Tusseau-Vuillemin et al., 2003). On average, nickel was found as labile species by 43% of total dissolved Ni. This is consistent with Buzier et al. (2006) observations on nickel speciation in raw and treated wastewaters, as compared to copper and cadmium.

3.2.2. Polycyclic aromatic hydrocarbons

Concentrations of total dissolved PAHs also increase from headwaters to downstream of Paris (Fig. 6) with a stronger trend for light than for heavy compounds (Fig. 7). Water from Chatou station was the most polluted, which can be explained by its surrounding industrial area. Data collected at this station on May 2004 are not included in Fig. 6, because of a huge contamination in the water sample by light PAHs, probably due to a recent spill: the dissolved water concentration of 3–4 ring-PAHs was $3.9 \mu\text{g/L}$; the contamination was also visible but less dramatic in the SPMDs deployed during the same period at the station, because of the averaging effect of passive samplers. No

temporal trend could be observed between sampling campaigns. For Fig. 6, the very high standard deviations are outstanding. This illustrates the variability of PAH water concentrations among three series of grab samples.

As shown on Fig. 7, the fraction of dissolved PAHs which can be extracted by SPMD is high for 3–4 cycles PAHs: this fraction is not significantly different from the total dissolved concentrations (*t*-test, $p < 0.05$). However, it becomes much lower for more hydrophobic compounds at all stations. This strongly suggests that a higher fraction of the more hydrophobic PAHs is retained in the dissolved fraction, likely by natural dissolved organic matter, which would act as an additional hydrophobic phase in the system, retaining hydrophobic components.

3.3. Impact of dissolved organic matter on contaminant availability

Dissolved organic matter is likely to quantitatively and qualitatively vary within the Seine river basin, probably according to a gradient of biodegradable, urban and autochthonous organic matter. Stable, humic-like organic matter dominates in the headwater stream basin, whereas the Seine river and its tributaries receive all along the catchment area treated or raw urban effluents that contain mineral nutrients and organic matter to be further biodegraded (Tusseau-Vuillemin and Le Réveill e, 2001). Eutrophication also occurs in some regions of the basin (Garnier et al., 1998) and produces large amounts of autochthonous algal dissolved organic matter in the river. Downstream the Parisian area, organic matter in the Seine river is mainly allochthonous of urban origin.

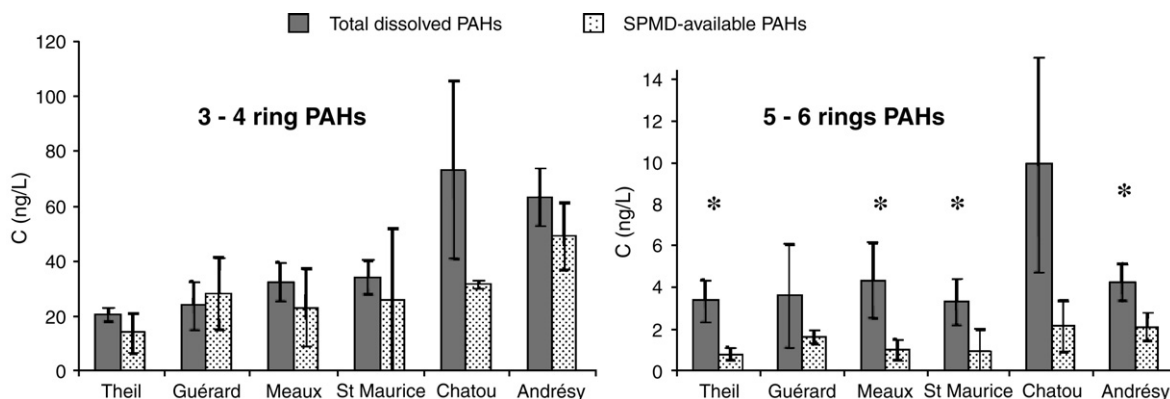


Fig. 7. Total dissolved and SPMD-available concentrations of PAHs. Average and standard deviation of 3 surveys in 2004. All concentrations in ng/L. *Total dissolved and SPMD-available concentrations are significantly different (*t*-test, $p > 0.05$).

Numerous *in vitro* studies pointed out that organic matter of different types strongly influenced the speciation of organic and metallic contaminants (Schwartz et al., 2004; Sarathy and Allen, 2005), and hence, strongly influenced the mitigation of their bioavailability (Paquin et al., 2002; Haitzer et al., 1998). More specifically, it was recently observed in laboratory experiments that the biodegradability and “aging” of DOM could be correlated to its protecting effect. For example, Buzier et al. (2006) and Gourlay et al. (2005a,b) showed that after biodegradation and humification process, DOM limits the toxicity of copper and the bioaccumulation of benzo[a]pyrene to *D. magna* more than fresh substrates do. Similarly, humic substances were shown to reduce the bioavailability of copper and benzo[a]pyrene to *D. magna* more efficiently than fresh algae exudates do (Gourlay et al., 2003; Tusseau-Vuillemin et al., 2004).

In view of extrapolating these *in vitro* observations to the natural waters sampled in this study, we analyzed the characteristics of DOM as tracers of its algal or humic origin. At downstream stations, urban DOM constitutes an additional and much more variable compartment. The Specific Ultra-Violet Absorbance indicates aromaticity, which is characteristic of humic substances.

Conversely, the chlorophyll *a* concentrations provide an indication whether the environmental DOM might be of algal origin or not.

3.3.1. Metals

The labile copper fractions taken as a whole neither display any obvious correlation with the aromaticity of the DOM, nor with the chlorophyll *a* concentrations (Fig. 8), except that they were generally higher in the downstream stations. However, restricting the analysis to upstream stations (Theil, Guérard and Meaux), we observed that the labile copper fraction significantly decreased with the aromaticity (Fig. 8). Moreover, the labile copper fraction at Theil increased with the chlorophyll *a* concentrations (Dissolved Organic Carbon varying by less than 20% in each station). These last results confirm the *in vitro* experiments according to which copper complexes formed with humic, aromatic substances are inert and not toxic (Schwartz et al., 2004), whereas those formed with algal exudates are labile. The predominance of DOM of either humic or algal origin is less and less observable as the river gets anthropized, and as a mixture of organic molecules of urban origin progressively dominates. We hypothesize that those potential (and poorly known) ligands are responsible for the rather erratic variations of

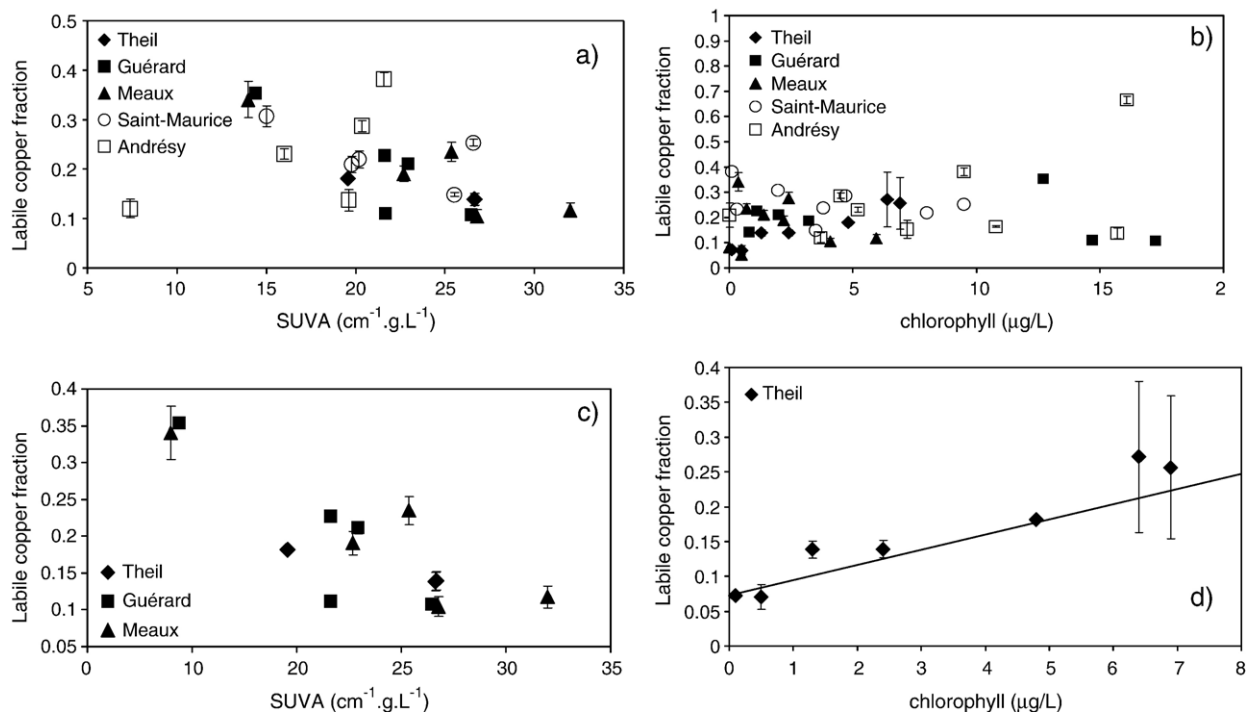


Fig. 8. a) and b) Labile copper fraction measured at five different stations of the Seine river basin as a function of SUVA ($\text{cm}^{-1} \text{L g}^{-1}$) and chlorophyll concentration. c) and d): data from Theil, Guérard and Meaux or Theil only. Standard deviations are indicated when greater than the symbol size.

the labile copper fraction at Andresy and Saint-Maurice stations. Taking labile copper as representative of bioavailable copper, this means that bioavailable copper shall be lower in the upper part of the Seine river basin, where humic substances dominate in DOM. Conversely, copper bioavailability might be increased during phytoplanktonic blooms or in reaches under urban pressure.

3.3.2. Impact on PAH SPMD-availability

In situ, under the hypothesis that DOM is the major hydrophobic phase retaining PAHs, and that bound PAHs may not cross polyethylene membranes, the SPMD-available concentration can be used to compute a partitioning constant K_{DOC} between bound and truly dissolved PAHs following:

$$K_{\text{DOC}} = \frac{C_{\text{total}} - C_{\text{SPMD-available}}}{C_{\text{SPMD-available}} \times (\text{DOC})}$$

These computations are only rough estimations because the concentrations in the river were not constant during the sampling periods, which introduce several biases as mentioned earlier. Results are presented in Fig. 9 for the August 2004 survey. A number of *in vitro* studies have been performed with B[a]P ($\log(K_{\text{OW}}) = 6.04$) and several natural riverine DOM samples (Gourlay, et al., 2005a,b). The *in situ* K_{DOC} computed in the study ($5\text{--}30 \times 10^4$ L/kg), are well in the range where most K_{DOC} obtained *in vitro* were found.

As many other properties connected to the hydrophobic character of molecules, a relation between K_{DOC} and K_{OW} is expected. Indeed, a positive relation can be drawn once the PAHs with the very lower K_{OW} are

excluded (namely acenaphthene and fluorene — Fig. 9). Because accumulation kinetics depend on contaminants, K_{SPMD} is the major control parameter for the less hydrophobic compounds, while k_{u} is the control parameter in the case of more hydrophobic ones. Fig. 9 indicates that the K_{SPMD} versus K_{OW} regression we used should be somehow revised.

According to laboratory experiments, lower K_{DOC} should be found for the stations situated downstream of urban discharges with fresher DOM (Gourlay et al., 2005a,b). This hypothesis is confirmed by Fig. 9, where the stations under urban influence (namely Andresy, downstream of the larger Parisian WWTP, Chatou, inside Paris conurbation under influence of many combined sewer overflows and Guérard, downstream of the city of Coulommiers) display the lower K_{DOC} for the more hydrophobic PAHs. At Chatou, for less hydrophobic PAHs, the already noted influence of spills might explain the very high and unexpected K_{DOC} .

Although less precise than laboratory data, because of additional sampling errors, non-stationary conditions and much lower concentrations, field data confirm the strong influence of DOM in the availability of the more hydrophobic PAHs. Moreover it is confirmed that a significant range of K_{DOC} s can be obtained for a single component, and that fresher (urban) organic matter exhibits a lower affinity for hydrophobic compounds.

4. Conclusions

DGT is shown here to be a reliable tool to monitor labile trace metals, in river waters of various compositions. The theoretical comportment of SPMD was also *in*

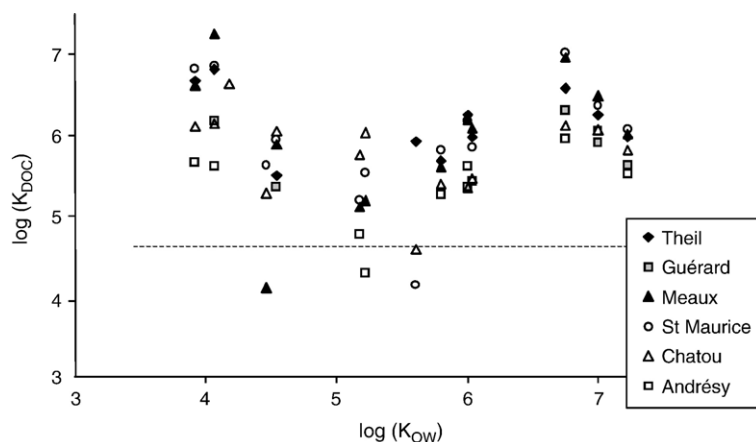


Fig. 9. Estimated *in situ* K_{DOC} during August 2004 survey. The dotted line figures out the limit below which the estimated K_{DOC} are poorly defined because the difference between C_{total} and $C_{\text{SPMD-available}}$ is less than 20%. K_{DOC} were computed only when total dissolved concentrations were higher than SPMD-available concentrations.

situ verified, with addition of Performance Reference Compounds: SPMD-available concentrations are representative of rather short time frame for light PAHs (typically a few days), whereas they are integrated over a much larger time frame for heavy compounds (up to several weeks). Besides these technical restrictions, the *in situ* deployment in the Seine river basin, along an urban/industrial gradient provided good validation and showed the predominant role of DOM in mitigating the contaminants bioavailability. Humic DOM appeared as more protective than the DOM typically found in downstream waters, where the urban pressure dominates. This first step in relating bioavailability of various contaminants to the nature of dissolved organic matter is important and a key starting point to examine the fate and bioavailability of contaminants in biogeochemical models.

Acknowledgements

This work was financially supported by the French research program PIREN-Seine.

This paper is a synthesis of several studies to which various persons contributed: Estelle Bakkaus, Catherine Bollaert, Isabelle Chardon, Sylvie de Almeida, Célia Martin dit Meriadec and Dan Wang. Danièle Lintignat, Daniel Stadtmuller, Gilles Varrault and Mohammed Saad are also kindly acknowledged for their technical assistance. The S.I.A.A.P kindly provided access to the Seine-Aval treatment plant and to operational data.

References

- Akkanen J, Penttinen S, Haitzer M, Kukkonen JVK. Bioavailability of atrazine, pyrene and benzo[a]pyrene in European river waters. *Chemosphere* 2001;45:453–62.
- Axelmann J, Naes K, Näf C, Broman D. Accumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in semipermeable membrane devices and caged mussels (*Mytilus edulis* L.) in relation to water column phase distribution. *Environ Toxicol Chem* 1999;18:2454–61.
- Batley GE, Apte S, Stauber JL. Speciation and bioavailability of trace metals in water: progress since 1982. *Aust J Chem* 2004;57:903–19.
- Booij K, Sleiderink HM, Smedes F. Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices using exposure standards. *Environ Toxicol Chem* 1998;17:1236–45.
- Booij K, Hofmans HE, Fischer CV, Van Weerlee EM. Temperature-dependent uptake rates of nonpolar organic compounds by semipermeable membrane devices and low-density polyethylene membranes. *Environ Sci Technol* 2003;37:361–6.
- Bubb JM, Lester JN. The impact of heavy-metals on lowland rivers and the implications for man and the environment. *Sci Total Environ* 1991;100:207–33.
- Buzier R, Tusseau-Vuillemin MH, Mouchel J-M. Evaluation of DGT as a metal speciation tool in wastewater. *Sci Total Environ* 2006a;358:277–85.
- Buzier R, Tusseau-Vuillemin M-H, dit Meriadec CM, Rousselot O, Mouchel J-M. Trace metal speciation and fluxes within a major French wastewater treatment plant: impact of the successive treatments stages. *Chemosphere* 2006b;65(11):2419–26.
- Campbell PGC. Interactions between trace metals and aquatic organisms: a critique of the Free Ion Activity Model. Metal speciation and bioavailability in aquatic systems. John Wiley and sons Ltd.; 1995. 45–102 pp.
- Chave PA. The EU Water Framework Directive, an introduction. IWA publishing; 2001. 208 pages.
- Chiffolleau J-F, Auger D, Chartier F. Fluxes of selected trace metals in the Seine estuary to the eastern English Channel during the period August 1994 to July 1995. *Cont Shelf Res* 1999;19:2063–82.
- Davison W. Defining the electroanalytically measured species in natural water samples. *J Electroanal Chem* 1978;87:395–404.
- Davison W, Zhang H. In-situ speciation measurements of trace components in natural-waters using thin-film gels. *Nature* 1994;367:546–8.
- Elbaz-Poulichet F, Garnier J-M, Guan DM, Martin J-M, Thomas AJ. The conservative behaviour of trace metals (As, Cd, Cu, Ni and Pb) in the surface plume of stratified estuaries: example of the Rhone river (France). *Estuar Coast Shelf Sci* 1986;42:289–310.
- Elbaz-Poulichet F, Guan DM, Martin J-M. Trace metal behaviour in a highly stratified estuary: the Krka (Yugoslavia). *Mar Chem* 1991;32:211–24.
- Elbaz-Poulichet F, Seidel J-L, Casiot C, Tusseau-Vuillemin M-H. Short-term variability of dissolved trace element concentrations in the Marne and Seine Rivers near Paris. *Sci Total Environ* 2006;367(1):278–87.
- Garnier J, Billen G, Hanset P, Testard P, Coste M. Chapitre 13: Développement algal et eutrophisation dans le réseau hydrographique de la Seine In La Seine en son bassin: fonctionnement écologique d'un système fluvial anthropisé. Paris: Elsevier; 1998. 483–529 pp.
- Gourlay C, Tusseau-Vuillemin M-H, Garric J, Mouchel J-M. Effect of non-humic dissolved organic matter from various origins and biodegradabilities on the bioaccumulation of polycyclic aromatic hydrocarbons in *Daphnia magna*. *Environ Toxicol Chem* 2003;22:1288–94.
- Gourlay C, Miège C, Noir A, Ravelet C, Garric J, Mouchel J-M. How accurately do SPMD measure the bioavailability of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to *Daphnia magna*? *Chemosphere* 2005a;61:1734–9.
- Gourlay C, Tusseau-Vuillemin M-H, Garric J, Mouchel J-M. The ability of dissolved organic matter (DOM) to influence benzo[a]pyrene bioavailability increases with DOM biodegradation. *Ecotoxicol Environ Saf* 2005b;61:74–82.
- Granmo A, Ekelund R, Berggren M, Brorström-Lunden E, Bergqvist PA. Temporal trend of organochlorine marine pollution indicated by concentrations in caged mussels, semipermeable membrane devices and sediment. *Environ Sci Technol* 2000;34:3323–9.
- Haitzer M, Hoss S, Traunspurger W, Steinberg C. Effects of dissolved organic matter (DOM) on the bioconcentration of organic chemicals in aquatic organisms — a review. *Chemosphere* 1998;37:1335–62.
- Huckins JN, Tubergen MW, Manuweera GK. Semipermeable membrane devices containing model lipid: a new approach to monitoring the bioavailability of lipophilic contaminants and estimating their bioconcentration potential. *Chemosphere* 1990;20:533–52.
- Huckins JN, Manuweera GK, Petty JD, Mackay D, Lebo JA. Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water. *Environ Sci Technol* 1993;27:2489–96.
- Huckins JN, Petty JD, Orazio CE, Lebo JA, Clark RC, Gibson VL, et al. Determination of uptake kinetics (sampling rates) by lipid-containing semipermeable membrane devices (SPMDs) for

- polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in water. *Environ Sci Technol* 1999;33:3918–23.
- Landrum PF, Reinhold MD, Nihart SR, Eadie BJ. Predicting the bioavailability of organic xenobiotics to *Pontoreia hoyi* in the presence of humic and fulvic materials and natural dissolved organic matter. *Environ Toxicol Chem* 1985;4:459–67.
- Luidier CD, Crusius J, Playle RC, Curtis PJ. Influence of natural organic matter source on copper speciation as demonstrated by Cu binding to fish gills, by ion selective electrode and by DGT samplers. *Environ Sci Technol* 2004;38:2865–72.
- Meylan S, Behra R, Sigg L. Influence of metal speciation in natural freshwater on bioaccumulation of copper and zinc in periphyton: a microcosm study. *Environ Sci Technol* 2004;38:3104–11.
- Morel FMM. Principles of aquatic chemistry. New York: John Wiley and Sons; 1983.
- Neal C, Jarvie H, Whitton B, Gemmel J. The water quality of the River Wear, north-east England. *Sci Total Environ* 2000;251–252:173–82.
- Paquin PR, Gorsuch JW, Apte S, Batley GE, Bowles KC, Campbell PGC, et al. The Biotic Ligand Model: a historical overview. *Comp Biochem Physiol Part C Pharmacol Toxicol* 2002;33:3–35.
- Peven CS, Uhler AD, Querzoli FJ. Caged mussels and semipermeable membrane devices as indicator of organic contaminant uptake in Dorchester and Duxbury bays, Massachusetts. *Environ Toxicol Chem* 1996;15:144–9.
- Sarathy V, Allen HE. Copper complexation by dissolved organic matter from surface water and wastewater effluent. *Ecotoxicol Environ Saf* 2005;61:337–41.
- Schwartz ML, Curtis PJ, Playle RC. Influence of natural organic matter source on acute copper, lead, and cadmium toxicity to rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Environ Toxicol Chem* 2004;23:2889–99.
- Schwarzenbach R, Gschwend PM, Imboden DM. Environmental organic chemistry. New York, USA: John Wiley and Sons; 1993.
- Thévenot DR, Meybeck M, Chesterikov A, Chevreuil M. Métaux: sources multiples et accumulation In la Seine en son bassin. Paris: Elsevier; 1998. 391–437 pp.
- Traina SJ, Novak J, Smeck NE. An ultra-violet absorbance method of estimating the percent aromatic carbon content of humic acids. *J Environ Qual* 1990;19:151–3.
- Tusseau-Vuillemin M-H, Le Réveillé G. Le carbone organique biodégradable dans les eaux traitées des stations d'épuration du bassin de la Seine. *Ingénieries, Eaux, Territoires*, vol. 25; 2001.
- Tusseau-Vuillemin MH, Gilbin R, Taillefert M. A dynamic numerical model to characterize labile metal complexes collected with diffusion gradient in thin films devices. *Environ Sci Technol* 2003;37:1645–52.
- Tusseau-Vuillemin M-H, Gilbin R, Bakkaus E, Garric J. Performance of diffusive gradient in thin films in evaluating the toxic fraction of copper to *Daphnia magna*. *Environ Toxicol Chem* 2004;23:2154–61.
- Vrana B, Shüürmann G. Calibrating the uptake kinetics of semipermeable membrane devices in water: impact of hydrodynamics. *Environ Sci Technol* 2002;36:290–6.
- Xue H, Oestreich A, Kistler D, Sigg L. Free cupric ion concentrations and Cu complexation in selected Swiss lakes and rivers. *Aquat Sci* 1996;58:69–87.
- Zhang H, Davison W. Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. *Anal Chem* 1995;67:3391–400.
- Zhang H, Davison W. Direct in situ measurements of labile inorganic and organically bound metal species in synthetic solutions and natural waters using diffusive gradients in thin films. *Anal Chem* 2000;72:4447–57.