

N° d'ordre 41645

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE DE LILLE 1 - SCIENCES ET TECHNOLOGIES

École Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

UFR de Chimie

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Optique et Lasers - Physico-Chimie - Atmosphère

Par

Abdoulkader Houssein Ahmed

CARACTERISATION HYDROGEOCHIMIQUE ET QUALITE DES EAUX SOUTERRAINES DU SYSTEME AQUIFERE VOLCANO- SEDIMENTAIRE COTIER SOUS CLIMAT ARIDE DE DJIBOUTI (AFRIQUE DE L'EST)

Date de soutenance : 11 décembre 2014

Valérie MESNAGE	Maître de Conférences (HDR), Université de Rouen	Rapporteur
Jalal HALWANI	Professeur, Université Libanaise	Rapporteur
Erick CARLIER	Professeur, Université de Lille 1	Examineur
Arnaud GAUTHIER	Professeur, Université de Lille 1	Examineur
Baghdad OUDDANE	Professeur, Université de Lille 1	Directeur
Waiss ELMI RAYALEH	Maître de Conférences, Université de Djibouti	Co-encadrant

Sommaire

Glossaire.....	6
Résumé	7
Abstract.....	8
Listes des Figures et Tableaux.....	9
Liste des Figures	9
Liste des Tableaux	11
Introduction Générale	13
Chapitre 1 - Contexte et cadre général de la zone l'étude.....	17
1.1. Contexte géographique, géomorphologique et topographique.....	18
1.1.1. Localisation de la zone d'étude	18
1.1.2. Description géomorphologique et topographique	19
1.2. Contexte climatique et hydrographique	20
1.2.1. Caractéristique climatique	20
1.2.2. Réseau Hydrographique et bassin côtier	24
1.3. Environnement physique	26
1.3.1. Urbanisme et occupation du sol	26
1.3.2. Ressources pédologique et minéralogiques.....	27
1.4. Contexte Géologique et Hydrogéologiques.....	28
1.4.1. Lithostratigraphie et structure géologiques.....	28
1.4.1.1. Les formations volcaniques	29
1.4.1.2. Les formations sédimentaires	33
1.4.2. Les systèmes aquifères	34
1.4.2.1. Les aquifères volcaniques	34
1.4.2.2. Les aquifères à nappe inféroflux	35
1.4.3. Propriétés hydrodynamiques des aquifères	35
1.4.3.1. Écoulement souterrain	35
1.4.3.2. Caractéristiques Hydrodynamiques	37
1.5. États des ressources en eaux	39
1.5.1. État de l'exploitation de la nappe de Djibouti	39
1.5.2. Qualité de l'eau : Bilan des études géochimiques, isotopiques et géophysique.	42
1.6. Conclusion	48
1.7. Références bibliographiques.....	49
Chapitre 2 - Méthodologie et traitement de données	53
2.1. Caractérisation et localisation des points d'eaux.....	54
2.1.1. Forages de production d'eau	54
2.1.2. Nappe inféroflux.....	57
2.2. Protocole de prélèvement.	59

2.2.1. Stratégie d'échantillonnage.....	59
2.2.2. Traitement des échantillons.....	60
2.3. Méthode d'analyse des paramètres géochimiques.	61
2.3.1. Analyse des eaux souterraines.....	61
2.3.1.1. Mesures in-situ des paramètres physiques.....	61
2.3.1.2. Mesures réalisées au laboratoire dans les eaux souterraines.....	62
2.3.2. Analyse des matrices solides.....	66
2.3.2.1. Diffraction des rayons-X.....	66
2.3.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	67
2.4. Méthodologie des traitements de données.....	70
2.4.1. Méthode d'investigation géochimique.....	70
2.4.1.1. Représentations graphiques.....	70
2.4.1.2. Outils Isotopiques.....	74
2.4.2. Analyse Statistique multivariée.....	75
2.4.2.1. Analyses Factorielles (FA).....	76
2.4.2.2. Analyses en Composantes Principales (ACP).....	76
2.4.2.3. Analyse hiérarchique ascendante (AHA).....	77
2.5. Références bibliographiques.....	78
<i>Chapitre 3 - Contribution of chemical and isotopic tools to the identification of water salinization origins: Case of Djibouti coastal aquifer.....</i>	<i>84</i>
Abstract	84
3.1. Introduction.....	85
3.2. Geological and Hydrogeological setting	86
3.3. Water sampling and analytical methods	89
3.4. Results and discussion.....	91
3.4.1. Profiles of conductivity and temperature in boreholes and piezometers of the hydrogeological experimental site (SEH).....	91
3.4.2. Hydrochemistry analyses and water type facies.....	93
3.4.3. Assessment of salinization	96
3.4.4. $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ isotopes geochemistry	101
3.5. Conclusion	103
3.6. References.....	104
<i>Chapitre 4 - Assessment of chemical quality of groundwater in coastal volcano-sedimentary aquifer of Djibouti.</i>	<i>109</i>
Abstract	109
4.1. Introduction.....	110
4.2. Materials and methods	111
4.2.1 Study area.....	111
4.2.2 Water Sampling and analytical methods.....	113
4.2.3 Multivariate statistical analysis.....	115
4.2.4 Geochemical investigation and modeling	115
4.3. Results and discussions	118
4.3.1 Hydrochemical processes: interpretation of hydrogeochemical data	118

3.1.1 Major elements chemistry	118
3.1.2 Trace elements	123
4.3.2 Hydrogeochemical: results of multivariate statistical analysis	126
3.2.1 Correlation matrix	126
3.2.2 Hierarchical Cluster Analysis (HCA).....	128
3.2.3 Principal components analysis (PCA)	129
4.3.3 Geochemical processes	132
4.4. Conclusion	139
4.5. References.....	140
Chapitre 5 - Synthèse, Discussions et résultats complémentaires.....	147
5.1. Identification du mécanisme de salinisation des eaux.....	148
5.1.1 Étude statistique des données hydrogéochimiques	148
5.1.1.1 Classification Ascendante Hiérarchique (CAH).....	148
5.1.1.2 Analyses en Composante principales (ACP).....	152
5.1.2 Mécanisme d'acquisition de la salinité des eaux par des méthodes d'investigations isotopiques, géochimiques	156
5.1.2.1 Méthode isotopiques	156
5.1.2.2 Caractérisation géochimiques.....	159
5.2 Caractérisation de l'intrusion marine	163
5.2.1 Évaluation de la contamination saline des eaux souterraines	163
5.2.2 Étude de l'intrusion marine par des outils de modélisation géochimique.....	165
5.2.1.1 Estimation de la fraction saline dans le mélange	166
5.2.1.2 Évaluation hydrogéochimiques	167
5.3 Synthèse des résultats complémentaires	175
5.3.1 Résultats des analyses des sols et des roches	175
5.3.2 Résultats des analyses bactériologiques	179
5.4 References bibliographiques.....	181
Conclusions et Perspectives	185
ANNEXES.....	190
Liste des Annexes	190

Glossaire

AIEA : Agence Internationale de l'Énergie Atomique

ANMD : Agence National de la Météorologie de Djibouti

BCEOM : Bureau Centrale des Études d'Outre-Mer

CERD : Centre d'études et de recherches de Djibouti

CGG : Compagnie Générale de Géophysique

CHA : Coopération hydrogéologique Allemande

DATE : Direction de l'Aménagement du territoire et de l'Environnement

DISD : Direction de la Statistique et des Études Démographiques

IGN : Institut National de l'Information

JICA : Agence Japonaise de Coopération Internationale

MAWARI : Management of Water Resources in the East-African Rift system

ONEAD : Office national des eaux et assainissement de Djibouti

P95p : Very wet day frequency (Annual count of days when rainfall $\geq$ 95th percentile)

PJ : Jours de pluie

PK : Point kilométrique

PTOT : Precipitation total (Annual total precipitation, mm)

Px1J : Maximum 1-day rainfall (Annual maximum 1-day rainfall, mm)

SEH : Site Expérimental Hydrogéologique

TM : Average annual T_{mean} (Annual average value of daily mean temperature, °C)

TN : Average annual T_{min} (Annual average value of daily minimum temperature, °C)

TX : Average annual T_{max} (Annual average value of daily maximum temperature, °C)

UNESCO : United Nations, Educational Scientific and Cultural Organization

UTM: Universal Transverse Mercator

WHO : World Health Organization

ZITC : Zone Intertropical de Convergence

Résumé

Les eaux souterraines du système aquifère complexe volcano-sédimentaire, exploité pour l'alimentation en eau potable de la ville de Djibouti, connaissent une dégradation de leur qualité face à une croissance démographique élevée, un exode rural, une désertification qui s'accroissent dans un contexte à climat aride sévère. Cette dégradation s'exprime par la salinisation et la contamination des eaux en relation directe avec la surexploitation et la détérioration des niveaux piézométriques. Les données hydrogéochimiques ont été analysées en utilisant une combinaison de méthodes géochimiques classiques et statistiques pour évaluer la qualité afin de connaître les processus géochimiques contrôlant la chimie des eaux souterraines. L'étude a montré une variété d'origines et de processus de salinisation des eaux. Notre étude a démontré que l'anomalie de forte salinité observée au niveau de la plaine de Djibouti est certainement due au phénomène d'intrusion marine. Le mélange des eaux de la nappe avec de l'eau de mer est justifié par les fortes teneurs en chlorures due à une proportion d'eau de mer significative. Cependant, la salinité est acquise par la contribution d'une autre source d'eau salée provenant de la remobilisation d'une eau salée ancienne probablement piégée dans les scories. Cette source est différente de l'eau de mer actuelle par son cortège cationique, et correspond à une eau de mer modifiée par l'interaction avec le basalte. Notre étude a permis de mettre en évidence que les réactions d'échanges cationiques inverse liées à l'intrusion marine et les processus de dissolution géochimiques sont les caractéristiques géochimiques des eaux contaminées par les eaux marines. L'étude de la qualité chimique des eaux de différents aquifères, montre des teneurs excessives en éléments majeurs dépassant largement les seuils autorisés. Les teneurs en éléments traces (Se, As) montrent une contamination importante dans les eaux souterraines de la plaine côtière. L'augmentation des éléments toxiques dans les eaux est probablement due à l'influence des formations volcaniques et est accentuée par l'intrusion saline, liée à une exploitation intensive de l'aquifère.

Mots clés : Aquifère côtier, Basaltes, Eau souterraine, Qualité, Salinisation, Hydrogéochimie, Intrusion marine, Djibouti.

Abstract

Subterranean waters of the complex volcano-sedimentary aquifer system, exploited for drinking water supply of the Djibouti capital, undergo a degradation of their quality faced with high population growth, rural exodus, desertification which is accentuated in a context to severe arid climate. This degradation expresses itself by the salinization and the contamination of waters in direct relation with the overexploitation and the deterioration of the piezometric levels. The hydrogeochemical data were analyzed by using a combination of classic and statistical geochemical methods to estimate the quality in order to recognize the geochemical processes governing the chemistry of subterranean waters. The study indicated a variety of origins and processes of waters salinization. Our study has demonstrated that the anomaly of strong salinity observed within the plain of Djibouti is certainly due to the phenomenon of marine intrusion. The mixture of the groundwater sheet with some sea water is justified by the strong contents in chlorides. However, salinity is acquired by the contribution of another source of salt water resulting from the remobilization of old salt water, probably trapped in scorias. This second source of chlorinated water, is different from some current sea water by its cationic procession, and would correspond to sea water modified by the interaction with the basalt. Our study allowed highlighting that the reactions of inverse cationic exchange bounded to the marine intrusion and the geochemical dissolution processes are the geochemical characteristics of waters contaminated by marine waters. The study of the chemical water quality of various aquifers shows excessive contents in major elements exceeding widely the authorized thresholds. The contents in trace elements (Se, As) show an important contamination of groundwater of the coastal plain. The increase of the toxic elements in waters is probably due to the influence of the volcanic formations and is stressed by the salt intrusion, related to an intensive exploitation of the aquifer.

Keywords : Coastal aquifer, Basalts, Groundwater, Quality, Salinization, Hydrochemical, Seawater intrusion, Djibouti

Listes des Figures et Tableaux

Liste des Figures

Figure 1.1. Localisation Géographique de la République de Djibouti.	18
Figure 1.2. Localisation des forages de la zone d'étude.	19
Figure 1.3. Carte topographique et hydrographique de la zone d'étude (Source : IGN).....	20
Figure 1.4. Évolution et tendances de PTOT, JP, Px1J et P95p à Djibouti-ville (1980-2011). (Ozer and Mahamoud 2013).....	23
Figure 1.5. Évolution de TN, TX et TM à Djibouti-ville de 1966 à 2011 (Ozer and Mahamoud 2013)	23
Figure 1.6. Mécanismes de recharge par les oueds (Jalludin and Razack 1994).	25
Figure 1.7. Cycle hydrologique de l'oued Ambouli (CHA 1982).	26
Figure 1.9. Carte géologique de la région de Djibouti (Gasse, Fournier et al. 1983).	30
Figure 1.10. Carte géologique de la zone d'étude. HV : Volcan Hayabley. (Daoud 2008).	31
Figure 1.11. Logs stratigraphiques des forages de PK20 (Daoud 2008).	32
Figure 1.12. Carte de fracturation de la zone d'étude (Daoud 2008).	33
Figure 1.13. Carte de reconnaissance des eaux souterraines de Djibouti (CHA 1982).	37
Figure 1.14. Carte de localisation des activités polluantes de la zone d'étude (BRL Avril 2005).	40
Figure 1.15. Carte iso-teneurs en chlorures (Bouh 2006).	43
Figure 1.16. Les logs lithologiques des forages réalisés sur le site expérimental SEH (Houmed Gaba 2009).	44
Figure 1.17. Sections verticales des modèles de résistivité 3D obtenues dans deux configurations. À gauche, section verticale (P9) extraite du modèle 3D obtenu par des courts panneaux. À droite, section verticale (P2) extraite du modèle 3D obtenu par les longs panneaux. (Hassan 2009).	45
Figure 1.18. L'évolution des teneurs en chlorures (a), de la conductivité électrique (b) en fonction du temps (Source : CERD).	46
Figure 2.19. Localisation des zones de production de la région de Djibouti : Nappe de Djibouti	56
Figure 2.20. Localisation des forages de la région d'Arta : Nappe d'Oueah (ou Wea).....	57
Figure 2.21. Localisation des puits de Doraleh (a), de l'Oued Ambouli (d), l'Oued Ambouli en période de crues (b) et (c).	58
Figure 3.22. Location map of study area.	91
Figure 3.23. Electrical conductivity and Temperature carried out on SEH piezometers showing the freshwater-saltwater relationship.	92
Figure 3.24. Piper plot of the hydrochemical samples.	95
Figure 3.25. Conductivity versus Concentration on Chlorides.	96
Figure 3.26. (a) Na^+ versus Cl^- , (b) Ca^{2+} versus Cl^-	97
Figure 3.27. (a) $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ relationship (mg/l), (b) K^+/Cl^- relationship (mg/l), (c) $\text{HCO}_3^-/\text{Cl}^-$ relationship (mg/l), (d) $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$	99
Figure 3.28. Br^- versus Cl^- (a) and Br^-/Cl^- ratio versus Cl^- (b).	100
Figure 3.29. Na^+/Cl^- , $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$, $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$, and $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ ratio relationship (mg/l) with chlorides.	101
Figure 3.30. Relationships between $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$	102
Figure 3.31. Chloride- $\delta^2\text{H}$ diagram (a), Chloride- $\delta^{18}\text{O}$ diagram (b).	103
Figure 4.32. Location map of the study area showing the sampling points	113
Figure 4.33. Piper diagram plot of groundwater from study area	118
Figure 4.34. Dendrogram of Q-mode cluster analysis.....	129

Figure 4.35. <i>Principal component analysis of the hydrochemical variable in groundwater of the study area: (a) correlations between elements in the projection of principal factors 1 and 2; (b) biplot of sites projected to the principal factors 1 and 2.</i>	132
Figure 4.36. (a) Na^+/Cl^- relationship; (b) $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ relationships; (c) $\text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$ relationships; (d) $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ relationships of groundwater samples of the study area.	133
Figure 4.37. (a, b, c) ΔNa ΔCa and ΔCa versus chloride (meq/l) and (d) CAI1 versus CAI2 from waters from the study area	134
Figure 4.38. (a) $(\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+})$ molar ratio relationships with % seawater; $(\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-)$, $(\text{Na}^+/\text{Cl}^-)$, $(\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-)$ molar ratios relationships with Cl^- (b, c, d) from groundwater of the study area.	136
Figure 4.39. IS carbonate minerals (a), (b) Relationships with % seawater, IS of evaporated minerals (c), (d) Relationships with % seawater in the collected groundwater samples. ..	137
Figure 4.40. (a) $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ relationship with $(\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)$ (meq/l); (b) $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ relationship with total cations (meq/l) of groundwater samples of the study area.	138
Figure 5.41. <i>Dendrogramme des observations de la zone d'étude</i>	151
Figure 5.42. <i>Dendrogramme des variables</i>	152
Figure 5.43. <i>Projection des variables sur le plan factoriel (1x2)</i>	154
Figure 5.44. <i>Projection des observations sur le plan factoriel (1x2)</i>	155
Figure 5.45. <i>Relation entre les teneurs de $\delta^{18}\text{O}\%$ (V-SMOW) et $\delta^2\text{H}\%$ (V-SMOW)</i>	157
Figure 5.46. <i>Relation entre les teneurs en chlorure et $\delta^{18}\text{O}\%$ (V-SMOW)</i>	158
Figure 5.47. <i>Relation entre les teneurs en chlorure et $\delta^2\text{H}\%$ (V-SMOW)</i>	158
Figure 5.48. <i>Évolution de la conductivité en fonction des teneurs en chlorure</i>	159
Figure 5.49. <i>Relation entre Br^-/Cl^- et Cl^-</i>	160
Figure 5.50. <i>Relation entre Br^- (a), $\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-$ et Cl^- (b)</i>	161
Figure 5.51. <i>Relation entre Na^+ et Cl^-</i>	162
Figure 5.52. <i>Relation entre Ca^{2+} et Cl^-</i>	163
Figure 5.53. <i>Faciès chimique des eaux de la zone d'étude, diagramme Piper</i>	165
Figure 5.54. <i>Relation entre Mg^{2+} (a), K^+ (b) et Cl^-</i>	168
Figure 5.55. <i>Relation entre les indices Chloro-alcalin CAI2 et CAI1</i>	169
Figure 5.56. <i>Relation entre ΔNa^+ (a), ΔCa^{2+} (b), ΔMg^{2+} (c), ΔSO_4^{2-} et Cl^-</i>	170
Figure 5.57. <i>Relation entre SO_4^{2-} (a), NO_3^- (b) et Cl^-</i>	171
Figure 5.58. <i>Rapport caractéristiques Na^+/Cl^- (a), $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ (b) en fonction de Cl^-</i>	172
Figure 5.59. <i>Relation entre Se et As (a), Sr et B (b)</i>	173
Figure 5.60. <i>Relation entre As (a), Se (b), Sr (c), B (d) et Intrusion saline (%)</i>	174
Figure 5.61. <i>Résultats d'analyse diffractométriques de sol de PK20</i>	175
Figure 5.62. <i>Résultats d'analyse diffractométriques de la fraction fine du sol de PK20.</i>	176
Figure 5.63. <i>Vue par microscopie à balayage électronique et microanalyse en énergie dispersive d'un échantillon de sol de PK20.</i>	178

Liste des Tableaux

Tableau 1.1. Températures minimales et maximales moyennes mensuelles (°C) à Djibouti Aéroport (Source : ANMD).	21
Tableau 1.2. Précipitations moyennes mensuelles (mm) à Djibouti Aéroport (Source : ANMD).....	22
Tableau 1.3. Caractéristiques hydrodynamiques des aquifères (Jalludin and Razack 2004)	38
Tableau 1.4. Accidents survenus sur la route RN1. (Source : DATE).	42
Tableau 2.5. Localisation géographique des forages.	54
Tableau 2.6. Caractéristiques physiques des forages de la nappe de Djibouti.	55
Tableau 2.7. Caractéristique de la sonde Multi WTW 340i.	61
Tableau 2.8. Limites de détections en ICP-AES (Varian, Vista Pro) et ICP-MS (Thermo Elemental X7 Series) ;	63
Tableau 2.9. Paramètre et méthodes bactériologique étudiés.	65
Table 3.10. Descriptive statistics for the groundwater parameters.	94
Tableau 4.11. Summary of the concentrations (mg/l) of the major hydrochemical parameters in the Gulf, Dalha and inferoflux aquifer.	120
Tableau 4.12. Statistics values of various minor and trace parameters	125
Tableau 4.13. Correlation (Pearson) matrix of 20 variables computer from the 24 groundwater samples	127
Tableau 4.14. Loading of the components obtained from principal component analysis, with three factors: Eigenvalue derived by factor analysis, variability % and cumulative % explained by factors.	130
Tableau 5.15. Matrice de corrélation (Pearson (n)) entre éléments	152
Tableau 5.16. Vecteurs et valeurs propres de quatre composantes principales	153
Tableau 5.17. Estimation de la contribution d'eau de mer dans le mélange	166
Tableau 5.18. Résultat de l'analyse semi-quantitative des principaux minéraux	176
Tableau 5.19. Résultat des analyses chimiques du sol rouge de PK20	177
Tableau 5.20. Résultat des analyses chimiques des cuttings recueillies sur le forage Aw2	177
Tableau 5.21. Pourcentage atomique	179
Tableau 5.22. Résultats des analyses bactériologiques	180

Introduction Générale

Introduction Générale

Par sa position géographique et compte tenu son contexte géodynamique particulier, la République de Djibouti se situe à la jonction entre trois grands systèmes de rift tectonique (mer Rouge, golfe d'Aden et rift Est-africain). C'est l'unique endroit du globe où l'on assiste à la naissance d'un océan nouveau par fracturation de la plaque africaine. De ce fait, Djibouti se trouve dans une région sismique et volcanique. Il en résulte que les formations géologiques sont prédominées par des roches volcaniques, et les formations sédimentaires de faible étendue sont localisées essentiellement dans les plaines côtières.

Les conditions physiques naturelles de Djibouti sont particulièrement rudes, notamment en raison du climat aride sévère, et l'impact sur les ressources en eau est non négligeable. Dans ce contexte, les cours d'eau ne sont pas pérennes, et l'alimentation en eau est exclusivement assurée à partir des ressources souterraines, notamment à partir des systèmes aquifères volcaniques et sédimentaires. Ces systèmes aquifères sont le siège d'une activité d'exploitation intensive des eaux souterraines depuis plusieurs décennies entraînant une surexploitation des nappes phréatiques et, par conséquent, une dégradation de leur qualité. La recharge limitée des nappes d'eau souterraine, l'intensification des pompages et la proximité avec les zones côtières contribuent à augmenter le taux de salinité et à favoriser l'apparition d'eaux saumâtres. Par ailleurs, face à l'augmentation de la demande en eau résultant de la croissance démographique rapide et du développement des activités économiques, l'approvisionnement en eau potable demeure à nos jours un véritable défi pour le pays, où toutes les solutions doivent être envisagées sur les plans scientifique, social et économique sur la base d'un programme d'action intégré de ressources en eau.

De ce fait, et vu l'importance de la problématique des ressources en eau, différentes études axées sur l'aquifère volcanique de Djibouti ont été menées, notamment au sein du Centre d'études et de Recherches de Djibouti (CERD), en ce qui concerne les qualités hydrogéologiques, géologiques, isotopiques et géophysiques dans l'optique d'une meilleure connaissance de ces ressources et d'une optimisation de leur gestion.

Le sujet de ce travail de thèse s'insère pleinement dans cette problématique qui vise à contribuer à une meilleure connaissance de l'état actuel de la qualité chimique de ressources en eau du système aquifère complexe volcano-sédimentaire côtier de Djibouti. Pour cela, des données hydrogéochimiques ont été analysées en utilisant une combinaison de méthodes géochimiques classiques et statistiques pour évaluer la qualité des eaux afin de connaître les processus géochimiques contrôlant la chimie des eaux souterraines. L'augmentation de la salinité depuis des décennies, relevée dans certains travaux précédents mais jamais expliquée par les outils adéquats, trouvera dans notre travail des réponses concrètes et une analyse pertinente.

Par ailleurs, pour une meilleure restitution de nos travaux, le manuscrit s'articule autour de cinq chapitres brièvement présentés ci-dessous.

Le premier chapitre présente les bilans des connaissances disponibles des études réalisées sur la zone d'étude, permettant ainsi une mise en contexte du cadre général de notre travail de recherche. Nous nous attacherons à une description du contexte géographique, géomorphologie, et topographique du pays et plus particulièrement les sites de notre étude. Les contextes climatologiques et hydrologiques ainsi que l'environnement physique sont également présentés. Ce chapitre décrit le contexte géologique ainsi que le rôle hydrogéologique des formations géologiques de nos sites d'étude. Ce premier chapitre se conclura par une présentation sur l'état de la situation actuelle de la ressource en eaux souterraines.

Le second chapitre décrit les différents systèmes aquifères retenus pour cette étude et présente la distribution générale de zones de production en terme d'exploitation : L'aquifère du basalte du Golfe et la nappe inferoflux (superficielle) de l'oued Ambouli sont des aquifères côtiers contrairement à l'aquifère du basalte de Dalha localisé dans la vallée de Wea. Ce chapitre comporte également la présentation des stratégies d'échantillonnages, décrit les techniques et les protocoles de prélèvements et d'analyse des échantillons d'eau souterraine.

Le chapitre 3 est un article intitulé **Contribution of chemical and isotopic tools to the identification of water salinization origins: Case of Djibouti coastal aquifer**, par Abdoukader Houssein Ahmed, Bouh Houssein, Waiss Elmi Rayaleh, Baghdad Ouddane (soumis à la revue *Journal Environ Earth Sciences*, en Juin 2014). Cet article porte sur l'apport des analyses géochimiques et isotopiques à la

connaissance du fonctionnement d'un système hydrogéologique côtier sous climat aride. L'identification du mécanisme de salinisation des eaux par des méthodes d'investigations géochimiques et isotopiques sont étudiées, avec comme objectif d'identifier les origines des eaux souterraines.

Le chapitre 4 est un article soumis à la revue *Journal of Geochemical Exploration* en octobre 2014 intitulé : **Assessment of chemical quality of groundwater in coastal volcano-sedimentary aquifer of Djibouti**, par Abdoukader Houssein Ahmed, Waiss Elmi Rayaleh, Baghdad Ouddane. L'évaluation de la qualité physico-chimique des eaux souterraines de l'aquifère du Basalte de Dalha (nappe de Wea), l'aquifère côtier des basaltes du Golfe, appelé aussi « nappe de Djibouti » et de l'aquifère adjacent à nappe inferoflux de l'oued Ambouli font l'objet de cet article. Ce chapitre propose une caractérisation de l'intrusion marine afin de connaître les principaux phénomènes affectant la qualité des eaux souterraines. Pour atteindre ces objectifs, la combinaison des méthodes d'investigations géochimiques et d'analyse statistique multivariable ont été utilisés pour caractériser et classer la qualité des eaux souterraines.

Le chapitre 5 synthétise globalement des principaux résultats et discussions de ce travail de thèse, en compléments des résultats présentés dans les chapitres 3 et 4, sous forme d'articles scientifiques rédigés en anglais ainsi que la présentation des résultats des matrices solides et bactériologiques.

Notre conclusion générale, en plus des perspectives, regroupera les principaux résultats auxquels nous avons aboutis. En outre, plusieurs recommandations sont proposées pour l'amélioration des conditions environnementales, en vue de proposer des solutions alternatives permettant de mettre fin à la contamination saline en rétablissant l'état d'équilibre naturel des systèmes aquifères.

Chapitre 1

Contexte et cadre générale de la zone d'étude

Chapitre 1 - Contexte et cadre général de la zone l'étude

Depuis la création de la ville de Djibouti à la fin du XIX^{ème}, son alimentation en eau potable était assurée par la nappe phréatique de l'oued d'Ambouli qui alimentait une galerie drainante (Rayaleh 2004). Ce n'est qu'en 1960 que la première étude d'investigation en forage profond de la plaine de Djibouti est réalisée par la Compagnie Générale de Géophysique (CGG) et du Bureau Centrale des Études d'Outre-Mer (BCEOM). D'ailleurs, cette étude a permis l'exploitation en eau de l'aquifère de Djibouti. Depuis le début de l'exploitation dans les années 1960 à nos jours, d'importantes études de prospection géophysique, hydrogéologique, géochimique, d'analyse de la fracturation, de modélisation, ont été menées sur l'aquifère volcanique alimentant la ville de Djibouti. Le programme MAWARI (2006-2009) sur la gestion durable des ressources en eau dans le système du rift Est-Africain est le dernier projet en date. Ce dernier vise à élaborer un modèle numérique pour mieux gérer les ressources en eau souterraines de Djibouti. Pour cela, un Site Expérimental Hydrogéologique (SEH), constitué de forages et de piézomètres, a été implanté dans la plaine de Djibouti sur le bassin versant de l'oued Atar. Ce site a fourni des informations sur les hétérogénéités géologiques, la dispersion des paramètres hydrodynamiques et sur la chimie des eaux souterraines.

Ce premier chapitre vise à faire une revue bibliographique des études réalisées sur la zone d'étude, permettant ainsi une mise en contexte du cadre général de notre travail de recherche. Il ne s'agit pas de réinterpréter ou de faire une description exhaustive de l'ensemble des données mais plutôt d'établir les bilans des connaissances disponibles afin que localement ces données soient considérées dans la réflexion sur la qualité des eaux souterraines et son évolution temporelle.

1.1. Contexte géographique, géomorphologique et topographique

1.1.1. Localisation de la zone d'étude

Située au sud du Détroit de Bab al Mandab, à l'entrée de la Mer Rouge, la République de Djibouti couvre une superficie de 23 700 km² entre les parallèles 10°55' et 12°45' des latitudes Nord et les méridiens 41°45' et 43°25' des longitudes Est. Elle dispose d'une façade maritime de 372 km qui donne sur la Mer Rouge et le Golfe d'Aden, et partage ses frontières par l'Érythrée au Nord, la Somalie au Sud-Est, l'Éthiopie sur toute la façade Ouest. Elle est séparée du Yémen par le Golfe d'Aden (**Figure 1.1**). Le pays compte une population estimée à 818 159 habitants dont la répartition spatiale reste relativement équilibrée entre la capitale : Djibouti-ville (58,10 %) et les régions de l'intérieur (41,90 %) (DISED 2012). Par conséquent, près de 82% de la population habite en ville, dont 65.5 % à Djibouti-ville. Avec un taux d'accroissement naturel de 3 % par an auquel il faut rajouter l'exode des populations rurales affectées par la sécheresse (Chiré 2012) et l'afflux des réfugiés ; Djibouti connaît une forte pression démographique.

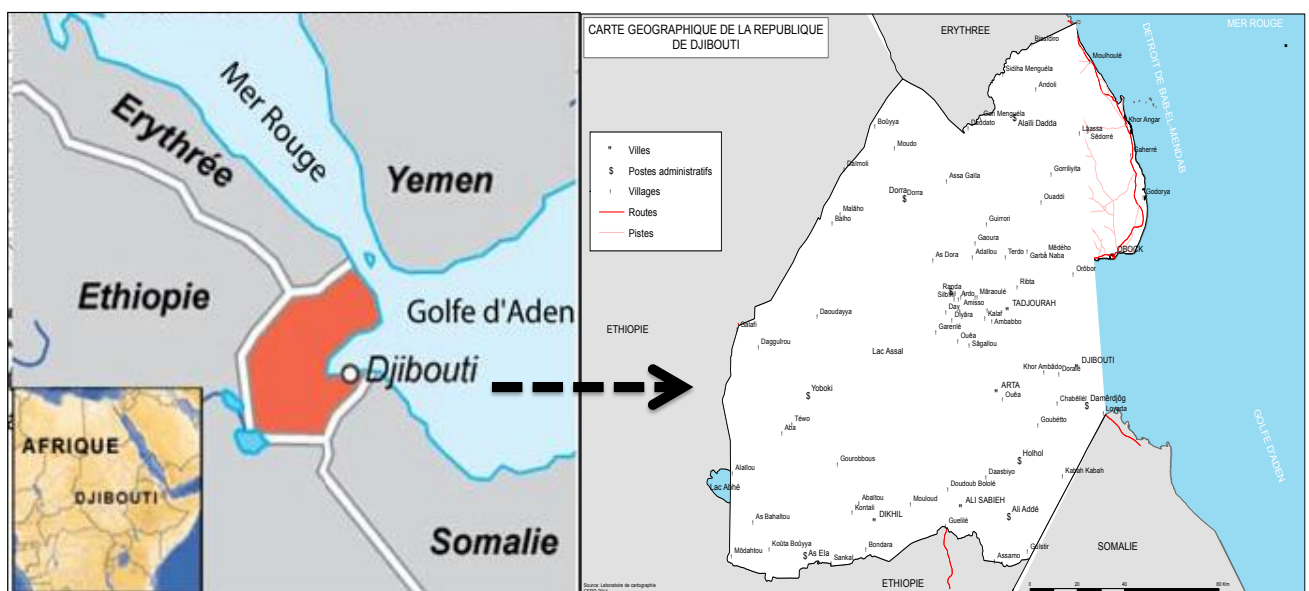


Figure 1.1. Localisation Géographique de la République de Djibouti.

1.1.2. Description géomorphologique et topographique

Le territoire de ce travail de recherche (**Figure 1.2**) couvre une superficie d'environ 1034 km² et se trouve dans la région de la capitale Djibouti. Il s'étend jusqu'à la localité de Wea, dans les bassins versants regroupant les oueds Ambouli, Atar, Douda et Damerjog. Ce territoire comprend l'aquifère de Djibouti appelé la « Nappe de Djibouti » et ses aquifères adjacents. L'aquifère de Djibouti, exploité pour l'alimentation en eau potable de la ville de Djibouti, se trouve dans les formations volcaniques de la plaine de Djibouti. Il s'étale sur les formations sédimentaires constituant une bande d'environ 6 km de large, relativement plane, partant de la péninsule de Djibouti et s'étirant au Sud-Est sur environ 20 km le long de la côte jusqu'à la frontière somalienne. L'aquifère est limité à l'Est par le Golfe d'Aden, au Nord par le Golf de Tadjourah et il est bordé vers l'Ouest par les zones d'Arta et du bloc d'Ali Sabieh. Sur cette zone affleurent des coulées correspondant à des épisodes successifs remplissant des paléo-surfaces recouvertes par des formations fluviales. Il s'agit des séries volcaniques du basalte de Somali, du Golfe et du Goumarré (Houmed Gaba 2009).

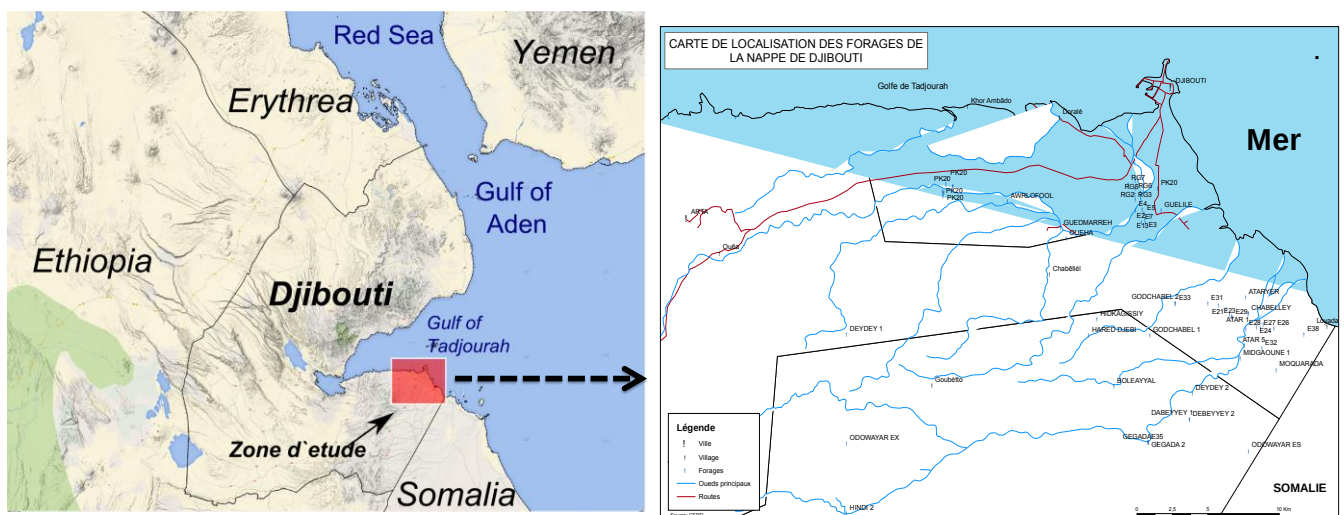


Figure 1.2. Localisation des forages de la zone d'étude.

Au point de vue topographique, les trois séries de formation se distinguent par des changements marqués de leur relief (**Figure 1.3**). La bande de terrain sédimentaire

est relativement plane et montre des élévations de l'ordre de 15 à 30 m au-dessus du niveau de la mer. Les terrains occupés par les basaltes du Golfe représentent un plateau formé des collines avec des élévations de 100 à 120 m en légère rehaussement vers le Sud. Finalement, les terrains des formations de basalte de Somali et de Dalha se démarquent en relief positif prononcé avec des altitudes atteignant de 400 à 500 m à 30 km au Sud-Ouest de Djibouti.

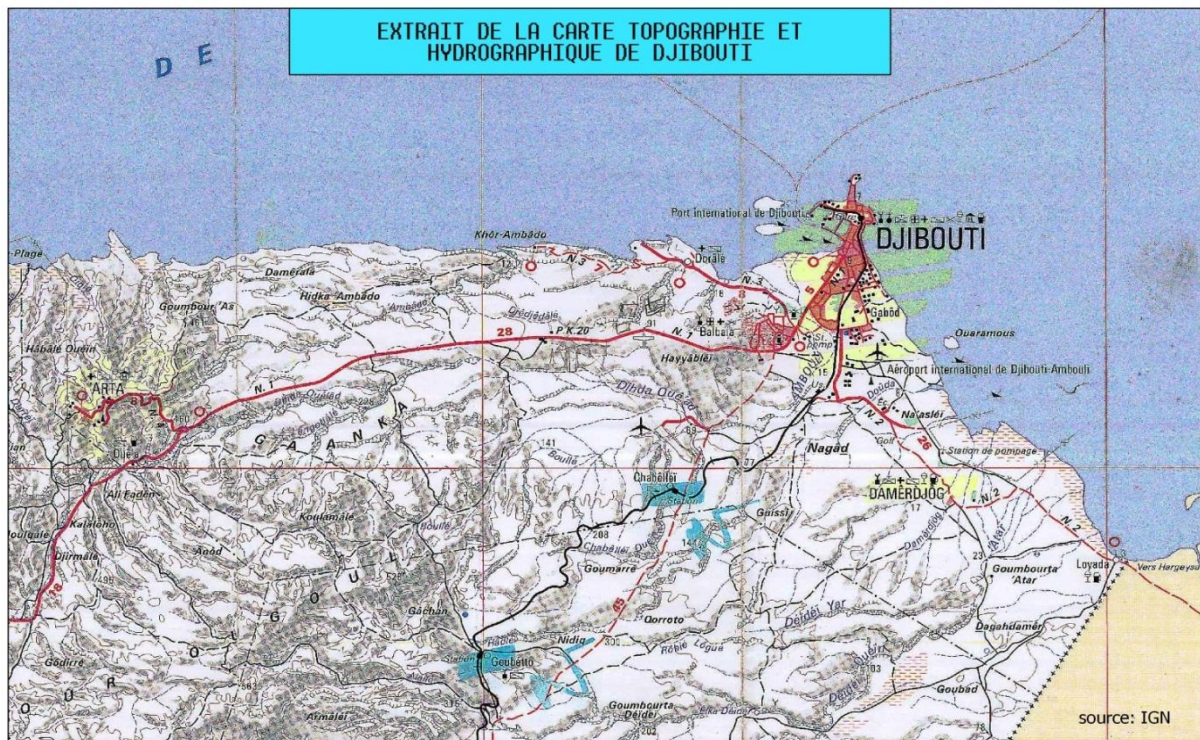


Figure 1.3. Carte topographique et hydrographique de la zone d'étude (Source : IGN)

1.2. Contexte climatique et hydrographique

1.2.1. Caractéristique climatique

Selon la classification de l'UNESCO, Djibouti se classe en zone aride, caractérisé par des températures et une évaporation élevée tout au long de l'année ainsi que par des précipitations faibles et irrégulières. Cette classification en climat aride est basée sur les données moyennes mensuelles des températures (**Tableau 1.1**), des précipitations (**Tableau 1.2**) et d'évaporations telles qu'établies pour la station Djibouti-serpent (CHA 1982).

Tableau 1.1. *Températures minimales et maximales moyennes mensuelles (°C) à Djibouti*
Aérodrome (Source : ANMD).

Années	2006		2007		2008		2009		2010		2011	
Mois	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
Janvier	22	29	18	30	20	30	20	30	23	29	20	30
Février	24	30	20	30	19	30	21	31	24	30	20	33
Mars	24	31	22	32	18	31	22	33	25	31	22	33
Avril	26	32	24	33	23	33	23	34	28	33	23	34
Mai	28	37	25	36	26	35	25	39	30	36	25	44
Juin	30	39	29	42	31	40	29	45	32	39	29	45
Juillet	32	43	25	43	32	42	31	47	33	41	31	46
Août	31	41	24	43	32	42	29	46	32	42	28	45
Septembre	30	39	28	40	30	37	28	44	31	37	27	44
Octobre	27	34	23	34	26	35	25	39	28	34	24	39
Novembre	24	32	22	32	24	31	22	34	25	32	23	37
Décembre	23	30	21	31	21	30	23	32	23	30	20	32
Moyenne Annuelle	26,8	34,8	23,4	35,5	25,2	34,67	24,83	37,83	27,8	34,5	24,3	38,5

Sur le plan régional, le climat de Djibouti est principalement contrôlé par le déplacement saisonnier de la Zone Intertropical de Convergence (ZITC) selon la direction Nord-Sud qui régule les différentes saisons (Camberlin 1994). On retrouve les deux saisons du climat subtropical africain différenciées essentiellement par la température :

De fin octobre à fin avril : la ZITC se situe au Sud du pays, c'est la saison fraîche avec des températures comprises entre 20°C et 30°C. Djibouti bénéficie durant cette saison d'un climat très agréable avec un ciel généralement dégagé.

De juin et septembre : la ZITC traverse l'Afrique et l'Arabie entre 15°N et 20°N, c'est la saison chaude avec des températures comprises entre 30 et 45°C. À cette période, la présence de la mer se fait également sentir, avec des fréquentes brises de mer servant à accroître la convergence de basse altitude à l'intérieur des terres, et donc à rendre plus ponctuelles toutes les précipitations qui s'y produisent. À ce moment, les vents secs et brûlants venant du nord-ouest appelé Khamsin contenant une quantité considérable de poussières se déferlent sur le pays. Les mois de transition de mai à juin et de septembre à mi-octobre, séparant ces deux saisons, sont marqués par des températures relativement élevées (28°C-36°C) et une très forte humidité. La ZITC se situe à la latitude du pays, le climat est caractérisé par l'absence de vent.

Tableau 1.2. Précipitations moyennes mensuelles (mm) à Djibouti Aéroport (Source : ANMD)

Années	2006		2007		2008		2009		2010		2011	
Mois	Hauteur	Jours	Hauteur	Jours	Hauteur	Jours	Hauteur	Jours	Hauteur	Jours	Hauteur	Jours
Janvier	18	4	3	4	4	3	25	4	0	0	0	0
Février	0	0	1	2	0	0	0	0	4	3	0	0
Mars	1	1	0	0	0	0	2	3	2	2	6	2
Avril	32	5	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
Mai	22	2	0	0	0.1	1	0	0	0	0	23	1
Juin	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Juillet	17	2	16	3	0	0	0	0	0	0	0	0
Août	0	6	13	2	0	0	0	0	45	6	0	0
Septembre	1	0	0	0	0.1	1	0	0	0	0	0	0
Octobre	0	2	1	2	7	2	0	0	0	0	39	2
Novembre	0	0	0	2	56	3	7	2	3	1	21	2
Décembre	0	0	0	1	0	0	0	0	3	1	0	0
Total	96	22	34	17	67	10	34	9	57	13	89	7

L'évolution récente des extrêmes pluviométriques et des températures de Djibouti a été étudié par (Ozer and Mahamoud 2013) en compilant 12 indices des précipitations extrêmes pour la période 1980-2011 et 11 indices des températures maximale, minimale et moyenne pour la période 1966-2011.

Les résultats de cette étude montrent que depuis 2007, la moyenne annuelle des précipitations est de 44 mm, ce qui représente un déficit pluviométrique extrême de 73% par rapport à la moyenne 1981-2010 (164 mm) (**Figure 1.4**). La succession d'année déficitaire en pluviométrie a engendrée un exode de la population rural, victime de la sécheresse, installée provisoirement sur le lit mineur de l'oued Ambouli (Mahamoud, Nour Ayeh et al. 2014). La **Figure 1.5** illustre l'augmentation des températures moyennes enregistrées au cours de la période 1966-2011. Cette augmentation est de l'ordre de 1,24 °C. L'année la plus chaude de toute la série était 2010 avec une température moyenne de 31,3 °C, soit 1,18 °C au-dessus de la moyenne de la période 1971-2000. Les dix années les plus chaudes de l'ensemble de la série sont enregistrées depuis 1998. La moyenne de la période 2001-2011 a été de 0,66°C plus élevée que la moyenne de 1971-2000. L'étude de (Ozer and Mahamoud 2013) est en parfaite accord avec des récentes études menées sur la Corne de l'Afrique (Omondi, Awange et al. 2013), dans la région Arabe (Donat,

Peterson et al. 2013) et dans la péninsule Arabe (Almazroui, Islam et al. 2012) sur l'analyse de l'évolution des températures.

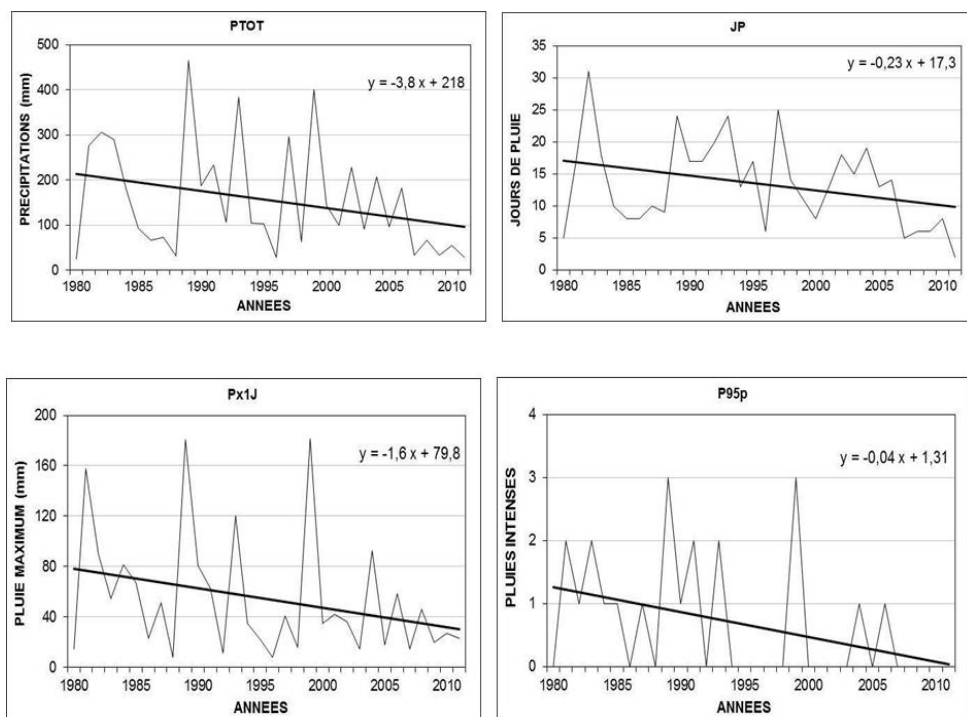


Figure 1.4. Évolution et tendances de PTOT, JP, Px1J et P95p à Djibouti-ville (1980-2011). (Ozer and Mahamoud 2013)

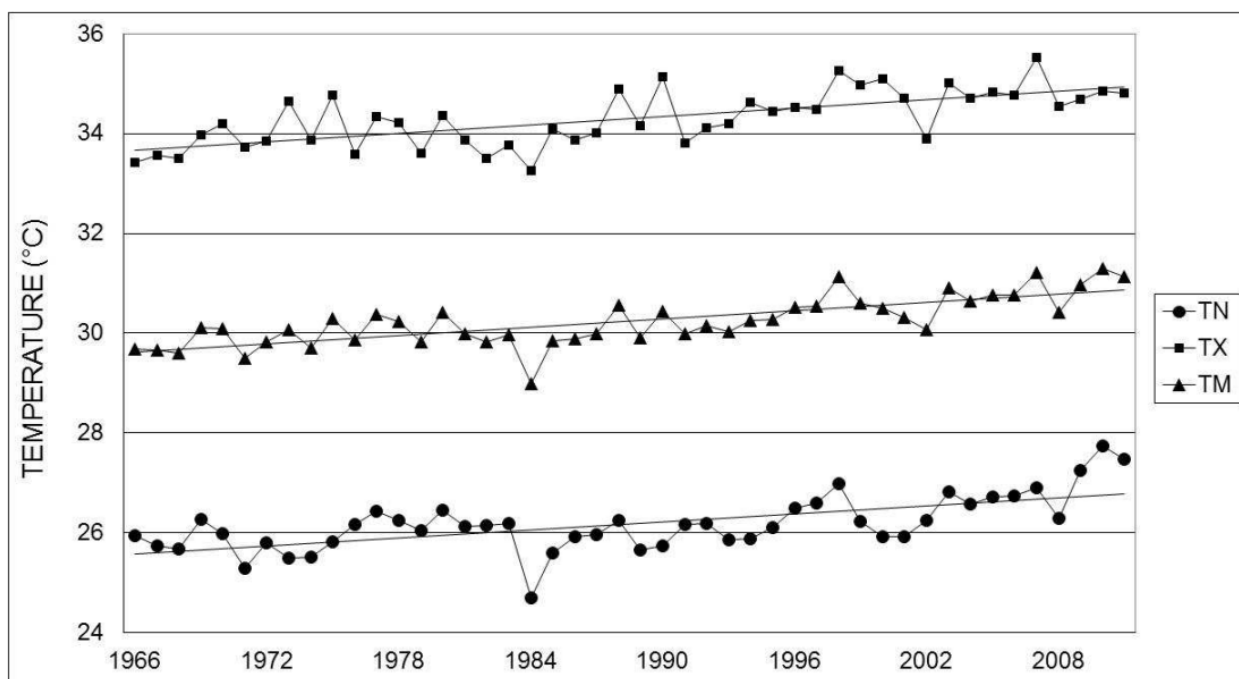


Figure 1.5. Évolution de TN, TX et TM à Djibouti-ville de 1966 à 2011 (Ozer and Mahamoud 2013)

1.2.2. Réseau Hydrographique et bassin côtier

Notre zone d'étude débouche sur un réseau hydrographique bien développé et un bassin côtier. Les principaux bassins regroupent les oueds d'Ambouli, Atar, Douda et Damerjog. Tous les bassins versants des oueds empruntent un réseau de fracturation Est-Ouest. Ces sont des bassins exoréiques. Le bassin d'Ambouli est le plus important et draine sur une superficie de 644 km². Ce bassin a un périmètre de 118 km et possède un cours d'eau principal de 57 km de longueur qui prend naissance à une soixantaine de kilomètre de Djibouti sur la plaine d'Ounda Bada. Le bassin s'étend sur trois régions du pays. La région d'Arta où l'oued prend source, la région de la capitale Djibouti où il trouve son exutoire et celle d'Ali Sabieh avec une portion au Sud Est. Au point de vue topographique le relief du bassin versant de l'oued Ambouli se présente avec une différence d'altitude de 600 m et présente une pente moyenne de 1%. Nous observons dans la partie amont du bassin, des sommets compris entre 600 m et 400 m, vers le centre nous sommes en milieu montagneux avec des sommets qui dépassent par endroits les 800 m. L'oued Atar prend naissance au pied du massif de Gegagendo et draine sur plus de 50 km de long un bassin de 310 km². L'oued Douda draine un bassin de 100 km² étroit et allongé qui prend naissance au pied du mont Gâchan à 30 km de la côte. L'oued Damerjog draine un petit bassin de 60 km², sur 15 km de long entre la localité de Hared Dj et la côte.

Dans un contexte climatique sévère caractérisé par des précipitations moyennes annuelles faibles, ces oueds sont non permanents. Toutefois, il existe des écoulements intermittents qui ne durent que quelques heures après une pluie. La surface des basaltes étant imperméable à cause de l'altération superficielle et parfois une argilisation, l'infiltration se produit exclusivement dans les formations sédimentaires situées dans le lit des oueds.

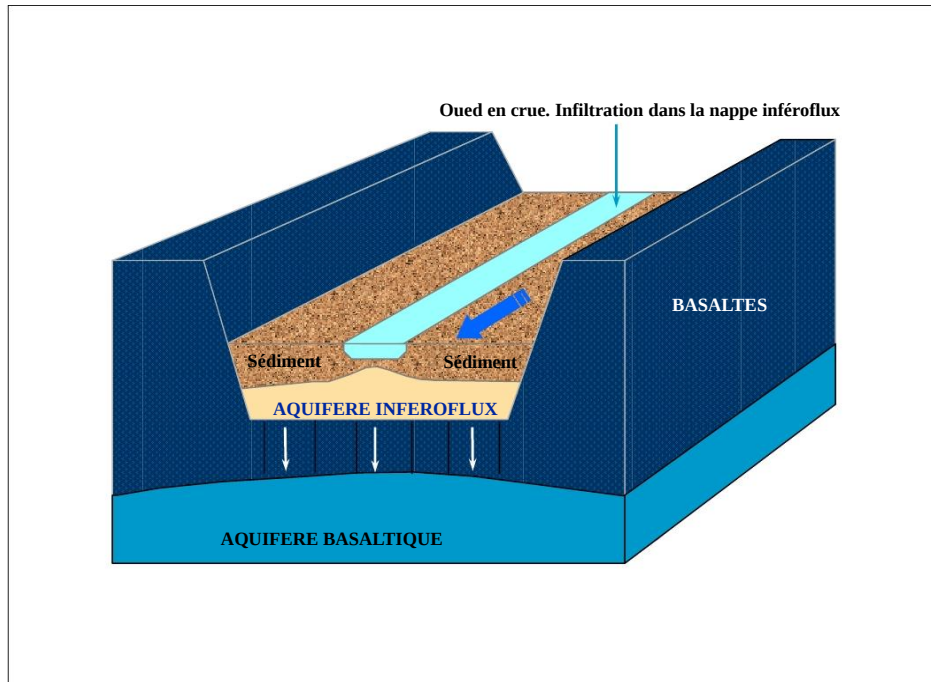


Figure 1.6. Mécanismes de recharge par les oueds (Jalludin and Razack 1994).

La recharge des aquifères dépend des crues de oueds, qui se forment à partir d'une hauteur de précipitation de 10 mm, de la durée et du taux d'infiltration (CHA 1982). Les formations sédimentaires constituent une nappe alluviale, appelée aquifère à nappe inféroflux, joue le rôle d'intermédiaire dans la réalimentation de l'aquifère basaltique (**Figure 1.6**). L'infiltration dans les basaltes s'effectue alors au travers des failles et des couches horizontales (coulées fissurés, scories) à partir de la nappe inféroflux (Jalludin and Razack 1994). Dans le cadre de l'inventaire des ressources en eaux du pays, la Coopération Hydrogéologique Allemande (CHA 1982) a étudié le cycle hydrique de l'oued Ambouli :

$$P = R + E + \text{Inbv} + \text{Inaq}$$

P : précipitations

R : ruissellement

E : évaporation

Inbv : infiltration superficielle sur le bassin versant

Inaq : infiltration dans l'aquifère ou infiltration efficace

Le volume d'eau infiltré à partir de ces nappes inféroflux, représente la recharge de l'aquifère des basaltes du Golfe. Les calculs du bilan hydrique et les mesures différentielles de volume écoulé sur deux limnigraphes séparés d'une distance de l'oued Ambouli donne une estimation de l'infiltration efficace de seulement à 5% (**Figure 1.7**). Le taux d'infiltration est ainsi estimé entre 0.2 à 0.5 m/j et pour une surface inondable de l'ordre de 12 km².

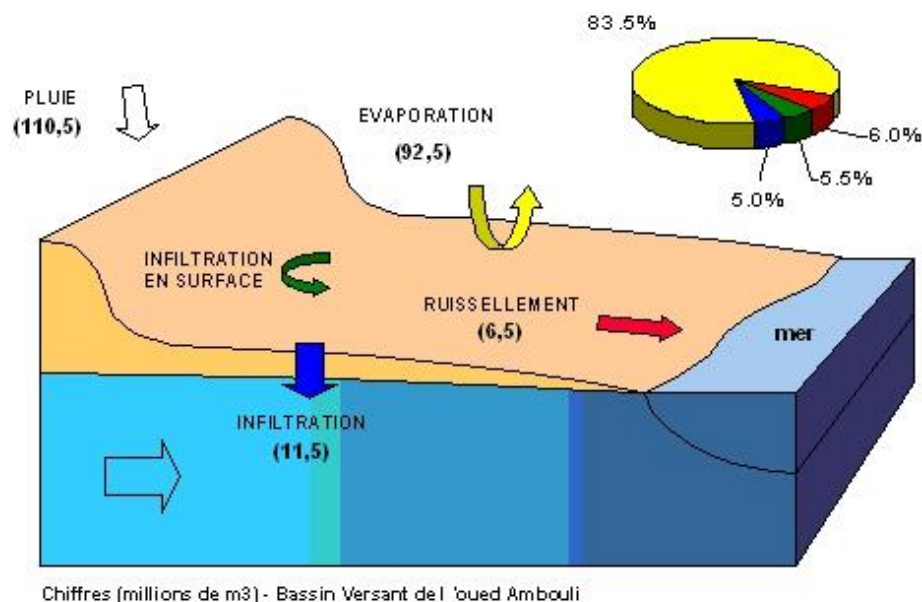


Figure 1.7. Cycle hydrologique de l'oued Ambouli (CHA 1982).

1.3. Environnement physique

1.3.1. Urbanisme et occupation du sol

Les principales localités de la zone d'étude sont la ville de Djibouti, avec Balbala à l'Ouest, banlieue de Djibouti, regroupant près de 65 % de la population nationale, les villages de Douda, Damerjog, Nagad, Doraleh et Wea. Les villages sont généralement de dimension réduite et loin du littoral. La ville de Djibouti, quant à elle, représente un important centre urbain avec des grandes infrastructures portuaires. Au sud de la ville de Djibouti, passe l'oued Ambouli où on trouve plusieurs jardins développant des activités agricoles maraîchères et fruitières. Vers le Sud de la plaine littorale et le long des bras des oueds Atar, Damerjog et Douda, d'autres jardins agricoles sont implantés ainsi qu'un périmètre de deux hectares. À l'Ouest de la zone d'étude se trouvent le périmètre agricole du PK20, les chantiers de concassage et la briqueterie de PK20, utilisant les argiles rouges d'altération. Depuis que le trafic des camions de transport de marchandises entre Djibouti et Éthiopie s'est mis en place, le secteur compris entre les PK12 et PK20 est occupé par des aires de stationnement des poids lourds ainsi que les constructions liées au trafic routier et des restaurants. Sur la côte, on trouve notamment les plages de Doraleh, de Khor Ambado et d'Ambado. Les plages de Doraleh et d'Ambado présentent des sites de loisir pour la population et le tourisme. Le reste de la zone d'étude est inoccupé. En

raison de la géomorphologie (relief assez escarpé, accès difficile et terrain volcanique) et de l'absence d'oued important, la zone ne fait pas l'objet d'activité agricole. Enfin, il est important de signaler que le site de Doraleh abrite les infrastructures portuaires du pays. Le réseau routier a une faible densité. Il est représenté par la route goudronnée entre Djibouti-ville et Arta relie Djibouti à l'Éthiopie. Cette zone correspond aussi à l'extension du captage de la nappe de Djibouti pour l'alimentation en eau potable de Djibouti.

1.3.2. Ressources pédologique et minéralogiques

Sur notre zone d'étude, seulement la région Douda à Atar a fait l'objets d'une étude pédologique détaillée (Raunet 1980; Jalludin 1993). La salinité des sols reste un problème environnemental majeur. Ainsi, 70 % des échantillons ont des conductivités de l'ordre de 4000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ce qui les classent dans les sols salés (Rhoades 1982). La salinité s'accompagne aussi d'une alcalinité et d'une sodicité des sols. Les sols sont de plus en plus salés quand on s'éloigne de l'axe de l'oued ou quand on se rapproche de la mer. Les alluvions récentes et actuelles sont donc les moins affectés par la salinité. Bien que les sols soient drainants, leur lessivage réclamerait de l'eau de bonne qualité. Étant donné, les contraintes pesant sur la disponibilité en eau de bonne qualité, la mise en culture de nouvelles zones irriguées n'est pas envisageable. L'amélioration de la production maraîchère ou fruitière doit donc passer par une amélioration de la productivité et une meilleure gestion des ressources naturelles dans les jardins. À l'ouest de la zone d'étude, les ressources pédologiques sont quasi absentes. Les basaltes du Golfe affleurent avec une altération en boules assez développée. Toutefois, par endroits, les sols rouges, provenant de l'altération des basaltes, remplissent les zones déprimées. On observe la succession suivante : le basalte frais, les sols rouges dont l'épaisseur peut dépasser plusieurs mètres, les boules de basaltes avec des remplissages calcitiques des fissures. Dans les argiles, on trouve des nodules blanchâtres qui sont des concentrations de carbonates.

Photo 1.1. *Veine de calcite sur les basales de Dalha (Bouh 2006)*



Les boules de basaltes présentent un cortex blanc, formé de calcite microcristalline. Cette calcite envahit le cœur des boules à la faveur des fissures et digère les minéraux qu'elle rencontre (**Photo 1.1**). Les minéraux primaires restent sains, notamment les plagioclases d'épigénie avec les apports extérieurs de calcite, et non un phénomène d'altération (Gasse, Fournier et al. 1983).

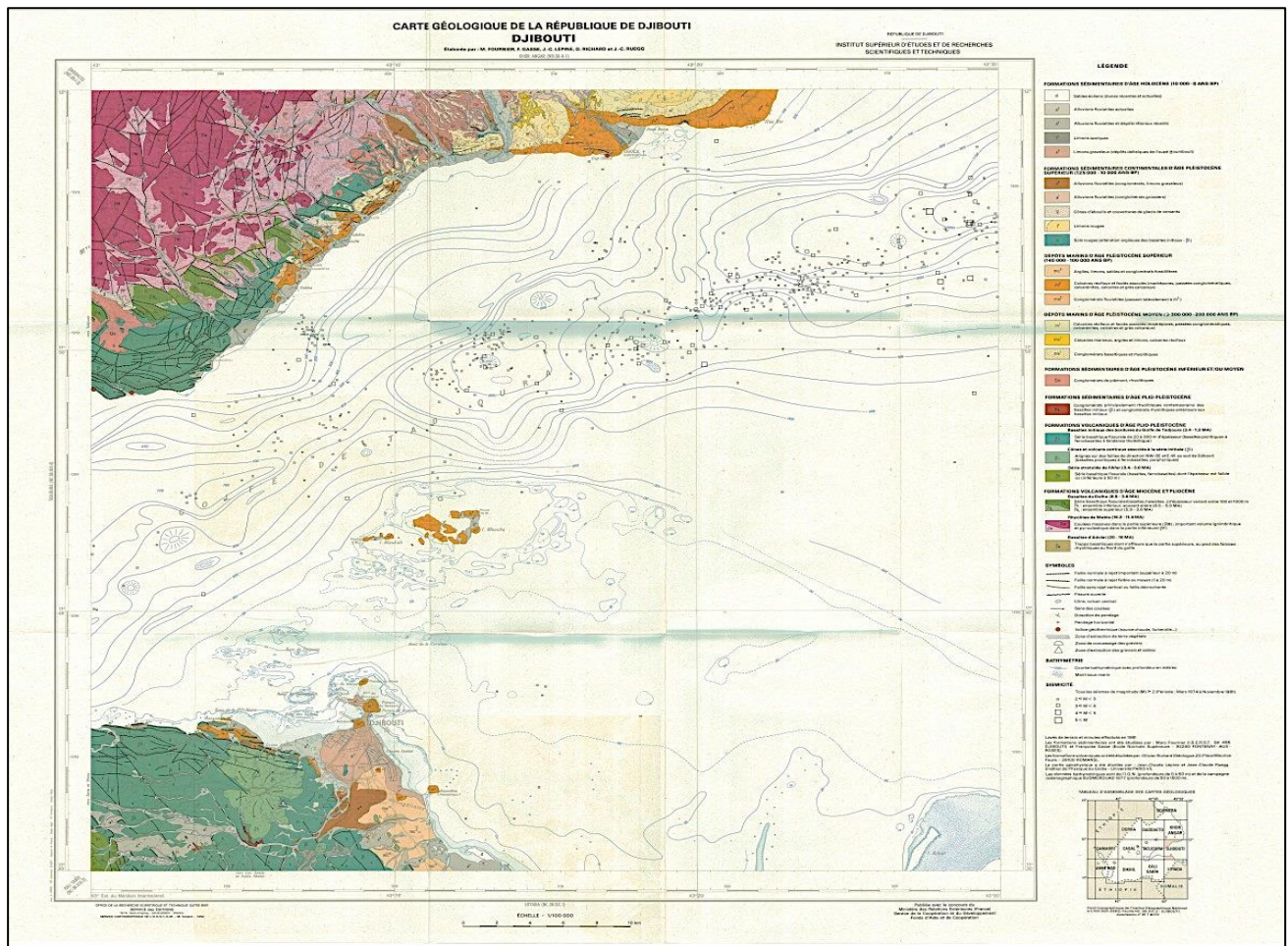
1.4. Contexte Géologique et Hydrogéologiques

1.4.1. Lithostratigraphie et structure géologiques

Conséquence de son contexte géodynamique particulier, à la jonction entre trois grands systèmes de rift tectonique (rift de la Mer Rouge, du Golfe d'Aden et le rift Est-Africain), Djibouti se situe dans une région sismique et volcanique. Depuis 30 millions d'années, l'activité tectonique associée à l'expansion des plaques Arabie, Nubie et Somalie, a donné naissance à une vaste dépression régionale, nommée dépression Afar (Barberi, Bonatti et al. 1974; Arthaud, Choukroune et al. 1980). La séparation des plaques tectoniques a mis en place plusieurs séries volcaniques. Il en résulte que 90 % des formations géologiques soient constituées essentiellement des roches volcaniques ; les 10 % restants constituant des formations sédimentaires localisées principalement dans les plaines côtières. Les formations volcaniques (basaltes et rhyolites) couvrent les roches du socle sédimentaire.

1.4.1.1. Les formations volcaniques

Les travaux de (Daoud 2008) ont énormément contribué à l'amélioration des connaissances de l'histoire géologique de la zone d'étude. La carte de distribution des basaltes de la région de Djibouti a été corrigée par rapport aux travaux de cartographie de (Gasse, Fournier et al. 1983; Gasse, Varet et al. 1986) sur la base des critères géochimiques (**Figure 1.8**). L'étendue des structures basaltiques est plus restreinte et les basaltes Goumaré constituant les cônes volcaniques et les coulées associés ont été identifiés par rapport aux anciennes cartographies. La lecture de la carte géologique de la **Figure 1.9** montre un plateau basaltique et rhyolitique d'âge et de lithologie différente, ainsi que des formations sédimentaires. Sur cette zone, la série rhyolitique des Mablès 15–11 Ma (Barberi, Ferrara et al. 1975; Gadalia 1980) correspond aux formations les plus anciennes et se présente sous forme de coulées, tufs, pyroclastites et dépôts associés (Gasse, Varet et al. 1986). Ces rhyolites ont un caractère alcalin à hyperalcalin. Au Miocène supérieur après une phase d'érosion marquée par des conglomérats et un paléorelief, l'activité volcanique reprend avec la mise en place de la série basaltique du Dalha (9 – 4 Ma) en discordance sur les rhyolites de Mablès avec une épaisseur pouvant atteindre jusqu'à 800 mètres (Gaulier and Huchon 1991). Cette série marque une période de reprise de l'expansion dans l'axe des rifts de la région qui correspond à la mise en place du plancher océanique dans le Golfe d'Aden (Laughton and Tramontini 1969; Barberi and Varet 1977). Ensuite, apparaissent les basaltes Somali (7.2 – 3.3 Ma) (Chessex, Delaloye et al. 1975; Daoud 2008) avec cônes et volcans associés. Dans cette série, les basaltes de Somali occupent la majeure partie de la plaine de Djibouti. Elle est traversée par des corridors tectono-magmatiques qui comprennent des dykes, des sills et des plugs qui sont parfois connectés avec les cônes volcaniques.



En dernier lieu, les basaltes du Golfe datés de 2.2 à 1 Ma se sont formés pendant les dernières émissions du Pléistocène. Sur la zone d'étude, les basaltes du Golfe occupent une superficie de 10 km × 30 km, limités au Sud le long de l'oued Ambouli par le basalte Somali. La série du Golfe sont des coulées intercalées de niveaux sédimentaires, des scories et des paléosols (Gasse, Fournier et al. 1983). Ces basaltes sont composés majoritairement des coulées de laves d'origine fissurale (Daoud 2008) et sont recouverts dans sa partie Est de l'aquifère par le volcan Hayabley 1 Ma (Gasse, Fournier et al. 1983; Daoud 2008).

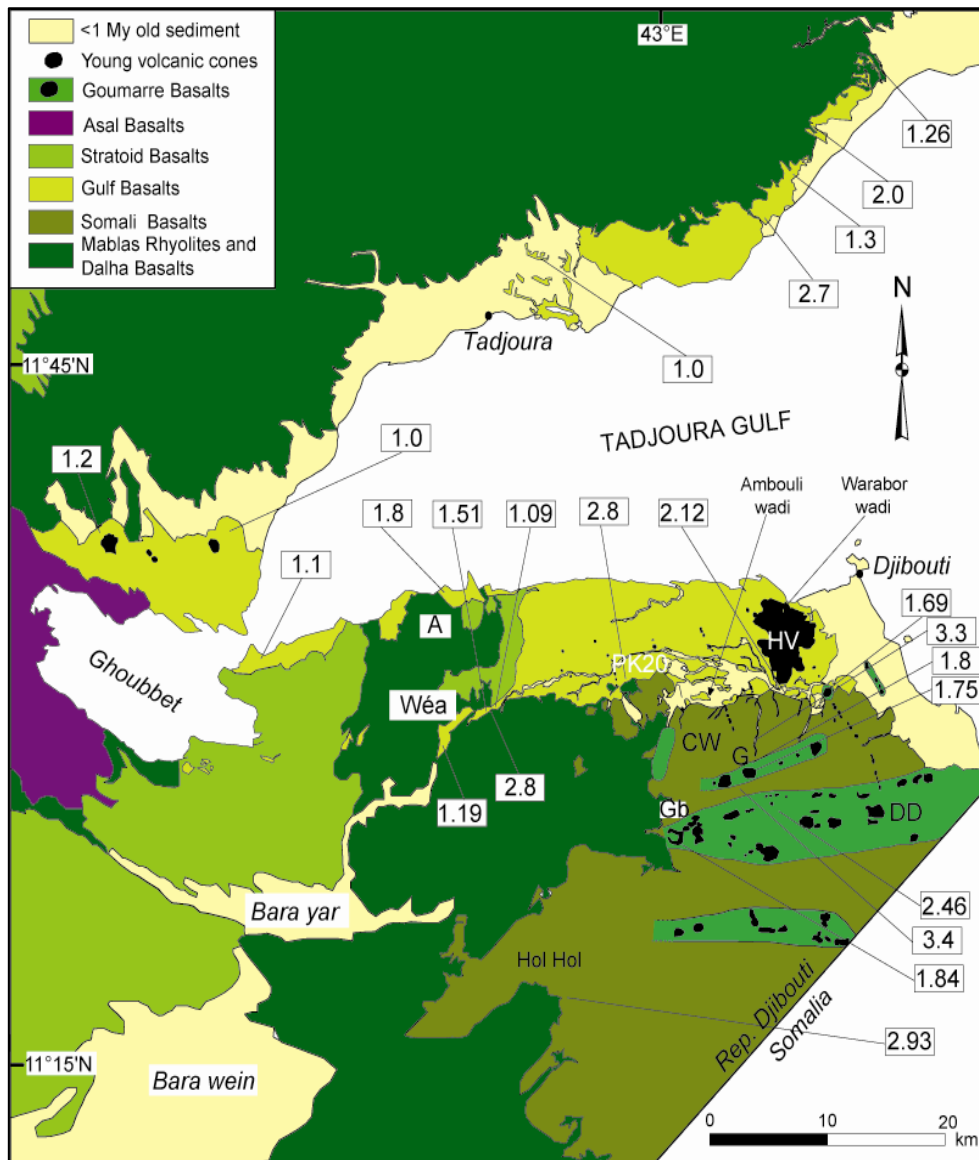


Figure 1.9. Carte géologique de la zone d'étude. HV : Volcan Hayabley. (Daoud 2008).

Son épaisseur est estimée à 223 m grâce à un forage réalisé dans la zone de PK 20 (Daoud 2008). Le cuttings et les analyses géochimiques de ces forages ont mis en évidence le contact entre les basaltes du Golfe et les basaltes Somali (**Figure 1.10**).

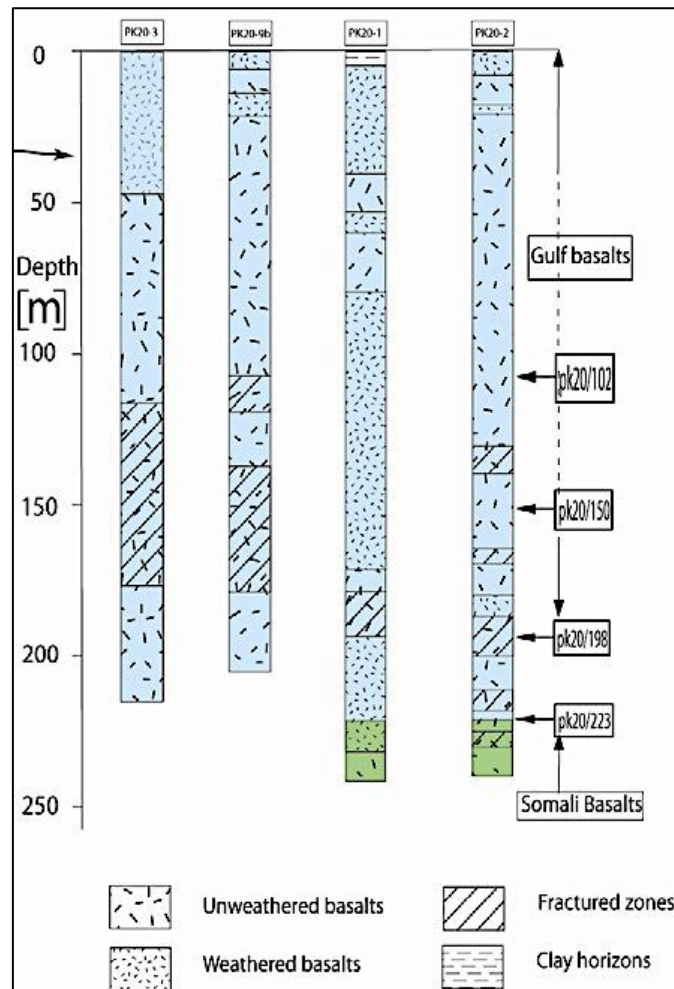


Figure 1.10. Logs stratigraphiques des forages de PK20 (Daoud 2008).

D'après la carte de fracturation **Figure 1.11** réalisée par (Daoud 2008), les basaltes du Golfe sont affectés par un réseau de failles normale Est-Ouest, au nord sur les falaises côtières du Golfe de Tadjoura. Ces failles ont une distribution irrégulière dans l'espace. La partie Sud de l'oued d'Ambouli paraît non fracturée. L'absence de réseau de faille est probablement due à la couverture sédimentaire de l'oued Ambouli et au volcan Hayabley. Au Nord-ouest, du côté du massif d'Arta, on observe une fracturation très dense. À l'Est les fracturations sont peu nombreuses. Enfin, les basaltes Somalis sont affectés par une fracturation peu dense et sans orientation privilégiée.

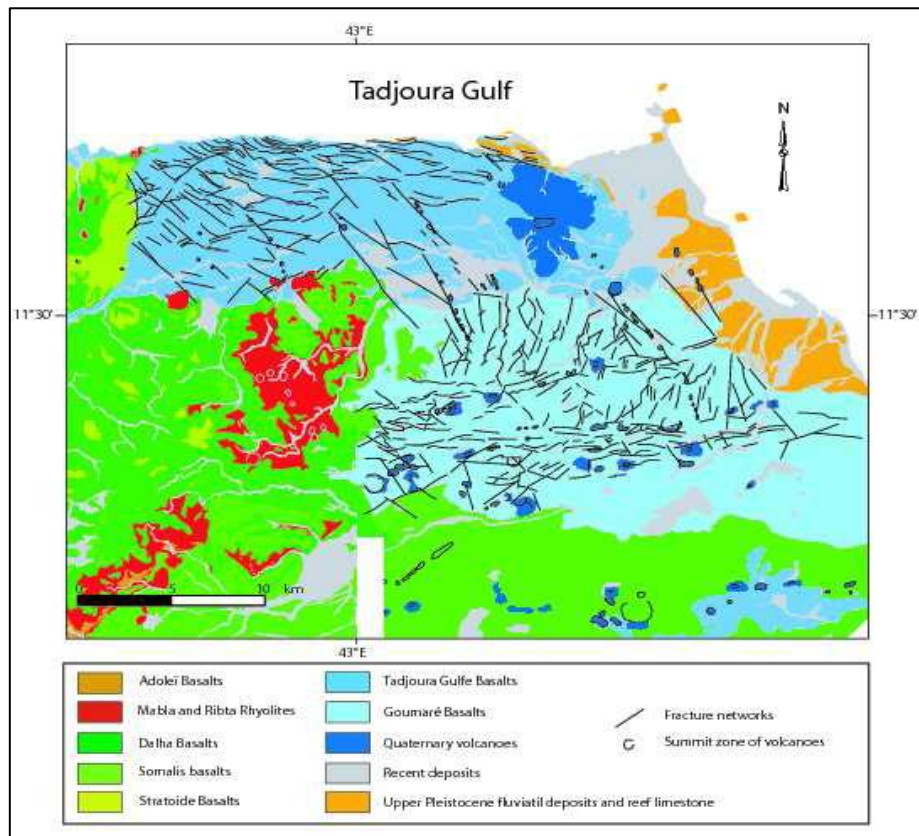


Figure 1.11. Carte de fracturation de la zone d'étude (Daoud 2008).

1.4.1.2. Les formations sédimentaires

La description des formations sédimentaires développée dans ce qui suit a été faite d'après la notice de la carte géologique de Djibouti (Gasse, Fournier et al. 1983). Les formations sédimentaires de la zone d'étude sont représentées par des sédiments fluviaux et des dépôts marins le long de la plaine côtière de Djibouti. Le remplissage sédimentaire est représenté par des argiles, limons, graviers, galets et des conglomérats du Pléistocène supérieur reposant sur des basaltes. Les lits des bassins des oueds sont formés par des sédiments fluviaux de l'holocène à l'Actuel qui proviennent des accumulations des blocs et galets basaltiques intercalés de limons. Les coupes stratigraphiques des forages de la plaine de Djibouti ont montré une continuité hydraulique entre les formations sédimentaires et basaltiques (Houmed Gaba 2009). Les sols rouges de la région de Djibouti proviennent de l'altération des basaltes en argiles limoneuses. Les résultats des analyses des diffractomètres de rayons X ont révélé la présence, du quartz, de la calcite et du gypse (Gasse, Fournier et al. 1983). La présence du gypse apporte la preuve d'une contamination par une nappe salée.

1.4.2. Les systèmes aquifères

1.4.2.1. Les aquifères volcaniques

Une synthèse bibliographique des recherches hydrogéologiques sur le territoire Djiboutien a été faite dans le travail de thèse de (Bouh 2006). Ces études ont permis de définir précisément le contexte hydrogéologique et la géométrie des aquifères. Les principaux types de systèmes aquifères rencontrés sur le territoire Djiboutien sont: Les aquifères des formations volcaniques et les aquifères sédimentaires (Jalludin and Razack 2004). Les aquifères des formations volcaniques se répartissent en deux catégories : les aquifères caractérisés par une recharge locale de faible extension avec une superficie inférieure à 2000 km² et l'aquifère régional de la série volcanique de stratoïde, couvrant plus de 9000 km² du pays (Jalludin and Razack 2004). Les aquifères des formations basaltiques et rhyolitiques de faible extension sont des nappes libres et semi-captives. Elles sont les sièges des basaltes Adolei, Dalha, Somali, les basaltes du Golfe et les rhyolites Mablal, et reçoivent une recharge localisée à travers le lit d'oued (Jalludin and Razack 1994).

Du point de vue hydrogéologique le substratum de l'aquifère de Djibouti est formé par les basaltes Somali, les basaltes du Golfe et les basaltes Goumarré (Houmed Gaba 2009). Les basaltes du Golfe, peu affectés par l'altération et l'hydrothermalisme en raison de leur âge jeune, se positionnent sur les deux rives du Golfe de Tadjourah et en particulier dans la région de la ville de Djibouti. Cette série de basaltes avec des interstratifications de roches sédimentaires détritiques et d'argiles est intensément exploitée pour alimenter la ville de Djibouti. Les basaltes Somalis, contemporains des basaltes du Dalha, couvrent une grande superficie dans la partie sud du pays et arrivent au Nord jusqu'à l'oued d'Ambouli. Ils sont semblables hydrogéologiquement aux basaltes du Dalha mais sont peu affectés par la fracturation. Les basaltes de Dalha couvrent une bande depuis la région de Dikhil jusqu'à la région d'Arta au sud du Golfe, et le plateau de Dalha au nord. Cette série de trappes possède des niveaux sédimentaires interstratifiés et présente un réseau de fractures relativement développé. Elle peut atteindre une épaisseur de plusieurs centaines de mètres. La série se termine par des niveaux de roches acides. L'aquifère est moins affecté par l'altération et l'hydrothermalisme et joue un rôle important dans l'alimentation en eau potable (Jalludin 1993).

1.4.2.2. Les aquifères à nappe inféroflux

Les aquifères à nappe inféroflux sont localisées dans les alluvions des oueds, et sont des nappes de sous-écoulement à travers les alluvions du lit d'un cours d'eau (Castany and Margat 1997). Ces écoulements peuvent exister même si le lit du cours d'eau est à sec. Ces aquifères sont des nappes libres alimentées par l'infiltration lors de crues des oueds. Ces nappes sont caractérisées par une géométrie singulière, liée aux formations sédimentaires, généralement d'âge Holocène avec une longueur de plusieurs dizaines de kilomètres. Ces aquifères sont dessinées par la tectonique régionale. Leurs épaisseurs sont de l'ordre de quelques dizaines de mètres et leur largeur est comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de mètres. Ces nappes sont très sollicitées dans le milieu rural du fait de leur proximité à la surface. Les nappes inféroflux assurent l'alimentation en eau par plus de 700 puits de grands diamètres, et quelques puits tubés pour les bétails et périmètres agricoles, totalisant 4.2 millions de m³/an (Houmed Gaba 2009). Une relation hydraulique est mise en évidence entre les aquifères à nappe inféroflux, les sédiments des bassins sédimentaires et des plaines côtières (Jalludin and Razack 2004).

1.4.3. Propriétés hydrodynamiques des aquifères

1.4.3.1. Écoulement souterrain

Les études piézométriques disponibles de l'aquifère de Djibouti ont été étudiées par (CHA 1982; Jalludin 1993; Jalludin and Razack 1997). En raison de la distribution très dense des forages de la zone d'étude. Les forages de production couvrent une surface très concentrée à 75 % dans la partie Est de la nappe, en bordure de la plaine côtière, et ne représentant que 5 % de la surface de l'aquifère. Ils existent deux zones d'exploitations situées à l'intérieur de terres. Ces zones sont respectivement les points du captage des eaux du PK20 qui est dans la partie amont de l'ouest et les eaux de la région de Gegada au sud Est de l'aquifère. L'analyse de ces données montre que la carte piézométrique de la nappe de Djibouti (Jalludin 1993) présente des gradients hydrauliques élevés et compris entre 5 et 7 ‰ dans la zone de PK20 entre le golfe de Tadjourah et le contact de deux aquifères basaltiques. Ces gradients restent élevés aussi le long du contact NS des deux

aquifères en amont de Chabeley. Ces forts gradients hydrauliques s'expliqueraient par la nature des roches basaltiques et leurs hétérogénéité (CHA 1982; Jalludin 1993). Dans la partie Est de la nappe, vers le champ de captage principal, les niveaux piézométriques décroissent rapidement et on observe des gradients hydrauliques très faibles autour de 0.2 ‰ traduisant des zones à transmissivités élevées. À la hauteur des forages Hidka Gissiyed et Hared Dj d'une part, et les forages et Wead d'autre part, on identifie deux axes d'écoulement dans l'aquifère. La piézométrie a été observée en continu sur les piézomètres Atar Yar et E28. Atar Yar est situé sur la rive gauche de l'oued Atar et recoupe les formations sédimentaires d'Atar, tandis que E28 capte l'aquifère des basaltes du golfe, tout de suite en amont de la zone d'étude, et se situe à proximité de l'oued Atar (**Figure 1.12**). Les deux enregistrements sont affectés d'une fluctuation périodique journalière qui est à mettre en relation avec les variations de la marée, qui a un caractère semi-diurne, c'est à dire présentant deux marées hautes et deux marées basses. La nappe alluviale enregistre une amplitude de marée plus grande que la nappe des basaltes. Les observations piézométriques mettent en évidence la réalimentation de la nappe alluviale et de la nappe des basaltes par les nappes inféroflux au moment des crues. Il existe donc une relation directe entre l'oued, les basaltes et la nappe alluviale, dans la zone littorale de Djibouti.

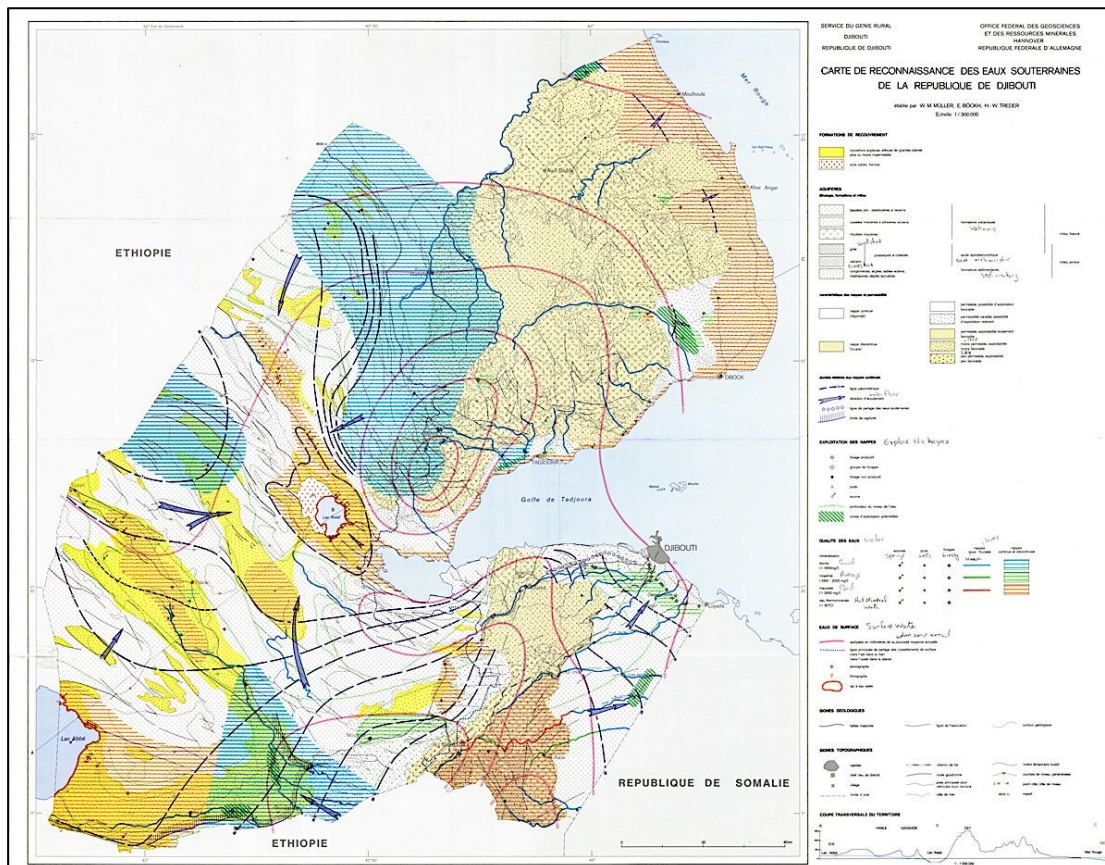


Figure 1.12. Carte de reconnaissance des eaux souterraines de Djibouti (CHA 1982).

1.4.3.2. Caractéristiques Hydrodynamiques

L'analyse des études de pompage d'essai (Jalludin and Razack 1994) réalisées sur les forages et les puits a donné les caractéristiques hydrodynamiques des systèmes aquifères du pays. L'acquisition et l'interprétation d'une base de données des essais par pompage disponible depuis le début de l'exploitation des eaux souterraines ont permis de déduire la transmissivité (Jalludin and Razack 2004). Cela a permis de ranger les aquifères en fonction de leur productivité, qui correspond au débit de pompage en relation avec le rabattement. On trouve dans l'ordre décroissant, les basaltes du Golfe et les rhyolites, les basaltes Somalis, les basaltes du Dalha et les formations sédimentaires, et enfin les basaltes Adolei. Ces résultats sont en liaison avec la perméabilité. Le **Tableau 1.3** regroupant les caractéristiques de chaque aquifère montre l'hétérogénéité de ces milieux. Pour les formations volcaniques (basaltes et rhyolites), plus les roches sont récentes, plus leur perméabilité est élevée. Les rhyolites possèdent une meilleure perméabilité que les basaltes du fait de leur nature plus résistante à l'altération.

Tableau 1.3. *Caractéristiques hydrodynamiques des aquifères (Jalludin and Razack 2004)*

Aquifères	Transmissivités ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$)
Basaltes Adolési	$6,6 \cdot 10^{-2}$ à $3,11 \cdot 10^{-3}$
Basaltes de Dalha et basaltes Somali	$2,9 \cdot 10^{-6}$ à $6,1 \cdot 10^{-2}$
Basaltes du Golfe et basaltes Stratoides	$1,5 \cdot 10^{-4}$ à $5,7 \cdot 10^{-1}$
Rhyolites	$1,0 \cdot 10^{-3}$ à $1,5 \cdot 10^{-1}$
Roches sédimentaires	$3,0 \cdot 10^{-6}$ à $4,1 \cdot 10^{-2}$

Au cours des temps géologiques, l'altération, les effets de l'hydrothermalisme (colmatage de la porosité par le dépôt des minéralisations secondaires), les activités volcaniques et tectoniques contrôlent la perméabilité des roches de différentes façons. L'altération, l'hydrothermalisme et le volcanisme ont tendance à réduire ou à annuler la perméabilité tandis que l'activité tectonique permet de restituer une partie de la perméabilité d'origine mais ne compense pas complètement les effets des deux premiers facteurs. Les roches sédimentaires de l'Holocène et du Pléistocène, mises en place à la même période que les basaltes du Golfe et les basaltes Stratoides, ont globalement été soumises aux mêmes conditions géologiques. Toutefois ces roches sédimentaires ont une perméabilité plus faible que les basaltes. Leur perméabilité est plutôt conditionnée par la proportion d'argile et de silt contenus dans les sédiments.

1.5. États des ressources en eaux

1.5.1. État de l'exploitation de la nappe de Djibouti

Dans un contexte climatique aride, caractérisé par des précipitations moyennes annuelles très faibles 44 mm par an entre 2007 et 2011 (Ozer and Mahamoud 2013), Djibouti ne dispose pas de cours d'eaux pérennes, les ressources en eaux reposent exclusivement sur l'exploitations des aquifères volcano-sédimentaires à l'aide des forages profonds. La recharge de ces aquifères intervient au moment des écoulements des oueds en période de crue au niveau des aquifères à nappe inféroflux. La recharge de l'aquifère volcanique à celle d'un autre aquifère à nappe inféroflux s'effectue à travers les fissures, les fractures présentant une porosité d'interstices (Jalludin and Razack 1994). Les résultats des mesures hydrologiques et des modélisations numériques (CHA 1982) de la nappe de Djibouti indiquent que le volume d'infiltration est compris entre 10 et 15 Mm³/an alors que le volume de production actuel de la nappe est de 15.6 Mm³/an (ONEAD 2010). En effet, un débit d'exploitation de la nappe sur plusieurs années équivalent au taux de recharge et une augmentation croissante de la salinité témoigne une surexploitation de la nappe Djibouti (Houssein and Jalludin 1996; Bouh 2006; Houmed Gaba 2009). Cette surexploitation pourrait s'expliquer par deux principales raisons. La première cause serait liée à la répartition géographique des forages de production sur une surface représentant 5 % de la surface totale de l'aquifère, en bordure de plaine côtière. Cette concentration de forages favorise la remontée de l'interface eau douce – eau salée se traduisant par l'augmentation de la salinité sur les forages. Il peut donc y avoir surexploitation ponctuelle de la nappe alors que d'autres parties de la nappe restent peu ou pas exploitées. La seconde raison d'une surexploitation est que tous les forages en bordure du bassin côtier ont un niveau statique avoisinant l'élévation 0 m, soit à la hauteur du niveau de la mer. Par ailleurs, une étude de l'Agence Japonaise de Coopération Internationale (JICA) de 2001 a estimé la position de l'interface eau douce-eau salée, par équilibre dynamique, entre les élévations -40 m et -50 m. Dans ces conditions, une exploitation même limitée au volume de recharge efficace de la nappe, peut amener une remontée du biseau salé sous-jacent. En conséquence, même s'il n'y a pas de surexploitation quantitative de la nappe, il y a lieu de considérer qu'au niveau qualitatif (salinité) il y a effectivement surexploitation

lorsque qu'il y a une croissance constante de la salinité dans une nappe soumise à un pompage.

La situation actuelle des ressources en eau de la région de Djibouti-ville est très critique compte tenu du risque de pollution des nappes d'eau souterraines avec le développement des activités polluantes (important trafic routier entre le port de Djibouti et l'Éthiopie qui comprend notamment des hydrocarbures et divers produits chimiques, les eaux usées, les déjections animales et les décharges) non loin de la zone d'exploitation de la nappe de Djibouti

Les zones les plus vulnérables au risque de pollution sont les lits d'oueds. Par le développement de la ville de Djibouti, les graviers des lits d'oueds sont fréquemment ramassés pour les constructions et les remblaiements. Ce qui entraîne la destruction des zones d'infiltration préférentielle au moment des crues.

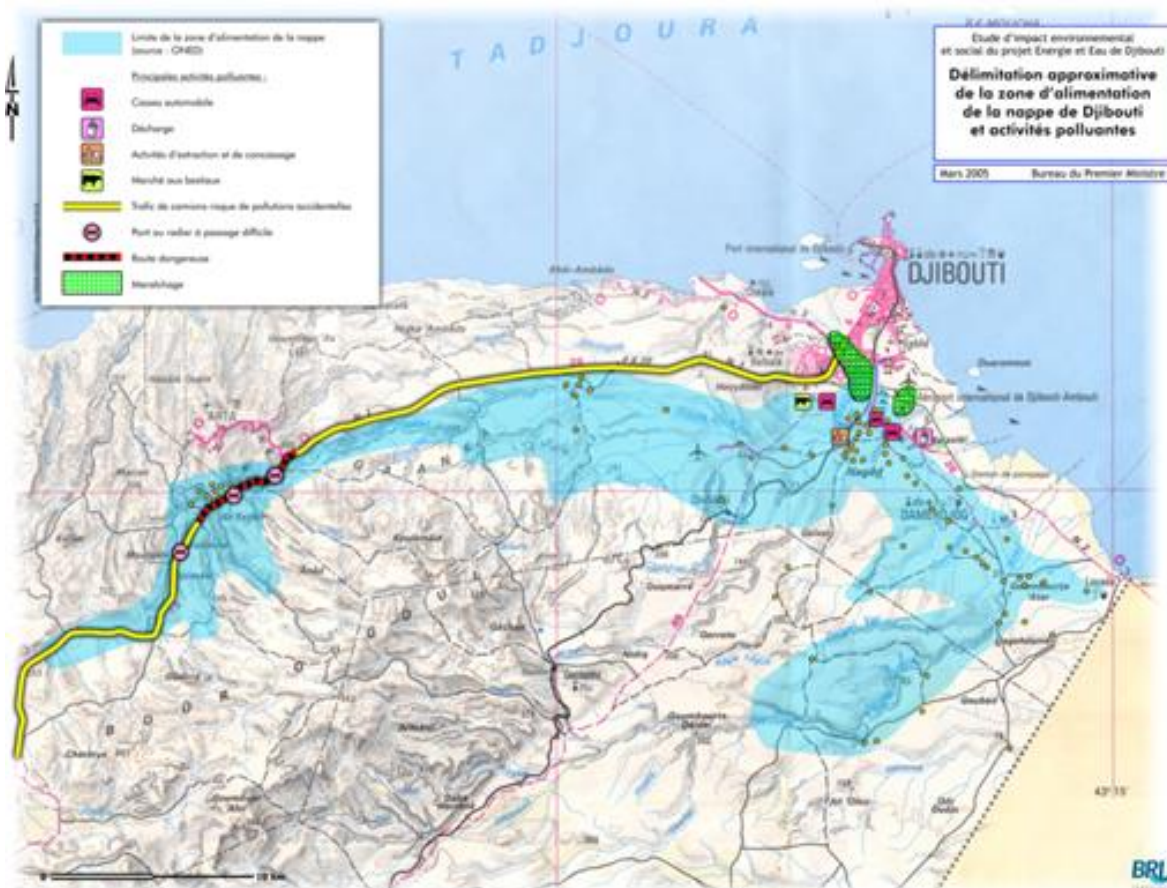


Figure 1.13. Carte de localisation des activités polluantes de la zone d'étude (BRL Avril 2005).

Une principale menace de pollution, en dehors de la salinité, est liée au trafic le long du corridor Djibouto-Ethiopien, avec un important transport d'hydrocarbure et de produits chimiques sur une route étroite et sinueuse, notamment pour les traversées des oueds qui sont les endroits les plus sensibles. La route nationale RN1 est devenue très encombrée par ce trafic (**Photo 1.2**).

En 1998 éclata un conflit armé entre l'Éthiopie et l'Érythrée. Le principal port de ravitaillement de l'Éthiopie était Assab au bord de la mer rouge. Dès l'éclatement de ce conflit, l'Érythrée coupa cette route à l'Éthiopie. La principale voie d'accès à la mer qui restait à l'Éthiopie était Djibouti. Brusquement, le trafic routier est détourné vers Djibouti en cette année 1998.

Photo 1.2. *L'encombrement de la route nationale 1 (RN1) par les camions de transport éthiopiens (La Nation, journal national).*



L'Éthiopie est un marché de 70 à 80 millions d'habitants. Jusqu'en 2005, presque 100% de leurs importations passaient par Djibouti. Depuis les Éthiopiens commencent à diversifier leur approvisionnement ; et on peut dire qu'actuellement entre 70 à 90% de leurs importations continuent de transiter par Djibouti. D'où des très nombreux accidents mensuellement relevés. Parmi ceux-ci, des accidents des camions citernes transportant des hydrocarbures, des pesticides liquides, des engrais chimiques liquides ou solides **Tableau 1.4**.

Des déversements assez importants sur le sol causent une pollution et un risque de contamination des eaux de la nappe de Djibouti. En outre, les gaz d'échappement de nombreux camions (entre 600 et 1000 par jour) polluent aussi l'environnement immédiat de la RN1 (végétations et villes traversées, d'où importants risques pour la santé humaine).

Tableau 1.4. *Accidents survenus sur la route RN1. (Source : DATE)*

Date	Lieu	Produits déversés
21 Aout 2006	Carrefour Oueah-Arta	Kérosène
29 Aout 2006	Iskoutir	Liquide: (sel diméthylamine 2,4 D)
7 Aout 2008	Oueah	Gasoil (24074 litres)
14-nov-08	Petit Bara PK 48	Gasoil (24074 litres)
17-nov-08	Grand Bara	Gasoil (43108 litres)
09-févr-09	PK 24	Gasoil (9971 litres)
12-févr-09	Petit Bara PK 56	Gasoil (45330 litres)

1.5.2. Qualité de l'eau : Bilan des études géochimiques, isotopiques et géophysique.

La synthèse des résultats géochimiques et isotopiques des eaux de l'aquifère de Djibouti des études est exposée dans le mémoire de thèse de (Bouh 2006). Par la combinaison des outils de l'hydrochimie et de la géochimie isotopique de la nappe de Djibouti, Bouh a étudié la caractérisation physico-chimique et isotopique des systèmes aquifères, l'origine de la minéralisation, les modes de circulation et le temps de résidence des eaux souterraines. Les résultats de ce travail montrent que les eaux des forages exploités de la nappe de Djibouti connaissent une dégradation de leur qualité du fait de la surexploitation. Ce qui contribue à l'accroissement de la salinité entraînant une intrusion et une remontée du biseau salé. Les enregistrements piézométriques en continu font apparaître l'effet de la marée sur la nappe et mettent donc en évidence une relation hydraulique entre la mer et la nappe. L'amplitude maximale de la marée peut atteindre 2.5 m mais ne provoque qu'une amplitude maximale inférieure à 0.02 m sur la nappe (Jalludin 1993). Par sa localisation à proximité de la mer, l'aquifère des basaltes du golfe est soumis à l'intrusion d'eau de mer. Le piézomètre Guélilé situé à 4 km de la côte a montré l'interface d'eau douce – eau de mer à une profondeur de 50 m (Werner 1986).

Par ailleurs, les données de suivi de la qualité des eaux révélées depuis le début de l'exploitation montrent un rapport Na^+/Cl^- était supérieur ou égal à 1 sur les forages (E1, E2, E12, E13, E30 et E9 bis) situés en bordure Est du basalte du Golfe à la limite du bassin sédimentaires. Actuellement, ce rapport est proche de celui de l'eau de mer (0,8) et la signature chimique de l'ensemble des eaux de ces forages est chloruré alcalin. Ces derniers caractéristiques sont propres à l'ensemble des forages, à l'exception de E30 et des nouveaux forages Gegada et de Odowa Yar non encore raccordés au réseau, donc non encore soumis à une exploitation intensive (Houssein and Jalludin 1996). En revanche, les eaux des forages des zones de Gegada (Z26

bis, Z28 bis et E35) et de PK20 (Fu1 bis, Fu2 bis, Fu3, Fu7 et F3 bis) situées plus à l'intérieur (Gegada et PK20), et dont l'exploitation est plus récente, ont teneur en chlorure est nettement inférieure à celle des autres zones. Et les données des 10 dernières années n'indiquent pas d'accroissement significatif de la salinité de l'eau dans ces zones. Ces dernières ne sont donc pas en relation avec le front eau douce-eau salée, mais la teneur en chlorures, varie de 200 à 300 mg/l. La carte d'iso-teneurs en chlorures (**Figure 1.14**) obtenue par les mesures de concentrations sur les forages d'exploitation montre une augmentation des concentrations en direction de la mer.

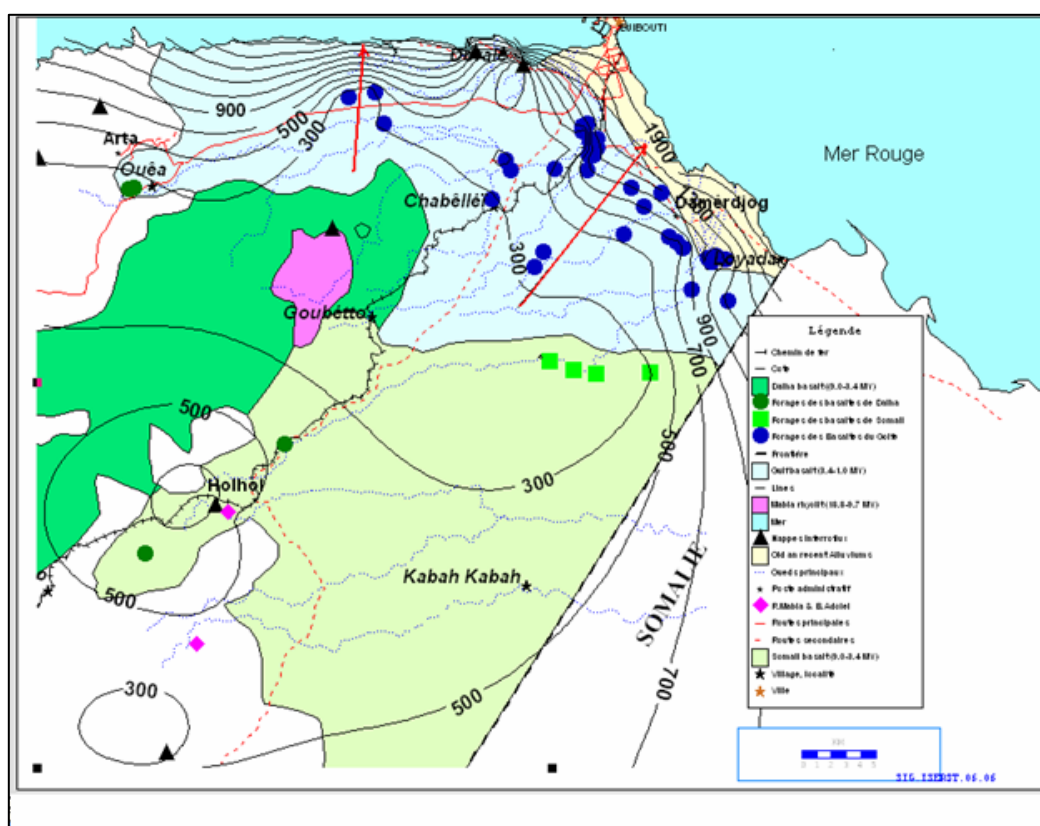


Figure 1.14. Carte iso-teneurs en chlorures (Bouh 2006).

La principale zone d'exploitation de Nagad avec plus de 32 % de la production totale de la nappe présente une qualité de l'eau très variable avec des teneurs en chlorures allant de 500 mg/l à plus de 1400 mg/l. Les eaux captées par les forages, de la zone de Damerjog (Hared Dj, Hidka Guissiyed), situés respectivement à 14 km et 11 km de la côte donnent des eaux saumâtres. Ces dernières, misent en évidence par (Bouh 2006), seraient des eaux salées anciennes modifiées par l'interaction eau-roche.

Pour mieux comprendre l'origine de la nappe saumâtre et déterminer le toit de cet aquifère d'eau saumâtre à une échelle locale, une étude de géophysique (Hassan 2009) a été réalisée sur le Site Expérimental Hydrogéologique d'Atar (SEH). L'objectif de cette étude consistait à déterminer l'interface (toit) entre ces deux aquifères d'eau douce et saumâtre. Pour cette raison, une imagerie électrique de haute fréquence a été réalisée en utilisant un système multi-électrode en avril 2007. À l'échelle de la nappe, le modèle de résistivité 3D obtenu en inversant les données issues des sondages électriques a mis en évidence deux anomalies conductrices qui peuvent être assimilées à des réservoirs d'eau saumâtre. Bien que la plupart des forages dans lesquelles l'eau saumâtre ait été observée se situent vers la côte, ce résultat montre que ces eaux saumâtres qui envahissent la nappe de la ville de Djibouti peuvent également être présentes dans des poches piégées par des structures résistances (coulées volcaniques) à l'intérieure des terres. À l'échelle locale (SEH), l'imagerie électrique de haute résolution a également mis en évidence une structure conductrice à partir de 70 m de profondeur. Cette anomalie conductrice pourrait s'agir d'une poche d'eau d'origine marine piégée par des failles.

La distribution de ces eaux saumâtres sous-jacente sur l'aquifère en discontinu corrobore les résultats de (Houmed Gaba 2009) sur les logs de conductivités électrique réalisé sur les forages du Site Expérimental en Hydrogéologie (SEH) d'Atar. Les logs de conductivité montrent une variabilité verticale de la salinité des eaux. Les eaux saumâtres ne sont pas connues dans l'ensemble des piézomètres (AMP1, AMP2, AM3, AM4) du SEH.

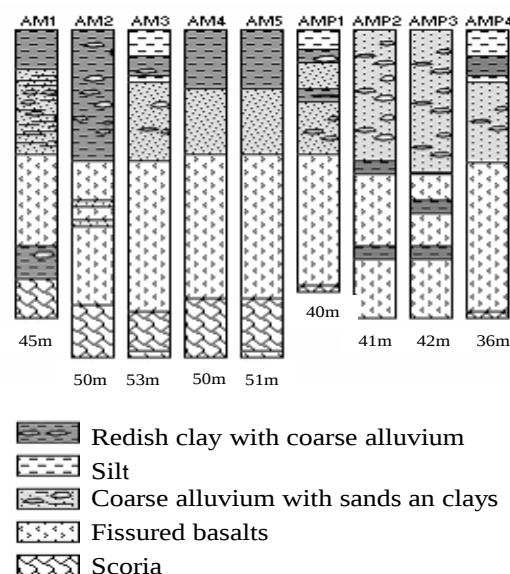


Figure 1.15. Les logs lithologiques des forages réalisés sur le site expérimental SEH (Houmed Gaba 2009).

La présence des eaux saumâtres dans le milieu est donc limitée dans l'espace. Ces poches d'eaux saumâtres se rencontrent dans les forages captant une couche de scorie (**Figure 1.15**). Les eaux saumâtres sont confinées dans les lentilles de scories (Houmed Gaba 2009).

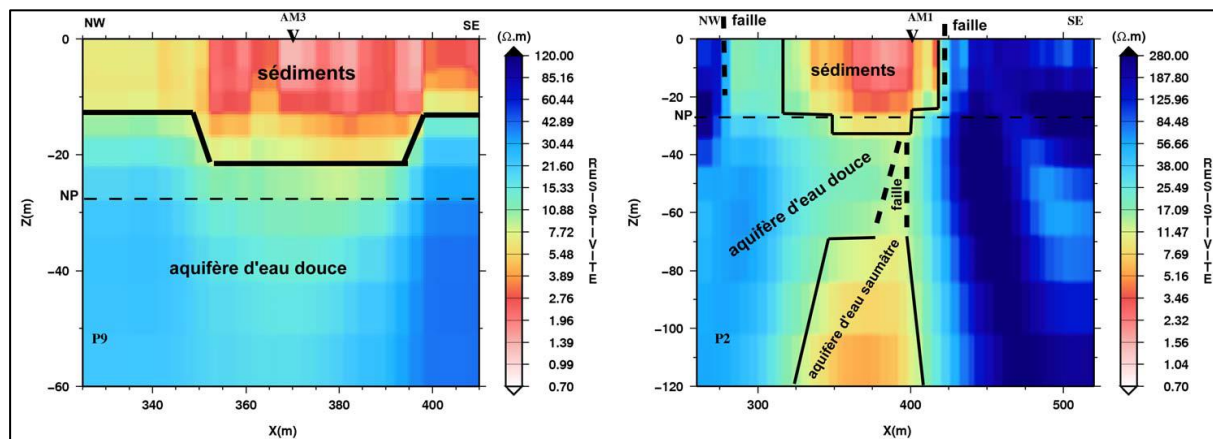


Figure 1.16. Sections verticales des modèles de résistivité 3D obtenues dans deux configurations. À gauche, section verticale (P9) extraite du modèle 3D obtenu par des courts panneaux. À droite, section verticale (P2) extraite du modèle 3D obtenu par les longs panneaux. (Hassan 2009).

Les études sur les isotopes stables ($\delta^2\text{H}$, $\delta^3\text{H}$, $\delta^{18}\text{O}$ et le $\delta^{14}\text{C}$) de (Bouh 2006) des eaux de la nappe de Djibouti, et des eaux des forages et piézomètre du SEHA (Houmed Gaba 2009) apportent une meilleure compréhension d'un certain nombre de phénomènes naturels. Les résultats sur les isotopes stables ($\delta^2\text{H}$ et $\delta^{18}\text{O}$) montrent une infiltration rapide par une recharge locale à partir des eaux de pluie et qu'aucune influence géothermique n'a été détectée sur les eaux. Cependant une légère évaporation peut apparaître dans certains cas (Bouh 2006).

Le tritium indique que les eaux de la nappe de Djibouti sont récentes. Les teneurs en tritium mesurées dans les eaux souterraines supérieures aux valeurs du tritium dans les eaux de pluies révèlent que la recharge s'effectue rapidement. Ce qui est conforme au mécanisme de recharge des aquifères volcaniques locaux à travers les lits d'oueds lors des crues. Également, les résultats des mesures des teneurs du carbone 14 confirment l'hypothèse d'une infiltration rapide et directe des eaux de pluies à travers les fractures et les fissures des roches. Le suivi du carbone 14 sur une période de 5 années (Fontes J.CH, Pouchan P et al. 1980; CHA 1982) indique précisément une surexploitation des eaux souterraines ou une diminution de la recharge au cours de cette période. Compte tenu du fait que certains forages de la nappe ne montrent pas une variation sensible du taux de carbone 14 une

surexploitation des aquifères semble probable. De plus, l'augmentation de la salinité des eaux dans le temps et les observations d'une diminution piézométrique conformément l'existence d'une surexploitation.

Dans ce qui suit nous examinerons l'évolution de la salinité des eaux des forages de la région d'Arta, la nappe d'Oueah (ou Wea). Cette nappe est adjacent à la nappe de Djibouti d'où l'intérêt d'étudier aussi dans ce travail. Pour étudier l'état des ressources en eau de la nappe d'Oueah, nous avons utilisé les données physico chimiques disponibles depuis le début de l'exploitation à nos jours des forages profond de la région.

Le socle de l'aquifère de Oueah est constitué en grande partie par les basaltes du Dalha et les rhyolites du Mabla. Les basaltes de Dalha couvrent une grande partie de la région d'Arta avec les basaltes du Golfe. Cette série de trappes possède des niveaux sédimentaires inter-stratifiés et présente un réseau de fractures relativement développé. Elle peut atteindre une épaisseur de plusieurs centaines de mètres. La série se termine par des niveaux de roches acides. L'aquifère est moins affecté par l'altération et l'hydrothermalisme et joue un rôle important dans l'alimentation en eau potable (Jalludin 1993).

La qualité des eaux de la région reste meilleur comparée à celle de la nappe de Djibouti. La **Figure 1.17 (a)** illustre l'évolution de la concentration des chlorures au fil des années dans les différents forages alimentant en eau potable la ville de Wea et Arta (42.380 habitants (DISED 2012)).

Nous constatons d'une manière très significatives, que les eaux de la région d'Arta ont vu augmenter leur concentration en chlorures depuis les années 1980 jusqu'à nos jours.

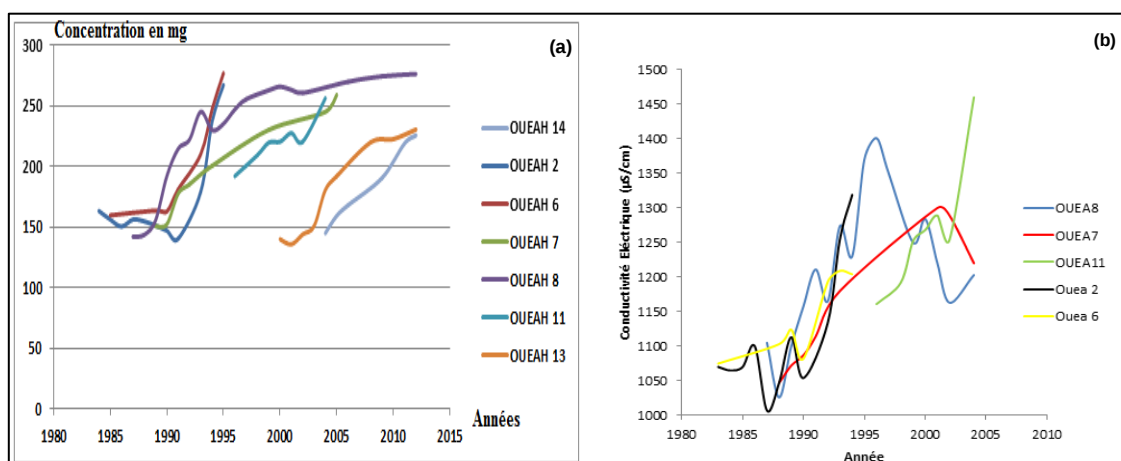


Figure 1.17. L'évolution des teneurs en chlorures (a), de la conductivité électrique (b) en fonction du temps (Source : CERD).

Les taux des chlorures n'a cessé d'augmenter et dépasse la norme (250 mg/l) (WHO 2011), ce qui indique une salinité excessive justifiant parfois la fermeture de certains forages. Les forages Oueah 8, Oueah 11, Oueah 13, Oueah 14, misent en service respectivement 1987, 1996, 2000 et 2004, continuent d'alimenter la région d'Arta en eau potable. Cependant, ces derniers ne sont pas épargnés par l'augmentation des teneurs en chlorures **Figure 1.17 (a)**.

L'évolution de la conductivité électrique est fortement corrélée à la variation des teneurs en chlorures des forages de la nappe d'Oueah et confirme donc l'augmentation de la salinité des eaux. On peut donc en déduire que la qualité des eaux s'est considérablement dégradée depuis les années 1980. L'utilisation intensive des ressources en eaux et l'accroissement des activités humaines expliquent la dégradation de la qualité des eaux souterraines de la région.

Enfin, les études de Bouh et Houmed-Gaba ont montré une concentration élevée en éléments minéraux tels que les nitrates, fluorures et le Bore. Mais jusqu'à l'heure actuelle aucune étude n'a été menée sur le terrain pour apprécier les niveaux de fond géochimique naturels de l'aquifère basaltique. La pollution d'origine anthropique n'est pas encore investiguée non plus. Ces problématiques non encore abordées forment le cadre principal de notre étude.

1.6. Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons présenté les différentes études d'investigation menées sur l'aquifère de Djibouti et les aquifères adjacents. Ces études ont démontré la complexité des systèmes fracturés. En zone côtier et en milieu aride, le manque d'eau de surface, les problèmes liés à la recharge de la nappe phréatique et l'intrusion d'eau salée dans la nappe constituent les plus grands défis à relever pour l'approvisionnement en eau potable de Djibouti-Ville. En ce moment, plusieurs solutions sont envisagées tels que le dessalement de l'eau de mer, l'importation d'eau d'Éthiopie. Mais Elles s'avèrent coûteuses à la fois en énergie et en moyens d'investissement avec un prix de revient qui serait peu abordable pour les ménages Djiboutiens dont la majorité est à faible revenu. Pour l'instant, sous l'action continue d'un pompage intensif, la dégradation de la qualité de l'eau s'exprime par une augmentation de la salinité. Les eaux de ces systèmes aquifères sont en contact avec des argiles rouges, des sédiments alluviaux, des basaltes altérés et des scories basaltiques. Ces roches basaltiques contiennent naturellement en quantités importantes des éléments traces métalliques sous formes d'oxydes, carbonates ou de sulfures. Ces éléments sont susceptibles d'être relégués et remobilisés par les phénomènes de lessivage, de salinisation ou par un changement des conditions acido-basiques. Ce qui représente un risque de pollution pour les eaux souterraines. Les travaux qui sont présentés dans les prochains chapitres permettront d'évaluer le risque d'une contamination anthropique de l'aquifère par les nitrates et les éléments des traces métalliques.

1.7. Références bibliographiques

Almazroui, M., Islam, M.N., Jones, P., Athar, H., Rahman, M.A., 2012. Recent climate change in the Arabian Peninsula: seasonal rainfall and temperature climatology of Saudi Arabia for 1979–2009. *Atmospheric Research* 111, 29-45.

Arthaud, F., Choukroune, P., Robineau, B., 1980. Tectonique, microtectonique et évolution structurale du golfe de Tadjoura et du Sud de la dépression Afar (Rép. De Djibouti). *Bulletin de la Societe Geologique de France*, 901-908.

Barberi, F., Bonatti, E., Marinelli, G., Varet, J., 1974. Transverse tectonics during the split of a continent: data from the Afar rift. *Tectonophysics* 23, 17-29.

Barberi, F., Ferrara, G., Santacroce, R., Varet, J., 1975. Structural evolution of the Afar triple junction. *Afar Depression of Ethiopia* 1, 38-54.

Barberi, F., Varet, J., 1977. Volcanism of Afar: Small-scale plate tectonics implications. *Geological Society of America Bulletin* 88, 1251-1266.

Bouh, H.-O., 2006. Etude de l'aquifère basaltique de Djibouti et des aquifères adjacents: approche hydrochimique et isotopique. Paris 11.

BRL, I., Avril 2005. Projet Energie & Eau de Djibouti : Etude d'impact environnementale et social. Rapport FINAL, 107.

Camberlin, P., 1994. Les précipitations dans la corne orientale de l'Afrique: climatologie, variabilité et connexions avec quelques indicateurs océano-atmosphériques (co-dirigée par mme Perard. Dijon.

Castany, G., Margat, J., 1997. Dictionnaire français en d'hydrogéologie.

CHA, 1982. Coopération Hydrogéologique Allemande. Inventaire des ressources en eau de la République de Djibouti. Rapport d'étude 4 volumes et 1 Annexe.

Chessex, R., Delaloye, M., Muller, J., Weidmann, M., 1975. Evolution of the volcanic region of Ali Sabieh (TFAI), in the light of K-Ar age determinations. *Afar Depression of Ethiopia* 1, 221-227.

Chiré, A.S., 2012. Le nomade et la ville à Djibouti: stratégies d'insertion urbaine et production de territoire. KARTHALA Editions.

Daoud, M.A., 2008. Dynamique du rifting continental de 30 Ma à l'actuel dans la partie Sud Est du Triangle Afar. Tectonique et magmatisme du rift de Tadjoura et des domaines Danakil et d'Ali Sabieh, République de Djibouti. Université de Bretagne occidentale-Brest.

DISED, 2012. Annuaire Statistique de Djibouti. Résultat de 2011. Ministère de l'Economie et des Finances Chargé de l'Industrie et de la Planification, 121p.

Donat, M., Peterson, T., Brunet, M., King, A., Almazroui, M., Kolli, R., Boucherf, D., Al-Mulla, A.Y., Nour, A.Y., Aly, A.A., 2013. Changes in extreme temperature and

- precipitation in the Arab region: long-term trends and variability related to ENSO and NAO. *International Journal of Climatology*.
- Fontes J.CH, Pouchan P, Saliege J.F, G.M., Z., 1980. Environmental isotope study of groundwater systems in the Republic of Djibouti. In 'arid zone hydrology: Investigations with isotope techniques. Proceeding of an advisory Group Meeting 6-9 nov. 1978 p. 236-262. International Atomic Energy Agency, Vienne, Autriche, .
- Gadalia, A., 1980. Les rhyolites du stade initial de l'ouverture d'un rift: exemple des rhyolites miocènes de l'Afar.
- Gasse, F., Fournier, M., Richard, O., Ruegg, J.C., 1983. Carte géologique de la République de Djibouti à 1:100 000. Feuille de Djibouti. Notice. ISERST.Ministère Français de Coopération. Ed. ORSTOM, Paris., 131 p.
- Gasse, F., Varet, J., Mazet, G., Recroix, F., Ruegg, J., 1986. Carte géologique de la République de Djibouti—Ali Sabieh: Bondy. Editions de L'ORSTOM 1, 100,000.
- Gaulier, J., Huchon, P., 1991. Tectonic evolution of Afar triple junction. *Bulletin de la Societe Geologique de France* 162, 451-464.
- Hassan, M., 2009. Imagerie géoélectrique tri-dimensionnelle en contexte volcanique. Brest.
- Houmed Gaba, A., 2009. Hydrogéologie des milieux volcaniques sous climat aride: caractérisation sur site expérimental et modélisation numérique de l'aquifère basaltique de Djibouti (Corne de l'Afrique). Poitiers.
- Houssein, I., Jalludin, M., 1996. The salinity of Djibouti's aquifer. *Journal of African Earth Sciences* 22, 409-414.
- Jalludin, M., 1993. Propriétés géométriques et hydrodynamiques des aquifères en milieux volcaniques fissurés sous climat aride. République de Djibouti.
- Jalludin, M., Razack, M., 1994. Analysis of pumping tests, with regard to tectonics, hydrothermal effects and weathering, for fractured Dalha and stratiform basalts, Republic of Djibouti. *Journal of Hydrology* 155, 237-250.
- Jalludin, M., Razack, M., 1997. Modélisation d'un aquifère en milieu volcanique fracturé sous climat aride (République de Djibouti). *IAHS Publications-Series of Proceedings and Reports-Intern Assoc Hydrological Sciences* 241, 91-102.
- Jalludin, M., Razack, M., 2004. Assessment of hydraulic properties of sedimentary and volcanic aquifer systems under arid conditions in the Republic of Djibouti (Horn of Africa). *Hydrogeology Journal* 12, 159-170.
- Laughton, A., Tramontini, C., 1969. Recent studies of the crustal structure in the Gulf of Aden. *Tectonophysics* 8, 359-375.
- Mahamoud, A., Nour Ayeh, M., Saad, O., Camberlin, P., Gemenne, F., De Longueville, F., Ozer, P., 2014. Importance des récentes variations pluviométriques à Djibouti et besoins de quantification de leurs impacts.

Omondi, P.A.o., Awange, J.L., Forootan, E., Ogallo, L.A., Barakiza, R., Girmaw, G.B., Fesseha, I., Kululetera, V., Kilembe, C., Mbatia, M.M., 2013. Changes in temperature and precipitation extremes over the Greater Horn of Africa region from 1961 to 2010. *International Journal of Climatology*.

ONEAD, O.N.E.A.D., 2010. Rapport d'activité.

Ozer, P., Mahamoud, A., 2013. Recent Extreme Precipitation and Temperature Changes in Djibouti City (1966–2011). *Journal of Climatology* 2013.

Raunet, M., 1980. The Djibouti coastal plain. Morphopedology and search for an irrigable area in an arid environment. *Agronomie Tropicale* 34, 335-352.

Rayaleh, H.-O., 2004. La gestion d'une pénurie: l'eau à Djibouti. Orléans.

Rhoades, J., 1982. Soluble salts. *Methods of soil analysis. Part 2. Chemical and microbiological properties*, 167-179.

Werner, J., 1986. Inventaire et mise en valeur des ressources en eau de République de Djibouti. . Rapport d'étude BGR-ONED, 15p.

WHO, 2011. *Guidelines for Drinking-water Quality*, Fourth Edition. Geneva.

Chapitre 2

Méthodologie et traitement des données

Chapitre 2 - Méthodologie et traitement de données

La qualité physico-chimique des eaux souterraines est fonction de la composition de l'eau météorique circulant dans les systèmes aquifères, mais également des réactions de l'eau avec les minéraux et les gaz présents dans les zones non saturées et saturées. L'acquisition de sa minéralisation peut se produire par des phénomènes d'interaction eau-roche en passant par différents processus géochimiques (altération, dissolution, précipitation et sorption et/ou de mélanges entre différents types d'eau). Sa composition est donc modifiée progressivement tout au long de son parcours. Les modifications de composition chimique sont également fonction du temps de résidence de l'eau dans l'aquifère, qui peut varier de quelques mois à plusieurs décennies, selon le contexte. Pour observer les résultats de processus géochimique naturel et/ou influencé par les activités anthropique, nous mesurerons ainsi les concentrations des constituants des eaux souterraines. Une connaissance des caractérisations spatio-temporelles des constituants est requise pour confirmer l'influence anthropique. C'est pourquoi, en évaluant les constituants de l'eau souterraine on pourra identifier les changements d'origine anthropique. Pour cela, des précautions doivent être prises afin d'assurer l'intégrité des échantillons prélevés et de réduire la contamination lors de l'échantillonnage, ce qui permet ainsi d'obtenir les résultats d'analyse les plus représentatifs possibles. Le prélèvement et le traitement des échantillons d'eau représentatifs du milieu naturel apparaissent alors comme l'étape la plus critique de la procédure analytique.

Dans ce second chapitre, nous présenterons succinctement dans un premier temps les caractéristiques général des points d'eaux. Nous nous attacherons ensuite sur le l'organisation des campagnes d'échantillonnages et le traitement des échantillons en indiquant les précautions prises au cours du prélèvement afin de limiter au maximum la perturbation des échantillons. Ensuite, nous relaterons dans la troisième partie de ce chapitre la présentation des procédures analytiques des paramètres géochimiques et bactériologiques. Dans la quatrième partie de ce chapitre, nous exposerons les outils géochimiques et isotopiques ainsi que les méthodes

statistiques multivariées mises en œuvre pour traiter les données hydrogéochimiques.

2.1. Caractérisation et localisation des points d’eaux

2.1.1. Forages de production d’eau

Pour circonscrire ce travail de recherche, nous avons pris en considération deux dimensions, à savoir les limites spatiales et les limites temporelles. Ainsi les échantillons d’eau des forages qui servent l’alimentation en eau potable des régions de Djibouti (**Figure 2.18**) et d’Arta ont été analysés dans le cadre de cette étude. Ces forages se répartissent dans 8 zones géographiques présentées dans le (**Tableau 2.5**). L’alimentation en eau potable de la région de Djibouti et d’Arta (517 702 habitants) (DISED 2012) est assurée par des forages de 43 à 240 mètres de profondeurs disséminés dans deux champs de captage. Le premier champ est plus ancien et s’étend de l’oued Ambouli jusqu’à la frontière Somalienne.

Tableau 2.5. *Localisation géographique des forages*

Zones	Atar	Balbala	Damerjog	Douda	Nagad	Gegada	PK 20	Wea
Nombres de forages	4	3	4	4	12	3	5	9

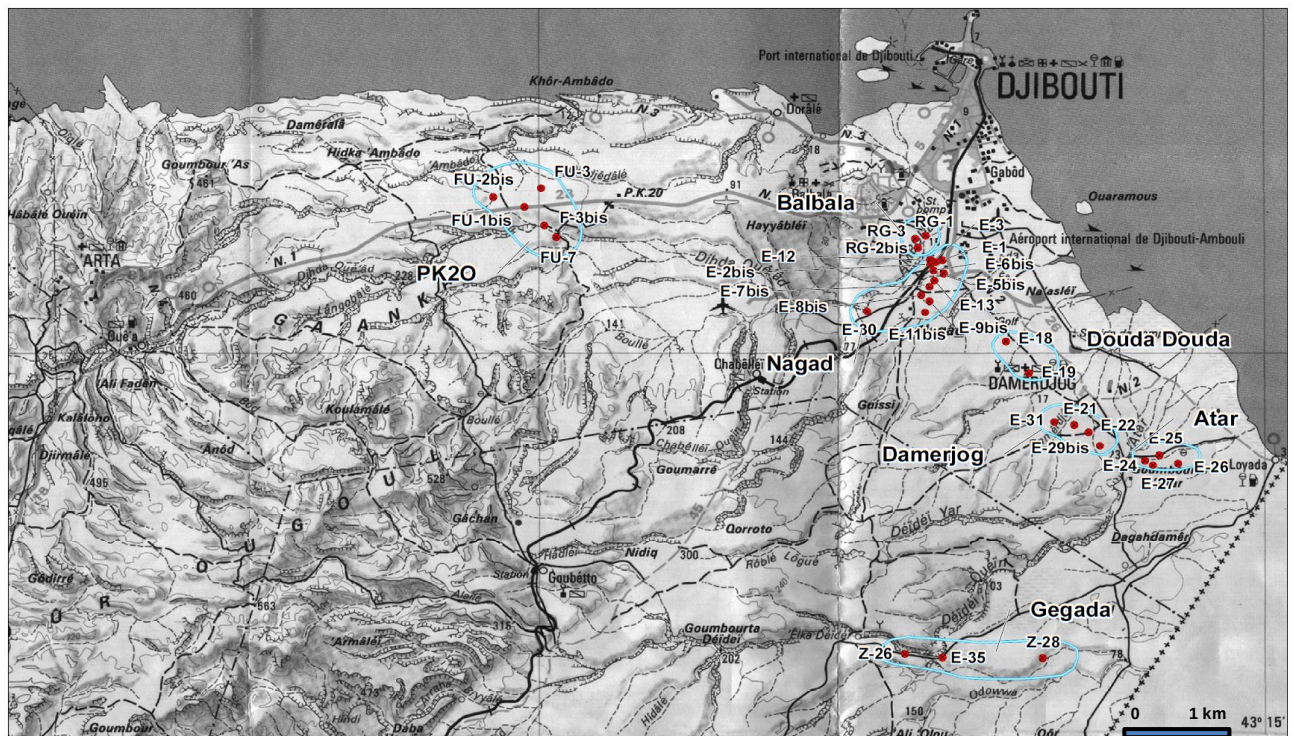
Le second plus récent est sis à l’Ouest de la ville de Djibouti dans la zone dite de PK20. Les forages des zones d’Atar, Balbala, Damerjog, Douda et Nagad sont tous situées dans le premier champ, en bordure Est du basalte du Golfe, à la limite du bassin sédimentaire. Les profondeurs de ces forages sont comprises entre 29 et 55 mètre. Ils représentent les plus importants du captage en nombre de forages et en débit. Cette concentration de forages favorise la remontée de l’interface eau douce – eau salée se traduisant par l’accroissement de la salinité des eaux des forages. Le débit total atteint à l’heure actuelle est égal à 38 038 m³/jour soit 13 880 000 m³/an (ONEAD 2010). Il reste maintenu à ce niveau. Les forages des zones de Gegada et PK20 situés à l’intérieur des terres ont des profondeurs comprises entre 198 et 240 mètre.

Tableau 2.6. *Caractéristiques physiques des forages de la nappe de Djibouti*

Forages	Mise en service	Coord. UTM		Prof. (m)	débit	
		E	N		(m³/h) 2005 ^a	(m³/h) 2004 ^b
Balbala						
RG1	janv-72	296422	1276653	34,9	11,1	12
RG2 bis	fev-2003	296130	1276149	50	39,5	36
RG3	juil-72	296033	1276525	47,6	34,5	33
Nagad						
E 1	juil-62	297058	1275658	30,6	48,2	47
E 2bis	fev-2003	296604	1275483	50	30	28
E 3	juil-63	296815	1275591	37,2	53,5	50
E 5bis	fev-2003	296723	1275223	55	32	32
E 6bis	fev-2003	297099	1275109	55	32	30
E 7bis	fev-2003	296558	1274597	55	36	32
E 8bis	fev-2003	296248	1274237	50	15,4	17
E 9bis	fev-2003	296560	1273995	45	35	31
E 11bis	fev-2003	296385	1273557	55	40	29
E 12	août-66	296590	1275685	46,5	30,9	35
E 13	juin-72	296750	1274839	39,1	60	61
E 30	oct-90	294204	1273613	67	99,1	93
Douda						
E 18	nov-75	299423	1272354	30	67	66
E 19	mai-77	300272	1271089	33,6	84,6	74
Damerjog						
E 21	inconnu	301962	1268997	33,4	55	57
E 22	inconnu	302507	1268703	38,6	69,4	67
E 29bis	oct-95	302924	1268149	51	68,9	63
E 31	août-93	301216	1269123	47	56,5	59
Atar						
E 24	1978	304615	1267553	31	32	23
E 25	févr-76	305156	1267764	29	36,6	26
E 26	janv-79	305855	1267429	32	70,9	68
E 27	avr-85	304915	1267363	39	120	120
Zone PK20						
Fu1bis	fev-2003	281360	1277899	237	45	40
Fu2bis	fev-2003	280189	1278300	240	43	38
Fu3	nov-98	281982	1278639	203	23	22,7
Fu7	juil-83	282539	1276683	48?	56,4	53
F 3bis	fev-2003	282099	1277145	230	18	20
Gegada						
Z 26bis	fev-2003	295540	1259834	214,8	52	50
Z 28bis	fev-2003	300722	1259643	165,5	47	27
E 35	mai-98	296948	1259684	198	43,1	43,7
Débit total m³/heure ->					1 586	1 483
Débit total m³/An ->					13 889 856	12 994 584

^{a,b} : (BRL,2005)

Les forages sont branchés sur des conduites de refoulement principales dont les diamètres varient entre 150 et 500 m et la longueur totale est d'environ 62 km. Les eaux captées par les forages sont acheminées dans des réservoirs de 700 m³ sise à la station de pompage d'Ambouli et de Balbala puis redistribuées dans les zones de distribution de Djibouti-ville et de sa banlieue, Balbala. Ces eaux vont subir une désinfection par l'hypochlorite de Calcium.



Légende

● Forage

— Limite des zones de production

Figure 2.18. Localisation des zones de production de la région de Djibouti : Nappe de Djibouti

La région d'Arta dispose les forages profonds (Oueah 2, Oueah 6, Oueah 7, Oueah 7, Oueah 11, Oueah 13, Oueah 14 et Ali Faren) pour l'alimentation en eau potable. Les forages Oueah 2, Oueah 6 misent en service respectivement en 1983, 1984 ont cessé de fonctionner en 1994. Et le forage Oueah 7 qui a vu jour en 1988 est à l'arrêt depuis 2004. La fermeture de ces forages s'explique par l'épuisement et

l'augmentation de la salinité des eaux. Les forages Oueah 8, Oueah 11, Oueah 13, Oueah 14, misent en service respectivement 1987, 1996, 2000 et 2004, assurent actuellement l'alimentation en eau potable la ville d'Arta et Wéa. Le forage d'Ali Faren récemment construit sur le lit d'oued de Wea sert à alimenter les populations nomades de la région.

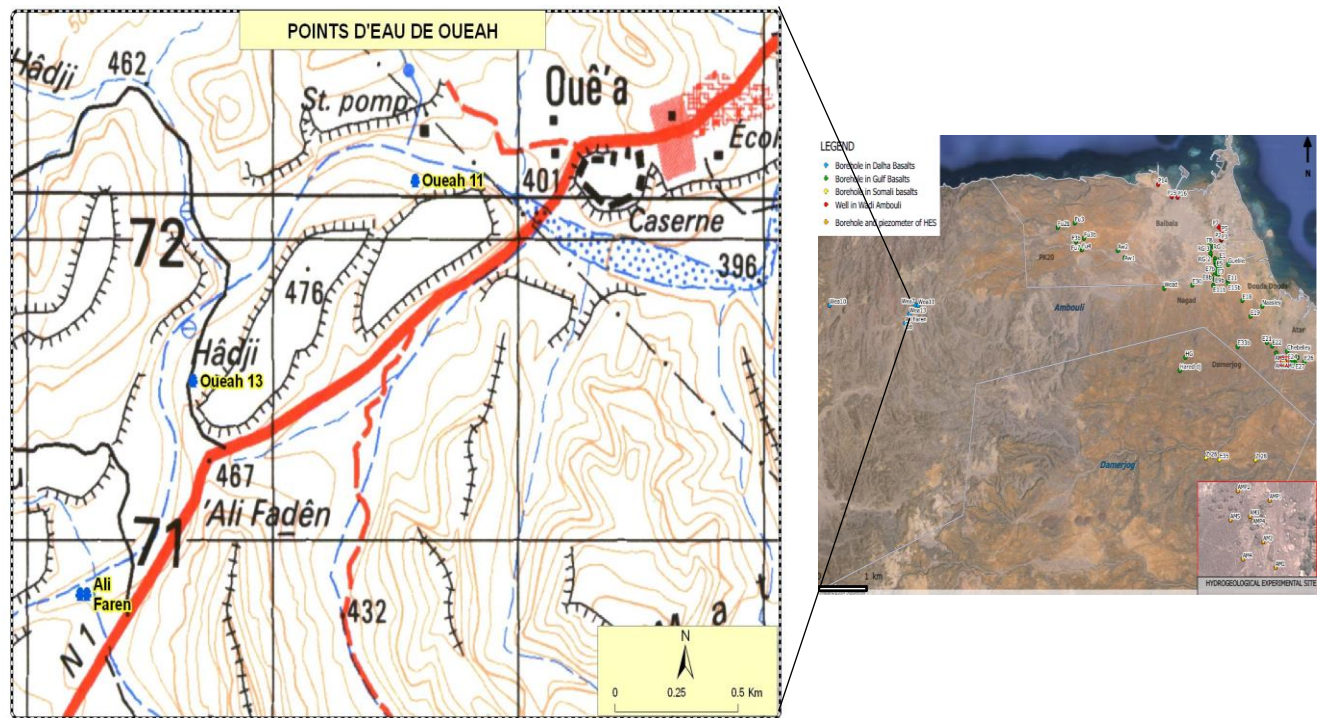


Figure 2.19. Localisation des forages de la région d'Arta : Nappe d'Oueah (ou Wea).

2.1.2. Nappe inféroflux.

Le second site de prélèvement de notre étude est l'aquifère à nappe inféroflux de l'oued Ambouli (**Figure 2.20**). Les forages en cours d'exploitations de l'ONEAD sont localisés en amont du site. D'ailleurs la pollution des eaux a contraint le service chargé de l'eau d'abandonner définitivement l'exploitation de la zone depuis 1991. En 1984 encore, un million de mètres cube d'eau était extraite à partir des galeries profondes mais les deux rives de l'oued d'Ambouli concurrent au moins d'une décennie l'aménagement et la création des jardins maraîchers et horticole de plus en plus nombreux. Ces exploitations captent encore dans la nappe alluviale l'eau nécessaire à l'irrigation des jardins et l'utilisation des engrais organiques pour

fertiliser les sols entraîne la contamination de la nappe alluviale. L'eau devient impropre à la distribution et à la consommation. Les camions citernes de la place déversent régulièrement les eaux usées prélevées des fosses septiques des ménages dans les jardins d'Ambouli. En 2002, le ministère chargé de l'environnement a diligenté une enquête pour évaluer les dégâts que peuvent avoir ces eaux sur les plantes cultivées, les jardiniers et l'environnement (DATE 2002). Ces eaux continuent toujours d'irriguer les jardins d'Ambouli à travers un système de puits et de galeries filtrantes. Une cinquantaine des puits domestique de 3 à 12 mètres, sont répertoriés sur la nappe inféoflux de l'oued d'Ambouli. Ces points d'eau sont différemment situés sur les rives. Certains sont au milieu du lit d'oued, d'autres proches de la rive droite, peu nombreux, et les derniers sont complètement sur la rive gauche. Les puits localisés sur la rive gauche sont plus nombreux et plus anciens. Par contre les deux autres types de puits seront complètement atteints et détruits, ce qui aura une conséquence directe sur la faune, la flore et la population des jardins. Les jardins d'Ambouli sont exploités par des familles pauvres et nombreuses. La vente de fleurs constitue pour la grande majorité leur seule source de revenu.

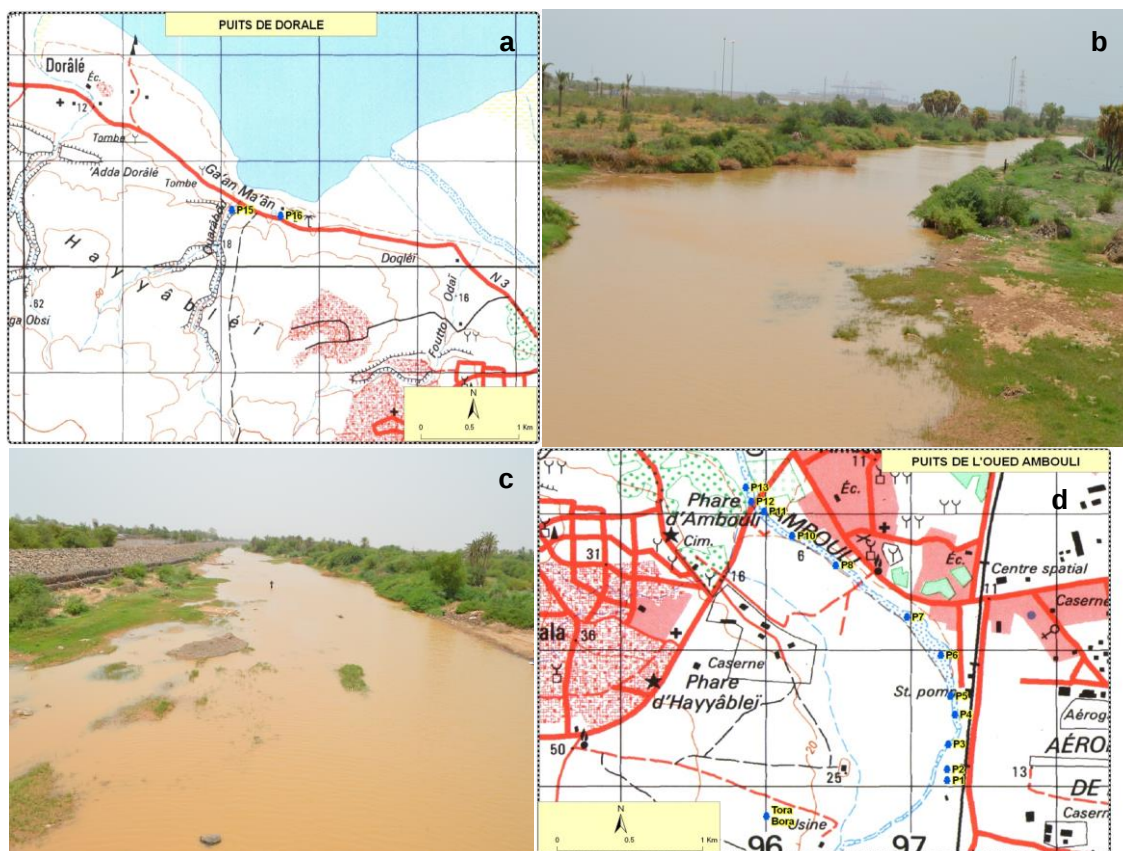


Figure 2.20. Localisation des puits de Doraleh (a), de l'Oued Ambouli (d), l'Oued Ambouli en période de crues (b) et (c).

2.2. Protocole de prélèvement.

2.2.1. Stratégie d'échantillonnage.

Dans le cadre de ce travail, plusieurs campagnes de prélèvements ont été effectuées dont l'objectif était de collecter une masse d'eau suffisamment représentative, facilement transportable et manipulable au laboratoire. La stratégie d'échantillonnage des échantillons d'eau utilisée est communément appelé le « *spot samples* ». Elle est caractérisée en générale pour un site de prélèvement, un échéancier donné (semaines – mois - années), ainsi que l'identification totale et la quantification des composés (polluants prioritaires) dans les eaux (Kramer 2006).

Pour se faire, un réseau d'échantillonnage a été choisi pour permettre d'acquérir des données représentatives sur la variabilité spatiale de la qualité des eaux souterraines de la zone d'étude. Ce réseau se compose des forages de Djibouti, Oueah (ou Wéa) et des puits domestique de la nappe inféroflux des oueds d'Ambouli et Damerjog. Plusieurs travaux de prélèvement ont été effectués au niveau des forages et puits. Les campagnes ont portés sur plusieurs périodes :

- Une première campagne générale de prélèvement destinée à l'échantillonnage de tous les forages de la nappe de Djibouti s'est déroulée pendant les périodes de mars-avril et novembre-décembre 2010.
- Deux autres campagnes d'échantillonnages se sont déroulées en mai 2011, correspondant la période de hautes eaux, et mars 2012 qui marque la période des basses eaux des forages de la nappe de Djibouti, Oueah et de la nappe inféroflux d'Ambouli et Damerjog.

Les échantillons ont été analysés pour plusieurs paramètres chimiques, incluant les constituants majeurs (Ca, Mg, Na, K, HCO_3^- (alcalinité totale), Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}), mineurs (Li, B, F, Fe, Mn, B, Ba, Sr, Si), traces (Al, Ti, V, Mo, Cr, Pb, Co, Cu, Zn, Ni, Pb, Se, As, Cd, Hg) et les analyses physico-chimiques *in situ*, concernant les paramètres non conservatifs (Température, pH, conductivité, oxygène dissous, potentiel redox), ont été mesurés à l'aide d'un multiparametre. Au cours des périodes d'échantillonnage des eaux, nous avons fait des prélèvements de façon manuels à l'aide de gants de polyéthylène de :

- Sédiments de surface (de 0 à environ 20 cm de profondeur) du lit d'oued d'Ambouli,

- 15 produits des cuttings d'un nouveau forage de production d'eau de PK20,
- Un échantillon des sols rouges, provenant de l'altération des basaltes.

2.2.2. Traitement des échantillons.

Les échantillons des eaux souterraines contiennent des particules et leurs teneurs totale en élément traces métallique est la somme des fractions dissoutes et particulaires. La teneur de ces particules est très variable dans les eaux d'un même site, et dépend souvent du débit de la pompe. Certaines techniques analytiques peuvent remettre en solution des éléments présents dans les fractions particulaires. Une analyse totale serait difficile à évaluer étant donné que sur certaines particules, le Fer (Fe) ou l'aluminium (Al) sont fortement liés. De même, s'il est possible d'évaluer convenablement la quantité de matière en suspension avant le prélèvement, il n'existe pas une limite précise pour quantifier par les techniques analytiques la séparation de fractions solubles et particulaires. Donc l'absence de traitement lors de prélèvement, des échantillons destinés à l'analyse des contaminants inorganiques vont donc subir des modifications. Les phénomènes d'adsorption sur des particules et les processus microbiologiques vont influencer la distribution des constituants de l'échantillon, ce qui peut interférer avec la procédure analytique. Les échantillons doivent être donc filtrés de la même manière sur le site de prélèvement. Les filtres des membranes en acétate de cellulose (Swinnex, Millipore) de porosité de 0.45 μm sont communément utilisés afin de distinguer, de manière arbitraire, les espèces dites solubles et insolubles. Cette filtration permet en partie à éliminer les bactéries présentes dans les échantillons. En effet, ces bactéries peuvent modifier les teneurs des nutriments (N, P) lors du stockage de l'échantillon.

Le type des matériels utilisés pour l'échantillonnage et la conservation des échantillons d'eau souterraine sont les flacons de polyéthylène. Immédiatement après le prélèvement, Les solutions aqueuses sont filtrées à l'aide de seringues munies de filtres en acétate de cellulose (taille de pore : 0,45 μm) puis répartie dans plusieurs flacons. Une partie de cette eau, acidifiée par ajout de 100 μL d'acide nitrique concentré (Merck ; suprapur) pour 20 ml d'eau puis conservée à 5°C, est utilisée pour le dosage des éléments majeurs et mineurs. Les autres fractions, non acidifiées et congelées à -18°C, sont utilisées pour le dosage de l'alcalinité et des

anions. Un flacon en polyéthylène prévu pour réaliser un blanc pour vérifier l'absence de contamination des échantillons entre le moment du prélèvement et celui de l'analyse au laboratoire est préparé en remplissant sur le terrain de prélèvement une bouteille avec de l'eau ultra pure (MilliQ). Les échantillons sont conservés, jusqu'au retour au laboratoire, dans une glacière à la température de 5°C afin de minimiser au maximum les modifications biologiques et chimiques.

2.3. Méthode d'analyse des paramètres géochimiques.

2.3.1. Analyse des eaux souterraines.

2.3.1.1. Mesures in-situ des paramètres physiques.

La température, le pH, et la conductivité sont des paramètres qui donnent des informations générales sur la qualité de l'eau et de l'activité biologique. Leurs variations entraînent une modification de la concentration mais aussi à la spéciation des éléments métalliques dissous qui constituent des données très important pour caractériser la biodisponibilité d'un métal dans son environnement. Ces paramètres peuvent varier entre le site de prélèvement et le laboratoire, et sont mesurés directement sur le terrain à l'aide d'une sonde multiparametre (Multi WTW 340i) muni d'une électrode redox gélifiée combinée de référence (Ag, AgCl) **Tableau 2.7** *Tableau 2.7. Caractéristique de la sonde Multi WTW 340i.* Une prise de mesure de température est faite à la sortie du tube d'exhaure des forages et des puits en exploitation. On peut ainsi éviter la variation rapide de la température au contact de l'atmosphère. Les mesures de pH et de conductivité sont faites à l'aide d'une sonde plongé dans un récipient où l'eau du tube d'exhaure coule et déborde.

Tableau 2.7. *Caractéristique de la sonde Multi WTW 340i.*

Électrode	Paramètre	Domaine
pH SenTix 20	pH	-2.00 à 19.99 pH, 0.01 ± pH
	Température	-5.0 à +105.0 °C, ± 0.1°C
	Rédox	± 1250 mV, ± 1mV
TétraCon 325	Conductivité / salinité	1 µS/cm à 500 mS/cm (± 1% lecture + 1 chiffre)
	Température	-5.0 à +105.0 °C, ± 0.1°C
CellOx 325	Oxygène dissous	0.0 à 90.0 mg/l et 0 à 600 % (± 0.5 % lecture + 1 chiffre)

2.3.1.2. Mesures réalisées au laboratoire dans les eaux souterraines.

Mesure de l'alcalinité

L'alcalinité ou la réserve alcaline se mesure à partir de la quantité d'acide fort qu'il faut introduire dans un échantillon pour neutraliser l'ensemble des bases présentes. Les carbonates, les hydrogénocarbonates, les borates, les fluorures, les silicates, les sulfures et les phosphates sont les principales bases couramment rencontrées dans les eaux naturelles. Dans les eaux souterraines, les hydrogénocarbonates sont très majoritaires devant d'autres bases telles que les silicates ou les phosphates. L'alcalinité sera donc considérée comme représentant la concentration en ions HCO_3^- . Elle est mesurée dans les eaux souterraines par dosage potentiométrique grâce à un titrateur automatique (736 GP Titrino, Metrohm) (Lesven 2008). Le dosage a été réalisé à l'aide d'acide chlorhydrique à 0.02 mol.L^{-1} . Un volume restreint de 1 ml est utilisé pour le dosage de l'alcalinité afin de minimiser la quantité de solution. Le montage se présente donc sous forme miniaturisé, comprenant un tube en polyéthylène de 5 mm de diamètre muni d'un micro-agitateur, un capillaire pour l'ajout d'acide et une électrode de verre combinée de petite taille (Ingold). Les paramètres du programme de titration ont été optimisés, notamment les volumes d'ajout lors des mesures à l'aide du programme TINET.

Dosages des anions.

Les anions présents dans les eaux souterraines ont été dosés par la chromatographie anionique grâce à un appareil Dionex muni d'une colonne « Analytical ion pack AS18 (longueur 250 mm, diamètre interne 4 mm) » qui permet l'analyse des fluorures, chlorures, nitrates, sulfates et phosphates. La colonne utilisée est constituée d'une matrice à base d'un copolymère très dur se présentant sous forme de petites sphères de quelques micromètres de diamètre sur lesquelles sont greffés des groupements fonctionnels ammonium quaternaire ($-\text{NR}_3^+$). Les anions sont entraînés à travers la colonne par une phase mobile (solution basique de KOH). Une fois séparés, les ions sont détectés par conductimétrie. Les limites de détection sont estimées à $10 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ pour les nitrates, les sulfates et à $5 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ pour les chlorures, les bromures et les fluorures.

Dosages des métaux et des éléments majeurs.

Les éléments majeurs et certains mineurs contenus dans les eaux souterraines ont été dosés par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES, Varian, Vista Pro, visée axiale). Cette technique d'analyse repose sur l'émission de raies lumineuses spécifiques par les atomes et ions excités à haute température (6000 - 10000 K) dans un plasma d'argon. Ces raies sont séparées grâce à une combinaison réseau – prisme puis détectées par un détecteur CCD (dispositif à couplage de charge). Les mesures des éléments présents à l'état de traces et dont les concentrations étaient sous la limite de détection de l'ICP-AES, ont été réalisées avec une torche à plasma couplée à un spectromètre de masse (ICP-MS, Thermo Optek, X7 series avec chambre de collision). Cet appareil présente des limites de détection inférieures d'un facteur 40 à 1000 suivant l'élément métallique par rapport à l'ICP-AES (**Tableau 2.8**).

Tableau 2.8. *Limites de détections en ICP-AES (Varian, Vista Pro) et ICP-MS (Thermo Elemental X7 Series)*

Éléments	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn
ICP-AES (µg/l)	5	4	2	2	0,4	0,4	1
ICP-MS (µg/l)	0,002	0,005	0,02	0,06	0,01	0,02	0,02

L'appareil (modèle Thermo Optek X7 series) est équipé d'un passeur automatique CETAC modèle ASX-510. Les ions formés dans le plasma d'argon sont ici séparés suivant leur rapport masse / charge grâce à un spectromètre de masse quadripolaire puis détectés par un multiplicateur d'électrons à dynodes.

Analyse par utilisation des Isotopes stables de l'eau.

Les échantillons de nos sites d'étude ont fait l'objet d'analyse isotopique ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^3\text{H}$ et $\delta^2\text{H}$) au laboratoire IDES de l'Université de Paris Sud et de l'Université d'Avignon. Le principe de la mesure des teneurs en ^{18}O est une équilibration de l'eau avec un gaz de composition isotopique connue, selon la méthode classique d'Epstein et Mayeda (1953). L'hydrogène est récupéré par réduction de l'eau sur du zinc, à 480°C , d'après la méthode de Coleman et al (1982). Les rapports $\delta^{18}\text{O}/\delta^{16}\text{O}$ et D/H sont mesurés par spectrométrie de masse. Les teneurs en isotopes lourds sont exprimées en unité δ :

$$\delta_A (\text{‰}) = \left[\left(\frac{R_A}{R_{Std}} \right) - 1 \right] * 1000 \text{ avec } R_A = \frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \text{ or } \frac{^2\text{H}}{^1\text{H}} : \text{Rapport isotopique de l'échantillon.}$$

R_{std} est le rapport isotopique de l'étalon international, le V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) distribué par l'Agence Internationale de l'Énergie Atomique. Le SMOW et le V-SMOW (Craig 1961; Gonfiantini 1998) sont deux étalons très proches, représentatifs de la composition isotopique moyenne de l'eau océanique (dans l'océan, $\delta^{18}\text{O}$ vs SMOW = 0 ‰, $\delta^2\text{H}$ vs SMOW = 0 ‰). L'incertitude sur les mesures est de 2 ‰ pour le deutérium et de 0,2 ‰ pour l'oxygène-18.

Analyses bactériologique.

L'analyse microbiologique permet de mettre en évidence la pollution fécale de l'eau. Elle permet également de contrôler l'efficacité des mesures de protection ou de traitement. C'est un outil complémentaire des enquêtes sanitaires, elle n'est que la photographie de la qualité de l'eau au moment du prélèvement. L'analyse bactériologique n'a donc pas valeur dans le temps et demande à être interprétée au regard de l'enquête sanitaire.

Les organismes pathogènes qui peuvent être présents dans l'eau sont très nombreux et très variés. Leur présence est toujours liée à une pollution fécale de l'eau. Il est difficile de les mettre en évidence, d'une part parce qu'ils sont trop nombreux pour faire l'objet d'une recherche spécifique, et d'autre part parce que leur identification est très difficile voire impossible (virus). De plus, leur durée de vie dans l'eau est parfois très courte. On préfère alors chercher des germes qui sont toujours présents en grand nombre dans les matières fécales des hommes et des animaux à sang

chaud, qui se maintiennent plus facilement dans le milieu extérieur et qui peuvent être aisément identifiés. Ces germes sont appelés germes indicateurs de pollution fécale, et leur présence dans l'eau témoigne de l'existence d'une contamination fécale au moment du prélèvement. Leur mise en évidence dans l'eau n'est pas la preuve de présence de pathogène, mais permet de la suspecter fortement.

Dans cette étude, les échantillons d'eau souterraine ont été prélevés en mars 2011 et avril 2012 pour effectuer des analyses microbiologiques. Le prélèvement des échantillons d'eau en vue d'une analyse bactériologique se fait dans des flacons en verre stérilisés, selon un mode de prélèvement précis afin d'éviter toute contamination accidentelle. Pour le matériel de prélèvement, nous avons utilisé des flacons en verre borosilicatés d'un litre à bouchage émeri qui nous ont été fournis par le Laboratoire Nationale d'Analyses Alimentaires (LANAA) de Djibouti. Ces flacons ont été préalablement stérilisés sous autoclave à 120°C et durant 20 mn. Pour s'assurer que la stérilisation s'est bien effectuée, des bandelettes sont utilisées. Le virage du blanc au noir des bandelettes atteste de la stérilisation. Le prélèvement des échantillons d'eau souterraine s'est effectué à l'aide d'un « plongeur ». Le « plongeur » est stérilisé dans un autoclave à 120°C et durant 20 mn. Un chalumeau a été utilisé pour stériliser les bouts de pompes afin d'éviter toute souillure ou contamination. Avant de le plonger dans le puits, l'ouverture de la bouteille est brûlée à l'aide d'un chalumeau. Le prélèvement s'effectue en faisant en sorte de ne pas toucher aux parois du puits. Après prélèvement, on flambe les ouvertures de la bouteille-plongeur et du flacon avant de verser l'eau échantillonnée dans le flacon stérilisé.

Les échantillons sont conservés dans une glacière portée à 4°C grâce à des bacs à glace et transportés au laboratoire. Les analyses bactériologiques sont effectuées immédiatement, 2 heures après notre arrivée au laboratoire du LANAA. Les différents paramètres bactériologiques et leurs méthodes d'analyses sont regroupés dans le **Tableau 2.9**.

Tableau 2.9. *Paramètre et méthodes bactériologique étudiés*

Paramètres	Méthodes
Micro-organismes révivifiables à 37°C	NF EN ISO 6222
Micro-organismes révivifiables à 22°C	NF EN ISO 9308-1
E.Coliforme	NF EN ISO 7899-2
Entérocoque intestinaux	ISO 26461-2
Bactéries Sulfato-réducteurs en anaérobiose	ISO 26461-2
Pseudomonas aeruginosa	NF EN 16266

2.3.2. Analyse des matrices solides

2.3.2.1. Diffraction des rayons-X

L'analyse minéralogique a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX) sur la fraction totale de nos échantillons (sédiments, sols et roches). La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour l'identification de la nature et de la structure des produits cristallisés (minéraux, cristaux, argiles, etc.). La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X qui est diffusé selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions ; on parle de phénomène de « diffraction ». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau. On obtient ainsi « le diffractogramme ». Les diffractogrammes obtenus permettent de mettre en évidence la présence des minéraux et formes cristallines prédominants dans les échantillons sédimentaires, tels que le quartz, les argiles, les feldspaths ou la calcite. Dans le cas des fractions fines (inférieures à 2 μm), un traitement thermique (chauffage à 500°C) ou chimique (saturation à l'éthylène glycol) donne des informations complémentaires.

Le traitement thermique de chauffage à 500°C est généralement utilisé pour distinguer le chlorite de la kaolinite lorsque ces deux minéraux se trouvent présents dans les matériaux à analyser. Les minéraux argileux hydrolysés tels que la kaolinite sont sensibles à l'augmentation de la température, tandis que les illites et les smectites qui sont moins hydrolysés sont par contre insensibles au chauffage à 500°C.

Le traitement par saturation à l'éthylène-glycol permet de différencier les vermiculites des smectites. En effet, la raie de 1.4 nm des vermicules passe de 1.8 nm après traitement à l'éthylène-glycol. Par contre les illites et les smectites dont les feuillets sont solidement liés par des cations inter-feuillets sont insensibles à ce traitement. Il en est de même pour la kaolinite dont l'espace interfoliaire ne favorise pas l'insertion de cette molécule de grosse de dimension.

Ces analyses ont été effectuées grâce à un diffractomètre Philips PW 1710 travaillant à une vitesse de scan de 1° toutes les deux minutes avec des pas de mesure de 0,02° et utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre (filtré avec le nickel).

Les données ont été traitées au moyen du logiciel MacDiff afin d'obtenir des données sémi-quantitatives et qualitatives.

2.3.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Afin de compléter les analyses réalisées par diffraction des rayons X, d'autres observations ont été effectuées au service commun de Microscopie Électronique à Balayage Environnemental (ESEM, environmental scanning electron microscope). Les analyses morphologique ou surfacique et élémentaire des échantillons solides (sédiments, roches) ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de modèle ESEM, Quanta 200, FEI équipé avec un spectromètre RX à dispersion d'énergie (EDS Xflash, QuanTax QX2, ROENTEC). L'appareil utilisé est un microscope électronique à balayage Quanta 200 (société FEI) qui permet de travailler en mode conventionnel (vide poussé de 10^{-4} Pa) mais également en mode environnemental, c'est à dire sous une pression de vide partiel (2600 Pa) en atmosphère gazeuse (vapeur d'eau).

La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau d'électrons générés par un filament de tungstène. L'interaction entre l'échantillon et ce faisceau incident entraîne l'émission de différentes particules et rayonnements qui, une fois recueillis par des détecteurs spécifiques, apportent différentes informations sur la matière constituant l'échantillon. Ainsi, la topographie de la surface de l'échantillon est reconstituée à partir des électrons secondaires arrachés à la surface par interaction avec les électrons incidents. Les électrons incidents peuvent également être rétrodiffusés par interaction élastique avec le noyau des atomes. L'intensité de la rétrodiffusion dépendant du numéro atomique, ces électrons permettent de recréer, par contraste, une image de composition de l'échantillon. Enfin, la désexcitation d'un atome ionisé entraîne l'émission de rayons X dont les raies caractéristiques permettent l'identification de la nature chimique de l'atome. Dans notre cas, le MEB ESEM est équipé d'un système de micro-analyse par dispersion d'énergie (EDS Xflash 3001, QuanTax QX2 ROENTEC) qui permet la détection et l'analyse semi-quantitative des éléments compris entre le béryllium et l'américium. C'est à partir de l'ensemble de ces informations que peuvent être réalisées des cartographies élémentaires des échantillons sédimentaires. Le volume analysé est d'environ $1\text{ }\mu\text{m}^3$.

2.3.2.3. Analyse chimique des roches et sédiments.

Préparation des poudres.

Les roches analysées proviennent d'échantillons frais prélevés pendant les cuttings du forage d'Awlofool 2 ('Awr 2). Les roches sont broyées dans un premier temps à l'aide d'un mortier permettant d'obtenir des broyats à granulométrie inférieure ou égale à 1.5 mm, puis avec un mortier en agate pour finalement aboutir à des poudres fines de la roche totale. Le calcul de la perte au feu ou LOI (loss of ignition) nous informe sur le degré d'altération de la roche. Pour cela, environ 500 mg de l'échantillon sont placés dans un creuset en céramique puis calcinés dans un four à 1050°C pendant une demi-heure.

La LOI est calculée par la relation suivante :

$$LOI = \left[\frac{(P_{creusetplein} - P_{creusetcalciné})}{(P_{creusetplein} - P_{creusetvide})} \right] * 100 \text{ Où } P \text{ représente le poids.}$$

Mise en solution et méthode d'analyse.

La mise en solution, nécessaire à la dissolution des constituants chimiques de la roche, est réalisée par ajout de réactifs chimiques liquides sur la poudre (roche totale). Cette solution contient, sous forme dissoute, tous les éléments chimiques susceptibles d'être mesurés par CP-AES. Ces solutions sont obtenues selon les protocoles suivants :

Pour l'analyse des éléments majeurs, l'échantillon est soumis à une fusion alcaline suivant la norme (AFNOR 2004), 200 mg d'échantillon sont chauffées progressivement jusqu'à une température de 450 °C dans un creuset de platine durant 3 heures. Le creuset refroidit, 200 mg de tétraborate de Lithium ($Li_2B_4O_7$) et 800 mg de métaborate de Lithium ($LiBO_2$) sont ajoutés, puis chauffés à 1100°C durant 1 heure. Après refroidissement rapide, la perle est dissoute dans 200 ml d'acide nitrique à 0.5 M.

Pour les éléments mineurs, 200 mg d'échantillon sont mis en présence de 10 ml d'acide fluorhydrique concentré à 50 % (Prolabo) et 5 ml d'acide nitrique (Merck suprapur 65%) dans un tube fermé en téflon et chauffés à 140°C pendant 48 heures. Cette première étape permet de dissoudre les aluminosilicates, les carbonates et

détruire la matière organique. Après évaporation de la solution, on procède à la minéralisation du résidu à l'aide du mélange de 6 ml d'acide chlorhydrique (Merck suprapur 33 %) et de 2 ml d'acide nitrique (Merck suprapur 65 %). Ce mélange est chauffé à 120°C jusqu'à dissolution complète du résidu solide. On évapore presque totalement la solution et on ajoute 10 ml d'eau MilliQ, en rinçant bien les parois du tube. La solution est filtrée sur une membrane de cellulose (Swinnex, Millipore) pour éliminer les particules restantes. Le laboratoire a participé à plusieurs exercices d'intercalibration pour valider les méthodes. Lors des analyses, deux sédiments certifiés (BCCS-1 et MESS-3) sont généralement joints à la série d'échantillons pour valider le protocole utilisé.

Cette solution contient, sous forme dissoute, tous les éléments chimiques susceptibles d'être mesurés par ICP-AES.

2.4. Méthodologie des traitements de données.

2.4.1. Méthode d'investigation géochimique.

Nombreuses études hydrogéochimiques récentes confirment que la salinité constitue l'une des principales causes de dégradation de la qualité des eaux souterraines des aquifères côtiers sous un climat aride (Fakir, Zerouali et al. 2001; Cardona, Carrillo-Rivera et al. 2004; Vengosh, Kloppmann et al. 2005; Ghabayen, McKee et al. 2006; Jalali 2007; Bouchaou, Michelot et al. 2008; Djabri, Rouabhia et al. 2008; El Yaouti, El Mandour et al. 2009; Kouzana, Mammou et al. 2009; Zouhri, Arbi Toto et al. 2010; Belkhiri, Mouni et al. 2012; Moussa, Zouari et al. 2012; Zghibi, Merzougui et al. 2014). La qualité des eaux souterraines des pays industrialisés connaît également une dégradation par l'introduction des contaminants d'origines diverses dues aux activités humaines (Steinich, Escolero et al. 1998; Grassi and Netti 2000; Cortecchi, Dinelli et al. 2002; Vengosh 2003). Dans le cadre d'étude de la qualité des ressources d'eau souterraine, les signatures chimiques, géochimiques et isotopiques spécifiques se sont révélés des outils précieux pour mettre en évidence l'identification, la distribution et la source de contamination des eaux souterraines. Ces méthodes décrites ci-dessous vont démontrer les différents processus hydrogéochimiques responsables de la composition des eaux souterraines des aquifères basaltiques sous climat aride.

2.4.1.1. Représentations graphiques.

2.4.1.1.1. Diagrammes hydrochimiques.

Les programmes de modélisation géochimique AquaChem (Schlumberger Water Services, 2014), PHREEQ (Parkhurst and Appelo 1999), MINTEQA2 (Felmy, Girvin et al. 1984), sont couramment utilisés pour le traitement de données géochimiques. Il existe plusieurs représentations graphiques de la teneur en ions dans les eaux, les deux plus classiques étant celles de Piper (1944) et Schöeller-Berkaloff (1955). Le diagramme de Piper est un diagramme hydrochimique le plus utilisé dans la littérature pour la représentation simultanée des signatures chimiques d'un ensemble d'échantillon d'eau. Il représente les proportions des ions dans les eaux. La composition de l'eau est représentée dans des diagrammes ternaires, un pour les

faciès cationiques et anioniques, les pôles sont Ca, Mg, Na+K pour les cations (la somme de ces quatre cations en eq/l est considérée égale à 100%) et $\text{Cl}+\text{NO}_3$, SO_4 , HCO_3) pour les anions. Les deux diagrammes ternaires sont projetés dans un losange synthétisant le faciès global. On a ainsi pu distinguer l'évolution des faciès et les "types d'eau" circulant dans les systèmes aquifères de la zone étudiée. Sur un diagramme de Piper, on peut également représenter des droites de mélange (Zghibi, Tarhouni et al. 2013). Le diagramme semi-logarithmique de Schöeller-Berkaloff indique pour chaque point d'eau analysée la teneur moyenne (mg/l) en éléments majeurs. Ce diagramme est utile pour la comparaison de la composition chimique des eaux provenant de différents systèmes aquifères. Par contre, celui de Piper ne fournit pas d'indication sur la concentration absolue des composantes, d'où la complémentarité de ces deux représentations. L'utilisation de ces méthodes d'interprétation des données hydrochimique est traitée par (Zaporoze 1972).

2.4.1.1.2. Interprétations par les diagrammes croisés et les rapports caractéristiques.

L'établissement des diagrammes croisés(ou binaire) consiste à représenter sur un graphique 2D l'évolution des concentrations des différents ions, analysés ou d'un rapport ionique en fonction des chlorures qui sont considérés comme les halogènes conservatifs et non influencés par le processus redox et les minéraux de faible solubilité (Tellam and Lloyd 1986; Fidelibus and Tulipano 1996). La répartition des différents points par rapport à la ligne de mélange eau douce – eau salée, qui représente eau de pluie – eau de mer, peuvent être d'une grande utilité pour identifier d'autres phénomènes qui sont annexés au processus géochimiques de mélange(échange ionique, altération, dissolution de minéraux, oxydation/réduction, précipitation des minéraux secondaires et sorption) (Fidelibus and Tulipano 1986; Bear 1999; Appelo and Postma 2005). L'avènement de diagrammes croisés a permis de mettre en évidence la compréhension du comportement des variables hydrochimiques et la discrimination de leurs origines respectives (intrusion marine, dissolution de roche, contamination anthropique...). Nous présenterons dans ce qui suit l'approche classique de l'interprétation qui tient compte de variables hydrochimiques utilisant divers diagrammes binaires.

Diagrammes majeurs-chlorures.

Le diagramme Na-Cl est souvent utilisé pour identifier les mécanismes d'acquisition de la salinité et de l'intrusion marines dans les régions semi-aride (Magaritz, Nadler et al. 1981; Dixon and Chiswell 1992; Belkhiri and Mouni 2013). L'interprétation du graphique Na-Cl permet d'émettre plusieurs hypothèses concernant l'origine de la salinité. Les processus de minéralisation des eaux dépendent de la pente de la droite de mélange eau douce - eau salée. Pour une pente égale à 1, la minéralisation des eaux est contrôlée par la dissolution de la halite (Djabri, Rouabhia et al. 2008; Zghibi, Tarhouni et al. 2013) ou des minéraux des évaporites des sédiments marins (Demetriades 2010). Les eaux de nappe proviennent d'une eau de mer ou une nappe fortement contaminée par une intrusion marine lorsque que les points s'alignent sur une droite de pente égale à 0,86. Dans le cas d'un mélange simple entre deux eaux, les points s'alignent sur la droite de mélange entre les deux pôles en question ou sur une droite de dilution de l'eau de mer en cas de contamination marine (Nahar and Zhang 2012).

La disposition des différents points d'eaux par rapport à la droite de mélange eau douce-eau salée peut expliquer le phénomène d'interaction eau-roche de type échange ionique. Étant donné que la teneur en sodium devrait équilibrer la teneur en chlorure, l'appauvrissement en sodium est expliqué par le phénomène d'échange ionique entre l'eau souterraine et l'aquifère et se traduisant par l'adsorption du sodium et une libération de calcium (El Achheb, Mania et al. 2001; Pulido-Leboeuf 2004; Trabelsi, Zaïri et al. 2005; El Yaouti, El Mandour et al. 2009; Kouzana, Mammou et al. 2009). L'échange cationique entre Ca ou Mg et Na peut aussi expliquer l'excès de la concentration du Na dans les eaux (Stimson, Frapet et al. 2001).

Les saumures primaires, issues de l'évaporation de l'eau de mer évaporée au-delà de la saturation de la halite, se caractérisent par un rapport molaire Na/Cl inférieur à 0,86 et les eaux salines issues d'un mélange d'eau douce avec ce type de saumure sont appauvries en Na par rapport à la droite de dilution de l'eau de mer.

La relation entre le calcium et le magnésium en fonction des chlorures révèle la présence de l'interaction eau-roche expliquant l'apport des éléments bivalents dans la nappe. L'évolution de ces alcalino-terreux atteste également la présence de

processus de dissolution/précipitation d'évaporites tels que la calcite, dolomite, gypse ou anhydrite) au sein des systèmes aquifères.

L'évolution des teneurs des sulfates en fonction des chlorures met en évidence l'oxydation des sulfures en sulfates et la réduction bactérienne des sulfates en sulfures (Fidelibus and Tulipano 1986) qui sont reconnus par un appauvrissement en sulfates. La présence des sulfates est liée à la présence des évaporites, des aérosols et embruns marins et/ou une contamination d'origine agricole (Fidelibus, Giménez et al. 1992).

La variation des teneurs des nitrates en fonction des chlorures permet de discriminer les origines naturelles (intrusion marine, apports pluviométriques...) et d'origines anthropiques (contamination agricole, impact des eaux usées domestiques...) de la contamination saline.

Diagrammes mineurs-chlorures.

Certains mineurs tels que le lithium et strontium sont marqueurs de l'interaction eau-roche. Et la représentation de bromure, bore, en fonction des chlorures est utilisée pour discriminer les sources de contamination saline et renseigner sur les mécanismes de salinisation des eaux souterraines (Sánchez-Martos and Pulido-Bosch 1999; El Achheb, Mania et al. 2001).

Rapports caractéristiques.

Plusieurs rapports caractéristiques (Na/Cl , Ca/Mg , SO_4/Cl , Br/Cl , B/Cl , Sr/Cl , Sr/Ca ...etc.) peuvent être choisis en fonction du contexte hydrogéologique afin d'illustrer au mieux les comportements des éléments et les différents processus géochimiques se produisant dans les systèmes aquifères. L'étude de l'évolution de ces ratios en fonction des chlorures est un outil pour mettre en évidence l'influence de l'intrusion marine ainsi que les autres processus tels que les échanges cationiques modifiant les caractéristiques du mélange d'eau. L'usage des rapports caractéristiques Mg/Cl et SO_4/Cl est classique dans les études du mécanisme de salinisation des nappes côtières. Ce rapport augmente en fonction de la proportion d'eau de mer introduite dans le mélange (Vengosh and Rosenthal 1994). L'enrichissement en magnésium et l'appauvrissement en calcium sont dus essentiellement aux réactions d'échange ionique, caractéristiques des mouvements de mélange eaux douces/eaux de mer. Et le rapport $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ diminue lorsque la

proportion d'eau de mer dans le mélange augmente (Vengosh and Rosenthal 1994; Pulido-Leboeuf, Pulido-Boscha et al. 2003). Les rapports Mg/Ca, Sr/Ca sont étudiées pour expliquer l'origine de l'eau souterraine (précipitation, eau de surface, eau évaporitique).

L'indice d'échange de base (i.e.b.) communément nommé Indice Chloro-Alcalin (C.A.I), défini par H. Schoeller en 1962, exprime les échanges cationiques qui peuvent avoir lieu dans un aquifère (Schoeller, 1962 ; 1969). En effet, la surface de la fraction fine de la matrice d'une nappe peut absorber des cations qui peuvent être substitués à d'autres en solution dans l'eau souterraine. Les cations mis en jeu sont : le calcium, le magnésium, le sodium et le potassium. Le sens des échanges cationique tend à établir l'équilibre entre l'eau et la fraction fine. L'indice d'échange de base est formé par l'expression suivante :

$$i.e.b = \frac{[Cl] - [Na + K]}{[Cl]} \quad \text{Les concentrations sont exprimées en méq/l}$$

Cet indice définit le sens d'échanges ioniques entre l'eau et les terrains encaissants.

- Si l'i.e.b = 0 pas d'échanges ;
- Si l'i.e.b < 0 : Ca^{2+} et Mg^{2+} de l'eau sont échangés par Na^+ et K^+ de la roche ;
- Si l'i.e.b > 0 : il y a fixation Na^+ ou K^+ de l'eau et solubilisation du Ca^{2+} .

2.4.1.2. Outils Isotopiques.

Les isotopes les plus utilisés en hydrogéochimie sont d'une part les isotopes de la molécule d'eau ($\delta^{18}O$, δ^3H et δ^2H) et d'autre part les isotopes des espèces dissoutes ($\delta^{14}C$ et $\delta^{13}C$) du carbone inorganique. L'avènement de ces isotopes de l'environnement ont permis de comprendre le comportement des contaminants, et dans la discrimination de leurs origines respectives (dissolution de roche, contamination anthropique...) au sein d'une nappe d'eau. Ils sont d'excellents traceurs de l'écoulement souterrain (Clark and Fritz 1997) et constituent un outil d'analyse qui peut être mise à profit pour étudier les mécanismes de salinité (IAEA, 1983). Ils peuvent mettre en évidence l'origine, le lieu et les mécanismes de recharge des eaux. La composition isotopique des eaux souterraines reflète généralement celle de la recharge si les espèces ioniques n'ont pas subi de fractionnement induit par l'évaporation partielle avant ou pendant l'infiltration des

eaux de recharge (Glynn and Plummer 2005; Kebede, Travi et al. 2008; Kebede, Travi et al. 2010). En effet, dans un aquifère isolé de toute influence externe (évaporation, mélange, échange isotopique), la composition en isotopes stables ne subit pas de modification lors de l'écoulement de l'eau souterraine. Les changements secondaires pouvant modifier la composition chimique de l'eau souterraine (échange ionique, dissolution, précipitation, décomposition) n'affectent pas la teneur en isotopes stables. Par contre s'il s'est produit un mélange de l'eau souterraine douce avec de l'eau d'origine marine (0‰ V-SMOW), l'eau salée qui en résulte aura une composition différente, entre celle de l'eau douce et celle de l'eau marine, étant donné que ces deux types d'eau ont une composition isotopique différente.

2.4.2. Analyse Statistique multivariée.

Les méthodes classiques de géochimie et d'isotopie sont complétées par une nouvelle approche, les techniques d'analyses statistiques multivariées, pour l'investigation des variables hydrogéochimiques. Le but de ces techniques est d'interpréter le processus de gouvernance des eaux par la réduction et la classification d'une grande masse d'information générées à partir des données hydrochimique (Meng and Maynard 2001; Yidana, Banoeng-Yakubo et al. 2010). Ces techniques ont été appliquées avec succès en hydrologie pour étudier la qualité des eaux (Dawdy and Feth 1967; Usunoff and Guzmán-Guzmán 1989; Cloutier, Lefebvre et al. 2008; Monjerezi, Vogt et al. 2011). (Steinhorst and Williams 1985) ont utilisé l'analyse statistique multivariée dans des deux études hydrogéochimiques pour identifier les sources d'eau souterraine. Par ailleurs, quand l'interprétation hydrogéochimique est combinée à la connaissance du contexte géologique et hydrogéologique, les méthodes statistiques multivariées peuvent aider également à comprendre l'écoulement des eaux souterraines dans les systèmes aquifères complexe (Stetzenbach, Hodge et al. 2001). Les prochains paragraphes présenteront de façon synthétique, l'intérêt de l'utilisation des techniques statistiques descriptives utilisées au cours de cette étude pour dépouiller les données et en produire une représentation géométrique.

2.4.2.1. Analyses Factorielles (FA).

Les méthodes classiques d'interprétation des données hydrogéochimique, tels que les diagrammes binaires, reflètent les relations entre deux variables mais ne représentent pas simultanément les similarités entre toutes les variable à la fois (Dalton and Upchurch 1978). Tandis que l'analyse factorielle est un moyen puissant pour détecter les similitudes entre les variables hydrochimiques ou les échantillons. Le principe d'utilisation de l'analyse factorielle est d'interpréter la structure à l'intérieur de la matrice de variance-covariance d'une collecte de données à plusieurs variables. Le but étant l'extraction des valeurs propres et des vecteurs propres de la matrice de corrélations ou covariances (Davis 1973). Ainsi, l'analyse factorielle est une technique multidimensionnelle conçue pour analyser les rapprochement et les oppositions au sein d'un ensemble de variables (Benzecri 1973). Les facteurs sont construits d'une manière qui réduit la complexité globale des données en profitant des interdépendances inhérentes. Par conséquent, un petit nombre de facteurs va généralement représenter la même quantité d'informations comme le fait un plus grand ensemble d'observations originales. L'analyse factorielle est fréquemment employée pour caractériser la qualité des eaux souterraines. Deux facteurs correspondants respectivement à l'intrusion marine et une contamination d'arsenic d'origine anthropique ont été identifié par (Liu, Lin et al. 2003) dans l'étude de la qualité de eau en Taiwan. L'analyse factorielle est appliquée par (Love, Hallbauer et al. 2004) pour distinguer plusieurs signatures chimiques des eaux souterraines en Afrique du Sud telles que les activités agricoles, les activités minières et les pollutions des eaux usées.

2.4.2.2. Analyses en Composantes Principales (ACP).

L'analyse en composantes principales est une nouvelle approche descriptive, très conseillée par (Farnham, Johannesson et al. 2003) et est entrepris dans des nombreuses études dans le but de déduire les processus contrôlant la compositions physico-chimique et/ ou pour identifier les différents sources d'eau. Elle permet, pour une série d'échantillons de réaliser des groupes et déterminer les variables les plus discriminantes entre ces groupes. On retrouve généralement une classification

proche du diagramme de Piper, avec néanmoins une visualisation plus fine des spécificités locales des eaux.

2.4.2.3. Analyse hiérarchique ascendante (AHA).

L'analyse hiérarchique ascendante (AHA) a été utilisée pour déterminer si les échantillons peuvent être classés en groupes distincts sur le plan statistique et hydro-chimiques. Ce qui pourrait être important dans le contexte géologique.

Les comparaisons basées sur plusieurs paramètres de différents échantillons ont été faites et les échantillons ont été regroupés en fonction de leur similarité entre eux.

Selon Davis (1986), est une technique de classification hiérarchique des données qui est largement appliquée dans les sciences de la Terre, et qui est souvent utilisée dans la classification des données hydrogéochimiques (Steinhorst et Williams, 1985; Schot& Van Der Wal, 1992; Ribeiro & Macedo, 1995; Güler et al., 2002).

L'analyse hiérarchique ascendante (HCA) se réfère à un ensemble de techniques visant à classer les observations que les membres des groupes qui en résultent sont semblables les uns aux autres, mais distinct des autres groupes Classification hiérarchique, qui rejoint successivement les observations les plus similaires, est l'approche la plus commune (Davis, 1986). Alors que d'autres techniques multivariées, telles que l'analyse factorielle ou analyse en composantes principales, fournissent plus de perspicacité dans la structure sous-jacente d'un ensemble de données, l'utilisation de ces techniques peut nécessiter d'autres analyses pour identifier des groupes distincts.

2.5. Références bibliographiques.

Appelo, C.A.J., Postma, D., 2005. Geochemistry, groundwater and pollution. AA Balkema Publishers, Leiden.

Bear, J., 1999. Seawater intrusion in coastal aquifers concepts, methods and practices. Springer.

Belkhiri, L., Mouni, L., 2013. Groundwater geochemistry of Ain Azel area, Algeria. *Chimie der Erde - Geochemistry*.

Belkhiri, L., Mouni, L., Boudoukha, A., 2012. Geochemical evolution of groundwater in an alluvial aquifer: Case of El Eulma aquifer, East Algeria. *Journal of African Earth Sciences* 66–67, 46-55.

Benzecri, J., 1973. L'analyse des données, vol. 2. Paris: Dunod.

Bouchaou, L., Michelot, J., Vengosh, A., Hsissou, Y., Qurtobi, M., Gaye, C., Bullen, T., Zuppi, G., 2008. Application of multiple isotopic and geochemical tracers for investigation of recharge, salinization, and residence time of water in the Souss–Massa aquifer, southwest of Morocco. *Journal of Hydrology* 352, 267-287.

Cardona, A., Carrillo-Rivera, J., Huizar-Alvarez, R., Graniel-Castro, E., 2004. Salinization in coastal aquifers of arid zones: an example from Santo Domingo, Baja California Sur, Mexico. *Env Geol* 45, 350-366.

Clark, I.D., Fritz, P., 1997. Environmental isotopes in hydrogeology. CRC press.

Cloutier, V., Lefebvre, R., Therrien, R., Savard, M.M., 2008. Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system. *Journal of Hydrology* 353, 294-313.

Cortecchi, G., Dinelli, E., Bencini, A., Adorni-Braccesi, A., La Ruffa, G., 2002. Natural and anthropogenic SO_4^{2-} sources in the Arno river catchment, northern Tuscany, Italy: a chemical and isotopic reconnaissance. *Applied Geochemistry* 17, 79-92.

Craig, H., 1961. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science* 133, 1833-1834.

Dalton, M.G., Upchurch, S.B., 1978. Interpretation of hydrochemical facies by factor analysis. *Ground Water* 16, 228-233.

DATE, 2002. Rapport d'activités. Direction de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement., 15p.

Davis, J., 1973. 1986: Statistics and Data Analysis in Geology. Wiley, New York.
Dawdy, D., Feth, J., 1967. Applications of factor analysis in study of chemistry of groundwater quality, Mojave River Valley, California. *Water Resources Research* 3, 505-510.

Demetriades, A., 2010. General ground water geochemistry of Hellas using bottled water samples. *Journal of Geochemical Exploration* 107, 283-298.

DISED, 2012. *Annuaire Statistique de Djibouti. Résultat de 2011*. Ministère de l'Economie et des Finances Chargé de l'Industrie et de la Planification, 121p.

Dixon, W., Chiswell, B., 1992. The use of hydrochemical sections to identify recharge areas and saline intrusions in alluvial aquifers, southeast Queensland, Australia. *Journal of Hydrology* 135, 259-274.

Djabri, L., Rouabhia, A., Hani, A., Lamouroux, C., Pulido-Bosch, A., 2008. Origin of water salinity in a lake and coastal aquifer system. *Env Geol* 54, 565-573.

El Achheb, A., Mania, J., Mudry, J., Chauve, P., 2001. Processus de salinisation des eaux souterraines dans le bassin Sahel-Doukkala (Maroc occidental), *Proceedings First International Conference on Saltwater Intrusion and Coastal Aquifers Monitoring and Management*, Essaouira, Morocco.

El Yaouti, F., El Mandour, A., Khattach, D., Benavente, J., Kaufmann, O., 2009. Salinization processes in the unconfined aquifer of Bou-Areg (NE Morocco): A geostatistical, geochemical, and tomographic study. *Applied Geochemistry* 24, 16-31.

Fakir, Y., Zerouali, A., Aboufirassi, M., Bouabdelli, M., 2001. Exploitation et salinité des aquifères de la Chaouia côtière, littoral atlantique, Maroc. *Journal of African Earth Sciences* 32, 791-801.

Farnham, I.M., Johannesson, K.H., Singh, A.K., Hodge, V.F., Stetzenbach, K.J., 2003. Factor analytical approaches for evaluating groundwater trace element chemistry data. *Analytica Chimica Acta* 490, 123-138.

Felmy, A., Girvin, D., Jenne, E., 1984. MINTEQA--a Computer Program for Calculating Aqueous Geochemical Equilibria: February 1984. National Technical Information Service.

Fidelibus, M., Giménez, E., Morell, I., Tulipano, L., 1992. Salinization processes in the Castellón plain aquifer, Study and modelling of salt water intrusion into aquifers. *Proc. 12th Saltwater Intrusion Meeting, Barcelona*, pp. 267-283.

Fidelibus, M., Tulipano, L., 1986. Mixing phenomena owing to sea water intrusion for the interpretation of chemical and isotopic data of discharge waters in the Apulian coastal carbonate aquifer (southern Italy). *Proceedings of 9th SWIM*, 591-600.

Fidelibus, M., Tulipano, L., 1996. Regional flow of intruding sea water in the carbonate aquifers of Apulia (Southern Italy), *14th Salt Water Intrusion Meeting, Malmo, Sweden*.

Ghabayen, S., McKee, M., Kemblowski, M., 2006. Ionic and isotopic ratios for identification of salinity sources and missing data in the Gaza aquifer. *Journal of Hydrology* 318, 360-373.

- Glynn, P.D., Plummer, L.N., 2005. Geochemistry and the understanding of ground-water systems. *Hydrogeology Journal* 13, 263-287.
- Gonfiantini, R., 1998. On the isotopic composition of precipitation. *Colloques et séminaires-Institut français de recherche scientifique pour le développement en coopération*, 3-22.
- Grassi, S., Netti, R., 2000. Sea water intrusion and mercury pollution of some coastal aquifers in the province of Grosseto (Southern Tuscany—Italy). *Journal of Hydrology* 237, 198-211.
- Jalali, M., 2007. Salinization of groundwater in arid and semi-arid zones: an example from Tajarak, western Iran. *Env Geol* 52, 1133-1149.
- Kebede, S., Travi, Y., Asrat, A., Alemayehu, T., Ayenew, T., Tessema, Z., 2008. Groundwater origin and flow along selected transects in Ethiopian rift volcanic aquifers. *Hydrogeology Journal* 16, 55-73.
- Kebede, S., Travi, Y., Stadler, S., 2010. Groundwaters of the Central Ethiopian Rift: diagnostic trends in trace elements, $\delta^{18}\text{O}$ and major elements. *Environ Earth Sci* 61, 1641-1655.
- Kouzana, L., Mammou, A.B., Felfoul, M.S., 2009. Seawater intrusion and associated processes: case of the Korba aquifer (Cap-Bon, Tunisia). *Comptes Rendus Geoscience* 341, 21-35.
- Kramer, K., 2006. *Stratégies d'échantillonnage pour les analyses d'eau*. Ed. Techniques Ingénieur.
- Lesven, L., 2008. Devenir des éléments traces métalliques au sein du sédiment: un compartiment clé de l'environnement aquatique. *Lille 1*.
- Liu, C.-W., Lin, K.-H., Kuo, Y.-M., 2003. Application of factor analysis in the assessment of groundwater quality in a blackfoot disease area in Taiwan. *Science of the total environment* 313, 77-89.
- Love, D., Hallbauer, D., Amos, A., Hranova, R., 2004. Factor analysis as a tool in groundwater quality management: two southern African case studies. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 29, 1135-1143.
- Magaritz, M., Nadler, A., Koyumdjisky, H., Dan, J., 1981. The use of Na/Cl ratios to trace solute sources in a semiarid zone. *Water Resources Research* 17, 602-608.
- Meng, S.X., Maynard, J.B., 2001. Use of statistical analysis to formulate conceptual models of geochemical behavior: water chemical data from the Botucatu aquifer in São Paulo state, Brazil. *Journal of Hydrology* 250, 78-97.
- Monjerezi, M., Vogt, R.D., Aagaard, P., Saka, J.D., 2011. Hydro-geochemical processes in an area with saline groundwater in lower Shire River valley, Malawi: An integrated application of hierarchical cluster and principal component analyses. *Applied Geochemistry* 26, 1399-1413.

Moussa, A.B., Zouari, K., Valles, V., Jlassi, F., 2012. Hydrogeochemical Analysis of Groundwater Pollution in an Irrigated Land in Cap Bon Peninsula, North-Eastern Tunisia. *Arid Land Research and Management* 26, 1-14.

Nahar, M.S., Zhang, J., 2012. Assessment of potable water quality including organic, inorganic, and trace metal concentrations. *Environmental geochemistry and health* 34, 141-150.

ONEAD, O.N.E.A.D., 2010. Rapport d'activité.

Parkhurst, D., Appelo, C., 1999. PHREEQC for windows version 1.4. 07. A hydrogeochemical transport model. US Geological Survey Software.

Piper, A.M., 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Transactions, American Geophysical Union* 25, 914-928.

Pulido-Leboeuf, P., 2004. Seawater intrusion and associated processes in a small coastal complex aquifer (Castell de Ferro, Spain). *Applied Geochemistry* 19, 1517-1527.

Pulido-Leboeuf, P., Pulido-Boscha, A., Calvacheb, M.L., Vallejosa, Á., Andreuc, J.M., 2003. Strontium, $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ and $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ ratios as tracers for the evolution of seawater into coastal aquifers: the example of Castell de Ferro aquifer (SE Spain).
Sánchez-Martos, F., Pulido-Bosch, A., 1999. Boron and the origin of salinization in an aquifer in southeast Spain. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science* 328, 751-757.

Steinhorst, R.K., Williams, R.E., 1985. Discrimination of groundwater sources using cluster analysis, MANOVA, canonical analysis and discriminant analysis. *Water Resources Research* 21, 1149-1156.

Steinich, B., Escolero, O., Marín, L.E., 1998. Salt-water intrusion and nitrate contamination in the Valley of Hermosillo and El Sahuaral coastal aquifers, Sonora, Mexico. *Hydrogeology Journal* 6, 518-526.

Stetzenbach, K.J., Hodge, V.F., Guo, C., Farnham, I.M., Johannesson, K.H., 2001. Geochemical and statistical evidence of deep carbonate groundwater within overlying volcanic rock aquifers/aquifers of southern Nevada, USA. *Journal of Hydrology* 243, 254-271.

Stimson, J., Frape, S., Drimmie, R., Rudolph, D., 2001. Isotopic and geochemical evidence of regional-scale anisotropy and interconnectivity of an alluvial fan system, Cochabamba Valley, Bolivia. *Applied Geochemistry* 16, 1097-1114.

Tellam, J., Lloyd, J., 1986. Problems in the recognition of seawater intrusion by chemical means: an example of apparent chemical equivalence. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology* 19, 389-398.

Trabelsi, R., Zaïri, M., Smida, H., Ben Dhia, H., 2005. Salinisation des nappes côtières: cas de la nappe nord du Sahel de Sfax, Tunisie. *Comptes Rendus Geoscience* 337, 515-524.

Usunoff, E.J., Guzmán-Guzmán, A., 1989. Multivariate Analysis in Hydrochemistry: An Example of the Use of Factor and Correspondence Analyses. *Ground Water* 27, 27-34.

Vengosh, A., 2003. Salinization and saline environments. *Treatise on geochemistry* 9, 333-365.

Vengosh, A., Kloppmann, W., Marei, A., Livshitz, Y., Gutierrez, A., Banna, M., Guerrot, C., Pankratov, I., Raanan, H., 2005. Sources of salinity and boron in the Gaza strip: Natural contaminant flow in the southern Mediterranean coastal aquifer. *Water Resources Research* 41.

Vengosh, A., Rosenthal, E., 1994. Saline groundwater in Israel: its bearing on the water crisis in the country. *Journal of Hydrology* 156, 389-430.

Yidana, S.M., Banoeng-Yakubo, B., Akabzaa, T.M., 2010. Analysis of groundwater quality using multivariate and spatial analyses in the Keta basin, Ghana. *Journal of African Earth Sciences* 58, 220-234.

Zaporozec, A., 1972. Graphical Interpretation of Water-Quality Data. *Ground Water* 10, 32-43.

Zghibi, A., Merzougui, A., Zouhri, L., Tarhouni, J., 2014. Understanding groundwater chemistry using multivariate statistics techniques to the study of contamination in the Korba unconfined aquifer system of Cap-Bon (North-east of Tunisia). *Journal of African Earth Sciences* 89, 1-15.

Zghibi, A., Tarhouni, J., Zouhri, L., 2013. Assessment of seawater intrusion and nitrate contamination on the groundwater quality in the Korba coastal plain of Cap-Bon (North-east of Tunisia). *Journal of African Earth Sciences* 87, 1-12.

Zouhri, L., Arbi Toto, E., Carlier, E., Debieche, T.-H., 2010. Salinité des ressources en eau: intrusion marine et interaction eaux-roches (Maroc occidental). *Hydrological Sciences Journal—Journal des Sciences Hydrologiques* 55, 1337-1347.

Chapitre 3

Contribution of chemical and isotopic tools to the identification of water salinization origins: Case of Djibouti coastal aquifer

Chapitre 3 - Contribution of chemical and isotopic tools to the identification of water salinization origins: Case of Djibouti coastal aquifer

Abdoulkader Houssein Ahmed^{1,2}, Bouh Houssein³, Waiss Elmi Rayaleh², Baghdad Ouddane^{1*}

1. Université Lille 1, Équipe Chimie C8, UMR CNRS Géosystèmes 8217, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France

2. Université de Djibouti, Avenue Georges Clemenceau, 1904, Djibouti

3. Centre de Recherche et d'Étude de Djibouti (CERD), route de l'aéroport, BP 486, Djibouti

*Corresponding author. Tel.: +33 (0) 3 20 43 44 81,

E-mail address: baghdad.ouddane@univ-lille1.fr

Submitted to Journal Environ Earth Sciences (16/06/2014)

Abstract

The purpose of this study is to investigate and analyse the water resources of Djibouti to contribute to the optimisation of their management; particularly in a context of increasing demands and degradation of the quality of water. In terms of climate conditions the context of the study is arid, characterized by a strong water deficit with a mean rainfall 44 mm yearly from 2007 and 2011, located in the Horn of Africa. Surface water is virtually absent. More than 95% of the drinking water supply of Djibouti city is based on groundwater mainly pumped from basaltic aquifer systems. Groundwater was sampled and analyzed for the following chemical and physical parameters: Br^- , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , pH, electrical conductivity (EC), and temperature (T °C). Various interpretation methods were used to identify the geochemical characteristics. The results of the chemical analysis

indicate that the groundwater facies change from Ca-HCO₃ type upstream to Na-Cl type downstream. The combination of stable isotopes ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) and chloride (Cl⁻) suggest that salinity of the groundwater is partly due to a mixture with modern seawater. However, the contribution of another source of saline water, different from modern seawater, was also observed. This second source probably corresponds to old sea water, modified by water-rock interaction.

Key-Word: *basaltic aquifer; Djibouti; geochemistry analysis; seawater intrusion; stable isotope.*

3.1. Introduction

In several coastal hydrogeological systems, the management of groundwater resources is constrained by the presence of brackish water or saline water which restricts their productivity. Coastal areas in countries such as (Algeria, Egypt, Morocco, Tunisia,...) situated in semi-arid regions are known to be particularly vulnerable to the effects of salinization by seawater (Belkhiri et al. 2012; Bouchaou et al. 2005; Hamouda et al. 2011; Hsissou et al. 1996; Krimissa et al. 2004; Zghibi et al. 2013). This is the case of the Djibouti aquifer. Located in the Horn of Africa, the study is carried out in an arid climate with recent mean yearly rainfall 44 mm on average from 2007 to 2011 (Ozer and Mahamoud 2013). Groundwater is the main source for the supply of drinking water in the city of Djibouti ~475 322 inhabitants (DISED 2012). Current production is around 14 million cubic meters annually whereas the demands for water supply are estimated at 20 to 22 million cubic meters (ONEAD 2010). In 2015, the estimated total needs is 29 million cubic meters by years (Jalludin 2007). This natural resource can be found near the surface of dry river beds or deeper in the fractured rocks. Since the beginning of the exploitation of the boreholes for the water supply, a regular increase of the salinity of water has been observed (Houssein and Jalludin 1996; Bouh 2006). In fact, serious problems for sustainable water management in this area are mostly related to the over-exploitation and the deterioration of the quality of water. Sometimes, the source of salinity can be identified only by one current sea water intrusion in the aquifers, but this assumption is not the case in many systems. All of the mixing of old sea water, the marine spray

and the aerosols, the leaching of the unsaturated zone with enrichment from evaporation, and local pollution can contribute to the salinization of groundwater. The return flow from the inner irrigated coastal areas and/or chemical compounds of the fertilizers and pesticides used in agriculture are also not negligible factors playing roles in the increasing salt concentration in groundwater (Kouzana et al. 2009).

To address increased salinity, a hydrogeological experimental site (HES) was set up in 2007 at the Atar zone to monitor and investigate geological, geophysical, hydrogeological, geochemistry phenomena. Using the chemical and isotopic data, the main purpose of the present study is to analyse the origin of the salinity. Thus, using major ions and environmental isotopes, it is identified whether the principal determinant of groundwater salinization in the aquifer is due solely to the mixing of freshwater and seawater or if there are other hydro-chemical processes involved that modify the theoretical mixture of freshwater and seawater.

3.2. Geological and Hydrogeological setting

The study area is located in a seismic and volcanic region at the junction of three major tectonic rift systems (rift of the Red Sea, Gulf of Aden and the East African Rift) (Barberi et al. 1974). As a result, 90% of its geological formation is predominated by rocks of volcanic origin. The remaining 10% are sedimentary formations located mainly in the coastal plains.

The evolution of the volcanic series is related to plate tectonic movements over the last 25-30 million years. Old basalts (or Adolei basalts) represent the first breaking movement within the Arab-Nubian block, which occurred in the late Miocene period.

These basalts come in the form of volcanic rocks with a thickness of approximately 150 m. They are made of dykes and sills inside the cracking lines which can damage the sedimentary bedrocks. These basalts have an intermediate nature between the Tholeites and the Alkaline basalts (Gasse et al. 1983). The rocks are completely altered and marked by a significant secondary crystallisation of Calcite, Chlorite, Zeolite, and Silice (Varet and Gasse 1978). They rest or overlap the Jurassic and Cretaceous sedimentary formation. They were the primary volcanic movements at the time of the split of the African Arab block during the Miocene period.

Then followed a period of slow plate expansion during which the Mabila rhyolites were dropped (15 My; before the present). The old basalts were recovered accordingly and transformed into a flow of domes, a stacking of volcanic tuffs and deposits. Sometimes, basaltic flows, cinerites, and pumices happen to come between them. Their thickness could reach up to 400m. Volcanic activities often produce altered rocks and as a result a frequent silicification can be observed. The altered rocks are the result of old basalts' split crystallisation which correspond to a slow extension process at the beginning of the expansion. Significant rhyolite erosion preceded the Dalha basalts which were laid down unevenly.

After the period during which these rhyolites were eroded, Dalha basalts were laid down with an angular unconformity (3.4-9 My). Somali basalts cropped out almost contemporaneously in the eastern part of the region (Arthaud et al. 1980). Between 3.4 and 1.5 My, stratiform basalts and the Gulf basalt poured out and opened the Gulf of Tadjourah. Recent volcanic formations are mainly located in the active Asal rift (center of the country) and the Manda Inakir rift (NW of the country (Audin et al. 1990).

The sedimentary rocks are found in coastal areas, in tectonic basins in the southwestern part of the country, and along the principal dry river. During the Miocene-Pliocene periods, sedimentary rocks (clays and alluvia) were interbedded in the Dalha basalts. The Pliocene period experienced alternately humid and arid climates as well as the outcropping of stratiform basalts. The tectonic basins were filled with limestone, clays, and diatomite during the opening of the Gulf of Tadjourah and with some transported alluvium. These basins can exceed several hundred meters. In coastal areas, Pliocene conglomerates and alluvia covered volcanic rocks. During the Quaternary period, marine sediments (coral limestone and limestone) were deposited in coastal areas (Gasse 1975).

Geological field observations and drill cuttings do not show any link between the Gulf and Dalha aquifers (Jalludin 1993). The Somali basalts, the Gulf basalts, and the Goumarre basalts form the substratum of the basaltic aquifer of Djibouti (Houmed-Gaba 2009). This aquifer is exploited for the supply of the drinking water in Djibouti-City. These series of basalts, with the interbedding of sedimentary detritic rocks and clays, are intensively exploited.

The inferoflux aquifers are located only in the alluvial dry river beds, which are surface water courses. The thickness of the inferoflux aquifer generally remains below 10 m. Sediments and alluvial deposits form the top of the aquifer. These free sheets are fed by seepage during flooding. The inferoflux aquifers feed the aquifers' underlying volcanic formations in favor of cracking but also by infiltration through permeable layers of basalt (Jalludin 1993). In sedimentary plains and coastal regions there is a hydraulic connection between these sediments and inferoflux aquifers (Jalludin and Razack 2004).

There are two primary seasons in the arid climate of Djibouti. The fresh season runs from October to April with temperatures between 20 and 30 ° C. In the hot season from May to September, temperatures exceed 30 ° C and a west wind accompanied by hot, dry sand blasts with yearly precipitation ranges between 29 and 66 mm from 2007 to 2011 (Ozer and Mahamoud 2013) and a strong evapotranspiration with an annual average value of 2000 mm (BGR 1982). Aquifer recharge occurs only in the streambeds during run-off periods (Jalludin and Razack 1994).

The Atar HES covers a flat area of 1 hectare. It includes 5 wells (AM1 to AM5) with PVC casing of 195 mm diameter and 6 piezometers (AMP1 to AMP6) with 51 mm diameter PVC casing. Wells have been built by destructing boreholes while piezometers have been built using a core sampling method. The primary aim of this site is to evaluate the groundwater flow parameters in these complex volcanic rocks by performing hydraulic tests. Rock cuttings and cores of piezometers and wells highlight from top to bottom the following (Houmed-Gaba 2009):

1. A surface sedimentary layer between 6 and 20 meters thick consisting of clay, sand, and alluvial deposits formed of blocks and gravel;
2. Between 20 and 40 m fractured and more or less weathered basaltic layer often intercalated with mainly sedimentary clay levels;
3. Between 40 m and 50m scoria and scoriaceous basalts.

Analysis of pumping tests (Jalludin and Razack 1994; Jalludin and Razack 2004) performed on boreholes and wells can store aquifers according to their productivity, which is the pumping rate in relation to the drawdown by pumping. Found in descending order, basalts and rhyolites Gulf, Somali basalts, Dalha basalts and sedimentary formations, and finally Adolei basalts. These results are in conjunction

with permeability. The hydrodynamic characteristics are expressed by the product of the transmissivity by the permeability thickness of aquifers.

It was established that most volcanic rocks, basalts and rhyolites are recent, have more permeability is high. Rhyolites have better permeability than the basalts because of their greater resistance to natural weathering. Over geological time, the alteration and the effects of hydrothermal (clogging of the pores by the deposition of secondary mineralization) volcanic and tectonic activities control the permeability of rocks in different ways. The alteration, hydrothermal and volcanic tend to reduce or cancel the permeability as saying that tectonic activity can restore some of the original permeability but does not completely offset the effects of the first two factors. Sedimentary rocks of the Holocene and Pleistocene, implemented in the same period as the Gulf basalts and basalts stratoide, were generally subject to the same geological conditions. It seems however that these sedimentary rocks have a lower permeability than the basalts. Their permeability is rather dependent on the proportion of clay and silt content in the sediments.

3.3. Water sampling and analytical methods

Several water samples were collected using standard sampling procedures (ISO, 1993) from the study area in May 2011 and March 2012, the dry season. Sampling was primarily from the Gulf basalt aquifer (17) which has been exploited for the supply of drinking water in Djibouti City, and the inferoflux aquifer (9) in the Ambouli Wadi. Waters was also sampled from the Dalha basalts aquifer (6) (**Figure 3.21**). The groundwater chemistry of the volcanic aquifer and the inferoflux aquifer have been studied in terms of the major ionic constituents (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ and Br^-) and the physical parameters (pH, electrical conductivity, and the temperature). Physical parameters were measured *in situ* using multi-parameter WTW Universal Conductivity Meter. Each sample was filtered through a 0.45 μm filters (cellulose acetate membrane) and stored in four polyethylene bottles. For every sample, one bottle was immediately acidified with ultra-pure acid (HNO_3) for the determination of cations and another was left unchanged to determine the presence of anions. All samples were immediately kept in a freezer to maintain 4°C at lab temperature. The bottles intended to be used for bicarbonate analysis are

frozen and kept from the light. Bicarbonate was analyzed using an automatic titrator (Metrohm; model Titrino 736 GP) with a micro pH electrode. Titrations were carried out on 1 mL of water with 0.02 mol.dm⁻³ HCl. Chloride, sulfate, nitrate and bromide were measured by Dionex DX 500 ion chromatograph (IC) equipped with a separation column (Ion Pac As, 18.4×250 mm) and an ED 40 electrochemical detector. Sodium, calcium, magnesium and potassium were determined using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES; Varian, Liberty Series II, axial view). The accuracy of the chemical analysis was verified by calculation ion-balance errors where the admitted errors are generally around 10%.

To achieve our goals, we incorporated into this study the physico-chemical and isotopic analyses of water from boreholes in the volcanic aquifers of Djibouti from 2004 to 2009. We also incorporated the outcome of sampling in 2007 generated by the boreholes (AM1, AM2, AM3, AM4, AM5) and piezometers (AMP1, AMP2, AMP4) from the Hydrogeological Experimental Site (HES) of Atar. These data were collected from the Laboratory of Geochemistry at Research and Study Center of Djibouti (CERD).

The change in conductivity and temperature as a function of depth was measured using a KLL-Q probe. Based on the results of conductivity and temperature, drillings AM1, AM2 and AM5 were collected at three levels; deep drilling AM3 at two levels; and piezometric wells AMP1, AMP2, and AMP4 at one level.

Stable isotope ($\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$) were analyzed in laboratory IDES at University of Paris-Sud in 2007. The aim was to measure whether the content of ^{18}O is in equilibrium in water with known CO_2 isotopic composition according to the classical method of (Epstein and Mayeda 1953). Hydrogen was sampled by reduction of water over zinc and kept at 480°C according to the Coleman et al. (1982) method. The relation between $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ and D/H were measured by a mass spectrometer. The content of heavy isotopes was transformed into delta units.

$$\delta_A (\text{‰}) = \left[\left(\frac{R_A}{R_{Std}} \right) - 1 \right] * 1000$$

$$R_A = \frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} \text{ or } \frac{{}^2\text{H}}{{}^1\text{H}} : \text{Isotopic relation of the sample.}$$

R_{Std} is the international isotopic indicator of V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) and distributed by the International Agency of Atomic Energy. The SMOW and the V-SMOW (Craig, 1961) are very similar indicators, representing the average isotopic content of ocean water ($\delta^{18}O$ vs SMOW = 0‰, δ^2H vs SMOW = 0‰). Uncertainty Measurement is 2‰ for the deuterium and 0.2‰ for the oxygen-18.

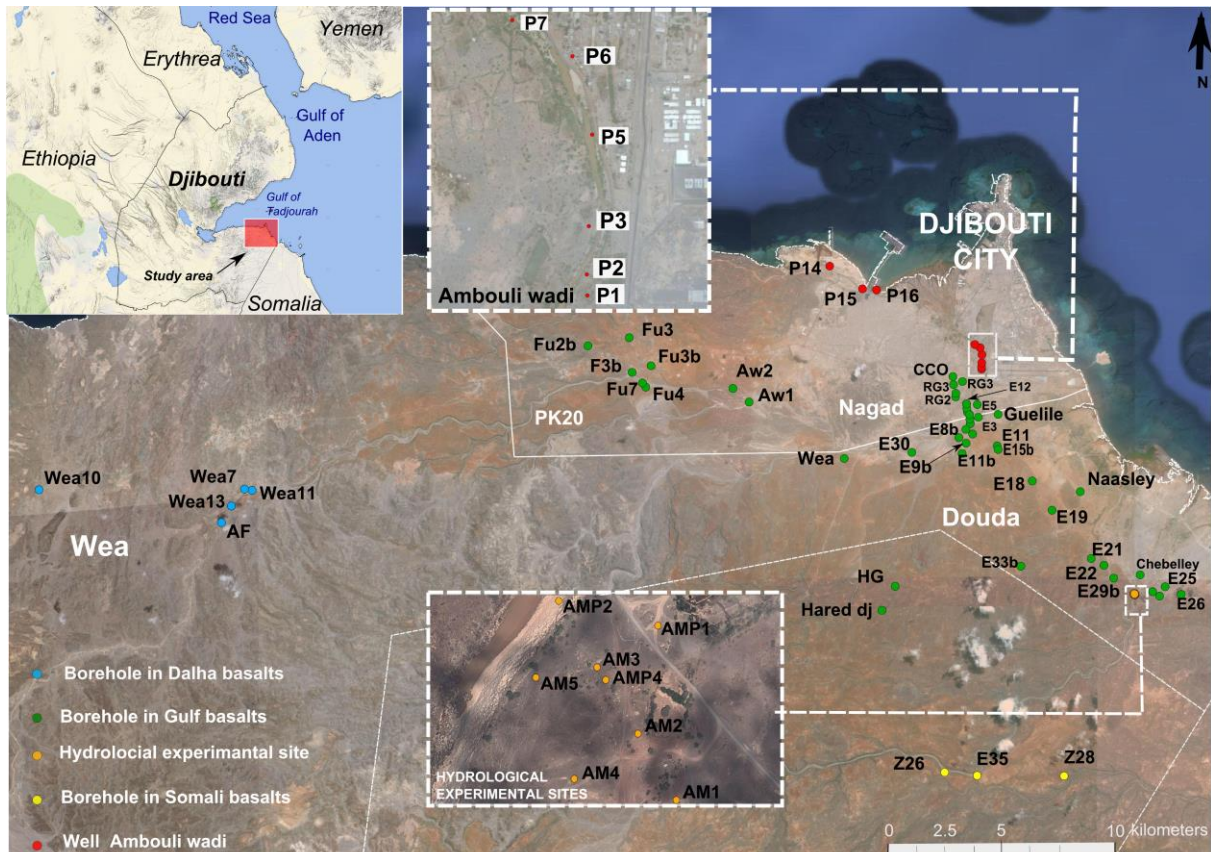


Figure 3.21. Location map of study area.

3.4. Results and discussion

3.4.1. Profiles of conductivity and temperature in boreholes and piezometers of the hydrogeological experimental site (SEH).

At the HES, variation of the total mineralization according to depth in five of the eleven studies' boreholes demonstrates a clear chemical stratification of the groundwater. Two main levels were detected from the log plots of conductivity and temperature versus depth **Figure 3.22**. The superficial level, limited to the first 10

meters from the static level (about 28 m depth), shows high temperatures (around 37 ° C) and conductivity (between 800 and 3000 $\mu\text{S/cm}$). Below 40 m we find slightly higher temperatures and the conductivities are average between 5000 and 16000 $\mu\text{S/cm}$.

According to the boreholes, three conductivity levels can be distinguished:

1. A surface level of low conductivity (500-3000 $\mu\text{S/cm}$) is occupied by the fresh water infiltrated into the ground by charging level;
2. A transitional level (3000 to 6000 $\mu\text{S/cm}$) corresponding to the mixing zone between the surface freshwater and deep saltier water; and,
3. A brackish water level (10000 to 16000 $\mu\text{S/cm}$) characterized by high mineralization, unfit for human consumption and irrigation.

Two water categories are, a priori, distinguished according to the electrical conductivity. The waters are considered potable for conductivities between 500 and 5000 $\mu\text{S/cm}$ and brackish waters beyond 5000 $\mu\text{S/cm}$. Hereafter, salt water and freshwater of the experimental site are distinguished respectively by HES_Salt and HES_Fresh.

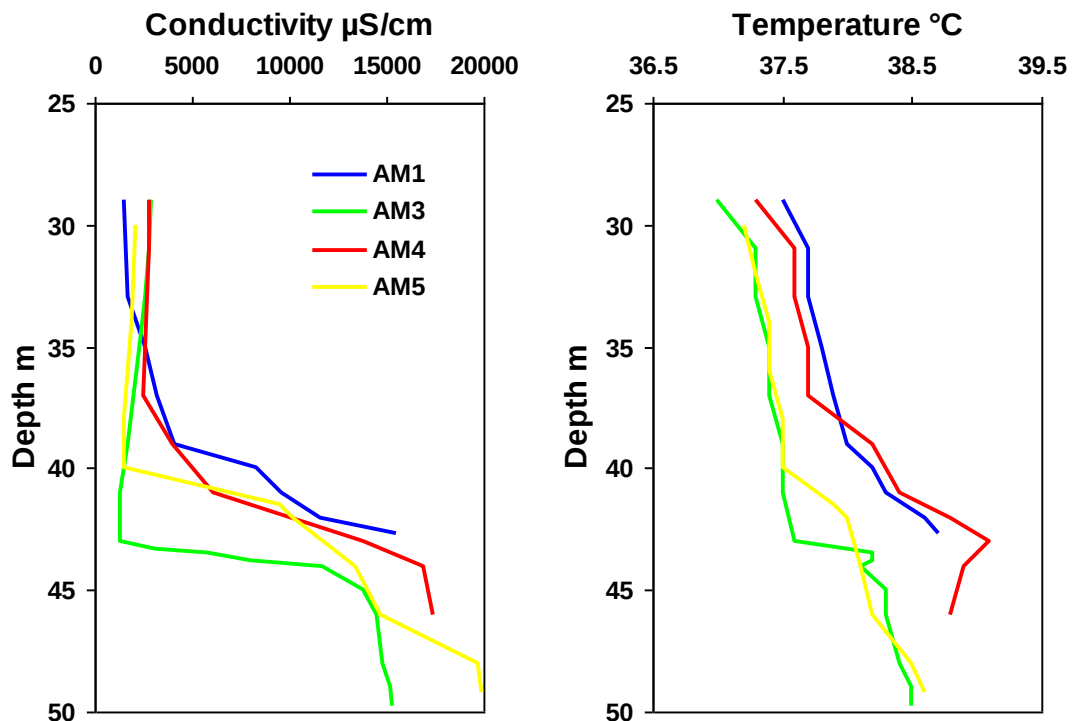


Figure 3.22. *Electrical conductivity and Temperature carried out on SEH piezometers showing the freshwater-saltwater relationship.*

3.4.2. Hydrochemistry analyses and water type facies.

Table 3.10 summarizes the physical parameters in groundwater samples collected from inferoflux, and aquifer volcanic. Measured temperatures at the exit of the wells vary between 27.8 ° C (shallow wells) and 55 ° C for all groundwater boreholes basalts aquifer of Djibouti and adjacent . In the Ambouli basin, the temperature decreases in the flow direction from upstream to downstream: 55 ° C for deep drilling PK20 and 39 ° C for E12. These temperature anomalies could be explained by the geological setting and geodynamics of Djibouti. The spacing of the tectonic plates and the presence of accretion areas such as the Gulf of Tadjourah and the Assal Rift engender the circulation of hot underground water.

The distribution of the electrical conductivities is very heterogeneous in the aquifer supplying the Djibouti city. The electrical conductivity in groundwater from the Gulf basalts ranges from 992 to 7860 $\mu\text{S/cm}$ (mean value 3103 $\mu\text{S/cm}$). They increase from the interior to the coast. They are especially elevated along the coast, downstream of the catchment area in the Ambouli and Nagad sectors. Conversely, they are weak in the southern part of the catchment area, less exploited in the Atar area and inland, with the exception of boreholes E24, E25, E26 and E27, which are at the edge of the Atar Wadi. These boreholes have conductivities between 1116 to 1495 $\mu\text{S/cm}$ (mean value 1303 $\mu\text{S/cm}$). The electrical conductivity in groundwater from the Inferoflux aquifer ranges from 916 to 9460 $\mu\text{S/cm}$ (mean value 5364 $\mu\text{S/cm}$). The electrical conductivity in groundwater from the Dalha basalts ranges from 922 to 2440 (mean value 1461 $\mu\text{S/cm}$).

The electrical conductivity in groundwater from the HES_Salt ranges from 9910 to 15700 (mean value 13690 $\mu\text{S/cm}$). The electrical conductivity in groundwater from the HES_Fresh ranges from 672 to 5130 (mean value 2952 $\mu\text{S/cm}$). Moreover, about three kilometers from the coast on the Guelile piezometer water interface; fresh and salt water was encountered at 50 m depth. The conductivity of the piezometer at 11 km from the coast is 49 300 $\mu\text{S/cm}$ in Hidka Gisiyed (HG) site borehole also has a high conductivity of 20 900 $\mu\text{S} / \text{cm}$. At Djibouti, the conductivity of seawater sample measured is 29900 $\mu\text{S/cm}$.

Basalts aquifers present are commonly recognized basic water (Adam 1984). The pH varies in basic water between 7.05 and 8.6. The pH values for different water samples of this study are very consistent between 7.66 and 8.17.

Table 3.10. *Descriptive statistics for the groundwater parameters.*

Station	Parameter	^a Min	^b Max	Mean	^c St dev
Dalha basalts	Temperature (°C)	27,8	38	34,9	3,18
	El. Cond. (µs/cm)	922	2440	1461,9	498,20
	pH	7,27	8	7,66	0,25
Gulf basalts	Temperature (°C)	33,6	55	42,1	5,64
	El. Cond. (µs/cm)	992	7860	3103,8	1502,80
	pH	7,05	8,49	7,66	0,32
HES_Fresh	Temperature (°C)	36,7	38,2	37,44	0,35
	El. Cond. (µs/cm)	672	5130	2952,8	1493,70
	pH	7,32	7,8	7,54	0,16
HES_Salt	Temperature (°C)	37,5	38,9	38,3	0,55
	El. Cond. (µs/cm)	9910	15700	13690	2294,20
	pH	7,19	7,95	7,55	0,34
Inferoflux	Temperature (°C)	27,1	35,5	32,26	2,59
	El. Cond. (µs/cm)	918	9460	5364,2	2656,90
	pH	7,71	8,6	8,17	0,27
Somali basalts	Temperature (°C)	42	43,5	42,8	0,70
	El. Cond. (µs/cm)	1116	1495	1291,8	136,70
	pH	7,49	8,35	7,83	0,33

^a Minimum, ^b Maximum, ^c Standard deviation

The Piper diagram (Piper 1944) shows a representation of the water samples of our study area. This diagram on **Figure 3.23** shows that all boreholes aligned along the coast are mostly Na-Cl types. The geochemical change facies from groundwater Ca-HCO₃ type upstream , to Na-Cl type downstream situated to the west, in the area of PK20 (Aw, Fu3, Fu4, ...) and south of the Atar boreholes. There is a shift towards a chlorinated calcium magnesium pole with an increasing salinity. These waters are

enriched in Ca, Mg and depleted in Na + K compared to the sea water. The salty water of the volcanic aquifer is chlorinated and sulfated.

The waters of the Dalha aquifer also show a predominance of chlorides, bicarbonates and sulfates, while sodium outweighs the calcium and magnesium. The facies is a chloride - sodium.

Water from domestic wells was sampled from the Ambouli inferoflux aquifer. For all water withdrawn, the dominant ions were chloride and sodium, except the P15 well where the calcium concentration exceeds that of sodium. We have two facies, the most common is the sodium chloride, but calcium chloride sulfate is limited to the Doraleh area.

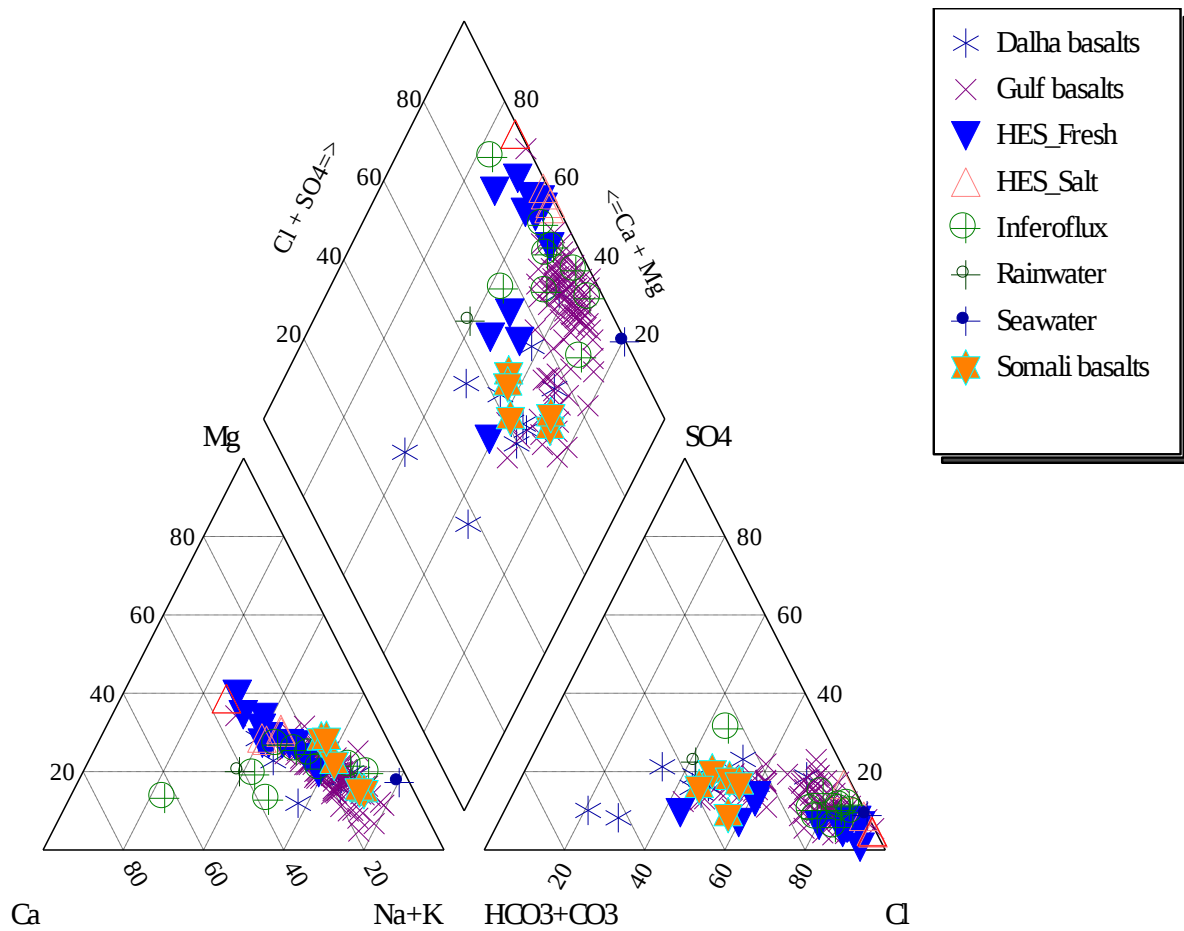


Figure 3.23. Piper plot of the hydrochemical samples.

3.4.3. Assessment of salinization

In **Figure 3.24** a linear positive correlation between log conductivity and log of chloride concentration is shown. The salinity of the study area is affected by chlorides. Chlorides represent the largest proportion of all minerals found in these waters.

To better understand the process of mineralization of groundwater, we will represent the major elements according to chloride. These are considered conservative halogens, do not participate in water-rock interactions, characterize the origin of salinity, and is a mixture tracer (Fidelibus and Tulipano 1986; Tellam and Lloyd 1986). There are many potential sources to account for the saline waters in the aquifer of Djibouti: 1) modern sea water intrusion; 2) old navy seawater intrusion or aerosols; 3) evaporation and evapotranspiration of marine influenced fluids or dissolution of evaporite deposits; and, 4) prolonged water-rock reaction with Cl^- bearing minerals.

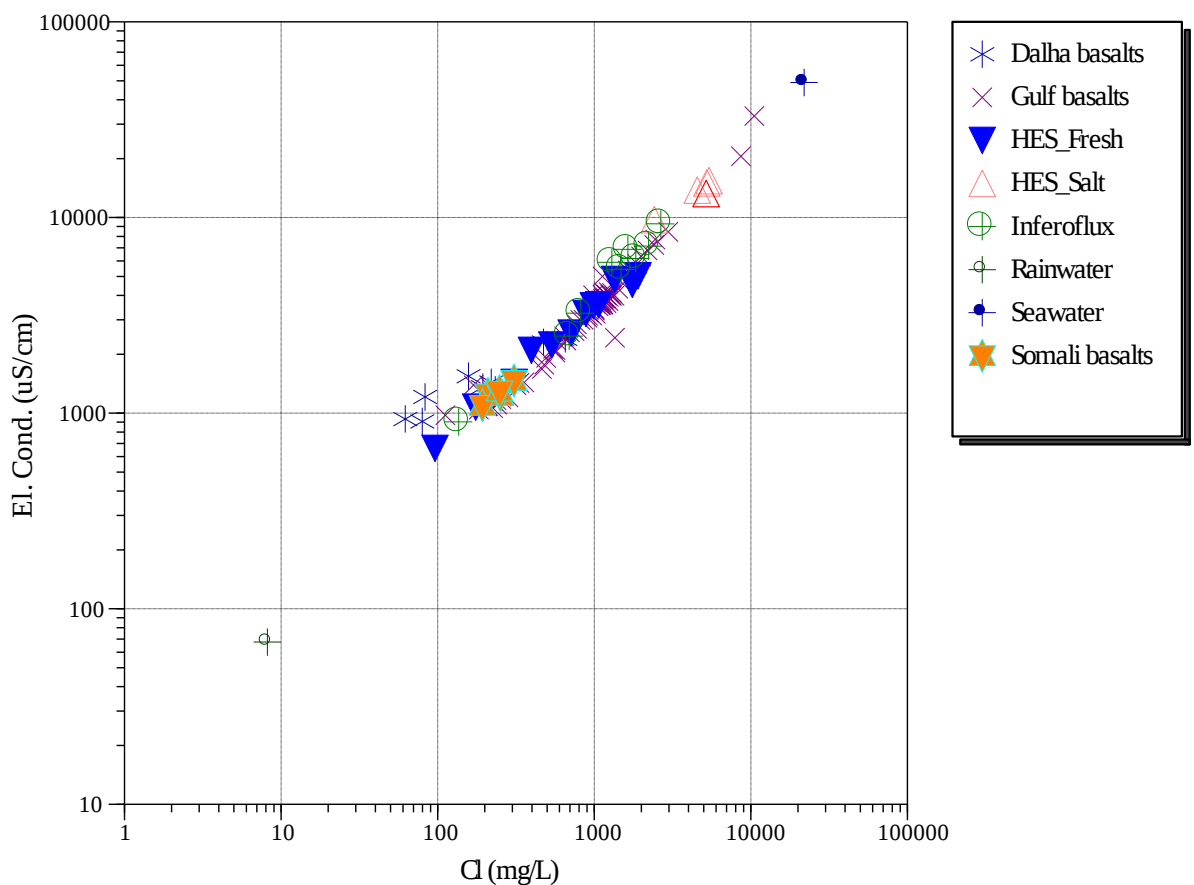


Figure 3.24. *Conductivity versus Concentration on Chlorides.*

The behaviors of chlorite and sodium contents are similar to the EC values of the groundwater. The relationship between sodium and Chloride contents on **Figure 3.25 (a)** show that most of the points are aligned on the seawater mixing line. However, some wells with higher contents of chloride are below this line suggesting existence of a tripolar mixing between fresh water, current sea water, and a solution which contains a source of saline water different from current sea water and represented particularly by the Hidka Gisiyed (HG) well. Surprisingly, located 11 kilometers from the sea, the Hidka Gisiyed well has a TDS of 14 g/l and the water type is calcium-magnesium-sodium-chloride. The **Figure 3.25 (b)** shows the change of calcium as a function of chloride. It was observed that all the data points for sampled water are situated between the marine dissolution line and another line represented by the HG cluster corresponding to the data points of saltier waters of the Gulf basalts aquifer. The same trend was observed for the Na/Cl graphic concerning the spacing of the data points on the marine dissolution line because the levels of Ca and Cl waters are enriched in calcium, but relatively less than chloride as salinity increases. The data points are closer to the HG cluster of and the relationship Ca/Cl decreases. The Na/Cl and Ca/Cl correlation diagrams suggest that the sharp increase in salinity could not be explained by the simple effect of mixing with seawater.

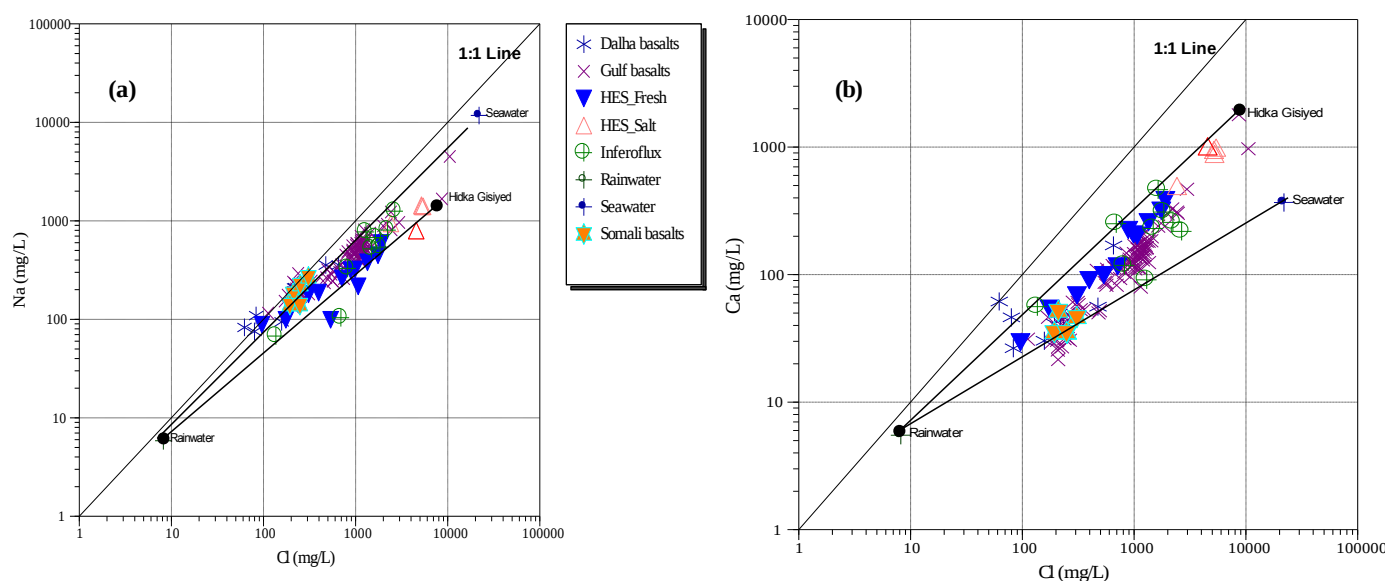


Figure 3.25. (a) Na^+ versus Cl^- , (b) Ca^{2+} versus Cl^- .

The **Figure 3.26** shows the chloride relationship with Mg^{2+} , K^+ , HCO_3^- and SO_4^{2-} . Levels of Mg^{2+} , K^+ and SO_4^{2-} increase with those of chlorides unlike levels of HCO_3^- decreases with a slight downward trend. The understanding of the chemical reactions between sea water and basalts progressed significantly thanks to the submarine hydrothermal studies (Edmond et al., 1982; Michard et al. 1984), on the hot waters of Iceland (TÓmasson and Kristmannsdóttir 1972) and of Djibouti (Sanjuan et al. 1990). The interaction depletes the solution of Mg and SO_4 and enriches it in K, Ca, Li and SiO_2 (Houssein et al. 1993). On the chemical analysis of Hidka Gisiyed borehole, it can be easily noted that there is a decrease of the Na^+ ions concentration and an increase in the Ca^{2+} ions concentration compared to seawater. On the other hand, one would hope for a decrease of the Mg^{2+} ions concentration, which is not the case. This excess in Mg^{2+} could be related to a particular richness in Djibouti basalts of Mg.

The case of the relationship between SO_4^{2-} and Cl^- is more complex. In fact, the brackish water borehole is presently functioning well, like expected, a relationship between SO_4^{2-} and Cl^- inferior to that of sea water. Nevertheless, the majority of water collected shows a $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ relationship that is superior to seawater. This suggests that the non-chloride group of the mixture (freshwater) is relatively rich in SO_4^{2-} .

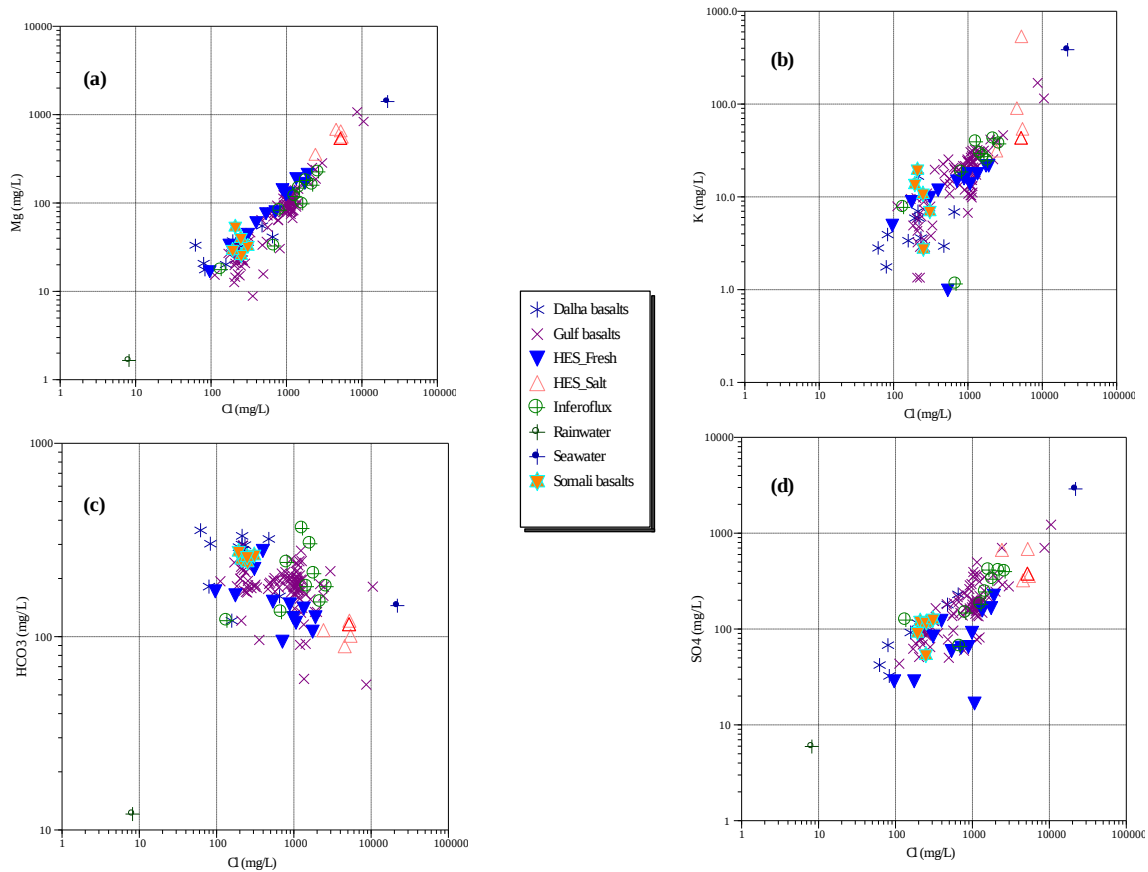


Figure 3.26. (a) Mg^{2+}/Cl^- relationship (mg/l), (b) K^+/Cl^- relationship (mg/l), (c) HCO_3^-/Cl^- relationship (mg/l), (d) SO_4^{2-}/Cl^- .

Br^- is a good indicator of the marine water influence and evaporation. The main water reservoir (the ocean) has relatively homogeneous concentrations of Cl^- and Br^- may vary slightly depending on the analytical techniques or local effects (Alcalá and Custodio 2008; Whittemore 1988). The seawater ratio Br^-/Cl^- is relatively constant 3.47×10^{-3} because of the extremely long residence time of these ions in the ocean and the dissolution of halite is usually characterized by a low ratio 0.183×10^{-3} (Marjoua et al. 1997).

Therefore, the Br^-/Cl^- ratio was used to identify different saline flows and their relative contribution to distinguish between natural and anthropogenic causes of salinization; because Br^- and Cl^- are considered conservative ions in the hydrological system (Andreasen and Fleck 1997; Faye et al. 2005). However, most of the groundwater samples have a greater ratio than those of Halite **Figure 3.27 (b)**. These results contradict the hypothesis of Halite dissolution in aquifer formation. Therefore, the dissolution of Halite excludes the possibility of the mineralization processes in these waters. The correlation between Br^- and Cl^- **Figure 3.27 (a)** proves that most of the

points fall on the mixing line between meteoric water and seawater lines suggesting the influence of the seawater.

Nevertheless, the correlation between Br^- and Cl^- does not indicate two different tendencies; all the points are aligned in the immediate vicinity of a mixing line with seawater. This is to say that the source of HG type salinity presents a Br^-/Cl^- ratio that is very close to sea water and could not possibly correspond to modified sea water by water-rock interaction.

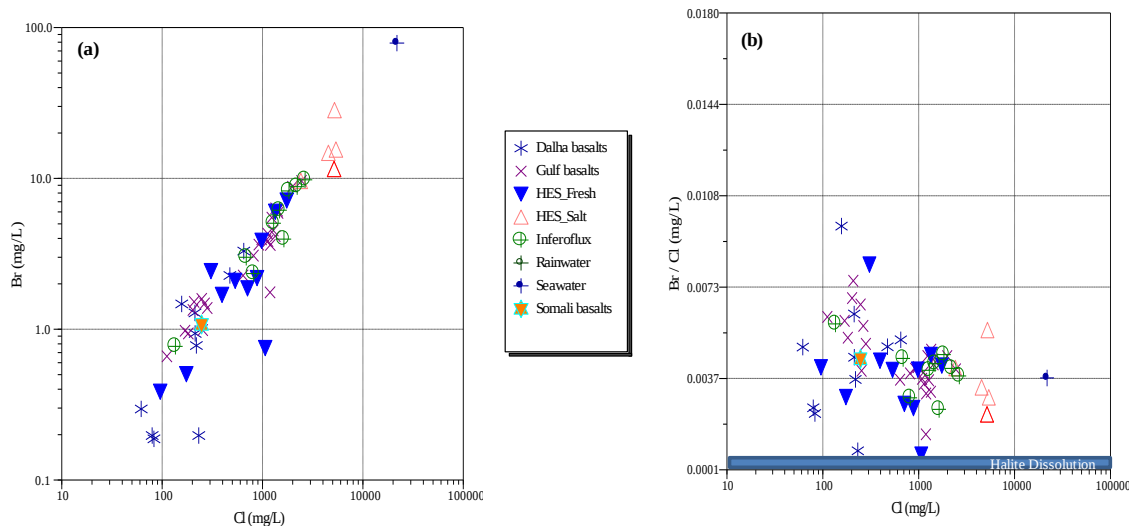


Figure 3.27. Br^- versus Cl^- (a) and Br^-/Cl^- ratio versus Cl^- (b).

The **Figure 3.28** shows the principal relationships characterizing the concentration of chloride salinity indicators. Dotted and solid lines correspond respectively to the characteristic relationships measured from seawater and HG. Most points are divided between seawater and the HG borehole lines which is the saltiest borehole of the aquifer. Plus, it is systematically observed that a trend of salty points close on the HG line. The chemical results showed that the waters of the Djibouti aquifer are affected by marine infiltration. In addition there is a chemical change in the water in contact with the encasing rock which tends towards a chemical facies observed on the HG borehole. A mixture of water with brackish water symbolized by the HG borehole may also explain the evolution of the mineralization of the aquifer waters. Mixing with the brackish water is probably accentuated by exploitive pumping.

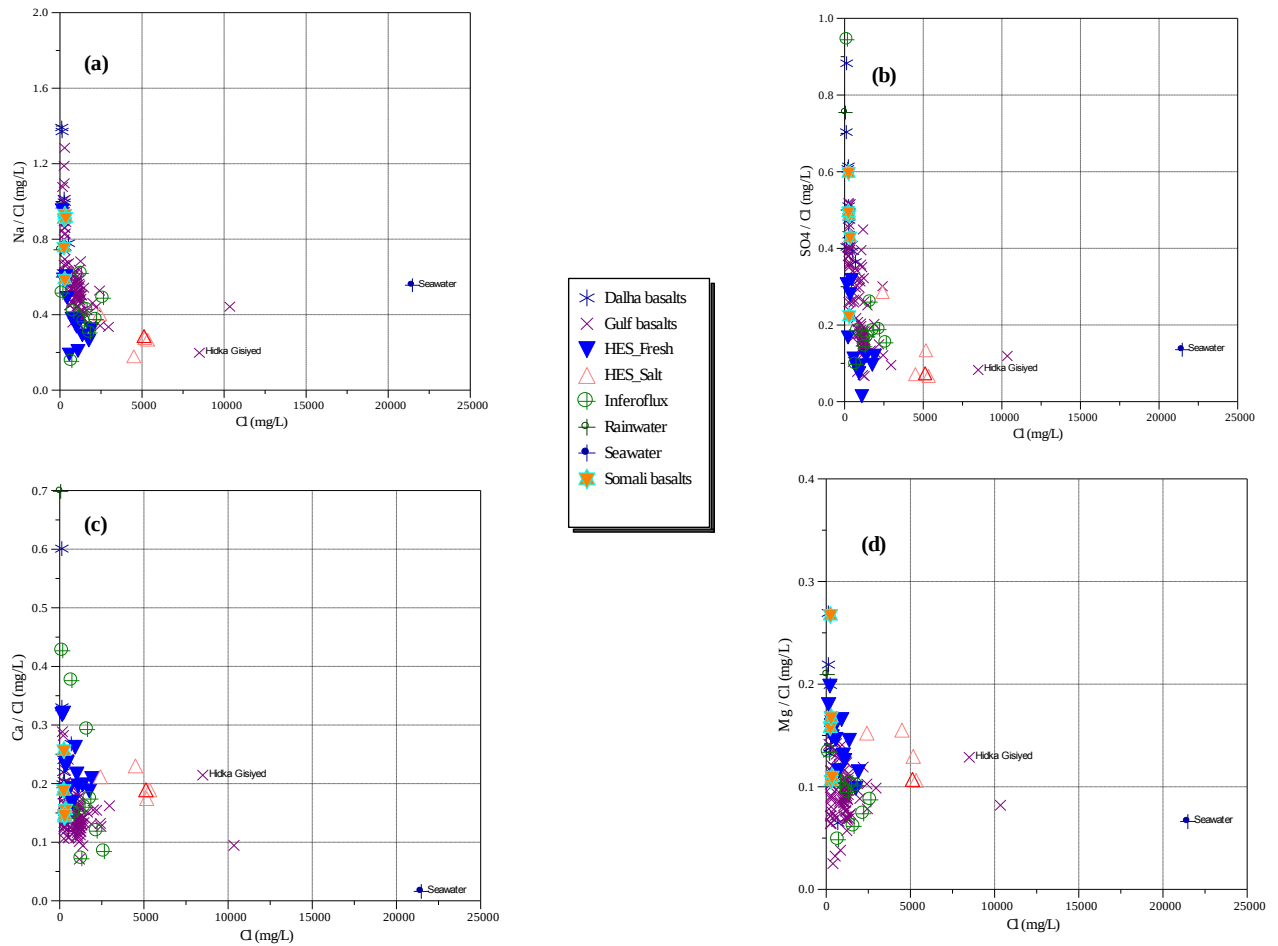


Figure 3.28. Na^+/Cl^- , SO_4^{2-}/Cl^- , Ca^{2+}/Cl^- , and Mg^{2+}/Cl^- ratio relationship (mg/l) with chlorides.

3.4.4. $\delta^{18}O$ and δ^2H isotopes geochemistry

The Oxygen-18 and Deuterium composition ranges from -1.73 ‰ to 0.53 ‰ and from -8.73 ‰ to 0.96 ‰ respectively in the groundwater of the Gulf basalts aquifer. In HES the $\delta^{18}O$ shows no significant difference between salted samples and fresh samples and δ^2H is relatively enriched in HES_Salt samples. The stable isotopes low variability shows that evaporation or condensation phenomena that might influence $\delta^{18}O$ and δ^2H contents are quite insignificant. The groundwater Inferoflux aquifer shows an increase in salinity which, in some cases, seems to be accompanied by an enrichment of heavy water isotopes. Contents of the stable isotopes range from -0.87 ‰ to 2.17 ‰ in Oxygen-18 and -5.8 ‰ to 12.22 ‰ in Deuterium. These results clearly show that water of inferoflux aquifer is enriched on stable isotope and has the characteristics of the evaporated water. This hypothesis is supported by the

shallowness of the inferoflux aquifer under constant atmospheric evaporation. The effect of evaporation would therefore remain very local.

The $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ value of water from boreholes and well samples are plotted and compared to Local Meteoric Water Line (LMWL) defined from isotopic reference data at Addis Ababa station and Global Meteoric Water Line (GMWL), whose equations are respectively **Figure 3.29** :

LMWL: $\delta^2\text{H} = 7.2 \delta^{18}\text{O} + 12$ (Kebede et al. 2005)

GMWL: $\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$

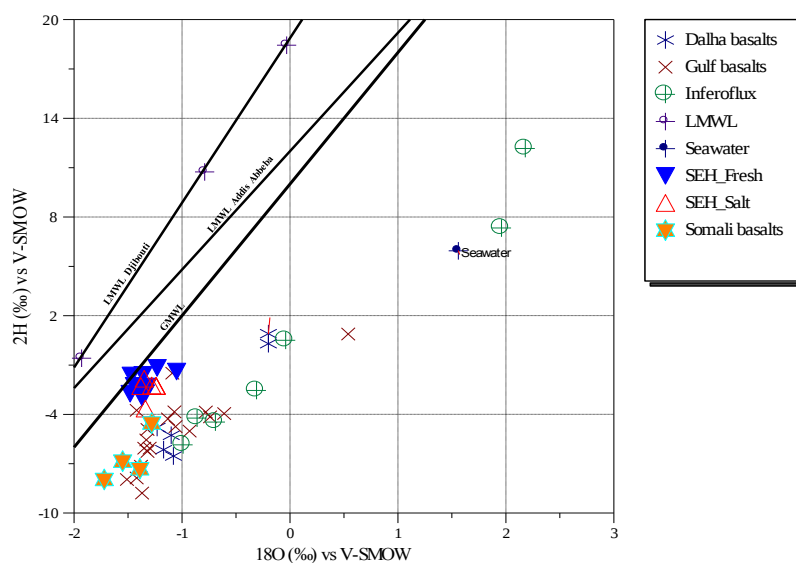


Figure 3.29. Relationships between $\delta^2\text{H}$ and $\delta^{18}\text{O}$.

The groundwater isotopic data cluster below the Global Meteoric Water Line (GWML) (Craig, 1961). Two assumptions are possible to explain the deviation from the meteoric line, (1) Most of the points are aligned on the seawater mixing line, therefore an influence of the sea water could be possible, (2) The enrichment in heavy isotopes of waters could be assigned to a process of evaporation. The environmental isotopes ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) have been used with major ion chemistry to identify the source of salinity and to discuss more on these two assumptions.

The relationship between conservative ion (Cl^-) and the contents of stable isotopes of water ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) shows that the contents of heavy isotopes vary slightly when the salinity increases significantly. This case does not correspond to an evolution by

evaporation, but rather to an acquisition of salinity by dissolution of salts or mixing with seawater Fig 10. In addition,

Figure 3.30a shows, for the low concentrations of Cl^- (<1500mg/l), an enrichment of the deuterium concentration, passing from -8 ‰ to -2 ‰, then the deuterium concentration of the samples containing salted water are stabilized around -2 ‰. This could be suggested by the mixing of recharge water and salt water coming from the sea.

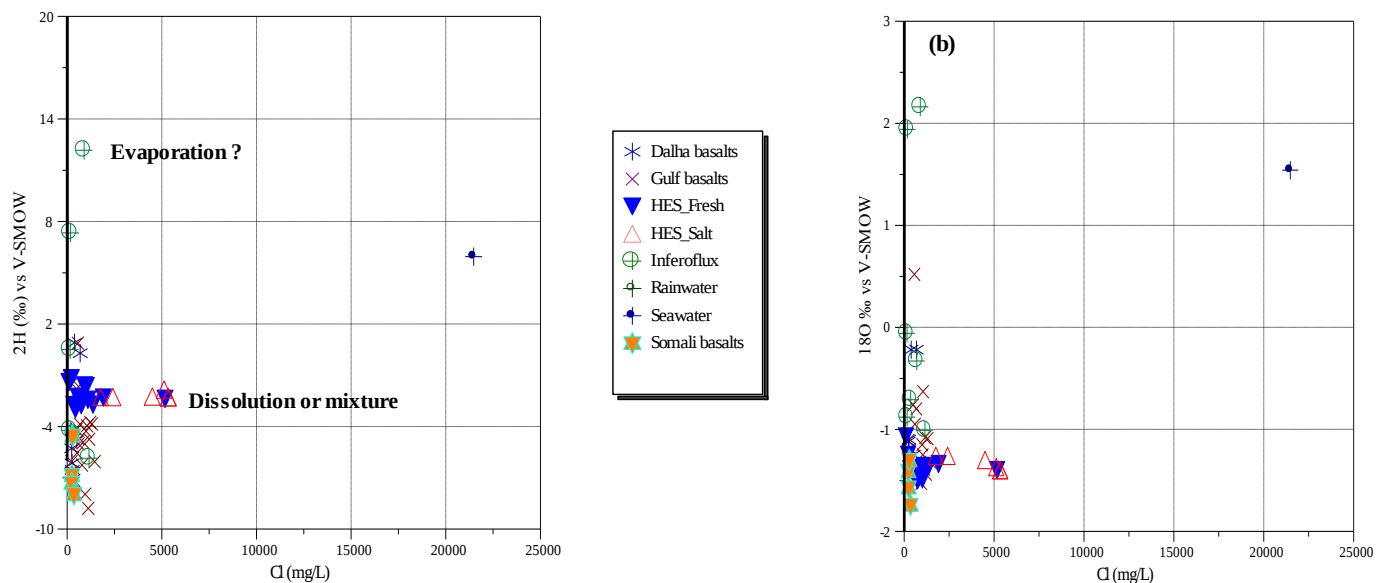


Figure 3.30. Chloride- $\delta^2\text{H}$ diagram (a), Chloride- $\delta^{18}\text{O}$ diagram (b).

3.5. Conclusion

This work has focused on the supply of drinking water from a volcanic aquifer for Djibouti City. This is a coastal aquifer, submitted to an arid climate, formed from fractured basalts, and scoria dated from 1 to 9 million years, interlaced with sedimentary levels. The results of the chemical analysis show that the groundwater facies change from Ca-HCO_3 types upstream to Na-Cl type downstream. The combination between stable isotope ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) and chloride (Cl^-) data indicate that the salinity of the groundwater is partly due to a mixture with modern seawater. Neither the evaporation of water before and during percolation, nor the evaporitic dissolution (halite), was found. However, the contribution of another source of salinity (possibly old sea water modified by water rock interaction) was also highlighted.

3.6. References

- Adam A (1984) Hydrochimie et hydrologie isotopique de la partie septentrionale de la République de Djibouti. Hydrochemistry and isotope hydrology of the northern part of the Republic of Djibouti. In French. PhD Thesis, Univ. Paris-Sud
- Alacala FJ, Custodio E (2008) Using the Cl/Br ratios as a tracer to indentify the origin of salinity in aquifers in Spain and Portugal. *J Hydrol* 359: 189–297
- Andreasen DC, Fleck WB (1997) Use of bromide: ratio to differentiate potential sources of chloride and shallow, unconfined aquifer affected by brackish-water intrusion. *Hydrogeol J* 5(2):17–26
- Arthaud F, Choukroune P, Robineau B (1980). Tectonique, microtectonique et évolution structurale du golfe de Tadjoura et du Sud de la dépression Afar (Rép. de Djibouti). Tectonics, structural evolution and microtectonic Gulf of Tadjoura and southern Afar depression (Republic of Djibouti). In French. *Bull Soc Fr Geol* XXII (6): 901-908
- Audin J, Vellutini P, Coulon C, Piguet P, Vincent J, (1990) The 1928–1929 eruption of Kammourta volcano—Evidence of tectono-magmatic activity in the Manda-Inakir rift and comparison with the Asal Rift, Afar depression, Republic of Djibuti. *Bull. Volcanol* 52: 551-561
- Barberi F, Bonatti, E, Marinelli G, Varet J (1974) Transverse tectonics during the split of a continent: data from the Afar rift. *Tectonophysics* 23: 17-29
- Belkhiri L, Mouni L, Boudoukha A (2012) Geochemical evolution of groundwater in an alluvial aquifer: Case of El Eulma aquifer, East Algeria. *J. of African Earth Sciences* 66–67: 46-55
- Bouchaou L, Hsissou Y, Krimissa M, Krimissa S, Mudry J (2005) 2H and 18O isotopic study of ground waters under a semi-arid climate. In *Environmental Chemistry, Green chemistry and pollutants in ecoststems*, Lichtfouse, E., Schwarzbouaer, J., Robert, D. (Eds), Springer., Berlin, pp 57-64
- Bouh H (2006) Etude de l'aquifère basaltique de Djibouti et des aquifères adjacents: Approche hydrochimique et isotopique. Study of the basaltic aquifer Djibouti and adjacent aquifers: hydrochemical and isotopic approach. In French. PhD Thesis, Univ Paris XI
- BGR Bundesanstalt fur Geowissenschaften und Rohstoffe (1982) Inventaire et mise en valeur des ressources en eau de la Republique de Djibouti. Inventory and development of water resources of the Republic of Djibouti. In French. Unpublished report. Volume 1, Hannover
- Coleman ML, Shepherd TJ, Durham JJ, Rouse JE, Moore GR (1982) Reduction of water with zinc for hydrogen isotope analysis. *Anal Chem* 54:993–995
- Craig H (1961) Standards for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science* 133:1702–1703
- Daoud, M. A., 2008. Dynamique du rifting continental de 30 Ma à l'actuel dans la partie Sud Est du Triangle Afar. Tectonique et magmatisme du rift de Tadjoura et des domaines Danakil et d'Ali Sabieh, Republique de Djibouti. Dynamics continental

rifting 30 Ma to the present in the South Eastern part of the Afar Triangle. Magmatism and tectonic rift Tadjoura and Danakil areas and Ali Sabih, Republic of Djibouti. In French. PhD Thesis, Univ. Bretagne occidentale-Brest

DISED (2012) Annuaire Statistique de Djibouti. Résultat de 2011. Ministère de l'Economie et des Finances Chargé de l'Industrie et de la Planification. Statistics Djibouti directory. Result of 2011. Ministry of Economy and Finance Officer Industry and Planfication. In French. Edition 2012. published report, p 121

Edmond JM, Von Damm K, McDuff R (1982) Chemistry of hot springs on the East Pacific Rise and their effluent dispersal

Epstein S, Mayeda T (1953) Variation of O18 content of waters from natural sources. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 4, 213-224

Faye S, Maloszewski P, Stichler W, Trimbom P, Cissé Faye S, Bécaye Gaye C (2005) Groundwater salinization in the Saloum (Senegal) delta aquifer: minor elements and isotopic indicators. *Science of the total environment* 343: 243-259

Fidelibus M, Tulipano L (1986) Mixing phenomena owing to sea water intrusion for the interpretation of chemical and isotopic data of discharge waters in the Apulian coastal carbonate aquifer (southern Italy). *Proceedings of 9th SWIM.*, The Netherlands, pp. 591-600

Gasse F (1975) L'évolution des lacs de l'Afar central (Ethiopie et TFAI) du plio-pléistocène à l'actuel. The evolution of lakes in central Afar (Ethiopia and TFAI) of Plio-Pleistocene to the present. In French. PhD Thesis, Univ. Paris VI

Gasse F, Fournier M, Richard O, Ruegg JC (1983) Carte géologique de la République de Djibouti à 1:100 000. Feuille de Djibouti, in : ISERST, Ministère Français de Coopération. Geological Map of the Republic of Djibouti at 1/100,000. Notice of Djibouti Sheet. ORSTOM, Paris, p 131

Hamouda MFB, Tarhouni J, Leduc C, Zouari K (2011) Understanding the origin of salinization of the Plio-quaternary eastern coastal aquifer of Cap Bon (Tunisia) using geochemical and isotope investigations: *Environmental Earth Sciences* v. 63, no. 5, p. 889-901

Houmed-Gaba, A., 2009 . Hydrogéologie des milieux volcaniques sous climat aride: caractérisation sur site expérimental et modélisation numérique de l'aquifère basaltique de Djibouti (Corne de l'Afrique). Hydrogeology of volcanic environments under arid climate: characterization of experimental site and numerical modeling of basaltic aquifer Djibouti (Horn of Africa). In French. PhD thesis, Univ. of Poitiers

Houssein I, Jalludin M (1996) The salinity of Djibouti's aquifer. *Journal of African Earth Sciences* 22, 409-414.

Houssein I, Michard G, Dupre B (1993) Interaction eau-roche au voisinage de l'équilibre: utilisation simultanée des éléments majeurs, des éléments traces et des isotopes. *Comptes rendus de l'Académie des sciences. Série 2, Mécanique, Physique, Chimie, Sciences de l'univers, Sciences de la Terre* 316, 77-83

Hsissou Y, Chauve P, Mania J (1996) L'aquifère des calcaires du Turonien (Bassin du Tadla, Maroc). Alimentations locales et lointaines à partir de l'Atlas. *J. Hydrol* 183, 433-443

- ISO (International Standard Organisation), 1993. Water Quality - Sampling- Part 11: Guidance on Sampling of groundwaters . ISO 5667-11.
- Jalludin M (1993) Propriétés géométriques et hydrodynamiques des aquifères en milieux volcaniques fissurés sous climat aride. République de Djibouti. Geometric and hydrodynamic properties of aquifers in fissured volcanic environments under arid climate. Republic of Djibouti. In French. PhD thesis, University of Poitiers
- Jalludin M (2007) Groundwater and the challenges for the future water supply of the Republic of Djibouti in an arid climate (Horn of Africa): Aquifer Systems Management, Darcy's Legacy in a World of Impending Water Shortage: Selected Papers on Hydrogeology 10, p. 127
- Jalludin M, Razack M (1994) Analysis of pumping tests, with regard to tectonics, hydrothermal effects and weathering, for fractured Dalha and stratiform basalts, Republic of Djibouti. J. Hydrol. 155, 237-250.
- Jalludin M, Razack M (2004) Assessment of hydraulic properties of sedimentary and volcanic aquifer systems under arid conditions in the Republic of Djibouti (Horn of Africa). Hydrogeol J 12:159–170
- Kebede S, Travi Y, Alemayehu T, Ayenew T (2005) Groundwater recharge, circulation and geochemical evolution in the source region of the Blue Nile River, Ethiopia. Applied Geochemistry 20: 1658-1676
- Kouzana L, Mammou AB, Felfoul MS (2009) Seawater intrusion and associated processes: case of the Korba aquifer (Cap-Bon, Tunisia). Comptes Rendus Geoscience 341: 21-35
- Krimissa S, Michelot JL, Bouchaou L, Mudry J, Hsissou Y (2004). Sur l'origine par altération du substratum schisteux de la minéralisation chlorurée des eaux d'une nappe côtière sous climat semi-aride (Chtouka-Massa, Maroc). Comptes Rendus Geoscience 336: 1363-1369
- Marjoua A, Olive PH, Jusserand C (1997) Apports des outils chimiques et isotopiques à l'identification des origines de la salinisation des eaux: cas de la nappe de la Chaouia côtière (Maroc). Contributions of chemical and isotopic tools to identify the origins of salinization: the case of the Chaouia coastal aquifer (Morocco). In French. Rev Sci Eau 10(4):489–505
- Michard G, Albarede F, Michard A, Minster JF, Charlou JL, Tan N (1984) Chemistry of solutions from the 13 N East Pacific Rise hydrothermal site. Earth and Planetary Science Letters 67: 297-307
- ONEAD Office Nationale des eaux et de l'Assainissement de Djibouti 2010. Rapport d'activité. In french. Unpublished report. Djibouti.
- Ozer P, and Mahamoud A (2013). Recent Extreme Precipitation and Temperature Changes in Djibouti City (1966–2011). Journal of Climatology 2013.
- Piper AM (1944) A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. American Geophysical Union Transaction, Hydrology pp 914–923
- Sanjuan B, Michard G, Michard A (1990) Origine des substances dissoutes dans les eaux des sources thermales et des forages de la région Asal-Ghoubbet (République de Djibouti). Journal of Volcanology and Geothermal Research. 43: 333-352

Tellam J, Lloyd J (1986) Problems in the recognition of seawater intrusion by chemical means: an example of apparent chemical equivalence: Quarterly. Journal of Engineering Geology and Hydrogeology 19: 389-398

Tomasson J Kristmannsdóttir H (1972) High temperature alteration minerals and thermal brines, Reykjanes, Iceland. Contributions to mineralogy and petrology 36 : 123-134

Varet J, Gasse, F (1978) Carte géologique de l'Afar central et méridional (Ethiopie et TFAI) au 1/500 000, CNRS-CNR, Geotechnip: La Celle Saint-Cloud, France

Whittemore D (1988) Bromide as a tracer in ground-water studies: geochemistry and analytical determination, in Proceedings National Water Well Association. Ground Water Geochemistry in : Conference, Colo1988., Denver pp339-359

Zghibi A, Zouhri L, Tarhouni J, Kouzana L (2013) Groundwater mineralisation processes in Mediterranean semi-arid systems (Cap-Bon, North east of Tunisia): hydrogeological and geochemical approaches. Hydrological Processes. 27: 3227-3229

Chapitre 4

Assessment of chemical quality of groundwater in coastal volcano- sedimentary aquifer of Djibouti.

Chapitre 4 - Assessment of chemical quality of groundwater in coastal volcano-sedimentary aquifer of Djibouti.

Abdoulkader Houssein Ahmed^{1,2}, Waiss Elmi Rayaleh², Baghdad Ouddane¹

1. Université de Lille 1, Équipe Physico-chimie de l'Environnement C8, LASIR UMR CNRS 8516, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex - France.

2. Université de Djibouti, Centre de Recherche Universitaire, Avenue Georges Clemenceau, 1904 Djibouti.

*Corresponding author. Tel.: +33 (0) 3 20 43 44 81,

E-mail address: baghdad.ouddane@univ-lille1.fr

Abstract

The present study was carried out in volcano-sedimentary aquifer of Djibouti to evaluate the current status of hydrogeochemical contaminants and their sources in groundwater. Groundwater samples collected essentially from the volcanic and inferoflux aquifers were analyzed for quality on physicochemical parameters (EC, pH, Temperature, Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Br^- , F^-), minor and trace elements (Li, Ba, B, Sr, Si, Al, Cr, Fe, Mn, Mo, Pb, Co, Cu, Ni, Zn, Ti, V, As, Se). The interpretation of hydrochemical data is shown numerically and graphically through the Piper diagram, the multivariate statistical analysis, binary diagram, the calculation of the saturation indexes, the index of base exchanges and ratio of Na^+/Cl^- , $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$, $\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-$. The seawater intrusion and ionic deviation in the groundwater were calculated using the chloride concentration. The processes can be used as indicators of seawater intrusion progress. Based on these representations, study reveals three groundwater quality groups identified and the quality of water supply has more deteriorated by seawater intrusion. Seawater intrusion into the Gulf basalts aquifer

has been observed in nearly 12 percent of the study area. The toxic element (As and Se) have already exceeded the maximum permissible of drinking water in almost the entire in the Gulf basalts aquifer affected by seawater intrusion. Good cross-correlations were found between As, Se, with electrical conductivity and among other minor and trace elements such as Br, B, Sr, Co and Cr indicate that all these elements are mainly controlled by nature/geogenic process.

Key-Word: *Hydrogeochemistry; Salinization processes; Multivariate statistical analysis; Geochemistry methods; Volcano-sedimentary aquifer; Djibouti.*

Submitted to Journal of Geochemical Exploration (16/10/2014)

4.1. Introduction

The continuous and drastic increase demands, due to the rapid growth urban and population growth have led to overexploitation of groundwater (Jameel and Sirajudeen 2006), and have severely depleted its quantity and quality. Numerous recent hydrogeochemical studies confirm that salinity is one of the main causes of deterioration of groundwater quality of coastal aquifers subjected to an arid climate (Belkhiri et al. 2012; Bouchaou et al. 2008; Cardona et al. 2004; Djabri et al. 2008; El Yaouti et al. 2009; Fakir et al. 2001; Ghabayen et al. 2006; Moussa et al. 2012a; Vengosh et al. 2005; Zghibi et al. 2014). (Cruz-Fuentes et al. 2014) listed several mechanisms explaining salinization process in coastal areas such as seawater intrusion, concentration by evapotranspiration, hydrogeological characteristics of the aquifer, water-rock interaction and human influence.

In the coastal and arid area, groundwater resources of Djibouti suffering quality degradation resulting from overexploitation due to accelerated urbanization. This degradation is stated by an increase in the salinity of the groundwater (Bouh 2006; Houssein and Jalludin 1996). Indeed, since the early 1960s to the present day, water supply in the city of Djibouti based exclusively on the exploitation of the basaltic aquifer of Djibouti. Recharging of the aquifer occurs in the rare favor of wadis's flow. Because surface basalts are impermeable due to weathering, infiltration occurs exclusively in sedimentary formations located in the wadi bed (Jalludin and Razack 1994). This direct storm-water infiltration in the superficial formations has the

underlying risk of groundwater contamination. The waters of these aquifers are in contact with red clay, alluvial sediments, altered basalt and basaltic scoria (Houmed Gaba 2009). These basaltic rocks naturally contain significant quantities of trace metals in the form of oxides, carbonates or sulfide. (Floor and Román-Ross 2012) reported the natural source of the elements metals include hydrothermal activity, host rock interaction, volcanic ash and leaching from soils. Heavy metals are likely to be relegated and mobilized by the phenomena of leaching, salinization or a change in acid-base conditions. Groundwater in volcanic aquifer of the Main Ethiopian Rift contains a high concentration of trace elements exceeding the concentration found in groundwater anywhere in Europe (Reimann et al. 2003).

The objectives of this study are to determine what part of the aquifers is currently affected by seawater intrusion due to the overexploitation of the groundwater reserve, and to examine the relationship between groundwater chemistry and geology in the volcanic aquifers in order to better understand the dominant hydrogeochemical processes governing spatial variation in chemical composition of the groundwater. To achieve these objectives, multivariate statistical analysis and geochemical methods were used to characterize and classify groundwater quality.

4.2. Materials and methods

4.2.1 Study area

The study area is located on the East African Rift system where geology is resulting from the two other ridges of Red Sea and Gulf of Aden (**Figure 4.31**). This region has an arid climate, with a mean rainfall yearly precipitation of 44 mm over the last 5-years period and with an average temperature of 31.0°C (Ozer and Mahamoud 2013). The Djibouti aquifer, exploited for drinkable water supply of Djibouti city, is located on the South East of the Republic of Djibouti in the volcanic formations. This coastal aquifer covers a surface of 600 square km that extends in a radius about twenty kilometers between the South and the West of Djibouti city. It is bounded in the East by the Gulf of Aden and in the North by the Gulf of Tadjourah. The basaltic tablelands rise steadily in altitude upstream. These tablelands marked by tectonics are punctuated by volcanic cones aligned along fractures. Surfaces are often covered by weathered red soil. Everything butts up against the massive erosion of

the Bour Ougoul Mountains and is intersected by the river beds defining steep canyons. The geodynamic frame is related to the expansion of the tectonic plates in the region. The Afar Depression results from the activities of three axis of extension (Red Sea, Gulf of Aden, and African Rift valley) over a thirty million year time period. Thus, regular seismic activities and important networks of tectonic fractures are observed in Djibouti. The study area is level with three volcanic series. These are the initial series of the Gulf of Tadjourah, the series of Somali basalts farther south, and the series of Goumarre basalts that intrude into the Somali basalts. The Gulf Basalts (2.8-1 My) of the Djibouti plain unevenly cover the Somali basalts (9-3.4 My) in the South as well as the Dalha basalts (9.3-4 My) and the Mabla rhyolites (15 My) on the West (Jalludin and Razack 1997).

Gulf Basalts include tholeiitic basalts impoverished in light rare earths stemming from the Hayyabley volcano, which origin is attributed to the impoverished deep terrestrial mantle of plume type, and basaltic castings enriched in LREE (light rare earth) coming from the current axis of the Gulf which are associated to the magmatic intrusions fed locally by eruptive centres of fissural type (Daoud 2008). They are often inserted with detrital sedimentary levels of marine and continental origin, scorias, and paleosols (Gasse et al. 1983). The Dalha basalts series consists of a regular pile of basalt flows from a few meters to more than 10 m in thickness, with intercalations of acid lavas, mainly ignimbrite, but also of pumice and rhyolite flows inserted with sedimentary lake formations and detrital limestone (Demange and Stieljes 1975). Between the traps are inserted scorias and paleosol which can exceed a few meters, marking the cessation of volcanic activity.

On the East coast, there is a littoral plain forming a band of a few kilometers wide that collects the floods of various wadis (Ambouli, Atar, Damerjog and Douda) as well as all the elements transported by these wadis. River sediments coming from deltaic cones of the wadis form accumulations of blocks and more or less unrefined basaltic pebbles inserted by silt. The thickness of these deposits can reach 18 to 20 meters (Gasse et al. 1983). The wadi stream beds are covered by recent alluviums which form the inferoflux aquifer. These stream beds would be the place of underground flow of superficial stream bed waters and connections with the basaltic subsoil water. The inferoflux aquifer plays an essential role in the refilling of the basaltic aquifer (Jalludin 1993).

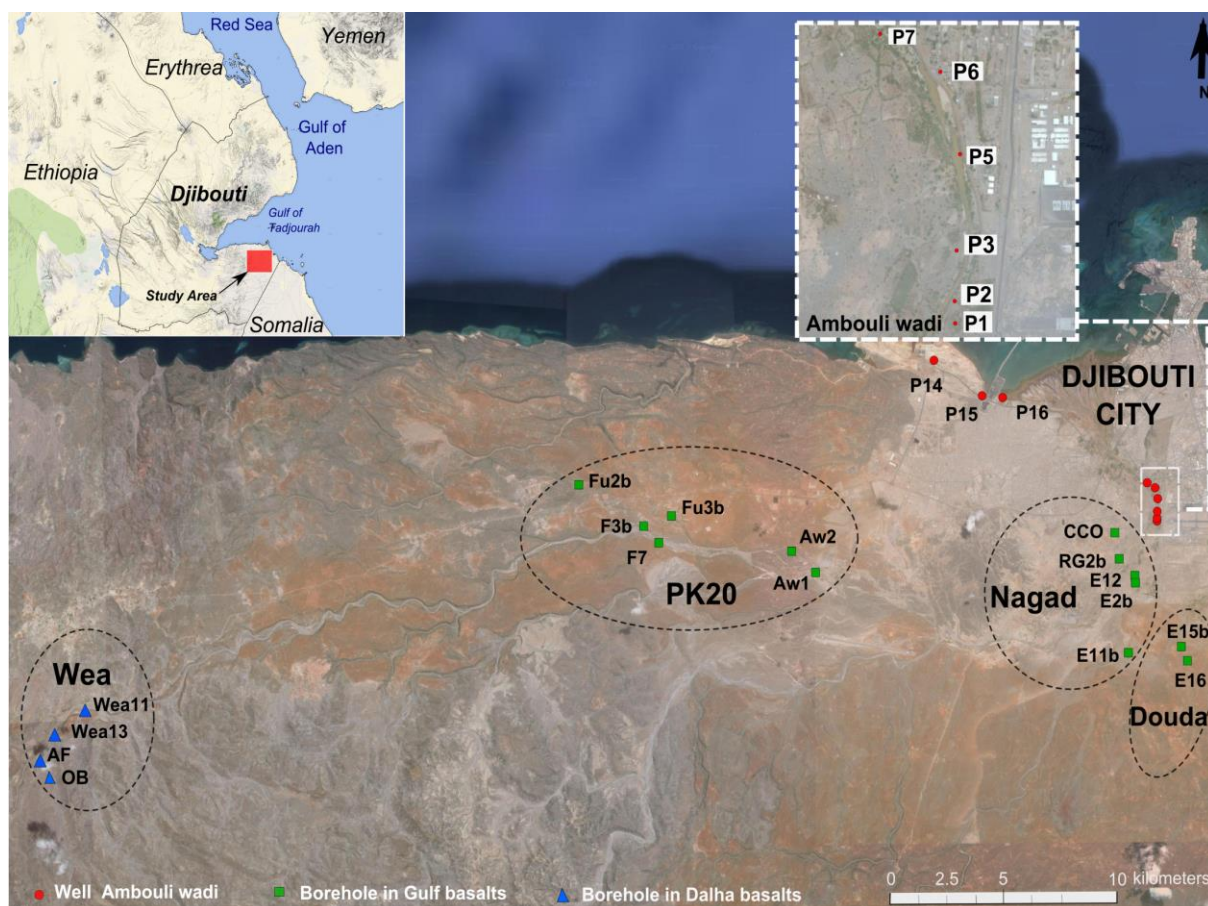


Figure 4.31. Location map of the study area showing the sampling points

4.2.2 Water Sampling and analytical methods

For this study, a spatial sampling strategy was planned taking into consideration hydrogeological, geological and geochemical studies of the areas. Groundwater samples for the analyses of the major ionic constituents (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Br^- , F^-), minor and trace elements (Li, Ba, B, Sr, Si, Al, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Mo, Co, Cu, Ni, Pb, Zn, As, Se,) were collected using standard sampling procedures (ISO, 1993) during dry season in May 2011 and March 2012 from 26 sites, including 13 shallow boreholes of the Gulf basalt aquifer which has been exploited for the supply of drinking water in Djibouti City, 9 hand dug wells of the inferoflux aquifer in the Ambouli Wadi, and 4 samples from the Dalha basalts aquifer. The groundwater resource supplied to Djibouti city is essentially located in the fractured Gulf and Somali basalts aquifers. The peri-urban farmers living around the Ambouli Wadi, located on the South of Djibouti, use shallow wells most of the time for agriculture purposes, particularly for irrigation. The drinking water used in Arta and

Wea towns is extracted from the Dalha basaltic aquifer. Each sample was filtered through a 0.45 µm filters (cellulose acetate membrane) and stored in four polyethylene bottles. For every sample, one bottle was immediately acidified with ultra-pure acid (HNO₃) for the determination of cations whereas the others were left unchanged to determine the presence of anions. The physical parameters (pH, electrical conductivity, and the temperature) were measured *in situ* using multi-parameter WTW Universal Conductivity Meter. In the laboratory, all samples were immediately kept in a freezer to maintain at 4°C. The bottles intended to be used for bicarbonate analysis were frozen and kept away from light. Bicarbonate was analyzed using an automatic titrator (Metrohm; model Titrino 736 GP) with a micro pH electrode. Titrations were carried out on 1 mL of water with 0.02 mol.dm⁻³ of HCl. The measured standard deviation reflected the error in pH metric measurements and relative error percentages were found to be lower than 5%. Chloride, sulfate, nitrate and bromide were measured using Dionex DX 500 ion chromatograph (IC) equipped with a separation column (Ion Pac AG18-AS18, 4*250 mm) and an ED 40 conductivity detector. Concentrations of dissolved elements in groundwater were determined by using inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (ICP-AES; Varian. Vista Pro, axial view) for Na, Ca, Mg, K, Li, Si, Ba, B, Sr and by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS, Thermo elemental, X series) for Al, V, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Mo, Ni, Cu, Zn, As, Se, Pb using collision cell technology when necessary. Analyses were performed in the Analytic and Marine Chemistry Laboratory, University of Lille 1. The measurement accuracy was better than 5% RSD for most of the analysed element. The accuracy balance of the element major concentration was estimated from the balance error (Freeze and Cherry, 1979):

$$\% \text{ Charge Balance Error} = \frac{\sum z \cdot m_c - \sum z \cdot m_a}{\sum z \cdot m_c + \sum z \cdot m_a} \cdot 100 \quad (1)$$

Where z is the absolute value of the ionic valence, m_c is the molality of cationic species, and m_a is the molality of the anionic species. The charge balance errors for the analyses were generally within $\pm 10 \%$.

4.2.3 Multivariate statistical analysis

Earlier studies used successful multivariate statistical methods in hydrogeochemical (Melloul and Collin 1992; Farnham, Johannesson et al. 2003; Locsey and Cox 2003; Cloutier, Lefebvre et al. 2008; Abderamane, Razack et al. 2012) to classify groundwater and to discover major mechanism influencing groundwater chemistry. Multivariate statistical methods do not indicate cause and effect relationships. Therefore, they have been used extensively in the assessment on hydro-geochemical data. Description and multivariate statistical analysis were done using the software Xlstat 2014 (Addinsoft™) data analysis and applied on our study area in order to better understand and to identify geochemical processes occurring in the groundwater. In this study, 19 hydrochemical variables (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , NO_3^- , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Br^- , Ba, B, Sr, Cr, Co, As, Se) as well as pH, electrical conductivity and temperature in 32 samples were analyses using Q-mode Hierarchical Cluster Analysis (HCA) and Principal Component Analysis (PCA). The HCA and PCA are a quantitative and independent approach for groundwater classification allowing grouping and establishing correlations between chemical parameters and groundwater samples.

4.2.4 Geochemical investigation and modeling

Near the coast, it is possible to estimate the mixing fractions of seawater contribution (f_{sea}) and fresh groundwater in the aquifer. The seawater fraction (%) of each sample in the mixture was estimated using chloride concentration, a conservative tracer not affected by ion exchange (Custodio and Bruggeman 1987). Theoretical mixing could be calculated in the following equation (Appelo and Postma 2005):

$$f_{\text{sea}} = \frac{C_{\text{Cl},\text{sample}} - C_{\text{Cl},\text{fresh}}}{C_{\text{Cl},\text{sea}} - C_{\text{Cl},\text{fresh}}} \quad (2)$$

Where the chloride concentration of the sample, rainwater and seawater were respectively $C_{\text{Cl},\text{sample}}$, $C_{\text{Cl},\text{fresh}}$ and $C_{\text{Cl},\text{sea}}$. Once calculated, the seawater fraction is used for determining the theoretical concentration of each ion i resulting from the conservative mixing of seawater and the freshwater:

$$m_{i,mix} = f_{sea} m_{i,sea} + (1 - f_{sea}) \times m_{i,fresh} \quad (3)$$

Where $m_{i,sea}$ and $m_{i,fresh}$ are the concentration of the ion i of respectively seawater and rainwater. For each ion i , the difference between the concentration of the conservative mixing $C_{i,samples}$ and the measured one simply represents the concentration resulting from any chemical reaction occurring with mixing:

$$\Delta_{i,react} = C_{i,sample} - C_{i,mix} \quad (4)$$

These ionic deltas are very important for evaluation of various chemical processes and potential chemical reactions that take place in the aquifer (Ghabayen et al. 2006; Grassi and Netti 2000; Pulido-Leboeuf 2004; Zghibi et al. 2012). Hence when ΔC_i is positive, groundwater is getting enriched for ion i , whereas a negative value of ΔC_i indicates a depletion of the ion i compared to the theoretical mixing (Andersen et al. 2005).

In order to investigate thermodynamic controls on the groundwater, the software Visual Minteq (version 3.1) was used to calculate the equilibrium composition conditions of waters, and also to predict some precipitation/dissolution processes (Gustafsson 2011). The saturation index of mineral is defined from the following equation (Appelo and Postma 2005).

$$SI = \log \left(\frac{IAP}{K_{sp}} \right) \quad (5)$$

Where IAP being the Ion Activity Products of the mineral-water reaction, K_{sp} is the thermodynamic constant at the measured temperature, calculated on activities. Saturation indices (SI) of minerals are useful for evaluating the extent to which water chemistry is controlled by equilibrium with solid phases (Appelo and Postma 2005). Thus when the SI is below 0, the water is undersaturated with respect to the concerned mineral. An SI of 0 indicates a thermodynamic equilibrium state with the mineral, whereas a SI greater than 0 means a supersaturated solution with respect to the mineral in question (Yidana et al. 2008).

Changes in chemical composition of groundwater samples are generally governed by geological processes (Singh et al. 2014). The chloro-alkaline index (CAI) was used to

assess the chemical evolution and to define the cationic exchange process between water and the aquifer rock (Schoeller 1965; Schoeller 1967). The chloro-alkaline indices used in evaluation are calculated using the formulae:

$$CAI1 = \frac{[Cl^-] - [Na^+ + K^+]}{[Cl^-]}$$

and (6)

$$CAI2 = \frac{[Cl^-] - [Na^+ + K^+]}{[SO_4^{2-}] + [HCO_3^-] + [NO_3^-]}$$

The ratio is positive when the Na^+ and K^+ contents are low, i.e. when groundwater has been slightly in contact with minerals able to release these interchangeable cations easily. These exchanges of ions contained in the matrix with those present in the groundwater are very variable and depend, among other things, on the nature of the substrate.

This ratio is negative when the sodium and potassium contents are high, i.e. when groundwater has been strongly in contact with minerals able to yield these interchangeable cations easily. This phenomenon of base exchanges is most generally known with the alumino-silicated clays formed by layers or sheets whose cohesion is ensured by the existence of interlayer cations and water. Indeed, the surface of the layers is negatively charged, thus promoting the possibility of cation exchange with those of the groundwater.

4.3. Results and discussions

4.3.1 Hydrochemical processes: interpretation of hydrogeochemical data

3.1.1 Major elements chemistry

The first assessment of the chemical composition of groundwater in our study area is obtained using Piper diagram (Piper 1944). The water quality of each sample was plotted on a classical Piper diagram discussing to the concentration of hydrochemical parameter. It was used to identify geochemical processes occurring in the groundwater (**Figure 4.32**). Groundwater samples were classified according to the dominant ions in two water types: The groundwater is bicarbonate alkaline-earth type upstream in the area of PK20 (Aw1, Aw2, Fu3, Fu2bis, and Fu4), to chloride alkaline-earth and alkaline type downstream. Inferoflux aquifer groundwater is sodium-alkaline-earth-chloride and this composition is controlled by the interaction with the sediment of alluvial deposits. Hence, the diagram shows that a number of wells plot on the Theoretical Mixing Line (TML) showing that mixing process between seawater and rainwater is occurred.

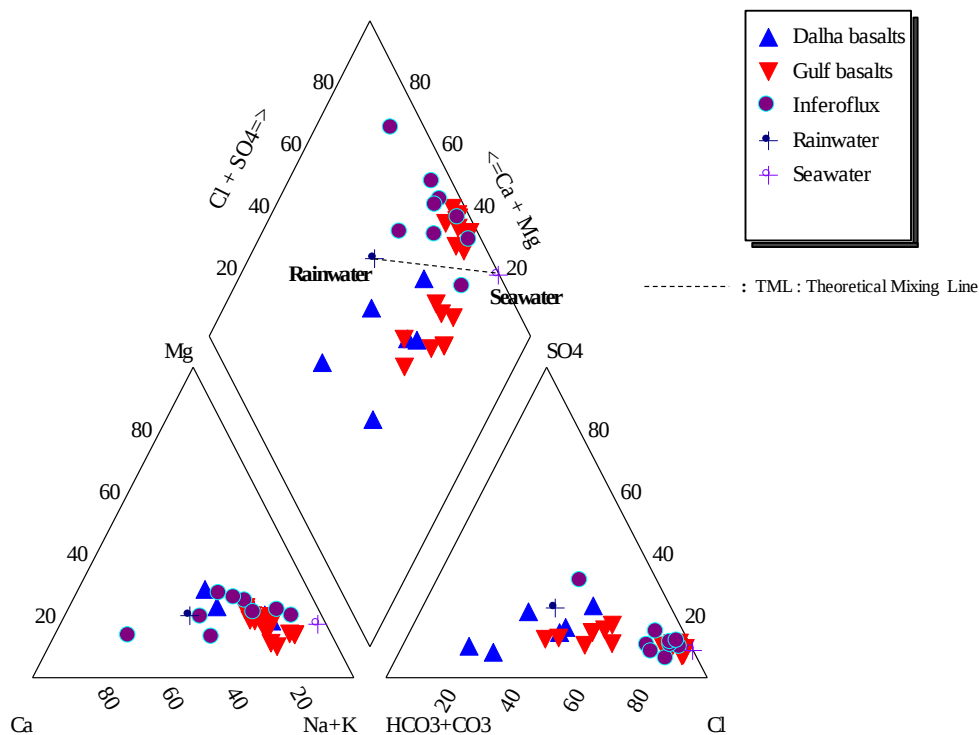


Figure 4.32. Piper diagram plot of groundwater from study area

A summary of statistical data for each parameter and major concentration in groundwater samples collected from Gulf, inferoflux and Dalha aquifers are shown in **Tableau 4.11**. In Gulf basalts aquifer, Electrical Conductivity (EC) was very high, ranging from 992 to 7860 $\mu\text{S/cm}$ with mean value of 3242.4 $\mu\text{S/cm}$, while inferoflux aquifer groundwater it ranged from 918 to 9460 $\mu\text{S/cm}$ with a mean of value 5364.2 $\mu\text{S/cm}$. In Dalha basalts aquifer, groundwater is generally weakly mineralized. The electrical conductivity values of groundwater ranged from 922 to 1572 $\mu\text{S/cm}$ with a mean value of 1206.7 $\mu\text{S/cm}$. Electrical Conductivity distribution is heterogeneous in the study area. This heterogeneity affects both waters of different geological formations (basalts aquifer, inferoflux) and those, which circulate within the same geological formation. Indeed, the map of the EC spatial distribution values indicates that the EC generally increases from the interior to the coast. They are raised along the coast. This increase in salinity on the discharge area, the coastal basin, is in perfect agreement with the direction of flow of water. However, they are lower in the upstream portion, which is the area of PK20.

The groundwater on volcanic aquifer have pH values ranging from 7.17 to 8.49 between near neutral to alkaline (Aboubaker et al. 2013), whereas wells in inferofux aquifer have pH range from 7.71 to 8.60 with a mean of 8.17, which indicate that groundwater is slightly alkaline. The groundwater mean temperature had an average during sampling around 44°C in the Gulf basalts aquifer. These temperature anomalies could be explained by the geological setting and geodynamics of Djibouti. The groundwater temperature of Dalha basalts and Wadi Ambouli varies respectively from 27.8 to 37°C and 27.1 to 35.5°C with an average of 35.55°C and 32.26°C respectively.

Physico-chemical parameters, EC, Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} and Mg^{2+} concentrations in some samples located along the coast such as E12, E11b, RG2b, E15b, E16b, E2b and CCO boreholes for water supply to Djibouti-city from fractured Gulf basalts aquifer, are higher than the maximum permissible values (**Table 1**) prescribed by World Health Organization standards set for drinking water (WHO, 2011). Comparing the relative concentration of major ions in the groundwater from the study areas, mean cations concentrations have the following order: $[\text{Na}] > [\text{Ca}] > [\text{Mg}] > [\text{K}]$ and anions in order $[\text{Cl}^-] > [\text{HCO}_3^-] > [\text{SO}_4^{2-}] > [\text{NO}_3^-]$ in Gulf basalts, $[\text{Cl}^-] > [\text{SO}_4^{2-}] > [\text{HCO}_3^-] > [\text{NO}_3^-]$ in inferoflux aquifer and $[\text{HCO}_3^-] > [\text{Cl}^-] > [\text{SO}_4^{2-}] > [\text{NO}_3^-]$ in Dalha basalts aquifer.

Tableau 4.11. Summary of the concentrations (mg/l) of the major hydrochemical parameters in the Gulf, Dalha and inferoflux aquifer.

Station	Dalha basalts					Gulf basalts					Inferoflux					WHO guide 2011
Parameter	Min ^a	Max ^b	Mean	St dev ^c	Dev co ^d	Min ^a	Max ^b	Mean	St dev ^c	Dev co ^d	Min ^a	Max ^b	Mean	St dev ^c	Dev co ^d	
EC (µs/cm)	922	1572	1206,7	244,2	20,24	992	7860	3242,4	2067,7	63,8	918	9460	5364,2	2656,9	49,5	2500.00
pH (field)	7,27	7,8	7,52	0,219	2,914	7,17	8,49	7,93	0,4505	5,68	7,71	8,6	8,17	0,2715	3,32	6.5 < pH < 9.5
Temp (°C)	27,8	37	33,55	3,45	10,27	33,6	55	44	7,17	16,27	27,1	35,5	32,26	2,594	8,04	---
Cl ⁻	60,7	227,7	135	72,1	53,4	109,4	2398,3	909,1	689	75,8	133,3	2604,7	1390,4	771,4	55,5	250.00
HCO ₃ ⁻	122	358,1	261,7	89,4	34,2	61	244	159,2	50,7	31,86	122	366	211,6	81,1	38,34	250.00
SO ₄ ²⁻	32,95	108,4	73	30,15	41,3	44,2	294,8	147,9	78,9	53,3	67,1	419,5	260,9	136,3	52,3	250.00
NO ₃ ⁻	12,3	36,3	26,74	9,42	35,2	27	62,7	39,2	10,08	25,7	8,65	153,7	74,6	58,2	78	50.00
Na	76,9	206,7	128,7	57,7	44,8	118,2	907,5	416,9	243,3	58,4	69	1279,3	575,3	379,5	66	150.00
K	1,79	7,11	3,81	1,793	47,1	2,94	42,2	21,25	12,68	59,7	1,17	42,9	25,65	14,3	55,8	12.00
Ca	26,9	62,6	44,1	13,2	29,9	21,93	307,4	127	91,2	71,8	57,1	470,8	225,3	126,2	56	100.00
Mg	17,85	35,5	26,77	7,8	29,14	12,83	190,2	72,1	55,1	76,4	17,9	229,1	120	69,1	57,6	50.00

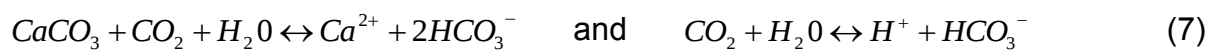
^a Minimum; ^b Maximum; ^c Standard deviation; ^d deviation coefficient

Chloride is generally the main anion in solution in groundwater of Gulf basalts aquifer with concentrations ranging between 109 and 2398 mg/l with an average equal to 907 mg/l. The chlorides contents in samples near the coastal areas are high (> 1000 mg/l). PK20 area located within land, where the exploitation is more recent, the chloride content is initially much lower than in other areas and data for the last 10 years did not show a significant increase on chloride concentration of the water in this area. This field is not related to the fresh/salt water front, but the chloride contents range from 109 to 260 mg/l. This would demonstrate a background with relatively high salinity in the groundwater of Djibouti. For groundwater from Dalha basalts used for Arta and Wea water supply, the content is 135 mg/l on average with a maximum of 228 mg/l and a minimum of 61 mg/l. The chloride contents in the groundwater of the Ambouli wadi bed range from 133 mg/l to 2604 mg/l with an average of 1390 mg/l. All samples exceeded the desirable limit of Cl⁻ for drinking water (250 mg/l) except sample from P6, where the exploitation is recent. In these waters, when Cl⁻ concentration is low, the contents of HCO₃⁻ are predominant. Water with predominant HCO₃⁻ is often found near the surface and is recognized as seepage and current recharge. Maybe, these excessive levels of chloride come from different sources, including the recharge. Given the scarcity of chlorides in the basaltic rock matrix of the aquifer, it is unlikely that the phenomena of interaction with the rock yield as chloride. The source of groundwater chloride in Djibouti basaltic aquifer probably comes from seawater intrusion or remobilization of brackish water, which differs from current sea modified by water-rock interaction (Bouh 2006).

Sodium is dominant in all points of water, making it one of the most important ions in the acquisition of the dissolved solids cation. 75% of samples present of sodium levels above the WHO standard (150 mg/l). Sodium levels vary widely due to the

different origins of sodium. Sodium levels range from 118 mg/l to 907 mg/L with an average of 416.9 mg/l on the groundwater of the Gulf basalts aquifer. The highest concentrations are found in the waters of the Ambouli wadi with a maximum of 1279 mg/l and an average of 575 mg/l while the lowest levels in the groundwater are Dalha basalt ranging from 76.9 mg/l to 207 mg/l with an average of 128.7 mg/l. Sodium has a distribution similar to chloride.

The mean levels of bicarbonates are as follows in descending order of the Dalha basalts aquifer with 262 mg/l on average, then inferoflux aquifer with 212 mg/l and Gulf basalts with 159 mg/l. Bicarbonate levels tend to move inversely to those of chloride. The source of bicarbonates is attributed to processes such as dissolution of carbonate mineral in the presence of soil CO₂. (Aboubaker et al. 2013; Houssein and Jalludin 1996) report that the bicarbonate increase indicates the dissolution of carbonate minerals, this characteristic is seen in the less saline water in other areas of the Republic of Djibouti (Wea, Dadin and Dikhil aquifers).



Most groundwater samples (P1, P2, P3, P5 and P7) of Ambouli wadi were identified with a high concentration of NO₃⁻ and SO₄²⁻ with of means 74.6 mg/l and 260.9 mg/l respectively, which probably caused by anthropogenic pollution (human activities and agriculture). The destruction of infiltration zone in Ambouli wadi by the removal of gravel and fairly large spills of waste from latrines on the wadi edge can explain the contamination of the Ambouli wadi by nitrate. The nitrate concentrations of groundwater well (P14, P15 and P16) in Doraleh zone range within the permissible limits set by (WHO, 2011). Nitrate concentrations in Gulf basalts boreholes range from 27.0 to 62.7 mg/l with a mean value of 39.2 mg/l. Nitrate concentrations in Dalha aquifer range 12.3 to 36.3 mg/l with a mean value of 26.74 mg/l. Moreover, particularly high levels of nitrate in groundwater of the volcano-sedimentary complex Dalha is found to the south of the country in the Dikhil region above 100 mg/l (Aboubaker et al. 2013). The Origins of high nitrate levels in analyzed groundwater from the Djibouti volcanic aquifers are still not clearly explained. In effect, there are several possible hypotheses of nitrate ions increase in water. However, given the very weak development of agriculture on the study area, the hypothesis of pollution due to the use of fertilizers or chemical fertilizer is excluded. The geological formation of the study area (Gulf Basalts) consists of basalt flows with intercalated sedimentary levels, scoria and paleosols (Houmed Gaba 2009; Jalludin 1993). These paleosols

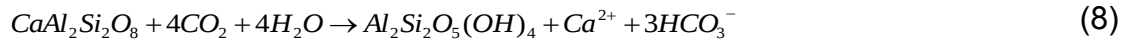
may contain a certain amount of nitrogen associated with organic matter. In the absence of any nitrogen fertilizer, there is nevertheless always nitrate in soils. These come from the fixation of atmospheric nitrogen by certain species of plants, legumes, which are able, thanks to bacteria that live in symbiosis with them, to capture nitrogen and convert it into organic matter nitrogen in their roots. When the plant has completed its seasonal cycle, the nitrogen-containing organic material is gradually decomposed by nitrifying bacteria in the soil, and converted into nitrates. Acacias are a genus of trees and shrubs belonging to the family Fabaceae or Leguminosae (subfamily of mimosaceae). Acacias are found in a wide variety of ecological conditions, ranging from coastal areas, high rainfall areas or sub-mountainous regions through arid or sub-arid. In Djibouti, the two types of trees are encountered most frequently acacia and *Prosopis* species. This plant could be a source of nitrate in groundwater, but as the vegetation is sparse in the study area, it is unlikely that it can be at the origin of the highest nitrate levels in groundwater (Deans et al. 2005).

Sulfates concentrations in groundwater of Gulf basalts range from 44.2 to 294.8 mg/l with an average of 147.9 mg/l. (Kebede et al. 2008) found similar levels than that of our study on the volcanic aquifer system of the Ethiopian rift. The presence of gypsum found in red clay lacustrine sediment levels is proposed as a source of sulfates. (Houssein and Jalludin 1996) revealed that the increase in sulfate, in the low salinity waters is also significant and may be caused either by the dissolution of gypsum or the oxidation of pyrite in the aquifers. Levels of sulfates in the groundwater of the Dalha basalts aquifer vary from 32.9 to 108.4 mg/l with an average of 73 mg/l.

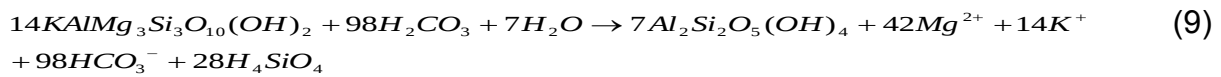
The potassium content is low. The content of potassium in the Gulf basalts aquifer values vary between 2.94 mg/l to 42.2 mg/l with an average of 21.2 mg/l. The potassium values in inferoflux aquifer waters similar to that of the volcanic water with an average of 25.65 mg/l. The lowest values are found in the groundwater of Dalha basalt with an average of 3.81 mg/l. Potassium distribution is similar to that of sodium.

Calcium levels ranged from 21.9 to 307 mg/l with an average of 127 mg/l in groundwater of Gulf basalts aquifer. The groundwater of inferoflux aquifer holds the highest levels of calcium with an average of 225 mg/l. The lowest values return to the waters of Dalha basalts with an average of 44.1 mg/l. The calcium content is highest in salt water near the coast of the Gulf aquifer. The calcium content in the salt water increases as the sulfates, contrary to that of bicarbonates. This enrichment of Ca^{2+}

can be explained either by dissolution of plagioclase in the basalt or of calcite in vein minerals or fissures by invading seawater (Houssein and Jalludin 1996). The dissolution equation of anorthite is:



The magnesium contents of the Gulf basalts aquifer range from 12.8 to 190 mg/l with an average of 72.1 mg/l. The highest concentrations are found in the waters of the Ambouli wadi ranging from 17.9 to 229 mg/l with an average of 120 mg/l. These levels are low in the Dalha basalts with an average of 26.77 mg/l. Magnesium behave like calcium in these waters the same behavior. The source of magnesium in volcanic aquifer (Aboukaker et al. 2013) is probably the weathering of mineral such as biotite by reaction such as:



All samples exceed the desirable limit of Ca^{2+} for drinking water (100 mg/l), and all of them exceed that of Mg^{2+} (50 mg/l) (WHO, 2011).

The Si values range between 21.7 and 45.5 mg/l in groundwater of Gulf basalts, while the value ranges between 15.2 and 31.8 mg/l for inferoflux aquifer. In Dalha basalts, the concentrations of Si range between 13.9 and 36.0 mg/l. This element is present in minerals of magmatic rocks and clays. Regarding fluoride, its levels are low with a mean of 0.27 mg/l in Ambouli wadi, but in Gulf basalts the values vary between 0.10 and 1.57 mg/l. The average concentration is 0.49 mg/l for waters of Dalha basalts. The WHO standards limit 1.5 mg/l of fluoride content in drinking water. An anomaly exists on fluoride in volcanic formations throughout the region of the East African Rift and remains an issue of significant public health at the regional level (Rango et al. 2009; Rango et al. 2010; Reimann et al. 2003).

3.1.2 Trace elements

Tableau 4.12 summarizes the results of minor and trace elements analyses. Arsenic concentration range between 3.1 to 36.8 and 4.8 to 49.2 µg/l in groundwater of Gulf

and inferoflux aquifers respectively, while in groundwater Dalha aquifer it ranged from 2.4 to 8.4 µg/l. The enrichment of Arsenic is noted in the part of high-salinity and thermal waters of the Gulf basalts aquifer. The Na-Cl type has Arsenic contents exceeding the WHO guideline for drinking water of 10 µg/l. Generally, the occurrences of arsenic in naturel waters is usually associated with the contents of Arsenic in pyroclastic rocks (Parisi et al. 2011) and therefore are imputable to the naturel source coming sedimentary rock of marine origin and weathering of volcanic rocks (Hunt and Howard 1994). Besides, (Moussa et al. 2012) shows that Arsenic is systematically enriched in pyrite of mineral at various sites in the Afar Rift, Djibouti. The concentrations up to ppm may be found in thermal waters (Aiuppa et al. 2006; Arnórsson 2003; Mandal and Suzuki 2002; Smedley and Kinniburgh 2002) where black shale is common, while low As levels were registered in thermal waters from Hawaii and Iceland where most of the rocks are geologically young basalts. Similarly, the Selenium concentrations range from 12 to 156 µg/l and 8 to 218 µg/l in groundwater of Gulf and inferoflux aquifers respectively, while in groundwater of Dalha aquifer it ranged from 6 to 34 µg/l. Selenium can be enriched in volcanic aquifers (Floor and Román-Ross 2012), and Se is the most mobile element during rock weathering in a volcanic aquifer (Aiuppa et al. 2005).

Except for one samples (E12) with a rather high Pb contents (9.6 µg/l), the Pb concentration of other groundwater samples are lower than the WHO limits (WHO, 2011).

Chromium concentrations in inferoflux groundwater samples range from 10.2 to 35 µg/l, while they range respectively from 8.7 to 16.5 and 11.1 to 39.9 µg/l in groundwater of the Dalha Basalts and Gulf basalts aquifers. The highest Cr concentration (39.9 µg/l) is observed in the groundwater samples (E12) collected from Gulf basalts. Cu concentrations in inferoflux groundwater samples range from 0.64 to 2.41 µg/l, while they respectively range from 0.27 to 8.72 and 0.24 to 12.5 µg/l in groundwater of the Dalha basalts and Gulf basalts aquifers. The highest Cr concentration (12.5 µg/l) is observed in the groundwater samples (E12) collected from Gulf basalts. Similarly, Zn concentrations in inferoflux groundwater range from 0.55 to 3.35µg/l, while they range from <0.01 to 221.5 and <0.01 to 73.0 µg/l in groundwater of the Dalha basalts and Gulf basalts aquifers, respectively. The highest Cr concentration (221.5 µg/l) is observed in the groundwater samples (AF) collected from Dalha basalts. Titan concentrations in inferoflux groundwater samples range

from 32.7 to 156.8 µg/l, while they range from 13.85 to 238.2 and 12.04 to 362.3 µg/l in groundwater of the Dalha basalts and Gulf basalts aquifers, respectively. The highest Ti concentration (326.3 µg/l) is observed in spring groundwater samples (Fu7), located in Gulf basalts in PK20. Also, Vanadium concentrations in inferoflux groundwater range from 12.4 to 109.1 µg/l, while they range from 31.80 to 86.9 and 38.00 to 95.5 µg/l in groundwater of the Dalha basalts and Gulfs basalts aquifers, respectively. The highest V concentration (109.3 µg/l) is observed in groundwater samples (P1) collected in inferoflux aquifer. However, the Cr, Co, Cu, V, Ti concentrations in the both groundwaters samples are in within the permissible WHO set (WHO, 2011).

Ni concentrations in inferoflux groundwater samples range from 3.1 to 14.5 µg/l, while they respectively range from 1.2 to 6.6 and 0.8 to 15.6 µg/l in groundwater of the Dalha and Gulf basalts aquifers. The highest Ni concentration (15.6 µg/l) is observed in the groundwater samples (E15b) collected from Gulf basalts. Similarly, Co concentrations in inferoflux groundwater range from 0.32 to 1.71µg/l, while they range from 0.01 to 0.29 and 0.08 to 1.04 µg/l in groundwater of the Dalha basalts and Gulf basalts aquifers, respectively. The highest Co concentration (1.71 µg/l) is observed in the groundwater samples (P7) collected from Ambouli wadi. However, Ni and Co concentrations are well below the permissible levels for drinking water.

High concentration of Sr is observed in the study area, suggesting that the source of Sr concentration may be due only to marine sediment and that the aquifers system is under interaction with seawater (Mondal et al. 2010). Sr contents in groundwater in inferoflux aquifer vary from 0.79 to 4.31 mg/l, whereas they range respectively from 0.14 to 0.32 mg/l and 0.79 to 4.31 mg/l in groundwater of Dalha basalts and Gulf basalts aquifer. Also, in Dalha basalts and Gulf aquifer, B concentrations range from 0.26 to 0.59 mg/l and 0.12 to 0.90 mg/l respectively while they range from 0.16 to 1.18 mg/l in groundwater of inferoflux aquifer. The enhancement of Sr and B concentrations in groundwater may be attributed to the occurrence of marine intrusion (Mondal et al. 2010).

Tableau 4.12. *Statistics values of various minor and trace parameters*

Station	Dalha basalts						Gulf basalts					Inferoflux					WHO guide
Parameter	Unit	Min ^a	Max ^b	Mean	St dev ^c	Dev co ^d	Min ^a	Max ^b	Mean	St dev ^c	Dev co ^d	Min ^a	Max ^b	Mean	St dev ^c	Dev co ^d	2011
B	mg/l	0,26	0,59	0,42	0,13	30,60	0,12	0,90	0,55	0,17	31,70	0,15	1,18	0,66	0,29	44,20	300,00
F	mg/l	0,29	0,84	0,49	0,25	50,40	0,10	1,57	0,61	0,43	70,70	<0,01	0,99	0,27	0,34	124,50	1,50
Ba	mg/l	0,01	0,02	0,02	0,01	31,00	0,01	0,03	0,02	0,01	36,80	0,02	0,33	0,11	0,09	85,20	0,70
Br	mg/l	0,19	1,49	0,61	0,61	99,40	0,67	9,76	3,76	2,82	74,80	0,78	9,93	5,42	3,18	58,60	-
Al	ug/l	<0,1	129,40	34,10	52,70	154,50	1,14	69,40	15,18	19,93	131,30	2,44	67,50	12,78	20,74	162,20	-
Li	mg/l	0,02	0,02	0,02	0,00	3,12	0,01	0,14	0,06	0,04	64,40	0,01	0,04	0,02	0,01	37,60	-
Si	mg/l	13,94	36,00	27,94	8,36	29,90	21,74	45,50	35,00	5,87	16,75	15,23	31,80	22,25	6,80	30,54	-
Sr	mg/l	0,14	0,32	0,24	0,07	30,43	0,05	3,60	1,32	1,02	77,60	0,79	4,31	2,43	1,31	53,80	70,00
Ti	ug/l	13,85	238,20	145,00	77,60	53,50	12,04	362,30	193,10	96,00	49,70	32,70	156,80	90,50	34,30	37,96	-
V	ug/l	31,80	86,90	54,30	23,07	42,50	38,00	95,50	65,20	16,68	25,60	12,40	109,10	32,40	30,20	93,30	5000,00
As	ug/l	2,43	8,41	6,07	2,12	34,80	3,09	36,80	19,62	10,82	55,20	4,78	49,20	27,80	12,26	44,10	10,00
Se	ug/l	5,80	33,56	18,02	10,52	58,40	11,80	156,20	70,80	46,00	65,00	8,60	217,80	114,50	59,50	52,00	10,00
Cr	ug/l	8,73	16,50	12,30	3,46	28,10	11,05	39,90	26,56	9,90	37,30	10,18	35,00	26,24	9,37	35,70	50,00
Cu	ug/l	0,27	8,72	2,30	3,36	146,00	0,24	12,53	1,88	2,96	157,30	0,64	2,41	1,60	0,54	33,84	2000,00
Mo	ug/l	1,89	3,57	2,62	0,67	25,40	2,23	4,83	3,39	0,69	20,33	0,56	4,07	1,94	1,41	72,70	-
Ni	ug/l	1,15	6,64	2,91	2,00	68,60	0,81	15,60	4,94	3,85	77,90	3,05	15,45	8,01	4,02	50,20	20,00
Pb	ug/l	<0,001	7,20	1,46	2,86	195,70	<0,001	9,61	0,92	2,32	253,40	<0,001	0,22	0,09	0,08	92,00	10,00
Zn	ug/l	<0,01	221,50	77,90	84,30	108,20	<0,01	73,00	7,65	17,40	227,50	0,55	3,35	1,48	0,87	58,90	3000,00
Co	ug/l	0,10	0,29	0,20	0,08	40,10	0,08	1,04	0,44	0,29	67,40	0,32	1,71	0,96	0,50	52,50	-
Fe	ug/l	0,81	16,78	9,30	6,23	67,00	<0,1	32,00	12,06	10,34	85,70	2,67	132,00	24,63	41,30	167,70	300,00
Mn	ug/	0,04	2,48	0,70	0,96	137,20	0,05	2,04	0,56	0,56	100,20	0,20	294,50	39,90	96,30	241,30	400,00

^a Minimum; ^b Maximum; ^c Standard deviation; ^d deviation coefficient

4.3.2 Hydrogeochemical: results of multivariate statistical analysis

3.2.1 Correlation matrix

Pearson correlation matrix is normally used to investigate the relationships between various parameters for all hydrochemical samples in this study. The correlation matrix allows us to distinguish several relevant hydrochemical relationship indicated by the values highlighted in bold (**Table 3**). Correlation of samples shows that there exists a significant positive correlation between the following parameters: electrical conductivity (EC) and Cl⁻(0.97), SO₄²⁻ (0.91), Na⁺ (0.95),K⁺ (0.89),Ca²⁺ (0.83), Mg²⁺ (0.95), Br⁻ (0.90), Sr (0.92), B (0.74), Cr (0.79), Co (0.84), As (0.93) and Se (0.90). **Table 3** shows that Cl⁻ and SO₄²⁻ are positively correlated with Na⁺, K⁺, alkaline earths, minor (Br⁻, Sr and B) and trace elements (Cr, Co, Se, As) except HCO₃⁻ and pH. Also SO₄²⁻ has significant correlation with Nitrate. These variables are also highly correlated with electrical conductivity, which shows that the increase in salinity is due to the enrichment on these variables. These good correlations indicate that the referred elements contribute to the groundwater mineralization (Moussa et al. 2011;

Zghibi et al. 2012). Sulfate is positively correlated with sodium, potassium, calcium, magnesium, and bromide. It is correlated also with bromide, strontium, bore, chromite, cobalt, arsenic and selenium. NO_3^- is positively correlated with Ba (0.72), SO_4^{2-} (0.6), and Ca^{2+} (0.61). NO_3^- has significant correlation with Ca^{2+} (0.61), Ba (0.72), Sr (0.58), but has very low correlation with Arsenic (0.27) and Selenium (0.26). This is due to the anthropogenic origin of the nitrate.

Selenium in groundwater wells positively correlated with Cl^- (0.89), SO_4^{2-} (0.78), Na^+ (0.88), K^+ (0.83), Ca^{2+} (0.68), Mg^{2+} (0.87), Br (0.86), Sr (0.81), B (0.63), Cr (0.77), Co (0.74) and similarly arsenic show positive correlation with Cl^- (0.94), SO_4^{2-} (0.81), Na^+ (0.91), K^+ (0.89), Ca^{2+} (0.76), Mg^{2+} (0.91), Br (0.90), Sr (0.85), B (0.68), Cr (0.83), Co (0.79). There is a strong correlation between Arsenic and Selenium (0.97) whereas no correlation with F^- and HCO_3^- exists. Also, there is a good correlation between Strontium and Bore (0.76). Strontium has significant correlation with Cl^- (0.91), SO_4^{2-} (0.92), Na^+ (0.82), K^+ (0.83), Ca^{2+} (0.92), Mg^{2+} (0.90), Br (0.87), Ba (0.69). Bore has significant correlation with Cl^- (0.71), SO_4^{2-} (0.81), Na^+ (0.73), K^+ (0.75), Ca^{2+} (0.68), Mg^{2+} (0.67), Br (0.64), Ba (0.65). In general, Sr and B concentrations are low in fresh groundwater (Mondal et al. 2010b; Saxena et al. 2004), but high in brackish and saline waters, and (Ramesh et al. 1995) revealed that arsenic and selenium in groundwater are anthropogenic in origin. This confirms the mixture of freshwaters with seawater in the coastal aquifer of Djibouti.

Tableau 4.13. *Correlation (Pearson) matrix of 20 variables computer from the 24 groundwater samples*

Variables	El.Cond	pH	Temp	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Br ⁻	Ba	Sr	B	Cr	Co	As	Se
El.Cond	1,00																		
pH	0,13	1,00																	
Temp	-0,40	-0,01	1,00																
Cl ⁻	0,97	0,09	-0,37	1,00															
HCO ₃ ⁻	-0,07	-0,23	-0,10	-0,23	1,00														
SO ₄ ²⁻	0,91	0,08	-0,41	0,91	-0,12	1,00													
NO ₃ ⁻	0,40	-0,03	-0,10	0,40	0,02	0,60	1,00												
Na ⁺	0,95	0,06	-0,34	0,95	-0,11	0,86	0,28	1,00											
K ⁺	0,89	0,10	-0,27	0,92	-0,21	0,80	0,35	0,92	1,00										
Ca ²⁺	0,83	-0,03	-0,35	0,82	-0,11	0,83	0,61	0,70	0,69	1,00									
Mg ²⁺	0,95	0,07	-0,41	0,96	-0,11	0,87	0,36	0,93	0,88	0,76	1,00								
Br ⁻	0,90	0,15	-0,31	0,96	-0,30	0,85	0,35	0,89	0,89	0,75	0,95	1,00							
Ba	0,56	0,05	-0,31	0,46	0,29	0,71	0,72	0,42	0,35	0,71	0,44	0,36	1,00						
Sr	0,92	0,10	-0,37	0,91	-0,10	0,92	0,58	0,82	0,83	0,92	0,90	0,87	0,69	1,00					
B	0,74	-0,09	-0,32	0,71	-0,05	0,81	0,49	0,73	0,75	0,68	0,67	0,64	0,65	0,76	1,00				
Cr	0,79	-0,05	-0,16	0,87	-0,34	0,76	0,41	0,83	0,87	0,68	0,83	0,84	0,29	0,79	0,64	1,00			
Co	0,84	0,08	-0,45	0,82	-0,08	0,84	0,50	0,72	0,62	0,94	0,78	0,74	0,70	0,86	0,63	0,60	1,00		
As	0,93	0,20	-0,41	0,94	-0,21	0,81	0,27	0,91	0,89	0,76	0,91	0,90	0,40	0,85	0,68	0,83	0,79	1,00	
Se	0,90	0,33	-0,43	0,89	-0,13	0,78	0,26	0,88	0,83	0,68	0,87	0,86	0,43	0,81	0,63	0,77	0,74	0,97	1,00

Values in bold are different from 0 with a significance level $\alpha = 0,05$.

Relevant hydrochemical relationships are indicated by the values highlighted in bold.

3.2.2 Hierarchical Cluster Analysis (HCA)

The hierarchical analysis suggests three main clusters (C1, C2 and C3) of groundwater depending on their chemistry (**Figure 4.33**). The number of clusters is chosen based on the minimum number of clusters that explain most of the variation in hydrogeochemical properties of the water samples. Cluster 1 is composed of the water samples from the Ambouli wadi (P2, P3, P5, P7, P16), which is characterized by high salinity with EC between 6280 and 9460 $\mu\text{S/cm}$ and borehole E12. The salinity of these wells increased with time. This is probably related to the shortened rainfall pattern and over exploitation (Awaleh et al. 2013). Also this cluster concerns the borehole E12 (46 m) built in August 1962 in the main area of exploitation in Nagad. More than 32% of total productions in groundwater supplying the Djibouti city have excessive levels of chlorides higher than 2g/l. Cluster 1 giving dominant chemical composition of the Na-Cl type. This highly mineralized water is probably due to seawater intrusion since it is very close to the seashore and water-rock interaction. In this cluster, major ion are Cl⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, with SO₄²⁻ and Sr and in significant amounts, participating thus to the water mineralization. Cluster 2 represents samples, E11b, RG2b, E15b, E16b, CCO, E2b, P1, and P14 which are characterized by moderate salinity with electrical conductivity between 2470 and 6000 $\mu\text{S/cm}$. Of these samples, 7 capture in Gulf basalts aquifer (E11b, RG2b, E15b, E16b, E2b and CCO), contrary to the samples taken in Ambouli wadi (P1 and P14),

which capture in the inferoflux aquifer. Finally, the cluster 3 includes samples (Aw1, Fu2b, Wea13, Wea11, OB, Fu7, Aw2, P6, AF, Fu3 and P15), which are characterized by low mineral content water. The groundwater in this cluster capture the geothermal deep drilling located in recharge areas (Aw1, Fu2b, Fu7, Aw2, Fu3) located about 20 km inland West of Djibouti City. The chloride contents of these boreholes vary from 200 to 300 mg/l. Given their stratigraphic and geographic position these boreholes cannot be influenced by seawater infiltration; and they reflect the content of fund salinity in basalts aquifer. The water temperature is greater than ten degrees to the water shallow wells located downstream along the sedimentary plain. This is explaining that the chemistry of groundwater depends on the flow direction and the spatial location.

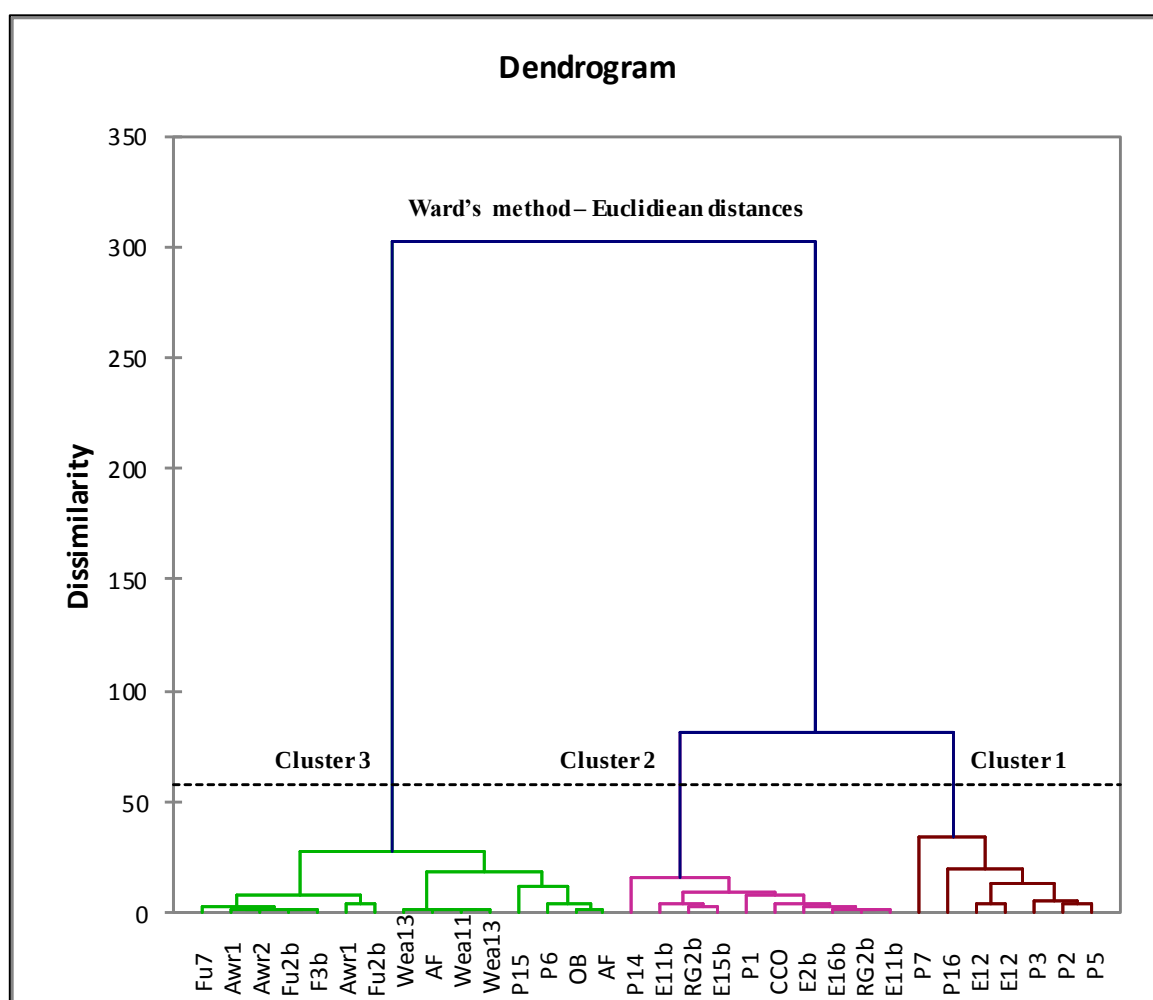


Figure 4.33. Dendrogram of Q-mode cluster analysis

3.2.3 Principal components analysis (PCA)

The principal component analysis (PCA) is used to highlight the similarities and chemical poles acquisition of mineralization between different waters. Also, PCA is used to identify the main origin of individual constituents and to investigate the factors controlling their distribution compartments (Dautović et al. 2014). Parameters are grouped based on the factor loading indicated in (**Tableau 4.14**). Principal components analysis of groundwater chemical produced three components for more than 82.31 % of the variance explained. That is quite good and they are sufficient to explain the mechanisms controlling groundwater chemistry.

Tableau 4.14. Loading of the components obtained from principal component analysis, with three factors: Eigenvalue derived by factor analysis, variability % and cumulative % explained by factors.

Parameters	Factor 1	Factor 2	Factor 3
CE	0,97	-0,03	-0,09
pH	0,11	-0,33	-0,51
Temp	-0,42	-0,17	0,60
Cl ⁻	0,98	-0,15	0,03
HCO ₃ ⁻	-0,16	0,62	-0,37
SO ₄ ²⁻	0,95	0,15	0,04
NO ₃ ⁻	0,50	0,58	0,34
Na ⁺	0,93	-0,18	-0,02
K ⁺	0,90	-0,23	0,10
Ca ²⁺	0,88	0,27	0,10
Mg ²⁺	0,95	-0,13	-0,05
Br ⁻	0,93	-0,25	0,05
Ba	0,61	0,71	-0,08
Sr	0,96	0,13	0,04
B	0,79	0,22	0,15
Cr	0,85	-0,25	0,33
Co	0,87	0,23	-0,11
As	0,94	-0,24	-0,13
Se	0,90	-0,22	-0,26
Eigenvalue	12,55	1,94	1,15
Variability (%)	66,06	10,21	6,04
Cumulative %	66,06	76,27	82,31

High loadings are indicating in bold

Factor 1 account for 66.06 % of the total variance and is characterized by highly positive loadings in EC, Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , K^+ , Mg^{2+} , Br^- , Sr, B, Cr, Co, Arsenic and Selenium (**Tableau 4.14**), and probably shows the result of marine intrusion in the area. These higher scores of correlation are the consequence of the intrusion of seawater in the groundwater of Gulf basalts aquifer. The factorial axis 1 corresponds to the water of high mineralization represented by cluster 1 in the hierarchical previously established. Thus, factor 1 can be termed as seawater salinization factor or anthropogenic (overexploitation).

The factorial axis 2 represents 10.21 % of the variance and is characterized by positives loading in Ba, NO_3^- and HCO_3^- . Moreover, low loadings of the variable expressing the salinity, namely EC (-0.03) and Cl^- (-0.15) imply that this axis corresponds to the group with lower mineralization defined by cluster 3. Well correlated with the HCO_3^- pole fresh water. Recharge from surface aquifers can be regarded as the source of HCO_3^- in the basalts aquifers. Factor 2 is the expressing the “recharge processes” and other anthropogenic sources. Furthermore, main source of HCO_3^- is the decay of sediment and content in groundwater is associated to infiltrating water.

The pH and the temperature variables contribute strongly to the third factor that explains 6.05 % of the total variance. These variables appear playing little role in the evolution of chemical compounds.

All variables are plotted in the space of two principal factors (F1, F2) which yield 66.06 % of the variance of the system for the electrical conductivity, and only 10.21% for the carbonate water (**Figure 4.34a**). It results that recharge processes which infiltrated in the aquifer are first loaded with HCO_3^- and the composition evolved in contact with aquifer rocks, including the sedimentary intercalations.

Fig 4b shows the projections of samples on the plane associated with Factor 1 and Factor 2 which clearly distinguish the three poles identified in the hierarchical clustering.

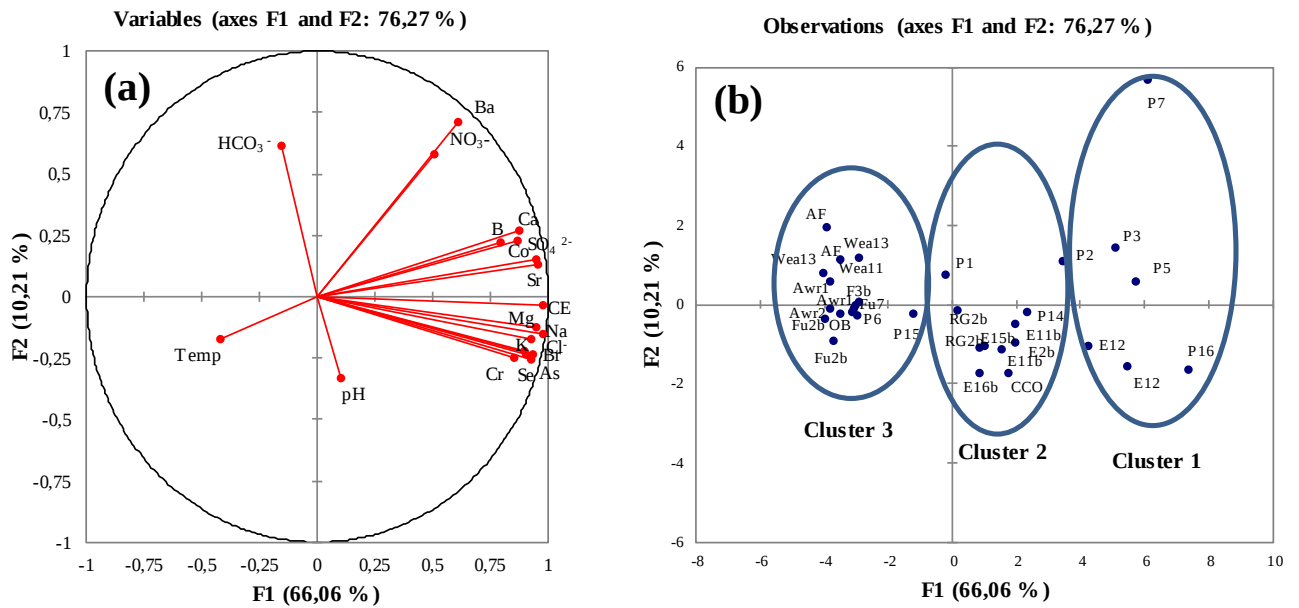


Figure 4.34. Principal component analysis of the hydrochemical variable in groundwater of the study area: (a) correlations between elements in the projection of principal factors 1 and 2; (b) biplot of sites projected to the principal factors 1 and 2.

4.3.3 Geochemical processes

In order to define the origin and the processes of groundwater mineralization, major groundwater constituents were plotted on a series of ionic and ratios plots. Relationships between major elements *versus* chloride values have been employed to deduce the probable sources of these ions in groundwater (Jalali 2007). Also, it's used in order to identify geochemical process that contributes to the groundwater salinization. As shows in figure 5, most of the ions (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and SO_4^{2-}) are well correlated with Cl^- ($r^2 > 0.90$) indicating that they most likely derive the same origin of saline water. The Groundwaters in the different cluster show a general enrichment and/or depletion of Ca^{2+} , Na^+ and SO_4^{2-} while for Mg^{2+} all water samples points are dispersed around the mixing line. In fact, the Na versus Cl (**Figure 4.35a**) shows that cluster 1 and 2 samples are positioned on the theoretical mixing rainwater-seawater line. These samples are especially controlled by an inverse cation exchange between sodium and calcium. The behavior is documented by all samples of cluster 1 and 2 samples enriched in Ca^{2+} with respect to the theoretical mixture (**Figure 4.35b**). When seawater intrudes into freshwater aquifer, an inverse cation exchange occurs and sodium is captured by the exchanger (clay), while Ca^{2+} is released, thus water quality changes from Na-Cl rich water to CaCl_2 -type of water (El Achheb et al. 2001; Trabelsi et al. 2005; El Yaouti et al. 2009).

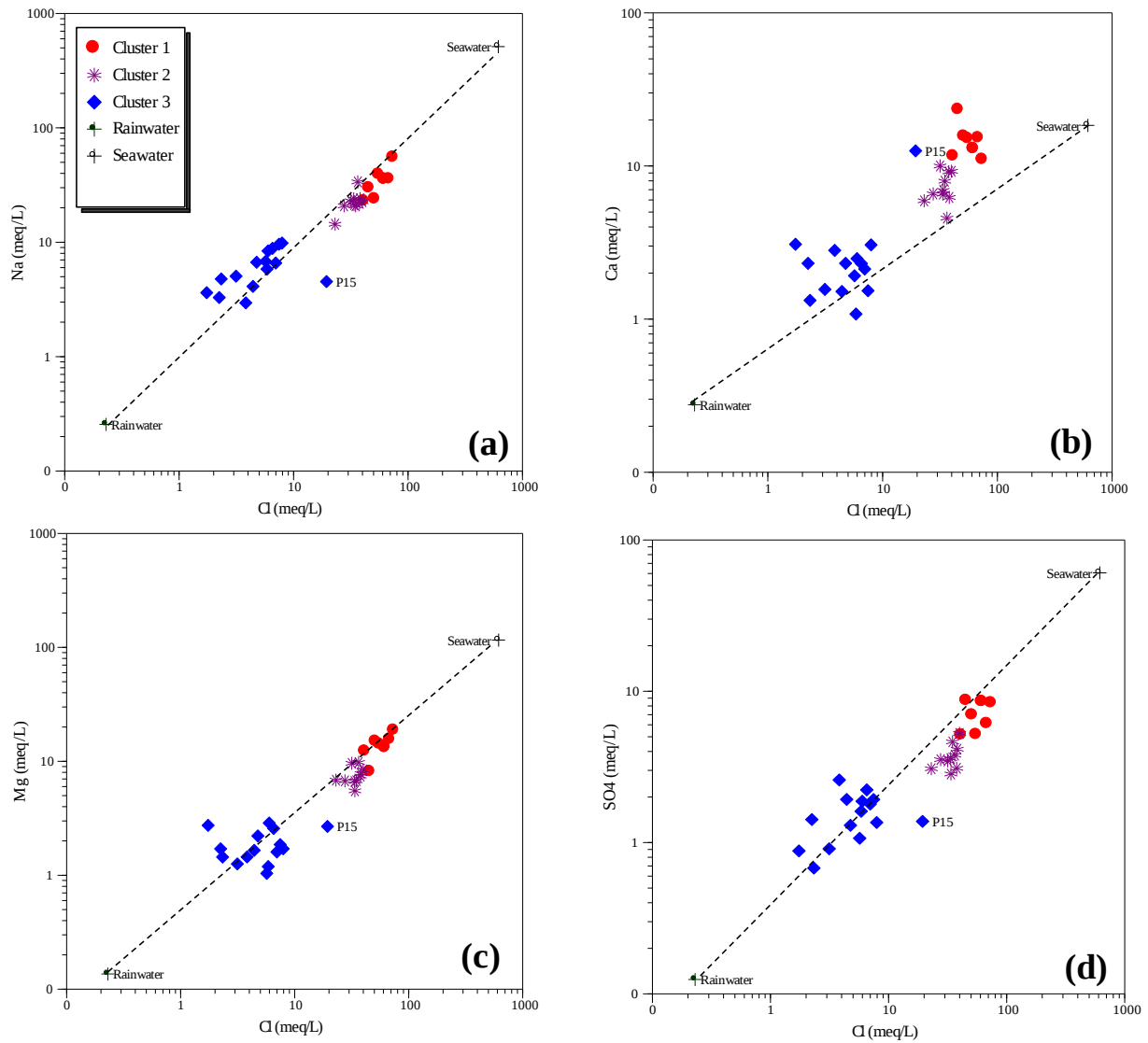


Figure 4.35. (a) Na⁺/Cl⁻ relationship; (b) Ca²⁺/Cl⁻ relationships; (c) Mg²⁺/Cl⁻ relationships; (d) SO₄²⁻/Cl⁻ relationships of groundwater samples of the study area.

In order to thoroughly identify the processes that modify the theoretical content and to determine the behavior of these cations, the ionic delta was plotted versus chloride concentration for each of the cations in question. In fact, **Figure 4.36(a, b, c)** illustrates the calculated ionic delta versus chloride for both clusters. The majority of samples in cluster 1 and 2 are depleted in Na⁺ and enriched in Ca²⁺ and Mg²⁺. The loss of Na⁺ and a gain of Mg²⁺ and clearly Ca²⁺ suggest an inverse cation exchange usually observed in similar situations when the seawater is replacing freshwater (Appelo and Postma 2005; Cardona et al. 2004; De Montety et al. 2008; Kouzana et al. 2009; Zghibi et al. 2013). This confirms the mixture of freshwater and seawater. Besides, this behaviour is confirmed by the relationship between CAI2 and CAI1 that

shows also that the samples of cluster 1 and 2 index values are positives, indicating CAI equilibrium, in which the Na^+ ions have been exchanged for the alkaline earths.

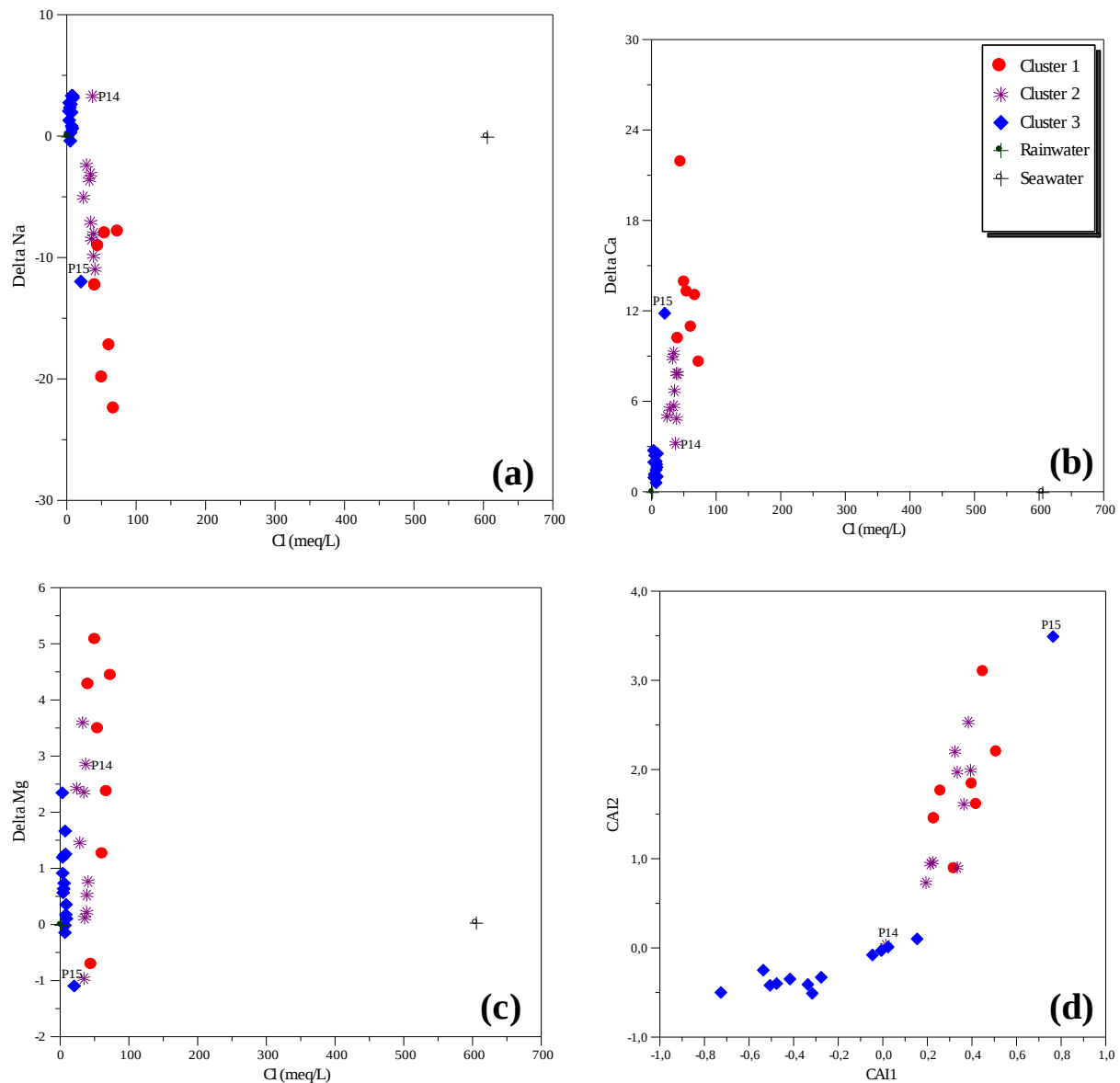
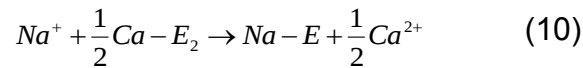


Figure 4.36. (a, b, c) ΔNa ΔCa and ΔCa versus chloride (meq/l) and (d) CAI1 versus CAI2 from waters from the study area

The relationship between Na^+ and Cl^- indicates, for a part of cluster 3 samples, enrichment in Na^+ relative to Cl^- concentrations. This enrichment in Na^+ , with the Na^+/Cl^- ratio greater than the sample from seawater and Mg^{2+} depletion at some point from cluster 3, is related to a strong water-aquifer interaction and direct ion-exchange reactions between groundwater and the clay particles of the aquifer material. **Figure 4.36d** shows that all the sample of cluster 3 have negative coordinates on both indices. That indicates an indirect Base Exchange reaction, which means that Ca^{2+}

and Mg^{2+} in the groundwater are exchanged with Na^+ and K^+ in the minerals from the host rock (Singh et al. 2014). This explains the reason for alkaline abundance in the groundwater over alkaline earth elements. Cation exchange is possible when sites such as clay minerals are present. The relationship plot of Ca^{2+} and Mg^{2+} with Cl^- (**Figure 4.35b and c**) illustrates this by showing that the points of samples of cluster 3 are often above the solid line representing the concentration dilution characteristics for seawater. The enrichment of Ca^{2+} is attributed to the ion-exchange processes during the seawater intrusion according to the equation (Mandilaras et al. 2008):



Where E is the soil exchanger.

The molar ratio Na^+/Cl^- and SO_4^{2-}/Cl^- decrease as the seawater proportion in the mixture increases, while Mg^{2+}/Ca^{2+} ratio increases with the proportion of seawater fraction (Kouzana et al. 2009; Pulido-Leboeuf et al. 2003; Trabelsi et al. 2005; Vengosh and Rosenthal 1994). Also, the molar ratio relationship between Cl^-/HCO_3^- and Cl^- helps to identify the possibility of seawater intrusion (Hamouda et al. 2011; Jung et al. 2014; Kim et al. 2003; Pujari and Soni 2009). The seawater contamination hypothesis is confirmed by the fact that the samples of Cluster 1 and 2, located in the downstream zone of the aquifer and the inferoflux aquifer, shows the Na^+/Cl^- and SO_4^{2-}/Cl^- ratio values (**Figure 4.37a and b**) lower than the seawater samples respectively to 0.86 and 0.1 indicated that fresh groundwater were contaminated with the saline waters (Lee and Song 2007; Zghibi et al. 2014). Moreover, the calculation of seawater fraction indicated a large proportion of groundwater was affected by seawater intrusion of some degree. A strong positive correlation between the Cl^-/HCO_3^- ratio versus Cl^- demonstrated the presence of seawater (**Figure 4.37c**). The cluster 1 and 2 samples are characterized by low Mg^{2+}/Ca^{2+} ratio (**Figure 4.37d**). This is caused by their enrichment in Ca^{2+} , which generates by the inverse cation exchange between groundwater and the clay of the aquifer materiel. The SO_4^{2-} versus Cl^- graph (**Figure 4.35d**) shows that samples of cluster 1 and 2 falls below the theoretical mixing line between rainwater and seawater, due to a process of sulfate reduction in the original case of marine salt. The SO_4^{2-}/Cl^- ratio decreases as the seawater proportion in the mixture increases (Pulido-Leboeuf et al. 2003; Trabelsi et al. 2005). In **Figure 4.37b**, the points of cluster 1 and 2 present the weakest ratio, verifying a marine origin of the mixed waters. However, cluster 3 has a large chloride

concentration and a high $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ ratio, indicating possible gypsum dissolution (**Fig 8 a**).

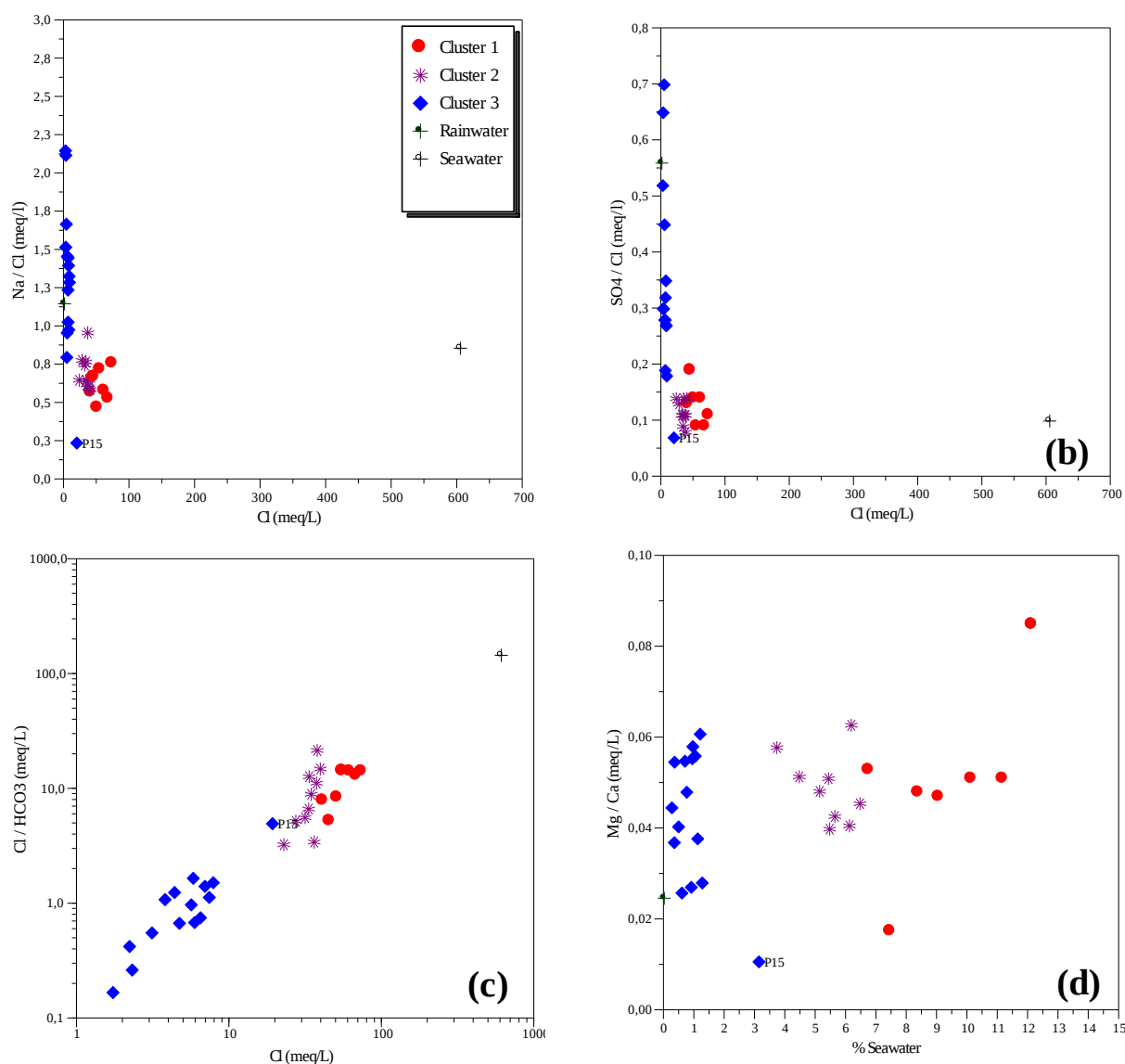


Figure 4.37. (a) $(\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+})$ molar ratio relationships with % seawater; $(\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-)$, $(\text{Na}^+/\text{Cl}^-)$, $(\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-)$ molar ratios relationships with Cl^- (b, c, d) from groundwater of the study area.

Saturation Index (SI) of carbonate minerals (calcite, dolomite) and evaporate minerals (gypsum, halite) were calculated by Visual Minteq software to verify the precipitation and dissolution, the exchange processes, the salinization phenomena, and the dolomitization processes (Kouzana et al. 2009). The variation of the saturation index for different minerals versus seawater in the mixture is shown in **Figure 4.38**. The samples of cluster 1 and 2 are undersaturated with respect to gypsum and halite (**Figure 4.38a and b**) indicating that more sulfate minerals will be to dissolve to increase their saturation states. Most of the groundwater from the study area is slightly too moderately oversaturated with respect to the carbonate minerals

(dolomite and calcite) (**Figure 4.38c and d**) suggesting that these carbonate mineral phases are present in the corresponding host rock.

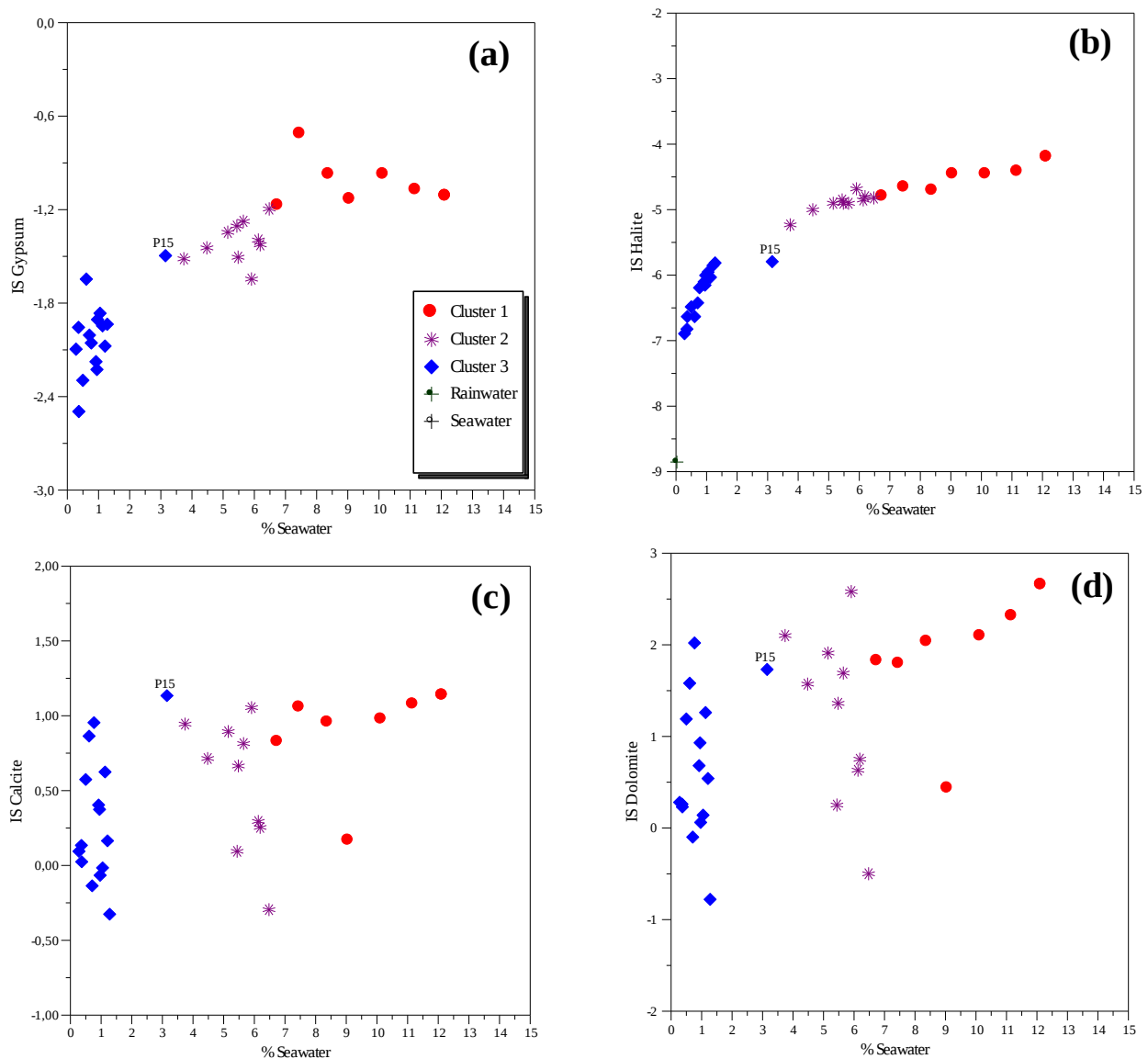


Figure 4.38. IS carbonate minerals (a), (b) Relationships with % seawater, IS of evaporated minerals (c), (d) Relationships with % seawater in the collected groundwater samples.

The scatter plot of $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ versus $(\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-)$ suggests to further explore the weathering and dissolution of minerals, ion exchanges and adsorption of cations. In **Figure 4.39a**, all of the samples of cluster 1 and 2 present above the equiline (1:1) indicate that carbonate weathering and reverse ion-exchange processes also occur at some of the place, while all of the samples of cluster 3 fall below the equiline, due to an excess of bicarbonate, which indicate that silicate weathering and ion exchange are governing processes (Rajmohan and Elango 2004; Singh et al. 2014).

Furthermore, the **Figure 4.39b** illustrates an increasing contribution of alkalies to major ions which suggest that silicate weathering plays an important role within the study area (Rao 2008) as illustrated by the fall of the entire cluster samples below the equiline.

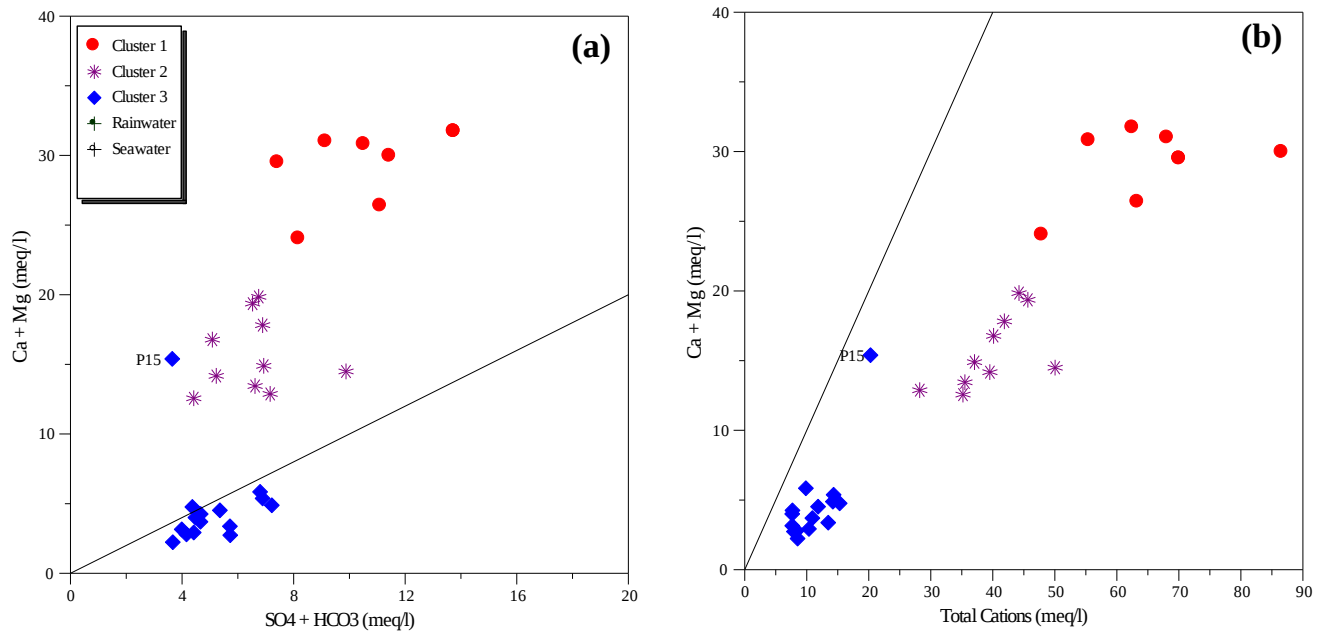


Figure 4.39. (a) ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) relationship with ($\text{SO}_4^{2-} + \text{HCO}_3^-$) (meq/l); (b) ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) relationship with total cations (meq/l) of groundwater samples of the study area.

4.4. Conclusion

The present study highlights the process controlling the hydrogeochemical composition and degree of salinity of groundwaters in a volcano-sedimentary aquifer coastal in arid climate. This study revealed multivariate statistical analysis coupled with geochemical modeling proved well-suited to extract and identify the factors responsible for variations in the groundwater quality at different sampling site. The aquifer of Djibouti shows especially high values of chlorides in the coastal area, Nagad, Douda, Ambouli wadi. These high chlorides vales are due to contamination by seawater. The results of the chemical analysis using conventional methods piper diagram indicate that the groundwater facies change from Na-HCO₃ type upstream to Na-Cl type downstream.

Cluster analysis has successfully extracted three clusters, and factors analysis showed three factors, that explained 82.31 % of the total of variance in the groundwater quality. Cluster 1 related to factor F1 taking account EC, Cl⁻, Na⁺, SO₄²⁻, K⁺, Mg²⁺, Br⁻, Sr, B, Cr, Co, Arsenic and Selenium describe the salinization factor (seawater intrusion), also cluster 2 and factor 2 represent the recharge processes and other anthropogenic sources taking account Ba, NO₃⁻ and HCO₃⁻, and finally factor 3 correspond to pH and temperature.

The geochemical investigation modeling (f_{sea} , ionic ratios ionic deltas and saturation index) has also been a useful method for inferring the likely processes controlling the hydrochemistry of basaltic groundwaters. The result shows the seawater intrusion is accompanied by other processes, which modify the hydrochemistry of the coastal aquifer. These processes include the ion-exchange reactions and silicates mineral weathering.

4.5. References

- Abderamane, H., Razack, M., Vassolo, S., 2013. Hydrogeochemical and isotopic characterization of the groundwater in the Chari-Baguirmi depression, Republic of Chad. *Environ Earth Sci* 69, 2337-2350.
- Aboubaker, M., Jalludin, M., Razack, M., 2013. Hydrochemistry of a complex volcano-sedimentary aquifer using major ions and environmental isotopes data: Dalha basalts aquifer, southwest of Republic of Djibouti. *Environ Earth Sci* 70, 3335-3349.
- Aiuppa, A., Avino, R., Brusca, L., Caliro, S., Chiodini, G., D'Alessandro, W., Favara, R., Federico, C., Ginevra, W., Inguaggiato, S., 2006. Mineral control of arsenic content in thermal waters from volcano-hosted hydrothermal systems: insights from island of Ischia and Phlegrean Fields (Campanian Volcanic Province, Italy). *Chemical Geology* 229, 313-330.
- Aiuppa, A., Federico, C., Allard, P., Gurrieri, S., Valenza, M., 2005. Trace metal modeling of groundwater–gas–rock interactions in a volcanic aquifer: Mount Vesuvius, Southern Italy. *Chemical Geology* 216, 289-311.
- Andersen, M.S., Nyvang, V., Jakobsen, R., Postma, D., 2005. Geochemical processes and solute transport at the seawater/freshwater interface of a sandy aquifer. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69, 3979-3994.
- Appelo, C.A.J., Postma, D., 2005. *Geochemistry, groundwater and pollution*. AA Balkema Publishers, Leiden.
- Arnórsson, S., 2003. Arsenic in surface-and up to 90 C ground waters in a basalt area, N-Iceland: processes controlling its mobility. *Applied Geochemistry* 18, 1297-1312.
- Awaleh, M.O., Ahmed, M.M., Soubaneh, Y.D., Hoch, F.B., Bouh, S.M., Dirieh, E.S., 2013. Wastewater reclamation using discarded reverse osmosis membranes for reuse in irrigation in Djibouti, an arid country. *Water Science & Technology* 67.
- Belkhiri, L., Mouni, L., Boudoukha, A., 2012. Geochemical evolution of groundwater in an alluvial aquifer: Case of El Eulma aquifer, East Algeria. *Journal of African Earth Sciences* 66–67, 46-55.
- Bouchaou, L., Michelot, J., Vengosh, A., Hsissou, Y., Qurtobi, M., Gaye, C., Bullen, T., Zuppi, G., 2008. Application of multiple isotopic and geochemical tracers for investigation of recharge, salinization, and residence time of water in the Souss–Massa aquifer, southwest of Morocco. *Journal of Hydrology* 352, 267-287.
- Bouh, H.-O., 2006. *Eude de l'aquifère basaltique de Djibouti et des aquifères adjacents: approche hydrochimique et isotopique*. Paris 11.
- Cardona, A., Carrillo-Rivera, J., Huizar-Alvarez, R., Graniel-Castro, E., 2004. Salinization in coastal aquifers of arid zones: an example from Santo Domingo, Baja California Sur, Mexico. *Env Geol* 45, 350-366.
- Cloutier, V., Lefebvre, R., Therrien, R., Savard, M.M., 2008. Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of

- groundwater in a sedimentary rock aquifer system. *Journal of Hydrology* 353, 294-313.
- Cruz-Fuentes, T., Cabrera, M.d.C., Heredia, J., Custodio, E., 2014. Groundwater salinity and hydrochemical processes in the volcano-sedimentary aquifer of La Aldea, Gran Canaria, Canary Islands, Spain. *Science of the total environment* 484, 154-166.
- Custodio, E., Bruggeman, G., 1987. Groundwater problems in coastal areas. *Studies and reports in hydrology (UNESCO)*.
- Daoud, M.A., 2008. Dynamique du rifting continental de 30 Ma à l'actuel dans la partie Sud Est du Triangle Afar. Tectonique et magmatisme du rift de Tadjoura et des domaines Danakil et d'Ali Sabieh, République de Djibouti. Université de Bretagne occidentale-Brest.
- Dautović, J., Fiket, Ž., Barešić, J., Ahel, M., Mikac, N., 2014. Sources, distribution and behavior of major and trace elements in a complex karst lake system. *Aquatic geochemistry* 20, 19-38.
- De Montety, V., Radakovitch, O., Vallet-Coulomb, C., Blavoux, B., Hermitte, D., Valles, V., 2008. Origin of groundwater salinity and hydrogeochemical processes in a confined coastal aquifer: case of the Rhône delta (Southern France). *Applied Geochemistry* 23, 2337-2349.
- Deans, J., Edmunds, W., Lindley, D., Gaye, C., Dreyfus, B., Nizinski, J., Neyra, M., Ingleby, K., Munro, R., 2005. Nitrogen in interstitial waters in the Sahel; Natural Baseline, Pollutant or Resource? *Plant and soil* 271, 47-62.
- Demange, J., Stieljes, L., 1975. Géologie de la région sud-ouest du TFAI (région Lac-Abhé-Lac Asal). *Geology of the southwestern TFAI (Region of Lake Asal-Lake ABHE)*. French. Bull BRGM 2, 83-114.
- Djabri, L., Rouabhia, A., Hani, A., Lamouroux, C., Pulido-Bosch, A., 2008. Origin of water salinity in a lake and coastal aquifer system. *Env Geol* 54, 565-573.
- El Achheb, A., Mania, J., Mudry, J., Chauve, P., 2001. Processus de salinisation des eaux souterraines dans le bassin Sahel-Doukkala (Maroc occidental), *Proceedings First International Conférence on Saltwater Intrusion and Coastal Aquifers Monitoring and Management*, Essaouira, Morocco.
- El Yaouti, F., El Mandour, A., Khattach, D., Benavente, J., Kaufmann, O., 2009. Salinization processes in the unconfined aquifer of Bou-Areg (NE Morocco): A geostatistical, geochemical, and tomographic study. *Applied Geochemistry* 24, 16-31.
- Fakir, Y., Zerouali, A., Aboufirassi, M., Bouabdelli, M., 2001. Exploitation et salinité des aquifères de la Chaouia côtière, littoral atlantique, Maroc. *Journal of African Earth Sciences* 32, 791-801.
- Farnham, I.M., Johannesson, K.H., Singh, A.K., Hodge, V.F., Stetzenbach, K.J., 2003. Factor analytical approaches for evaluating groundwater trace element chemistry data. *Analytica Chimica Acta* 490, 123-138.
- Floor, G.H., Calabrese, S., Román-Ross, G., D'Alessandro, W., Aiuppa, A., 2011. Selenium mobilization in soils due to volcanic derived acid rain: An example from Mt Etna volcano, Sicily. *Chemical Geology* 289, 235-244.

- Freeze, R.A., Cherry, J., 1979. Groundwater, 604 pp. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- Gasse, F., Fournier, M., Richard, O., Ruegg, J.C., 1983. Carte géologique de la République de Djibouti à 1:100 000. Feuille de Djibouti. Notice. ISERST. Ministère Français de Coopération. Ed. ORSTOM, Paris., 131 p.
- Ghabayen, S., McKee, M., Kemblowski, M., 2006. Ionic and isotopic ratios for identification of salinity sources and missing data in the Gaza aquifer. *Journal of Hydrology* 318, 360-373.
- Grassi, S., Netti, R., 2000. Sea water intrusion and mercury pollution of some coastal aquifers in the province of Grosseto (Southern Tuscany—Italy). *Journal of Hydrology* 237, 198-211.
- Gustafsson, J., 2011. Visual MINTEQ ver. 3.0. KTH Department of Land and Water Resources Engineering, Stockholm, Sweden. Based on de Allison JD, Brown DS, Novo-Gradac KJ, MINTEQA2 ver 4, 1991.
- Hamouda, M.F.B., Tarhouni, J., Leduc, C., Zouari, K., 2011. Understanding the origin of salinization of the Plio-quaternary eastern coastal aquifer of Cap Bon (Tunisia) using geochemical and isotope investigations. *Environ Earth Sci* 63, 889-901.
- Houmed Gaba, A., 2009. Hydrogéologie des milieux volcaniques sous climat aride: caractérisation sur site expérimental et modélisation numérique de l'aquifère basaltique de Djibouti (Corne de l'Afrique). Poitiers.
- Houssein, I., Jalludin, M., 1996. The salinity of Djibouti's aquifer. *Journal of African Earth Sciences* 22, 409-414.
- Hunt L., Howard, A., 1994. Arsenic speciation and distribution in the Carnon estuary following the acute discharge of contaminated water from a disused mine. *Marine Pollution Bulletin* 28, 33-38.
- ISO (International Standard Organisation), 1993. Water Quality - Sampling- Part 11: Guidance on Sampling of groundwaters . ISO 5667-11.
- Jalali, M., 2007. Salinization of groundwater in arid and semi-arid zones: an example from Tajarak, western Iran. *Env Geol* 52, 1133-1149.
- Jalludin, M., 1993. Propriétés géométriques et hydrodynamiques des aquifères en milieux volcaniques fissurés sous climat aride. République de Djibouti.
- Jalludin, M., Razack, M., 1994. Analysis of pumping tests, with regard to tectonics, hydrothermal effects and weathering, for fractured Dalha and stratiform basalts, Republic of Djibouti. *Journal of Hydrology* 155, 237-250.
- Jalludin, M., Razack, M., 1997. Modélisation d'un aquifère en milieu volcanique fracturé sous climat aride (République de Djibouti). *IAHS Publications-Series of Proceedings and Reports-Intern Assoc Hydrological Sciences* 241, 91-102.
- Jameel, A.A., Sirajudeen, J., 2006. Risk assessment of physico-chemical contaminants in groundwater of pettavaithalai area, tiruchirappalli, Tamilnadu—India. *Environ Monit Assess* 123, 299-312.

Jung, H.-W., Yun, S.-T., Kim, K.-H., Oh, S.-S., Kang, K.-G., 2014. Role of an impermeable layer in controlling groundwater chemistry in a basaltic aquifer beneath an agricultural field, Jeju Island, South Korea. *Applied Geochemistry* 45, 82-93.

Kamble, S., Vijay, R., 2011. Assessment of water quality using cluster analysis in coastal region of Mumbai, India. *Environ Monit Assess* 178, 321-332.

Kebede, S., Travi, Y., Asrat, A., Alemayehu, T., Ayenew, T., Tessema, Z., 2008. Groundwater origin and flow along selected transects in Ethiopian rift volcanic aquifers. *Hydrogeology Journal* 16, 55-73.

Kim, Y., Lee, K.-S., Koh, D.-C., Lee, D.-H., Lee, S.-G., Park, W.-B., Koh, G.-W., Woo, N.-C., 2003. Hydrogeochemical and isotopic evidence of groundwater salinization in a coastal aquifer: a case study in Jeju volcanic island, Korea. *Journal of Hydrology* 270, 282-294.

Kouzana, L., Mammou, A.B., Felfoul, M.S., 2009. Seawater intrusion and associated processes: case of the Korba aquifer (Cap-Bon, Tunisia). *Comptes Rendus Geoscience* 341, 21-35.

Lee, J.-Y., Song, S.-H., 2007. Evaluation of groundwater quality in coastal areas: implications for sustainable agriculture. *Env Geol* 52, 1231-1242.

Locsey, K.L., Cox, M.E., 2003. Statistical and hydrochemical methods to compare basalt-and basement rock-hosted groundwaters: Atherton Tablelands, north-eastern Australia. *Env Geol* 43, 698-713.

Mandal, B.K., Suzuki, K.T., 2002. Arsenic round the world: a review. *Talanta* 58, 201-235.

Mandilaras, D., Lambrakis, N., Stamatis, G., 2008. The role of bromide and iodide ions in the salinization mapping of the aquifer of Glafkos River basin (northwest Achaia, Greece). *Hydrological Processes* 22, 611-622.

Melloul, A., Collin, M., 1992. The 'principal components' statistical method as a complementary approach to geochemical methods in water quality factor identification; application to the Coastal Plain aquifer of Israel. *Journal of Hydrology* 140, 49-73.

Mondal, N., Singh, V., Puranik, S., Singh, V., 2010a. Trace element concentration in groundwater of Pesarlanka Island, Krishna Delta, India. *Environ Monit Assess* 163, 215-227.

Mondal, N.C., Singh, V.P., Singh, V.S., Saxena, V.K., 2010b. Determining the interaction between groundwater and saline water through groundwater major ions chemistry. *Journal of Hydrology* 388, 100-111.

Moussa, A.B., Zouari, K., Marc, V., 2011. Hydrochemical and isotope evidence of groundwater salinization processes on the coastal plain of Hammamet–Nabeul, north-eastern Tunisia. *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C* 36, 167-178.

Moussa, A.B., Zouari, K., Valles, V., Jlassi, F., 2012a. Hydrogeochemical Analysis of Groundwater Pollution in an Irrigated Land in Cap Bon Peninsula, North-Eastern Tunisia. *Arid Land Research and Management* 26, 1-14.

Moussa, N., Fouquet, Y., Le Gall, B., Caminiti, A., Rolet, J., Bohn, M., Etoubleau, J., Delacourt, C., Jalludin, M., 2012. First evidence of epithermal gold occurrences in the SE Afar Rift, Republic of Djibouti. *Mineralium Deposita* 47, 563-576.

Ozer, P., Mahamoud, A., 2013. Recent Extreme Precipitation and Temperature Changes in Djibouti City (1966–2011). *Journal of Climatology* 2013.

Parisi, S., Paternoster, M., Perri, F., Mongelli, G., 2011. Source and mobility of minor and trace elements in a volcanic aquifer system: Mt. Vulture (southern Italy). *Journal of Geochemical Exploration* 110, 233-244.

Piper, A.M., 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Transactions, American Geophysical Union* 25, 914-928.

Pujari, P.R., Soni, A.K., 2009. Sea water intrusion studies near Kovaya limestone mine, Saurashtra coast, India. *Environ Monit Assess* 154, 93-109.

Pulido-Leboeuf, P., 2004. Seawater intrusion and associated processes in a small coastal complex aquifer (Castell de Ferro, Spain). *Applied Geochemistry* 19, 1517-1527.

Pulido-Leboeuf, P., Pulido-Bosch, A., Calvache, M.L., Vallejos, A.n., Andreu, J.M., 2003. Strontium, et rapports $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ et $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ en tant que traceurs de l'évolution de l'eau de mer dans les aquifères côtiers: exemple de Castell de Ferro (Sud-Est de l'Espagne). *Comptes rendus-Geoscience* 335, 1039-1048.

Rajmohan, N., Elango, L., 2004. Identification and evolution of hydrogeochemical processes in the groundwater environment in an area of the Palar and Cheyyar River Basins, Southern India. *Env Geol* 46, 47-61.

Ramesh, R., Kumar, K.S., Eswaramoorthi, S., Purvaja, G., 1995. Migration and contamination of major and trace elements in groundwater of Madras City, India. *Env Geol* 25, 126-136.

Rango, T., Bianchini, G., Beccaluva, L., Ayenew, T., Colombani, N., 2009. Hydrogeochemical study in the Main Ethiopian Rift: new insights to the source and enrichment mechanism of fluoride. *Env Geol* 58, 109-118.

Rango, T., Bianchini, G., Beccaluva, L., Tassinari, R., 2010. Geochemistry and water quality assessment of central Main Ethiopian Rift natural waters with emphasis on source and occurrence of fluoride and arsenic. *Journal of African Earth Sciences* 57, 479-491.

Rao, N.S., 2008. Factors controlling the salinity in groundwater in parts of Guntur district, Andhra Pradesh, India. *Environ Monit Assess* 138, 327-341.

Reimann, C., Bjorvatn, K., Frengstad, B., Melaku, Z., Tekle-Haimanot, R., Siewers, U., 2003. Drinking water quality in the Ethiopian section of the East African Rift Valley I—data and health aspects. *Science of the total environment* 311, 65-80.

Sarbu, C., Pop, H., 2005. Principal component analysis versus fuzzy principal component analysis: a case study: the quality of Danube water (1985–1996). *Talanta* 65, 1215-1220.

Saxena, V., Mondal, N., Singh, V., 2004. Identification of sea-water ingress using strontium and boron in Krishna Delta, India. *Current Science* 86, 586-590.

Schoeller, H., 1965. Qualitative evaluation of groundwater resources. Methods and techniques of groundwater investigations and development. UNESCO, 54-83.

Schoeller, H., 1967. Geochemistry of groundwater—an international guide for research and practice (Chap. 15, pp. 1–18). UNESCO.

Singh, N., Singh, R.P., Kamal, V., Sen, R., Mukherjee, S., 2014. Assessment of hydrogeochemistry and the quality of groundwater in 24-Parganas districts, West Bengal. *Environ Earth Sci*, 1-12.

Smedley, P., Kinniburgh, D., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17, 517-568.

Trabelsi, R., Zaïri, M., Smida, H., Ben Dhia, H., 2005. Salinisation des nappes côtières: cas de la nappe nord du Sahel de Sfax, Tunisie. *Comptes Rendus Geoscience* 337, 515-524.

Vengosh, A., Kloppmann, W., Marei, A., Livshitz, Y., Gutierrez, A., Banna, M., Guerrot, C., Pankratov, I., Raanan, H., 2005. Sources of salinity and boron in the Gaza strip: Natural contaminant flow in the southern Mediterranean coastal aquifer. *Water Resources Research* 41.

Vengosh, A., Rosenthal, E., 1994. Saline groundwater in Israel: it's bearing on the water crisis in the country. *Journal of Hydrology* 156, 389-430.

WHO, 2011. Guidelines for Drinking-water Quality, Fourth Edition. Geneva.

Yidana, S.M., Ophori, D., Banoeng-Yakubo, B., 2008. A multivariate statistical analysis of surface water chemistry data—The Ankobra Basin, Ghana. *Journal of environmental management* 86, 80-87.

Zghibi, A., Merzougui, A., Zouhri, L., Tarhouni, J., 2014. Understanding groundwater chemistry using multivariate statistics techniques to the study of contamination in the Korba unconfined aquifer system of Cap-Bon (North-east of Tunisia). *Journal of African Earth Sciences* 89, 1-15.

Zghibi, A., Tarhouni, J., Zouhri, L., 2013a. Assessment of seawater intrusion and nitrate contamination on the groundwater quality in the Korba coastal plain of Cap-Bon (North-east of Tunisia). *Journal of African Earth Sciences* 87, 1-12.

Zghibi, A., Zouhri, L., Tarhouni, J., Kouzana, L., 2013b. Groundwater mineralisation processes in Mediterranean semi-arid systems (Cap-Bon, North east of Tunisia): hydrogeological and geochemical approaches. *Hydrological Processes* 27, 3227-3239.

Chapitre 5

Synthèse, discussions et résultats complémentaires

Chapitre 5 - Synthèse, Discussions et résultats complémentaires

Nous avons vu dans les chapitres précédents que la République de Djibouti est confrontée à des problèmes de ressources quantitatives et qualitatives en eau. La connaissance de la quantité, la géo-détermination de ses différentes nappes ainsi que l'étude de la qualité sont indispensables. Les eaux de l'aquifère de basalte fissuré, situé en zone côtière et soumises à un climat aride, connaissent une dégradation de leur qualité résultant d'une surexploitation en raison de l'urbanisation accélérée. Cette dégradation s'exprime par une augmentation de la salinité (Houssein and Jalludin 1996; Bouh 2006; Houmed Gaba 2009). La recharge des aquifères volcaniques s'effectue à la faveur des écoulements des oueds. L'infiltration directe des eaux pluviales dans les formations superficielles constitue un risque de contamination des eaux souterraines sous-jacentes. L'analyse des constituants chimiques présents dans l'eau permet d'évaluer la qualité de l'eau souterraine. Les concentrations des différents éléments présents dans l'eau sont souvent variables d'une zone à une autre pour une même région. Cette variabilité peut s'expliquer par une influence géologique (interaction eau-roche), mélange d'eaux d'origines différentes, activités anthropiques ou à des facteurs hydrogéochimiques (temps de résidence de l'eau souterraine dans l'aquifère, niveau de confinement de la nappe). La modification hydrogéochimique a été étudiée pour évaluer les problématiques de qualité des eaux de Djibouti afin de mieux gérer et protéger les faibles quantités de la ressource.

Ce chapitre est un travail de synthèse et de discussion en compléments des résultats présentés dans les chapitres 3 et 4, sous forme d'article scientifique rédigé en anglais, ainsi que la présentation des résultats des matrices solides et bactériologiques.

5.1. Identification du mécanisme de salinisation des eaux

5.1.1 Étude statistique des données hydrogéochimiques

Pour l'identification du mécanisme de salinisation dans les eaux souterraines, une nouvelle approche avec les techniques d'analyses statistiques multivariées, est couplée aux méthodes classiques de géochimie et d'isotopie. Les résultats des analyses hydrochimiques de nos échantillons ont été statistiquement analysés par le logiciel Xlstat (Addinsoft™). Ainsi, la démarche utilisée consiste à l'utilisation d'une étude statistique à la fois par la Classification Ascendante Hiérarchique (CAH) et par l'analyse en Composantes principales (ACP) pour grouper les variables mesurées en fonction du comportement hydrogéochimique des systèmes aquifères.

5.1.1.1 Classification Ascendante Hiérarchique (CAH)

Le premier résultat de la classification ascendante hiérarchique effectuée sur les échantillons d'eau souterraine de la nappe de Djibouti, des forages et piézomètres du HES et ceux de la nappe inféoflux est donné par le dendrogramme de la **Figure 5.40**. Dans le cadre de cette étude, la méthode de Ward a été utilisée, la distance euclidienne a été choisie comme la mesure de distance, ou mesure de similarité entre les points d'eau. Les sites de prélèvement avec la plus grande similitude sont d'abord regroupés (Cloutier, Lefebvre et al. 2008). La classification en groupes d'eau a donné les résultats les plus satisfaisants. L'observation du dendrogramme appliquée aux 57 échantillons révèle quelques indications sur le niveau de similitude entre cinq groupes (**Figure 5.40**). Les échantillons provenant du cluster 1 d'une part des clusters 2 et 3 d'autre part sont liés aux clusters 4 et 5 à une distance élevée (>200). Ce qui indique que les échantillons des clusters 4 et 5 sont géochimiquement distincts de ceux du cluster 1, 2 et 3. Les eaux du cluster 2 et 3 ont la plus faible distance de liaison entre eux, et donc, ont la plus grande ressemblance par rapport au cluster 1.

Le Cluster 1 regroupe les eaux de 3 zones caractérisées par une faible minéralisation ($672 < \text{Cond El} < 2270$) avec une moyenne de $1399 \mu\text{S/cm}$:

- Les forages profonds (~ 200 mètres) du PK20 (F3b, Fu3, F2b, Fu7, Fu3, Aw1, Aw2), situé à 20 Km de la capitale, produisent 12% de la production totale en

eau potable de la ville de Djibouti. Cette zone correspond à la zone de recharge de la nappe de Djibouti. Les teneurs en chlorures varient de 110 à 260 mg/l et compte tenu de la position stratigraphique et géographique de ces forages ils ne peuvent pas être influencés par l'intrusion marine ; il témoigne ainsi de la teneur de fonds de la salinité de l'aquifère basaltique. La température de l'eau (55°C en moyenne) est supérieure d'une dizaine de degré à celle des eaux des puits moins profonds, situé en bordure de la plaine sédimentaire.

- La seconde zone comprend les piézomètres et les forages du HES. Les eaux de piézomètres P1, P2 et P4 ont été prélevées à 32, 37, et 33 mètres de profondeur respectivement. Les eaux des forages F2, F3 ont été prélevées à 33 et 35 mètres de profondeurs. On observe deux types d'évolution de la salinité en fonction de la profondeur sur les forages et piézomètres du HES. Le profil de conductivité des piézomètres (P1, P2, P4) du HES reste constant alors qu' on observe une augmentation à partir d'une certaine profondeur pour les forages (F1, F2, F3, F4, F5) (Houmed Gaba 2009).
- Et enfin les forages (E35 et Z26) de la région de Gegada situé à l'intérieur des terres à 11 km au sud de la zone de Nagad. Cette zone représente 9 % de la production en potable de la ville de Djibouti. Les teneurs en chlorures varient entre 200 et 250 mg/l et restent stables ces dernières décennies. Les teneurs sont comparables à celles de la zone de PK20 ; les deux zones sont dans des contextes topographiques et stratigraphiques similaires. La température de l'eau de la zone est de 43°C en moyenne, légèrement moins chaude que celle de la zone de PK20.

Le cluster 2 est caractérisé par des valeurs de conductivité variant de 2390 à 5900 $\mu\text{S}/\text{cm}$ avec une moyenne de 3816 $\mu\text{S}/\text{cm}$ et comprends 19 forages de la nappe de Djibouti:

- Les forages de Nagad (E2b, E5b, E6b, E7b, E8b, E9b, E11b, E12, RG2b) représentent la principale zone d'exploitation en eau potable de Djibouti-ville avec 32% de la production totale. La qualité de l'eau est très variable avec des teneurs en chlorures qui varient de 500 mg/l à 1400 mg/l.

- Les forages de Douda (E18, E19, E15b, E17b) représentent 12 % de la production. La teneur en chlorure varie de 800 à 1150 mg/l et qui ne cesse d'augmenter dans cette zone.
- Les forages de Damerjog (E21, E22, E33b) représentent 12 % de la production. La tendance de la salinité est en hausse, elle est accentuée par la surexploitation de la nappe.
- Les forages d'Atar (E25, E26, E27) fournissent environ 16 % de la production totale. Cette zone montre le plus fort accroissement de la salinité dans les eaux de la nappe de Djibouti avec une teneur en chlorure variant de 1000 à 1200 mg/l. Cela témoigne effectivement de la surexploitation de la nappe dans cette zone.

Le cluster 3 est essentiellement constitué des forages du site expérimental (HES) d'Atar et les puits de la nappe inferoflux. Ce cluster correspond à des eaux douces de la nappe superficielle. Les valeurs de conductivité électrique sont proches de celles du cluster 2, elles varient de 918 à 5130 $\mu\text{S/cm}$ avec une moyenne de 3424 $\mu\text{S/cm}$:

- Les eaux du forage F1 ont été prélevées à 30 et 38 m, du forage F2 à 40 m, de F4 à 30 et 39 m et celles de F5 à 30 et 39 m.
- Les eaux des puits récents de l'oued d'Ambouli (P1, P6, P15).

Le cluster 4 correspond uniquement aux eaux salées de la zone d'étude. Les valeurs de la conductivité électrique varient de 13500 à 15700 $\mu\text{S/cm}$ avec une moyenne de 14416 $\mu\text{S/cm}$. Il s'agit des eaux prélevées au niveau profond du site expérimental (HES) d'Atar.

- Les eaux des forages F2, F3 et F5 ont été prélevées à 44 m.

Enfin le cluster 5 est constitué par les eaux des points avec une anomalie de salinité. La conductivité électrique varie de 5530 à 9910 $\mu\text{S/cm}$ avec une moyenne de 7352 $\mu\text{S/cm}$. Les anciens puits de la nappe inferoflux, de l'oued Ambouli, (P2, P3, P5, P7 et P16), un forage du HES (F1 prélevé à 39m) et le plus ancien forage de l'aquifère E1 sont groupés dans le cluster 5. La différence entre les puits de la nappe inferoflux du cluster 3 et cluster 5 est donc liée à la surexploitation.

L'origine de l'anomalie de la salinité des eaux sera abordée dans les paragraphes suivants.

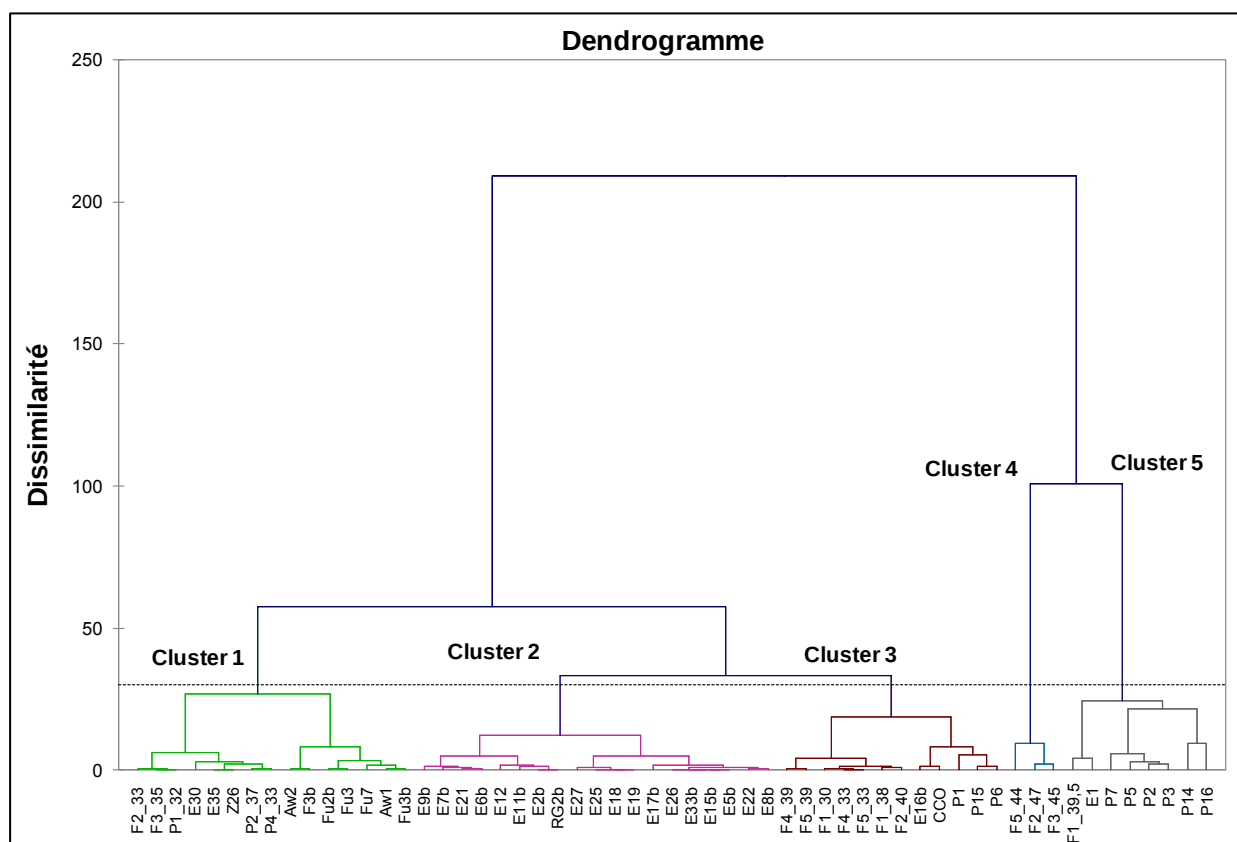


Figure 5.40. Dendrogramme des observations de la zone d'étude

L'étude par l'analyse statistique HCA met en évidence également les relations entre les variables géochimiques à travers un dendrogramme (**Figure 5.41**). L'observation du dendrogramme des variables révèle que les distances les plus courtes sont pour SO_4^{2-} et Na^+ , la conductivité, Cl^- , Ca^{2+} , et Mg^{2+} d'une part et à un degré moindre K^+ . Le dendrogramme montre de manière distincte trois groupes. Le groupe 1 est formé de SO_4^{2-} , Na^+ , conductivité électrique, Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ . Seul le pH appartient au groupe 2. Le groupe 3 inclus principalement les nitrates, les bicarbonates et la température.

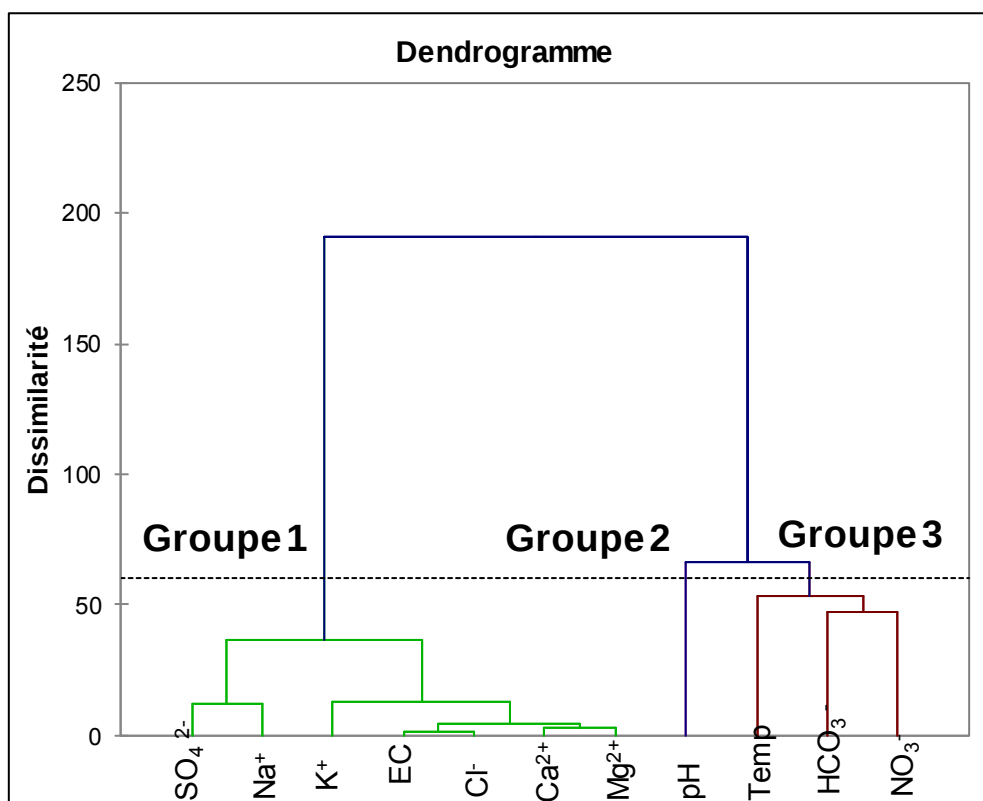


Figure 5.41. Dendrogramme des variables

5.1.1.2 Analyses en Composante principales (ACP)

La matrice de corrélation est un élément statistique que nous avons utilisé pour caractériser les résultats de l'ACP. Les coefficients de corrélation des différents paramètres étudiés sont reportés dans le **Tableau 5.15**.

Tableau 5.15. Matrice de corrélation (Pearson (*n*)) entre éléments

Variables	Cond EI	pH	Temp	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Cond EI	1										
pH	0,07	1									
Temp	-0,37	-0,27	1								
Cl ⁻	0,98	0,01	-0,33	1							
HCO ₃ ⁻	-0,27	-0,13	0,06	-0,36	1						
SO ₄ ²⁻	0,65	-0,01	-0,26	0,60	-0,10	1					
NO ₃ ⁻	0,02	0,14	0,09	-0,01	0,16	0,32	1				
Na ⁺	0,87	0,00	-0,34	0,86	-0,13	0,78	0,10	1			
K ⁺	0,87	0,07	-0,35	0,85	-0,26	0,60	0,09	0,75	1		
Ca ²⁺	0,92	-0,04	-0,25	0,94	-0,37	0,47	-0,04	0,69	0,78	1	
Mg ²⁺	0,94	-0,07	-0,26	0,95	-0,39	0,53	-0,13	0,75	0,85	0,95	1

La matrice de corrélation a mis en évidence une relation étroite entre la conductivité électrique et Cl^- (0,98), Ca^{2+} (0,92) et Mg^{2+} (0,94), Na^+ (0,87), K^+ (0,87). Les chlorures sont également bien corrélés avec Ca^{2+} (0,94) et Mg^{2+} (0,95). Le sodium est aussi corrélé avec SO_4^{2-} (0,78), K^+ (0,75), Ca^{2+} (0,69) et Mg^{2+} (0,75). Le calcium est fortement corrélé avec Mg^{2+} (0,95), K^+ (0,85) et nettement moins avec SO_4^{2-} (0,53). Les carbonates (HCO_3^-) sont inversement corrélés avec Ca^{2+} (-0,37) et Mg^{2+} (-0,39). Les nitrates ne présente aucune corrélation avec les autres éléments.

La corrélation entre le pH ou la température avec les variables hydrochimique est très faible.

L'analyse statistique commune des variables hydrochimique dans les différentes eaux permet de distinguer quatre facteurs, qui représentent 86,81 % de la variance totale de l'ensemble de données (**Tableau 5.16**).

- Le Facteur 1 (54,77% de la variance), déterminé par la conductivité, Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} , reflète la minéralisation des eaux. La matrice de corrélation suggère une origine commune de ces ions.

- Le facteur 2 (12,70%) est déterminé par les NO_3^- , les HCO_3^- et en degré moindre les SO_4^{2-} . Ce facteur indique une contamination anthropique, marqué par les nitrates mais aussi par la dissolution des carbonates.

- Le facteur 3 (10,50%) est représenté par le pH et inversement par la température. Le pH et la température ne paraissent pas jouer un rôle sur l'évolution des composés chimiques des eaux.

Tableau 5.16. Vecteurs et valeurs propres de quatre composantes principales

	F1	F2	F3	F4
El.Cond	0,40	0,00	0,00	0,04
pH	0,01	0,24	0,76	-0,24
Temp	-0,16	-0,11	-0,54	-0,57
Cl^-	0,40	-0,07	-0,03	-0,02
HCO_3^-	-0,14	0,42	-0,27	0,62
SO_4^{2-}	0,29	0,39	-0,15	-0,01
NO_3^-	0,01	0,70	-0,12	-0,44
Na^+	0,36	0,19	-0,10	0,14
K^+	0,37	0,05	0,01	0,00
Ca^{2+}	0,37	-0,17	-0,06	-0,09
Mg^{2+}	0,39	-0,20	-0,07	-0,03
Valeur propre	6,02	1,40	1,23	0,92
Variabilité (%)	54,77	12,70	11,20	8,38
% cumulé	54,77	67,46	78,67	87,04

La projection des variables sur le plan factoriel (1×2) montre que l'axe 1 regroupe dans les valeurs positives la conductivité (EC), Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} et Mg^{2+} . Le pôle négatif représente principalement HCO_3^- et la température. L'axe 2 représente les nitrates (NO_3^-) et les carbonates (HCO_3^-) (**Figure 5.42**).

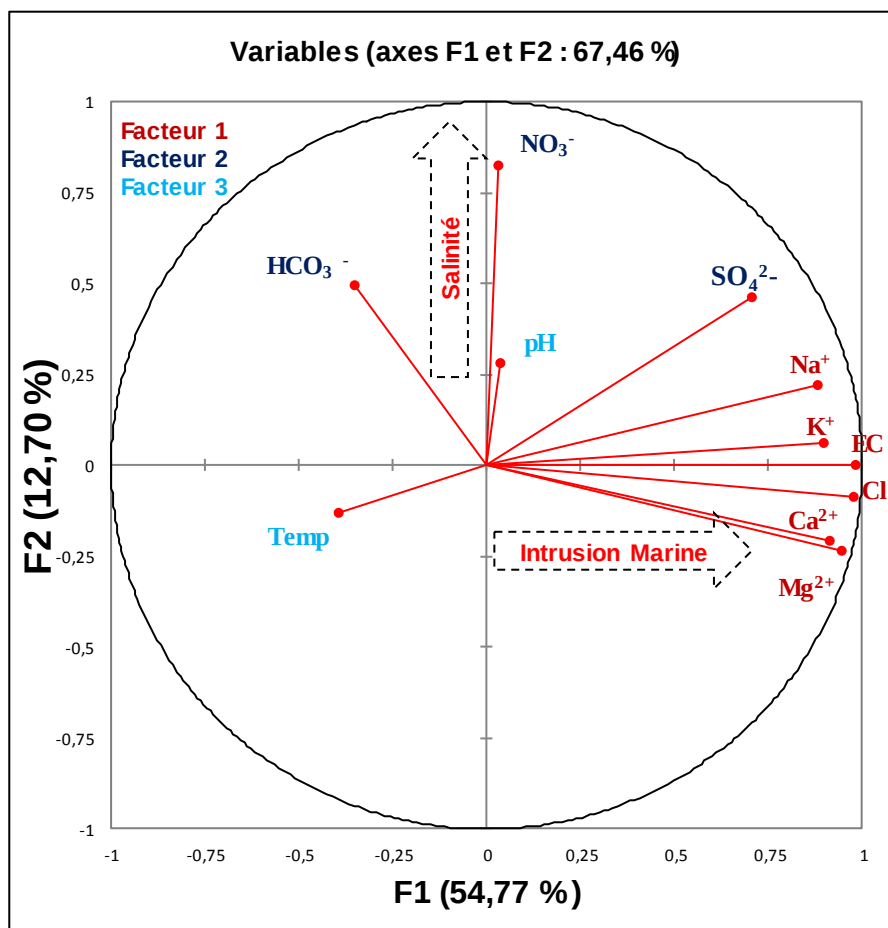


Figure 5.42. Projection des variables sur le plan factoriel (1×2)

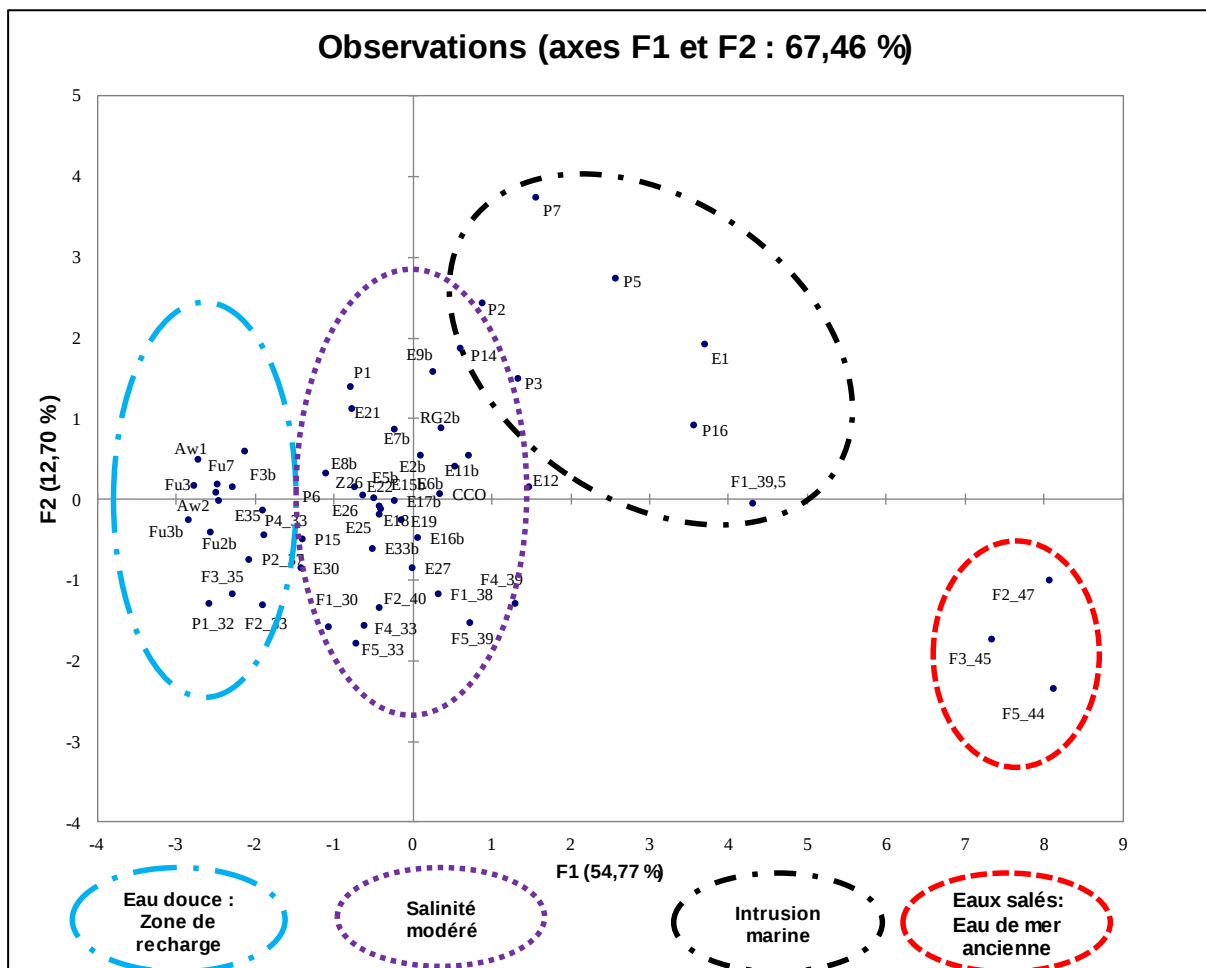


Figure 5.43. Projection des observations sur le plan factoriel (1x2)

La projection des observations sur le plan factoriel (1x2) (**Figure 5.43**), fait apparaitre les cinq pôles de minéralisation définis dans la classification hiérarchique. Nous observons clairement que l'axe 1 distingue quatre groupes d'eaux (eau douce, eau de salinité modérée, eau sujette à l'intrusion marine, eau de mer ancienne). Ce qui corrobore les résultats de l'analyse de la Classification Ascendante Hiérarchique (CAH).

Sur le site expérimental (HES), les résultats de l'étude statistique nous permet de distinguer en fonction de la conductivité électrique, deux catégories d'eau pour l'étude du mécanisme d'acquisition de la salinisation des eaux souterraines. Les eaux des forages et des piézomètres du HES sont jugées douces pour des conductivités comprises entre 500 et 5000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

5.1.2 Mécanisme d'acquisition de la salinité des eaux par des méthodes d'investigations isotopiques, géochimiques

L'infiltration des eaux météoriques influencent la composition chimique des eaux dans les systèmes aquifères. Lors de l'infiltration ainsi que lors de leurs séjours dans les aquifères, ces eaux lessivent des terrains sédimentaires et volcaniques et acquièrent une charge minérale dont l'origine peut être variée. Eu égard au contexte hydrogéologique et au climat aride de notre zone d'étude, plusieurs causes de salinisation des eaux souterraines peuvent être considérées. Elles pourraient être reliées à des phénomènes liées à l'effet de l'évaporation (Vengosh and Rosenthal 1994), à la dissolution d'évaporites, à l'influence de la mer ou plus rarement à la remobilisation d'eau marine piégée lors d'intrusions marines anciennes (Vengosh, Kloppmann et al. 2005). Différents traceurs chimiques sont mis en œuvre pour l'identification des origines possibles des mécanismes de minéralisation. Dans le cadre ce travail, nous avons pu identifier les origines de l'anomalie de forte salinité des eaux de Djibouti par des méthodes d'investigations isotopiques et géochimiques.

5.1.2.1 Méthode isotopiques

Une première hypothèse d'acquisition de la salinité par l'effet d'évaporation a été étudiée par l'utilisation des isotopes ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) et des teneurs en chlorure. La **Figure 5.44** met en relation les teneurs en $\delta^{18}\text{O}$ et les teneurs en $\delta^2\text{H}$ en des eaux souterraines de la zone d'étude (Bouh 2006). Sont également reportées sur cette figure la droite météorique mondiale (DMM) définis par (Craig 1961), la droite des eaux météorique d'Addis Abeba (Kebede, Travi et al. 2005) et quelques points correspondant à des eaux de pluies de Djibouti. Cette figure montre que les teneurs des eaux de la nappe de Djibouti, de la nappe de Wea et ceux de la nappe inferoflux en isotopes $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ sont liés linéairement par une droite de pente proche de 5. Ce qui est à priori compatible avec l'hypothèse d'une intervention de l'effet d'évaporation. Les points du site expérimental (SEH_Salé et SEH_Douce) sont regroupés avec des valeurs relativement faibles en teneurs isotopiques. Ce qui témoigne de la faible influence des phénomènes d'évaporation. Cependant, l'hypothèse de l'effet d'évaporation doit être discutée en combinant les indications fournies par la chimie et les teneurs en isotopes stables de l'eau.

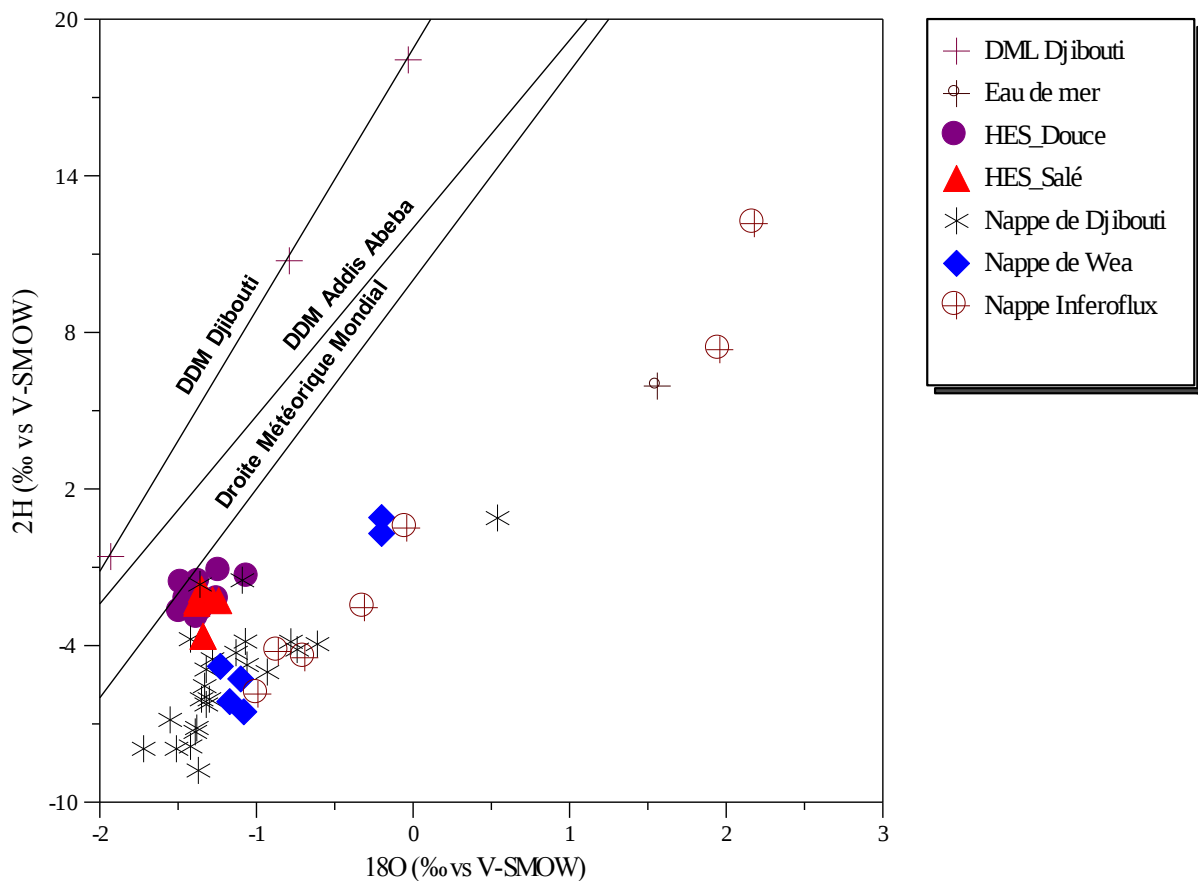


Figure 5.44. Relation entre les teneurs de $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ (V-SMOW) et $\delta^2\text{H}\text{‰}$ (V-SMOW)

Les **Figure 5.45** et **Figure 5.46** représentent l'évolution des teneurs en isotopes stables des eaux $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ en fonction des chlorures. Elles montrent qu'en général, les teneurs en isotopes lourds varient peu avec l'augmentation de la salinité. Dans ce cas, la salinisation ne correspond pas à une évaporation mais plutôt à par une intrusion d'eau de mer et/ou par dissolution de sels. Seules les eaux prélevées dans la nappe Inferoflux montrent une augmentation de la salinité qui semble dans certains cas s'accompagner d'un enrichissement de l'eau en isotopes lourds, ce qui peut suggérer un effet de l'évaporation. Cette hypothèse est confortée par la faible profondeur de la nappe Inferoflux, facilement accessible à une reprise évaporatoire. Les effets de l'évaporation resteraient donc très locaux.

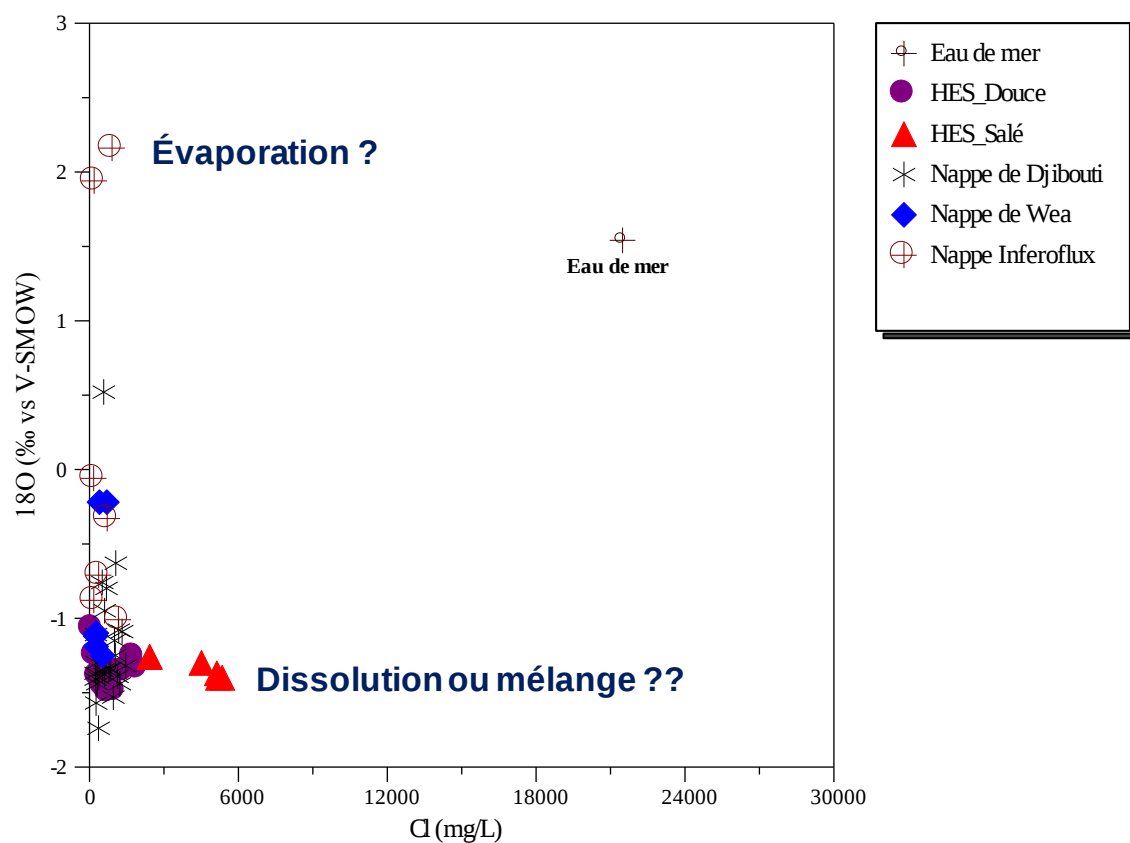


Figure 5.45. Relation entre les teneurs en chlorure et $\delta^{18}\text{O}$ (V-SMOW)

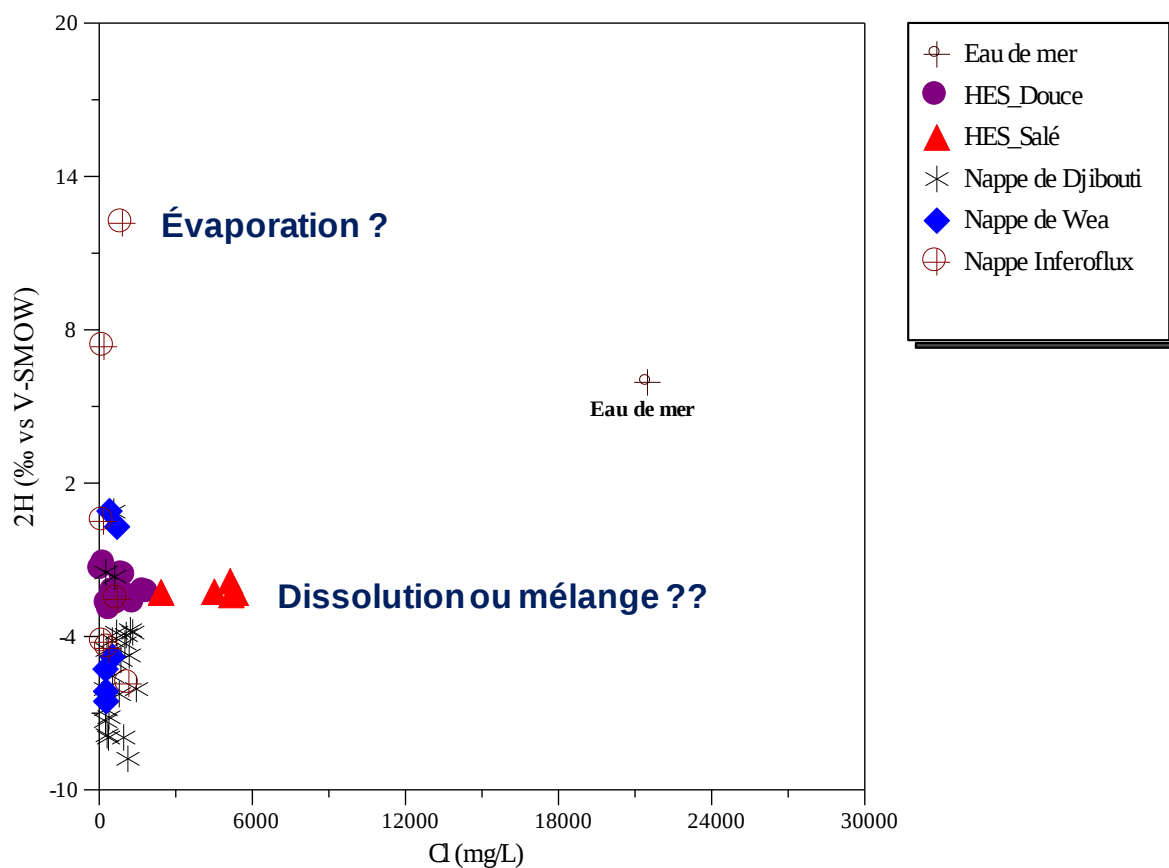


Figure 5.46. Relation entre les teneurs en chlorure et $\delta^2\text{H}$ (V-SMOW)

5.1.2.2 Caractérisation géochimiques

Dans l'optique de déterminer l'origine de la salinité élevée des eaux, l'hypothèse de l'acquisition de la minéralisation des eaux sous l'effet de l'évaporation est exclue dans le cas de notre étude. Nous avons donc examiné celles d'un mélange avec une solution salée ou de la dissolution des sels.

Pour cela, nous avons étudié les relations entre les bromures et le ratio Cl/HCO_3^- en fonction de la teneur en chlorures. Les chlorures sont des éléments conservatifs, non influencés par les processus redox et ne participent pas aux interactions eau-roche. Ils peuvent, de ce fait, caractériser l'origine de la salinité comme traceur de mélange (Tellam and Lloyd 1986; Fidelibus, Giménez et al. 1992); d'autant plus que les eaux de Djibouti sont très marquées par leurs teneurs en chlorures (**Figure 5.47**). L'ion Bromure est un élément mineur conservatif et mobile. Le rapport Br^-/Cl^- , comparé à celui de l'eau de mer est utilisé comme traceur pour différencier l'origine marine (Andreasen and Fleck 1997; Marjoua, Olive et al. 1997) ou évaporatoire d'une salinité à partir de la dissolution des évaporites en particulier la halite (Alcalá and Custodio 2008).

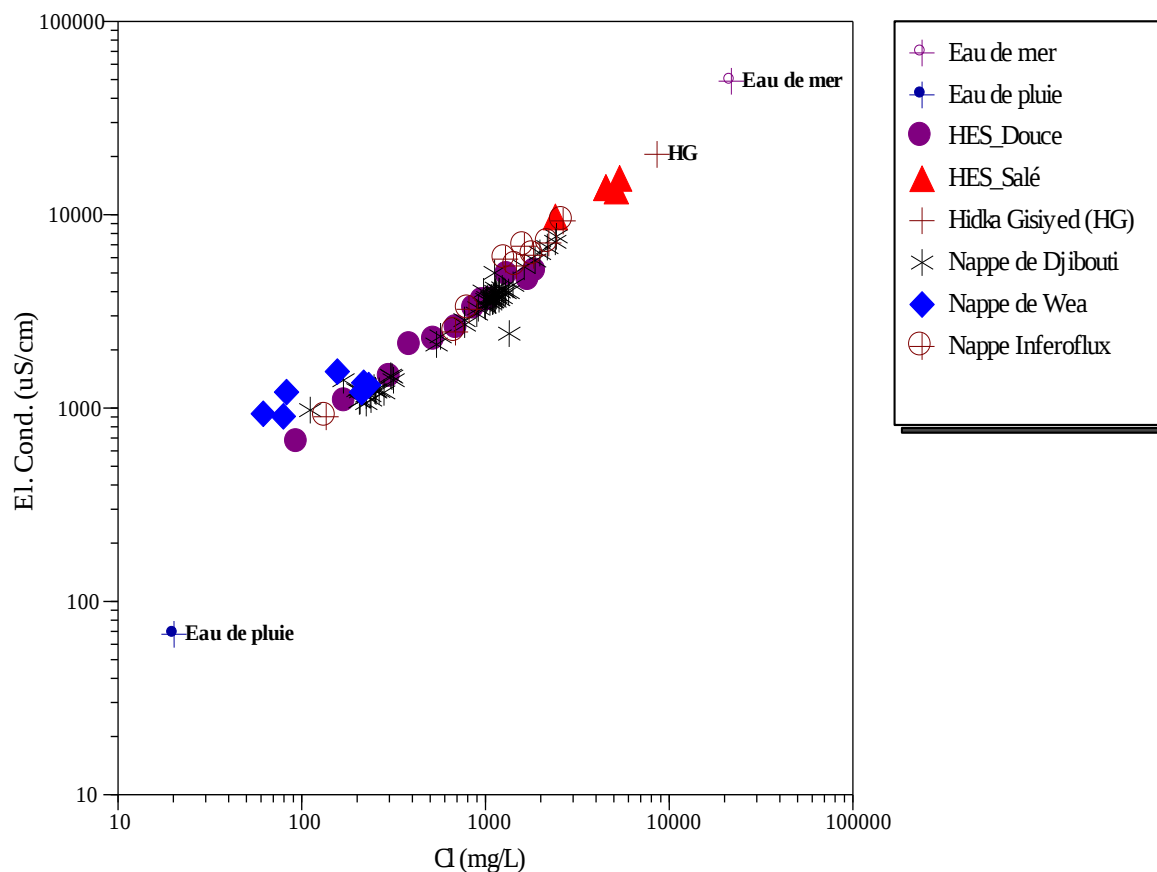


Figure 5.47. Évolution de la conductivité en fonction des teneurs en chlorure

Le rapport Br^-/Cl^- dans l'eau de mer actuelle est relativement constant ($3.7 \cdot 10^{-3}$) du fait du temps de séjour extrêmement long de ces ions dans les océans. La **Figure 5.48** montre bien que les rapports Br^-/Cl^- des eaux des forages tendent vers un rapport proche de celui de l'eau de mer. L'ensemble des groupes des points reste loin du rapport Br^-/Cl^- de la dissolution de l'halite, compris entre $4 \cdot 10^{-4}$ et $6 \cdot 10^{-5}$ (Alcalá and Custodio 2008). Donc, l'hypothèse d'une dissolution de l'halite marine pour expliquer l'augmentation de la salinité des eaux souterraines est écartée : cette augmentation est probablement liée à un mélange avec une solution marine.

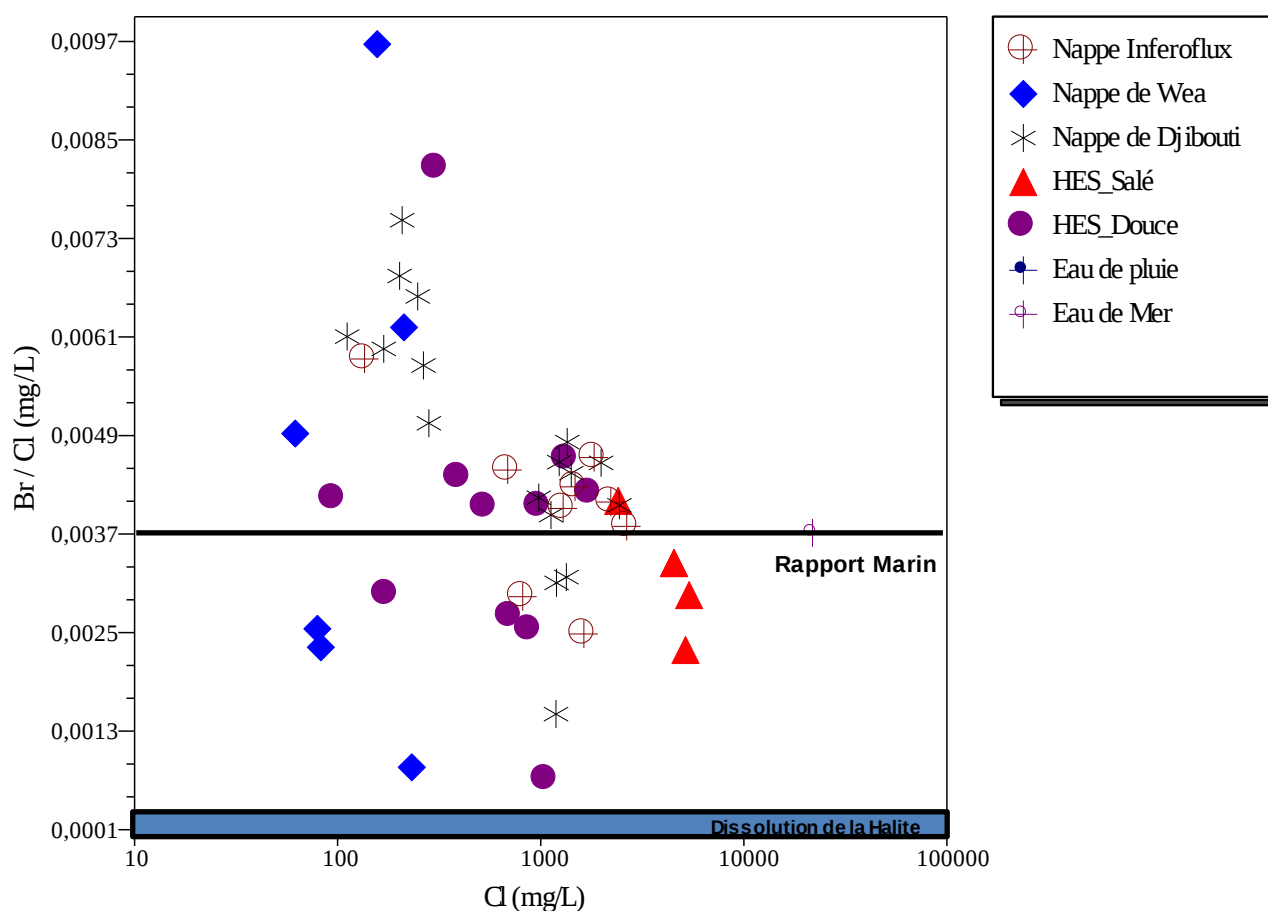


Figure 5.48. Relation entre Br^-/Cl^- et Cl^-

La corrélation entre Br^- et Cl^- (**Figure 5.49a**) montre que l'ensemble des points se place à proximité de la droite de mélange de l'eau de mer et loin du domaine de la mise en solution d'une halite d'origine marine. Le diagramme Br-Cl ne montre pas deux tendances différentes: tous les points sont alignés à proximité immédiate d'une droite de mélange avec l'eau de mer. Ce qui suggère que la source de salinité type HG présente un rapport Br^-/Cl^- très proche de celui de l'eau de mer et pourrait correspondre à une eau de mer modifiée par l'interaction eau-roche. Également, la

relation linéaire et croissante entre le ratio $\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-$ et les chlorures (**Figure 5.49b**) démontre une présence d'eau de mer dans le mélange (Kim, Lee et al. 2003; Jung, Yun et al. 2014).

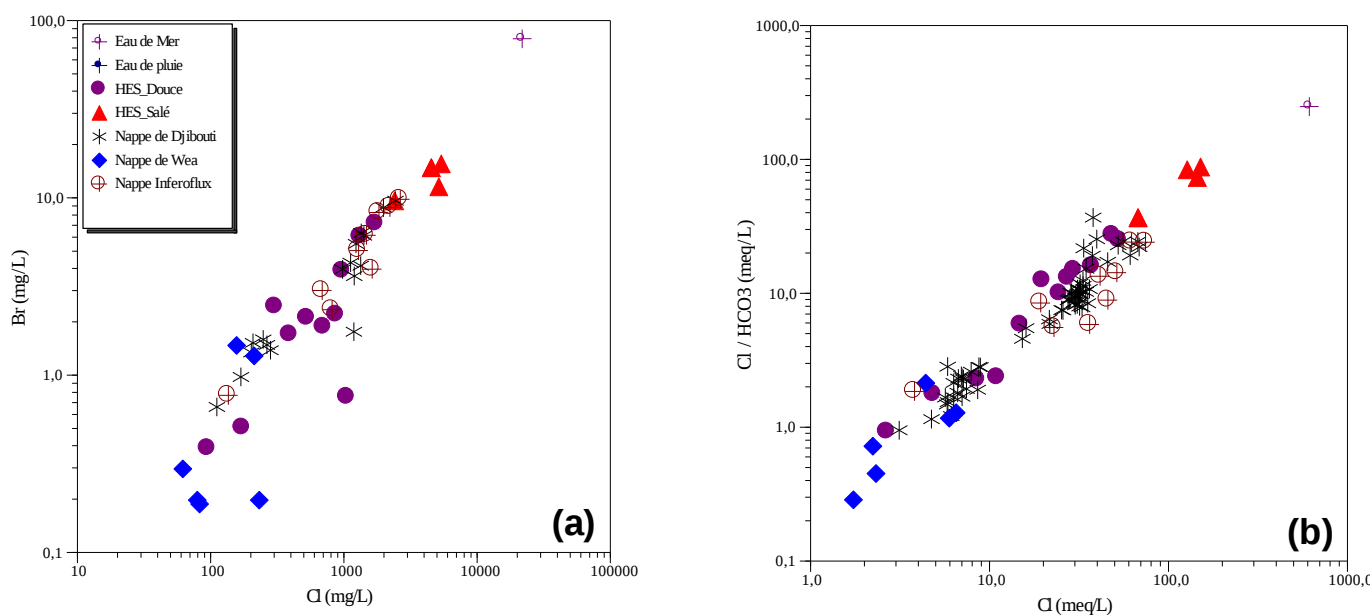


Figure 5.49. Relation entre Br^- (a), $\text{Cl}^-/\text{HCO}_3^-$ et Cl^- (b)

Les **Figure 5.50** et **Figure 5.51** mettent en relation les teneurs en Na^+ et Ca^{2+} en fonction de Cl^- pour les groupes d'eaux de notre étude. Sont également reportés sur ces figures la droite représentant la dilution de l'eau de mer et le point représentatif d'un ancien forage Hidka Gisiyed (HG), dont les eaux présentent une salinité élevée (TDS : 14 g.l^{-1}) (Houssein and Jalludin 1996). Le diagramme Na-Cl montre que les points se répartissent à proximité de cette droite de mélange avec l'eau de mer actuelle. Cependant, nous notons que les eaux présentant les plus fortes teneurs en chlorure, se placent dans leur grande majorité en dessous de cette droite tout en s'éloignant de celle-ci lorsque la salinité augmente. On observe que les eaux les plus salées de l'aquifère se situent entre une droite passant par le forage HG, le plus salé de la nappe, et la droite de dilution de l'eau de mer actuelle. Ainsi, les eaux salées de l'aquifère volcanique sont plus à l'écart de la droite de mélange que les eaux moins salées.

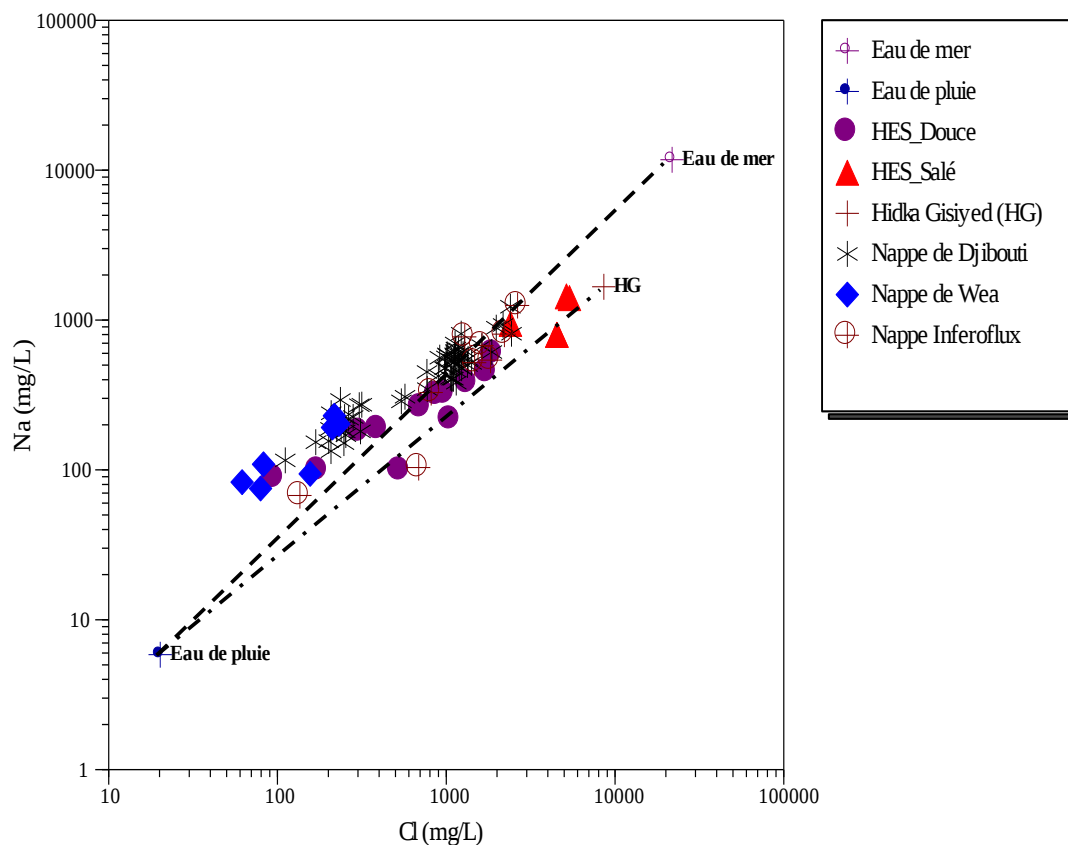


Figure 5.50. Relation entre Na^+ et Cl^-

Quant au diagramme Ca-Cl, l'ensemble des points s'inscrivent entre la droite passant par le point représentative du forage HG et la droite de dissolution marine. Cette situation est certainement due à la contribution d'une source de salinité différente de l'eau de mer actuelle par sa composition cationique et présentant le même rapport Br^-/Cl^- . Ce qui prouve l'existence d'un mélange tripolaire entre une eau douce, une eau de mer actuelle et une solution concentrée en sel, différente de l'eau de mer actuelle et particulièrement bien représentée dans les forages du SEH_Salé et le forage HG. La présence de ces eaux saumâtres dans le milieu est donc limitée dans l'espace. Ces poches d'eaux saumâtres se rencontrés dans les forages captant une couche de scorie. Les eaux saumâtres sont donc confinées dans les lentilles de scories (Houmed Gaba 2009).

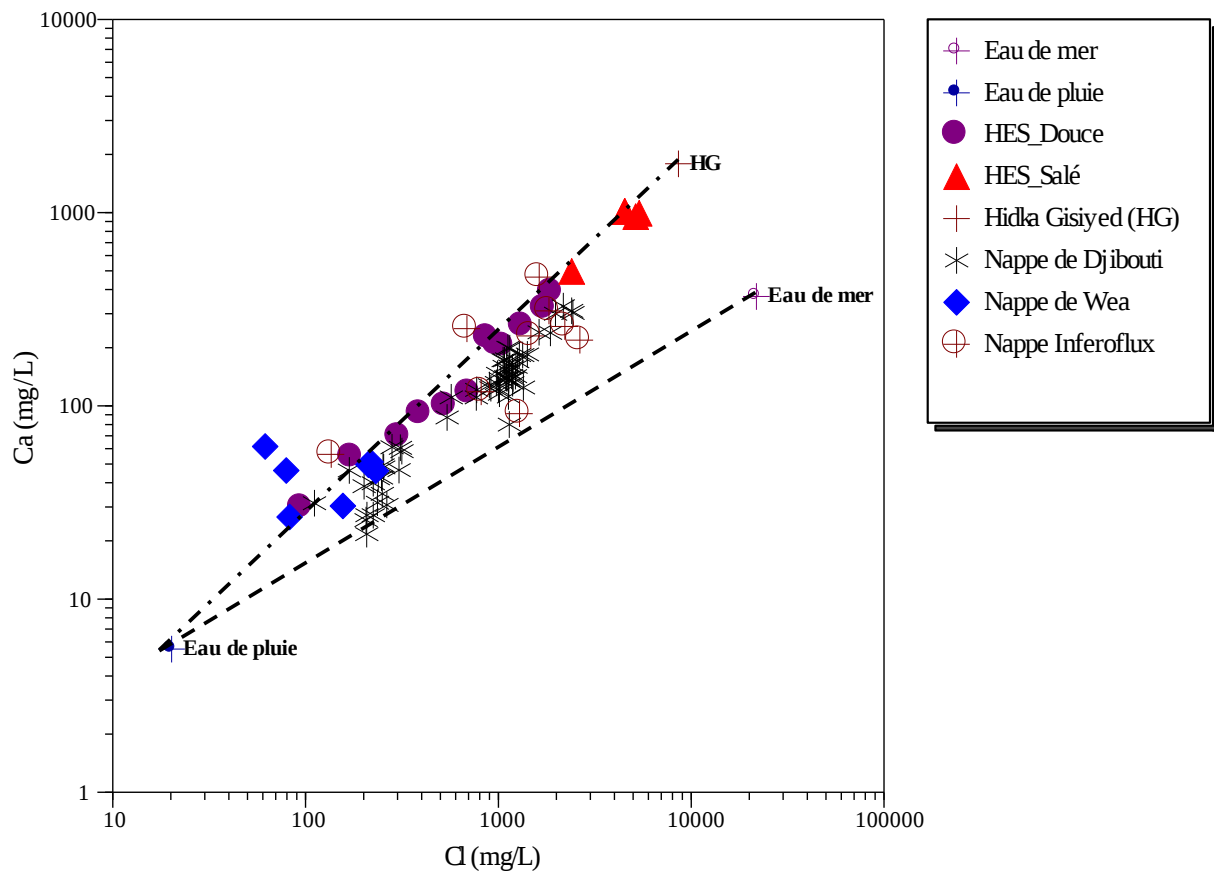


Figure 5.51. Relation entre Ca^{2+} et Cl^-

5.2 Caractérisation de l'intrusion marine

L'objectif spécifique de la présente étude englobe l'étude des mécanismes d'intrusion marine, l'identification des processus et des réactions chimiques qui gouvernent la salinisation des eaux de notre d'étude.

5.2.1 Évaluation de la contamination saline des eaux souterraines

La distribution régionale des signatures chimiques des eaux a été donnée par le premier résultat des paramètres hydrogéochimiques, le diagramme de (Piper 1944). Le diagramme de Piper de la **Figure 5.52** représente les résultats des analyses chimiques des eaux, pour les trois principaux aquifères de la zone d'étude (aquifères de basaltes du Dalha et du Golfe et un aquifère à nappe inféroflux), classés en plusieurs faciès hydrochimiques complexes basés sur la proportion des éléments majeurs dominants. Il apparaît dans ce diagramme plusieurs signatures chimiques.

Le faciès chimique des eaux de l'aquifère du basalte du Dalha de la vallée de Wea, éloigné de l'influence marine, est entre le type bicarbonaté-sodique et chloruré-sodique à tendance calcique et/ou magnésienne, et parfois avec une tendance légèrement sulfatée pour les eaux des alluvions. La nature bicarbonatée serait liée aux eaux d'infiltration superficielles depuis les nappes inféroflux et s'expliquerait par la dissolution des carbonates à partir des niveaux sédimentaire lacustres et aussi des veines de calcite dans les fissures des basaltes.

Les eaux de la nappe inferoflux de l'oued Ambouli varient entre les types chloruré-sodique et chloruré-bicarbonaté parfois à tendance calcique et ou/magnésienne. La signature chloruré-sulfaté-calcique est limité au puits P15 de la zone de la source de Doraleh.

Les faciès chimique des eaux de la nappe de Djibouti montre un changement claire du type des eaux du bicarbonaté calcique en amont (zone de PK20) vers un faciès chloruré-sodique en aval (Nagad et Douda). Cela signifie que la classification en type d'eau a montré l'influence du contrôle de l'hydrogéologie sur la chimie des éléments majeurs des eaux souterraines. Les zones de recharge est donc caractérisées par une eau souterraines de type Na-Mg-HCO_3^- et les zones de décharge de la nappe seraient de type Na-Cl . Le diagramme de Piper montre que la plupart des échantillons de la nappe de Djibouti se situent non loin de la droite de dilution de l'eau de mer. L'éloignement de la droite des points d'eaux de Wea et ceux de la zone de PK20 témoignerait du phénomène d'interaction eau-roche (Pulido-Leboeuf 2004).

La signature chimique des eaux du site Expérimental (HES) évolue vers un pôle chloruré-calcique-magnésien avec l'augmentation de la salinité des eaux. Le diagramme montre que les eaux douces du HES s'écartent de la droite théorique de mélange eau-douce/eau-salé en raison de leurs teneurs en sulfates et calcium. La source la plus probable des sulfates serait la dissolution du gypse et la dissolution/précipitation de la calcite à partir des niveaux sédimentaires lacustres est proposée comme source de calcium (Pulido-Leboeuf, Pulido-Bosch et al. 2003)

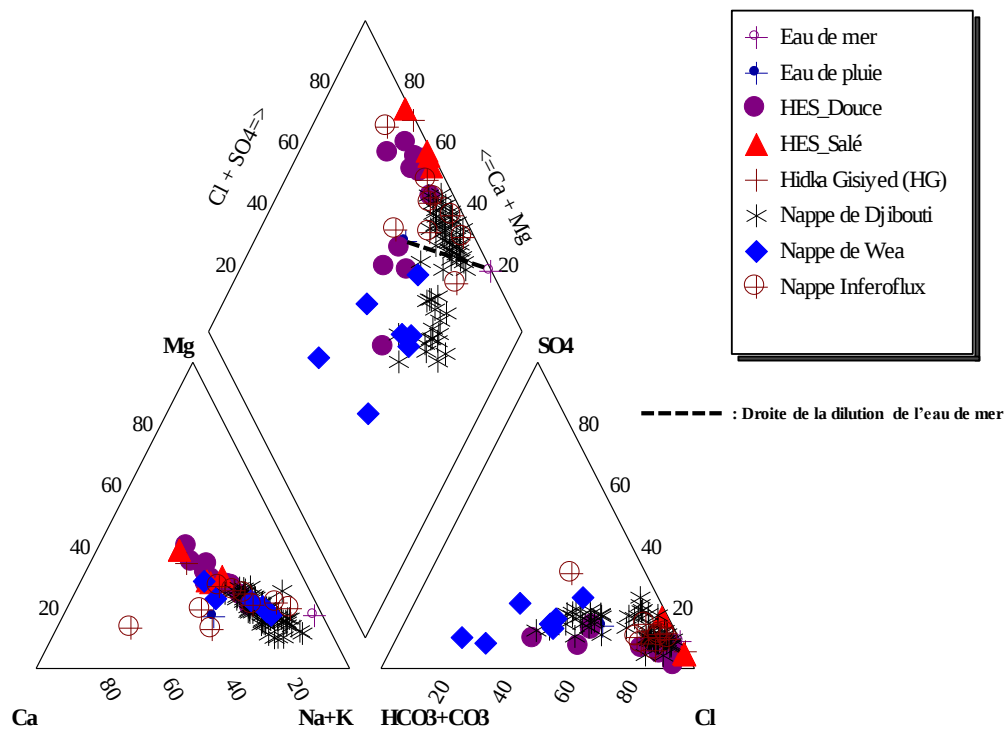


Figure 5.52. *Faciès chimique des eaux de la zone d'étude, diagramme Piper*

5.2.2 Étude de l'intrusion marine par des outils de modélisation géochimique

L'intrusion marine est la principale cause de salinisation des eaux douces dans de nombreuses régions du monde (Bear 1999; Halwani, Ouddane et al. 2001). Les ressources en eau des systèmes hydrogéologiques côtiers sont contraintes par l'intrusion marine qui altère leur qualité et hypothèque leur disponibilité éventuelle comme eau potable pour le besoin des populations. Elle provoque dans les systèmes aquifères un mélange entre les eaux douces et l'eau saline, généralement accompagné de phénomènes géochimiques naturels tels que les échanges ioniques et les interactions eau-roche qui contribuent significativement à la composition chimique finale des eaux souterraines.

L'étude géochimique de l'intrusion marine permet de définir les processus et les réactions chimiques qui caractérisent la salinisation et qui seraient responsables de l'enrichissement ou de l'appauvrissement des eaux souterraines en contaminants (Custodio 1997; El Achheb, Mania et al. 2001; Pulido-Leboeuf, Pulido-Boscha et al. 2003; Appelo and Postma 2005; Grassi and Cortecchi 2005; Kouzana, MAMMOU et al. 2007; El Yaouti, El Mandour et al. 2009).

5.2.1.1 Estimation de la fraction saline dans le mélange

Dans le cadre de cette étude nous avons entrepris une démarche qui consiste à déterminer les propriétés géochimiques à travers des mesures et des analyses pour déterminer précisément la limite de l'intrusion marine et évaluer les principaux phénomènes affectant la qualité des eaux souterraines. L'utilisation d'un outil de modélisation géochimique, décrit dans le paragraphe 2.4 du chapitre 4, a permis de déterminer la limite de l'intrusion marine dans les eaux. Le résultat de la fraction d'eau de mer des différentes stations calculées par l'équation (1) (Cf. paragraphe 2.4 du chapitre 4) est donné au **Tableau 5.17**

Tableau 5.17. *Estimation de la contribution d'eau de mer dans le mélange*

Paramètre	Intrusion saline (%)			
	Minimum	Maximum	Moyenne	Écart
Station				
HES_Douce	0,35	8,6	3,774	2,71
HES_Salé	20,7	24,6	22,97	2,034
Forage : Hidka Gisiyed (HG)	39,3	39,3	39,3	0
Nappe de Djibouti	0,42	11,1	4,115	2,63
Nappe de Wea	0,19	0,97	0,591	0,338
Nappe Inferoflux	0,53	12,07	6,4	3,6

L'évolution de la contamination saline en fonction de la profondeur a été calculée pour les eaux des forages et des piézomètres du site expérimental (HES). La valeur moyenne du ratio de mélange d'eau de mer pour les eaux du HES_Douce est de 8,6% alors qu'on note un maximum de 24,7 % avec un minimum de 20,7 % pour le groupe HES_Salé. La valeur du pourcentage d'intrusion saline du forage Hidka Gisiyed (HG) situé sur la nappe à 11 km de la côte et en dehors du HES, est de 39,3 %. Les forages Hidka Gisiyed (HG), Guelile, Naasley et Midgaoune sont les plus salés de l'aquifère (Houssein and Jalludin 1996). Les valeurs d'estimation de la contamination saline des eaux de la nappe de Djibouti et la nappe inféroflux de l'oued Ambouli varient de 0,42 % à 11,1 % avec une moyenne de 4,1% et 0,53 à 12,07 % avec une moyenne de 6,4 % respectivement. Nous pouvons noter que les variations proches, en terme d'intrusion saline, des eaux de la nappe de Djibouti et ceux de la nappe inféroflux sont liées à la proximité de la mer. Les forages des zones d'exploitation de Nagad et Douda contiennent une proportion d'eau de mer très

significative (supérieur à 10%). Ces fortes valeurs seraient liées à l'exploitation massive des eaux (Kim, Lee et al. 2003) de ces zones qui représentent plus de 60 % de l'approvisionnement de la ville de Djibouti.

5.2.1.2 Évaluation hydrogéochimiques

Éléments Majeurs

Pour déterminer les processus et les réactions chimiques qui gouvernent la salinisation des ressources en eau, nous avons eu recours à l'interprétation des résultats en utilisant le diagramme binaire ions majeurs-chlorures, les ratios caractéristiques Na^+/Cl^- , $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ et $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$, le calcul des écarts ioniques, les indices Chloro-Alcalin (Kouzana, Mammou et al. 2009; Zghibi, Merzougui et al. 2014) et les éléments de traces.

La **Figure 5.50** représentant l'évolution du sodium en fonction des chlorures montre qu'une bonne partie des eaux de la nappe de Djibouti se trouvent sur la droite de mélange indiquant la présence du processus de mélange eau douce-eau salée sans réactions d'échanges ioniques. Les points des groupes HES_Douce, HES_Salé, de la plaine côtière, et ceux de l'oued Ambouli se trouvent au-dessous de la droite de la dilution de l'eau de mer indiquant un appauvrissement en sodium (El Achheb, Mania et al. 2001; Trabelsi, Zaïri et al. 2005; Kouzana, Mammou et al. 2009). Ces derniers groupes sont contrôlés spécifiquement par des réactions d'échange cationique. Le déficit en sodium est expliqué par le phénomène d'échange ionique inverse entre l'eau et l'aquifère et se traduisant par une adsorption du sodium et une libération du calcium (Kouzana, Mammou et al. 2009). Ce comportement est documenté par les **Figure 5.51** et **Figure 5.53a** qui illustrent bien que les différents groupes d'eau sont enrichi en Ca^{2+} et Mg^{2+} par rapport à la droite de mélange.

En effet, les eaux souterraines contenant une fraction d'eau marine présente un excès de Ca^{2+} et ou Mg^{2+} conjugué à un déficit de Na^+ par rapport au chlorure. Ainsi, la qualité de l'eau change avec une signature chimique variant du type Na-Cl vers une eau riche en CaCl_2 et ou MgCl_2 (Cardona, Carrillo-Rivera et al. 2004; Appelo and Postma 2005; Kouzana, MAMMOU et al. 2007; Zghibi, Zouhri et al. 2012). Généralement, lorsque l'eau de mer s'introduit dans un aquifère d'eau douce, les

réactions d'échange cationique inverse se produisent, et Na^+ est capté par les argiles, alors que Ca^{2+} et Mg^{2+} sont relargués par les roches encaissantes.

En outre, les réactions d'échanges cationiques sont confirmés par la relation entre les indices Chloro-Alcalin CAI2 et CAI1 (**Figure 5.54**). Le diagramme CAI1-CAI2 montre également que les eaux de forte salinité ont des valeurs d'index positifs, indiquant que Na^+ et K^+ de l'eau sont échangés par Ca^{2+} et Mg^{2+} de la roche (Singh, Singh et al. 2014). Ce qui confirme le mélange d'eau douce et d'eau de mer. Par ailleurs, selon une hypothèse déjà formulée, l'excès en Ca^{2+} et Mg^{2+} pourrait être lié également à une richesse particulière en Ca^{2+} et en Mg^{2+} des basaltes de Djibouti (Houssein and Jalludin 1996).

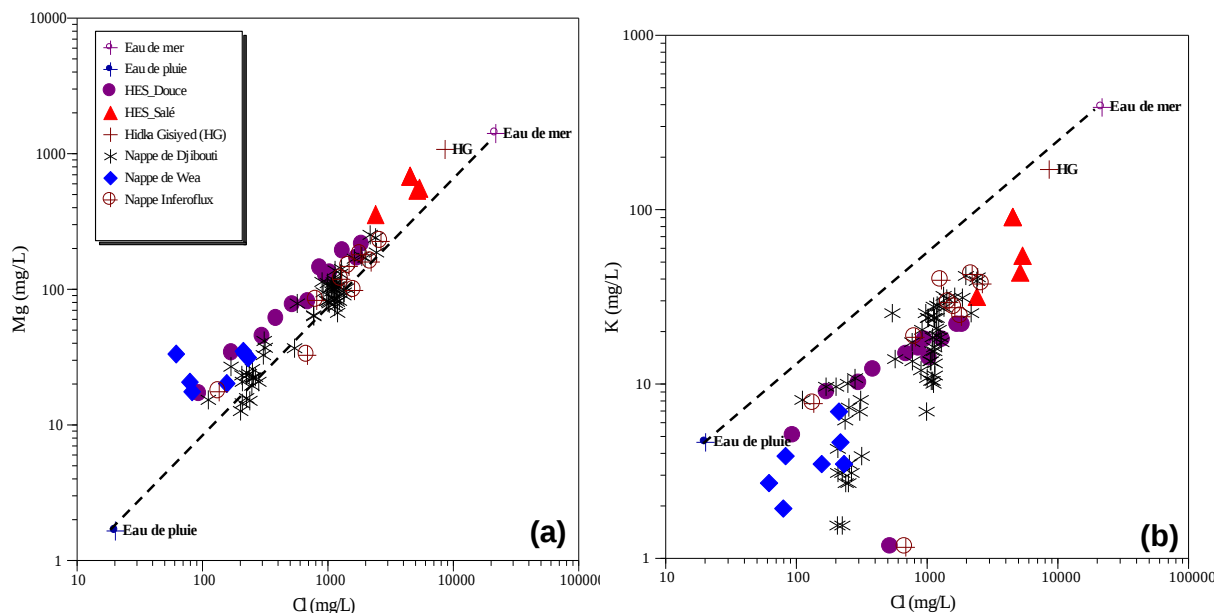


Figure 5.53. Relation entre Mg^{2+} (a), K^+ (b) et Cl^-

On observe également sur la **Figure 5.50** que l'ensemble des points d'eau des groupes (nappe de Wea, zone de recharge de la nappe de Djibouti et les eaux douces des piézomètres du SEH) présente un net enrichissement en Na^+ . Cet enrichissement est à relier avec des processus d'interaction eau-roche. Le fort ratio Na/Cl (>1) (**Figure 5.57a**) de ces groupes justifie le relargage de Na^+ à partir des réactions d'altération des silicates (Meybeck 1986).

La relation entre le K^+ et le Cl^- (**Figure 5.53b**) indique que les différents groupes présentent un appauvrissement en ion K^+ , puisque les points se localisent au-dessous de la droite de mélange. Les points du HES_salé se rapprochent de la droite de mélange montrant l'origine marine en ion K^+ (El Achheb, Mania et al. 2001; Trabelsi, Zaïri et al. 2005).

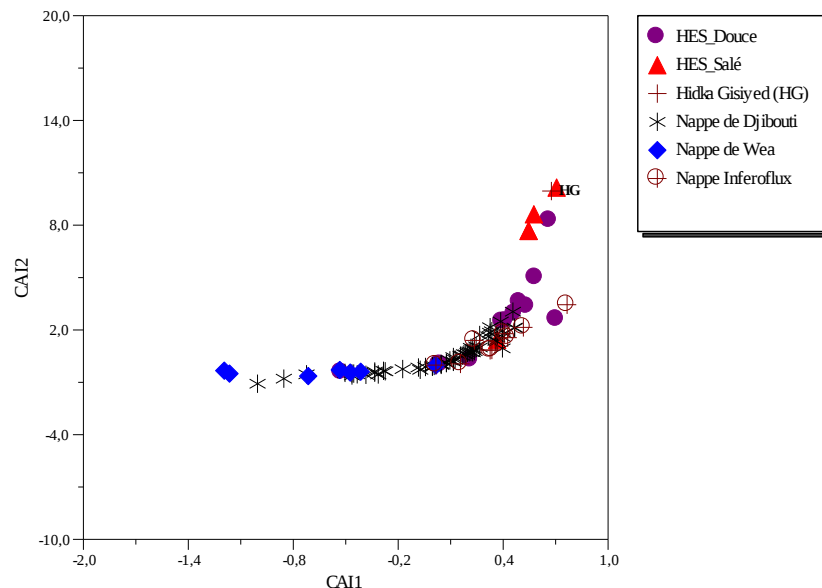


Figure 5.54. Relation entre les indices Chloro-alkalin CAI2 et CAI1

Afin d'identifier de manière plus approfondie les processus et les réactions qui modifient le contenu théorique et déterminent le comportement des éléments, le calcul des écarts ioniques ΔNa^+ , ΔCa^{2+} , ΔMg^{2+} , ΔK^+ et ΔSO_4^{2-} a été tracé en fonction de la teneur en chlorure. Ce calcul montre que le ΔNa^+ des différents groupes d'eau (**Figure 5.55a**) devient négatif alors que le ΔCa^{2+} (**Figure 5.55b**) et ΔMg^{2+} (**Figure 5.55c**) deviennent de plus en plus positif avec l'augmentation de la salinité. La perte de Na^+ et le gain de Mg^{2+} et de Ca^{2+} suggère clairement un échange de cations directe généralement observé dans des situations similaires d'une contamination d'eau douce par l'eau de mer (Appelo and Postma 2005; El Yaouti, El Mandour et al. 2009; Kouzana, Mammou et al. 2009; Zghibi, Zouhri et al. 2012). La meilleure explication de l'augmentation de Ca^{2+} et Mg^{2+} est donc les réactions d'échange cationiques inverses. Le ΔK^+ est proche de zéro. Ce qui justifie encore que le processus d'interaction eau-roche entre l'eau et l'aquifère se fait par un échange ionique direct de Ca^{2+} et Mg^{2+} contre Na^+ et K^+ , favorisant ainsi l'augmentation des concentrations en Ca^{2+} et Mg^{2+} et la diminution de la teneur en Na^+ et en K^+ .

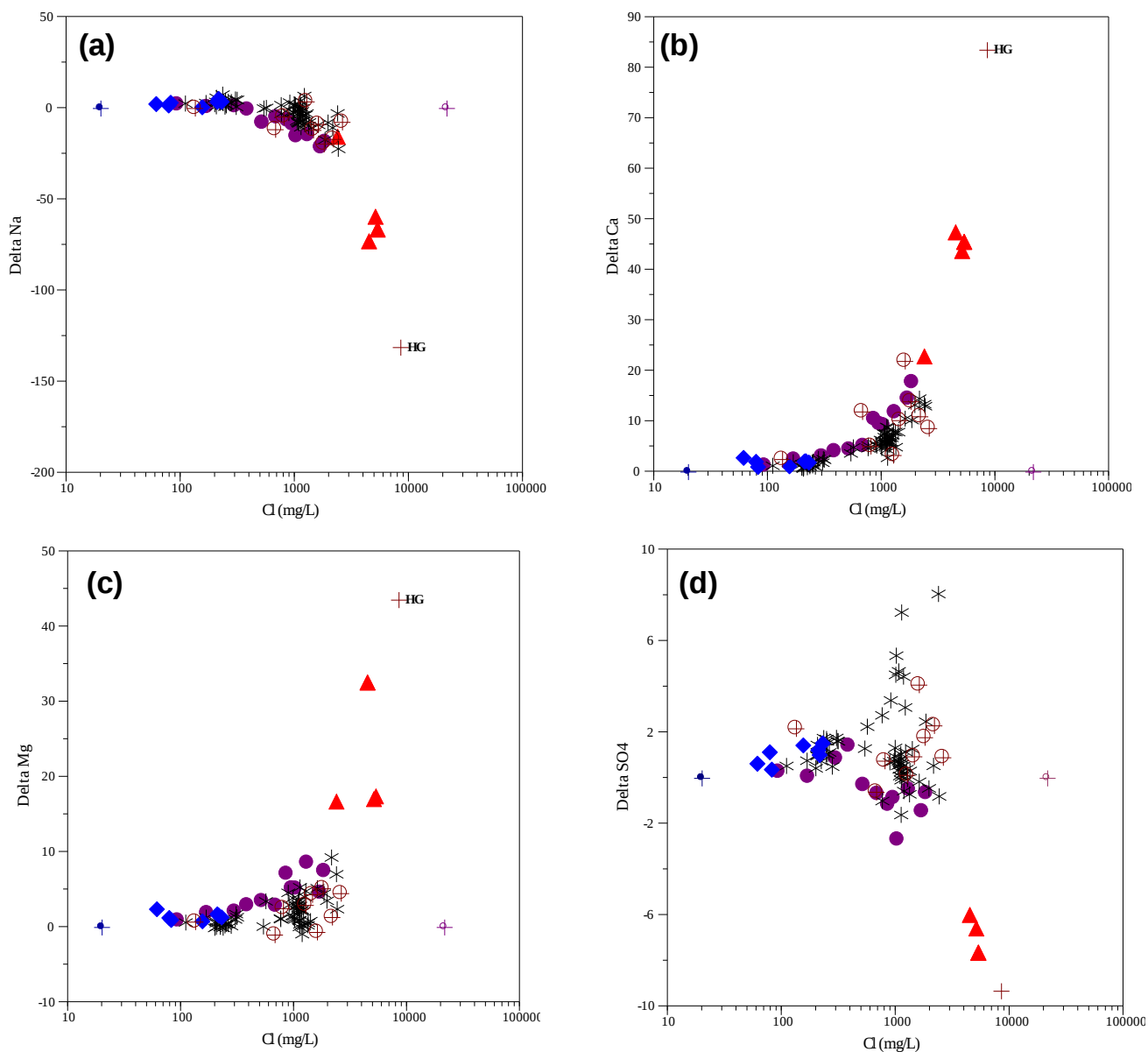


Figure 5.55. Relation entre ΔNa^+ (a), ΔCa^{2+} (b), ΔMg^{2+} (c), ΔSO_4^{2-} et Cl

La **Figure 5.55d** montre que les valeurs de ΔSO_4^{2-} des eaux salées sont négatives, alors que les valeurs des eaux douces sont positives. Les ΔSO_4^{2-} négatifs indiquent l'existence d'une réduction des sulfates favorisant l'augmentation de la teneur en HCO_3^- par dissolution des carbonates. Ce phénomène est localisé surtout dans les forages du HES_Salé et les points d'eau de la nappe profonde touchés par l'intrusion marine. Les ΔSO_4^{2-} positifs correspondent :

- aux points d'eaux riches en sulfates, profondes faiblement minéralisées et caractérisées par des températures élevées,
- et aux eaux des nappes inféroflux et de Wea.

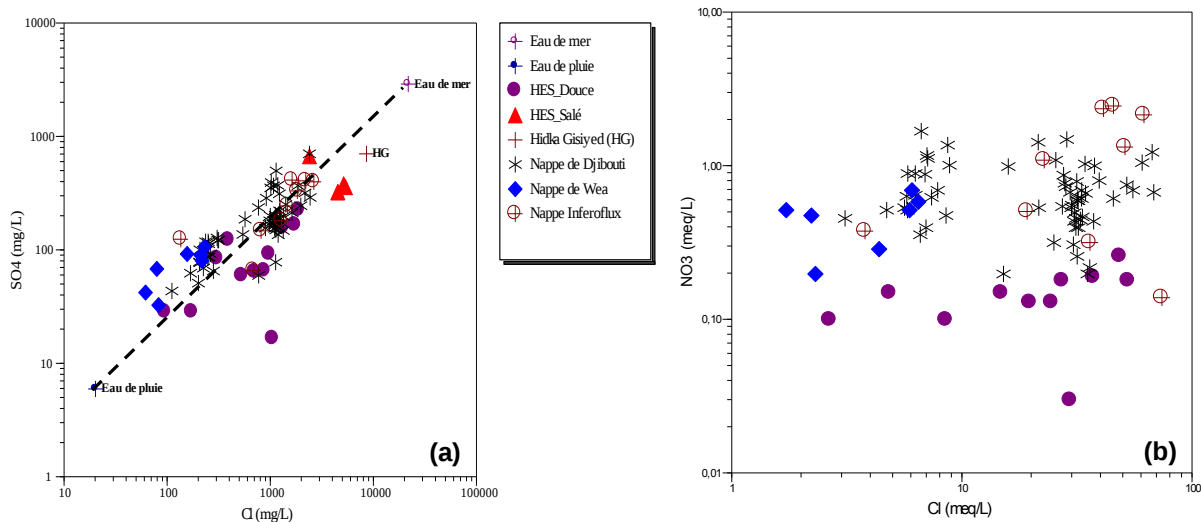


Figure 5.56. Relation entre SO_4^{2-} (a), NO_3^- (b) et Cl^-

La relation entre les sulfates et les chlorures (**Figure 5.56a**) montre que les points des groupes d'eaux salées de la nappe de Djibouti, et du site expérimentale se situent au-dessous de la droite de mélange. Les processus de réductions des sulfates expliqueraient le déficit des sulfates dans les eaux salées (El Achheb, Mania et al. 2001; Kouzana, Mammou et al. 2009). Le phénomène des réductions des sulfates a été confirmé auparavant par les valeurs ΔSO_4^{2-} négatif des eaux salées. À l'inverse, on observe qu'un grand nombre des points de différents groupes se trouve au-dessus de la droite de mélange eau douce-eau salée. L'enrichissement de ces groupes en sulfates est dues à la présence des évaporites présents dans les sédiments intercalés dans les séries basaltiques ou/et une contamination d'origine anthropiques.

L'observation du diagramme de l'évolution des nitrates en fonction des chlorures (**Figure 5.56b**) montre que l'augmentation de la teneur en nitrates s'accompagne d'une augmentation de la teneur en chlorure pour l'ensemble des groupes. Cela indiquerait une contamination de l'aquifère volcanique à travers la nappe superficielle (aquifère inféroflux) par les activités humaines.

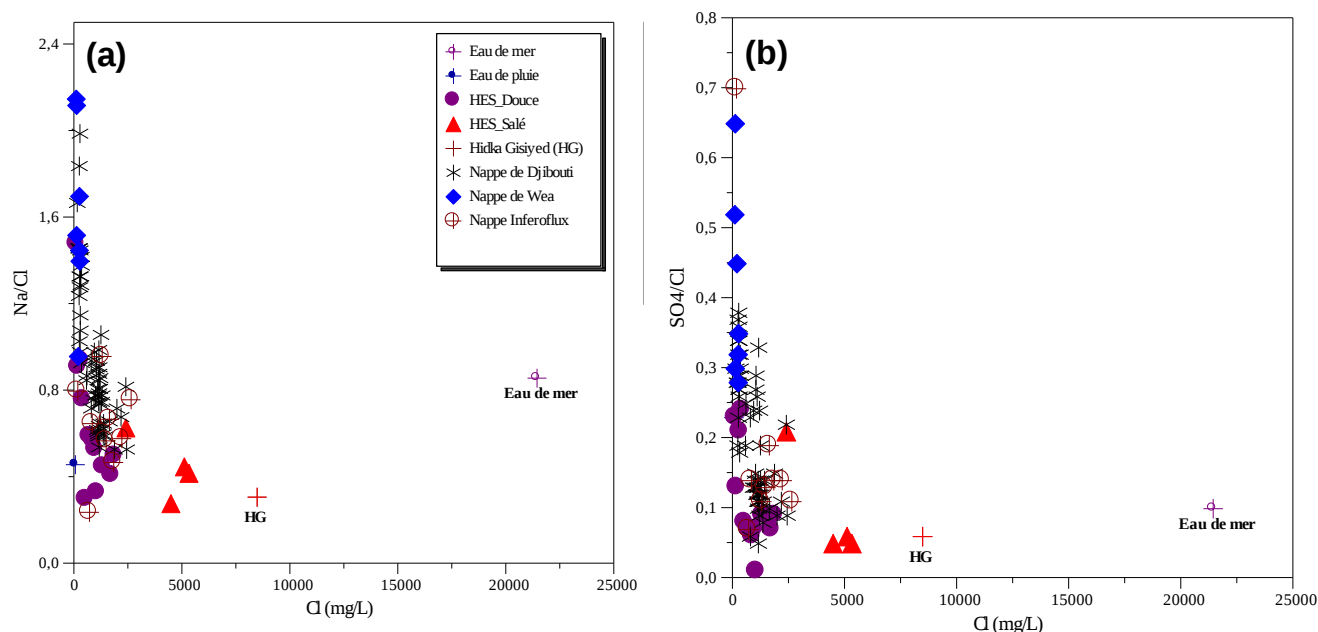


Figure 5.57. Rapport caractéristiques Na^+/Cl^- (a), $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ (b) en fonction de Cl^-

Les rapports Na^+/Cl^- et $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ diminuent lorsque la fraction d'eau de mer dans le mélange augmentent (Tellam and Lloyd 1986; Pulido-Leboeuf, Pulido-Bosch et al. 2003; Trabelsi, Zaïri et al. 2005). La **Figure 5.57** montre que l'ensemble des points se répartissent entre le rapport marin et du rapport du forage HG (le forage le plus salé de l'aquifère). De plus, on constate systématiquement une tendance des points salés de l'aquifère à se rapprocher du rapport HG. L'estimation de la fraction saline a montré que les eaux de l'aquifère de Djibouti sont influencées par l'infiltration marine. Les résultats de la géochimie ont démontré qu'il se produit une évolution chimique de ces eaux en contact avec la roche qui dégrade la qualité des eaux vers les faciès chimiques observées sur les forages HG et HES_Salé. Le mélange des eaux de la nappe avec des eaux saumâtres, différents de l'eau mer, symbolisées par les eaux du HES_Salé et HG, peut expliquer que la dégradation est généralement exprimée par la salinisation et une contamination de ces eaux. Cette dégradation est accentuée par la surexploitation en cours de la nappe de l'aquifère.

✚ Éléments traces

Les eaux souterraines de la plaine de Djibouti touchée par la contamination saline connaissent des teneurs excessives en arsenic et sélénium dépassant largement les seuils autorisés de $10 \mu\text{g/l}$ (Cf. paragraphe 3.1.2, Chapitre 4). Le diagramme binaire entre le sélénium et l'arsenic montre une relation linéaire entre la teneur en sélénium

et celle en arsenic (**Figure 5.58a**), suggérant ainsi que les deux éléments proviennent d'une même origine. Lorsque la teneur de l'un augmente, celle de l'autre varie dans le même sens. La présence des métalloïdes dans les eaux salées serait principalement d'origine géologique. Les éléments toxiques (As et Se) sont présents naturellement et peuvent être enrichie dans les aquifères volcaniques (Parisi, Paternoster et al. 2011; Floor and Román-Ross 2012). Le sélénium est un élément mobile pendant l'altération des roches dans un aquifère volcanique (Aiuppa, Federico et al. 2005). L'existence de l'arsenic dans les eaux souterraines est généralement liée à l'érosion des roches volcaniques (Parisi, Paternoster et al. 2011), mais est également associée à la concentration en arsenic dans les roches pyroclastiques, et n'est donc pas imputable à une source naturelle provenant de roches sédimentaires d'origine marine. Toutefois, (Ramesh, Kumar et al. 1995) a révélé que la présence de l'arsenic et du sélénium dans les eaux souterraines affecté par l'intrusion saline de la ville de Madras, en Inde, sont d'origine anthropique.

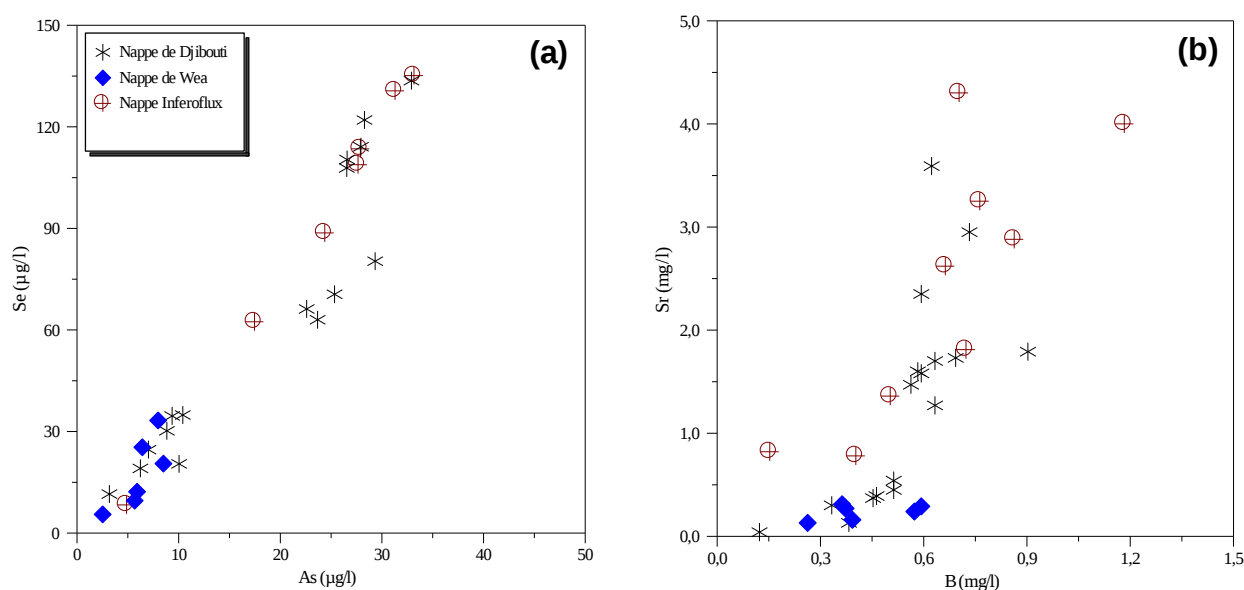


Figure 5.58. Relation entre Se et As (a), Sr et B (b)

Les fortes valeurs des éléments toxiques (As et Se) mesurées dans les eaux salées sont en relation directe avec l'invasion d'eau marine dans la nappe souterraine (**Figure 5.59a et b**). Par ailleurs, l'exploitation intensive de la nappe de Djibouti serait responsable de l'augmentation de manière excessive des teneurs en arsenic et sélénium.

Le strontium (Sr) et le bore (B) sont des outils géochimique puissant pour identifier l'influence marine des eaux (Mondal, Singh et al. 2010). Généralement, les concentrations du Sr et du B sont faibles dans l'eau douce souterraine (Saxena, Mondal et al. 2004; Mondal, Singh et al. 2010), mais élevées dans les eaux saumâtres et salines. La **Figure 5.58b** montre également que l'augmentation de la teneur du bore s'accompagne d'une augmentation de celle du strontium. Ce qui confirme le mélange des eaux douces avec l'eau de mer dans l'aquifère côtier de Djibouti (**Figure 5.59c et d**).

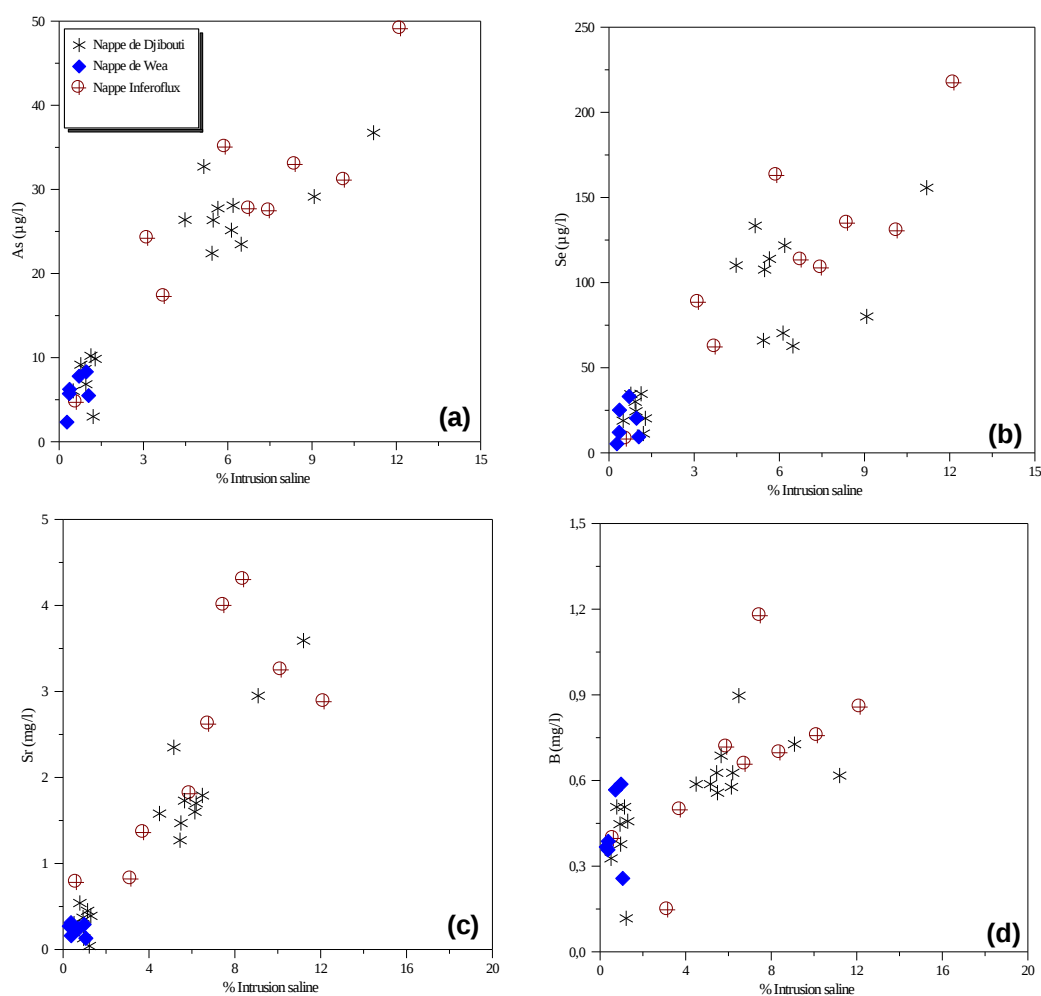


Figure 5.59. Relation entre As (a), Se (b), Sr (c), B (d) et Intrusion saline (%)

Enfin, l'étude de corrélation (Cf. paragraphe 3.2.1, chapitre 4) montre que les deux métalloïdes (As et Se) sont fortement corrélées entre eux mais aussi avec la conductivité électrique, aux chlorures, aux alcalins, aux alcalino-terreux, aux bromures, aux cobalts, aux chromes, aux strontiums et au bore. Ce qui indique que tous ces éléments sont principalement contrôlés par le même processus naturel lié au phénomène d'intrusion saline.

5.3 Synthèse des résultats complémentaires

Une dizaine d'échantillons représentatifs de la zone d'étude ont fait l'objet d'une analyse quantitative des minéraux par l'approche associant l'identification par DRX, l'analyse chimique totale et le MEB. Une synthèse des principaux résultats des analyses est présentée dans le paragraphe suivant.

5.3.1 Résultats des analyses des sols et des roches

La diffraction de rayons-X donne des informations sur la nature des constituants et des sels présents dans le sol total. L'observation de l'analyse diffractométrique sur la fraction totale de l'échantillon de PK 20 révèle que les minéraux argileux ainsi que le gypse sont très présents. L'échantillon de sol rouge de PK20, provenant de l'altération des basaltes, contiennent essentiellement de la calcite, du quartz, de la kaolinite, du chlorite, de l'illite et d'anorthite **Figure 5.60**. Les coupes litho-stratigraphique des forages et piézomètres mettent en évidence la présence de sols rouges du niveau sédimentaire superficielle (Houmed Gaba 2009).

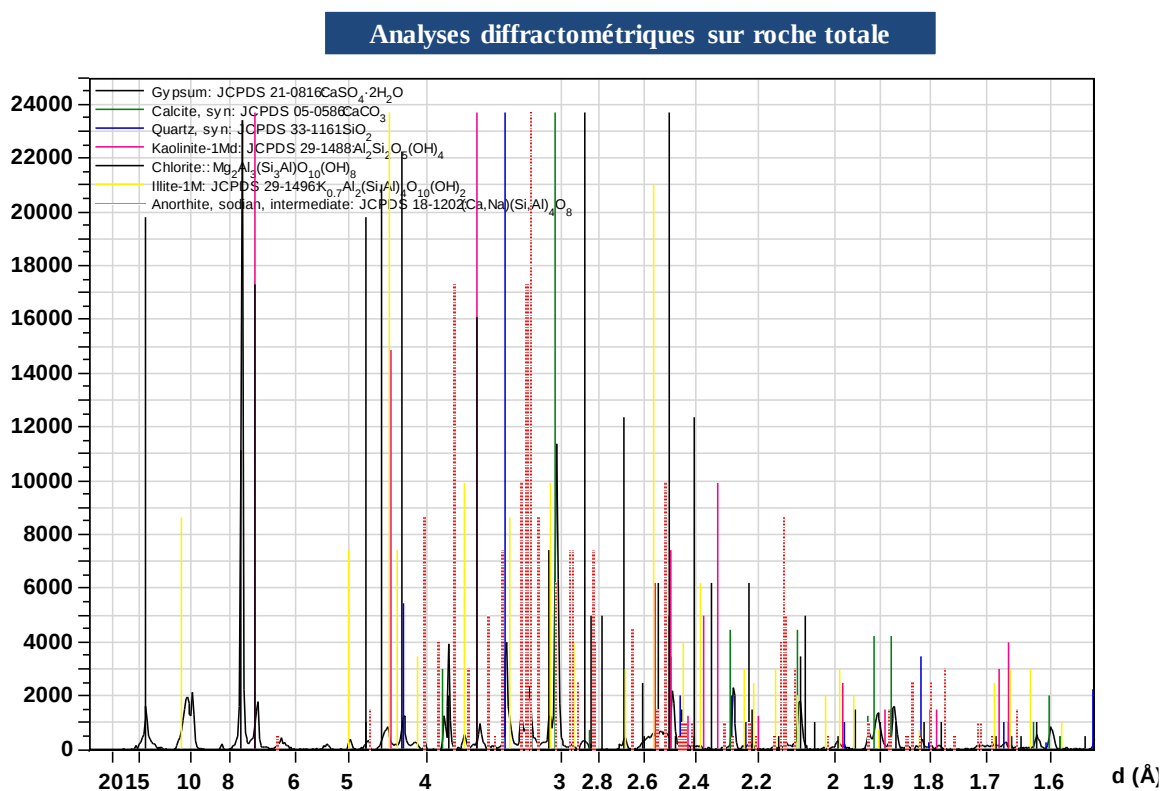


Figure 5.60. Résultats d'analyse diffractométriques de sol de PK20

La **Figure 5.61** représente le résultat de l'analyse sur la fraction fine et les diffractogrammes glycolé, naturel et chauffé visualisés respectivement par les couleurs noir, vert et rouge. Les résultats des analyses semi-quantitatives ($\pm 5\%$) des minéraux argileux sont regroupés dans le tableau 5.4. Ils montrent que les échantillons de PK20 sont représentés par une forte proportion de minéraux gonflants, principalement des smectites, et de minéraux fibreux (Palygorskite). Les sols renferment également de l'Illite (10 %), du chlorite (5 %), et peu de kaolinite (2 %).

Tableau 5.18. *Résultat de l'analyse semi-quantitative des principaux minéraux*

Échantillon	% Minéraux gonflants et interstratifiés	% Palygorskite	% Illite	% Chlorite	% Kaolinite
Sol de PK20	55	28	10	5	2

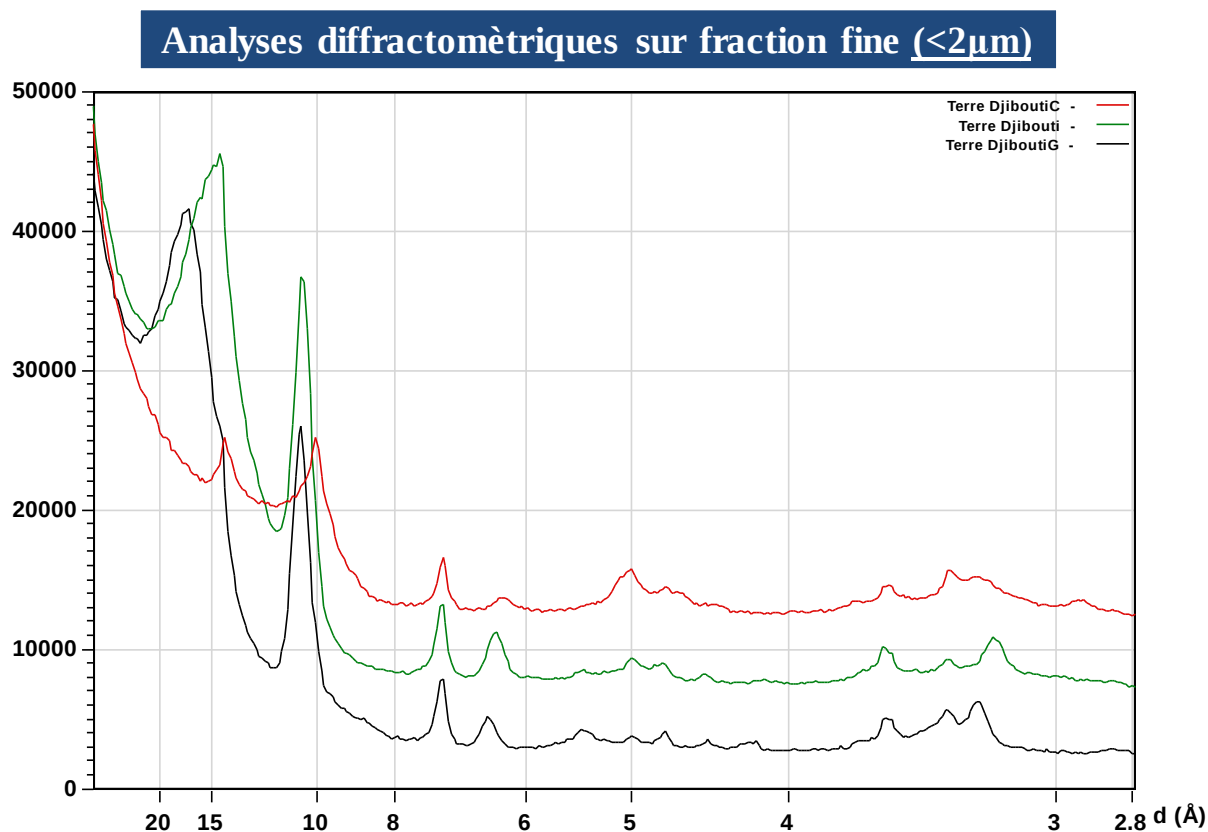


Figure 5.61. *Résultats d'analyse diffractométriques de la fraction fine du sol de PK20.*

Les analyses élémentaires totales exprimées sous forme de pourcentages d'oxydes, de l'échantillon de PK20, sont présentés dans le **Tableau 5.19**. Ces données confirment que les argiles de PK20 contiennent une grande proportion d'oxydes de silicium (31 %), de calcium (20 %), d'aluminium (9,6 %), de fer (6 %), de magnésium (4 %), un peu plus de 1 % pour le titane et potassium.

Tableau 5.19. *Résultat des analyses chimiques du sol rouge de PK20*

	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	MnO %	MgO %	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	PF	Total
Sol de PK20	31,24	9,61	6,29	0,11	4,27	20,03	0,72	1,05	1,03	0,12	24,71	99,18

Globalement, les compositions minéralogiques des cuttings étudiés, collectés sur le forage Aw2 situé dans la zone de PK20, sont proches. De même, les résultats des analyses chimiques des échantillons collectés lors de la réalisation du forage Aw2 ne montrent pas de grande variation entre les différents solides. Néanmoins, on observe que les proportions des oxydes est un plus élevées que les autres échantillons prélevés sur le site d'étude **Tableau 5.20**.

Tableau 5.20. *Résultat des analyses chimiques des cuttings recueillies sur le forage Aw2*

	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	Fe ₂ O ₃ %	MnO %	MgO %	CaO %	Na ₂ O %	K ₂ O %	TiO ₂ %	P ₂ O ₅ %	PF	Total
Aw2-1	48,53	12,83	14,46	0,23	4,68	9,33	2,59	0,94	3,28	0,57	3,12	100,56
Aw2-2	46,65	12,58	14,76	0,24	4,62	9,74	2,58	0,93	3,27	0,58	3,52	99,47
Aw2-3	46,95	12,99	14,80	0,22	4,99	8,86	2,44	0,55	3,27	0,64	3,96	99,67
Aw2-4	47,03	13,10	15,44	0,23	5,05	9,35	2,54	0,52	3,41	0,63	2,64	99,94
Aw2-5	45,95	13,16	15,44	0,22	5,09	9,32	2,43	0,43	3,45	0,64	3,52	99,65
Aw2-6	44,79	13,28	15,75	0,24	4,88	9,13	2,37	0,32	3,51	0,60	5,31	100,18
Aw2-7	44,26	12,74	15,07	0,21	4,92	10,06	2,35	0,32	3,32	0,62	6,44	100,31
Aw2-8	43,83	12,11	14,21	0,21	4,32	11,01	2,17	0,41	3,11	0,56	8,27	100,21
Aw2-9	44,09	12,47	13,85	0,21	4,79	10,81	2,18	0,37	3,10	0,56	7,17	99,59
Aw2-10	44,86	12,93	14,30	0,21	5,04	10,22	2,26	0,38	3,02	0,53	6,66	100,41
Aw2-11	43,77	12,46	13,99	0,20	4,69	10,74	2,07	0,92	3,01	0,56	7,92	100,33
Aw2-12	46,10	13,00	15,24	0,22	5,22	9,53	2,92	0,84	3,81	0,51	2,18	99,57
Aw2-13	45,86	13,08	15,19	0,22	5,14	9,38	2,87	0,85	3,79	0,50	2,38	99,26
Aw2-14	45,43	12,70	15,37	0,20	5,06	9,83	2,68	0,83	3,96	0,53	3,39	99,98
Aw2-15	44,20	14,26	14,70	0,21	7,21	11,90	2,34	0,39	2,68	0,42	0,97	99,28

Ces compositions confirment la présence d'une grande proportion de quartz, d'oxydes de fer et d'aluminosilicates.

Le microscope électronique à balayages nous a permis d'observer les constituants présents dans nos échantillons solides. Nous avons notamment pu visualiser les formes mais aussi déterminer la nature chimique d'un point de vue élémentaire en réalisant des cartographies surfacique à l'aide de la sonde EDS (**Figure 5.62**).

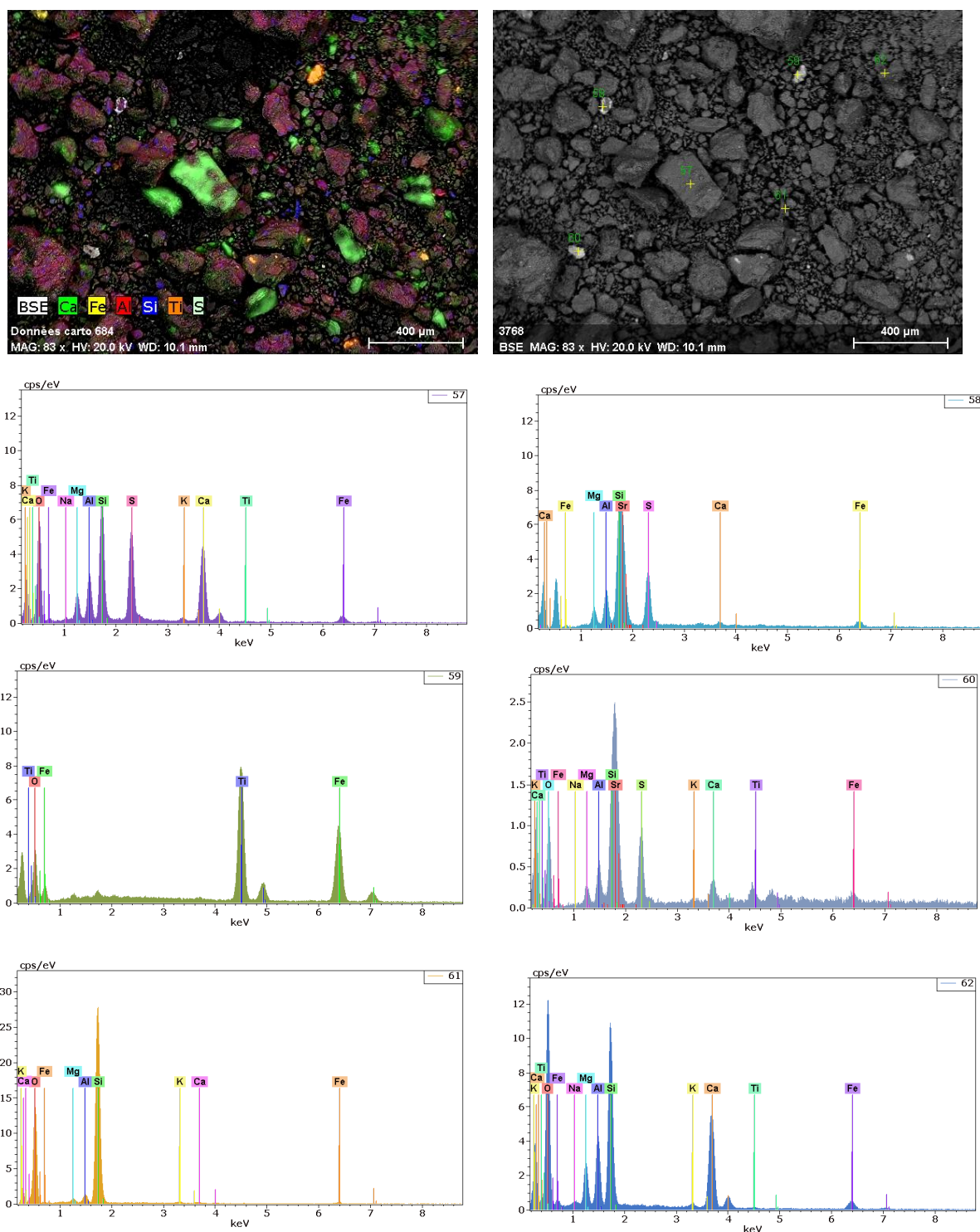


Figure 5.62. Vue par microscopie à balayage électronique et microanalyse en énergie dispersive d'un échantillon de sol de PK20.

Les analyses EDS réalisées sur les échantillons des sols, roches et sédiments ont d'ailleurs mis en évidence que les principaux constituants sont silicatés (Quartz et silicates). On remarque la présence non négligeable de sulfates de Calcium (Gypse, anhydrite ?) et de Strontium (Célestine), mais également des particules ferro-titane

Tableau 5.21.

Tableau 5.21. *Pourcentage atomique*

Spectre	O	Na	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Fe	Sr
57	65,10	0,24	2,26	3,54	7,96	6,66	0,48	11,83	0,12	1,46	-
58	64,16	-	2,90	4,43	10,67	7,64	-	0,47	-	1,50	8,23
59	64,13	-	-	-	-	-	-	-	20,64	15,23	-
60	63,22	0,00	1,23	3,06	7,93	9,05	0,42	2,39	0,97	0,54	11,19
61	65,69	-	0,83	1,37	30,56	-	0,45	0,38	-	0,71	-
62	58,14	0,78	4,61	5,96	12,68	-	0,51	14,96	0,18	2,18	-
Moyenne	63,41	0,34	2,44	3,67	13,96	7,78	0,46	6,01	5,47	3,60	9,71
Ecart	1,11	0,16	0,61	0,69	3,88	0,49	0,02	2,81	4,13	2,34	0,86

5.3.2 Résultats des analyses bactériologiques

La qualité bactériologique de l'eau est directement liée à l'activité anthropique. L'étude bactériologique permet de mettre en évidence la pollution fécale de l'eau. Elle a pour but la détection de l'efficacité des mesures de protection ou de traitement. L'analyse bactériologique est un outil complémentaire de l'enquête sanitaire: elle n'est que la photographie de la qualité de l'eau au moment du prélèvement. Elle n'a donc pas de valeur dans le temps et demande à être interprétée au regard de l'enquête sanitaire. Au point de vue bactériologique, l'eau potable ne doit pas contenir de microorganismes susceptible de provoquer des troubles ou de donner un mauvais goût. Généralement, les milieux souterrains représentent une protection naturelle pour l'eau, mais dans certaines conditions la pollution peut toucher brutalement les eaux souterraines.

Les résultats des analyses sont regroupés dans le **Tableau 5.22**. La qualité bactériologique des eaux alimentant la ville de Djibouti est bonne en raison de leur provenance de l'aquifère volcanique. Néanmoins les anciens forages E1 et E12 de l'aquifère basaltique, situés sur la rive droite de l'oued d'Ambouli, captent des eaux non satisfaisant aux normes microbiologiques. Les résultats des analyses des puits

de l'oued Ambouli montrent une pollution microbiologique. Cette contamination vient s'ajouter aux teneurs excessives des nitrates dépassant largement les seuils autorisés. Les déversements réguliers des eaux usées des fosses septiques des ménages dans les jardins d'Ambouli, la détérioration physiques des zones d'infiltration préférentielle des eaux au moment des crues par le ramassage des graviers et des sables facilement extractibles du lit d'oued entraînent la présence des germes pathogènes dans les eaux des puits (DATE 2002). Actuellement, la galerie drainante d'Ambouli, qui alimentait la ville de Djibouti en eau potable, a été abandonnée à cause de pollutions liées à la prolifération des terrains agricoles des jardins (utilisation d'engrais, activités humaines, etc...) de l'oued.

Tableau 5.22. Résultats des analyses bactériologiques

Nom	Micro-organismes révivifiabiles à 37°C	Micro-organismes révivifiabiles à 22°C	E.coli/ Coliforme	Entérocoque Intestinaux	Bactéries Sulfato-réducteurs en anaérobiose	Pseudomonas aeruginosa
E1	150	4	150 Coliforme	Absence	Absence	Absence
E12	Absence	41	150 Coliformes, 15 E.coli	94	Absence	Absence
E11b	Absence	Absence	Absence	Absence	Absence	Absence
E2b	1	Absence	11 Coliformes	Absence	Absence	Absence
P3	150	150	Absence	88	48	168
P5	150	150	Absence	12	36	174
P7	150	150	Absence	150	80	150
P16	150	150	Absence	Absence	23	77
Critère de références	< 20 par ml en 24h (UFC)	< 100 par ml en 72h (UFC)	Absence dans 250 ml à 37°C et 44,5ml	Absence dans 100 ml (UFC)	Absence dans 100 ml (UFC)	Absence dans 250 ml (UFC)

5.4 References bibliographiques

Aiuppa, A., Federico, C., Allard, P., Gurrieri, S., Valenza, M., 2005. Trace metal modeling of groundwater–gas–rock interactions in a volcanic aquifer: Mount Vesuvius, Southern Italy. *Chemical Geology* 216, 289-311.

Alcalá, F.J., Custodio, E., 2008. Using the Cl/Br ratio as a tracer to identify the origin of salinity in aquifers in Spain and Portugal. *Journal of Hydrology* 359, 189-207.

Andreasen, D.C., Fleck, W.B., 1997. Use of bromide: chloride ratios to differentiate potential sources of chloride in a shallow, unconfined aquifer affected by brackish-water intrusion. *Hydrogeology Journal* 5, 17-26.

Appelo, C.A.J., Postma, D., 2005. *Geochemistry, groundwater and pollution*. AA Balkema Publishers, Leiden.

Bear, J., 1999. *Seawater intrusion in coastal aquifers concepts, methods and practices*. Springer.

Bouh, H.-O., 2006. Etude de l'aquifère basaltique de Djibouti et des aquifères adjacents: approche hydrochimique et isotopique. Paris 11.

Cardona, A., Carrillo-Rivera, J., Huizar-Alvarez, R., Graniel-Castro, E., 2004. Salinization in coastal aquifers of arid zones: an example from Santo Domingo, Baja California Sur, Mexico. *Env Geol* 45, 350-366.

Cloutier, V., Lefebvre, R., Therrien, R., Savard, M.M., 2008. Multivariate statistical analysis of geochemical data as indicative of the hydrogeochemical evolution of groundwater in a sedimentary rock aquifer system. *Journal of Hydrology* 353, 294-313.

Craig, H., 1961. Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science* 133, 1833-1834.

Custodio, E., 1997. *Seawater intrusion in coastal aquifers, guidelines for study, monitoring and control*. Water Report.

DATE, 2002. Rapport d'activités. Direction de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement., 15p.

El Achheb, A., Mania, J., Mudry, J., Chauve, P., 2001. Processus de salinisation des eaux souterraines dans le bassin Sahel-Doukkala (Maroc occidental), Proceedings First International Conférence on Saltwater Intrusion and Coastal Aquifers Monitoring and Management, Essaouira, Morocco.

El Yaouti, F., El Mandour, A., Khattach, D., Benavente, J., Kaufmann, O., 2009. Salinization processes in the unconfined aquifer of Bou-Areg (NE Morocco): A geostatistical, geochemical, and tomographic study. *Applied Geochemistry* 24, 16-31.

Fidelibus, M., Giménez, E., Morell, I., Tulipano, L., 1992. Salinization processes in the Castellón plain aquifer, Study and modelling of salt water intrusion into aquifers. Proc. 12th Saltwater Intrusion Meeting, Barcelona, pp. 267-283.

- Floor, G.H., Román-Ross, G., 2012. Selenium in volcanic environments: a review. *Applied Geochemistry* 27, 517-531.
- Grassi, S., Cortecchi, G., 2005. Hydrogeology and geochemistry of the multilayered confined aquifer of the Pisa plain (Tuscany–central Italy). *Applied Geochemistry* 20, 41-54.
- Halwani, J., Ouddane, B., Crampon, N., Wartel, M., 2001. Contamination saline dans les eaux souterraines de la plaine d'Akkar au Liban. *Journal européen d'hydrologie* 32, 93-108.
- Houmed Gaba, A., 2009. Hydrogéologie des milieux volcaniques sous climat aride: caractérisation sur site expérimental et modélisation numérique de l'aquifère basaltique de Djibouti (Corne de l'Afrique). Poitiers.
- Houssein, I., Jalludin, M., 1996. The salinity of Djibouti's aquifer. *Journal of African Earth Sciences* 22, 409-414.
- Jung, H.-W., Yun, S.-T., Kim, K.-H., Oh, S.-S., Kang, K.-G., 2014. Role of an impermeable layer in controlling groundwater chemistry in a basaltic aquifer beneath an agricultural field, Jeju Island, South Korea. *Applied Geochemistry* 45, 82-93.
- Kebede, S., Travi, Y., Alemayehu, T., Ayenew, T., 2005. Groundwater recharge, circulation and geochemical evolution in the source region of the Blue Nile River, Ethiopia. *Applied Geochemistry* 20, 1658-1676.
- Kim, Y., Lee, K.-S., Koh, D.-C., Lee, D.-H., Lee, S.-G., Park, W.-B., Koh, G.-W., Woo, N.-C., 2003. Hydrogeochemical and isotopic evidence of groundwater salinization in a coastal aquifer: a case study in Jeju volcanic island, Korea. *Journal of Hydrology* 270, 282-294.
- Kouzana, L., Mammou, A.B., Felfoul, M.S., 2009. Seawater intrusion and associated processes: case of the Korba aquifer (Cap-Bon, Tunisia). *Comptes Rendus Geoscience* 341, 21-35.
- Kouzana, L., Mammou, A.B., Gaaloul, N., 2007. Intrusion marine et salinisation des eaux d'une nappe phréatique côtière (Korba, Cap-Bon, Tunisie). *Geo-Eco-Trop* 31, 57-70.
- Marjoua, A., Olive, P., Jusserand, C., 1997. Apports des outils chimiques et isotopiques à l'identification des origines de la salinisation des eaux: Cas de la nappe de La Chaouia côtière (Maroc). *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 10, 489-505.
- Meybeck, M., 1986. Composition chimique des ruisseaux non pollués de France. *Sci. Geol. Bull* 39, 3-77.
- Mondal, N., Singh, V., Puranik, S., Singh, V., 2010. Trace element concentration in groundwater of Pesarlanka Island, Krishna Delta, India. *Environ Monit Assess* 163, 215-227.

Parisi, S., Paternoster, M., Perri, F., Mongelli, G., 2011. Source and mobility of minor and trace elements in a volcanic aquifer system: Mt. Vulture (southern Italy). *Journal of Geochemical Exploration* 110, 233-244.

Piper, A.M., 1944. A graphic procedure in the geochemical interpretation of water-analyses. *Transactions, American Geophysical Union* 25, 914-928.

Pulido-Leboeuf, P., 2004. Seawater intrusion and associated processes in a small coastal complex aquifer (Castell de Ferro, Spain). *Applied Geochemistry* 19, 1517-1527.

Pulido-Leboeuf, P., Pulido-Bosch, A., Calvache, M.L., Vallejos, A.N., Andreu, J.M., 2003. Strontium, et rapports $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ et $\text{Mg}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$ en tant que traceurs de l'évolution de l'eau de mer dans les aquifères côtiers: exemple de Castell de Ferro (Sud-Est de l'Espagne). *Comptes rendus-Geoscience* 335, 1039-1048.

Ramesh, R., Kumar, K.S., Eswaramoorthi, S., Purvaja, G., 1995. Migration and contamination of major and trace elements in groundwater of Madras City, India. *Env Geol* 25, 126-136.

Saxena, V., Mondal, N., Singh, V., 2004. Identification of sea-water ingress using strontium and boron in Krishna Delta, India. *Current Science* 86, 586-590.

Singh, N., Singh, R.P., Kamal, V., Sen, R., Mukherjee, S., 2014. Assessment of hydrogeochemistry and the quality of groundwater in 24-Parganas districts, West Bengal. *Environ Earth Sci*, 1-12.

Tellam, J., Lloyd, J., 1986. Problems in the recognition of seawater intrusion by chemical means: an example of apparent chemical equivalence. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology* 19, 389-398.

Trabelsi, R., Zaïri, M., Smida, H., Ben Dhia, H., 2005. Salinisation des nappes côtières: cas de la nappe nord du Sahel de Sfax, Tunisie. *Comptes Rendus Geoscience* 337, 515-524.

Vengosh, A., Kloppmann, W., Marei, A., Livshitz, Y., Gutierrez, A., Banna, M., Guerrot, C., Pankratov, I., Raanan, H., 2005. Sources of salinity and boron in the Gaza strip: Natural contaminant flow in the southern Mediterranean coastal aquifer. *Water Resources Research* 41.

Vengosh, A., Rosenthal, E., 1994. Saline groundwater in Israel: its bearing on the water crisis in the country. *Journal of Hydrology* 156, 389-430.

Zghibi, A., Merzougui, A., Zouhri, L., Tarhouni, J., 2014. Understanding groundwater chemistry using multivariate statistics techniques to the study of contamination in the Korba unconfined aquifer system of Cap-Bon (North-east of Tunisia). *Journal of African Earth Sciences* 89, 1-15.

Zghibi, A., Zouhri, L., Tarhouni, J., Kouzana, L., 2013b. Groundwater mineralisation processes in Mediterranean semi-arid systems (Cap-Bon, North east of Tunisia): hydrogeological and geochemical approaches. *Hydrological Processes* 27, 3227-3239.

Conclusions et Perspectives

Conclusions et Perspectives

Située dans la corne de l'Afrique, dans un contexte climatique aride, notre zone d'étude est soumise à un fort déficit hydrique. Les ressources en eau sont exclusivement les eaux souterraines et sont étroitement liées à la fréquence de pluviométrie, aux conditions d'infiltrations des eaux des oueds, à la perméabilité du substratum. L'alimentation en eau potable, provenant principalement des systèmes aquifères basaltiques, est assurée à plus de 95 % par les eaux souterraines. Face à une demande de plus en plus forte et à une dégradation de la qualité des eaux, les principaux objectifs de ce travail de thèse est d'évaluer le niveau de contamination de ces eaux souterraines, de connaître l'origine, de déterminer l'influence des contextes géologiques et hydrogéologiques et de comprendre les principaux processus géochimiques contrôlant leur géochimie afin de contribuer à une meilleure connaissance des ressources sur le plan chimique.

Pour atteindre ces objectifs, les paramètres hydrogéochimiques ont été analysés en utilisant la combinaison de méthodes d'investigation géochimiques et isotopiques classiques ainsi que les méthodes d'analyses statistiques multivariées. Ont été utilisés à bon escient les diagrammes géochimiques, la modélisation géochimiques, la Classification Ascendante Hiérarchique (CAH) et l'Analyse en Composantes Principales (ACP).

L'étude des signatures chimiques des eaux a montré l'influence des conditions hydrogéologiques sur la chimie des éléments majeurs. L'aquifère du basalte du Golfe présente un faciès Na-HCO_3 pour les eaux les moins minéralisées, dans la zone de recharge en amont de la nappe. Le faciès de ces eaux évolue vers un faciès chloruré-sodique avec des eaux ayant une forte minéralisation, en aval dans la plaine côtière. Les eaux de l'aquifère à nappe inféroflux ont un faciès qui varient du bicarbonaté-sodique, avec des tendances sulfatées ou calciques-magnésiennes, vers un faciès chloruré-sodique. Les eaux qui circulent dans l'aquifère du basalte de Dalha ont un faciès bicarbonaté-sodique. L'analyse des mesures de la conductivité électrique des eaux de la nappe de Djibouti montre que la salinité est généralement élevée dans la plaine de Djibouti. La salinité des zones de Nagad, Douda, Damerjog et d'Atar est 2 fois plus élevée que celui d'il y a une quinzaine d'années. La salinité n'affiche pas un accroissement significatif dans la zone de PK20, où l'exploitation est

récente. Cette zone correspond à une zone de recharge de la nappe qui n'est pas en relation avec le front eau douce/eau salée.

La détermination de l'origine de la salinité des eaux de la zone d'étude a été approchée à partir de l'étude de l'évolution des éléments chimiques majeurs et des isotopes stables des eaux. La caractérisation hydrogéochimique révèle une variété d'origines et de processus de salinisation des eaux souterraines. Ainsi, pour les eaux de l'aquifère de Dalha et celles de la partie amont de la nappe de Djibouti, le phénomène responsable de la minéralisation serait dû à la dissolution des sels au niveau des formations sédimentaires intercalées dans les séries basaltiques. L'anomalie de forte salinité observée dans les zones côtières de Nagad et Douda est expliquée par une contamination saline de la nappe par les eaux de la mer. La fraction d'eau de mer dans le mélange, estimée à partir des teneurs en chlorure variant de 0,4 à 39 %, justifie le phénomène d'intrusion marine. Par ailleurs, les résultats des méthodes d'investigation géochimiques et isotopiques montrent que l'acquisition de la salinité chlorurée des eaux souterraines est en partie due à un mélange avec de l'eau de mer actuelle. Toutefois, la salinité est acquise par la contribution d'une autre source d'eau salée provenant de la remobilisation d'une eau salée ancienne probablement piégée dans les scories. Cette source est différente de l'eau de mer actuelle par son cortège cationique, et correspond à une eau de mer modifiée par l'interaction avec le basalte. La mise en évidence des réactions d'échanges cationiques, qui sont spécifiques des mouvements de mélange des eaux de mer avec les eaux douces, justifie également une contamination par les eaux marines.

La combinaison des résultats des analyses statistiques multivariées et géochimiques réalisées sur les données a permis de déterminer les sources et le processus de minéralisation des différents aquifères. L'étude a révélé que les processus géochimiques qui contrôlent la minéralisation des eaux souterraines varient en fonction des différents aquifères. La minéralisation des eaux souterraines de la zone d'étude est fortement influencée par les interactions eau-roches pour les aquifères basaltiques fracturés, alors que la minéralisation des eaux pour l'aquifère inféroflux (nappe superficielle) est fortement influencée par les apports anthropiques. Sur le plan qualitatif, les eaux de différents aquifères montrent des teneurs excessives en éléments majeurs dépassant largement les seuils autorisés. Globalement, d'après notre étude, les facteurs influençant la minéralisation des eaux souterraines sont

l'altération des carbonates, les minéraux silicatés, les échanges ioniques, les mélanges entre eaux de formations différentes et les apports anthropiques.

Les éléments « traces » tels B, Sr, Li, Ba, Al, Co, Pb, Cr, V, Ti, Cu, et Zn, ont été détectés dans les eaux souterraines de différents aquifères, mais toutes les concentrations sont en deçà des seuils fixés par les normes internationales. L'origine de ces éléments traces est essentiellement géologique. Néanmoins, une contamination importante des eaux souterraines de la plaine côtière est mise en évidence par les teneurs en arsenic et sélénium dépassant les normes internationales. Leurs teneurs sont fortement corrélées avec la salinité, le bore et le strontium. Ce qui indiquera que l'accroissement des concentrations des éléments toxiques (As, Se) dans les eaux est probablement due à l'influence des formations volcaniques et est accentuée par l'intrusion saline, résultante d'une exploitation intensive de l'aquifère.

Bien que la salinisation des eaux souterraines semble être un phénomène irréversible, des décisions doivent être prises rapidement dans le but d'optimiser la gestion des ressources en eaux souterraines. Au terme de ce travail, sur la base des résultats de l'évaluation de la qualité chimiques des eaux souterraines utilisées pour la consommation humaine, nous pouvons suggérer les quelques recommandations suivantes :

- Pour limiter l'aggravation de la contamination saline et stabiliser la salinité globale à des taux acceptables, un contrôle du pompage de forages de la plaine côtière, en stabilisant le débit de production à $9 \text{ Mm}^3/\text{an}$ au lieu de $15 \text{ Mm}^3/\text{an}$ actuellement, serait nécessaire. Vu leur salinité élevée, la fermeture des forages E1, E3, E12, devrait être effective sous peu. La réduction des débits de l'ensemble des forages des zones de Nagad, Douda et d'Atar serait un bon moyen d'action.
- Un suivi permanent de la qualité des eaux souterraines est indispensable.
- Dans la mesure d'une réduction du volume d'eaux d'approvisionnement issu de l'aquifère côtier, il est urgent de mobiliser d'autres ressources en eau disponibles, notamment celles de la plaine de Hanlé (aquifère régionale au

sud-ouest du pays), le captage ou l'emmagasinement des eaux de surface lors des crues, le dessalement de l'eau de mer, ...etc.

Plusieurs travaux de recherche peuvent faire suite à ce travail de thèse :

- ✚ Des mesures spécifiques concernant la concentration des éléments « traces » métalliques labiles pourront être réalisées in situ à l'aide de systèmes DGT (Diffusive Gradients in Thin films) sur les forages du Site Expérimental d'Atar pour étudier le niveau de contamination et son évolution dans les eaux souterraines. Cette technique nous permettra de réaliser les prélèvements des profils verticaux de concentration avec une intégration sur une longue durée;
- ✚ L'étude de la spéciation des éléments traces métalliques à l'aide d'outil de modélisation pourra être effectuée;
- ✚ Une étude de l'isotope radioactif de l'azote (^{15}N) permettrait de déterminer précisément l'origine des teneurs élevées des nitrates dans les eaux volcaniques de Djibouti.

ANNEXES

ANNEXES

Liste des Annexes

Annexe 1. Résultats des analyses physico-chimiques des échantillons d'eau	190
Annexe 2. Résultats des analyses isotopiques des eaux	195
Annexe 3. Concentrations en éléments mineurs et traces mesurées dans les eaux	197
Annexe 4. Résultats des calculs géochimiques	198
Annexe 5. Calcul des indices de saturation	200

Annexe 1. Résultats des analyses physico-chimiques des échantillons d'eau

SampleID	Geology	CE	pH	T	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Br ⁻
		(μS/cm)		°C					(mg/l)				
AF	Dalha basalts	950	7,3	33	60,7	358,1	42,8	32,0	84,7	2,9	62,6	33,9	0,30
		922	7,7	31,9	78,0	183,0	69,0	30,0	76,8	1,8	47,0	21,1	0,20
AM1_30 m	HES_Fresh	2610	7,7	37,6	696	95	65	8	266	15	118	81	1,89
AM1_38 m	HES_Fresh	4910	7,7	36,7	1315	141	159	12	387	18	262	192	6,09
AM1_39,5 m	HES_Salt	9910	7,9	37,5	2365	109	681	13	963	32	504	362	9,75
AM2_33 m	HES_Fresh	2270	7,6	37,5	524	153	60	9	101	1	101	77	2,12
AM2_40 m	HES_Fresh	3290	7,4	37,7	866	148	66	8	322	16	228	144	2,21
AM2_47 m	HES_Salt	15700	8	38,7	5291	102	364	36	1433	55	1008	566	15,7
AM3_35 m	HES_Fresh	1092	7,6	37,4	171	165	29	9	101	9	55	34	0,51

AM3_45 m	HES_Salt	13500	7,4	38.3	5073	117	385	8	1472	44	968	547	11,7
AM4_33 m	HES_Fresh	3600	7,7	37.4	964	126	93	11	328	18	210	127	3,91
AM4_39 m	HES_Fresh	5130	7,5	38.2	1862	127	227	11	608	22	391	215	
AM4_44 m	HES_Salt	15290	7,2	38.9	5119	122	696	403	1432,3	547	900	667	28,7
AM5_33 m	HES_Fresh	3640	7,8	37.4	1044	119	17	2	221	14	206	132	0,76
AM5_39 m	HES_Fresh	4630	7,4	37.5	1712	107	168	16	457	22	323	170	7,22
AM5_44 m	HES_Salt	14050	7,4	38.1	4452	90	328	17	814	92	1031	694	15
AMP1_32	HES_Fresh	672	7,4	37.2	94	173	29	6	90	5	30	17	0,39
AMP2_37	HES_Fresh	1460	7,4	37.3	301	226	85	6	183	10	70	45	2,46
AMP4_33	HES_Fresh	2130	7,3	37.4	388	280	124	0	191	12	92	61	1,71
Aw1	Gulf basalts	1259	8	54,9	198,2	201,3	51,9	33,5	159,2	9,9	39,0	12,8	1,36
		1080	7,2	54,9	220,8	174,5	70,1	55,8	208,8	2,9	40,4	16,0	
		1126	7,4	54	234,3	172,0	99,8	105,4	194,4	2,8	42,8	15,3	
		1226	7,2	55	276,2	180,0	66,0	43,2	230,3	11,1	62,0	21,1	1,40
Aw2	Gulf basalts	992	8,3	51,7	109,4	195,2	44,2	28,5	118,2	8,0	31,7	15,6	0,67
Chebelley	Gulf basalts	1202	8	44,3	249	196	91	52	190	9	32	29	1
Dasbiyo	Dalha basalts	2440	7,6	33	639	163	234	9	363	7	172	42	3,34
E1	Gulf basalts	4910	7,6	39,2	1403	167	355	37	767	30	201	146	5,99
		7370	7,5	39,2	2360,8	164,1	715,2	76,9	1254,7	39,5	314,8	244,2	
		6920	7,7	39,2	2136,7	188,5	323,5	65,7	946,9	25,8	332,8	256,4	
E11	Gulf basalts	3210	7,7	40,6	950	192	300	47	473	25	122	113	
E11b	Gulf basalts	3800	7,2	38,5	1058,3	193,4	373,4	34,7	414,9	10,6	174,8	98,2	
		4220	7,3	38,6	1121,8	161,0	505,9	38,4	659,4	24,2	81,2	140,2	
		4410	7,2	39	1390,1	92,7	256,0	50,4	529,1	31,4	187,4	103,5	6,20
E12	Gulf basalts	4230	8,2	38,6	1212,6	134,2	225,2	41,8	487,2	28,2	161,6	83,7	5,57
		4090	7,5	41	1257	142	200	95	639	27	164	117	4,58
		6450	7,3	40	1947,0	135,4	249,7	43,2	907,5	42,2	304,4	173,6	8,93
		7860	8,2	39,4	2398,3	183,0	294,8	42,3	828,5	41,3	307,3	190,2	9,76
		5470	7,4	39,5	1600,7	157,4	216,0	38,4	684,0	32,1	244,0	170,8	
		5900	7,7	41	1831,8	135,4	374,4	47,1	625,6	31,7	242,4	177,4	

E13	Gulf basalts	3060	7,9	39	835	201	228	37	440	22	150	86	
E15b	Gulf basalts	3960	7,6	38	1125,4	192,8	188,2	37,2	469,2	13,3	162,4	80,6	
		4050	7,7	38	1315,0	116,5	150,6	27,0	512,0	32,5	186,0	91,8	4,20
E16b	Gulf basalts	4080	8,3	37,8	1174,9	91,5	138,2	29,0	497,6	28,6	140,7	68,1	3,67
E17b	Gulf basalts	3910	7,5	39	1110,4	176,3	79,2	49,6	713,0	24,3	113,6	85,3	
		3660	7,5	37	1115,1	187,9	152,6	37,2	633,7	16,4	137,6	75,8	
E18	Gulf basalts	3690	7,8	38,2	1065	206	146	29	517	27	115	91	3,94
		3640	7,4	38,1	1083,1	221,4	184,3	27,3	546,5	18,8	141,2	104,0	
		3430	7,4	37,6	901	253	162	31	517	20	115	81	3,69
E19	Gulf basalts	4060	7,5	37,6	1115,1	236,1	197,8	16,1	568,1	15,4	152,4	87,0	
		3920	7,5	37,6	1151,6	247,7	187,2	27,9	604,4	21,1	145,2	103,8	
E2	Gulf basalts	2520	7,9	37,6	628	181	219	40	340	21	120	81	2,3
E2b	Gulf basalts	3850	7,5	44,8	1085,2	170,8	157,4	31,0	414,9	10,6	176,8	114,5	
		5090	8	38,5	1103,9	195,2	168,3	28,7	538,5	28,1	202,9	118,7	4,36
		4110	7,7	37,6	1164,4	158,6	377,3	38,4	650,9	24,2	160,8	106,9	
E21	Gulf basalts	2640	8,1	38,6	682	214	150	53	367	21	84	79	
		3340	7,3	38,6	901,0	204,4	290,9	68,2	573,2	20,7	125,2	96,7	
E22	Gulf basalts	2670	7,6	41	732	207	141	33	265	20	95	96	
		3490	7,6	41	973,8	183,6	183,4	54,6	490,1	6,8	148,8	113,0	
		3130	7,6	41	884,0	199,5	158,4	19,8	432,4	12,1	130,0	115,4	
E24	Gulf basalts	3930	7,9	38,5	1168	209	166	4	407	24	186	145	
E25	Gulf basalts	3680	7,9	38,1	1054	243	180	19	473	31	161	113	
		4110	7,3	38,1	1237,9	248,3	193,0	12,4	604,4	18,8	172,8	132,2	
E26	Gulf basalts	3450	7,9	38,6	983	190	156	4	440	24	172	98	
		3620	7,3	38,6	1073,9	196,4	169,9	19,2	416,3	15,6	143,2	109,6	
		3730	7,6	38,6	1101,2	189,1	205,4	24,8	603,8	10,0	141,2	103,3	
E27	Gulf basalts	3650	7,6	38,6	1114	186	140	21	440	32	179	100	3,9
		4040	7,1	38,6	1264,9	198,9	175,7	13,6	639,4	17,6	186,0	143,4	
E29b	Gulf basalts	2080	7,8	38,6	551	203	98	31	250	16	84	73	
E3	Gulf basalts	4200	7,7	39,6	1267	176	192	36	499	21	166	139	

E30	Gulf basalts	1800	7,6	44,8	469	189	79	32	271	18	51	34	
		2170	7,3	44,8	533,6	197,0	139,2	12,4	293,0	25,8	88,4	37,4	
E33b	Gulf basalts	3860	7,5	38	1127,8	180,0	161,3	24,8	391,0	11,3	201,6	110,6	
E35	Somali Basalts	1275	7,8	42,4	205	254	123	17	187	20	53	55	
		1253	7,6	42,4	245,7	245,8	120,0	24,8	230,0	2,8	35,6	26,2	
E5	Gulf basalts	2140	7,8	39	552	195	148	12	250	11	88	54	
E5b	Gulf basalts	3580	7,6	39	1040,2	205,6	172,8	42,2	420,9	13,7	174,8	104,0	
E6b	Gulf basalts	3750	7,7	38,3	1053,6	218,4	184,3	33,5	552,9	13,7	161,6	106,2	
		3810	7,3	38,3	1205,9	198,9	317,8	64,5	828,0	20,7	144,8	106,9	
		3200	7,9	38,3	890	213	266	21	440	22	135	126	
E7b	Gulf basalts	2750	7,5	39,8	759,7	217,8	60,5	33,5	354,0	13,7	122,8	64,4	
		2900	7,4	39,8	755,4	199,5	240,0	89,3	460,0	17,6	112,4	65,4	
		2390	8	39,8	650	196	195	38	307	20	115	71	
E8b	Gulf basalts	2390	7,6	38,2	559,8	172,6	189,1	62,0	314,6	14,1	112,4	79,9	
		1709	7,9	38,2	453	178	185	20	240	23	110	66	
E9b	Gulf basalts	3770	7,6	39	1005,7	169,0	399,4	93,0	594,8	24,2	139,6	80,2	
F3b	Gulf basalts	1297	8,3	51,7	243,4	170,8	87,3	54,9	154,0	10,0	43,1	19,8	1,61
Fu3	Gulf basalts	1062	7,9	52,8	179	184	72	39	180	5	30	27	0,95
		1101	7,4	52,8	202,7	231,8	79,7	39,7	192,1	1,4	26,0	23,6	
		1107	7,6	52,8	204,8	225,1	101,8	55,8	244,3	3,3	27,6	21,1	
Fu4	Gulf basalts	1452	8,1	46,3	325	181	168	64	250	5	54	47	
Fu2b	Gulf basalts	1123	7,6	54	200	201	104	72	180	6	31	20	
		1247	7,9	52	259,9	227,5	93,6	39,0	224,6	2,9	31,1	23,0	1,50
		1242	8,5	52,4	204,2	122,0	78,2	32,5	136,4	4,4	21,9	14,7	1,54
		1180	7,4	52,4	220,8	223,3	100,8	40,3	190,9	1,4	27,6	23,6	
		1186	7,7	53	232,2	217,2	120,0	22,3	299,0	6,3	32,0	24,1	
Fu3b	Gulf basalts	1238	7,2	51	249,9	186,1	88,3	70,1	174,3	3,5	48,8	22,6	
		1257	7,5	51,7	248,1	180,0	115,2	73,2	184,9	7,4	50,0	22,8	
Fu7	Gulf basalts	1417	8,5	44,9	165,7	244,0	63,2	32,0	156,4	9,7	47,0	27,4	0,99
		1417	7,4	44,9	311,0	187,3	123,8	63,2	278,3	3,9	59,2	37,7	

		1480	7,7	45	305,3	183,0	123,8	85,6	184,9	8,0	61,6	42,3	
Guelile_44m	Gulf basalts	8590	7,6		2906	220	283	24	984	47	475	289	
Guelile_50m	Gulf basalts	33600	7,7		10302	183	1248	12	4600	117	988	852	
Hared dj	Gulf basalts	1460	8		349	97	92	2	234	20	54	9	
Hidka Guissiyed	Gulf basalts	20900	7,4		8449	57	715	8	1707	172	1823	1094	
Hindi	Dalha basalts	2340	7,7	37	464	323	183	24	363	3	57	56	2,3
Naasley	Gulf basalts	4000	7,8		1210	281	83	37	562	33	152	107	
OB	Dalha basalts	1572	7,8	27,8	153,9	122,0	93,7	17,9	96,2	3,4	30,8	20,5	1,49
Wea10	Dalha basalts	1381	8	37,8	190	293	117	38	145	6	42	38	
Wea11	Dalha basalts	1336	7,4	35	227,7	300,1	108,4	36,3	206,7	3,7	46,8	31,8	0,2
		1460	8	38	215	284	104	50	215	6	39	35	0,79
Wea13	Dalha basalts	1375	7,3	35	213,7	298,3	81,6	43,4	235,1	4,8	52,0	34,0	
		1230	7,3	37	208,5	302,0	91,2	31,9	196,3	7,1	50,4	35,5	1,30
		1230	7,6	36,6	81,2	305,0	32,9	12,3	111,7	4,0	26,9	17,8	0,19
Wea7	Dalha basalts	1220	7,8	37	209	335	107	21	213	17	54	29	0,95
P1	Inferoflux	3300	8,2	32,3	802,0	244,0	149,6	68,4	336,1	18,8	120,2	84,4	2,37
P14	Inferoflux	6000	8,3	30,1	1267,5	366,0	184,1	20,1	788,6	39,9	92,7	120,7	5,11
P15	Inferoflux	2520	8,3	31,7	675,9	135,0	67,1	31,5	106,0	1,2	254,9	33,2	3,04
P16	Inferoflux	9460	8,4	27,1	2604,7	183,0	404,6	8,7	1279,3	37,9	222,4	229,1	9,93
P2	Inferoflux	5530	8	35,5	1450,8	183,0	248,0	147,5	531,3	29,8	233,7	150,0	6,23
P3	Inferoflux	6280	7,9	35	1800,1	213,5	336,4	83,2	552,6	24,8	314,7	183,1	8,37
P5	Inferoflux	7270	8,2	32,9	2175,7	152,5	412,6	134,6	823,4	42,9	261,5	161,8	8,94
P6	Inferoflux	918	8,6	31,6	133,3	122,0	126,1	23,5	69,0	7,8	57,1	17,9	0,78
P7	Inferoflux	7000	7,7	34,1	1603,5	305,0	419,5	153,7	691,1	27,6	470,8	99,6	4,01
RG 1	Gulf basalts	3280	7,7	41,2	999	141	199	35	524	19	113	90	
RG 2	Gulf basalts	3050	7,9	42	797	183	167	48	499	16	106	31	3,12
RG 3	Gulf basalts	3320	8,1	40,9	901	171	167	45	499	20	98	87	
RG2 bis	Gulf basalts	3410	7,5	41,3	985,1	181,2	202,6	48,4	575,7	10,9	124,4	83,8	
		3720	7,2	40	1167,4	173,9	174,8	43,5	584,8	23,9	211,1	107,9	1,78
		4080	8	41,2	961,2	183,0	171,6	34,2	486,4	25,9	133,4	83,2	4,00

		3690	7,6	40	996,5	167,8	358,1	45,9	603,8	24,2	117,2	81,9	
CCO	Gulf basalts	2470	8,1	33,6	1326,7	61,0	201,3	62,7	561,3	27,8	126,5	96,3	6,42
Wead	Gulf basalts	1950	7,8		482	192	51	33	326	14	53	16	
Z 26	Somali basalts	1116	7,9	43,5	189	279	94	12	144	14	36	30	
		1495	7,5	43,5	300,3	266,6	129,6	29,8	276,0	7,2	47,2	33,3	
Z 28	Somali basalts	1320	8,4	42	243	262	55	11	144	11	36	41	1,09
Z 5		1359	8,3	42	307	145	113	24	236	9	53	4	
Rainwater		68,8	7		19,9	12,2	6,0	3,1	6,0	0,0	5,6	1,7	
Seawater		49900	8,2		21428	146	2947	2,29	11999	392	374	1433	80

Annexe 2. Résultats des analyses isotopiques des eaux

SampleID	Geology	CE (µs/cm)	pH	Cl ⁻	δ ¹⁸ O (‰ vs V-SMOW)	δ ² H (‰ vs V-SMOW)
RG 1	Gulf basalts	3280,00	7,70	999,00	-0,62	-3,89
RG 2	Gulf basalts	3050,00	7,88	797,00	-1,33	-4,86
E1	Gulf basalts	4910,00	7,56	1403,00	-1,31	-6,00
E2	Gulf basalts	2520,00	7,90	628,00	-0,79	-3,80
E5	Gulf basalts	2140,00	7,80	552,00	-0,94	-4,96
E8bis	Gulf basalts	1709,00	7,94	453,00	-0,75	-4,10
E11	Gulf basalts	3210,00	7,70	950,00	-1,14	-4,22
E12	Gulf basalts	4090,00	7,51	1257,00	-1,08	-3,79
E18	Gulf basalts	3690,00	7,75	1065,00	-1,38	-8,73
E19	Gulf basalts	3430,00	7,40	901,00	-1,52	-7,90
E22	Gulf basalts	2670,00	7,60	732,00	-1,33	-6,20
E24	Gulf basalts	3930,00	7,86	1168,00	-1,43	-3,70
E27	Gulf basalts	3650,00	7,62	1114,00	-1,07	-4,69

E29 bis	Gulf basalts	2080,00	7,75	551,00	-1,37	-1,60
E30	Gulf basalts	1800,00	7,60	469,00	-1,34	-5,50
Fu2bis	Gulf basalts	1123,00	7,60	200,00	-1,10	-1,44
Fu 3	Gulf basalts	1062,00	7,90	179,00	-1,36	-6,00
Fu 4	Gulf basalts	1452,00	8,07	325,00	-1,39	-7,10
Chebeley	Gulf basalts	1202,00	7,97	249,00	-1,43	-7,81
E35	Somali basalts	1275,00	7,81	205,00	-1,56	-6,79
Z 28	Somali basalts	1320,00	8,35	243,00	-1,29	-4,47
Z 26	Somali basalts	1116,00	7,86	189,00	-1,40	-7,25
Z 5	Somali basalts	1359,00	8,25	307,00	-1,73	-7,90
Wea 7	Dalha basalts	1220,00	7,84	209,00	-1,18	-6,09
Wea 10	Dalha basalts	1381,00	7,98	190,00	-1,11	-5,22
Wea 11	Dalha basalts	1460,00	8,00	215,00	-1,09	-6,48
Dasbiyo	Dalha basalts	2440,00	7,62	639,00	-0,21	0,35
Hindi	Dalha basalts	2340,00	7,73	464,00	-1,24	-4,74
Ali Adé	Dalha basalts	2560,00	7,92	344,00	-0,21	0,96
HRF1	Gulf basalts	2170,00	8,04	515,00	0,53	0,94
S.douré2	Inferoflux	2930,00	7,66	849,00	2,17	12,22
Puit boulé	Inferoflux	903,00	7,82	114,00	-0,87	-4,17
Nakhal	Inferoflux	1120,00	8,16	132,00	1,95	7,39
anc doralé	Inferoflux	3550,00	7,63	1105,00	-1,00	-5,80
Ga'an ma'an	Inferoflux	595,00	8,04	109,00	-0,05	0,56
Gof dareela	Inferoflux	1494,00	8,11	312,00	-0,70	-4,41
Qiqlé	Inferoflux	2690,00	8,08	657,00	-0,32	-2,49
AM1_30 m	Gulf basalts	2610,00	7,73	696,00	-1,49	-2,69
AM1_38 m	Gulf basalts	4910,00	7,66	1315,00	-1,35	-2,66
AM1_39,5 m	Gulf basalts	9910,00	7,87	2365,00	-1,25	-2,22
AM2_33 m	Gulf basalts	2270,00	7,63	524,00	-1,45	-2,21
AM2_40 m	Gulf basalts	3290,00	7,40	866,00	-1,37	-1,54
AM2_47 m	Gulf basalts	15700,00	7,95	5291,00	-1,39	-2,23

AM3_35 m	Gulf basalts	1092,00	7,60	171,00	-1,24	-1,12
AM3_45 m	Gulf basalts	13500,00	7,36	5073,00	-1,36	-1,78
AM4_33 m	Gulf basalts	3600,00	7,70	964,00	-1,48	-1,58
AM4_39 m	Gulf basalts	5130,00	7,53	1862,00	-1,33	-2,25
AM5_33 m	Gulf basalts	3640,00	7,80	1044,00	-1,35	-2,38
AM5_39 m	Gulf basalts	4630,00	7,38	1712,00	-1,25	-2,21
AM5_44 m	Gulf basalts	14050,00	7,36	4452,00	-1,29	-2,19
AMP2	Gulf basalts	1460,00	7,40	301,00	-1,38	-2,69
AMP3	Gulf basalts	448,00	7,49	48,00	-1,06	-1,34
AMP4	Gulf basalts	2130,00	7,32	388,00	-1,38	-2,92
Eau de mer		49900,00	8,22	21428,00	1,55	6,00
DML Djibouti					-0,80	10,80
DML Djibouti					-0,04	18,50
DML Djibouti					-1,94	-0,53

Annexe 3. Concentrations en éléments mineurs et traces mesurées dans les eaux

SampleID	F	B	Ba	Si	Co	Li	Sr	Ni	Cu	Mo	Pb	Zn	Mn	Fe	Al	V	Cr	Ti	As	Se
Unité	mg/l										µg/l									
E12	1,57	0,73	0,02	33,78	0,87	81,84	2958,28	9,31	12,53	3,01	9,61	72,96	1,2	19,86	34,26	52,24	37,81	84,34	29,24	80,57
E11b	1,01	0,9	0,02	38,71	0,6	138,51	1802,23	6,55	1,9	4,83	0,82	9,42	0,44	13,16	15,66	76,07	32,72	139,1	23,57	63,29
RG2b	1,4	0,63	0,01	33,50	0,46	77,86	1277,71	6,28	3,3	4,16	1,72	12,13	0,92	19,49	52,1	74,95	29,53	159,5	22,5	66,47
Aw1	0,71	0,46	0,02	45,48	0,21	58,6	399,52	2,92	4,13	4,01	1,83	7,79	1,24	29,58	69,38	95,45	25,58	335,1	9,94	20,71
Fu2b	0,72	0,12	0,01	27,15	0,12	26,46	49,24	1,33	0,82	3,09	0,03	<0,01	0,09	<0,1	2,91	71,46	20,91	12,04	3,09	11,81
Wea13	0,78	0,59	0,01	30,58	0,29	20,26	295,94	6,64	8,72	2,83	7,2	31,79	2,48	16,78	129,4	43,91	16,23	194,5	8,41	20,79
AF	0,36	0,37	0,02	35,99	0,29	19,55	275,12	3	0,64	2,26	0,03	106,2	0,1	0,81	4,34	86,93	9,06	13,85	2,43	5,8
Wea11	0,84	0,26	0,02	13,94	0,2	19,96	137,6	2,94	3,35	3,57	1,37	103	1,12	9,89	63,83	50,4	16,5	238,2	5,58	9,87
E15b	1,14	0,58	0,02	38,14	0,71	133,7	1611,2	15,61	2,37	3,7	0,97	13,18	2,04	31,98	27,67	58,72	27,64	141,2	25,24	70,81

OB	0,39	0,57	0,02	32,10	0,12	19,46	246,33	1,28	0,27	3,14	<0,001	<0,01	0,04	5,6	<0,2	34,47	12,79	170,5	7,88	33,56
AF	0,3	0,36	0,02	33,14	0,21	19,64	324,03	2,44	0,52	2,04	0,15	221,5	0,23	16,05	3,23	78,21	8,73	141,1	5,81	12,5
Wea13	0,29	0,39	0,01	21,85	0,1	21,12	169,04	1,15	0,3	1,89	0,02	5,16	0,22	6,72	3,85	31,77	10,49	112,1	6,33	25,62
Fu2b	0,52	0,38	0,01	21,74	0,08	11,12	144,07	0,81	0,24	2,23	0,01	0,92	0,12	2,78	2,97	51,09	12,87	233,8	6,93	24,92
F3b	0,58	0,51	0,01	35,02	0,17	24,68	458,12	2,02	0,55	2,79	0,15	0,41	0,84	23,81	18,02	43,46	15,16	311,4	10,31	35,15
Fu7	0,52	0,51	0,02	31,73	0,18	21,14	554,55	1,82	0,37	2,64	0,14	1,73	0,7	21,68	11,53	37,98	15,43	262,3	9,26	34,89
Aw1	0,42	0,45	0,01	44,70	0,14	41,44	378,88	1,54	0,95	3,5	0,03	0,6	0,05	2,22	2,22	82,59	13,3	362,3	8,74	30,48
Aw2	0,45	0,33	0,01	37,20	0,1	15,55	312,05	1,15	0,24	2,8	0,01	<0,01	0,08	1,51	1,75	78,27	11,05	301,6	6,14	19,4
E16b	0,3	0,56	0,02	39,39	0,49	92,12	1478,79	4,6	0,72	4,21	0,09	2,96	0,26	7,71	5,8	85,82	33,22	193,1	26,44	108,1
RG2b	0,29	0,59	0,02	35,39	0,47	61,59	1587,95	4,44	0,56	3,68	<0,001	0,43	0,06	4,02	2,44	73,05	35,22	182,5	26,48	110,6
CCO	0,23	0,63	0,01	30,05	0,47	36,98	1713,03	4,16	0,62	3,11	0,01	0,59	0,33	3,51	1,81	50,45	39,9	149,5	28,19	122,3
E11b	0,24	0,69	0,02	38,28	0,57	109,48	1741,73	5,43	0,74	3,95	0,07	5,77	0,11	8,01	3,69	73,25	29,21	182,1	27,84	114,4
E2b	0,2	0,59	0,02	32,82	0,73	55,21	2360,14	7,1	0,79	2,97	0,07	0,38	0,76	10,25	4,76	56,35	32,63	141,6	32,81	133,9
E12	0,1	0,62	0,03	32,31	1,04	57,37	3596,68	8,86	1,12	2,89	<0,001	0,79	0,21	5,49	1,14	46,76	39,27	91,49	36,83	156,2
P1	0,36	0,5	0,07	31,83	0,5	25,95	1371,99	4,48	0,64	2,9	<0,001	0,55	1,23	3,57	2,44	109,1	25,04	156,8	17,37	62,69
P2	0,12	0,66	0,08	31,76	0,91	37,53	2631,41	8,24	1,27	1,12	0,03	1,73	0,55	5,69	4,08	42,72	33,76	110,6	27,79	113,8
P3	0,09	0,7	0,18	29,39	1,17	35,56	4306,39	10,51	1,57	0,81	0,08	1,66	0,69	6,95	11,19	27,04	33,76	88,36	33,06	135,4
P5	0	0,76	0,12	20,71	0,93	27,56	3261,06	8,35	1,27	1,09	0	0,62	0,2	6,71	4,23	25,59	35,01	65	31,2	130,9
P6	0,28	0,4	0,03	18,35	0,34	20,13	794,07	3,05	1,28	2,45	0,06	1,24	35,86	2,67	4,01	25,26	10,18	106,1	4,78	8,6
P7	0	1,18	0,33	15,23	1,71	19	4010	15,45	2,41	0,56	0,06	1,2	22,72	13,36	10,76	12,39	28,76	32,72	27,55	109,1
P14	0,99	0,72	0,08	16,00	0,32	14,2	1818,48	3,23	1,95	3,88	0,18	3,35	2,94	30,5	7,04	14,25	23,05	98,34	35,13	163,4
P15	0	0,15	0,02	19,49	1,16	14,89	826,97	10,74	1,9	0,58	0,18	0,87	0,55	20,12	3,85	16,52	12,83	81,42	24,28	88,93
P16	0,58	0,86	0,09	17,48	1,56	15,63	2886,18	8,04	2,07	4,07	0,22	2,06	294,5	132,1	67,45	18,47	33,81	74,72	49,19	217,8

Annexe 4. Résultats des calculs géochimiques

SampleID	Na / Cl	Ca / Mg	SO4 + HCO3	SO4 / Cl	Ca + Mg	Cl + SO4	Na + K	CAI1	CAI2	Total Cations	% Seawater	ΔNa	ΔCa	ΔMg
E12	0,72	1,07	7,42	0,09	29,51	60,05	40,53	0,26	1,76	70,04	9,05	-8,00	13,27	3,49
E11b	0,59	1,10	6,85	0,14	17,89	44,49	23,81	0,39	2,00	41,70	6,45	-10,90	7,90	0,78
RG2b	0,77	1,19	6,49	0,11	19,44	36,53	26,04	0,21	0,95	45,48	5,41	-3,06	9,28	2,37
Awr1	1,29	1,78	4,33	0,18	4,84	9,16	10,29	-0,32	-0,50	15,13	1,25	3,23	2,59	0,12
Fu2b	1,33	0,82	5,68	0,27	3,45	9,27	9,84	-0,34	-0,40	13,29	1,18	3,38	1,06	0,37
Wea13	1,45	0,86	6,85	0,32	5,45	7,77	8,72	-0,48	-0,39	14,16	0,94	3,40	2,07	1,68
AF	2,15	1,12	6,76	0,52	5,92	2,60	3,76	-1,20	-0,28	9,68	0,25	2,14	2,80	2,36
Wea11	1,40	0,89	7,18	0,35	4,96	8,67	9,08	-0,42	-0,34	14,04	1,02	3,38	1,87	1,27
E15b	0,60	1,23	5,05	0,08	16,85	40,18	23,09	0,38	2,54	39,95	6,10	-9,81	7,90	0,23
OB	0,96	0,91	3,95	0,45	3,23	6,29	4,27	0,02	0,02	7,49	0,68	0,37	1,13	0,75
AF	1,52	1,35	4,44	0,65	4,08	3,63	3,39	-0,54	-0,24	7,47	0,33	1,38	2,01	1,21
Wea13	2,12	0,92	5,69	0,30	2,81	2,97	4,96	-1,17	-0,45	7,77	0,34	2,82	1,00	0,93
Fu2b	1,03	0,90	3,63	0,28	2,31	7,38	6,04	-0,05	-0,07	8,35	0,92	0,90	0,65	0,00
F3b	0,98	1,32	4,62	0,27	3,78	8,68	6,95	-0,01	-0,02	10,74	1,10	0,71	1,67	0,19
Fu7	1,46	1,04	5,32	0,28	4,60	5,99	7,05	-0,51	-0,41	11,65	0,74	2,70	1,93	1,25
Awr1	1,24	1,84	4,38	0,19	3,00	6,67	7,17	-0,28	-0,32	10,18	0,89	2,03	1,50	-0,13
Awr2	1,67	1,24	4,12	0,30	2,87	4,00	5,34	-0,73	-0,49	8,21	0,47	2,41	1,22	0,58
E16b	0,65	1,25	4,38	0,09	12,64	35,97	22,37	0,32	2,21	35,01	5,45	-7,03	5,75	-0,95
RG2b	0,78	0,97	6,58	0,13	13,52	30,65	21,81	0,19	0,74	35,33	4,45	-2,31	5,57	1,47
CCO	0,65	0,80	5,19	0,11	14,25	41,57	25,11	0,33	1,98	39,36	6,16	-7,96	4,91	0,54
E11b	0,62	1,17	6,89	0,14	14,97	38,85	21,90	0,36	1,62	36,87	5,62	-8,40	6,76	0,13
E2b	0,75	1,04	6,71	0,11	19,92	34,60	24,13	0,22	0,97	44,05	5,12	-3,52	8,92	3,61
E12	0,53	0,98	9,14	0,09	31,02	73,70	37,08	0,45	3,10	68,10	11,16	-22,42	13,03	2,37
P1	0,65	0,87	7,12	0,14	12,95	25,71	15,10	0,33	0,91	28,05	3,71	-4,97	5,05	2,44
P2	0,57	0,95	8,17	0,13	24,04	46,04	23,86	0,42	1,61	47,90	6,74	-12,28	10,17	4,28
P3	0,47	1,04	10,51	0,14	30,81	57,71	24,66	0,51	2,20	55,47	8,37	-19,86	13,92	5,08
P5	0,58	0,98	11,10	0,14	26,40	69,88	36,90	0,40	1,84	63,30	10,12	-17,22	10,93	1,26
P6	0,80	1,94	4,63	0,70	4,33	6,38	3,20	0,15	0,11	7,53	0,58	-0,31	2,47	0,65
P7	0,67	2,87	13,74	0,19	31,74	53,91	30,75	0,32	0,89	62,49	7,45	-9,05	21,89	-0,71
P14	0,96	0,47	9,84	0,11	14,57	39,54	35,31	0,01	0,04	49,88	5,88	3,37	3,27	2,87
P15	0,24	4,67	3,61	0,07	15,47	20,44	4,64	0,76	3,50	20,11	3,12	-11,91	11,89	-1,08
P16	0,76	0,59	11,43	0,11	29,97	81,80	56,59	0,23	1,45	86,56	12,12	-7,85	8,61	4,44

Annexe 5. Calcul des indices de saturations

SampleID	IS Anhydrite	IS Aragonite	IS Calcite	IS Dolomite	IS Gypsum	IS Halite	H ₂ (g)	H ₂ O(g)	O ₂ (g)	CO ₂ (g)
E12	-1,34	0,02	0,17	0,44	-1,13	-4,45	-22,66	-1,51	-37,80	-2,30
E11b	-1,41	-0,44	-0,29	-0,49	-1,19	-4,81	-22,36	-1,51	-38,40	-2,29
RG2b	-1,52	-0,05	0,10	0,26	-1,30	-4,84	-22,48	-1,51	-38,16	-2,08
Aw1	-2,15	-0,47	-0,32	-0,77	-1,93	-5,80	-22,34	-1,51	-38,44	-1,94
Fu2b	-2,29	0,02	0,17	0,55	-2,07	-5,84	-23,74	-1,51	-35,64	-2,54
Wea13	-2,12	-0,21	-0,06	0,07	-1,90	-5,99	-22,62	-1,51	-37,88	-1,86
AF	-2,31	-0,04	0,10	0,29	-2,09	-6,88	-22,54	-1,51	-38,04	-1,74
Wea11	-2,08	-0,16	-0,01	0,15	-1,86	-5,94	-22,80	-1,51	-37,52	-1,95
E15b	-1,61	0,15	0,30	0,64	-1,39	-4,84	-23,32	-1,51	-36,48	-2,67
OB	-2,22	-0,28	-0,13	-0,09	-2,00	-6,41	-23,60	-1,51	-35,92	-2,74
AF	-2,17	-0,01	0,14	0,27	-1,95	-6,81	-23,40	-1,51	-36,32	-2,46
Wea13	-2,71	-0,11	0,03	0,24	-2,49	-6,62	-23,22	-1,51	-36,68	-2,14
Fu2b	-2,44	0,24	0,38	0,94	-2,22	-6,14	-24,98	-1,51	-33,16	-3,45
F3b	-2,16	0,49	0,63	1,27	-1,94	-6,02	-24,64	-1,51	-33,84	-3,13
Fu7	-2,27	0,81	0,96	2,03	-2,05	-6,18	-24,94	-1,51	-33,24	-3,14
Aw1	-2,39	0,27	0,41	0,69	-2,17	-6,09	-24,08	-1,51	-34,96	-2,77
Aw2	-2,51	0,44	0,58	1,20	-2,29	-6,47	-24,60	-1,51	-33,92	-3,04
E16b	-1,72	0,52	0,67	1,37	-1,50	-4,89	-24,52	-1,51	-34,08	-3,40
RG2b	-1,65	0,57	0,72	1,58	-1,44	-4,99	-24,04	-1,51	-35,04	-2,84
CCO	-1,64	0,12	0,26	0,76	-1,42	-4,79	-24,18	-1,51	-34,76	-3,40
E11b	-1,49	0,68	0,82	1,70	-1,27	-4,89	-24,42	-1,51	-34,28	-3,18
E2b	-1,56	0,76	0,90	1,92	-1,34	-4,89	-24,06	-1,51	-35,00	-2,84
E12	-1,29	0,94	1,08	2,32	-1,07	-4,41	-24,34	-1,51	-34,44	-3,05
P1	-1,73	0,81	0,95	2,11	-1,51	-5,22	-24,34	-1,51	-34,44	-2,87
P2	-1,38	0,69	0,83	1,83	-1,17	-4,79	-23,92	-1,51	-35,28	-2,80
P3	-1,19	0,82	0,96	2,04	-0,97	-4,70	-23,86	-1,51	-35,40	-2,72
P5	-1,19	0,83	0,98	2,10	-0,97	-4,45	-24,42	-1,51	-34,28	-3,16
P6	-1,86	0,73	0,87	1,59	-1,64	-6,62	-25,20	-1,51	-32,72	-3,58

P7	-0,93	0,92	1,06	1,80	-0,71	-4,65	-23,42	-1,51	-36,28	-2,34
P14	-1,86	0,92	1,06	2,59	-1,64	-4,67	-24,58	-1,51	-33,96	-2,83
P15	-1,71	0,99	1,14	1,74	-1,49	-5,78	-24,52	-1,51	-34,08	-3,23
P16	-1,33	1,00	1,14	2,66	-1,11	-4,19	-24,86	-1,51	-33,40	-3,34
