



HAL
open science

De la pluie à l'eau souterraine. Apport du traçage naturel (ions majeurs, isotopes) à l'étude du fonctionnement des aquifères volcaniques. (Bassin d'Argnat, Auvergne, France)

Guillaume Bertrand

► **To cite this version:**

Guillaume Bertrand. De la pluie à l'eau souterraine. Apport du traçage naturel (ions majeurs, isotopes) à l'étude du fonctionnement des aquifères volcaniques. (Bassin d'Argnat, Auvergne, France). Hydrologie. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2009. Français. NNT: . tel-00556910

HAL Id: tel-00556910

<https://theses.hal.science/tel-00556910v1>

Submitted on 18 Jan 2011

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

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

Numéro d'ordre : D.U. 1912

Université Blaise Pascal – Clermont-Ferrand II
(U.F.R. de Recherche Scientifique et Technique)

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES
N° 602

THÈSE

Présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

Spécialité : Géochimie (Hydrogéologie)

par

Guillaume BERTRAND

Diplômé de Master Recherches Physico-Chimie de l'Atmosphère et Climat

**De la pluie à l'eau souterraine.
Apport du traçage naturel (ions majeurs, isotopes) à
l'étude du fonctionnement des aquifères volcaniques.
(Bassin d'Argnat, Auvergne, France)**

Soutenue publiquement le 26 janvier 2009 devant la commission d'examen composée de :

Y. TRAVI	Professeur, Université d'Avignon	Président du jury
L. AQUILINA	Professeur, Université de Rennes I	Rapporteur
F. HUNEAU	Maître de Conférences, Université de Bordeaux I	Examineur
M. LIVET	Hydrogéologue, CETE Lyon, LRPC Clermont-Fd	Examineur
H. CELLE-JEANTON	Maître de Conférences, Université Clermont-Fd	Directrice de thèse
P. LAJ	Physicien, Université Clermont-Fd	Directeur de thèse
G. CHAZOT	Professeur, Université de Brest	Directeur de thèse

Remerciements

Un peu plus de trois ans après avoir débuté cette thèse, il est temps pour moi de me retourner sur cette aventure. Après quelques semaines de « vie normale », c'est un plaisir de me remettre devant l'ordinateur pour remercier les personnes, qui, de près ou de loin m'ont accompagné durant cette entreprise, et qui ont contribué d'une façon ou d'une autre (parfois même sans le savoir) à l'élaboration de ce travail et à la rédaction de ce manuscrit.

Une thèse, ce sont d'abord des encadrants : Je voudrais donc ici faire part de ma gratitude à Gilles CHAZOT qui a bien voulu faire partie de cette équipe et qui en tant que directeur de thèse s'est impliqué à des moments stratégiques : prélèvements d'eau dans des conditions climatiques difficiles (je n'y suis pour rien), relecture d'article, corrections du manuscrit ci-dessous. Cette étude fut d'abord un projet, initié par Paolo LAJ que je remercie d'avoir bien voulu m'accompagner, et porté par Hélène CELLE-JEANTON. Sa contribution fut multiple (et décisive), allant de la recherche de financements jusqu'au soutien de l'étudiant et ce, dès mon stage de Master 2, en passant par le bricolage d'un pluviomètre. Je voudrais donc remercier ici sa persévérance et lui exprimer toute ma reconnaissance. Au-delà du travail de l'hydrogéologue, j'ai également beaucoup appris sur moi-même, et ce en grande partie grâce à elle.

Si j'ai la joie d'écrire ces lignes aujourd'hui, c'est bien sûr grâce aux autres membres du jury qui ont évalué ce travail et qui, par leur remarques m'ont permis d'avoir un peu plus de recul sur cette étude : Yves TRAVI, qui a bien voulu présider le jury et qui m'a fait part dès les premiers résultats de ce travail de ses judicieuses remarques, Luc AQUILINA dont les observations ont contribué à l'amélioration de ce manuscrit et à la réalisation de la soutenance, Frédéric HUNEAU pour ses conseils et sa gentillesse durant les bons moments où nous nous sommes côtoyés, à Vienne ou à Lisbonne, Marc LIVET pour l'attention qu'il a portée à ce travail, et pour son accueil chaleureux lors de nos discussions au Laboratoire des Ponts et Chaussées.

Pour m'avoir donné l'accès aux différents points de prélèvements, je remercie le Syndicat Basse Limagne et en particulier Mr RANGLARET, la mairie de Sayat et Mr COUZON, les services techniques de Volvic, Bernard KUTI des services techniques de Blanzat, et Jean-Luc ABELARD de la société ALTEAU pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser un traçage dans la Chaîne des Puys et pour son intérêt plus global pour cette étude.

Je veux également faire part de ma reconnaissance aux gens qui m'ont aidé à réaliser les nombreuses analyses nécessaires à ce travail : je pense d'abord à Pierre CHAUSSE pour les analyses chimiques au LaMP, et qui fut un voisin très sympa... Un grand merci à Christophe RENAC de l'équipe Transferts Lithosphériques à Saint-Etienne : pour les nombreuses heures qu'il a bien voulu consacrer à mon apprentissage des extractions et des mesures isotopiques, pour sa bonne humeur et sa gentillesse. Toute l'équipe stéphanoise m'a réservé un formidable accueil. Merci aussi à Didier MIALLIER, ainsi qu'à Céline FAJON, Christophe EMBLANCH et Bernard BLAVOUX pour leur intérêt et leur collaboration à ce travail. Pour les analyses en strontium, un grand merci à Régis DOUCELANCE, pour le temps qu'il m'a consacré, et pour ce qu'il m'a appris sur les mesures isotopiques, merci aussi à Chantal BOSQ qui m'a aidé et appris les techniques d'extraction, à Mhammed BENBAKKAR et à Jean-Marc HENOT.

Pour leur disponibilité et leur efficacité, je remercie Cécile SERGERE, qui m'a évité beaucoup de soucis administratifs, Véronique GIMENEZ, Mallory FAUGOUX, Phillipe CACAULT, Sylvaine JOUHANNEL, Marie-Christine MATTOT.

Je voudrais évidemment remercier mes camarades, qui m'ont permis de passer trois années géniales et de supporter la pression : je les citerais pêle-mêle (je connais leur amour des contrepétreries belges) : Géraldine, Bergrun qui fut bien plus qu'une collègue de bureau et qui m'a demandé d'arrêter d'être fatigué, Sylvana, Ben, pro du capitaine Pan Pan, le semi-marathonien Daniel qui a plus d'endurance à la salsa, Kim, Marco, Bikett, Anaïs qui comprend les contrepétreries au mauvais moment et au mauvais endroit, Lydie pour son aide sur les MNT, Yannou, Sarah, Marion, mes « profs » de terrain Julie, Greg et Nico qui m'ont appris à reconnaître quelques cailloux, Nico pour les soirées égyptiennes, Mélanie, Hischem, Audrey, Rémi, Noël Laurence « lejourélanuit » qui m'a fait chanter du karaoké, plonger, danser et la tête au carré, Marca qui a pimenté ces 3 ans, imbu de sa personne pour compenser l'indifférence générale, Mathieu de LMV prod, « thésaravantout » qui a permis à cette thèse de se terminer en happy-end («ah, ah , C'est génioool ») Armelle, Aude dont je soupçonne *a fortiori* l'amical mépris, Marius (le nuageologue...(!)), Célio, ma cousine d'adoption, et Manu, entre autre pour les super vacances à Clap's, Annabelle, Julie et Céline pour les bons moments passés aux frères Berthom ou au PtiBiza, Julia, Cynthia, Ahmed, Giacomo, Laureline, Hervé, Vincent et Paolo. Je n'oublierais pas non plus mon ami Sébastien alias DJ Kessler, qui, a plus d'un titre m'a aidé durant ces trois années, m'a épaulé bien souvent pour les sorties terrains dans la Chaîne des Puys, et pour les péripéties que nous avons eu à Lisbonne (Que olliouch !), à Nancy, à Nice ou à Joyeuses. Merci à Jérôme qui fut un super associé et que je voudrais vivement remercier pour son travail sur la chimie de la pluie pendant 6 mois, réalisé avec le sourire dans des conditions parfois difficiles et avec un acharnement dont je lui suis reconnaissant. Je pense également à Jean-Hub, compagnon de la dernière ligne droite, qui m'a épaulé durant les semaines de rédaction, notamment pour la réalisation du schéma conceptuel du bassin d'Argnat, à Aurélien et Delphine qui sont devenu de véritables amis et auxquels je dois de précieux instants d'écoute et de détente. Je voudrais aussi témoigner de mon amitié pour tous mes camarades de la natation, grâce auxquels j'ai pu évacuer mon stress et, je m'en excuse, parfois à leur dépens : Fabien, le coach, Audrey, Marjo, Blandine, Chacha, Julien, Seb, Sam, Marion... Je pense aussi à Romain, William et Dimitri (mes lapins), Aurélie, Marjolaine, pour les soirées mémorables et les réveillons sans fin, et à mes copains de St-Bab' Dom, Audrey, Sylvain.... Et bien sûr Phillipe, mon binôme dans bien des aventures sans but, et le « RIP Hunter Show » dit le « RHS », en tournée dans toute la France, Benjamin et Yannou, qui n'aiment pas les viennoiseries, que ce soit à Nice, à Clermont ou à Barcelone, Loren et Vincent, camarades et amis des premières comme des dernières années de fac.

Cette thèse n'aurait probablement pas pu se réaliser sans l'attention d'Agnès qui a toujours su trouver les mots pour réamorcer ma motivation dans les moments de doute. Ces quelques lignes n'exprime que faiblement ma reconnaissance à son égard. Un grand merci à mes parents et à ma sœur, Maryse, Dominique et Magalie et à mes grands-parents Odette et Francis qui sont là depuis le début (!) et sans qui j'aurais pu être tenté d'abandonner. Leur amour, leurs encouragements, leur humour, leur soutien ont sans

doute été les plus efficaces des moteurs durant l'ensemble de mes études et même bien au-delà d'ailleurs... Cette thèse leur est dédiée.

Enfin, je remercie par avance le lecteur, l'étudiant, le chercheur qui se penchera peut-être sur ces quelques pages, et qui y trouvera, je l'espère, quelque intérêt...

SOMMAIRE

INTRODUCTION	5
Chapitre I CONTEXTE DE L'ETUDE ET METHODOLOGIE	9
I.1. Cadre de l'étude : Géographie et contexte environnemental	12
I.1.1. Morphologie générale	12
I.1.2. Occupation des sols	13
I.2. Climatologie de l'Auvergne	14
I.2.1. Les circulations atmosphériques en Auvergne.....	14
I.2.2. Les paramètres hydro-climatiques	15
I.3. Contexte hydrogéologique	17
I.3.1. Cadre géologique.....	17
I.3.1.1. Structure et morphologie de la Chaîne des Puys.....	17
I.3.1.2. Histoire géologique régionale	18
I.3.2. Hydrogéologie de la Chaîne des Puys.....	22
I.3.2.1. Caractéristiques hydrogéologiques et chimiques des terrains rencontrés	22
I.3.2.2. Schéma général de circulation.....	29
I.3.2.3. Définition des 10 bassins hydrogéologiques	31
I.4. Approches méthodologiques	33
I.4.1. Stratégie de prélèvements et description des sites de mesures	33
I.4.1.1. Caractérisation physico-chimique et chimique des précipitations	33
I.4.1.2. Etude du fonctionnement hydrogéologique des aquifères volcaniques	36
I.4.2. Méthodologie analytique.....	47
I.4.2.1. Analyses physico-chimiques	47
I.4.2.2. Analyses chimiques	47
I.4.2.3. Analyses des rapports isotopiques ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$).....	47
I.4.2.4. Analyses des rapports du strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$)	48
Chapitre II LE SIGNAL D'ENTREE DES AQUIFERES DE LA CHAINE DES PUY... 53	
II.1. Caractérisation chimique des pluies à Opme	56
II.1.1. Acquisition de la minéralisation de la pluie.....	56
II.1.1.1. Formation des précipitations	56
II.1.1.2. Rainout / Washout.....	57
II.1.1.3. Origines des masses d'air.....	63
II.1.2. Etude de la variabilité de la composition chimique de la pluie : Résultats de la campagne de prélèvements à Opme : « Rainfall chemistry: long range transport versus below cloud scavenging. A two-year study at an inland station (Opme, France) »	66
II.1.2.1. Introduction	66
II.1.2.2. Methodology	67
II.1.2.3. Results and discussion.....	69
II.1.2.4. Conclusion.....	89
II.2. Détermination de la composition chimique et isotopique des pluies sur le bassin d'Argnat	90
II.2.1. Caractérisation des pluies à Sayat et implications des résultats obtenus à Opme dans la définition du signal d'entrée des aquifères de la Chaîne des Puys	90
II.2.2. Détermination de la signature isotopique ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) du signal d'entrée du bassin d'Argnat.....	92
II.2.2.1. Fractionnements isotopiques et droite météorique	92
II.2.2.2. Détermination de la Droite Météorique du Bassin d'Argnat (DMBA)	95
II.3. Quantification du signal d'entrée : Estimation de l'infiltration efficace sur le bassin d'Argnat	98
II.3.1. Estimation de la lame d'eau précipitée sur le bassin d'Argnat.....	100
II.3.2. Estimation de l'évapotranspiration	103
II.3.2.1. Choix de la méthode de calcul	103
II.3.2.2. Quantification de l'évapotranspiration réelle (ETR) et de l'infiltration efficace (IE).....	107

II.3.3. Estimation du débit du bassin versant d'Argnat	112
Chapitre III ETUDE DES TRANSFERTS PLUIE/ ZONE NON SATUREE/ ZONE SATUREE.....	115
III.1. Origine de l'eau alimentant la ZNS et la ZS des coulées volcaniques.	118
III.2. Relation Infiltration efficace / ZNS / ZS.....	125
III.2.1. Evolution des débits au cours de la période de mesures	125
III.2.2. Etude des débits à partir des analyses corrélatoires.....	128
III.3. Paramètres physico-chimiques et chimiques du signal d'entrée, de la ZNS et la ZS : Rôle du contexte géologique et environnemental dans l'acquisition de la chimie	131
III.3.1. Paramètres physico-chimiques et origine des éléments	131
III.3.2. Evolution temporelle des concentrations chimiques	138
III.4. Evolution temporelle du marquage du $\delta^{13}\text{C}$ du carbone inorganique total dissous (CITD) de la ZNS et de la ZS.....	147
III.4.1. Principe de traçage isotopique du CITD par le carbone-13	147
III.4.1.1. Présentation des principaux réservoirs de CO_2 et leur marquage en carbone-13.....	147
III.4.1.2. Fractionnement du carbone-13	148
III.4.2. Origine du CITD de la ZNS	150
III.4.2.1. Evolution $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ et de la $\text{pCO}_{2\text{eq}}$ de la ZNS	150
III.4.2.2. Mise en évidence de l'origine biogénique du CITD.....	154
III.4.2.3. Vérification de l'hypothèse de l'influence secondaire d'une équilibration isotopique avec le CO_2 de l'atmosphère dans la ZNS	158
III.4.3. Originalité du marquage isotopique de la ZS : intervention d'une source enrichie en carbone-13	161
III.5. Synthèse et discussion sur les transferts pluie/ ZNS/ ZS.....	166
Chapitre IV TRANSFERTS HORIZONTAUX AU SEIN DU BASSIN D'ARGNAT	169
IV.1. Liaisons hydrauliques entre l'amont vers l'aval et caractérisation hydrodynamique des circulations : Résultats du traçage artificiel.	173
IV.1.1. Problématique : vérification de l'existence de liaison hydraulique entre le captage d'Argnat et la source du Bédât.....	173
IV.1.2. Réalisation du traçage	174
IV.1.3. Mise en évidence de liaisons hydrauliques	175
IV.1.4. Calcul des vitesses de transit.....	175
IV.1.5. Hétérogénéité des circulations : analyse de la forme des courbes de restitution	177
IV.1.6. Estimation des paramètres hydrodispersifs.....	177
IV.1.6.1. Méthode Single Fracture Dispersion Model (Maloszewski et Zuber, 1985)	177
IV.1.6.2. Calage du modèle et détermination des paramètres hydrodispersifs	179
IV.1.7. Taux de restitution.....	182
IV.1.8. Conclusions sur le traçage artificiel effectué sur le bassin versant d'Argnat	182
IV.2. Identifications des mécanismes de recharges au moyen de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$	183
IV.2.1. Une alimentation d'origine météorique.....	183
IV.2.2. Estimations de l'altitude moyenne des aires d'alimentation.....	184
IV.2.3. Gradients altitudinaux en $\delta^{18}\text{O}$ des sources du bassin d'Argnat et influence du contexte géologique sur les alimentations de basse altitude.....	185
IV.2.4. Evaluation de la participation des infiltrations de basse altitude	189
IV.3. Influence des alimentations de basse altitude sur la géochimie des eaux	191
IV.3.1. Caractérisation physico-chimique des eaux souterraines.....	191
IV.3.2. Identification des mécanismes contrôlant la chimie des eaux du bassin d'Argnat.....	196
IV.3.3. Evolution des apports exogènes le long d'une ligne de courant	197
IV.3.4. Evolution des éléments liés à la dissolution de l'encaissant	201
IV.4. Variabilité de l'origine du CO_2 sur le bassin d'Argnat	209
IV.4.1. Hétérogénéité des signatures en carbone-13 à l'échelle du bassin	209
IV.4.2. Hétérogénéité des signatures du $\text{CO}_{2(\text{g})}$ à l'échelle du bassin	210
IV.4.3. Les sources de CO_2 sur le bassin d'Argnat	214

IV.5. Synthèse et discussion sur les transferts horizontaux.....	219
<i>CONCLUSIONS GENERALES.....</i>	221
<i>Bibliographie</i>	231
<i>Liste des Figures.....</i>	246
<i>Liste des Tableaux</i>	250
<i>Annexes.....</i>	254

INTRODUCTION

Dernière manifestation du volcanisme du Massif Central français, édiflée au Quaternaire, la Chaîne des Puys est composée d'un alignement de 80 édifices : dômes, maars, cônes stromboliens et coulées de laves associées. Cette entité est reconnue depuis les travaux de Glangeaud (1913) comme une ressource abondante en eau de bonne qualité chimique et bactériologique. De nombreuses sources, réparties sur 10 bassins hydrogéologiques drainent les matériaux volcaniques et fournissent des débits généralement abondants et le plus souvent constants. Ces constats ont motivé l'exploitation de la ressource depuis le début du XX^{ème} siècle, notamment par le biais de puits ou de galeries sous-volcaniques. A l'heure actuelle, 34% du débit de la Chaîne des Puys sont exploités pour l'alimentation en eau potable de la région clermontoise. En 1988, les études préliminaires du projet d'autoroute Périgueux / Clermont-Ferrand, dont les premiers tracés intéressaient la partie nord de la Chaîne des Puys, ont permis de mettre en évidence la complexité du fonctionnement hydrogéologique de ces aquifères. La diversité des propriétés hydrogéologiques des produits volcaniques, et la complexité de leur géométrie a notamment pu être soulignée. Elles ont également sensibilisé les utilisateurs des bassins hydrogéologiques au problème de la protection de la ressource vis-à-vis des projets d'aménagements.

Abondamment arrosées et très perméables, les formations volcaniques de la Chaîne des Puys drainent l'eau des précipitations et l'acheminent au cœur de paleothalwegs dans lesquels elle circule jusqu'au front des coulées volcaniques où elle réapparaît sous forme de sources. Les caractéristiques hydrogéologiques de la Chaîne des Puys sont donc liées à ses particularités climatiques, géologiques, morphologiques et environnementales qui vont contraindre l'eau souterraine en terme d'origine, quantité, qualité et parcours dans les aquifères volcaniques. La composition chimique et isotopique de l'eau reflète l'ensemble des processus intervenant lors du cycle de l'eau. Ses variations au sein et entre les différents compartiments permettent donc de préciser le rôle de ces différents facteurs. C'est l'objet de cette thèse qui porte sur la caractérisation chimique et isotopique des différentes étapes du cycle de l'eau afin de définir le fonctionnement des aquifères sous-volcaniques de la Chaîne des Puys. Dans cette perspective, notre travail s'est articulé autour de deux thèmes :

1- définition du signal d'entrée des aquifères régionaux, préalable indispensable à toute étude hydrogéologique. Les mécanismes d'acquisition de la chimie (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , NH_4^+ , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HCO_3^-) de la pluie en fonction de son trajet longue distance (rainout), et de l'influence des paramètres locaux (météorologiques, environnementaux) sur le lessivage

pendant la pluie (washout) ont donc été étudiés et ce, aux échelles événementielles et infra-événementielles.

2- étude du fonctionnement du bassin versant d'Argnat localisé au Nord de la Chaîne des Puys : l'évolution des paramètres chimiques (ions majeurs) et isotopiques ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$) du signal d'entrée, de la zone non saturée et de la zone saturée a été suivie dans le temps et l'espace.

Ce mémoire s'organise autour de quatre chapitres. Le chapitre I présente la climatologie de la région ainsi que les caractéristiques géologiques, hydrogéologiques et environnementales du secteur étudié ; la stratégie de l'étude sera détaillée à la fin de ce chapitre. Le chapitre II concerne les résultats obtenus sur les pluies régionales, en terme de mécanismes d'acquisition de la chimie, et sur le signal d'entrée du bassin versant d'Argnat qui sera caractérisé d'un point de vue quantitatif et qualitatif. Le chapitre III s'intéresse à l'étude des transferts verticaux depuis le signal d'entrée des aquifères volcaniques vers la zone saturée via la zone non saturée. Enfin, le chapitre IV aborde les transferts horizontaux depuis l'amont vers l'aval du bassin. L'ensemble des résultats obtenus nous permettra de proposer un schéma conceptuel du fonctionnement du système d'Argnat.

Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet PREVOIR (PRéserver, Evaluer et ValOriser l'envIRONnement), financé par le Conseil Régional d'Auvergne, dont l'objectif général est de prévoir la qualité environnementale et les risques naturels dans un contexte de changement climatique global. Elle constitue une approche pluridisciplinaire mettant en rapport les compétences techniques et scientifiques du Laboratoire Magmas et Volcans et du Laboratoire de Météorologie Physique réunis au sein de l'Observatoire de Physique du Globe de Clermont-Ferrand.

Chapitre I

CONTEXTE DE L'ETUDE ET METHODOLOGIE

Cette première partie est consacrée à la présentation du cadre de l'étude. Après avoir décrit le cadre géographique et le contexte climatologique régional, nous traiterons des grands traits de la géologie et de l'hydrogéologie de la Chaîne des Puys ; une synthèse bibliographique sur les propriétés hydrogéologiques des formations volcaniques sera notamment réalisée. Nous présenterons ensuite la stratégie mise en place pour répondre à la problématique de notre étude, ainsi que les sites de mesures choisis dans cette perspective. Nous détaillerons ainsi les caractéristiques techniques de la station météorologique d'Opme ainsi que la géologie et l'hydrogéologie du bassin d'Argnat. Enfin, nous présenterons les différentes approches analytiques mises en œuvre.

I.1. Cadre de l'étude : Géographie et contexte environnemental

I.1.1. Morphologie générale

L'allure générale de la région clermontoise est celle d'un large amphithéâtre montagneux entourant la plaine de la Limagne, ouvert vers le Nord. Cette région est bordée par les reliefs de l'Ouest, constitués de : (1) pénéplaines cristallines creusées de vallées parfois encaissées composant, du Nord au Sud, la région des Combrailles de 500 à 700 m d'altitude, le plateau des Dômes de 900 à 1000 m et le plateau de l'Artense dépassant 1000 m dans sa partie est ; (2) reliefs volcaniques juchés sur ce socle ancien et séparés en trois ensembles, avec du Nord au Sud, la Chaîne des Puys constituée d'édifices volcaniques dépassant le plateau de 200 à plus de 400 m (point culminant : le Puy de Dôme 1465 m), le massif du Mont Dore, ancien strato-volcan démantelé par l'érosion et culminant au Puy de Sancy à 1885 m, le Cézallier, plateau au relief très adouci, atteignant néanmoins 1555 m au Signal du Luguet.

Clermont-Ferrand et son agglomération constituent la partie est du domaine d'étude, dans la zone de la Grande Limagne, fossé sédimentaire s'élargissant vers le Nord. Ce couloir limagnais présente une altitude moyenne de 350 m, il est toutefois parsemé dans sa partie sud de buttes d'origine volcanique (plateau de Gergovie, plateau de Veyre-Monton, figure I-1).

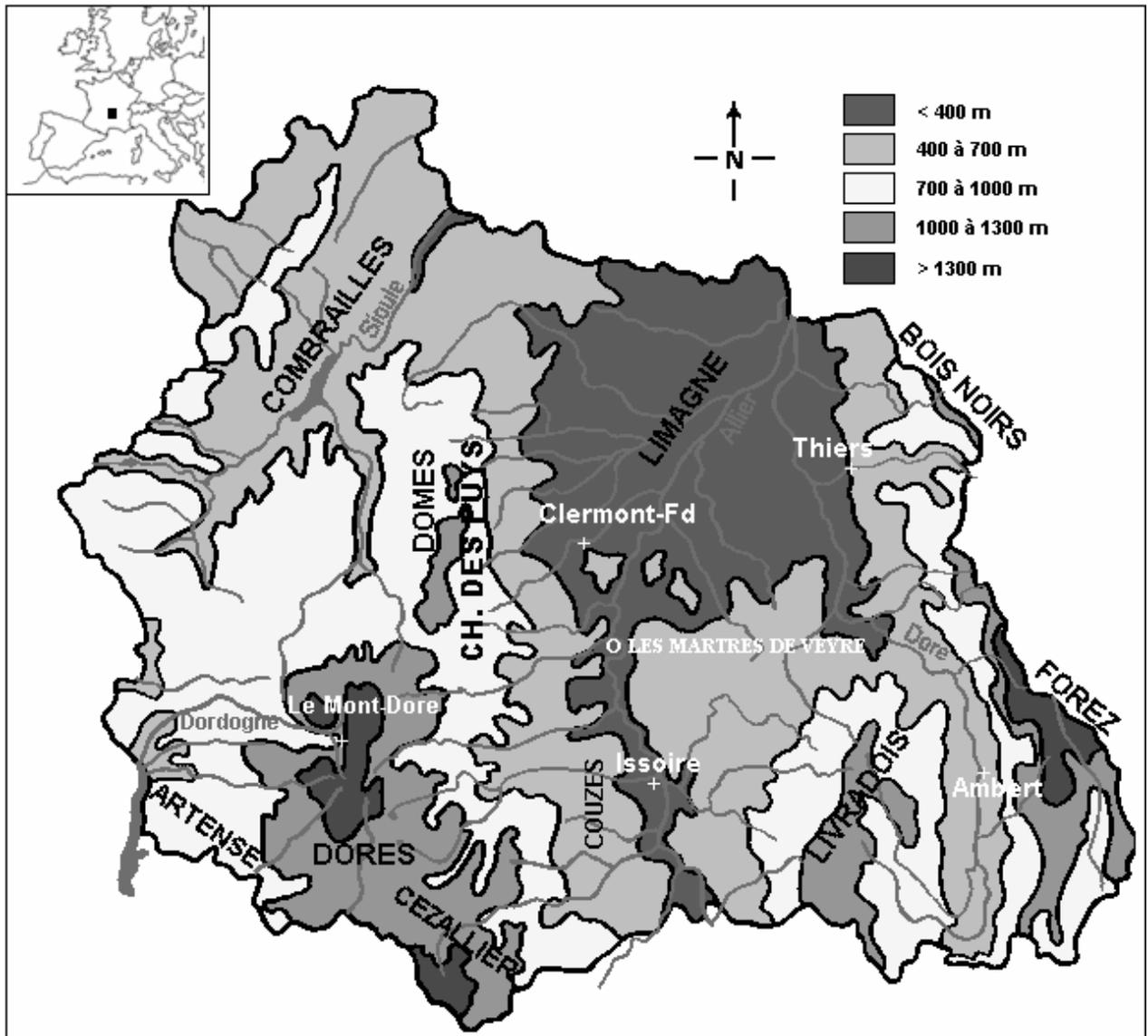


Figure I-1 : Carte schématique du relief du département du Puy-de-Dôme.

I.1.2. Occupation des sols

Cette géographie physique en trois étages (plaines, plateaux, montagnes) a conditionné l'occupation des sols. D'un point de vue général, la région clermontoise comprend trois types de terrains : (1) une végétation naturelle de forêts (conifères, feuillus) et de prairies, principalement sur les domaines volcaniques et sur les plateaux granitiques sous-jacents ; (2) des espaces de polycultures, surtout en Limagne ; (3) des espaces urbanisés et notamment Clermont-Ferrand.

La figure I-2 permet d'avoir un point de vue global sur l'occupation des sols du secteur ; les sites de prélèvements de pluie (Opme, Sayat) et le bassin hydrogéologique d'Argnat qui seront présentés au paragraphe I.4 sont matérialisés.

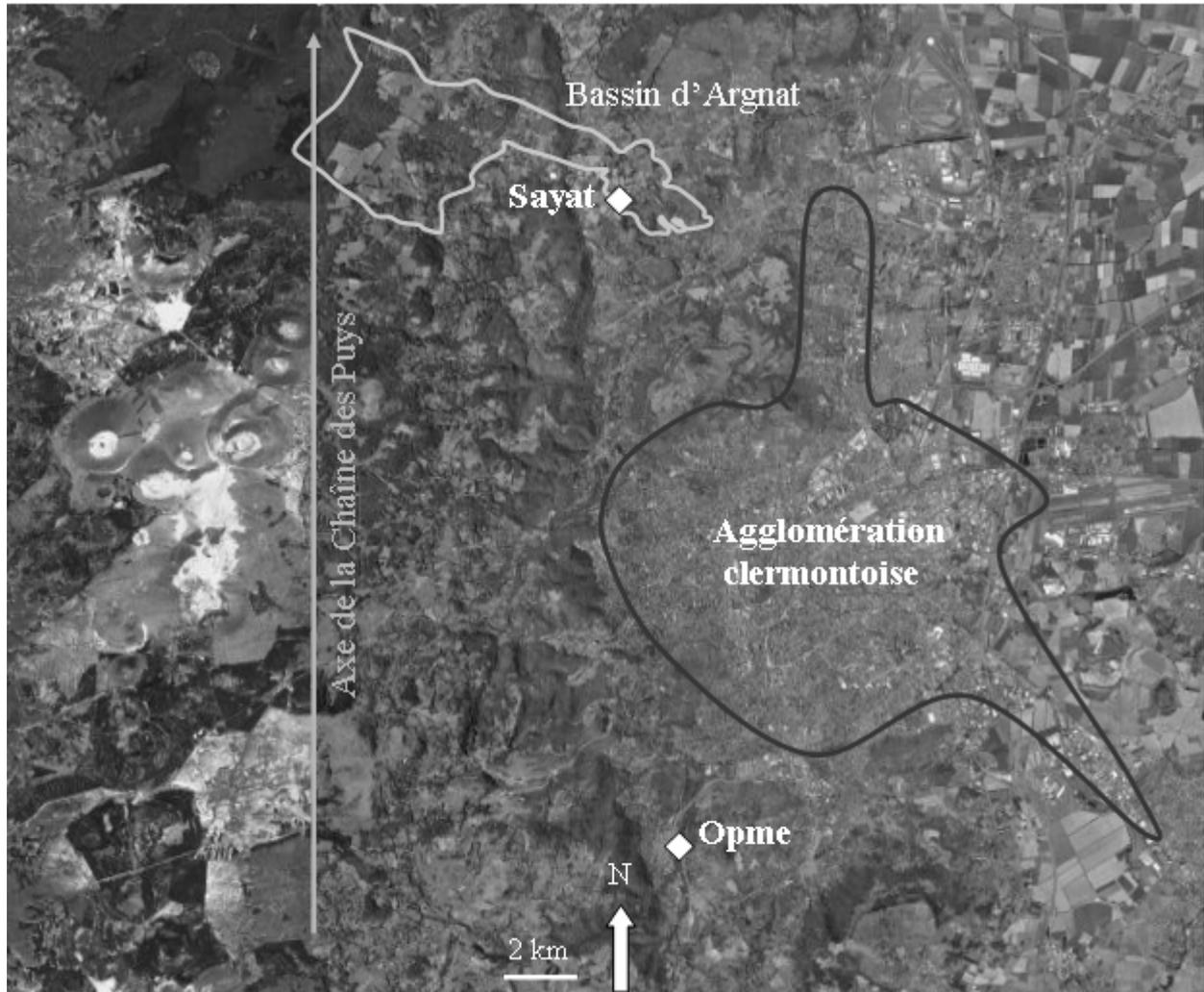


Figure I-2 : Plan d'occupation des sols de la région clermontoise.

I.2. Climatologie de l'Auvergne

I.2.1. Les circulations atmosphériques en Auvergne

Aux latitudes moyennes de l'hémisphère Nord en Europe, on observe au niveau de la troposphère un courant général d'Ouest en Est, contrôlé par l'anticyclone subtropical des Açores et par une zone complexe de basses pressions qui couvre les territoires subpolaires de

l'Europe. Bien que l'influence d'Ouest en Est soit prépondérante, l'analyse des situations météorologiques journalières montre la présence d'importantes déformations de ce flux.

Ces déformations sont notamment dues au déplacement des centres cycloniques et anticycloniques de part et d'autre de l'Europe de l'Ouest. Nous avons défini une typologie de ces masses d'air. La circulation générale se fait d'Ouest en Est, ainsi, en hiver, le centre de l'anticyclone des Açores, ou un émissaire de celui-ci, s'étend la plupart du temps au-dessus de l'Espagne et parfois dans la partie sud-ouest de la France, tandis que le centre dépressionnaire est situé sur le Sud-Est du Groenland ou au voisinage de l'Islande. Les perturbations provenant de l'Océan Atlantique vont d'Ouest en Est, en traversant le plus souvent les îles britanniques avant d'atteindre le continent. Il arrive assez fréquemment que le front polaire soit dévié vers le Sud-Est par des dépressions assez profondes couvrant la partie nord-ouest de la méditerranée, en particulier le Golfe de Gênes. Il peut donc se produire une grande variété de situations, en particulier si un anticyclone persiste au-dessus de la Scandinavie, au Nord de la Russie ou en Europe de l'Est, déviant le chemin des dépressions de l'Atlantique vers le Nord, à l'approche du continent.

Au printemps, l'anticyclone des Açores s'étend fréquemment au-dessus de l'océan. Le centre dépressionnaire de l'Islande est encore présent, avec son centre plus au Sud qu'en hiver. Les perturbations venant de l'Ouest sont beaucoup moins nombreuses et les circulations méridionales sont très fréquentes (Arléry, 1970).

I.2.2. Les paramètres hydro-climatiques

La ligne méridienne des volcans du Mont-Dore et des Dômes, de part sa disposition perpendiculaire au sens de déplacements des perturbations océaniques, les reçoit de plein fouet. Le relief est ainsi à l'origine de deux effets qui se traduisent par une dissymétrie des paramètres climatiques sur les deux versants de la Chaîne des Puys. L'effet d'altitude se traduit par un soulèvement orographique des masses d'air, ce qui provoque une détente adiabatique, un refroidissement et par conséquent une condensation de la vapeur d'eau à l'origine des nuages puis des précipitations. Les versants occidentaux sont donc plus arrosés, la quantité de pluie augmentant avec l'altitude et la diminution de température résultante. L'effet de foehn se produit lorsque la masse d'air redescend, induisant ainsi une compression

et un réchauffement responsable d'une désaturation en vapeur d'eau : les précipitations diminuent sur les versants est.

D'autre part, si les reliefs orientés N-S sont soumis à une influence océanique, les Limagnes sont quant à elles concernées par un régime continental. Elles sont donc caractérisées par une relative sécheresse hivernale et de fortes pluies d'orage en été. Cette variabilité peut être illustrée en comparant les pluviométries moyennes mensuelles (Période 1971-2000 ; données MétéoFrance) de stations localisées à l'Ouest (Pontgibaud) et à l'Est (Volvic, Clermont-Ferrand) de la Chaîne des Puys (figure I-3).

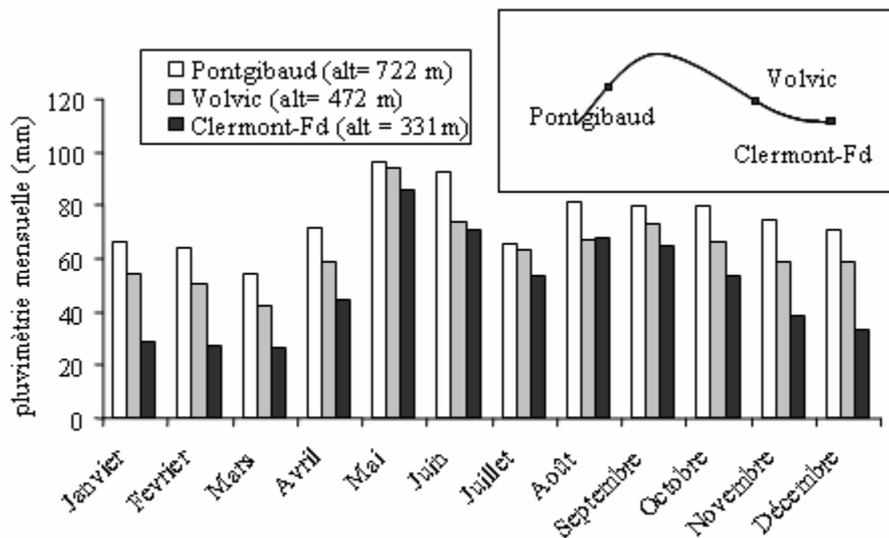


Figure I-3 : Pluviométries moyennes mensuelles (1971-2000 ; données MétéoFrance).

La comparaison des pluviométries mensuelles montre en effet qu'il pleut plus à Pontgibaud ($892,3 \text{ mm.an}^{-1}$) située à l'Ouest de la Chaîne des Puys, qu'à Volvic ($756,4 \text{ mm.an}^{-1}$) ou à Clermont-Ferrand ($591,4 \text{ mm.an}^{-1}$) localisées à l'Est. Ces tendances mettent en évidence l'effet de Föhn : le réchauffement des masses d'air après l'obstacle orographique de la Chaîne des Puys implique de faibles précipitations sur le versant est en hiver. Cet effet prend de l'ampleur à mesure qu'on s'éloigne de la Chaîne des Puys vers l'Ouest (Bouchet, 1987). A l'échelle mensuelle, la différence de pluviométrie est cependant moins importante entre avril et octobre que durant les mois d'hiver. Cela ne traduit pas l'arrêt de l'effet de Föhn, qui est un processus thermodynamique, mais indique qu'il est partiellement compensé par des précipitations convectives (orages) dont l'occurrence augmente en été du fait des plus fortes chaleurs sur les versants est (Barbaud, 1983).

I.3. Contexte hydrogéologique

I.3.1. Cadre géologique

I.3.1.1. Structure et morphologie de la Chaîne des Puys

La Chaîne des Puys a été décrite en premier lieu par Glangeaud (1913), qui en a fourni une cartographie et une synthèse complète. Les travaux qui lui ont été consacrés par la suite sont abondants. Camus (1975) en détaille la géologie, la structure et la volcanologie. La Chaîne des Puys constitue ainsi la plus septentrionale des grandes unités volcaniques du Massif Central. Elle se décompose en deux sous-ensembles d'importance inégale : la Chaîne des Puys au sens strict, à l'Ouest de Clermont-Ferrand, et le groupe du Pavin, près de Besse-en-Chandesse, 30 km plus au Sud. La Chaîne des Puys proprement dite comprend près de quatre-vingts volcans disposés selon une direction méridienne de 37 km de long sur 4 km de large, parallèle à la faille majeure qui limite le horst du plateau des Dômes et la Limagne. L'ensemble de la Chaîne des Puys est disposé sur un horst cristallin appelé le plateau des Dômes. Ce dernier a une altitude d'environ 900 m et se dresse entre les fossés tectoniques d'Olby à l'Ouest et de la Limagne à l'Est d'altitude moyenne de 750 m et 350 m respectivement (figure I-4). Il s'élève nettement au-dessus de la Limagne, dont il est séparé par la faille bordière de Limagne, caractérisée par une dénivellation de plusieurs centaines de mètres. Il présente un profil transversal Est-Ouest très dissymétrique : son versant oriental, côté Limagne, est pentu en raison des gradins tectoniques et de la subsidence importante du fossé limagnais, tandis que la pente du versant occidental est plus douce.

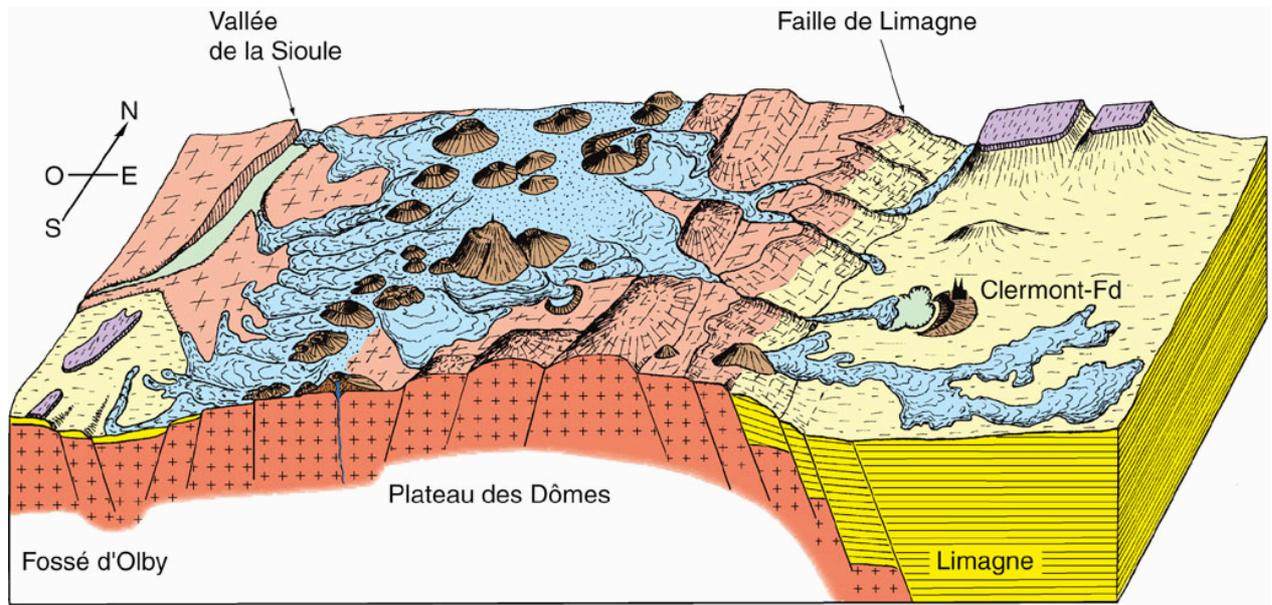


Figure I-4 : Description morpho-structurale de la Chaîne des Puys (Boivin *et al.*, 2004).

La ligne volcanique n'est pas positionnée au centre du horst. Elle s'est installée à 2 ou 3 km à l'Ouest de l'axe sommital du plateau et à 6 km environ de la faille bordière. Les volcans ont une orientation générale N-S, mais s'ordonnent en réalité sur un faisceau de fractures de direction N.NE-S.SO, identique à celles des nombreuses cassures élémentaires constitutives de la faille de la Limagne. La mise en place des coulées de lave a été fortement influencée par la topographie anté-volcanique. Sur le versant occidental, elles se sont épanchées en larges nappes, masquant une grande partie du substratum. Sur le versant oriental, elles se sont dans un premier temps étalées entre les cônes volcaniques et la zone sommitale du plateau, puis ont été canalisées par les vallées profondes et étroites jusque dans la Limagne, où une topographie moins accidentée leur a permis de s'épandre plus largement.

I.3.1.2. Histoire géologique régionale

Le socle hercynien est principalement composé de formations gneissiques, migmatitiques légèrement métamorphisées et de formations volcaniques et volcano-sédimentaires plissées entre lesquelles se sont insérés des granitoïdes (granites, diorites, syenites).

A la fin du Primaire, il ne subsiste de la chaîne hercynienne qu'une surface d'érosion pré-triasique. Au Secondaire, le Massif Central, pénéplané et émergé, s'est probablement maintenu en îlot au milieu des mers jurassiques et crétaées. A l'Eocène, les premiers plissements alpins ont provoqué le début de l'effondrement de la Limagne par un jeu de

fractures hercyniennes. L'accentuation de ces mouvements au cours de l'Oligocène aboutit à la formation de vastes fossés d'effondrement qui se combleront progressivement de sédiments détritiques à l'Oligocène inférieur, puis marneux et calcaires à l'Oligocène supérieur et à l'Aquitainien. La subsidence, beaucoup plus importante du côté de la Limagne, entraîne la dissymétrie du plateau des Dômes, entre le flanc est abrupt et le flanc ouest en pente douce. Au Miocène, un nouveau jeu de failles provoque un soulèvement généralisé du Massif Central et accélère ainsi l'érosion avec pour conséquence un encaissement des cours d'eau drainant le plateau. Ce phénomène se poursuit jusqu'au début du Quaternaire, aboutissant à la naissance de véritables gorges sur le flanc est du horst (Camus, 1975 ; Boivin *et al.*, 2004).

La conjugaison de ces phénomènes crée ainsi les conditions de formation d'un rift continental du Nord au Sud du Massif Central (et bien au-delà d'ailleurs : fossé de la Bresse, plaine d'Alsace), et entraîne la fusion partielle des matériaux du manteau supérieur. Les magmas générés remontent alors au gré des faiblesses de la croûte terrestre.

Les premières manifestations volcaniques apparaissent au Tertiaire, dès l'Oligocène supérieur. Elles s'intensifient à la fin du Miocène inférieur jusqu'au Quaternaire ancien. On peut les regrouper en trois phases principales : (1) au Miocène, on observe la mise en place des coulées tertiaires de Gergovie, Côte de Clermont et Châteaugay ; (2) au Pliocène, l'activité montdorienne recouvre partiellement le plateau granitique par des épanchements et des projections ; (3) le Quaternaire voit l'édification de la Chaîne des Puys proprement dite. C'est manifestement la réactivation des anciennes fractures hercyniennes qui a rendu possible l'ascension des magmas (Camus, 1975). La première éruption de la Chaîne des Puys date de 90 000 ans avec l'édification du Puy de Chantat ; l'activité volcanique s'est arrêtée il y a environ 8000 ans lors de la mise en place des puys de la Vache et de Lassolas, et il y a moins de 7000 ans si on tient compte de la formation du système Montchal–Montcyneire-Pavin au Sud, satellite de la Chaîne des Puys.

Trois types de volcanismes sont décrits pour la Chaîne des Puys : stromboliens (volcanisme effusif, basique), trachytique (explosif, acide) et phréatomagmatique (formations de maars). Ce dernier type de volcanisme concerne aussi bien les magmas acides que les magmas basiques (Boivin *et al.*, 2004). Il ne fera pas ici l'objet d'une description détaillée dans la mesure où il est absent du bassin d'Argnat. Le fonctionnement d'un cône strombolien est décrit par la figure I-5.

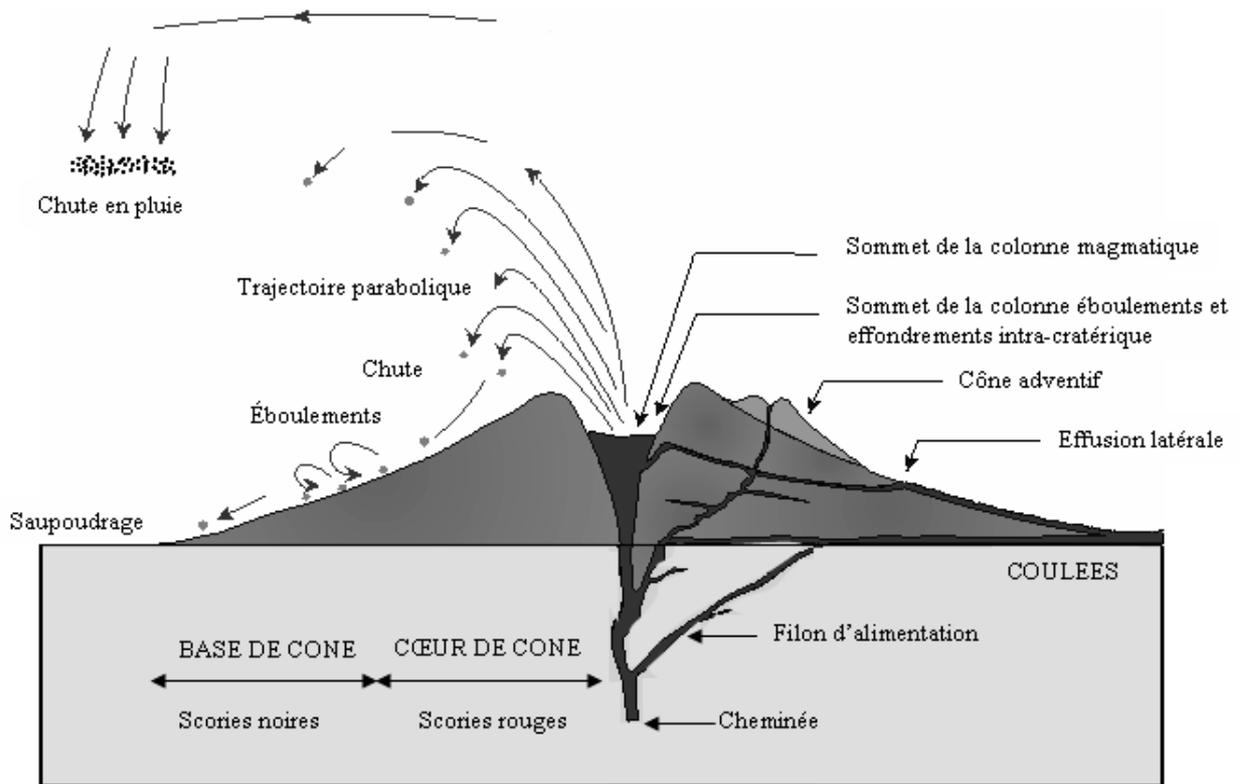


Figure I-5 : Structure et fonctionnement d'un cône strombolien (d'après Camus, 1975).

La présence d'un cône de projections autour du point d'émission témoigne d'une explosivité relativement faible. Le magma en fusion, contient une proportion notable de gaz dissous sous l'effet de la pression. Le mouvement ascensionnel du magma par différence de densité avec l'encaissant provoque la diminution de la pression, qui autorise ainsi la formation de bulles de gaz, contribuant également à la remontée du magma. Selon le débit du gaz, la lave peut être évacuée sous forme de coulées ou projetée dans les airs sous forme de bombes, lapillis ou cendres. On observe ainsi des empilements de coulées d'épaisseur variable (1 à 20 m ; Glangeaud, 1913) intercalées avec des couches de projections scoriacées charriées par l'action de « tapis roulant » des coulées lors de leur mise en place ou de cendres apportées par voie aérienne lors des éruptions.

Le fonctionnement d'un dôme trachytique est décrit par la figure I-6. Ce type de volcanisme est beaucoup moins fréquent dans la Chaîne des Puys. Le Grand Sarcouy et le Puy Chopine en sont des manifestations sur le bassin d'Argnat. La mise en place de l'édifice se fait par la

montée d'une lave très visqueuse s'accumulant en surface et se figeant sur place, donnant un dôme (Grand Sarcouy) ou une protrusion (Puy Chopine).

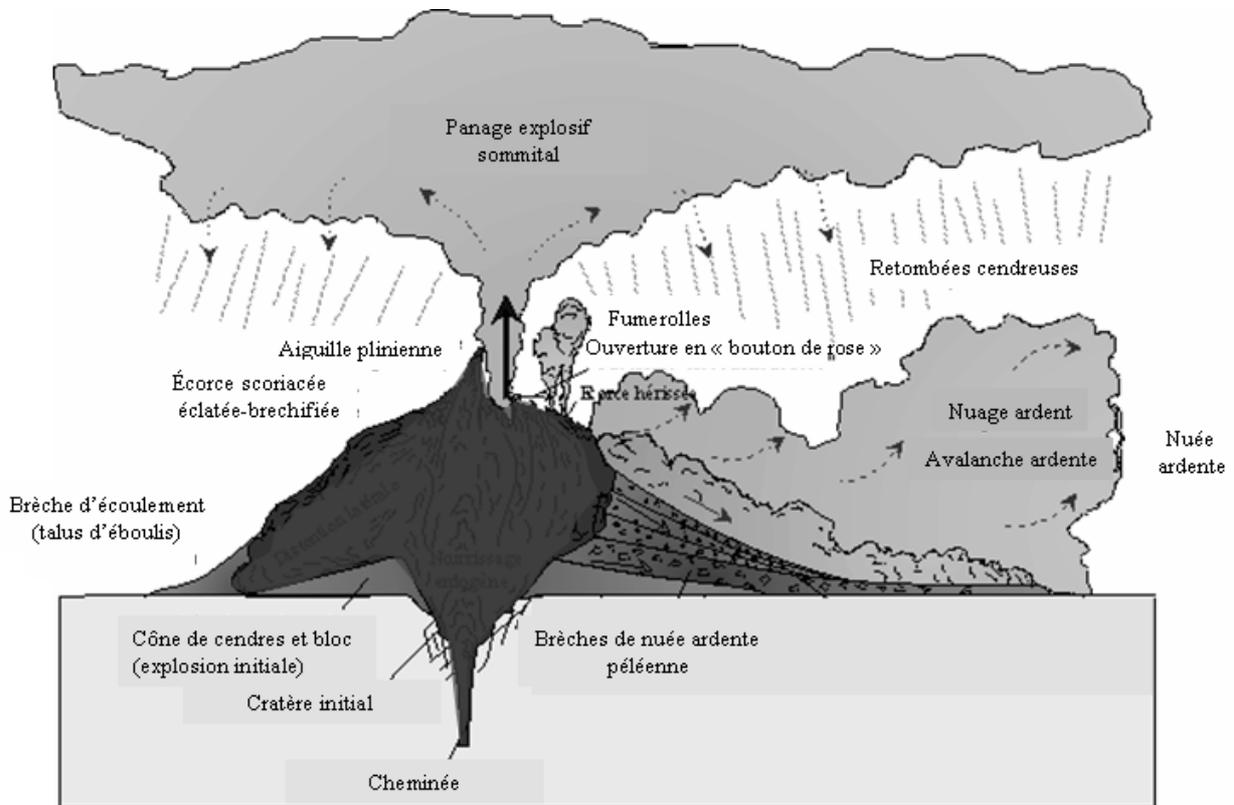


Figure I-6 : Structure et fonctionnement d'un dôme trachytique (d'après Camus, 1975).

Dans la Chaîne des Puys, les coulées sont associées uniquement au volcanisme de type strombolien. La topographie anté-volcanique influe de façon évidente sur le comportement et la morphologie finale de la coulée. L'analyse de la carte géologique de la Chaîne des Puys (Boivin *et al.*, 2004) met en évidence le contraste entre les coulées très étalées à l'Ouest de la Chaîne des Puys en raison de la faible pente, et les coulées étroites et canalisées à l'Est qui s'élargissent en Limagne. Côté Est, le point le plus étroit et le plus profond des anciens thalwegs est appelé « goulot » ou « goulet ». Il est caractérisé par l'empilement des coulées pouvant atteindre plusieurs dizaines de mètres.

I.3.2. Hydrogéologie de la Chaîne des Puys

I.3.2.1. Caractéristiques hydrogéologiques et chimiques des terrains rencontrés

Les propriétés hydrodynamiques, chimiques et structurales des terrains rencontrés dans la Chaîne des Puys vont influencer le fonctionnement hydrogéologique des aquifères volcaniques.

La nature **du substratum anté-volcanique** peut être approchée par l'étude des affleurements rencontrés tout autour de la Chaîne des Puys. Les formations anté-hercyniennes sont des gneiss quartzo-feldspathiques ou des anatexites représentant le stade le plus intense de la migmatisation du gneiss. On les rencontre à l'Est de la Chaîne des Puys entre Orcines et Argnat. Les formations hercyniennes sont majoritairement représentées par des granites monzonitiques à biotites. Elles constituent la plus grande partie des rebords du plateau cristallin. Les données chimiques des formations de socle sont reportées dans le tableau I-1.

	Granite à biotite	Synéno-diorite d'Enval
SiO₂	62,90	58,65
MgO	2,40	3,60
CaO	3,30	4,05
Na₂O	3,10	4,10
K₂O	3,30	3,05
P₂O₅	0,15	0,15

Tableau I-1 : Analyses chimiques (en % de poids) des roches du socle (d'après Barbaud, 1983).

Du point de vue hydrogéologique, quelques nappes d'arènes de faibles épaisseur (quelques mètres) peuvent se former au niveau du socle et alimenter des sources. Leur débit subit de fortes variations, et va souvent à tarissement après un cycle d'années sèches (Hottin *et al.*, 1989). Le socle peut être le siège de ruissellements non pérennes. Certains ruisseaux se réinfiltrent partiellement ou complètement au contact des coulées volcaniques (le Lambertèche sur le bassin versant de Volvic, le Colombier sur le bassin versant de Nohanent-Durtol). D'autres circulations superficielles sont barrées par l'épanchement des coulées volcaniques en travers de leur cheminement. Si la capacité d'infiltration de la coulée est faible comparativement au débit du ruisseau, alors il peut se former des lacs de barrages tels que le lac d'Aydat.

Le substratum sédimentaire tertiaire de la Limagne date de l'Oligocène. Les formations géologiques sont essentiellement représentées par des matériaux détritiques (marno-calcaires, marnes vertes et calcaires concrétionnés) déposés dans des milieux lacustres, qu'accompagne une forte subsidence. Cette sédimentation essentiellement lacustre a été marquée par de nombreuses incursions marines comme l'attestent certains faciès à gypse et évaporite (Bréhéret *et al.*, 2007). Il apparaît ainsi que la sédimentation pendant la formation du fossé d'effondrement de la Limagne s'est effectuée à un niveau proche de celui de la mer. Du point de vue hydrogéologique, les terrains de la Limagne sont caractérisés par de faibles circulations superficielles et par l'existence de circulations d'eaux minérales. Celles-ci peuvent exister à la faveur de failles du socle et peuvent former des nappes relais au sein des terrains marneux.

Les produits volcaniques rencontrés dans la Chaîne des Puys sont diversifiés : aux volcans stromboliens, dômes et protrusions trachytiques s'ajoutent des coulées qui vont du terme basaltique à trachybasaltique, et des maars.

La cheminée du cône apparaît sous la forme d'un amas d'énormes blocs, atteignant plusieurs m³ et agglutinant une grande quantité de scories rougeâtres. Ces blocs empilés laissent entre eux de nombreux vides. La moyenne granulométrique diminue rapidement avec la distance à l'axe du cône, et le litage apparaît dans le même temps de plus en plus net. Les projections pyroclastiques scoriacées, notamment au niveau des cônes stromboliens, du fait de leur porosité élevée, représentent un excellent réservoir régulateur (Barbaud, 1983 ; Josnin *et al.*, 2007). Ces matériaux sont caractérisés par une porosité d'interstices (Smyth and Sharp, 2006). Le tableau I-2 présente des valeurs de porosité et perméabilité pour les matériaux volcaniques pyroclastiques rencontrés dans la Chaîne des Puys.

Formations	Lieu	Paramètres capacitifs		Transmissivité K (m.s ⁻¹)	Référence
		Porosité efficace	Porosité totale		
Tufs cendreux				10 ⁻¹⁰ à 10 ⁻⁷	Davis, 1974
Tufs			30%		Schoeller, 1962
Ponce			50 à 90%		Schoeller, 1962
Scories quaternaires	Chaîne des Puys	45%	60%		Belin <i>et al</i> , 1988
Lapilli quaternaires	Chaîne des Puys (Louchadière)	40%	53 à 62%	> 10 ⁻³	Josnin <i>et al.</i> , 2007
« Pyroclastites »	Chaîne des Puys	5%	8%		Fournier, 1983

Tableau I-2 : Valeurs de porosité et transmissivité des formations volcaniques de type pyroclastique.

Du point de vue de la composition chimique, l'analyse du cône strombolien du Puy de Paugnat (tableau I-3 ; Camus, 1975) indique que ces matériaux sont principalement composés de silice. La différence entre les scories rouges et les scories noires tient à l'oxydation syn- et post-éruptive à haute température ($T > 600\text{ °C}$) au contact de l'oxygène aérien (Baudry et Camus, 1972).

	Scories rouges du Puy de Paugnat	Scories noires du Puy de Paugnat
SiO₂	45,85	45,50
MgO	7,00	7,10
CaO	9,20	9,60
Na₂O	2,95	3,00
K₂O	1,50	1,55
P₂O₅	0,80	0,90

Tableau I-3 : Analyses chimiques (en % de poids) de scories stromboliennes (d'après Camus, 1975).

Les coulées de lave émergent à la faveur de brèches dans le flanc du volcan, qu'elles égueulent par un phénomène de tapis roulant. Du point de vue de la structure, deux grandes familles de coulées sont décrites : aa et pahoehoe (figure I-7), termes hawaïens utilisés en volcanologie depuis 1953 (Macdonald) pour décrire, dans un premier temps, différentes morphologies de surface. Les coulées aa possèdent une surface rugueuse constituée de scories alors que les coulées pahoehoe ont une surface lisse sans scories. Dans un deuxième temps, cette distinction a permis de souligner l'existence de modes de mise en place différents : les coulées aa avancent de façon massive avec des scories se formant à leur surface et basculant à leur base selon l'avancement de la chenille d'un tank, alors que les coulées pahoehoe se forment par bourgeonnements successifs de lobes sujets à une inflation endogène (Hon *et al.*, 1994 ; Self *et al.*, 1998). Ces différences dans les modes de mise en place se retrouvent dans les structures internes des coulées et ainsi dans les circulations d'eau souterraine au sein des aquifères qu'elles contiennent (Kiernan *et al.*, 2003).

Les coulées aa sont constituées par des scories vésiculées sommitales, une partie massive le plus souvent prismée et éventuellement par des scories basales qui sont en fait des scories sommitales basculées (figure I-7). L'eau va d'abord s'infiltrer dans les scories sommitales, puis percoler par les fissures de contraction thermique séparant chaque prisme, avant de s'accumuler dans les scories basales pour constituer la zone saturée de l'aquifère, au contact d'un substratum imperméable. C'est dans ce type de laves que se retrouve l'essentiel des aquifères des coulées de la Chaîne des Puys (Nugère, Louchadière, Tiretaine, Pariou...).

Les coulées pahoehoe ne présentent pas de scories à leur toit, mais une partie massive comportant des vésicules sans continuité hydraulique (Aubele *et al.*, 1988). Cette partie massive est, comme pour les coulées aa (figure I-7), fréquemment prismée mais peut également présenter de longues galeries appelées tunnels de lave (Kiernan *et al.*, 2003). L'eau peut s'infiltrer uniquement si la coulée est prismée ou présente des fissures d'inflation (fissures acquises lors de la pression de lave chaude sous la lave solide refroidie). Cette eau pourra ensuite s'accumuler dans des tunnels, ou alors sous la coulée, par exemple au niveau d'alluvions perméables, formant ainsi une zone saturée. Des travaux récents (Loock, 2008) ont également montré qu'une structure pahoehoe peut contenir un aquifère si la coulée possède, à sa base, des scories formées *in situ*, par fragmentation phréatomagmatique de la lave avec l'eau de la vallée empruntée.

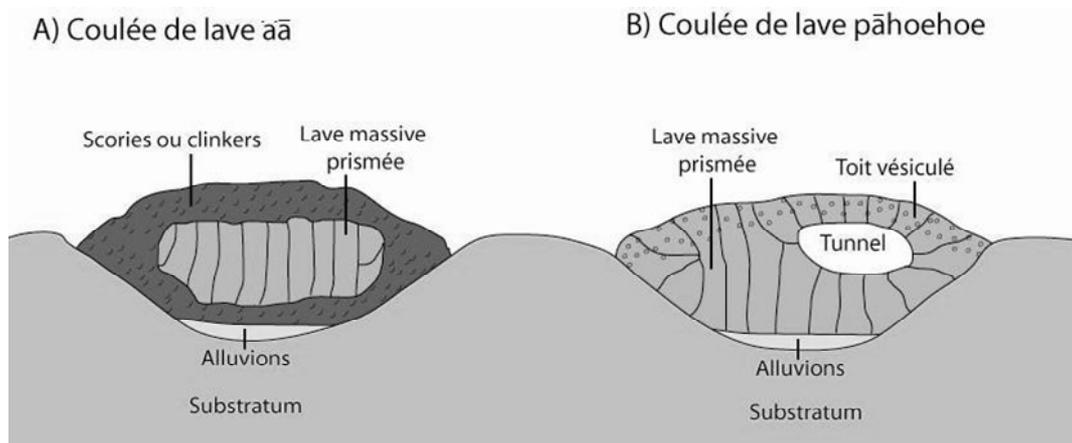


Figure I-7 : Schéma structural d'une coulée aa et pahoehoe (Loock, 2008).

Ainsi, dans les coulées de laves, la porosité de fractures domine et la perméabilité dépend du degré de fracturation. Quelques valeurs, déterminées pour les coulées de la Chaîne des Puys ou dans d'autres massifs volcaniques, sont reportées dans les tableaux I-4 et I-5.

Nom du puits	PUITS					PIEZOMETRE		Coefficient d'emmagasinement (%)
	Epaisseur nappe (m)	Débit (m ³ .h ⁻¹)	Rabattement max (m)	Transmissivité (m ² .s ⁻¹)	Perméabilité (m.s ⁻¹)	Transmissivité (m ² .s ⁻¹)	Perméabilité (m.s ⁻¹)	
Clarvic	49	30	0,29	2.10 ⁻²	4.10 ⁻⁴			
Arvena	40	120	0,55	3.10 ⁻²	7.10 ⁻⁴	5.10 ⁻²	10.10 ⁻⁴	14
Puits de recherche Louchadière F2	10	34	7,46	6,5.10 ⁻⁴	6,5.10 ⁻⁵	10 ⁻³	10 ⁻⁴	3
Puits de recherche Côme	30	44	5,46	1,10 ⁻³	3,10 ⁻⁵	2.10 ⁻³	7.10 ⁻⁵	1,5
2 ^{ème} pompage d'essai	30	108	25,1	8,10 ⁻⁴	2,5.10 ⁻⁵	1,5.10 ⁻³	5.10 ⁻⁵	0,9
Fontfreyde	10	100	2,3	7,10 ⁻³	7,2.10 ⁻⁴	9.10 ⁻³	9.10 ⁻⁴	11
Ceyssat	30	150	Non communiqué	Non communiquée	Non communiquée	4,5.10 ⁻³	1,5.10 ⁻⁴	1,5

Tableau I-4 : Résultats de pompages d'essai dans la Chaîne des Puys (Belkessa, 1977).

Formations	Lieu	Paramètres capacitifs		Paramètres transmissifs		Remarques	Références
		Porosité efficace	Porosité totale	Perméabilité K (m.s ⁻¹)	Transmissivité T (m ² .s ⁻¹)		
Basaltes			quelques %				Scholler, 1962
Basaltes miocènes	Canaries	2 à 5% voire 10%		6.10^{-7} à 6.10^{-6}		K_{hor}/K_{vert} variant de 20 à 50	Custodio, 1985
Basaltes quaternaires	Canaries	2 à 5% voire 10%		2.10^{-4} à 9.10^{-3}			Custodio, 1985
Basaltes quaternaires	Arménie	5 à 20%		10^{-5} à 10^{-3}			Leonardi <i>et al.</i> , 1996
Basaltes vésiculaires	Trappes du Deccan	0,5 à 6%		$7,9.10^{-3}$	$5,4.10^{-1}$		Kale et Kulkarni, 1992
Basaltes fissurés	Trappes du Deccan	0,01 à 5%		$4,2.10^{-2}$	$6,25.10^{-1}$		Kulkarni <i>et al.</i> , 2000
Basaltes vésiculaires et fissurés	Trappes du Deccan	8,5%		$6,3.10^{-1}$	3,32		Kulkarni <i>et al.</i> , 2000
Basaltes compacts	Trappes du Deccan			$1,6.10^{-3}$	$2,5.10^{-1}$		Kulkarni <i>et al.</i> , 2000
Basaltes	Trappes du Deccan			$1,9.10^{-6}$ à $1,7.10^{-4}$	$9,2.10^{-5}$ à $9,25.10^{-4}$	Pompages d'essai sur plus de 60 forages	Kulkarni et Deolankar, 1997
Basaltes	Chaîne des Puys	8%	21%				Fournier, 1983

Tableau I-5 : Valeurs de porosité, perméabilité et transmissivités des formations volcaniques de type basaltique.

A l'échelle de la Chaîne des Puys (Camus, 1975), la série va du terme basaltique (43 à 48% de SiO₂), au terme trachytique (53 à 60% de SiO₂).

Les basaltes sont des laves massives, noires à gris foncé, caractérisées macroscopiquement par la présence de phénocristaux de clinopyroxène et d'olivine. Les leuco-basaltes (48 à 52% de SiO₂), appelés également labradorites, sont des laves grises, finement bulleuses, toujours riches en plagioclases se présentant fréquemment en phénocristaux. Enfin, les trachy-andésites sont des laves grises criblées de petites bulles irrégulières. Elles sont dépourvues de phénocristaux. Le tableau I-6 donne la composition chimique des laves rencontrées sur le bassin versant d'Argnat.

	Coulée des Grosliers (basalte)	Coulée de Féligonde (trachybasalte)
SiO₂	45,35	50,52
MgO	8,30	3,81
CaO	10,35	7,86
Na₂O	2,80	3,96
K₂O	1,05	2,70
P₂O₅	0,40	0,83

Tableau I-6 : Composition chimique en % des laves du bassin d'Argnat (d'après Camus, 1975).

Les trachytes (60 à 68% de SiO₂), contrairement aux catégories précédentes, ne constituent jamais de coulée dans la Chaîne des Puys. La lave massive est bien cristallisée, souvent légère, de toucher rugueux et de couleur claire, blanche à beige. Le Grand Sarcouy et le Puy Chopine en sont des manifestations dans la Chaîne des Puys. Ces structures ne présentent pas un intérêt hydrogéologique significatif compte tenu de leur faible perméabilité (Barbaud, 1983).

I.3.2.2. Schéma général de circulation

Le réseau hydrographique de la Chaîne des Puys traduit assez bien les propriétés hydrogéologiques des différentes formations rencontrées et les contrastes de perméabilité. L'ensemble des formations volcaniques quaternaires est dénué d'écoulement de surface. Le ruissellement, quand il existe, il se produit à la surface des affleurements de substratum imperméable et vient s'infiltrer dans la coulée volcanique au contact substratum / coulée. La quasi-totalité des eaux précipitées sur les cônes stromboliens s'infiltrer et percole lentement

jusqu'au substratum imperméable. Les précipitations peuvent également atteindre la zone saturée via l'infiltration directe sur les coulées de laves fissurées. La circulation des eaux dans celle-ci est alors guidée par la morphologie du substratum entaillé par les paleothalwegs (figure I-8). Les exutoires naturels de ces systèmes hydrogéologiques sont représentés par des sources qui s'écoulent soit en extrémité de coulée (sources de déversement), soit sur les flancs des coulées (sources d'étranglement).

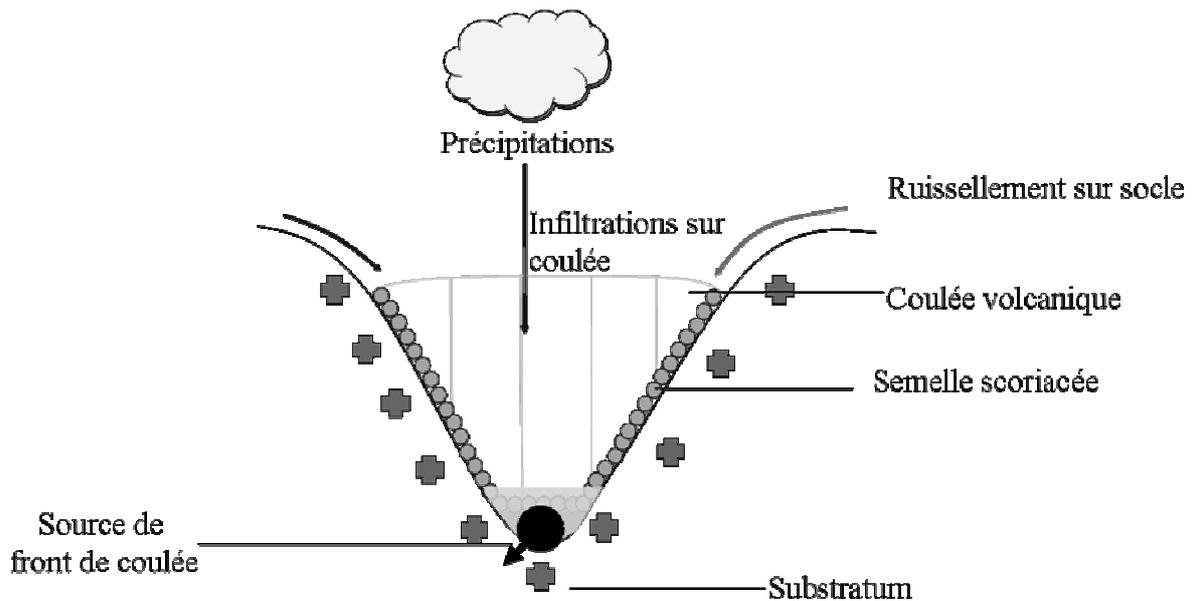


Figure I-8 : Schéma conceptuel des circulations dans les coulées volcaniques.

L'existence de ces axes de circulations, très contraints par la topographie et les paramètres hydrodynamiques des formations géologiques, a motivé au XX^{ème} siècle le creusement de galeries de captage sous-volcaniques. Mesurant parfois plusieurs centaines de mètres de long, ces galeries sont foncées dans l'axe des coulées et drainent l'eau circulant au cœur des thalwegs (figure I-9). Ce dispositif permet d'obtenir des débits importants, nécessaires pour l'exploitation rationnelle de la ressource en eau. A l'heure actuelle, ce type d'aménagement est trop onéreux pour être à nouveau envisagé. Les deux galeries utilisées pour notre étude seront présentées au paragraphe I.4.1.2.

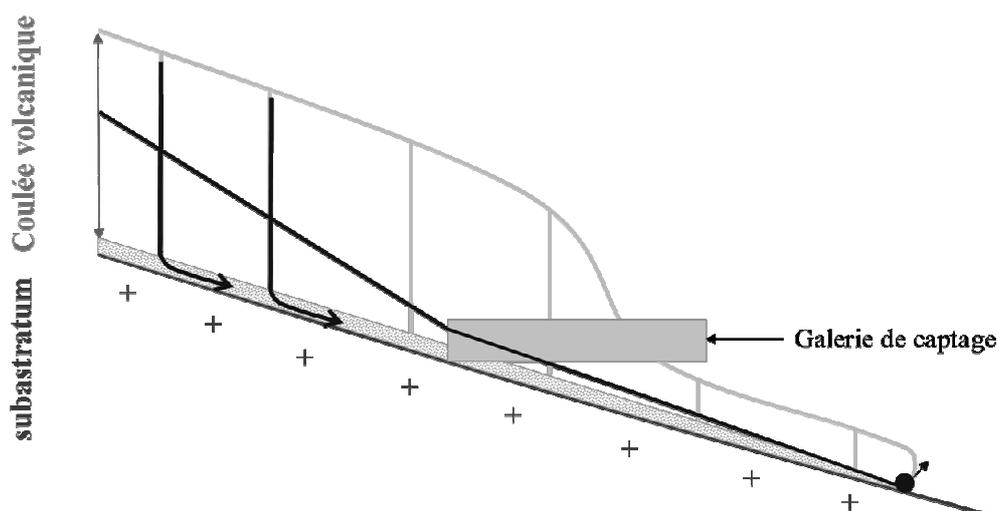


Figure I-9 : Dispositif de captage de l'eau par galerie sous-volcanique..

I.3.2.3. Définition des 10 bassins hydrogéologiques

La définition des limites des différents bassins hydrogéologiques a été réalisée à partir de la reconnaissance des bassins hydrographiques (Glangeaud, 1913 ; Fournier, 1983), de bilans hydrogéologiques (Belkessa, 1977 ; Barbaud, 1983 ; Bouchet, 1987 ; Joux, 2002), de sondages (notamment effectués dans le cadre de l'avant-projet de l'A89 ; Belin *et al.*, 1988) et de données géophysiques. A partir de ces différentes études, dix bassins hydrogéologiques sont définis dans la Chaîne des Puys : six sur le versant est et quatre sur le versant ouest (Boivin *et al.*, 2004 ; Livet, 2006). Chacun de ces bassins hydrogéologiques constitue un système indépendant, dont le fonctionnement est tributaire de ses particularités géologiques, morphologiques et lithologiques. Le bassin hydrogéologique d'Argnat, qui fait l'objet de notre étude est localisé au Nord-Est de la Chaîne des Puys (figure I-10).

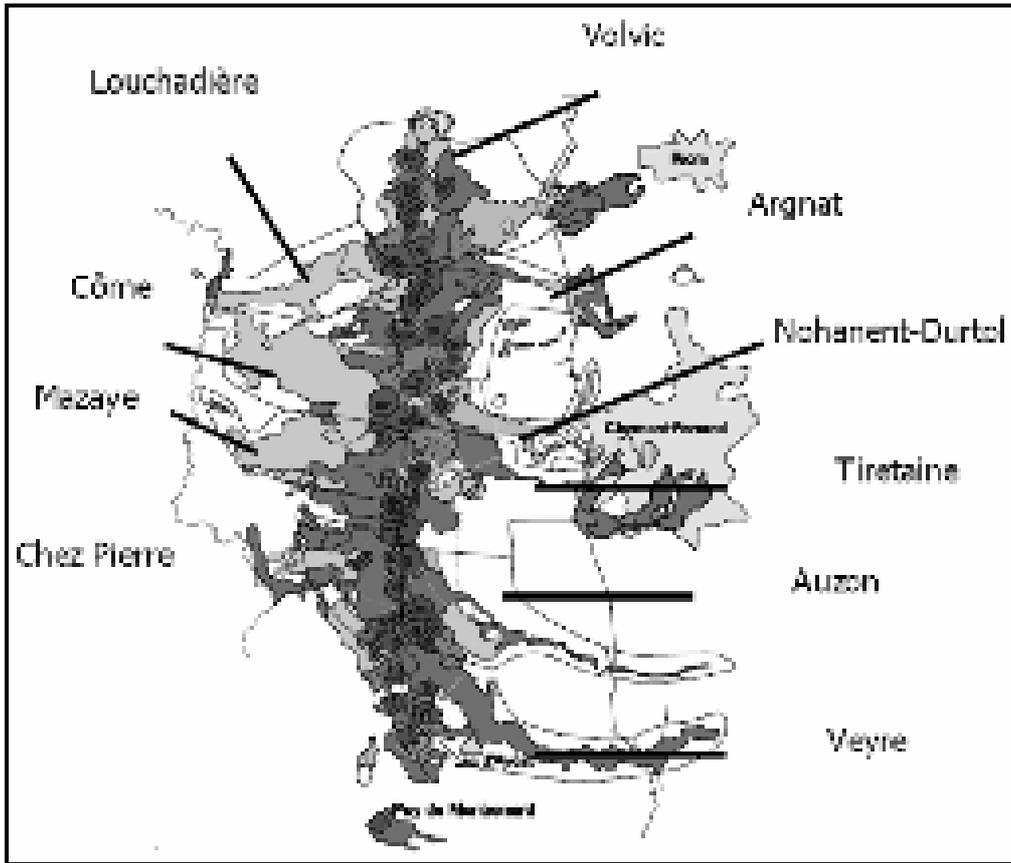


Figure I-10 : Limites schématiques des bassins versants de la Chaîne Puys (d'après Livet *et al.*, 2006).

D'un point de vue quantitatif, à partir des débits des principales sources, Glangeaud (1913) estime le débit moyen de la Chaîne des Puys à $3,3 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. En 1977, Belkessa calcule un débit de $3,5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ en tenant compte des débits des principales sources ajoutés à ceux captés par les galeries sous-volcaniques. En 1990, le débit d'étiage de la Chaîne des Puys a été évalué à $2,5 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ (Livet, 2006).

I.4. Approches méthodologiques

I.4.1. Stratégie de prélèvements et description des sites de mesures

I.4.1.1. Caractérisation physico-chimique et chimique des précipitations

Nous avons d'abord déterminé les paramètres climatiques et météorologiques influençant l'acquisition de la chimie de la pluie. Cette approche a pour objectif la caractérisation de la signature physico-chimique (pH, conductivité électrique) et chimique (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , NH_4^+ , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HCO_3^-) du signal d'entrée des aquifères de la Chaîne des Puys en fonction de l'origine des masses d'air et de l'influence locale. Deux pas de temps, journalier et séquentiel, sont utilisés pour définir les variations des précipitations en relation avec la localisation de la station de prélèvement et la variation des paramètres météorologiques (température, hauteur de pluie, intensité et direction du vent, origine et trajectoire des masses d'air).

Les prélèvements sont réalisés sur le site d'Opme (45°43'N, 3°5'30''E, z = 650 m), station météorologique appartenant à l'Observatoire de Physique du Globe de Clermont-Ferrand (figure I-11). Ce site présente l'intérêt d'être pourvu d'équipements permettant d'obtenir les paramètres météorologiques nécessaires à la compréhension des mécanismes conduisant à la chimie de la pluie. Les données des hauteurs de précipitation sont acquises par le Laboratoire de Météorologie Physique (LaMP) de Clermont-Ferrand, celles concernant les températures, l'intensité et la direction du vent par l'IRSN (Institut de Radioprotection et de Sûreté Nucléaire).

La station de mesures est localisée dans une zone rurale, à 8 km au Sud de l'agglomération de Clermont-Ferrand (*cf.* figure I-2). Les activités anthropiques se résument à la culture de céréales sur quelques parcelles et au faible trafic routier sur la route départementale D2 qui passe en bordure du site.

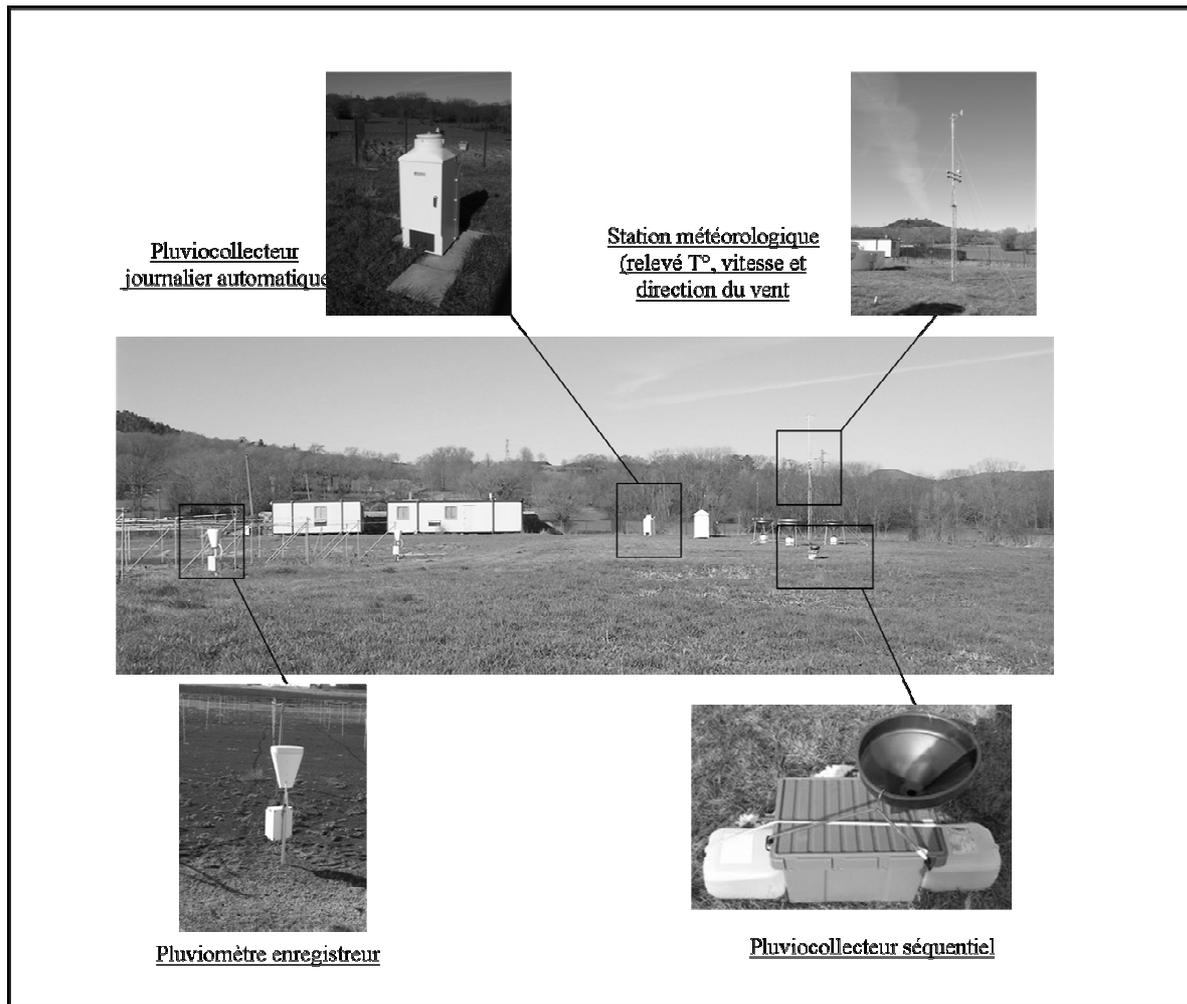


Figure I-11 : Site de Opme et appareils de mesure utilisés.

a- Prélèvements journaliers

L'échantillonnage quotidien des précipitations est réalisé à l'aide d'un pluviocollecteur automatique Eigenbrodt NSA 181/ KHS (figure I-12). La pluie tombe sur un détecteur d'humidité qui provoque l'ouverture du cône récepteur, évitant ainsi la collecte des retombées atmosphériques sèches. La pluie est ensuite collectée dans un des huit flacons HDPE où elle est protégée de la lumière et de la chaleur, la température du compartiment étant maintenue à 4°C.



Figure I-12 : Pluviomètre journalier et capteur d'humidité permettant l'ouverture automatique.

b. Echantillonnage séquentiel

Un échantillonnage séquentiel des pluies en cours d'épisode a permis d'affiner les observations précédentes, pendant la période de janvier à mai 2006 (Rangognio, 2006). Le matériel utilisé (figure I-13) est une adaptation des systèmes de Bourrié (1978) et de Celle (2000). Un pluviocollecteur de 1134 cm² alimente une série de 10 flacons de 100 ml et un bidon de 1 l. Ce système permet d'échantillonner une pluie maximale de 17,6 mm.

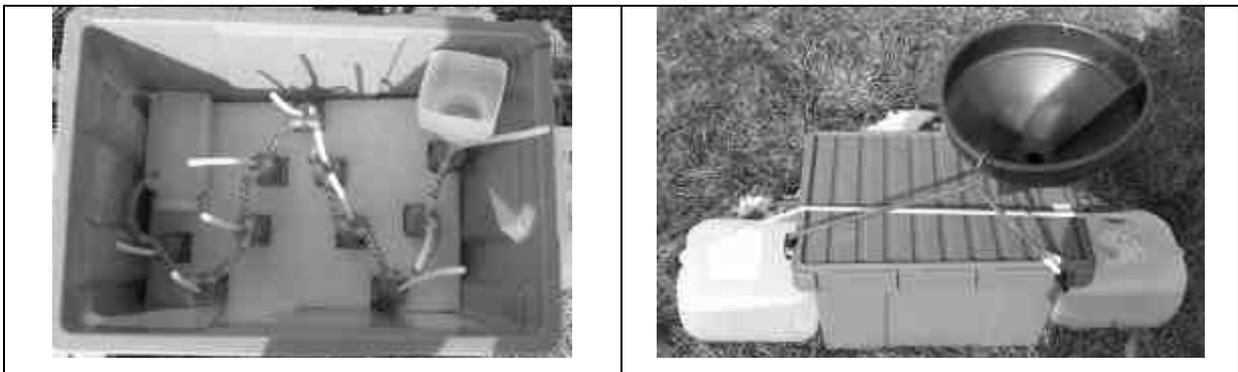


Figure I-13 : Pluviocollecteur séquentiel.

Les flacons, reliés par des raccords trois voies, se remplissent successivement. Un taux de mélange de 3% a été évalué à partir de plusieurs tests qui sont détaillés en Annexe A.

Les eaux de pluie sont collectées une fois par semaine puis stockées, dans des flacons HDPE (100 ml), préalablement rincés à l'eau distillée, dans des réfrigérateurs (4°C).

I.4.1.2. Etude du fonctionnement hydrogéologique des aquifères volcaniques

L'objectif de notre travail étant de préciser les mécanismes de transfert d'eau et d'acquisition de la minéralisation pendant le parcours de l'eau dans les aquifères volcaniques, notre choix s'est porté sur le bassin d'Argnat, bien contraint du point de vue de sa structure et de sa morphologie. Il a fait l'objet de nombreux travaux géologiques, hydrogéologiques et géophysiques qui ont permis de préciser ses limites et l'organisation des coulées volcaniques. Les études géotechniques menées par le Laboratoire Régional des Ponts et Chaussées de Clermont-Ferrand (Belin *et al.*, 1988.) ont défini la mise en place des différentes coulées qui atteignent le pied de la faille bordière de la Limagne. Onze forages réalisés à l'aval d'Argnat montrent que les coulées se sont épanchées en deux grandes phases successives (figure I-14).

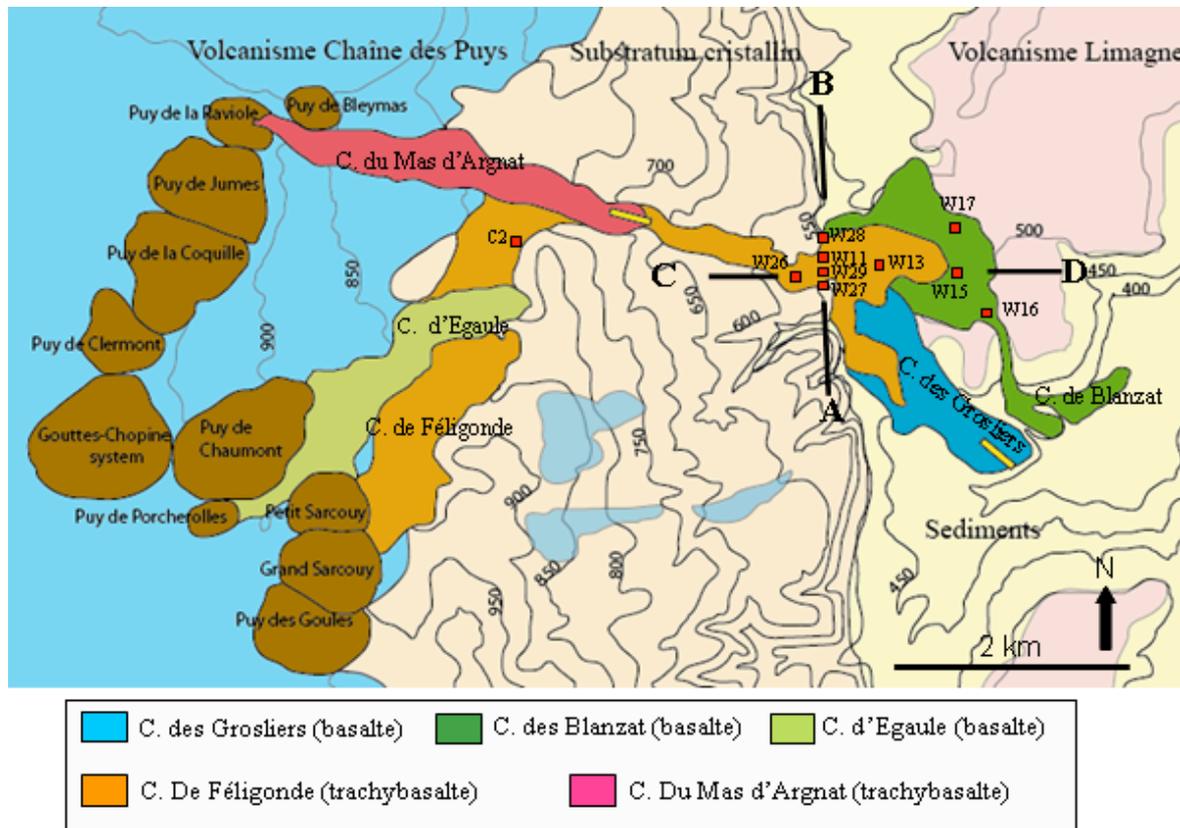


Figure I-14 : Carte géologique simplifiée du bassin d'Argnat et localisation des forages effectués par le LRPC (Belin *et al.*, 1988).

On distingue la coulée des Grosliers qui a emprunté un paléothalweg assez marqué en direction du SE, jusqu'au lieu-dit Saint-Vincent. Les deux coulées ultérieures (coulée de

Blanzat et coulée de Féligonde) se sont épanchées sur la coulée des Grosliers. Elles ont emprunté un, voire deux paleothalwegs en direction de Blanzat.

Outre la superposition des coulées, les forages ont permis de souligner l'existence de plusieurs niveaux aquifères (figure I-15). Sur la figure, deux niveaux piézométriques sont clairement différenciés. Le premier niveau, reconnu à 520 m par les forages W27 et W29, correspond à un niveau scoriacé situé entre la première coulée de Blanzat et la coulée des Grosliers. Un deuxième niveau a été déterminé à 500 m d'altitude à partir des forages W11 et W28 (Gaubl, 1990).

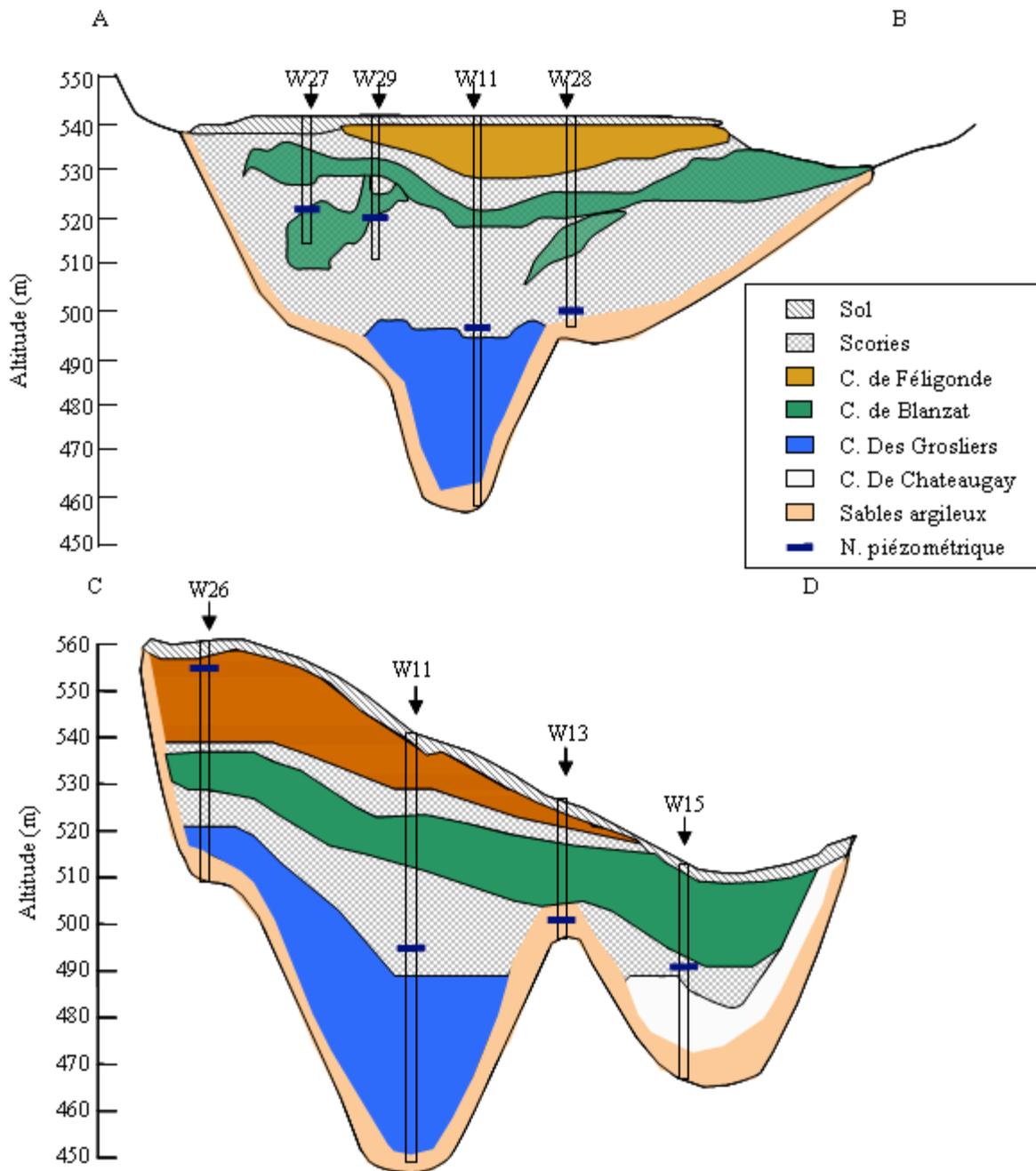


Figure I-15 : Coupes transversale et longitudinale du bassin d'Argnat (d'après Belin *et al.*, 1988 ; Gaubi, 1990, modifié).

Le périmètre du bassin versant a été estimé par trois auteurs (tableau I-7). Glangeaud (1913) en propose les limites à partir d'observations géologiques de terrain. Belkessa (1977) modifie ces contours à partir d'une carte d'isohypses du toit du socle établie avec les sondages existants. Fournier (1983), à partir d'une étude géophysique en précise les contours, et obtient un périmètre proche de celui de Glangeaud (1913).

Références	Superficie (km ²)
Glangeaud (1913)	31,7
Belkessa (1977)	9,5
Fournier (1983)	28,8

Tableau I-7 : Evaluations de la superficie du bassin d'Argnat.

Nous y apportons cependant une nuance : les forages effectués dans le cadre de la reconnaissance géologique de l'A89 (Belin *et al.*, 1988), démontrent l'existence d'une crête sous-volcanique, sous le bois Coubert (coulée du Mas d'Argnat), qui constitue une ligne de partage des eaux entre le bassin d'Argnat au Sud et le bassin de Volvic au Nord (figure I-16). Par ailleurs, Aubert *et al.* (1990) ont apporté quelques modifications mais ont montré une bonne cohérence globale des mesures de polarisation spontanée, avec les forages. Compte tenu de ces données, le bassin aurait une superficie de 26,1 km², une altitude moyenne de 811 m, son point culminant est situé à 1159 m (Puy de la Coquille) et son point le plus bas à 380 m (Blanzat). Il est constitué à 80% de terrains volcaniques, 18% de socle et 2% de terrains oligocènes (Barbaud, 1983).

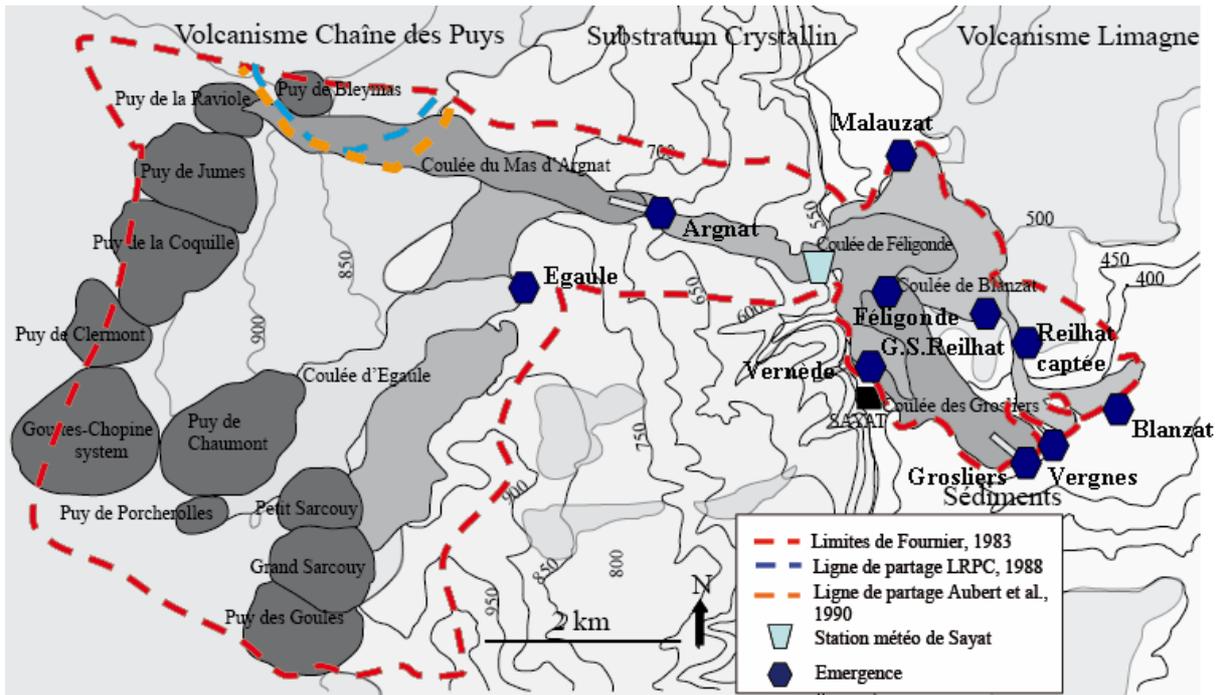


Figure I-16 : Limite du bassin d'Argnat (d'après Fournier, 1983, Belin *et al.*, 1988 et Aubert *et al.*, 1990) et localisation des points de prélèvements.

Pour caractériser les transferts depuis la recharge vers les différentes circulations, nous avons adopté deux approches : une étude des transferts verticaux signal d'entrée/ zone non saturée/ zone saturée et une étude spatiale visant à identifier les transferts depuis l'amont vers l'aval du bassin.

Les principales émergences étudiées sont positionnées sur le schéma conceptuel de la figure I-17 obtenu à partir des informations acquises par l'intermédiaire des forages et des observations de Van der Min (1945, *cf.* figure I-19). La galerie d'Argnat capte l'eau entre la coulée des Grosliers et la coulée de Blanzat. Les émergences de Féligonde et de la Vernède drainent des circulations localisées entre la coulée de Féligonde et la coulée des Grosliers. La Grande source de Reilhat, les captages de Reilhat et de Malauzat, et le lavoir de Blanzat sont associés à la coulée de Blanzat. La galerie des Grosliers et la source des Vergnes sont localisées à la base de la coulée des Grosliers.

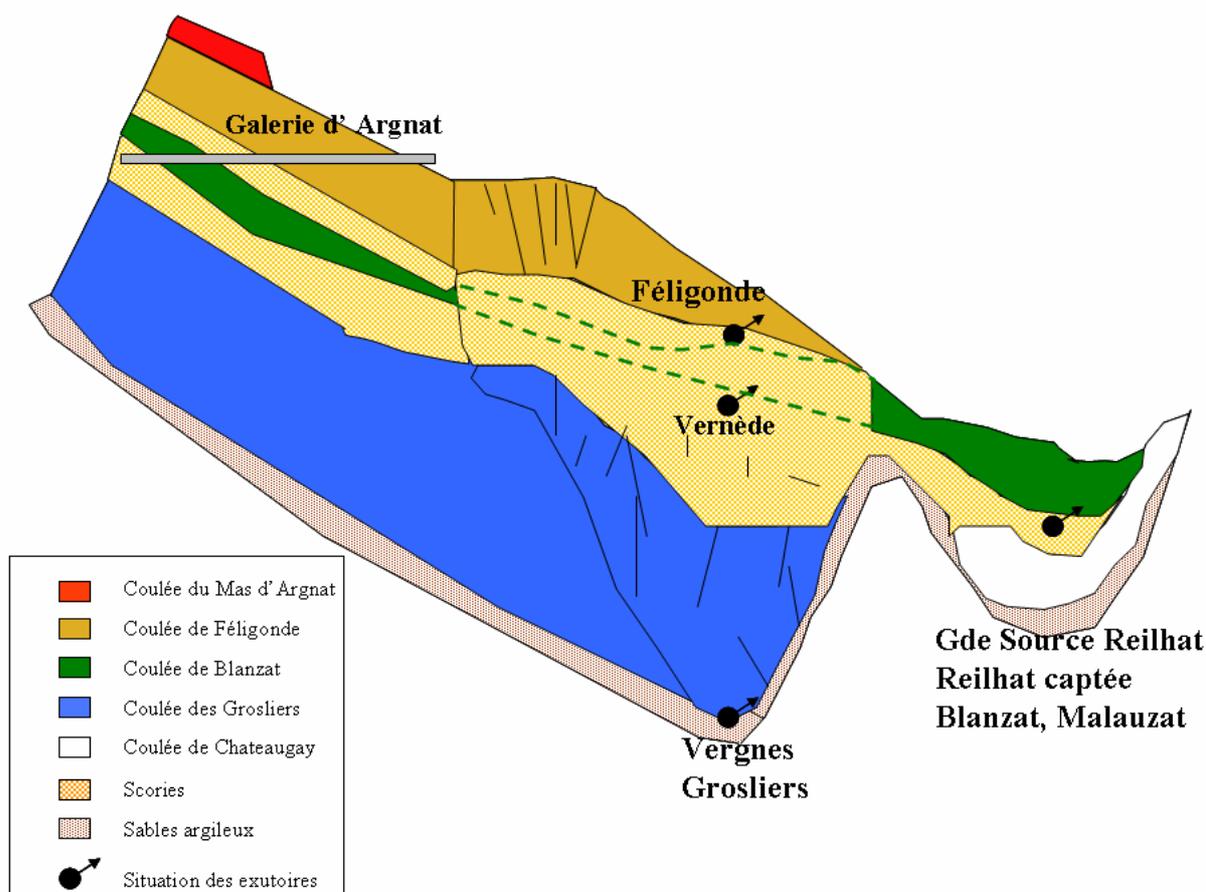


Figure I-17 : Schéma conceptuel de la disposition des coulées du bassin d'Argnat et localisation des principales émergences étudiées.

a- Approche verticale

La caractérisation des transferts verticaux est réalisée à partir du prélèvement hebdomadaire des précipitations à la station météorologique de Sayat (Indicatif : 63417001, $z = 550$ m, $45^{\circ}50'18''N$, $03^{\circ}02'42''E$), couplé à l'échantillonnage de la Zone Non Saturée (ZNS) et de la Zone Saturée (ZS) dans la galerie sous-basaltique des Grosliers ($45^{\circ}49'20''N$, $03^{\circ}03'57''E$) entre le 1/12/05 et le 7/6/07. Pour affiner les résultats obtenus lors de cette approche, une stratégie de prélèvement similaire est adoptée dans la galerie d'Argnat ($45^{\circ}50'39''N$, $03^{\circ}01'18''E$) entre le 5/10/06 et le 7/6/07.

La galerie des Grosliers, longue de 70 m, fut creusée en 1936 dans le pied de la coulée du même nom. Les eaux jaillissent au contact d'un niveau alluvial de nature granitique et marneux (figure I-18) et constituent une vasque de quelques mètres carrés, avant d'emprunter la galerie. Les parois de celle-ci sont bétonnées, le plafond laisse apparaître le basalte sur

toute sa longueur. D'un débit d'environ 10 l.s^{-1} , la galerie était initialement destinée à l'alimentation en eau potable des villages environnants. Elle fut par la suite abandonnée en raison de la dégradation chronique de la qualité de l'eau fournie (Livet, 2001). Elle est aujourd'hui destinée à un usage industriel.

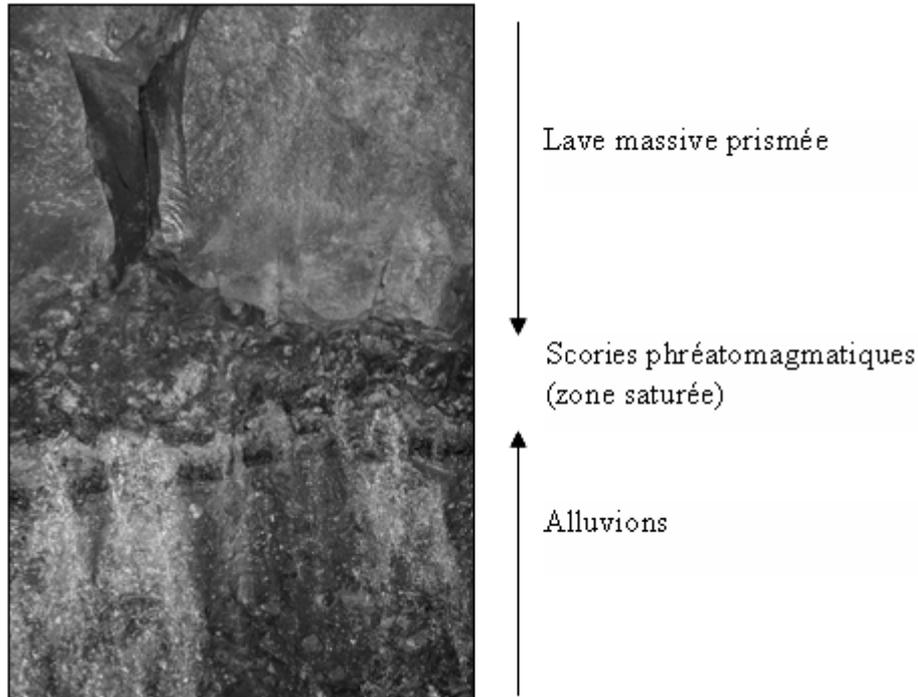


Figure I-18 : Griffon de la galerie des Grosliers.

La galerie de captage d'Argnat fut creusée en 1945 dans l'objectif de soustraire la ressource en eau à un certain nombre de contraintes environnementales qui portaient régulièrement atteinte à sa qualité. D'une longueur de 370 m, cette galerie recoupe plusieurs niveaux massifs ou scoriacés, et traverse un dôme de gneiss qui affleure sur plusieurs dizaines de mètres au toit de la galerie (figure I-19). L'eau captée émerge dans des scories, puis est canalisée jusqu'à la sortie où elle subit une chloration avant d'être distribuée.

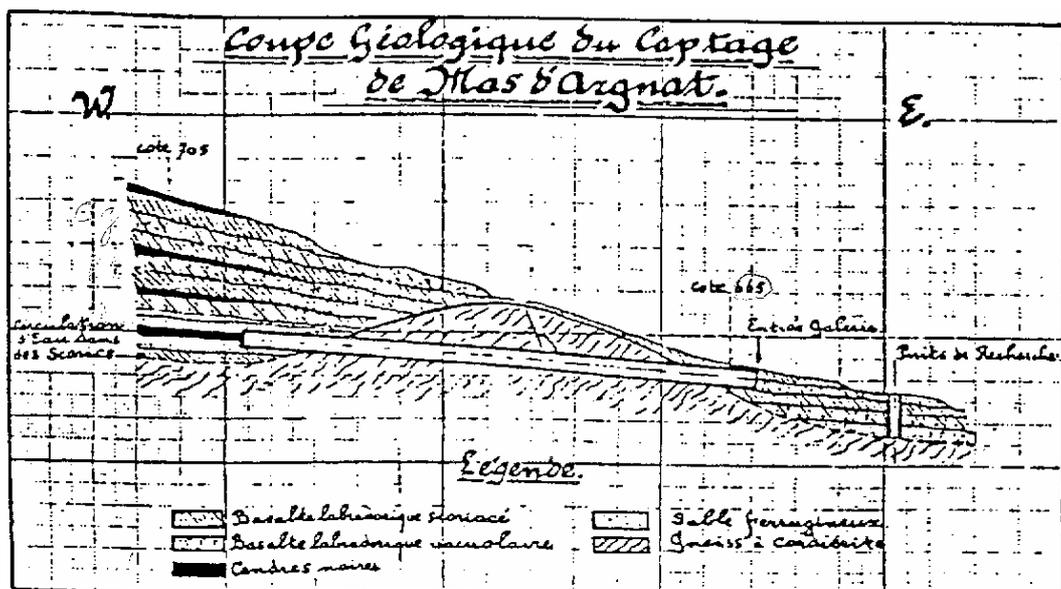


Figure I-19 : Coupe technique de la galerie d'Argnat (d'après Van der Min, 1945).

L'abondance de la ressource (actuellement, le débit moyen de la galerie est de 114 l.s^{-1}) et sa meilleure qualité chimique par rapport aux émergences avales a incité le Syndicat Basse Limagne, gestionnaire des ressources sur le bassin, à en faire l'unique galerie d'alimentation en eau potable depuis ces dernières années. L'autorisation de prélèvement est de 140 l.s^{-1} , l'excédent, s'il existe, est rejeté dans la coulée, à l'aval de l'ouvrage.

Les prélèvements hebdomadaires des précipitations sont effectués à la station Météo-France de Sayat, à partir du pluviomètre enregistreur de Météo-France associé un pluviocollecteur installé pour notre étude. Les deux appareils sont reliés à un même bidon collecteur, ce qui permet d'obtenir une surface de collection assez grande (614 cm^2) et d'avoir des volumes échantillonnés suffisants (30 ml) pour réaliser les mesures physico-chimiques, chimiques et les mesures des rapports isotopiques ($\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$). Le bidon collecteur a été partiellement enterré puis protégé par une caisse en plastique dont les parois ont été garnies de plaques de polystyrène. Ce dispositif a pour but de limiter les processus de fractionnement isotopique, notamment pendant les périodes les plus chaudes (figure I-20). Cette station est également munie d'un capteur mesurant la température de l'air en continu.



Figure I-20 : Dispositif d'échantillonnage des précipitations à la station météorologique de Sayat.

Concernant l'échantillonnage des ZNS des galeries d'Argnat et des Grosliers, le dispositif consiste en un bidon collecteur placé sous un entonnoir récepteur. Le bidon est changé tous les 7 jours afin d'obtenir des valeurs de volume d'eau comparables sur toute notre période de mesure.

L'échantillonnage de la ZS des Grosliers est mené au moyen d'un préleveur automatique (Sigma 900), muni de 24 flacons HDPE de 1 litre et installé au niveau de la résurgence principale. Un flacon représente un jour de mesures, soit 24 prélèvements à raison d'un prélèvement / heure. Les flacons sont collectés une fois par semaine ; pH, Conductivité Electrique et bicarbonates sont mesurés immédiatement après le prélèvement. Les flacons sont alors mélangés de manière équi-volumique, afin d'obtenir un mélange caractéristique de la semaine écoulée (figure I-21), qui est ensuite analysé en chimie des majeurs et isotopes stables. Les mesures isotopiques effectuées sur des échantillons laissés une semaine dans la galerie ont été comparées avec celles effectuées sur des prélèvements échantillonnés instantanément afin de vérifier l'absence d'échange isotopique avec l'air de la galerie. Aucune différence significative de la signature isotopique ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$) n'a été observée. La stabilité des conditions d'hygrométrie et de température (10,3 °C pendant toute la période de mesure) et la relative faiblesse des teneurs en carbone inorganique total dissous (CITD) dans l'eau, permet sans doute d'expliquer cette équivalence.

Du point de vue des données hydrologiques, la galerie des Grosliers est équipée d'un enregistreur limnimétrique (Thalymèdes OTT). Les hauteurs d'eau sont ensuite converties en débits à partir d'une courbe de tarage (Annexe B) réalisée à l'aide d'un micromoulinet (C31 OTT).

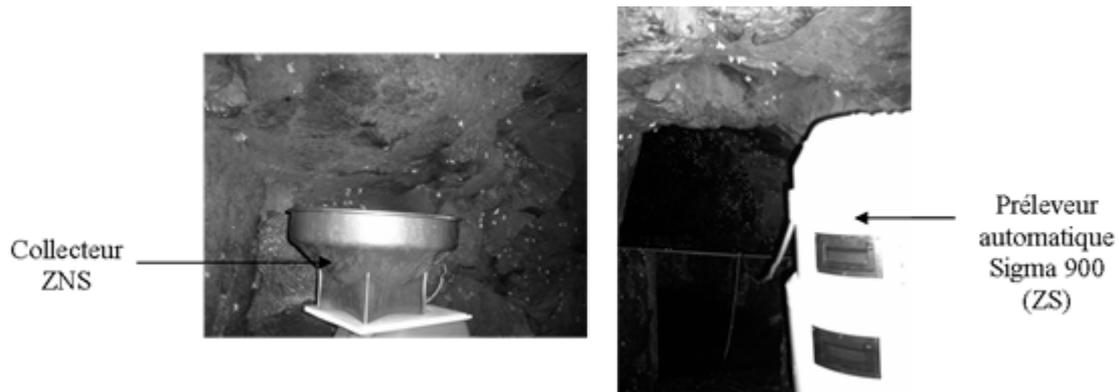


Figure I-21 : Dispositif de prélèvement dans la galerie des Grosliers.

La ZS d'Argnat fait l'objet de prélèvements instantanés. Les paramètres isotopiques de la ZS sont déterminés avec un pas de temps mensuel. Le débit est obtenu directement grâce au capteur électronique de hauteur d'eau installé au niveau d'un seuil situé dans le canal de la galerie. La ZNS n'a fait l'objet que d'un suivi régulier des paramètres physico-chimiques et chimiques.

b- Approche spatiale

L'étude des transferts amont-aval s'appuie sur des prélèvements mensuels (période 1/12/07-7/6/07) effectués au niveau de 8 autres émergences réparties sur les différentes coulées composant le bassin hydrogéologique d'Argnat (figure I-16). Les caractéristiques des points de prélèvements sont données ci-dessous :

- le captage d'Egaule, appartenant à la commune de Volvic ($45^{\circ}50'10''N$, $03^{\circ}00'20''E$), est utilisé pour l'alimentation du village. Il est localisé dans la partie amont du bassin, au front de la coulée basaltique d'Egaule, dans un secteur essentiellement forestier ;
- la source de Féligonde ($45^{\circ}50'12''N$, $03^{\circ}03'06''E$) est localisée au front de la coulée trachy-basaltique du Mas d'Argnat. Une enquête de terrain a montré que son débit aurait diminué depuis le creusement et l'exploitation de la galerie d'Argnat ;
- le prélèvement de la Vernède a été effectué sur l'une des fontaines du village de Sayat alimentées par un captage ($45^{\circ}49'50''N$, $03^{\circ}02'54''E$). On note sur le site la présence de la source du Bédât dont le débit n'est plus pérenne depuis le début des années 90 ;

- la source des Vergnes, source de front de la coulée des Grosliers, se situe à quelques centaines de mètres de la galerie des Grosliers (45°49'32"N, 03°04'06"E). Elle est positionnée en bordure de la route (D762) en direction de Blanzat. Elle alimentait, autrefois, des bassins de pisciculture ;
- la Grande Source de Reilhat (45°50'07"N, 03°03'42"E) est une émergence naturelle de la coulée de Blanzat, dont l'écoulement est canalisé pour l'arrosage de jardins communautaires. La morphologie tabulaire de ce secteur a en effet permis de développer une agriculture variée (vignes, vergers, cultures...) ;
- A 200 m en aval, se trouve le captage de Reilhat (45°50'05"N, 03°03'52"E) qui alimentait autrefois le réseau d'eau potable du Syndicat Basse Limagne et qui a été abandonné au profit de la ressource d'Argnat, beaucoup plus abondante et bénéficiant d'un périmètre de protection ;
- La galerie de captage de Malauzat au Nord de Reilhat (45°50'55"N, 03°03'05"E) est foncée dans la coulée de Blanzat. Elle est localisée à la limite entre formations volcaniques et sédimentaires et est dominée par le village de Malauzat. A l'origine utilisée pour l'alimentation en eau potable, sa qualité a conduit une commune voisine à l'utiliser uniquement pour l'arrosage des installations sportives ;
- le lavoir situé dans le village de Blanzat (45°49'35"N, 03°04'29"E) est alimenté par une émergence (située sous une maison d'habitation) au niveau du contact entre la coulée et les sédiments oligocènes de la plaine de la Limagne.

Ces sources font l'objet d'un suivi physico-chimique et isotopique mensuel. Des analyses des rapports de strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) sont également effectuées lors de la campagne de mesure du 16/1/08 afin de préciser la nature des interactions eau-roches.

I.4.2. Méthodologie analytique

I.4.2.1. Analyses physico-chimiques

Les mesures sont effectuées avec un multimètre WTW Multi 340i. Les paramètres physico-chimiques (pH et conductivité électrique) sont mesurés au moment du prélèvement de l'échantillon hebdomadaire. La température est mesurée au niveau de l'émergence.

La conductivité électrique représente l'importance des concentrations ioniques en solution. Plus la valeur de la conductivité est grande, plus la concentration ionique est importante. La sensibilité de la sonde conductimétrique est de l'ordre de 0,5%.

Le pH correspond à la concentration en ion hydrogène ; une diminution de la valeur de pH montre une acidification du milieu. La sensibilité de la sonde pH est de 0,01 unités pH.

I.4.2.2. Analyses chimiques

L'alcalinité est mesurée immédiatement après collecte des échantillons, à partir d'une neutralisation à l'acide sulfurique ($5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ de H_2SO_4 pour les précipitations ; $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ pour les eaux souterraines). L'acide est introduit progressivement à l'aide d'une burette graduée ; le pH est mesuré à chaque nouvel ajout d'acide sulfurique. La concentration en HCO_3^- est déterminée au point d'équivalence à l'aide de la méthode de Gran.

La détermination des concentrations des anions (Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{2-}) et des cations (Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) se fait par chromatographie ionique en phase liquide sur une colonne DX320 et sur une colonne DIONEX ICS500, respectivement. Le seuil de détection est de l'ordre de $0,1 \mu\text{mol.l}^{-1}$.

La concentration en silice dissoute (H_4SiO_4) est déterminée après ajout de molybdate et d'un réactif acide, au moyen d'un colorimètre Hach Pocket Colorimeter II. La précision de la mesure est de 2 mg.l^{-1} .

I.4.2.3. Analyses des rapports isotopiques ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$)

Les analyses sont réalisées par l'équipe de transferts lithosphériques du LMV, basé à Saint-Etienne (Université Jean Monnet).

a-Définition du delta (δ)

La détermination des signatures isotopiques en isotopes stables se fait de façon différentielle à l'aide du rapport d'abondance R par comparaison avec un standard. Pour les rapports de l'oxygène et de l'hydrogène, le standard est VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water). Pour les mesures de rapport des isotopes du carbone ($\delta^{13}\text{C}$), le standard est une calcite d'un rostre de bellemnite de la formation Pee Dee (Crétacé Supérieur) dont l'affleurement se trouve en Caroline du Sud (USA).

$$R = \frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}}; R = \frac{{}^2\text{H}}{{}^1\text{H}}; R = \frac{{}^{13}\text{C}}{{}^{12}\text{C}}$$

$$\delta = \left[\frac{R_{\text{échantillon}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 1000$$

Avec $\delta_{\text{standard}} = 0\text{‰}$

Les résultats s'expriment en δ ou en parts pour mille de différence par rapport au standard.

b-Les analyses isotopiques

Les mesures sont effectuées par spectrométrie de masse. La mesure des rapports isotopiques de l'oxygène s'effectue sur un aliquot de CO_2 préalablement équilibré avec l'échantillon.

Les analyses de deutérium nécessitent la réduction préalable de l'eau sur un four à uranium à très haute température. Le di-hydrogène dégagé est ensuite piégé dans des ampoules contenant du charbon actif à très basse température.

Pour le carbone-13, les échantillons ont fait l'objet d'une réaction de précipitation du carbone inorganique dissous. La solution est d'abord rendue fortement alcaline ($\text{pH} > 12$) puis l'ajout d'une solution saturée en BaCl_2 conduit à la formation de carbonate de baryum. Ce précipité est ensuite attaqué à l'acide orthophosphorique purifié. Le CO_2 dégagé peut ensuite être analysé.

I.4.2.4. Analyses des rapports du strontium (${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$)

Afin de préciser les modalités d'interaction de l'eau souterraine avec son environnement, les rapports isotopiques de strontium (${}^{87}\text{Sr}/{}^{86}\text{Sr}$) ont été déterminés dans les échantillons prélevés

lors de la campagne du 16/1/08. Pour cela, le strontium dissous dans l'eau est séparé chimiquement sur résine spécifique selon un protocole inspiré de la technique classiquement employée au LMV pour l'analyse des roches silicatées (figure I-22) et définie par Pin et Bassin (1992) et Pin *et al.* (1994). Dans la mesure où aucune phase particulière n'a été identifiée dans nos échantillons après passage à la centrifugeuse, ces derniers ont pu directement être passés sur colonne sans digestion acide.

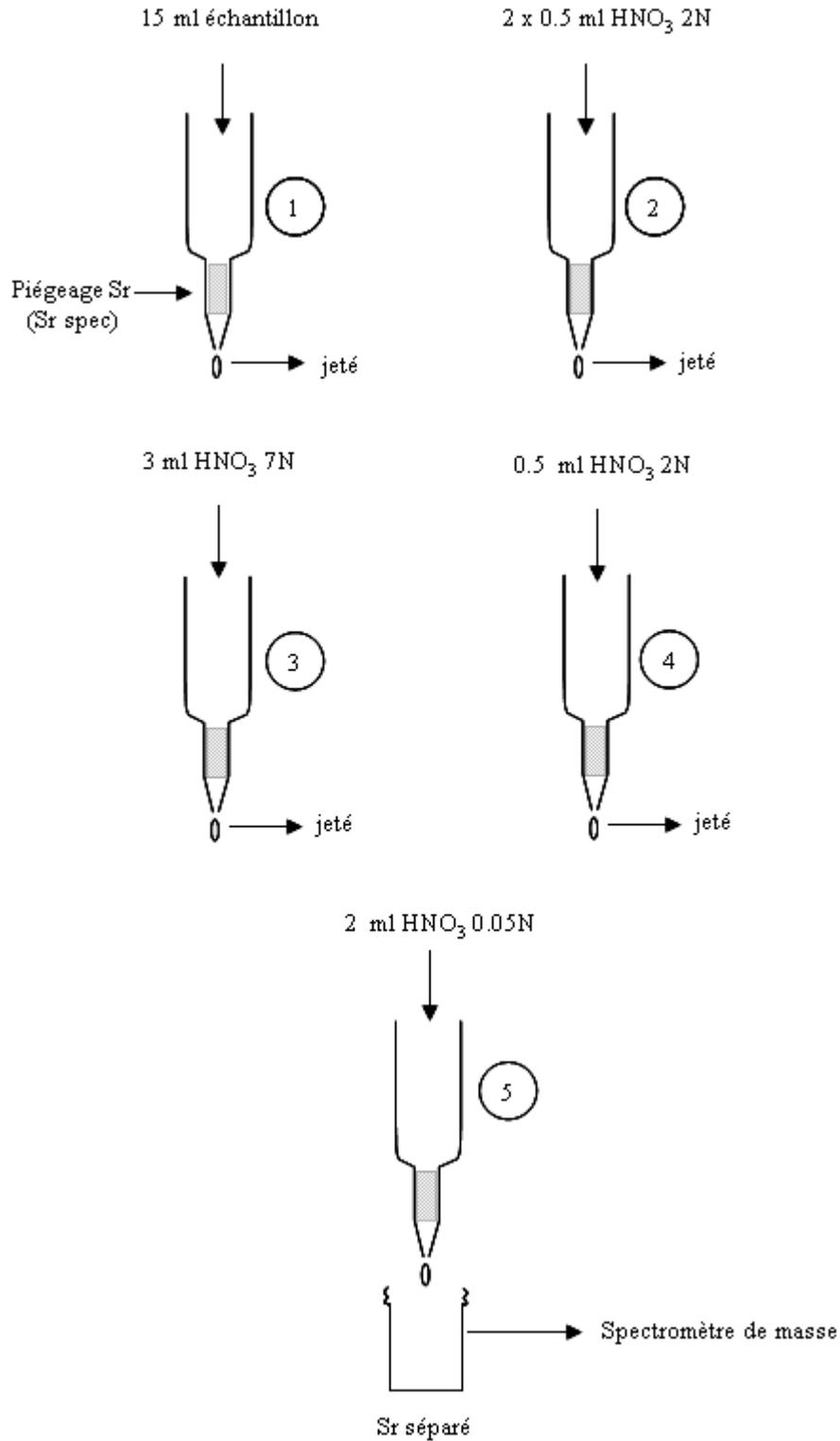


Figure I-22 : Protocole de séparation du strontium.

L'éluant obtenu est ensuite évaporé puis déposé sur un filament de tungstène avec de l'acide phosphorique. Cet acide visqueux permet d'obtenir un dépôt le moins étalé possible.

La mesure de la composition isotopique de Sr se fait par spectrométrie de masse multi-collection. Les mesures ont été effectuées au LMV sur le spectromètre de masse à thermo-

ionisation Triton (Thermo). La précision des mesures de rapport $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ est de l'ordre de $1,10^{-5}$. La reproductibilité des analyses a été testée au moyen du standard NBS 782 dont la valeur du rapport est 0.71025.

Chapitre II

LE SIGNAL D'ENTREE DES AQUIFERES DE LA CHAINE DES PUY

Ce chapitre traite de la caractérisation du signal d'entrée des aquifères. Les signatures chimiques et isotopiques seront définies avant d'évaluer les quantités d'eau alimentant le système d'Argnat. Les résultats obtenus constitueront le point de départ de l'étude des transferts au sein des aquifères volcaniques.

Les mécanismes conduisant à la formation et à la minéralisation de la pluie seront présentés ainsi que les sources émettrices des différentes espèces analysées dans l'eau de pluie, en tenant compte du fait que la chimie de la pluie est à la fois tributaire des processus d'acquisition pendant la vie du nuage (processus de rainout) et du lessivage sous le nuage (processus de washout). Les données acquises à la station d'Opme seront traitées selon trois approches : une étude statistique à partir d'une analyse factorielle de l'ensemble des analyses chimiques, une discrimination des événements pluvieux selon la provenance des nuages, et une analyse de l'évolution de la chimie à une échelle infra-événementielle. La signature chimique et isotopique des précipitations sur le bassin d'Argnat sera également déterminée. Ces méthodologies nous permettront d'évaluer l'influence de la climatologie locale sur l'acquisition de la chimie et du marquage isotopique du signal d'entrée des aquifères.

Enfin, à partir de données de pluviométrie et de température, l'évapotranspiration sera estimée et le signal d'entrée du bassin d'Argnat pourra être caractérisé d'un point de vue quantitatif.

II.1. Caractérisation chimique des pluies à Opme

II.1.1. Acquisition de la minéralisation de la pluie

II.1.1.1. Formation des précipitations

La formation des précipitations nécessite la condensation de la vapeur d'eau atmosphérique. La saturation en eau est une condition essentielle au déclenchement de la condensation. Divers processus thermodynamiques sont susceptibles de réaliser la saturation des aérosols atmosphériques initialement non saturés et provoquer leur condensation (Musy et Higy, 2004) : 1) saturation et condensation par refroidissement isobare, 2) saturation et condensation par détente adiabatique, 3) saturation et condensation par apport de vapeur d'eau, 4) saturation par mélange et par turbulence.

La saturation n'est cependant pas une condition suffisante à la condensation. Cette dernière requiert également la présence de noyaux de condensation (Condensation Cloud Nuclei : CCN) autour desquels les gouttes et les cristaux se forment (Triplet et Roche, 1986). Lorsque ces deux conditions sont réunies, la condensation intervient sur les noyaux. Il y a alors apparition de gouttelettes microscopiques qui grossissent ensuite selon deux processus. Le premier mécanisme correspond à la collision entre les particules qui a d'autant plus de chance de se réaliser que l'air est plus instable et soumis à un violent brassage comme dans le cadre d'un cumulonimbus (Triplet et Roche, 1986). L'accroissement des gouttelettes peut également faire intervenir le mécanisme de Bergeron. Il est lié à la coexistence fréquente au sein d'un nuage de cristaux de glace et de gouttelettes d'eau surfondue. A température égale, la tension de vapeur saturante de l'eau surfondue est supérieure à celle de la glace. Il y a alors évaporation des gouttelettes. La vapeur tendant à devenir sursaturante par rapport à la glace, il se produit un phénomène de condensation solide sur les cristaux qui grossissent aux dépens des gouttelettes.

II.1.1.2. Rainout / Washout

Les particules et les gaz présents dans l'atmosphère influencent la chimie des précipitations. Les éléments chimiques sont acquis par l'eau atmosphérique selon deux processus décrits dans la littérature (Sasseville et Lachance, 1981 ; Garnaud, 1999 ; Sicard, 2006) : le rainout et le washout.

Rainout des aérosols particuliers

Le rainout consiste à l'incorporation des différents composés par les eaux atmosphériques au cours de la formation des gouttelettes d'eau ou des cristaux de glace des nuages. Cette incorporation se fait en plusieurs étapes.

- La nucléation correspond à la formation des gouttelettes sur les CCN. Elle débute dès la formation des gouttelettes du nuage lorsque la sursaturation est atteinte. Cette sursaturation varie avec le type d'aérosols mis en jeu, le degré de sursaturation critique de l'aérosol étant déterminé par ses propriétés physiques et chimiques. Les calculs thermodynamiques montrent que la sursaturation critique des particules solubles est inférieure à celle des particules insolubles de même taille. De plus, les grosses particules favorisent davantage la condensation de la vapeur d'eau (Meszaros, 1981). Ces considérations semblent tout à fait corrélées avec les observations de Twomey (1971, 1972), qui montre que la majorité des CCN est composée d'ammonium et de sulfates solubles dont les rayons sont supérieurs à 0,01-0,5 μm .

Dès lors, la composition et la taille de la gouttelette se modifient sous l'influence d'un ou plusieurs facteurs (figure II-1) : 1) la diffusion Brownienne (transport de l'aérosol par agitation des particules vers un hydrométéore existant) ; 2) la diffusiophorèse (transfert de vapeur d'eau plus ou moins associée à des aérosols particuliers vers la gouttelette) ; 3) la thermophorèse (transfert thermique d'aérosols lorsque la gouttelette est plus froide que son environnement) ; 4) l'électrophorèse (migration des particules vers la surface de l'hydrométéore, selon un gradient électromagnétique).

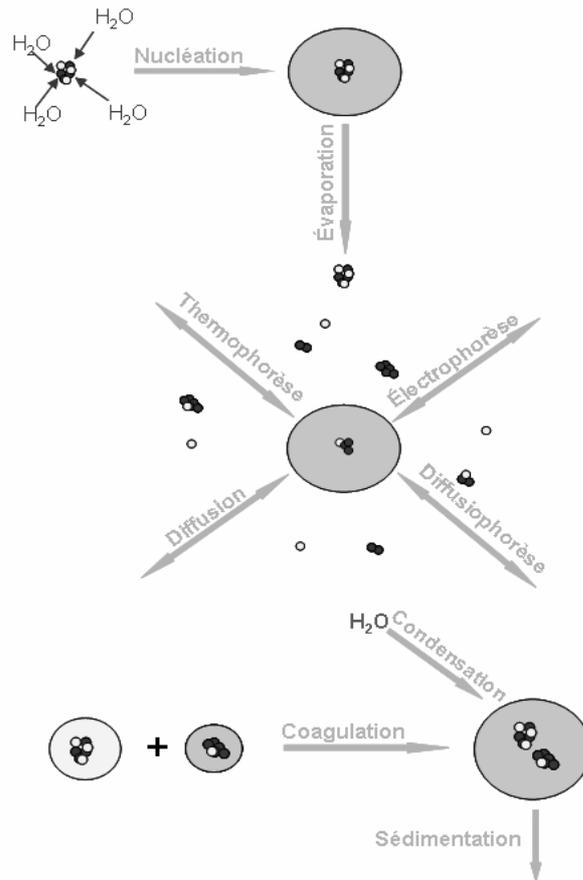


Figure II-1 : Processus se déroulant lors du rainout des aérosols particulaires (d'après Hales, 1995).

Ces phénomènes sont le plus souvent réversibles. Un aérosol peut donc se retrouver sous sa forme sèche dans l'atmosphère après un séjour dans une goutte de nuage.

Rainout des espèces gazeuses

Ce phénomène est tributaire de la loi de Henry sur la dissolution des gaz dans l'eau. Il concerne les gaz traces, notamment SO₂, NH₃ et HNO₃, qui sont pour la majorité très réactifs (les constantes d'équilibre gaz-eau à 25°C sont respectivement de 1,25 M.atm⁻¹, 57 M.atm⁻¹ et 3,46.10⁶ M.atm⁻¹). Ils sont par conséquent lessivés efficacement par les pluies (Mészáros, 1981).

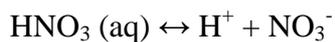
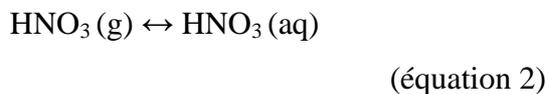
Si un gaz hydrophile est amené à proximité d'un hydrométéore, il peut être intégré dans la phase aqueuse, plus ou moins facilement selon sa solubilité, qui dépend de la température. Ce processus est décrit par l'équation de Henry :

$$[C_{aq}] = KP_{gaz} \quad (\text{équation 1})$$

où K est la constante de dissolution du gaz intrinsèque à chaque espèce gazeuse, pour une température donnée et P_{gaz} sa pression partielle.

Ces dissolutions sont réversibles. En cas de changement de conditions (température, pression partielle du gaz), les gaz incorporés dans la gouttelette sont susceptibles de retourner en phase gazeuse.

Les gaz (HNO_3 , H_2SO_4 , NH_3) subissent, une fois en phase aqueuse, des réactions d'équilibre acide-base :



Washout des aérosols particuliers

Ce phénomène est décrit comme un processus mécanique résultant de la chute des hydrométéores lorsque ceux-ci ne sont plus maintenus en suspension par les mouvements d'air ascendants (Meszaros, 1981). On parle alors de collecte par inertie pour laquelle on différencie généralement (figure II-2) : l'interception, l'impaction et l'accrétion.

L'interception n'a lieu que si la particule d'aérosol a un rayon fini. L'impaction ne se produit que si la particule est de masse suffisante. Ainsi, l'efficacité de ces processus augmente avec la masse et le volume de la particule. Pour Flament (1985), le washout concerne des particules de taille supérieure à 2 μm . L'accrétion correspond à la collecte d'une gouttelette par une goutte plus grosse et précipitante.

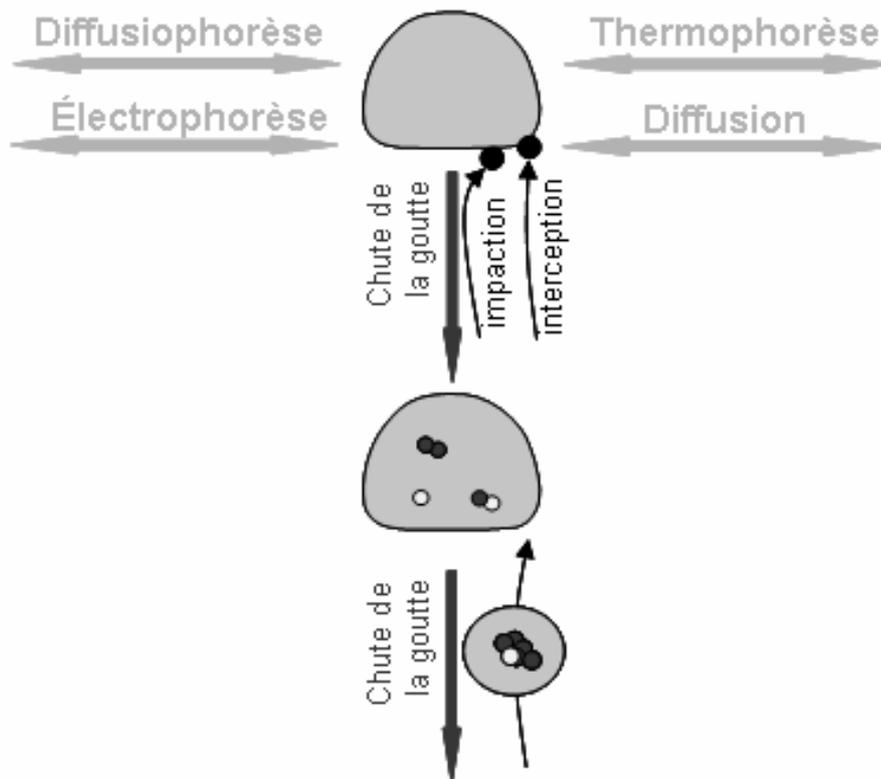


Figure II-2 : Processus se déroulant lors du washout des aérosols particulaires (d'après Hales, 1995).

Origine des constituants dissous

La composition des pluies dépend de la nature et de la quantité des composés (gaz, gouttelettes, particules) contenus dans l'atmosphère. Par conséquent, l'étude de la composition chimique des pluies passe par la connaissance des sites de production de ces différents éléments. Ainsi, trois sources sont généralement définies : marine, anthropique et terrigène (Loye-Pilot, 1995 ; Klein, 1998 ; Celle, 2000). La figure II-3 résume les différentes sources des éléments.

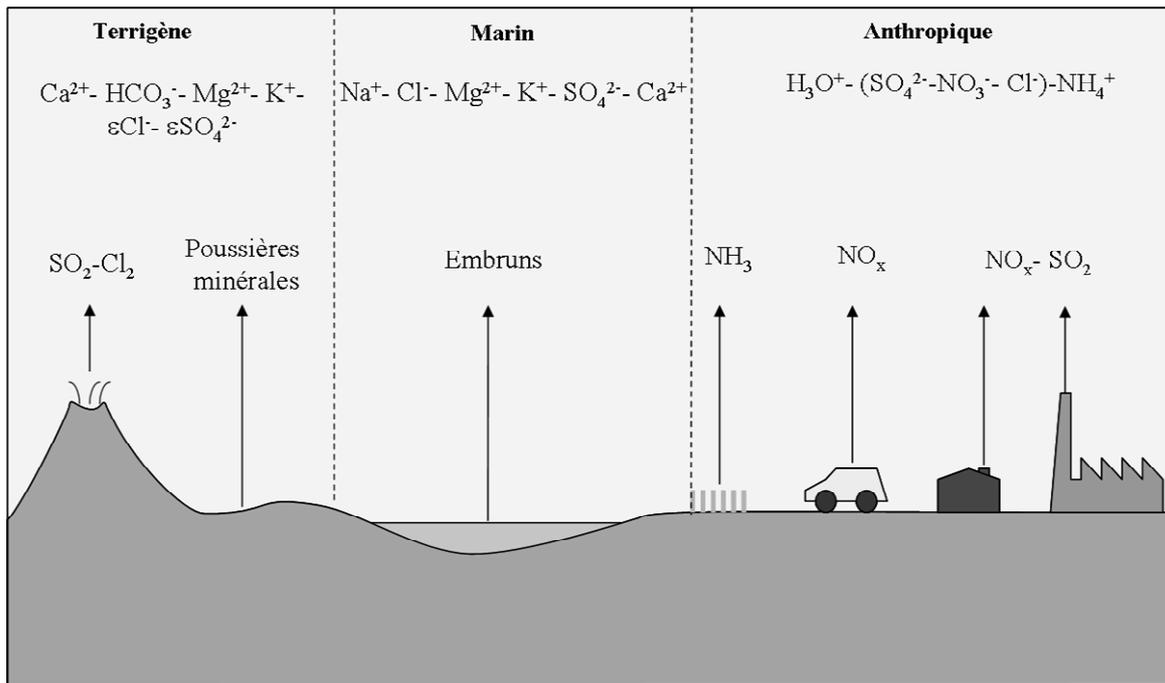


Figure II-3 : Principales sources de composés chimiques dans l'atmosphère (d'après Celle, 2000).

a- Les éléments liés à la source terrigène

L'origine des éléments terrigènes dans l'atmosphère résulte d'un processus mécanique, par action du vent sur les surfaces continentales. Ce processus est principalement à l'origine du mode grossier des aérosols (Diamètre > 1 µm). Les éléments principalement associés à la source terrigène sont le calcium, le magnésium. La mobilisation des terrains carbonatés par le vent étant fréquente, ils peuvent être associés aux bicarbonates (contenu dans la calcite [CaCO₃], ou dans la dolomite [CaMg(CO₃)₂]) lorsqu'ils se dissolvent dans la pluie. La croûte terrestre est également constituée de minéraux silicatés que l'on retrouve dans les roches volcaniques ou plutoniques, mais leur faible altérabilité par le vent réduit considérablement leur mise en suspension dans l'atmosphère. La faible couverture pédologique des espaces cultivés favorise la mobilisation éolienne de ces poussières. A l'échelle du globe, les principales zones de génération de poussières éoliennes sont les zones désertiques, notamment le Sahara, dont les poussières mobilisées peuvent atteindre l'Europe. Localement, certaines activités peuvent favoriser l'émission d'éléments terrigènes (cimenteries, pratiques agricoles telles le labour, ...). Ces éléments terrigènes peuvent participer aux processus de neutralisation de l'acidité dans l'eau atmosphérique (Sisterson, 1989 ; Hov and Hjollo, 1994).

b- Les éléments liés à la source marine

Sur les océans, la génération d'aérosols marins résulte du phénomène de bubling (pétilllement) de l'eau de mer. Sous l'action du vent, la crête des vagues se brise entraînant dans l'eau des bulles d'air qui, en éclatant à la surface, projettent des microgouttelettes d'eau de mer. Ces dernières sont emportées par le vent puis desséchées, donnant des aérosols dont la composition chimique est voisine de celle du sel de mer. Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ et SO_4^{2-} peuvent provenir de la source marine mais les aérosols marins sont surtout pourvoyeurs de sodium et de chlore ; le rapport entre ces deux éléments en eq.l^{-1} dans l'eau de mer est de 1,17 (Michard, 1989).

c- Les éléments liés à l'activité anthropique

Les nitrates dérivent des oxydes d'azote présents dans la troposphère qui sont principalement émis sous la forme de monoxyde d'azote NO, lors de la combustion de carburants (source essentielle dans l'hémisphère Nord) ou de la biomasse. Le NO se transforme très rapidement en dioxyde d'azote NO_2 (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986) et on évalue communément la teneur en oxyde d'azote dans l'atmosphère par la somme $\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$.

Les NO_x sont éliminés de l'atmosphère par oxydation de NO_2 en acide nitrique HNO_3 (Calvert et Stockwell, 1984). Cet acide nitrique peut réagir ensuite sur différentes particules ou gaz présents dans l'atmosphère et donner des composés solubles dans l'eau selon les réactions suivantes (Klein, 1998 ; Sicard, 2006) :



- attaque acide de HNO_3 sur de grosses particules marines



- attaque acide de HNO sur de grosses particules terrigènes



- neutralisation de HNO_3 par NH_3



L'ammonium provient de la réaction entre $\text{NH}_{3(g)}$ et les acides atmosphériques qui conduit à la formation de sulfates d'ammonium et nitrates d'ammonium. $\text{NH}_{3(g)}$ est principalement produit par l'agriculture - cette activité représente en 2006, 95% des émissions totales de la France métropolitaine (CITEPA, 2008) - ou à proximité de sites industriels de production ou d'utilisation d'ammoniaque.

Les activités anthropiques sont également à l'origine d'éléments initialement terrigènes ou marins : SO_4^{2-} , K^+ , Cl^- , Na^+ , Ca^{2+} .

La production de sulfates peut résulter des activités urbaines et/ou industrielles (consommation d'énergies fossiles) notamment dans l'hémisphère Nord. Les cheminées d'usine, les procédés de chauffage et les transports émettent H_2S , et surtout SO_2 , qui s'oxydent et s'hydratent pour former de l'acide sulfurique en microgouttelettes.

Le potassium et les chlorures peuvent résulter de la combustion de la biomasse (Zunckel *et al.*, 2003), ou d'ordures et d'essence (Sanusi *et al.*, 1996 ; Celle, 2000).

Le sodium et le calcium peuvent être associés aux émissions de certaines industries (cimenteries, activités minières, ...)

Le salage des routes et la mise en suspension des aérosols qui lui sont associés peuvent engendrer une augmentation des concentrations en chlorures et sodium (Sisterson et Shannon, 1990).

II.1.1.3. Origines des masses d'air

Compte tenu de l'existence de diverses sources d'éléments émis dans l'atmosphère, la compréhension des facteurs influençant la chimie de la pluie passe par l'identification de la provenance des masses d'air. Les grands traits de la climatologie régionale ont été présentés au chapitre I. En nous basant sur la direction et la vitesse du vent relevées par le centre départemental de MétéoFrance à Clermont-Ferrand pour la période 1981-2000, nous avons ainsi déterminé 4 secteurs d'origine, selon lesquels les événements ont été classés (figure II-4). Le secteur 1 correspond à la façade Atlantique (22,5% des masses d'air), le secteur 2 au Nord et à l'Est de l'Europe (28,3%), le secteur 3 au bassin méditerranéen (25,8%). Enfin le secteur 4 correspond aux masses d'air locales (22,4%).

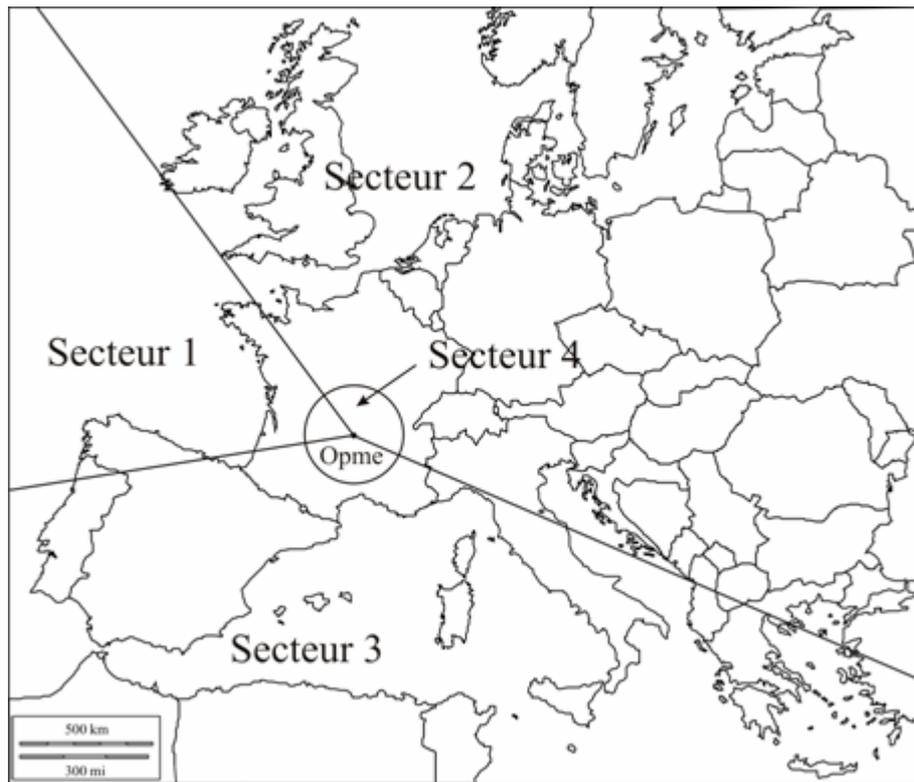


Figure II-4 : Secteurs de provenance des masses d'air.

Le parcours de la masse d'air, au cours des 72 h précédant son arrivée à Opme, est calculé pour chaque événement (figure II-5) pour trois altitudes (900 m, 1500 m, 3000 m) à l'aide du modèle de transport et dispersion HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory ; Draxler et Rolph, 2003) du National Oceanic and Atmospheric Administration's Air Resources Laboratory.

NOAA HYSPLIT MODEL
Backward trajectories ending at 23 UTC 03 May 06
GDAS Meteorological Data

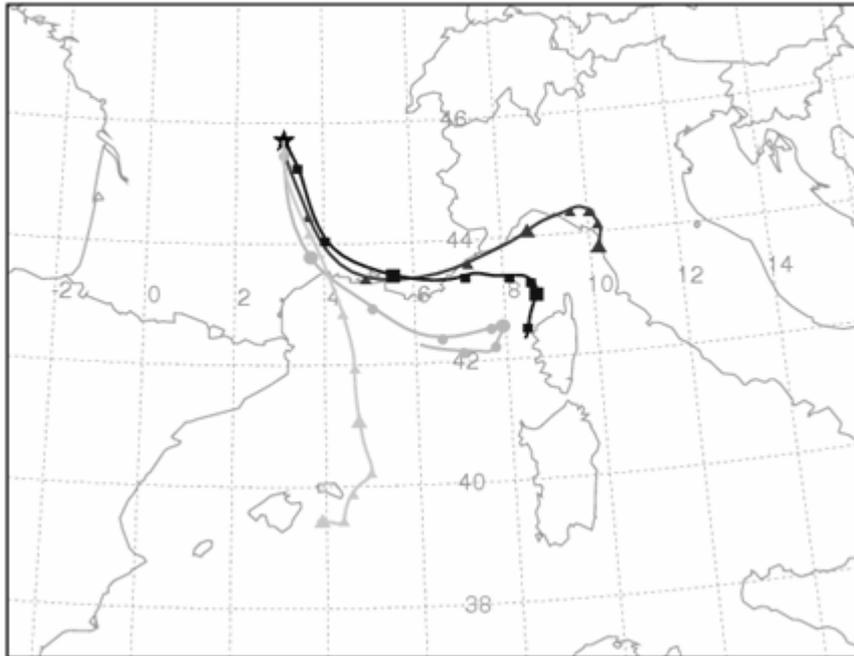


Figure II-5 : Exemple de calcul de trajectoire de masse d'air pour la journée du 3/5/06.

II.1.2. Etude de la variabilité de la composition chimique de la pluie : Résultats de la campagne de prélèvements à Opme : « Rainfall chemistry: long range transport versus below cloud scavenging. A two-year study at an inland station (Opme, France) »

Guillaume Bertrand, Hélène Celle-Jeanton, Paolo Laj, Jérôme Rangognio, Gilles Chazot

Article soumis à Journal of Atmospheric Chemistry, accepté le 03 avril 2009

II.1.2.1. Introduction

The chemical composition of precipitation is strongly linked with aerosols (both particles and gases) carried by rainwater (Junge, 1963). They are removed from the atmosphere by two scavenging processes (Meszaros, 1981; Huang et al., 2008): 1) the rainout corresponds to condensation processes within the clouds during their formation and travel, 2) the washout is characterized by the impaction with falling raindrops. In this way, the rainfall signature integrates both the long-range transport of chemical species by clouds and the local scavenging of atmospheric aerosols during the rain event. These figures vary strongly both from event to event and within a single event because rainout and washout proportions strongly depend on the environment of the sampling site (urbanized, rural or remote). It is a function of the aerosol loading and its vertical distribution in the lower atmosphere (Lim et al., 1991). Therefore the composition of rainwater depends both on the meteorological context, which influences clouds and rains characteristics and on local/long-range transport of aerosols and their spatial distribution (Durana et al., 1992). The sources of dissolved components in rainwater has often been classified in different categories based on air mass origin (Celle, 2000): 1) marine source which essentially provides Na^+ and Cl^- , 2) terrestrial source e.g. soil dust (Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^-), 3) anthropogenic sources e.g. traffic, industry, agriculture and burning of vegetation mainly associated with NO_3^- , K^+ , SO_4^{2-} , NH_4^+ . Moreover the atmosphere constitutes a reactive medium. Some aerosols can interact to form new species in dry air before their dissolution in the meteoric water. This latter can also induces further reactions due to the presence of ionic species. These interactions result in a wide range of chemical composition, as well as in variations of pH (Berner and Berner, 1987; Cyrus et al., 1995).

Sources and chemical interactions are difficult to discriminate analytically but their relative contributions could be estimated by a coupling of chemical composition and meteorological

data (Beverland et al., 1998; Avila et Alarcon, 1999; Celle, 2000; Huang et al., 2008; Celle-Jeanton et al., 2009). In this purpose, 217 precipitation events and 204 infra-event samples have been collected during the November 2005-October 2007 period at Opme meteorological station (Massif Central, France) and were characterised as a function of their air mass back-trajectories.

The objectives of such an approach are: 1) to evaluate the role of the long-range transport and characterize the distant sources of aerosols and 2) to determine how local meteorological variables and environmental features could influence the chemical signature of rainwater at a small temporal scale.

II.1.2.2. Methodology

Sampling site

The sampling device has been settled at Opme meteorological station (45°43'N, 3°5'30''E, z = 650 m) belonging to Observatoire de Physique du Globe de Clermont-Ferrand. The meteorological station is located 8 km south of Clermont-Ferrand urban district, characterised by a population of 260 000 inhabitants (INSEE, 1999), and which constitutes the main regional activity centre (industries, tertiary sector). Surrounding this area, land occupation mainly consists on cereal-growing in the eastern part (Limagne basin) and on rearing or forest on the western part (Chaîne des Puys). The lithology mainly consists of sedimentary deposits on the Limagne basin and crystalline basement (volcanic and granitic) on the west (figure II-6).

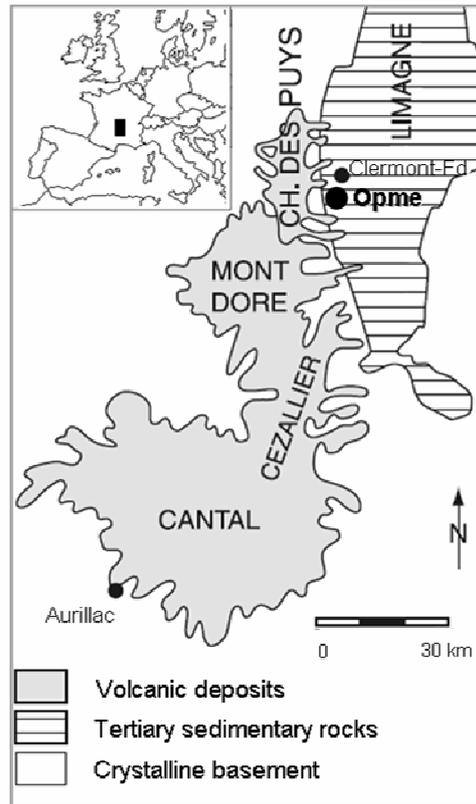


Figure II-6: Location and geological settings of the studied area.

In addition to the collection of rainwater, the recorded parameters are: rainfall intensity (mm/h), temperature (°C), wind speed and direction. Daily rainfalls have been collected through an automatic precipitation collector (Eigenbrodt NSA 181/KHS) with a 500 cm² aperture. A precipitation sensor causes the cover device to open up the collection funnel at the start of precipitation and then avoids dry depositions in wet samples. Precipitation flows from the funnel down a bottle tray built in with 9 collecting bottles of 1litre each: one bottle for each day of the week and the additional 9th bottle is thought as an overflow for extremely high precipitation. When precipitation has ceased and after evaporation of the sensor surface the funnel lids closes automatically. The system is refrigerated at 5°C and allows a good conservation of samples that are collected once a week. After the sampling, the bucket is systematically cleaned with distilled water. It has to be noted that some events were not analysed for they are too small in volume (analyses require a minimum rainfall volume of 15 ml). Moreover, due to the defection from the cover device, some events were not sampled. In spite of this, the sampling of 89% of the total rainy days of the period was performed.

The sequential sampling of rainwater was carried out using a modified version of Bourrié's device (1978; Celle-Jeanton et al., 2004) which is located near the total rain collector. This collector of 1134 cm² area is feeding a set of 10 vials of 100 ml which are successively filled by the way of a three-way pipe. It enables the collection of rains up to 17.6 mm. Laboratory tests assessed that mixing between successive vials is about 3% (Rangognio, 2006).

Analytical methods

Upon sampling, the rainwater was taken to the laboratory where electrical conductivity (EC) and pH are measured with WTW Multi 340i. HCO₃⁻ concentrations are determined by titration with a 5.10⁻⁴ M solution of sulphuric acid. Samples were subsequently poured into standard 100 ml polyethylene flask for further analysis and stored at 4°C for further chemical analysis of anions (SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻ and PO₄³⁻) and cations (Ca²⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺). Concentrations of ionic species were determined by ion chromatography, using a DIONEX DX320 chromatograph with a AS11 column for anions. This system uses an eluent generator to convert pure water into potassium hydroxide eluent through electrolysis for anions separations. A DIONEX ICS500 chromatograph with a CS16 column was used for cations determination. A methanesulfonic acid eluent was used for cation separations. The analysis method is similar than the one described by Jaffrezo et al. (1998) and Ricard et al. (2002). The flow rates of eluents were 1 ml/min. The detection limits are 0.05 µeq/l for Cl⁻, 0.1 µeq/l for NO₃⁻, 0.6 µeq/l for SO₄²⁻ and PO₄³⁻, 0.06 µeq/l for Na⁺, 0.04 µeq/l for NH₄⁺, 0.3 µeq/l for K⁺, 0.1 µeq/l for Mg²⁺ and Ca²⁺. The uncertainty of these chromatograph systems is 5%. In order to assess the validity of the sampling device, blanks were determined for the analysed elements. The highest value were 1.0 µeq/l for sodium and 0.7 µeq/l for calcium, the other elements were not detected. The charge balance between anions and cations was assessed through linear regression analyses of the data. The results yield value of 0.93 for the regression coefficient indicating the completeness of measured parameters.

II.1.2.3. Results and discussion

Rainfall main characteristics

Table 1 shows the statistics calculated for the chemical parameters measured in the rain samples collected at Opme from Nov-2005 to Nov-2007. Minimum and the maximum values

of each chemical parameter emphasize the high variability of the chemical composition and mineralization of rainwater.

	E. C.	pH	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Arithmetic Mean	17.5	5.4	32.1	23.0	39.2	28.8	0.7	23.9	28.5	5.5	7.8	39.9
Minimum	2.0	3.4	0.0	0.8	0.0	0.0	0.0	0.6	0.0	0.1	0.3	2.0
Maximum	96.0	7.1	200.0	211.4	324.9	134.8	37.4	250.5	92.5	41.2	54.0	413.3
Volume-Weighted mean	12.5	5.1	27.4	11.5	26.0	24.7	0.3	12.0	24.4	3.1	5.2	33.9

Table 1 : Major ionic constituents ($\mu\text{eq}\cdot\text{l}^{-1}$) of the 217 sampled rains during the study period (Nov 2005-Nov 2007)

This variability can be due to the rain amount (Al-Momani et al., 1995; Khwaja and Husain, 1990; Hicks and Shannon, 1979) as can be seen on figure II-7 or to the influence of various chemical sources. In this context, one way to keep out the influence of rain quantity is to use the volume-weighted mean of concentrations to characterize the general features of the precipitation chemistry.

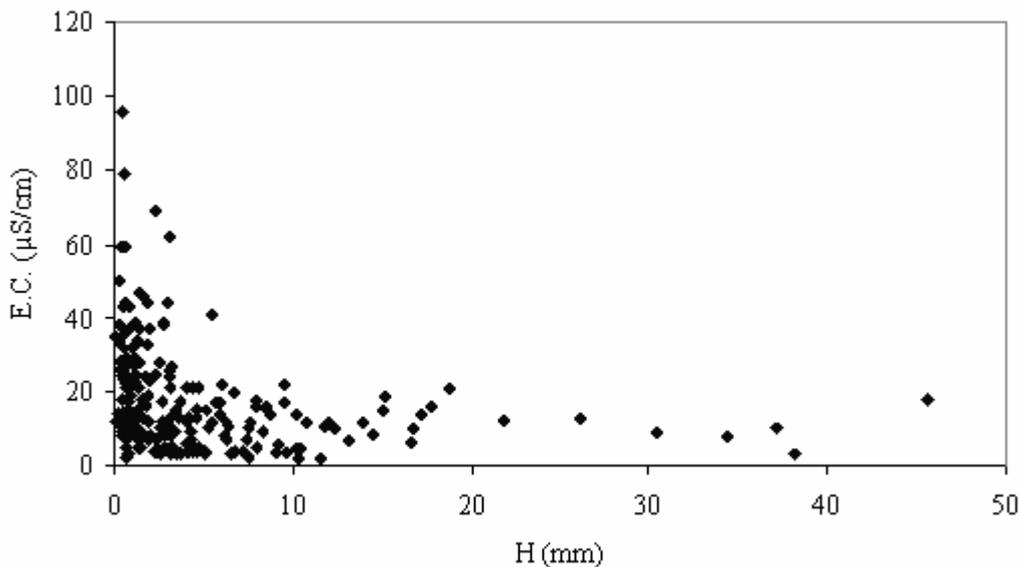


Figure II-7: Relationship between precipitation height and conductivity of rainwater.

At Opme meteo-station, the volume-weighted mean pH is of 5.1, showing a tendency of slight acidity of rainwater. Generally, unpolluted precipitations are known to be weakly acid due to their equilibrium with atmospheric CO₂. Then, the pH of chemically undisturbed rainwater is about 5.7 (Berner and Berner, 1987). The acidic feature is common in industrialised countries (Tost et al., 2007) and is due to anthropogenic emissions such as SO_x and NO_x. The volume

weighted mean (VWM) concentrations of the major ionic species are in the following order: $\text{Ca}^{2+} > \text{HCO}_3^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Cl}^- > \text{H}_3\text{O}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ > \text{PO}_4^{3-}$. Rainfalls chemistry appears then to be mainly influenced by elements coming from terrestrial and anthropogenic sources. Except for SO_4^{2-} , Negrel and Roy (1998) found similar concentrations at Sainte-Marguerite site (12 km to the east from Opme). However concentrations of SO_4^{2-} analysed during the period Nov-2005 to Nov-2007 are two times lower than the ones of Sainte-Marguerite measured in the period Mar-1994 to Apr-1995. This difference could be explained by the general decrease in sulphur emissions between 1986 and 2001 observed in Europe (Fowler et al., 2005); in Great Britain, the sulphate concentrations in rain drops decrease of 47% during the 1986-2001 period; in continental Europe reductions in SO_2 emissions of decrease by 72% during the same period.

Source and processes affecting the rainwater mineralization

To evaluate the main geochemical sources of dissolved compounds in the rainwater, inter-species relationships could be investigated through a multivariate statistical analysis. A factorial analysis coupled with varimax rotation permits to determine the preferential association between the chemical species in rain (Plaisance et al., 1996; Simeonov et al., 2003; Zunckel et al., 2003). Principle factor analysis was applied to the 217 chemical analyses. Consecutive factors are uncorrelated or orthogonal to each other. Factor loadings correspond to the correlations of each variable with the factor. Therefore, the more the absolute value approaches one, the more the variable is correlated with the factor. A negative variable loading indicates that it varies in opposite direction to the variables with positive signs. Three factors have been used in this analysis, giving each variable a loading within each factor. Loadings greater than 0.5 are considered to be significant components of the factor. The three factors explain 99.7% of the total variance of all the data (table 2).

	F1	F2	F3
H₃O⁺	0.111	0.041	-0.420
HCO₃⁻	0.326	0.044	0.913
Cl⁻	0.081	0.997	0.005
NO₃⁻	0.894	0.207	-0.095
SO₄²⁻	0.874	0.257	0.125
PO₄³⁻	0.338	-0.042	0.184
Na⁺	0.124	0.920	-0.088
NH₄⁺	0.764	0.146	0.035
K⁺	0.341	0.260	0.300
Mg²⁺	<u>0.480</u>	0.711	0.305
Ca²⁺	0.532	0.184	0.606
% of total variance	41.7	35.6	22.4
	Neut.	Marine	Terrestrial

Table 2: Varimax rotated factor loadings, total variance and the determination of the main different sources.

The first factor (41.7% of the total variance) suggests the association of anthropogenic species (NO₃⁻, SO₄²⁻, NH₄⁺) with Ca²⁺ mainly of a terrestrial origin. The relatively high loading in Mg²⁺ (0.480) allows associating this element to factor 1, that then represents neutralisation process. In fact, these well-correlations between ions result from atmospheric chemical reactions, probably from the reaction of the H₂SO₄ and HNO₃ acids with alkaline compounds rich in Ca²⁺ and Mg²⁺ carried into the atmosphere. Neutralisation of HNO₃, and H₂SO₄ by soil-derived particles and by ammonia emissions can form aerosols such as NH₄HSO₄, (NH₄)₂SO₄, NH₄NO₃, Ca(NO₃)₂ and CaSO₄ (Sisterson, 1989; Hov and Hjollo, 1994). The second factor (35.6% of the total variance) highlights the association of Na⁺, Cl⁻ and Mg²⁺ and then corresponds to the marine origin. The third factor associates calcium and bicarbonates (22.4% of the total variance). This factor 3 expresses the control of the terrestrial source that could influence the alkalinity of the atmospheric water due to carbonate dissolution.

Many studies pointed out the role of meteorological factors in determining the chemical features of precipitations (Beverland et al., 1998; Avila and Alarcon, 1999; Celle-Jeanton et al., 2009). To investigate the origin of components, the chemical content of the 217 precipitation events sampled during our study have been coupled with the corresponding air mass back trajectories.

Influence of long-range transport: rain-out

Air mass back trajectories were calculated for each sample by using the NOAA Hybrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory Version 4 (HYSPLIT4) model (Draxler and Rolph, 2003; Rolph, 2003). The back trajectories were calculated for a three days period and for three altitudes: 900 m, 1500 m and 3000 m. Dataset of winds' speed and direction (1981-2000, MétéoFrance) allows calculating the main air masses origin and thus permits to approach the weather patterns of Clermont-Ferrand. Four main transport patterns have been segregated: sector 1 that consists of air masses coming mainly from Atlantic Ocean (22.5% of air-masses origin), sector 2 that corresponds to Northern and Central Europe (28.3%), sector 3 towards the South including Iberian Peninsula and Northern Africa (25.8%), a regional sector 4, with a corresponding wind's speed lower than 2 m/s, corresponds to 22.4% (figure II-8).

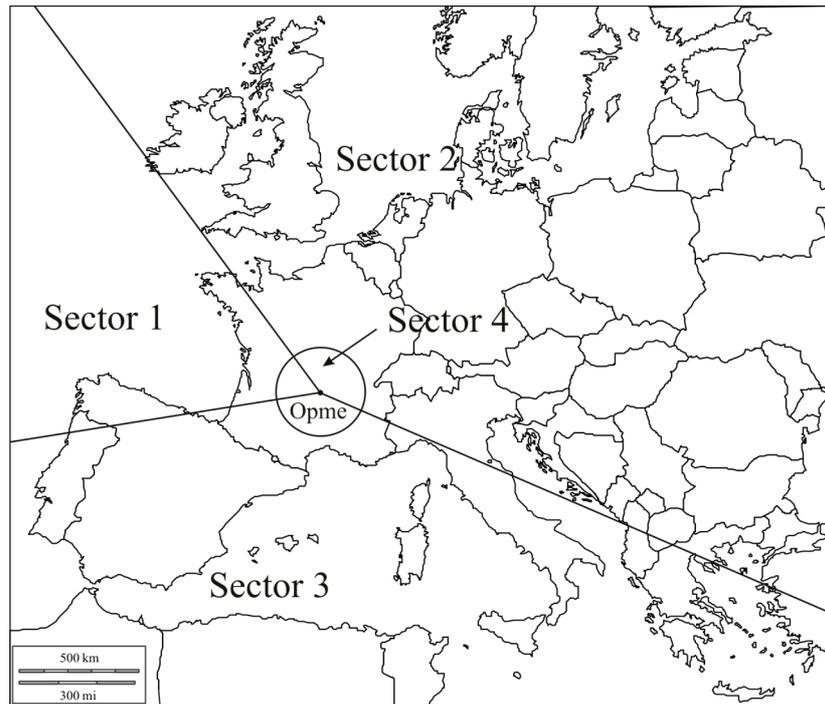


Figure II-8: Main identified sectors for air masses trajectories arriving at Opme: (1) West, (2) North and East, (3) South including Iberian and Italian Peninsula and (4) Local.

Chemical contents for each sector were determined taking into account the role of the different sources of mineralization highlighted by the factor analysis previously depicted. In particular, some ions result from the contribution of both sea-salts (ss) aerosols and non-sea-salt (nss) species. The sea-salt input is determined by assuming that all Na^+ (Brewer, 1975) is provided by the marine source and that the proportionate amount of ions as Cl^- , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , are derived from sea salts.

Statistical results and distribution of pH are presented on table 3 and figure II-9, respectively.

	Sector 1		Sector 2		Sector 3		Sector 4	
Nb of events	75		49		51		42	
Height	309		179		303		248	
	V-W-Mean	V-W-Std dev						
E.C.	10.2	8.0	19.5	12.7	9.6	6.4	14.3	7.0
pH	5.1	0.7	4.8	0.7	5.1	0.7	5.3	0.6
HCO₃⁻	24.1	28.9	28.3	31.5	26.6	37.2	32.2	21.3
NO₃⁻	16.0	15.2	52.3	53.8	16.9	13.6	29.7	22.4
PO₄³⁻	0.0	0.2	1.4	5.6	0.0	0.3	0.2	2.2
ssCl⁻	14.7	23.6	13.8	30.1	8.6	11.7	8.0	6.6
nssCl⁻	0.3	11.4	0.7	18.0	0.3	10.6	0.1	11.6
ssSO₄²⁻	1.7	23.3	1.9	20.5	1.1	10.8	1.0	6.2
nssSO₄²⁻	16.8	1.2	35.6	3.9	16.0	1.5	31.0	0.2
Na⁺	14.9	2.7	15.6	3.6	9.7	1.4	8.6	0.8
NH₄⁺	20.0	18.5	33.3	24.1	17.2	14.0	31.8	18.3
ssK⁺	0.3	0.5	0.3	0.6	0.2	0.2	0.2	0.1
nssK⁺	2.2	3.0	4.7	6.6	2.2	2.8	3.1	2.9
ssMg²⁺	3.0	4.5	2.8	3.2	2.0	2.4	1.9	1.5
nssMg²⁺	2.0	2.8	4.7	5.4	2.1	3.2	3.2	2.7
ssCa²⁺	0.7	1.0	0.7	1.3	0.4	0.5	0.4	0.3
nssCa²⁺	23.9	44.6	53.2	66.0	28.4	40.4	36.8	27.8

Table 3: Weighted mean value ($\mu\text{eq}\cdot\text{l}^{-1}$) of major ionic rain components for the four meteorological sectors.

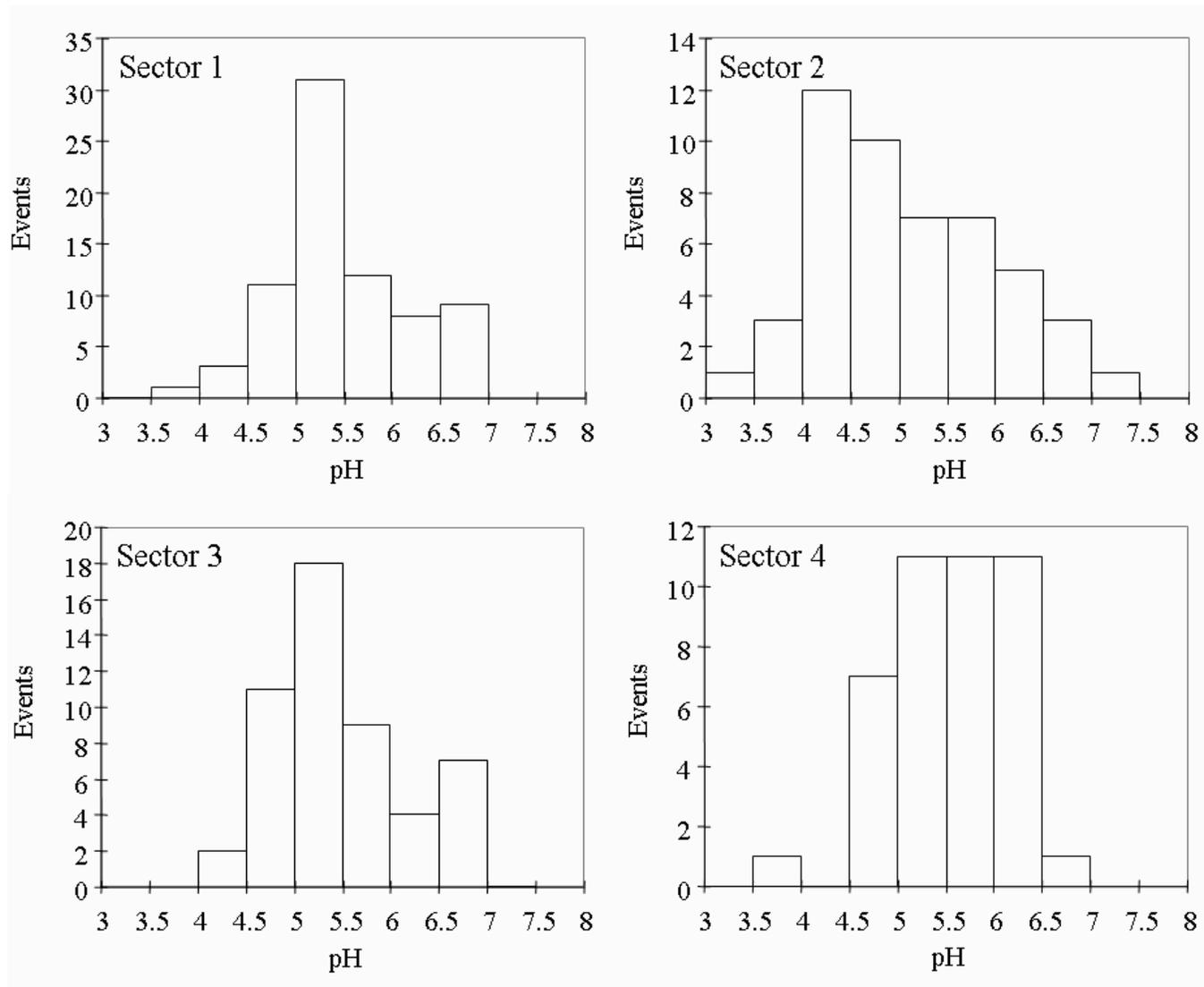


Figure II-9: pH distribution for the four meteorological sectors.

In order to determine the preferential neutralisation process, the linear regression between nssCa^{2+} (provided by terrestrial dusts such as CaCO_3 or $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) or NH_4^+ with acidic species (NO_3^- and nssSO_4^{2-}) are reported on figure II-10.

The chemical content of rainfalls coming from sector 1 is dominated by non sea-salt calcium ($\text{nssCa}^{2+} = 23.9 \mu\text{eq/l}$) and bicarbonates ($24.1 \mu\text{eq/l}$), but is also influenced by anthropogenic species ($[\text{NH}_4^+] = 20 \mu\text{eq/l}$, $[\text{nssSO}_4^{2-}] = 16.8 \mu\text{eq/l}$, $[\text{NO}_3^-] = 16.0 \mu\text{eq/l}$). Sodium and chloride concentrations show the influence air masses coming from the Atlantic Ocean. Whereas a major marine source could be expected featuring atlantic events, it comes out that terrestrial and anthropogenic sources mark their chemical feature. This observation is in good agreement with the study of Rahn et al. (1982), who show that aged maritime air masses often contain a high proportion of submicron crustal and anthropogenic particles due to their long atmospheric residence times. The high content of calcium in rainfall was also shown, for rain events on the Atlantic coast, by Beysens et al. (2006) who indicated that the source of high concentration in calcium could be due to the removal of soils particles but also originate from agriculture activities. It would be consistent with VWM ammonium concentrations ($20.0 \mu\text{eq/l}$). Although 4 samples are acidic ($\text{pH} < 4.5$) and 9 have $\text{pH} > 6.5$, 31 events have a nearly neutral pH. Figure II-10 shows the good relationships between nssCa^{2+} and $(\text{NO}_3^- + \text{nssSO}_4^{2-})$, NH_4^+ and $(\text{NO}_3^- + \text{nssSO}_4^{2-})$, $R = 0.77$ and 0.74 , respectively, and attests consequently that neutralisation can frequently occur in air-masses coming from the sector 1.

Rainwater coming from the sector 2 presents high concentrations of NO_3^- , nssSO_4^{2-} and NH_4^+ (respectively $52.3 \mu\text{eq/l}$, $35.6 \mu\text{eq/l}$, $33.3 \mu\text{eq/l}$, Table 3) and the highest total mineralization of the four sectors. This group also exhibits the highest VWM in non sea-salt calcium ($53.2 \mu\text{eq/l}$) due probably to the removal of Ca-rich dusts. Such influence was highlighted by Sanusi et al. (1996) in northern France; they particularly pointed out the role of loess that can be easily removed from the Alsatian basin. High mineralization correlated to high content in anthropogenic components let appear that condensation nuclei are numerous and mainly constituted of polluted aerosols. An increase in cloud condensation nuclei concentration causes an increase in the number of cloud droplets (Reade et al., 2006).

Low mean pH of 4.8, (Table 3, figure II-9) indicates potential acid influences of air-masses coming from this sector. This feature is consistent with the low value of correlation coefficient ($R = 0.46$, figure II-10) between nssCa^{2+} and $[\text{NO}_3^- + \text{nssSO}_4^{2-}]$. Concerning the

interaction between NH_4^+ and $[\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}]$, the correlation is better ($R = 0.73$), showing a preferential neutralisation with this element. However, the low slope of this relation ($a = 0.15$) and the acid pH distribution (figure II-9) may indicate that it is poorly effective. These observations are reliable with the results of Plaisance et al. (1997) who show the existence of important sources of NO_2 and SO_2 in the industrial and urban regions of northern and central Europe, showing the importance of anthropogenic emissions to the high acid events that occur in France.

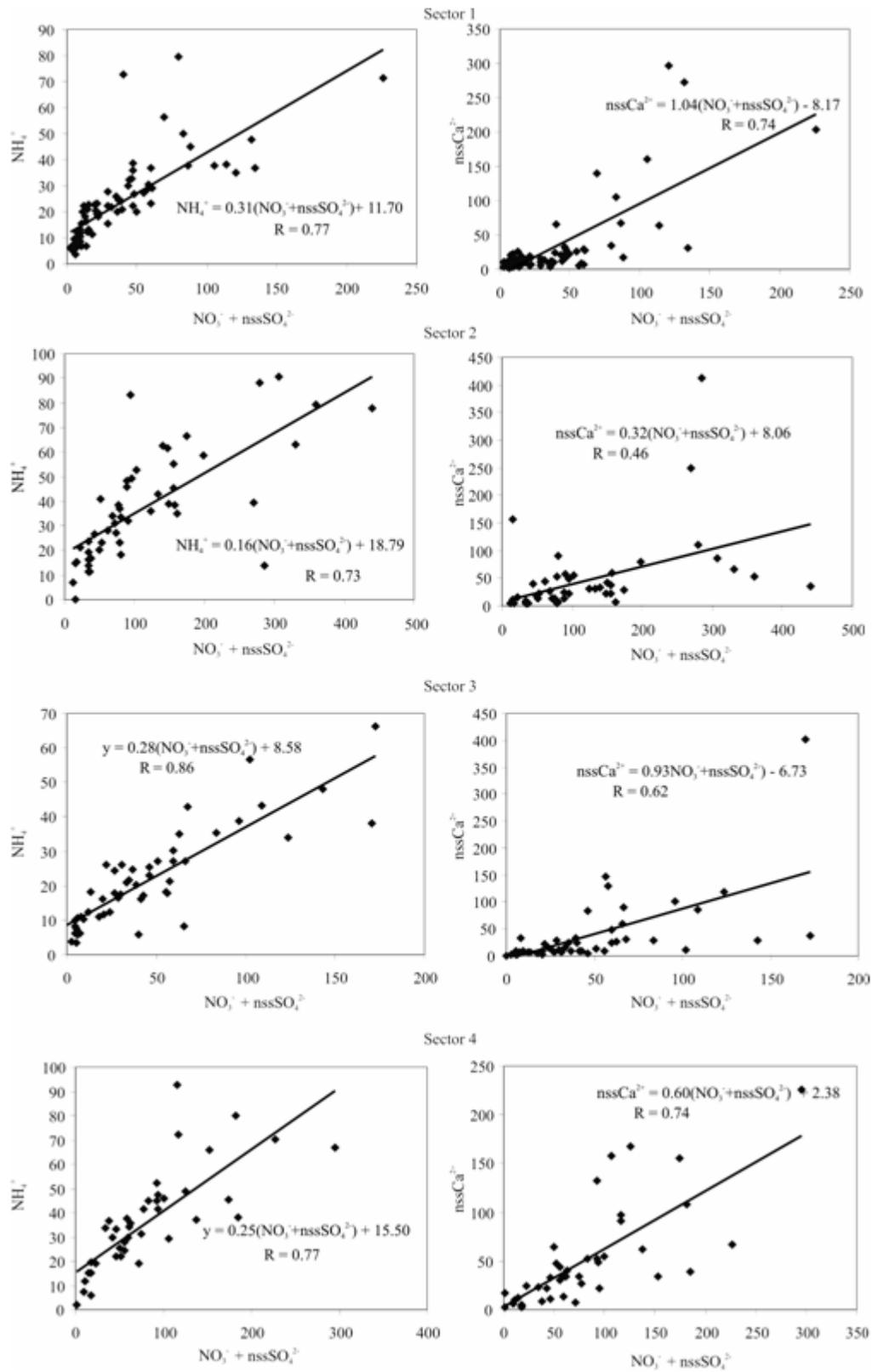


Figure II-10: nssCa^{2+} versus $(\text{NO}_3^- + \text{nssSO}_4^{2-})$ and NH_4^+ versus $(\text{NO}_3^- + \text{nssSO}_4^{2-})$ for the four meteorological sectors.

The chemistry of rainfall events from sector 3 is dominated by non sea-salt calcium (28.4 $\mu\text{eq/l}$) and bicarbonate (26.6 $\mu\text{eq/l}$), which could be attributed to dissolution of calcareous dust in rain originated from Mediterranean region (Plaisance et al., 1996; Avila et al., 1997; Avila et al., 1998). The weighted mean concentration of ammonium, non-sea-salt sulphates and nitrates are relatively low: 17.2 $\mu\text{eq/l}$, 16.0 $\mu\text{eq/l}$, 16.9 $\mu\text{eq/l}$, respectively. Distribution of pH is similar to the one of sector 1. For these two groups, the neutralisation effect maintains pH close to the neutral threshold. Figure II-10 indicates that neutralisation is mainly due to NH_4^+ ($R = 0.86$) for sector 3. Weak concentrations in anthropogenic components are not in agreement with the observation of Ezcurra et al. (1988) and Diaz-Caneja et al. (1989). These authors quoted that polluted rains for northern Spain were mostly associated to industrial sources in Southern France and Northern Spain. This difference could be explained by the presence of the Cevennes massif located between Mediterranean area and sampling site and that plays the role of an orographic barrier. Such hypothesis is consistent with the low concentration in marine species. Indeed, if air-masses from the South are partially stopped and precipitated, it would mean that most of clouds precipitating at Opme were supplied by closer sources of aerosols mainly emitting calcareous material. This assumption is reliable with the proportion between nssCa^{2+} and the acidic species ($a = 0.93$).

Sector 4 is represented by rainfalls events produced by local influences. This group present high weighted mean value in non-sea-salt calcium (36.8 $\mu\text{eq/l}$), bicarbonates (32.2 $\mu\text{eq/l}$), non-sea-salt sulphates (31.0 $\mu\text{eq/l}$), ammonium (31.8 $\mu\text{eq/l}$) and nitrates (29.7 $\mu\text{eq/l}$). This tendency underlines the influence of the local environment, as Opme is located near Clermont-Ferrand urban district and Limagne basin that could also provide anthropogenic and terrestrial material from cultivated lands. Sea-salt chloride and sodium present the lowest mean concentration (8.0 and 8.6 $\mu\text{eq/l}$, respectively) of the four sectors, due to the inland origin of air-masses. Correlation coefficients between $[\text{NO}_3^- + \text{nssSO}_4^{2-}] / \text{nssCa}^{2+}$ ($R = 0.74$) and $[\text{NO}_3^- + \text{nssSO}_4^{2-}] / \text{NH}_4^+$ ($R = 0.77$) show that neutralisation is non-specific for sector 4 and explain that more than 50% of the events of sector 4 present a pH >5.5.

Neutralisation processes during air masses travel are then very efficient, especially for sectors 1, 3 and 4 due to intervention of nssCa^{2+} and NH_4^+ that act together. Concerning the sector 2, the weak neutralisation of acidity could be due to the weak proportion of NH_4^+ content according with acidic species. Moreover, the dissolution of ammonium could lead to enhance the solubility of SO_2 . This could constitute a negative feedback on the neutralisation process (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986). Ca^{2+} appears to be the dominant ion of all the sectors. Then,

among specific characteristics of each sectors, observation show the importance of long-range transport on rainfall chemistry at Opme météo-station.

Influence of local scavenging: washout

Sequential sampling enables the investigation of the variability of the chemical composition, and thus the evaluation of scavenging processes (rainout or washout) during rain events (Meszaros, 1981; Seymour and Stout, 1983; Durana et al., 1992; Lim et al., 1991; Pelicho et al., 2006; Germer et al., 2007; Celle-Jeanton et al., 2009). For this purpose, 29 rain events were sampled during the period Dec 2005- May 2006 using a sequential rain collector.

Our purpose is to follow the evolution of rainfall chemistry during rain event and to determine the local contribution during washout. Taking into account the whole data set, figure II-11 shows that the decrease of concentration concerns all the measured species, except H_3O^+ . An average of 53% of the total mineralization is removed in the first three fractions (precipitation height = 2.6 mm), this value varies from 28% to 76%.

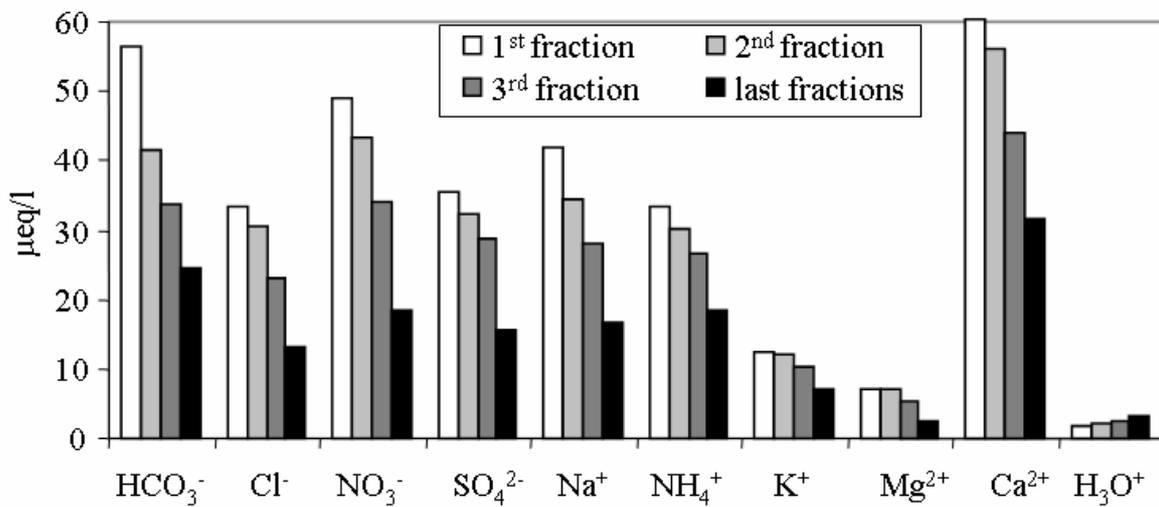


Figure II-11: Mean chemical content evolution for the 29 fractionated sampled events.

This indicates that the below cloud scavenging generally dominates the removal of atmospheric components in the region. Then a further gradual drop to approximately constant values is observed and represents the in-cloud processes contribution to rainwater chemistry (Gonçalves *et al.*, 2002).

This indicates that the below cloud scavenging generally dominates the removal of atmospheric components in the region. Then a further gradual drop to approximately constant values is observed and represents the in-cloud processes contribution to rainwater chemistry (Gonçalves et al., 2002).

In order to understand associations between chemical species during events and to determine the role of meteorological features, four of these 29 rainfalls have been selected according to their similar rainwater amount (between 7.1 and 9.7 mm) and air mass back trajectory: rainfall of 23-24/03/2006 belonging to sector 1, 11/04/2006 to sector 2, 06/05/2006 to sector 3, 07/05/2006 to local sector. Table 4 presents statistics of rainfall amount, electrical conductivity, pH, direction (in degree, 0° is the North; 180° the South) and speed of wind for each selected event. Figure II-12, II-13, II-14 and II-15 show the evolution of rainfall height and chemical content during the 4 selected rain events

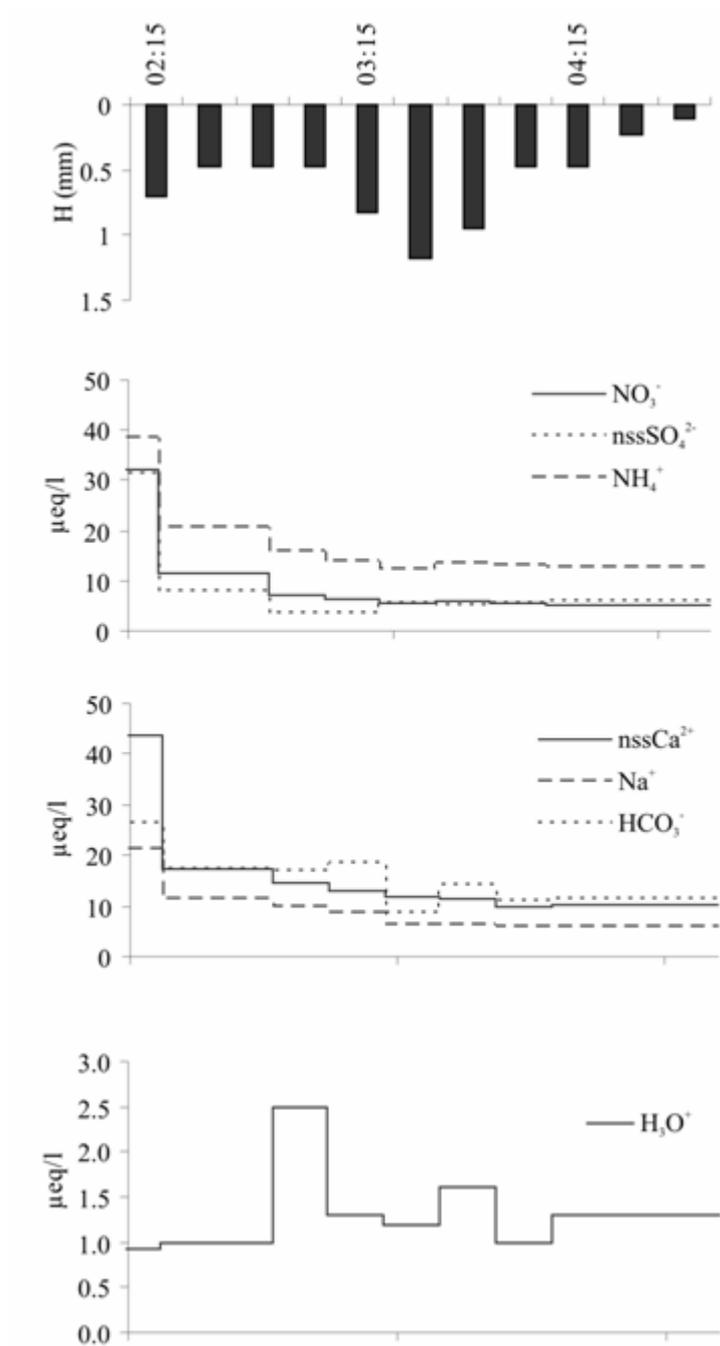


Figure II-12: Evolution of the chemical content and rainfall height for the 23-24/03/2006 event coming from sector 1.

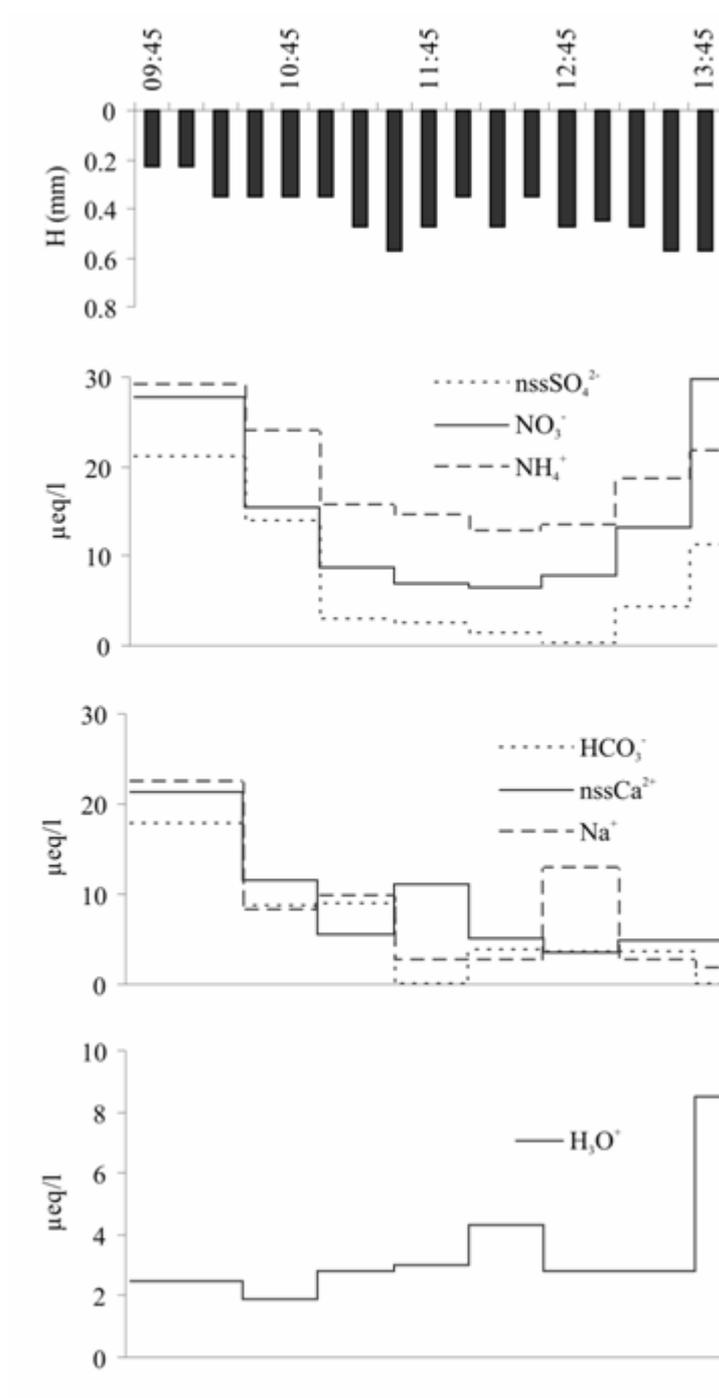


Figure II-13: Evolution of the chemical content and rainfall height for the 11/04/2006 event coming from sector 2.

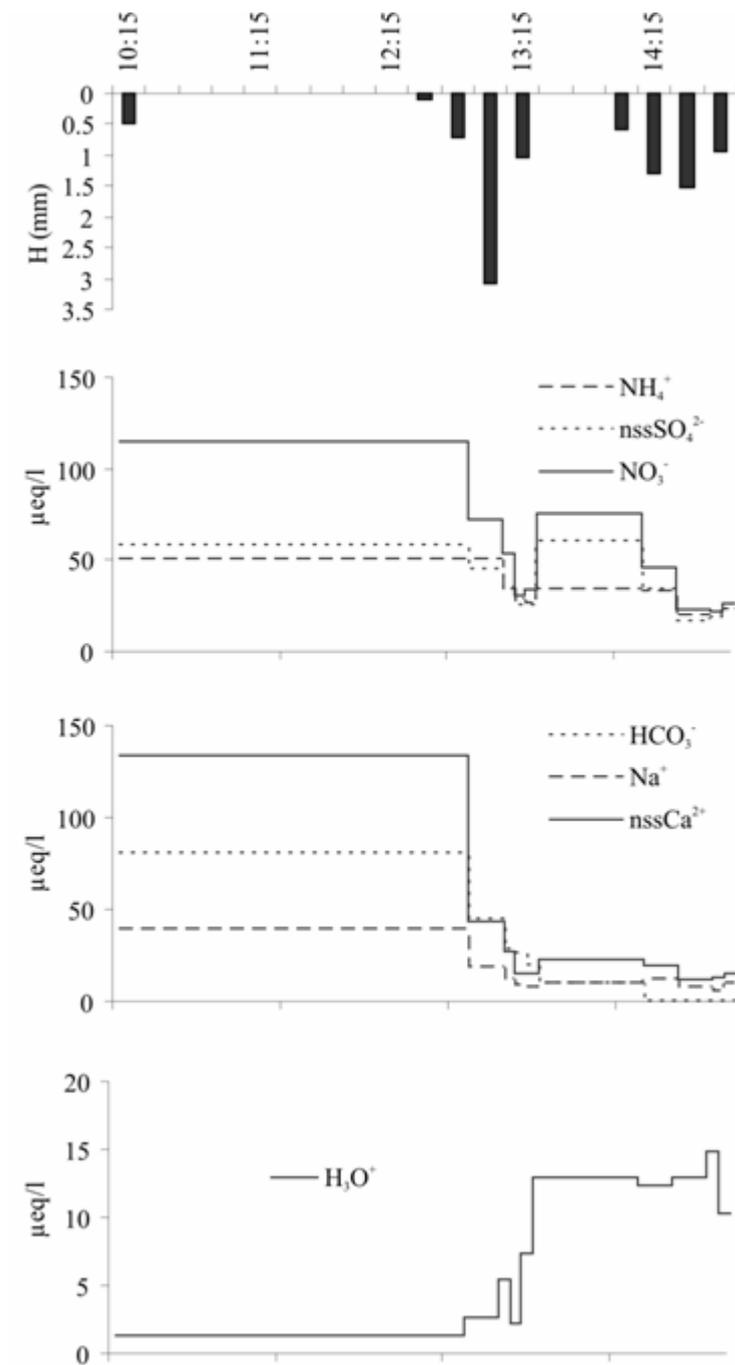


Figure II-14: Evolution of the chemical content and rainfall height for the 06/05/2006 event coming from sector 3.

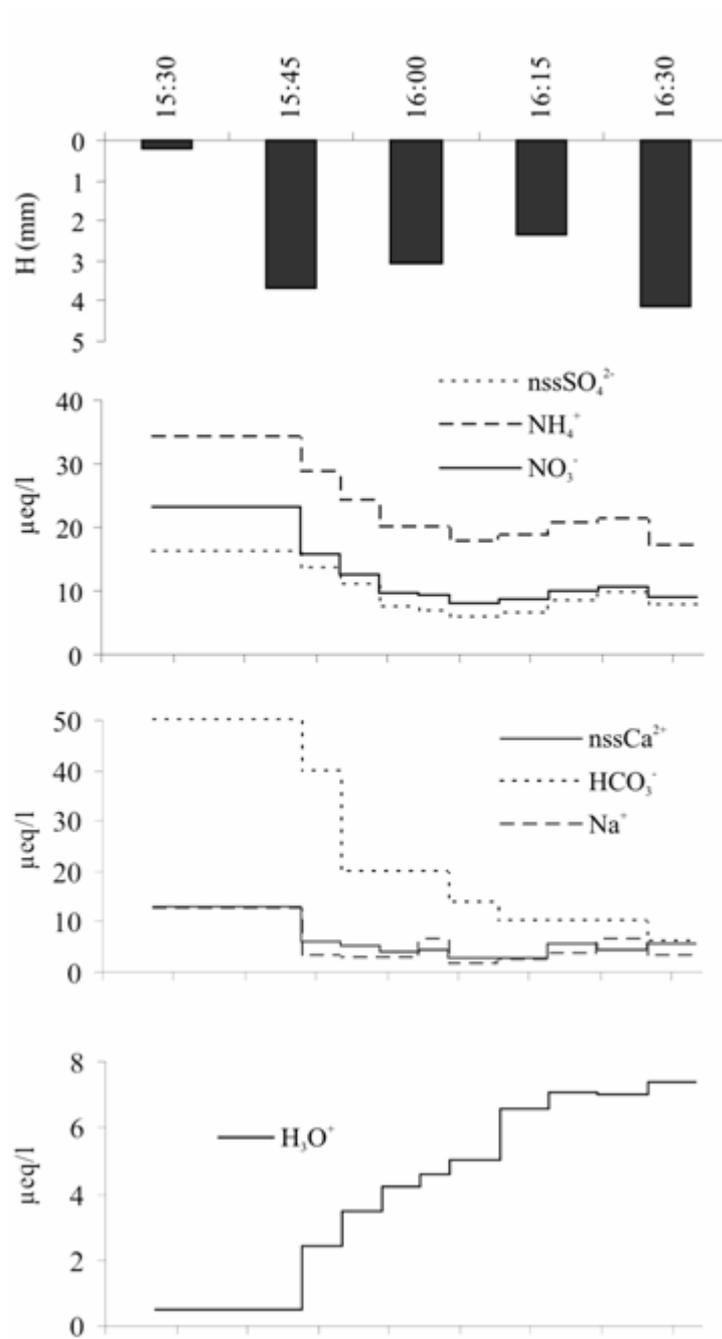


Figure II-15: Evolution of the chemical content and rainfall height for the 07/05/2006 event coming from sector 4.

Event	Provenance	Duration	H (mm)	Fractions	Mean Wind speed (m/s)	Mean Wind direction (°)	Mean E.C (µS/cm)	Mean pH
23-24/03/06	Sector 1	2 h 15	7.3	8	5.5 ± 0.7	167 ± 8	16.3 ± 8.0	5.9 ± 0.2
11/04/2006	Sector 2	4 h 00	7.1	8	3.3 ± 1.1	269 ± 60	6.5 ± 2.9	5.5 ± 0.2
06/05/2006	Sector 3	4 h 30	9.7	10	2.0 ± 1.6	134 ± 75	18.0 ± 10.0	5.2 ± 0.4
07/05/2006	Sector 4	1 h 00	9.3	10	2.5 ± 1.6	117 ± 63	7.6 ± 2.9	5.4 ± 0.4

Table 4: Mean characteristics of the four fractionated events.

The first fraction of the 23-24/03/06 event, coming from sector 1 (figure II-12), is characterised by the dominance of the NO_3^- , nssSO_4^{2-} and NH_4^+ (49%) whereas nssCa^{2+} , nssMg^{2+} and HCO_3^- account for 29% and Na^+ associated with ssCl^- and sea-salt fractions of Cl^- , SO_4^{2-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ for 22%. Last fraction of sector 1 is dominated by the terrestrial source (45%). This could be due to local anthropogenic influences. The relatively low acidity measured in all the sub-samples could be explained by neutralisation process by terrestrial species. Marine contribution is almost constant; a small decrease could be quoted from the beginning of the rain-event (22%) to the end (19%).

First and last fractions of the 11/04/2006 event, coming from sector 2 (figure II-13), show a predominance of anthropogenic components. In between, from fractions 4 to 6, contribution of anthropogenic source decreases whereas marine and terrestrial source supplies are relatively constant. At the end of the event, an increase in NO_3^- , NH_4^+ , nssSO_4^{2-} and H_3O^+ and the absence of decrease of the rainfall intensity may indicate a local recharge of anthropogenic and terrestrial species. The significant value of the wind speed during the event (5.5 m/s) coming from the North would indicate the influence of Clermont-Ferrand urban district. Moreover a rapid raise of the acidity is observed at the end of the event and attests that neutralisation of acidity can be observed preferentially at the beginning of a precipitation event due to carbonate dissolution.

The first fraction of the 06/05/2006 event, coming from sector 3 (figure II-14), is marked by high NO_3^- , nssSO_4^{2-} , nssCa^{2+} and HCO_3^- content. The first sub-sample is the result of little rainfall episodes occurring before the beginning of the major part of precipitation. The chemical content decreases from fraction 1 to 5. An interruption of the rain, between 13h15

and 13h45, allows a reloading of the below-cloud atmosphere that affects more peculiarly anthropogenic components. This fact can be related to a possible contribution of local sources of pollutants or a reloading of clouds by long range transported components; although the air-mass that generates the whole event of the 06/05/2006 is coming from the South, for the period comprised from 13h and 14h30, the wind comes from the North.

The 07/05/2006 event due to local weather pattern (figure II-15) shows high concentrations in HCO_3^- and NH_4^+ . From the beginning to the end of the rainfall event, concentrations of all components decrease, except $[\text{H}_3\text{O}^+]$. This indicates an efficiency of the below cloud scavenging process. Increasing acidity can be due to the removal of carbonated species below cloud as it can be seen with the decrease of non sea-salt calcium, bicarbonates and ammonium. Indeed, the concentration of this latter is three times lower at the end of the event than in the first sample.

The slight increase of the concentrations in NO_3^- , NH_4^+ , nssSO_4^{2-} for the 7th and the 8th samples corresponds to lower rainfall intensity (e.g. coming from less diluted parts of cloud) whereas concentrations in other components remain constant. This implies a great contribution of anthropogenic species as long-range aerosol loading *i.e.* condensation nuclei.

Changes in solute concentrations over time within events are likely to be a function of the relative fraction of fine to coarse aerosols (Germer et al., 2007). The fine aerosol fraction ($< 5 \mu\text{m}$) is predominant within clouds and responsible for rainout (Lim et al., 1991), while the coarse fraction of aerosols, which is subject to gravitational deposition, is more important in washout (Seinfeld and Pandis, 1998; Saha and Moorthy, 2004). Indeed, the collection efficiency varies mainly with the size of the aerosol particles (Chate and Kamra, 1997; Chate et al., 2003). Gaseous species such as NO_x , SO_x and NH_3 are then predominantly removed during in-cloud processes, whereas coarse mode (terrestrial species) is efficiently deposited during washout. Wet deposition of H_3O^+ increases during the event, the highest part being deposited in the last precipitation sample fractions. This increasing acidification may be due to the high neutralisation effect at the beginning of the event. This effect can happen when raindrops impact and dissolve atmospheric particles containing alkaline substances, especially carbonates.

Neutralising species can be also associated with NO_3^- , nssSO_4^{2-} and NH_4^+ , forming NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, CaSO_4 , as can be seen from the important flux of anthropogenic

species such as non sea-salt calcium in the first sample. It would be consistent with the fact that anthropogenic species remain an important source and that acidity flux is low at the beginning of the event. This fact is linked to the acidity evolution during the four events. The major H_3O^+ flux occurs during the last fractions of the rainfall event. The rural environment of Opme consists of agriculture land and calcareous Oligocene fields and is then an important source of neutralising species (calcium carbonate). This local characteristic may justify the dominance of calcium in the composition of rain coming from the four air-masses patterns. The proximity of Clermont-Ferrand agglomeration can also induce anthropogenic feature of the rainwater at the beginning or during the event. These facts highlight the importance of local meteorological conditions (speed and direction of wind, humidity of ground) to understand chemical signature of a single rain event.

II.1.2.4. Conclusion

Based on 217 rain samples, this study primarily shows that rainfall chemistry at Opme meteorological station is dominated by terrestrial elements with a quite neutral pH. The statistical approach through a factor analysis, revealed that neutralisation is the main process affecting the rainwater chemistry, in agreement with pH measurements.

Taking into account the main air-masses pattern at Opme, this work reveals differences in solute concentrations according to geographical long-range origin. Indeed, whereas sector 1 (Atlantic) and sector 3 (Mediterranean) events are the most diluted, the concentrations increase markedly in the events coming from the sector 4 (local) and the sector 2 (Northern and Eastern Europe). This is probably due to the high flux of aerosols in this industrial area of Europe. In particular it was shown that nitrate and acidity are preferentially carried by these rain events. The highest concentrations of marine species (Na^+ , ssCl^-) and in nssCa^{2+} are also measured for sector 2. Concerning the neutralisation, it was demonstrated that this process is unspecific (involving both nssCa^{2+} and NH_4^+) for sector 1, 3 and 4, but it concerns only NH_4^+ for sector 2. This characteristic can restrain the neutralisation process and account for the acid pH distribution of this last sector.

Considering the chemical variability during four single events, it appears that the major part of chemical content is scavenged during the three first fractions of the rainfall. This highlights the great influence of washout on the final composition of the rainwater. It especially contributes to the deposition of large terrestrial aerosols, which neutralise acidity of the first

fractions of rainwater and anthropogenic species coming from Clermont-Ferrand urban district. Then, at an infra-event scale, local meteorological phenomena could strongly alter the long-range signatures and account for leading factors of chemical variability of the meteoric water.

II.2. Détermination de la composition chimique et isotopique des pluies sur le bassin d'Argnat

II.2.1. Caractérisation des pluies à Sayat et implications des résultats obtenus à Opme dans la définition du signal d'entrée des aquifères de la Chaîne des Puys

L'étude des précipitations à Opme permet de définir une typologie de la composition chimique des précipitations en fonction de l'origine des masses d'air. Dans l'objectif de caractériser le signal d'entrée sur le bassin d'Argnat, préalable indispensable à l'étude des transferts dans les aquifères volcaniques, les précipitations échantillonnées hebdomadairement à la station météorologique de Sayat ont fait l'objet, comme pour Opme, d'analyses en éléments majeurs. Afin de déterminer si les résultats obtenus à Opme permettent d'identifier les facteurs influençant la nature de la recharge des aquifères de la Chaîne des Puys, nous avons mené une étude comparative des caractéristiques hydroclimatiques et chimiques des précipitations échantillonnées sur les deux sites de prélèvements.

La figure II-16 montre que les hauteurs de pluies sont légèrement plus élevées à Sayat (1238 mm) qu'à Opme (1010 mm) durant la période commune d'échantillonnage (décembre 2005-mai 2007). Le nombre de jours de pluie est de 243 jours à Sayat et 282 jours à Opme. L'évolution des hauteurs de précipitations au cours de l'année montre que la quantité précipitée à Sayat est plus importante en automne et en hiver (décembre 2005- mars 2006 et octobre 2006 - mars 2007). Opme est en revanche plus arrosé au printemps et en été. Cette différence peut s'expliquer par la distance qui sépare les sites de prélèvement de l'obstacle orographique que constitue la Chaîne des Puys. La station de Sayat est à environ 5 km des sommets, tandis que Opme est localisé 15 km à l'Est, à proximité du bassin de la Limagne (*cf.* figure I-2). Cette position favorise l'échantillonnage d'événements convectifs, vecteurs de fortes quantités d'eau en été (Bouchet, 1987).

Cependant, on observe globalement pour les deux sites une période plus sèche en hiver (décembre, janvier, février), puis des précipitations abondantes à partir de mars.

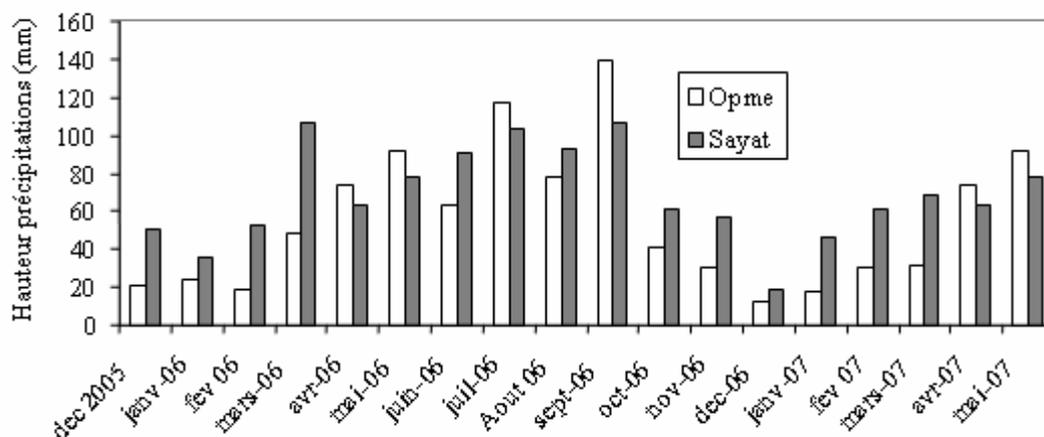


Figure II-16 : Hauteurs mensuelles de précipitations (mm) pour les stations d'Opme et Sayat pour la période commune de prélèvement.

Du point de vue de la chimie, compte tenu de la forte influence locale sur la composition des eaux météoriques, la comparaison de la signature chimique des pluies de Sayat et d'Opme est basée sur la composition moyenne des dernières fractions des pluies échantillonnées au moyen du pluviocollecteur séquentiel (cf. figure II-11). Les analyses chimiques des précipitations hebdomadaires à Sayat (tableau II-1) montrent une dominance des éléments terrigènes (Ca^{2+} , HCO_3^-) et de NH_4^+ . Les autres éléments, d'origine anthropique ou marine, en particulier NO_3^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Cl^- , présentent des teneurs moyennes situées dans des gammes de valeur similaires. Le pH moyen est de 5,5.

La typologie chimique des pluies de Sayat est donc comparable à celle des apports longue distance à Opme. La signature chimique des précipitations tombant à Argnat peut donc être explicitée par les résultats obtenus à Opme.

	C.E ($\mu\text{S/cm}$)	pH	HCO_3^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Moyenne	26,6	5,9	62,7	59,3	53,0	28,0	3,8	48,3	57,4	27,9	24,9	112,9
Minimum	5,0	4,1	0,0	3,7	0,6	0,0	0,0	2,0	0,0	1,9	0,0	0,0
Maximum	114,0	7,3	180,0	532,3	587,4	158,2	197,9	488,1	355,1	332,6	212,6	584,3
M. pond.	14,7	5,5	50,5	29,1	25,3	21,3	1,2	23,6	39,0	13,0	24,8	113,2

Tableau II-1 : Composition chimique moyenne des précipitations à Argnat ($\mu\text{eq.l}^{-1}$).

Par conséquent, nous pouvons en déduire que le signal d'entrée du système d'Argnat provient, comme les pluies à Opme, de masse d'air d'origine atlantique ou méditerranéenne. Elles correspondent à 60% des flux de précipitations sur le bassin d'Argnat et sont majoritairement pourvoyeuses d'éléments terrigènes.

II.2.2. Détermination de la signature isotopique ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) du signal d'entrée du bassin d'Argnat

Les isotopes stables de la molécule d'eau peuvent être utilisés pour identifier l'origine du signal d'entrée qui alimentent les aquifères, en particulier estimer les altitudes d'alimentation et déterminer les relations entre les circulations souterraines et les eaux de surface. La connaissance de la signature isotopique associée à ces précipitations constitue ainsi un préalable à l'étude des transferts chimiques au sein des terrains volcaniques du bassin d'Argnat.

II.2.2.1. Fractionnements isotopiques et droite météorique

La distribution des isotopes stables de l'hydrogène et de l'oxygène est fortement dépendante du fractionnement existant entre les phases solide, liquide et vapeur. L'eau est un dipôle électrique, caractère lié à l'existence de liaisons hydrogènes dont la force dépend des isotopes engagés (Banton et Bangoy, 1999). Une liaison avec un isotope léger (^{16}O , ^1H) a une pression de vapeur plus faible qu'une liaison avec un isotope lourd (^{18}O , ^2H). Ainsi, lors d'une évaporation, le passage de la phase liquide à la phase vapeur est favorisé pour les molécules à contenu isotopique léger. La phase vapeur est alors appauvrie en isotopes lourds, tandis que le liquide résultant est enrichi en isotopes lourds. Le processus est inverse lors d'une condensation.

Le fractionnement à l'équilibre entre liquide et vapeur est décrit par un coefficient de fractionnement α (Clark et Fritz, 1997) :

$$\alpha_{l-v} = R_l / R_v = (1000 + \delta_l) / (1000 + \delta_v) \quad (\text{équation 7})$$

où les indices l et v se réfèrent aux phases liquide et vapeur, R est le rapport d'abondance de chaque phase (cf. paragraphe I.4.2.3) ; les notations δ caractérisent la signature isotopique des deux phases. L'enrichissement isotopique ε_{l-v} (en ‰) de la phase liquide (l) par rapport à la phase vapeur (v), est défini par :

$$\varepsilon_{l-v} = (\alpha_{l-v} - 1) * 1000 \quad (\text{équation 8})$$

Les fractionnements isotopiques à l'équilibre étant caractérisés par des valeurs très légèrement supérieures à l'unité, le terme $[\alpha_{l-v} - 1]$ tend vers des valeurs très faibles, d'où l'approximation suivante :

$$\alpha_{l-v} - 1 \cong \ln \alpha_{l-v} \rightarrow \varepsilon_{l-v} \cong 1000 * \ln \alpha_{l-v} \cong \delta_l - \delta_v \quad (\text{équation 9})$$

L'évolution de la composition isotopique des eaux naturelles commence lors de l'évaporation au-dessus des océans et la formation des masses d'air humide. L'évaporation dépend de plusieurs facteurs : la température de surface, la vitesse du vent, la salinité et l'humidité atmosphérique.

Lors de la formation des gouttes de pluie par saturation en humidité, la vapeur d'eau se condense en pluie ou neige pour maintenir l'équilibre thermodynamique. Les rapports isotopiques mesurés dans les précipitations sont alors le résultat du processus de genèse de la vapeur et des phénomènes intervenants lors du transport de la masse d'air vers et sur le continent (Rozanski *et al.*, 1993). En atmosphère saturée, le fractionnement à l'équilibre dans le nuage, entre vapeur et phases condensées, enrichit préférentiellement la pluie (ou la neige) en isotopes lourds. La phase vapeur évolue donc vers des termes de plus en plus appauvris en ^{18}O et ^2H (figure II-17), conformément à une distillation de Rayleigh (condensation adiabatique ; Clark et Fritz, 1997) :

$$R = R_0 f^{(1-\alpha)} \quad (\text{équation 10})$$

où

R_0 : composition isotopique initiale, f : fraction de liquide restant, R : composition isotopique de f , α : facteur de fractionnement à l'équilibre.

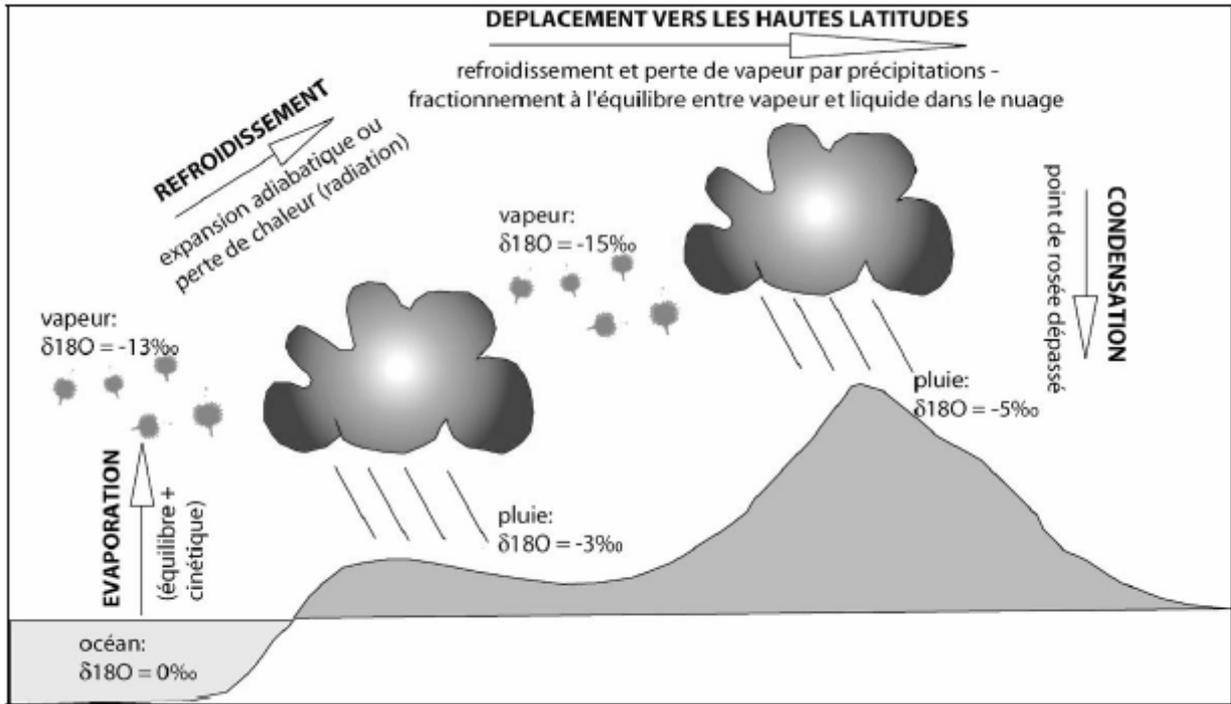


Figure II-17 : Processus d'évaporation – transport – condensation des masses nuageuses et rapports isotopiques (d'après Gal, 2005).

Une relation linéaire entre les rapports isotopiques de l'oxygène et de l'hydrogène est donc induite par la thermodépendance des fractionnements isotopiques à l'équilibre. Cette relation a été montrée par Friedman (1953) et Craig (1961) à partir des données isotopiques collectées sur des stations réparties à travers le monde. Cette Droite Météorique Mondiale (DMM ou Global Meteoric Water Line) a pour équation :

$$\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + d \quad (\text{équation 11})$$

avec d= excès en deutérium

Cette droite peut être considérée comme une mesure du degré moyen de "rain-out" d'une masse d'air donnée entre sa région source et le site où elle se transforme en précipitations. La pente de 8 est déterminée par le rapport entre les facteurs de fractionnement à l'équilibre du ^{18}O et du ^2H .

Le concept d'excès en deutérium (d) a été défini en 1964 par Dansgaard :

$$d = \delta^2\text{H} - 8 \delta^{18}\text{O} \quad (\text{équation 12})$$

L'excès en deutérium augmente avec (1-h), h étant l'humidité relative de l'air des masses d'air océanique (Gonfiantini, 1998). L'ordonnée à l'origine de 10‰ de la droite météorique mondiale correspond à une humidité relative moyenne de 81% (Jouzel, 1986). Elle est particulièrement fréquente pour les stations soumises à un régime de perturbations océaniques simples (Craig, 1961). La valeur de d varie par ailleurs, lorsque la condensation s'effectue à partir de masses d'air d'origines différentes (évaporation continentale, mer fermée, évapotranspiration...). Ainsi, schématiquement, il est possible de localiser l'origine des masses d'air en Europe de l'Ouest : $d \approx 10\text{‰}$ pour une origine atlantique, $d \approx 22\text{‰}$ pour une masse d'air provenant de la Méditerranée orientale (Gat et Carmi, 1970), $d \approx 14\text{‰}$ pour une masse d'air provenant de la Méditerranée occidentale (Celle, 2000).

II.2.2.2. Détermination de la Droite Météorique du Bassin d'Argnat (DMBA)

La détermination de la Droite Météorique de Bassin d'Argnat (DMBA) se base sur 43 échantillons hebdomadaires de précipitations prélevés à la station météorologique de Sayat, durant la période avril 2006 - avril 2007 (figure II-18). Les pluies de faibles hauteur ($H < 2$ mm) ont été éliminées, afin de ne pas prendre en compte des échantillons ayant subi un fractionnement isotopique important lié à l'évaporation pouvant se produire entre l'événement de précipitation et le moment de l'échantillonnage.

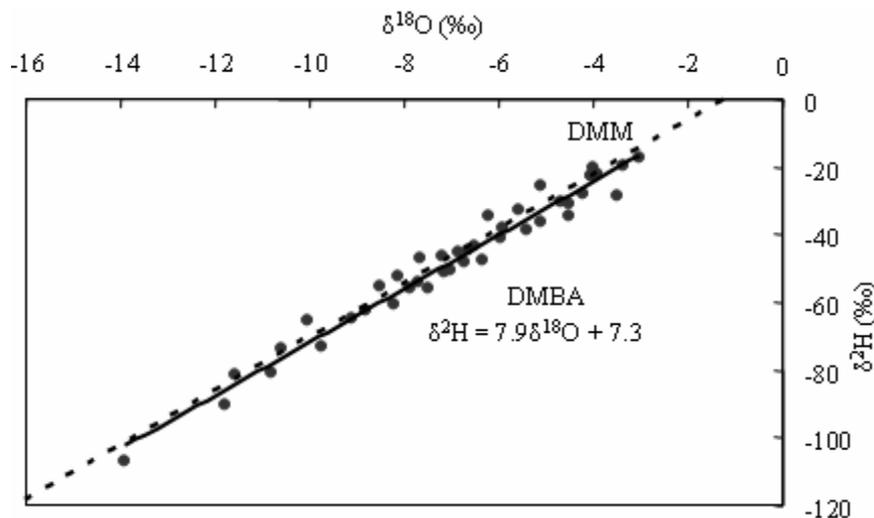


Figure II-18 : Droite Météorique du Bassin d'Argnat (DMBA), la DMM est la Droite Météorique Mondiale d'équation $\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$.

La droite est proche de celle déterminée à partir des précipitations journalières dans un contexte similaire par Gal (2005) dans le massif du Forez à Saint-Just-Saint-Rambert (45°30'01 N, 4°14'26 E, z= 420 m).

$$\delta^2\text{H} = 7,80 \delta^{18}\text{O} + 5,5 \quad (n= 312)$$

Les valeurs moyennes des teneurs isotopiques dans les précipitations du bassin d'Argnat, pondérées par les hauteurs d'eau, sont $\delta^{18}\text{O} = -6,9\%$ et $\delta^2\text{H} = -47,3\%$. L'excès en deutérium, calculé à partir d'une pente théorique de 8 est $d = 8,1$.

Cette droite présente donc une pente (a) et un excès en deutérium (d) plus faibles que ceux de la droite météorique mondiale (Craig, 1961 : $\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$). Des modifications des valeurs de a et d peuvent survenir lorsqu'une évaporation se produit après la condensation, en particulier au cours de la chute de la goutte de pluie. Il s'en suit un enrichissement isotopique de l'eau en phase liquide, habituellement le long des droites d'évaporation ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$) avec des pentes inférieures à 8, provoquant une diminution concomitante de l'excès en deutérium (Clark et Fritz, 1997). Les échantillons de pluie ne représentent alors pas nécessairement la composition dans le nuage. Bolin (1958) a calculé que seules les averses les plus fortes, d'intensité supérieure à 10 mm.h^{-1} , sont représentatives de la composition de la précipitation à la base du nuage, quand il se situe à une altitude d'environ 1000 m au-dessus du sol (*in* IAEA/UNESCO, 2000). Ainsi Rozanski *et al.* (1982) montrent que la droite météorique calculée pour l'ensemble des stations continentales européennes du réseau de l'AIEA (Agence Internationale de l'Energie Atomique), présente des valeurs de pente ($6 < a < 7,6$) et d'excès en deutérium ($-6,3 < d < 6,5$) reflétant l'influence de l'évaporation des gouttes.

L'effet de l'évaporation des gouttes s'exprime également de manière saisonnière et peut être visualisé en discriminant les pluies hivernales et les pluies estivales (Gonfiantini, 1998 ; Celle, 2000). Pour cela, nous avons établi deux droites de régression (figure II-19) : une droite pour la période chaude (avril 2006-septembre 2006), une droite pour la période froide (octobre 2006-mars 2007).

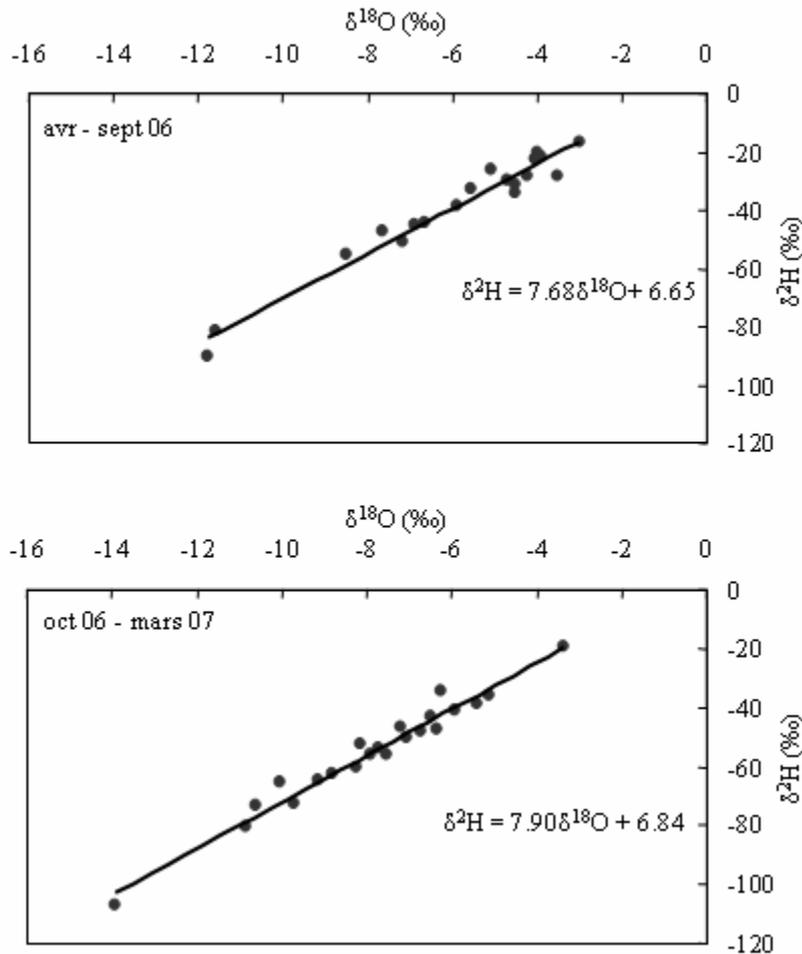


Figure II-19 : Variations saisonnières de la DMBA.

La pente obtenue pour la saison chaude ($a = 7,68$) est inférieure à celle de la saison froide ($a = 7,90$), ce qui tend à confirmer les phénomènes d'évaporation. Cet effet est logiquement plus important dans l'atmosphère plus chaude et plus sèche en été. En période froide, la forte humidité et les températures basses provoquent une évaporation réduite, la pluie a une signature plus proche de celle du nuage.

L'effet de foehn induit un réchauffement des masses d'air suite à la condensation des gouttes par effet d'altitude et peut favoriser ces processus évaporatoires. Les précipitations qui interviennent sur le versant ouest du relief entraînent une diminution de la quantité d'eau liquide contenue dans le nuage et une augmentation de la température de la parcelle d'air. En conséquence, au cours de la descente le long du versant est, la base du nuage se trouvera à un niveau plus élevé, du fait du gradient de température plus important; la distance entre la base du nuage et le sol augmentant, ce phénomène favorise l'évaporation des gouttes lors de leur

chute. La position de la station météorologique de Sayat, dans la partie basse du bassin d'Argnat ($z = 550$ m) et sur la partie est de la Chaîne des Puys, est donc un facteur déterminant dans l'acquisition de la composition isotopique de la pluie.

Il s'avère ainsi difficile de déterminer l'origine des masses d'air à partir des données isotopiques, les excès de deutérium moyens étant faibles par rapport aux valeurs classiquement rapportées dans la littérature. Toutefois, la station de Sayat semble être influencée par des pluies majoritairement à signature Atlantique, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus à Opme (cf. table 3).

II.3. Quantification du signal d'entrée : Estimation de l'infiltration efficace sur le bassin d'Argnat

La quantification du signal d'entrée nécessite de prendre en compte deux termes : 1) le volume précipité sur le bassin et 2) les processus secondaires tels que l'évaporation et la transpiration des végétaux. Ces paramètres présentent d'importantes hétérogénéités dans la Chaîne des Puys, principalement dues à la présence d'obstacles orographiques qui influencent les quantités de précipitations entre la façade ouest et la façade est (Bouchet, 1987 ; Joux, 2002). L'importance de la recharge des aquifères est donc à la fois le reflet du contexte géologique et climatique.

Compte tenu de la morphologie du bassin versant, dont les altitudes s'échelonnent entre 380 m et 1159 m, il est important de prendre en compte les gradients altitudinaux selon lesquels varient les paramètres météorologiques tels que la température et la pluviométrie. A partir d'un Modèle Numérique de Terrain (MNT) couvrant la Chaîne des Puys, nous avons réalisé la carte hypsométrique du bassin versant d'Argnat (figure II-20) qui nous permettra d'intégrer ces variabilités altitudinales pour des tranches d'altitudes de 100 m. L'utilisation du MNT nous permet de connaître la surface de chaque tranche d'altitude (tableau II-2). La définition des limites du bassin s'est appuyée sur les données de Fournier (1983) et sur les données de forages de Belin *et al.* (1988).

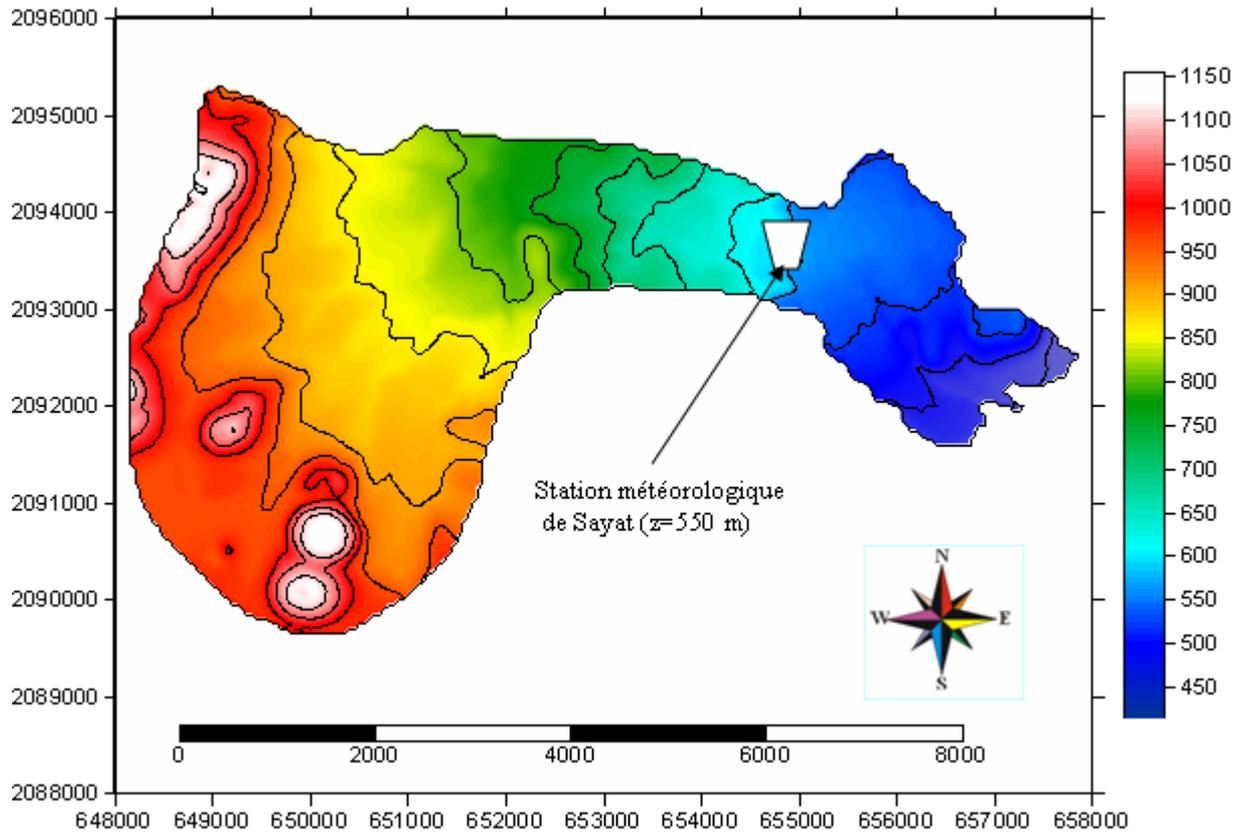


Figure II-20 : Carte hypsométrique du bassin d'Argnat.

Tranche d'altitude	Surface (km²)	% surface bassin
385-400	0,10	0,37
400-500	2,12	8,10
500-600	2,92	11,19
600-700	1,76	6,73
700-800	2,34	8,98
800-900	7,03	26,92
900-1000	6,81	26,07
1000-1100	2,37	9,09
1100-1159	0,67	2,55

Tableau II-2 : Répartition hypsométrique du bassin d'Argnat.

II.3.1. Estimation de la lame d'eau précipitée sur le bassin d'Argnat

Compte tenu de la disposition de notre secteur d'étude, il est à noter que la variation du relief d'ouest (haute altitude) en est (basse altitude) sur le bassin implique une redondance entre les deux principaux facteurs influençant l'augmentation de la pluviométrie, à savoir l'effet d'altitude et la distance par rapport à la crête de la Chaîne des Puys, induisant un effet de foehn (*cf* chapitre I). La détermination des gradients altitudinaux doit donc prendre en compte cette particularité.

Le calcul des gradients altitudinaux s'appuie sur les données météorologiques fournies par Météo-France et relevées sur des stations localisées sur le versant est de la Chaîne des Puys, sur ou à proximité de notre site d'étude : station météorologique de Volvic (45°52'30"N, 3°03'00"E, z = 472 m, code Météo-France : 63470001), station météorologique de Sayat (45°50'18"N, 3°02'42"E, z = 550 m, code Météo-France : 63417001), station météorologique de la Fontaine du Berger (45°47'54"N, 2°59'30"E, z = 971 m, code Météo-France : 63263005). Les données utilisées correspondent aux précipitations annuelles moyennes entre 1994 et 2007, période commune des mesures pour ces trois stations (figure II-21).

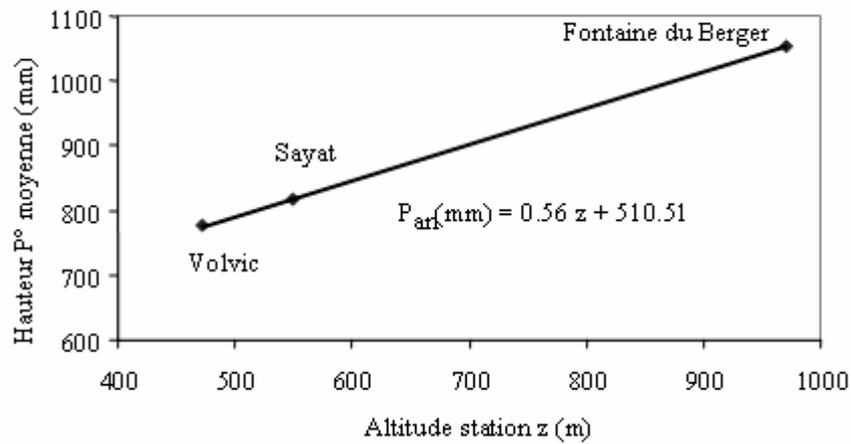


Figure II-21 : Détermination du gradient altitudinal pour le bassin d'Argnat.

Le gradient obtenu est de 56 mm/100 m. Il est identique à celui obtenu par Joux (2002) aux stations de Volvic et d'Orcines pour la période 1993-2000 et proche de celui de Barbaud (1983) obtenu en utilisant les normales 1951-1980 (57 mm/100 m) pour les stations de Aulnat, Aubière et Volvic.

Le gradient pluviométrique ainsi établi est utilisé pour estimer la lame d'eau moyenne précipitée sur le bassin (tableau II-3).

Tranche d'altitude	1994-2007	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
385-400	728	1005	759	740	589	665	920	629	862	663	558	704	539	780	784
400-500	761	1038	791	773	622	697	952	661	894	695	590	737	572	812	816
500-600	817	1094	847	829	678	753	1009	718	950	752	647	793	628	869	873
600-700	874	1150	904	885	735	810	1065	774	1007	808	703	849	685	925	929
700-800	930	1207	960	942	791	866	1121	830	1063	864	759	906	741	982	986
800-900	986	1263	1017	998	847	923	1178	887	1120	921	816	962	797	1038	1042
900-1000	1043	1320	1073	1055	904	979	1234	943	1176	977	872	1019	854	1094	1098
1000-1100	1099	1376	1129	1111	960	1035	1291	1000	1232	1034	929	1075	910	1151	1155
1100-1159	1144	1421	1174	1156	1005	1080	1335	1044	1277	1078	973	1120	955	1196	1200
Total bassin	964	1241	995	976	826	901	1156	865	1098	899	794	940	776	1016	1020

Tableau II-3 : Estimation de la lame d'eau précipitée annuelle en mm par tranche d'altitude.

La figure II-22 montre l'évolution du volume annuel précipité sur le bassin d'Argnat pour la période 1994-2007. Les volumes précipités en 2006 et 2007 (correspondant à notre période d'étude) sont proches de la moyenne calculée sur 14 ans ($25,2.10^6 \text{ m}^3.\text{an}^{-1}$) ; ils sont donc représentatifs de la lame d'eau précipitée annuellement sur le bassin d'Argnat.

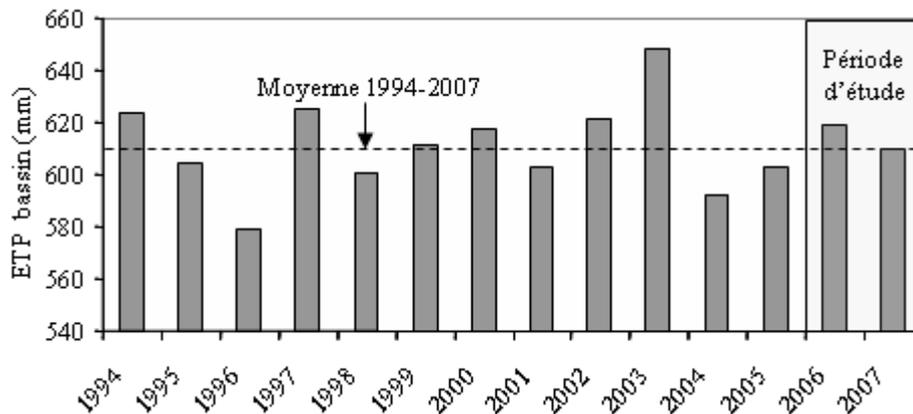


Figure II-22 : Evolution annuelle du volume d'eau précipitée sur le bassin d'Argnat entre 1994 et 2007.

II.3.2. Estimation de l'évapotranspiration

II.3.2.1. Choix de la méthode de calcul

Plusieurs méthodes permettent d'estimer ou de mesurer l'évapotranspiration. Des formules empiriques basées sur des mesures météorologiques (température, ensoleillement, vitesse du vent, etc...) ont été élaborées par différents auteurs (Musy et Higy, 2004). Ainsi la formule de Turc fait intervenir la température moyenne de l'air pour la période considérée et le rayonnement solaire global du mois. La formule de Penman permet d'évaluer l'évapotranspiration à partir du bilan énergétique mettant en jeu les échanges de chaleur par rayonnement, conduction et convection, entre la surface évaporante et son environnement, ainsi que les chaleurs latentes de changement d'état de l'eau. Cette méthode nécessite donc de nombreux paramètres d'entrée tels que la radiation solaire globale, la tension de vapeur de l'eau, la température moyenne de l'air, la vitesse du vent et l'albedo.

Toutes ces données n'étant pas disponibles sur notre secteur d'étude, nous avons dû utiliser la formule de Thornwaite qui permet de calculer l'Evapotranspiration Potentielle (ETP) en ne connaissant que la température. Ce paramètre étant une variable dépendante de l'altitude, nous avons estimé, comme pour la pluviométrie, son gradient altitudinal. Ce calcul s'est basé

sur les chroniques mensuelles des stations de Sayat et la Fontaine du Berger pour la période 1994-2007, la température à Volvic n'ayant pas été mesurée sur la même période. Le gradient obtenu de $-0,66^{\circ}\text{C}/100\text{ m}$ est comparable aux données régionales (tableau II-4).

Références		Période considérée	Gradient $^{\circ}\text{C}/100\text{m}$
Cette étude	Bassin d'Argnat	1994-2007	-0,66
Joux (2002)	Bassin de Volvic	1993-2000	-0,66
Barbaud (1983)	Bassin de Volvic	1951-1980	-0,65
Bouchet (1987)	Bassin d'Aydat	1964-1986	-0,6
Réménérias (1986)	Standard national		-0,6

Tableau II-4 : Gradients altitudinaux pour la température sur divers bassins de la Chaîne des Puys et standard national.

La formule de Thornwaite a ensuite été appliquée pour chaque tranche d'altitude du bassin (équation 13).

$$\text{ETP mensuelle (mm)} = 1.6 \times f \times \left(\frac{10T_m}{I}\right)^a \quad (\text{équation 13})$$

I : indice thermique annuel, i : indice thermique mensuel, a : constante, f : coefficient de correction fonction du mois et de la latitude (tableau II-5).

f	Janvier	Février	Mars	Avril	Mai	Juin
45 ^{ème} parallèle	0,8	0,81	1,02	1,13	1,28	1,29
f	Juillet	Août	Septembre	Octobre	Novembre	Décembre
45 ^{ème} parralèle	1,31	1,21	1,04	0,94	0,79	0,75

Tableau II-5 : Valeurs du coefficient de correction f pour le 45^{ème} parallèle.

L'évolution de l'ETP pour la tranche d'altitude 500-600 m, estimée par notre étude, est présentée dans la figure II-23. Afin de contrôler la validité de nos résultats, nous avons également tracé les résultats obtenus pour l'ETP_{TURC} à Volvic, pour la même tranche d'altitude, par Joux (2002).

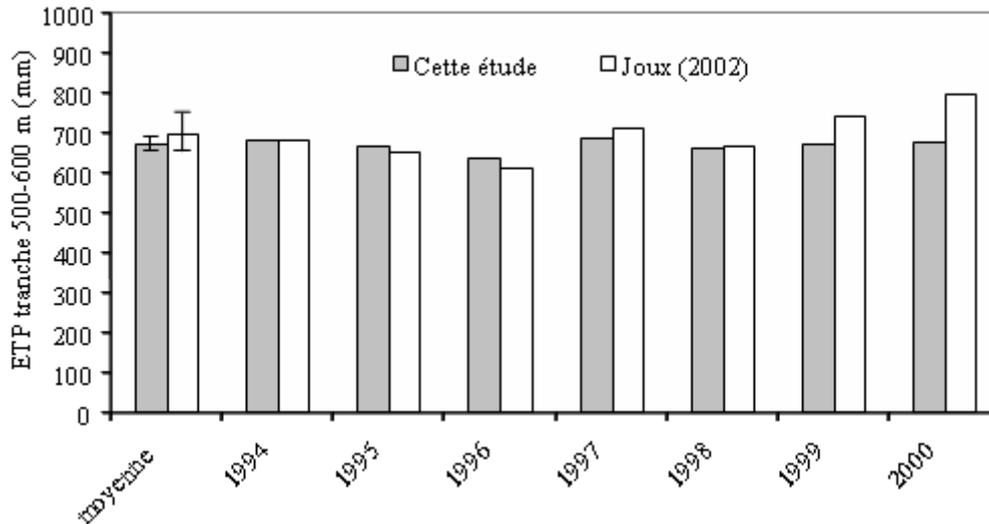


Figure II-23: Evolution annuelle de l'ETP pour la tranche d'altitude 500-600 m estimée sur les bassins d'Argnat et de Volvic (Joux,2002).

Excepté pour les années 1999 et 2000, nous pouvons voir que les valeurs sont du même ordre de grandeur. Les moyennes, en particulier, sont proches : $693 \pm 61 \text{ mm.an}^{-1}$ pour Joux (2002) et $667 \pm 16 \text{ mm.an}^{-1}$ pour notre étude. Nous pouvons donc considérer que notre approche montre des résultats satisfaisants.

Les résultats du calcul de l'ETP sont synthétisés dans le tableau II-6. Ils correspondent à la somme des ETP mensuels calculés pour chaque année et pour chaque tranche d'altitude du bassin d'Argnat.

Tranche d'altitude	1994-2007	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
385-400	707	719	699	671	720	698	710	710	699	707	759	690	703	723	699
400-500	693	705	686	658	706	684	696	697	685	695	743	677	688	708	686
500-600	670	682	663	635	683	661	672	674	661	673	715	653	662	682	664
600-700	647	659	640	613	660	637	648	652	638	652	688	630	638	657	643
700-800	625	637	618	590	637	615	625	630	616	632	662	607	615	632	622
800-900	603	615	596	570	616	592	602	608	594	613	637	584	593	609	602
900-1000	580	593	574	550	596	569	579	588	573	594	614	560	571	587	582
1000-1100	558	571	552	529	576	546	557	569	551	575	591	535	550	566	562
1100-1159	539	553	532	513	561	525	540	553	534	561	573	515	533	549	546
Total bassin	611	624	605	579	626	601	611	618	603	621	649	592	603	620	610

Tableau II-6: Estimation des ETP annuelles en mm par tranche d'altitude.

La figure II-24 montre l'évolution de l'ETP pour les 14 années de mesures. Les années correspondant à notre période de mesure présentent des ETP proches de la moyenne annuelle (ETP moyenne = 611 mm.an⁻¹).

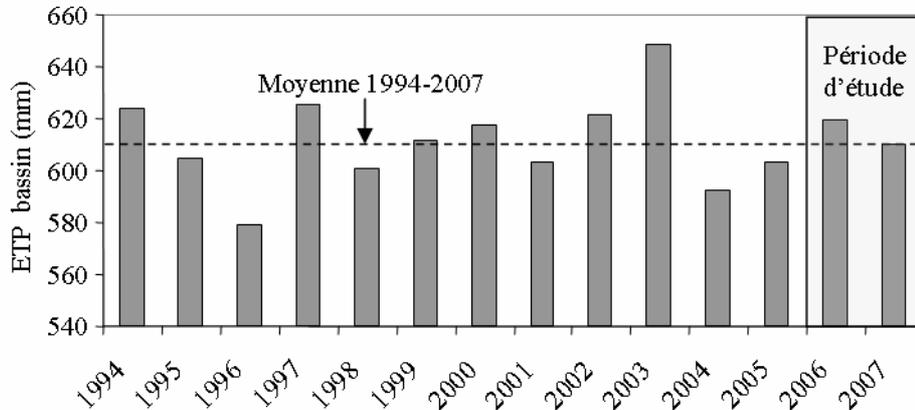


Figure II-24 : Evolution de l'ETP du bassin d'Argnat de 1994 à 2007.

II.3.2.2. Quantification de l'évapotranspiration réelle (ETR) et de l'infiltration efficace (IE)

L'évapotranspiration potentielle permet de rendre compte du pouvoir évaporant de l'atmosphère. Pour estimer la quantité d'eau qui rejoint les eaux souterraines, il est important de tenir compte de l'état hydrique du sol. L'évaluation de la lame d'eau réellement évapotranspirée (ETR) est donc nécessaire pour estimer la pluie efficace participant à la recharge de la nappe. A partir des pluies et ETP précédemment corrigées par l'altitude, le bilan en eau de chaque tranche d'altitude a été établi par la méthode de Thornwaite (1954). L'état hydrique du sol est appréhendé au moyen de la Réserve Facilement Utilisable (RFU) par la végétation. Celle-ci a été définie égale à 100 mm sur le bassin d'Argnat par Barbaud en 1983. Bouchet (1987) avait choisi une valeur de 80 mm pour le bassin de la Veyre tandis que Joux (2002) a opté pour une valeur égale à 65 mm pour caractériser la RFU du bassin de Volvic. Dans ce contexte, la validation d'une valeur est donc confrontée à des incertitudes. Pour contraindre l'effet de la variation de la RFU sur l'ETR, différentes valeurs comprises entre 60 et 120 mm ont donc été envisagées (figure II-25).

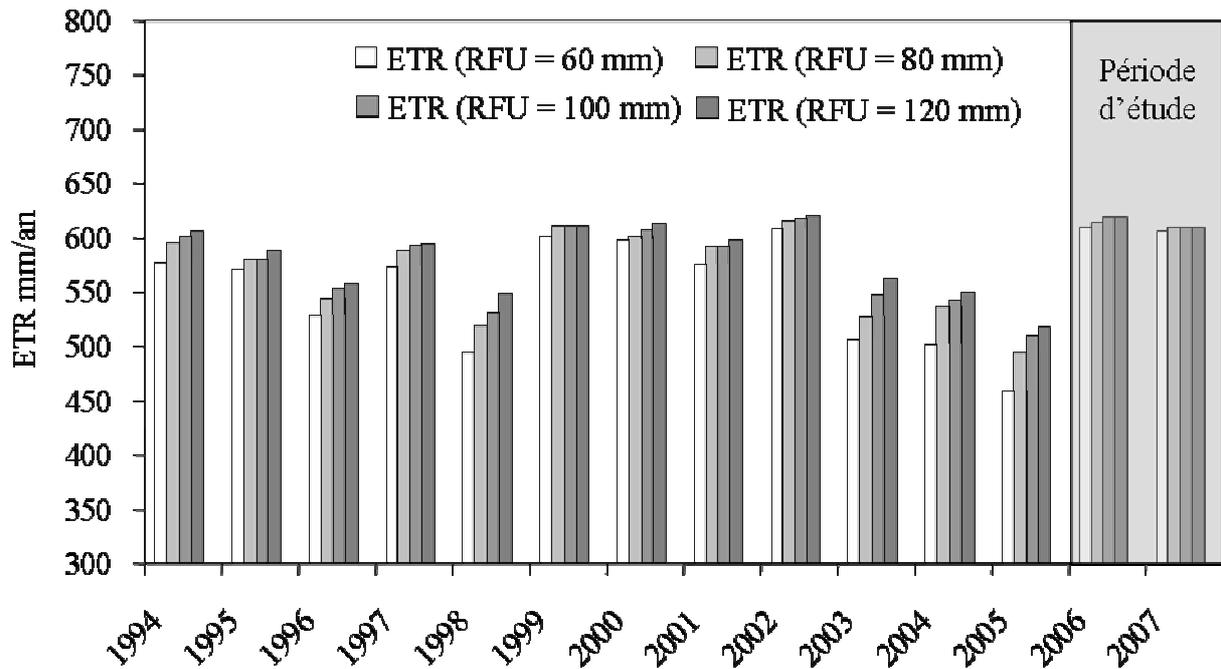


Figure II-25 : Comparaison de l'ETR pour différentes valeurs de RFU choisies pour le bassin d'Argnat

Cette comparaison montre qu'au sein du bassin d'Argnat, la modification, même importante du niveau maximal de la RFU ne fait pas varier de façon importante la quantité d'eau réellement évapotranspirée : A l'échelle annuelle, la variation maximale (obtenue pour 1998) de l'ETR pour les deux valeurs extrêmes de la RFU (*i.e.* 60 et 120 mm) est de 11 %. Pour les années 2006 et 2007 correspondantes à notre période d'étude, la variation de la RFU n'influence guère l'ETR. Dans ce contexte, il semble que le choix de la hauteur d'eau correspondante à la RFU puisse être relativement large ; Nous avons donc sélectionné une RFU identique à celle de Barbaud (1983) soit 100 mm afin de comparer au mieux nos résultats sur le bassin d'Argnat.

Le tableau II-7 montre la variabilité annuelle de l'ETR pour une RFU de 100 mm durant la période 1994-2007. La comparaison de l'ETP et de l'ETR, calculées précédemment, est reportée sur la figure II-26.

Tranche d'altitude	moyenne	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007
385-400	607	622	522	544	531	482	710	610	619	623	400	473	444	644	699
400-500	603	614	523	542	536	483	696	611	614	658	477	474	447	708	686
500-600	636	599	598	540	543	486	672	646	606	673	486	475	452	682	664
600-700	647	585	584	538	624	533	648	652	638	652	495	475	458	657	643
700-800	625	637	618	590	637	527	625	630	616	632	540	594	514	632	622
800-900	603	615	596	570	616	553	602	608	594	613	575	584	513	609	602
900-1000	580	593	574	550	596	538	579	588	573	594	567	560	545	587	582
1000-1100	558	571	552	529	576	546	557	569	551	575	591	535	550	566	562
1100-1159	539	553	532	513	561	525	540	553	534	561	573	515	533	549	546
Total bassin	580	602	580	554	593	531	611	607	591	618	547	544	509	619	610

Tableau II-7 : Estimation de l'ETR pour chaque tranche d'altitude.

L'ETR calculée est comparable à l'ETP, en moyenne, à l'échelle du bassin versant d'Argnat (respectivement 580 et 611 mm.an⁻¹). Ceci signifie, qu'à l'échelle annuelle, les conditions hydriques du sol permettent généralement de satisfaire l'ETP. L'ETR estimée pour les années 2006 et 2007 est proche de la valeur moyenne calculée sur 14 ans et donc représentative de l'ETR du bassin versant.

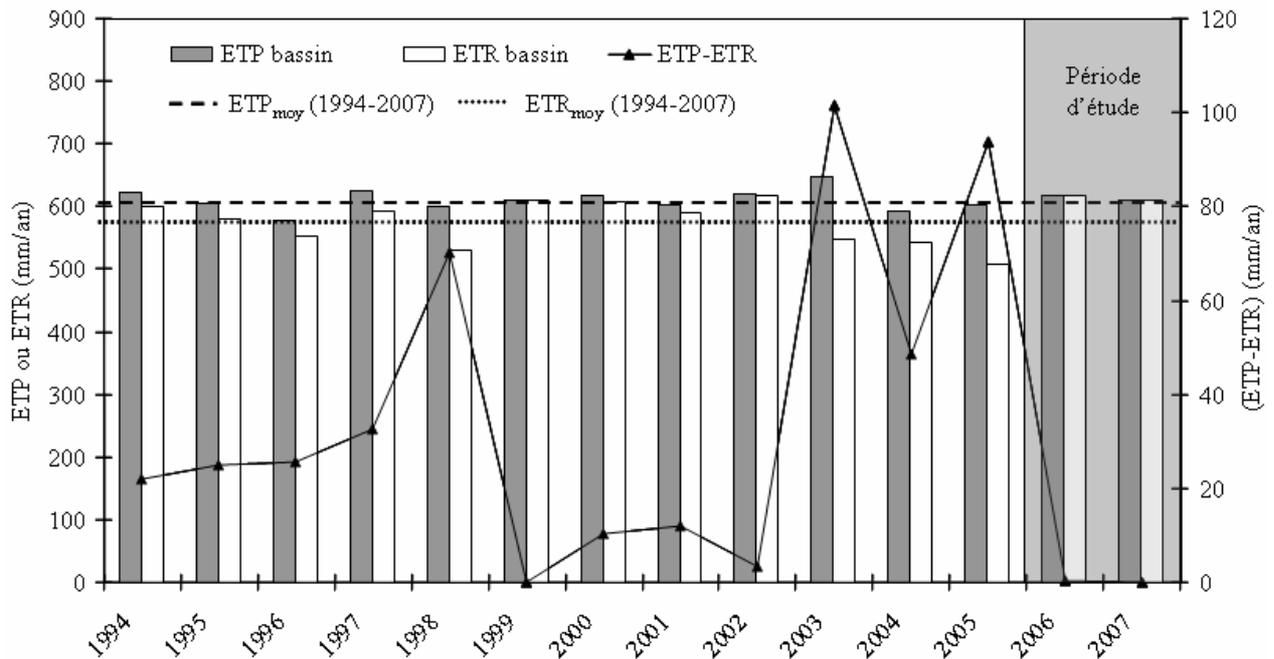


Figure II-26: Evolution de l'ETP et l'ETR du bassin versant d'Argnat de 1994 à 2007.

Le calcul de la pluie efficace moyenne mensuelle (P-ETR) pour l'ensemble du bassin sur la période 1994-2007 est reporté sur la figure II-27. Dans le contexte de notre étude, la part du ruissellement a été occultée ; le ruissellement est inexistant sur les formations volcaniques du bassin (Livet, 2001) et lorsqu'il existe sur les zones de socle bordières, celui-ci n'a d'autre issue que de s'infiltrer au contact des formations volcaniques. Par conséquent, nous pouvons assimiler la pluie efficace à l'infiltration efficace. La figure II-27 montre, pour la période 1997-2004, que la recharge se produit tout au long de l'année à l'échelle du bassin mais qu'elle varie significativement selon les mois considérés. Nous pouvons ainsi identifier deux périodes distinctes dans le cycle hydrologique :

- une période de recharge maximale de novembre à avril. La pluviométrie importante de ce dernier mois permet généralement de compenser les pertes en eau liée à la reprise de la croissance des végétaux (évapotranspiration) ;
- une période relativement déficitaire de mai à octobre.

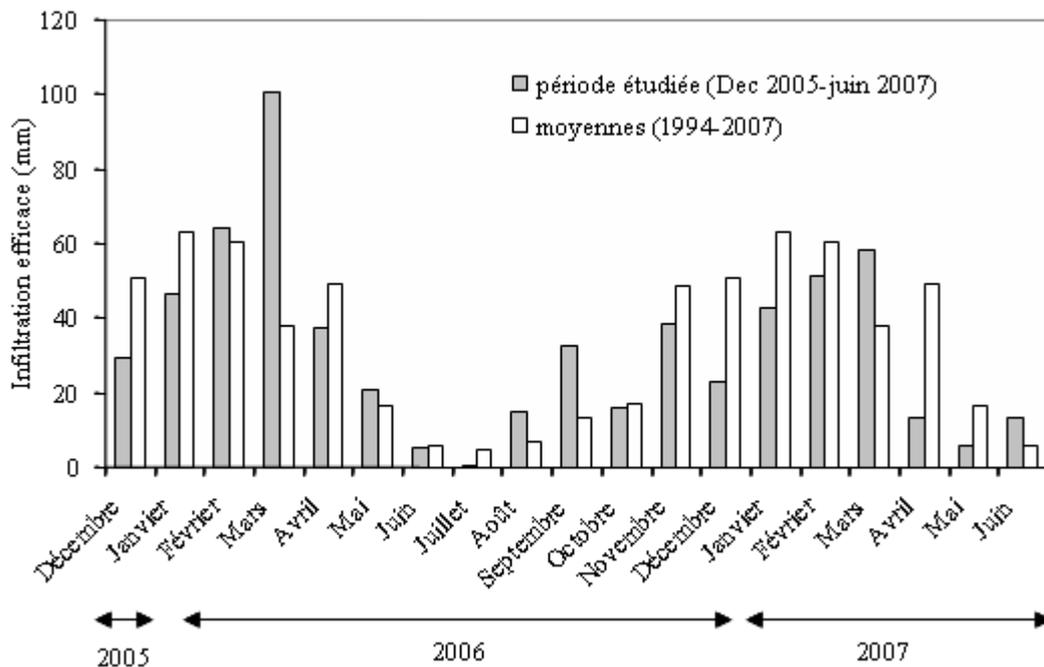


Figure II-27 : Infiltration efficace sur le bassin d'Argnat pour la période d'étude. Comparaison avec les valeurs moyennes pour la période 1994-2007.

L'évolution mensuelle de l'ETR calculée pour notre période d'étude montre globalement la même tendance que la moyenne 1994-2007. Il faut cependant noter un déficit en décembre 2005 et janvier 2006 et pour l'hiver 2006-2007. En revanche, il apparaît que la recharge a été particulièrement excédentaire en mars 2006 avec 100 mm d'infiltration efficace contre 38 mm.an⁻¹ pour la moyenne 1994-2007. Par conséquent, l'année 2006 est une année globalement excédentaire avec 400 mm d'infiltration efficace alors que la moyenne est de 375 mm.an⁻¹. A l'inverse la période de janvier à juin 2007 est nettement déficitaire : 185 mm d'infiltration efficace contre 233 mm.an⁻¹ en moyenne.

L'analyse de l'infiltration efficace au sein du bassin montre que la recharge varie selon la tranche d'altitude considérée (figure II-28).

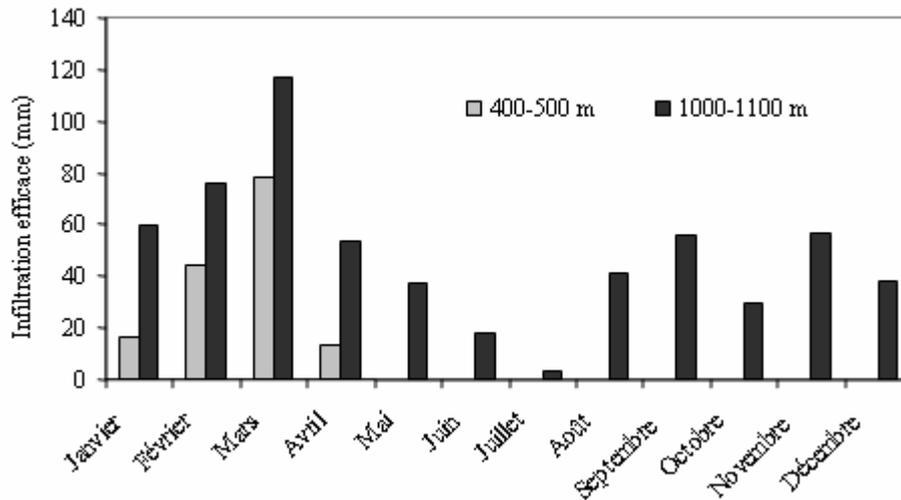


Figure II-28 : Comparaison des estimations de l'infiltration efficace en 2006 pour les tranches d'altitude de 400-500 m et 1000-1100 m.

Les précipitations tombant sur les sommets participent à la recharge tout au long de l'année tandis que les terrains de basse altitude voient leur infiltration efficace chuter dès le printemps. Cette variabilité, résultat des effets combinés d'altitude et de foehn sur la température et les précipitations, montre tout l'intérêt de l'approche par zone d'altitude pour établir le bilan hydrologique du bassin d'Argnat.

II.3.3. Estimation du débit du bassin versant d'Argnat

La valeur moyenne (1994-2007) de l'infiltration efficace de 375 mm.an^{-1} conduit à un débit de 311 l.s^{-1} au sein du bassin d'Argnat. La figure II-29 montre que cette valeur peut sensiblement varier selon l'année considérée, puisque les débits calculés sont compris entre 186 l.s^{-1} (1997) et 521 l.s^{-1} (1994). Les années 2006 et 2007 qui concernent notre période d'étude sont proches de la valeur moyenne (respectivement 332 et 335 l.s^{-1}).

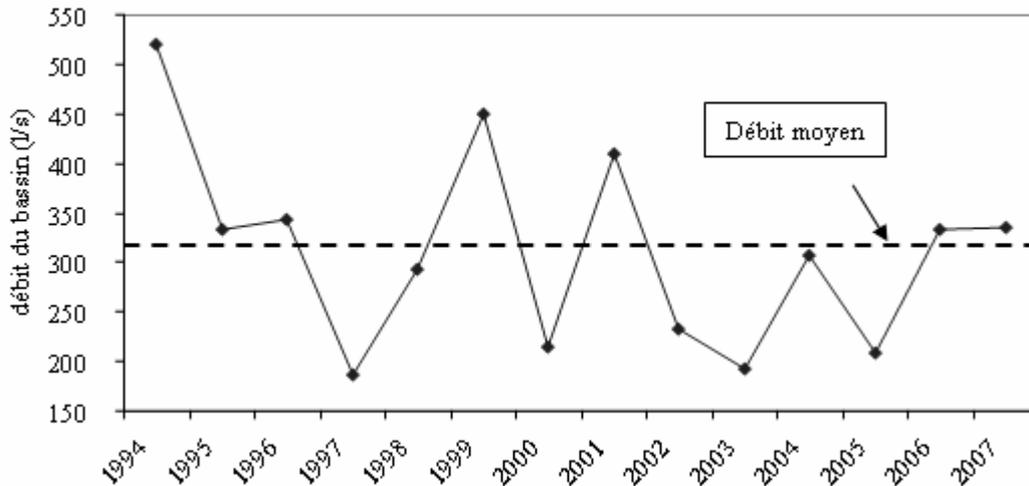


Figure II-29 : Variation annuelle du débit du bassin d'Argnat.

En 1983, Barbaud détermine un débit de 494 l.s^{-1} pour le bassin d'Argnat. Cette différence notable est due à une valeur plus importante de l'infiltration efficace calculée par Barbaud : 488 mm.an^{-1} contre 375 mm.an^{-1} pour notre étude. L'auteur indique que la galerie d'Argnat voit son débit fluctuer entre 200 et 300 l.s^{-1} alors que les débits mesurés à Argnat durant notre période de prélèvements varient seulement entre 106 et $134,5 \text{ l.s}^{-1}$. Il semble donc qu'il y ait une baisse globale des débits liée à la diminution de la recharge depuis ces 30 dernières années.

Chapitre III

ETUDE DES TRANSFERTS PLUIE/ ZONE NON SATUREE/ ZONE SATUREE

Dans leur étude sur l'alimentation des aquifères dans la Chaîne des Puys, Josnin *et al.* (2007) font l'hypothèse qu'une grande part de l'alimentation de la zone saturée est liée aux infiltrations sur coulées (étude hydrodynamique au niveau de la Cheyre de Côme, bassin de Côme-Louchadière). L'absence de circulations superficielles sur les coulées de la Chaîne des Puys serait cohérente avec une alimentation significative par ce biais. Les coulées de laves présentent une porosité de fissures et d'interstices, au sein des niveaux scoriacés de toit et base de coulée, et une porosité de fissures dans leur partie massive (figures de flux, fentes de retrait thermique, etc...), ce qui pourrait favoriser les infiltrations rapides jusqu'à la zone saturée (*cf* paragraphe I.3.2.2.). Ces dernières pourraient notamment intervenir plus directement en bout de coulée selon Barbaud (1983), la coulée étant moins épaisse et plus fissurée du fait d'un refroidissement accéléré.

Afin de caractériser les transferts verticaux et de comprendre le rôle de la ZNS dans les coulées volcaniques du bassin d'Argnat, nous avons étudié en détail la relation Signal d'entrée/ Zone non saturée (ZNS)/ Zone saturée (ZS). Diverses approches hydrodynamiques, chimiques et isotopiques ont été menées conjointement avec pour objectifs : 1) d'évaluer quel est le parcours de l'eau dans les différents compartiments étudiés, 2) d'identifier par quels mécanismes l'eau acquiert sa minéralisation à partir de la recharge.

III.1. Origine de l'eau alimentant la ZNS et la ZS des coulées volcaniques.

Durant la période avril 2006-avril 2007, des mesures isotopiques en oxygène-18 et deuterium ont été réalisées dans la pluie, la ZS et la ZNS des Grosliers ainsi que dans la ZS de la galerie d'Argnat. Des mesures ponctuelles du $\delta^{18}\text{O}$ de la ZNS d'Argnat ont également été effectuées. Les pas de temps adoptés pour chaque compartiment sont reportés dans le tableau III-1.

	Pluie Sayat	ZNS Grosliers	ZS Grosliers	ZNS Argnat	ZS Argnat
$\delta^{18}\text{O}$	Hebdomadaire	Hebdomadaire	Hebdomadaire	Ponctuel	Mensuel
$\delta^2\text{H}$	Hebdomadaire	Non analysé	Mensuel	Non analysé	Mensuel

Tableau III-1 : Pas de temps adoptés pour les mesures en oxygène-18 et deutérium dans la pluie, les ZS et la ZNS.

La figure III-1 montre que les signaux isotopiques moyens des eaux des deux ZS s'alignent sur la droite météorique locale. Ces circulations sont donc directement alimentées par les précipitations.

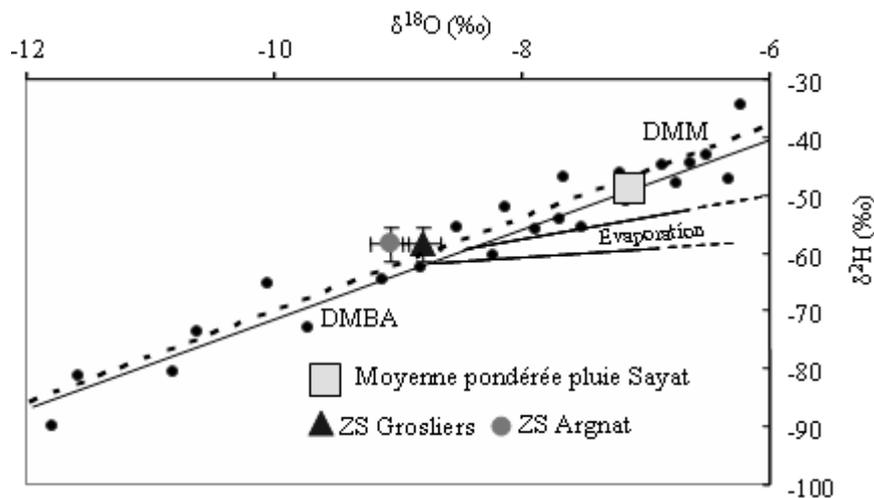


Figure III-1 : Droite météorique locale et signatures moyennes de la ZS des Grosliers et d'Argnat.

Six effets principaux ont une incidence sur les signatures isotopiques des pluies. Ce sont 1) la température atmosphérique, 2) la latitude du point d'échantillonnage, 3) la distance à la mer de ce

point (effet de continentalité), 4) son altitude, 5) la période de l'année examinée et 6) les quantités précipitées (IAEA, 2000).

Les variations de la composition isotopique des précipitations d'un point de vue local peuvent donc s'expliquer par les effets liés à l'altitude, à la saison ou aux hauteurs de pluie. L'étude de la composition isotopique de la pluie et des eaux souterraines à l'échelle annuelle permet d'occulter ces deux derniers effets. L'effet d'altitude est une accentuation de l'effet de continentalité se produisant au contact des reliefs. Comme la pression diminue avec l'altitude ($-1,2\%$ / 100m), une baisse de température plus forte est nécessaire pour atteindre les conditions de pression de vapeur saturée (point de rosée) qu'en conditions isobares (effet latitudinal). Le refroidissement adiabatique résultant entraîne une condensation et des pluies orographiques, de plus en plus négatives, la vapeur s'appauvrissant en oxygène-18 et deuterium par condensations successives (IAEA, 2000). L'effet moyen est de $-0,2\%$ /100m en $\delta^{18}\text{O}$ et $-1,5\%$ / 100m en $\delta^2\text{H}$. Cet effet peut être renforcé par enrichissement évaporatoire des gouttes d'eau durant leur chute, qui est plus fort à basse altitude, où la base des nuages est plus élevée par rapport au sol.

Localement, le gradient altitudinal a été établi par Barbaud (1983) à partir de données de $\delta^{18}\text{O}$ déterminées pour le bassin de Volvic. Sa valeur est de $-0,28 \delta^{18}\text{O}/100 \text{ m}$. Compte tenu de la proximité du bassin de Volvic, de sa répartition hypsométrique similaire à celle du bassin d'Argnat et de son positionnement sur la façade est de la Chaîne des Puys, nous considérerons ce gradient comme représentatif des conditions locales.

Le signal moyen des précipitations ($\delta^{18}\text{O} = -6,9\%$). Le calcul de cette valeur a été effectué en éliminant les prélèvements correspondant à de faibles hauteurs d'eau ($< 2 \text{ mm}$), afin de soustraire l'effet de l'évaporation, qui peut être très important sur la signature isotopique des pluies de faible volume. En tenant compte de l'effet d'altitude, il est possible d'estimer les aires de recharges théoriques de la ZNS et la ZS des Grosliers et de la ZS d'Argnat. Cependant, l'infiltration efficace varie de façon saisonnière du fait de l'évapotranspiration, avec un maximum en hiver et un minimum en été. Le calcul des aires de recharge doit prendre en considération cette variabilité et l'intégrer aux valeurs isotopiques. Cette approche admet que la part des précipitations qui retourne dans l'atmosphère est prélevée au système principalement par transpiration des végétaux plutôt que par évaporation. En effet, la consommation d'eau par les végétaux n'entraîne pas de fractionnement isotopique (Gat et

Gonfiantini, 1981 ; Burg et Heaton, 1998 ; Dafny *et al.*, 2006) contrairement à l'évaporation. L'absence de sol nu et de surface d'eau libre sur le bassin peut réduire considérablement ce dernier mécanisme. La position des ZS d'Argnat et des Grosliers sur la DMBA (figure III-1) confirme que l'eau repart dans l'atmosphère principalement par transpiration des végétaux.

Afin de calculer le signal isotopique de l'IE, nous avons donc :

1. pris en compte la participation des pluies de chaque mois à l'IE annuelle pour l'ensemble du bassin ($z_{\text{moyen}} = 811 \text{ m}$) ;
2. calculé le signal isotopique météorique mensuel pour une altitude $z = 811 \text{ m}$ en utilisant le gradient altitudinal local des précipitations ($-0,28\text{‰}/100 \text{ m}$)
3. évalué le signal isotopique annuel moyen de l'IE (tableau III-2).

	IE (mm)	$\delta^{18}\text{O}$ pluie à $z=811 \text{ m}$
Avril	37,3	-8,4
Mai	20,7	-6,8
Juin	5,6	-5,8
Juillet	0,6	-4,5
Août	15,2	-7,1
Septembre	32,8	-9,7
Octobre	15,8	-8,4
Novembre	38,5	-7,4
Décembre	22,9	-8,4
Janvier	42,9	-8,1
Février	51,4	-9,8
Mars	58,4	-7,9
Moyenne pondérée $\delta^{18}\text{O}$ IE (‰)		-8,3

Tableau III-2 : Calcul du signal moyen du signal d'entrée pour le bassin d'Argnat ($z_{\text{moy}} = 811 \text{ m}$).

Il devient alors possible d'estimer l'altitude de l'aire de recharge moyenne des différents compartiments (tableau III-3). L'incertitude de l'altitude moyenne est obtenue au travers de l'écart-type du $\delta^{18}\text{O}$ moyen.

	IE Bassin	ZS Grosliers (z = 420 m)	ZNS Grosliers (z = 420 m)	ZNS Argnat (z = 700 m)	ZS Argnat (z=700 m)
Signal moyen	-8,3	-8,8 ± 0,3	-8,1 ± 0,2	-8,8 < $\delta^{18}\text{O}$ < -8,5	9,1 ± 0,2
Altitude de recharge (m)		982 ± 100	737 ± 73	880 < z < 990	1087 ± 55

Tableau III-3 : Détermination de l'aire de recharge à partir du signal moyen de l'infiltration efficace (avril 2006-mars 2007).

L'altitude moyenne obtenue pour la ZS d'Argnat (1087 ± 55 m) est cohérente avec l'estimation de Barbaud (1983) qui calcule une valeur de 1050 m. La ZS des Grosliers a une aire de recharge d'altitude moyenne légèrement inférieure (982 ± 100 m). Ces altitudes correspondent à une recharge se produisant principalement au niveau des cônes stromboliens aux flancs desquels les coulées de lave ont pris naissance. Le calcul pour la ZNS d'Argnat, effectué à partir de quelques mesures indique une aire de recharge comprise entre 880 et 990 m d'altitude. Compte tenu de l'épaisseur des matériaux volcaniques à l'aplomb du point de prélèvement (environ de 40 m), il semble que la circulation d'eau alimentant ce compartiment soit vertical ou sub-vertical. Concernant la recharge de la ZNS des Grosliers, celle-ci a lieu à une altitude moyenne de 737 m. Si on tient compte de l'altitude de la galerie des Grosliers (z = 420 m) et de l'épaisseur de la coulée à cet endroit (6 à 7 m), nous pouvons conclure que le transfert d'eau dans la ZNS des Grosliers peut en revanche avoir une forte composante horizontale. La superposition de 4 coulées volcaniques, (celle des Grosliers constituant la coulée de base) à l'altitude z = 737 m (figure III-2) implique donc l'existence de circulations superposées et de liaisons hydrauliques entre celles-ci. La ZNS des Grosliers est donc probablement alimentée par des niveaux supérieurs drainés vers le bas au grès de fissures verticales. Un fonctionnement similaire au sein du goulot de Volvic a été rapporté par Aubignat (1973), dans les formations volcaniques de la Réunion (Join et Coudray, 1993), de l'île volcanique de Mayotte (Stieljes, 1988), dans l'archipel des Galapagos (d'Oziouville *et al.*, 2008) et à Madère (Nascimento Prada *et al.*, 2006). Violette *et al.* (1997) qualifient ces phénomènes de circulations en tuiles. Elles se forment à la faveur d'un horizon imperméable, en l'occurrence le toit de la coulée, et alimentent en cascade les circulations sous-jacentes, en limite d'extension de l'imperméable, ou au niveau de discontinuités telles que les fractures de refroidissement des coulées. Ces circulations superposées peuvent exister au niveaux de paléosols sur lesquels les coulées de laves vont s'épancher (Gaubl, 1990 ; Dafny *et al.*, 2006 ;

D'Ozziouville *et al.*, 2008) ou au niveau du toit scoriacé des coulées antérieures peu perméable à l'origine, et facilement altérées (Bow, 1979) (figure III-3). Des circulations au sein de tunnels de lave, dans les coulées massives peuvent également être rencontrées (Glangeaud, 1913 ; Bouchet, 1987 ; Kiernan *et al.*, 2003 ; Looock, 2008).

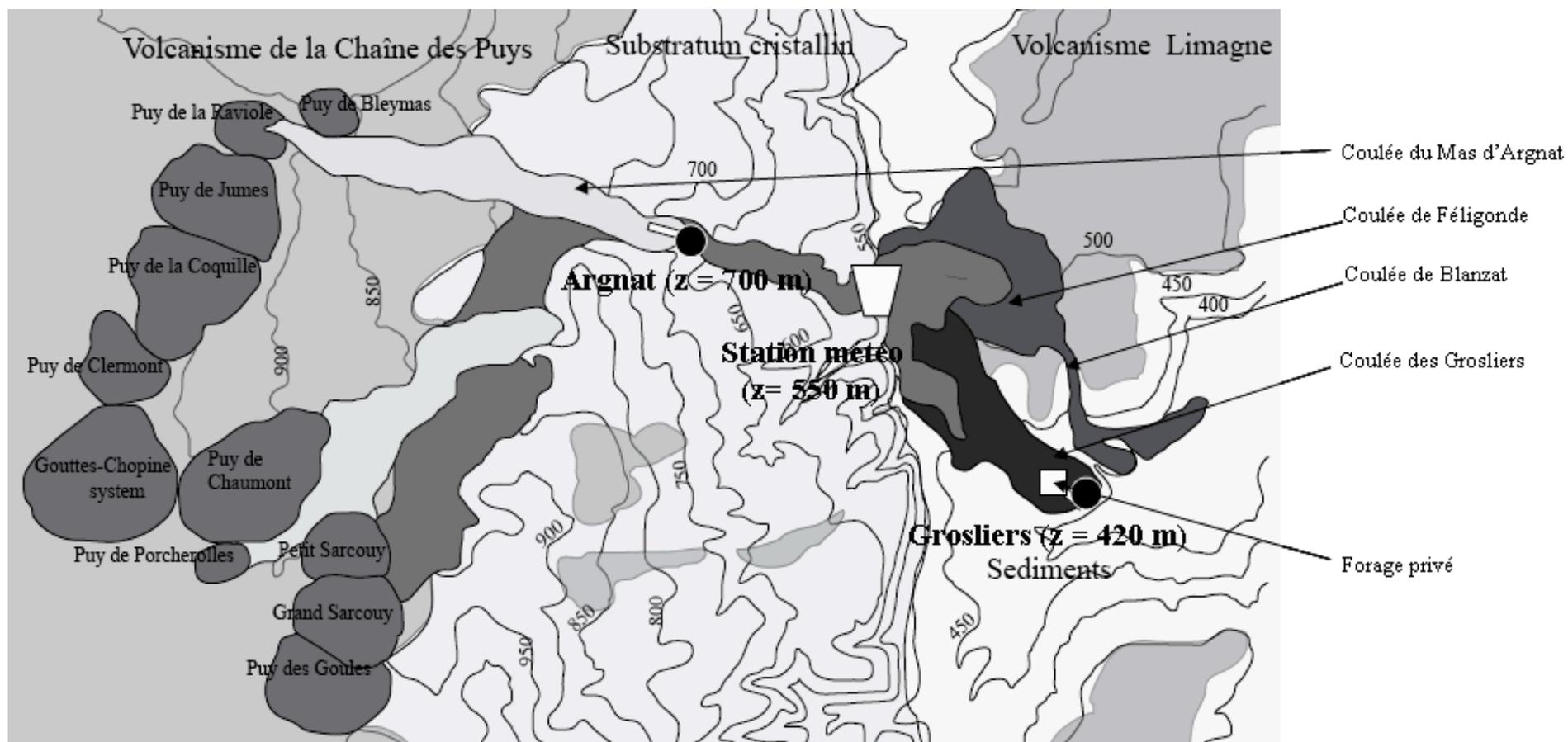


Figure III-2 : Localisation des galeries des Grosliers, d'Argnat et de la station météorologique de Sayat.

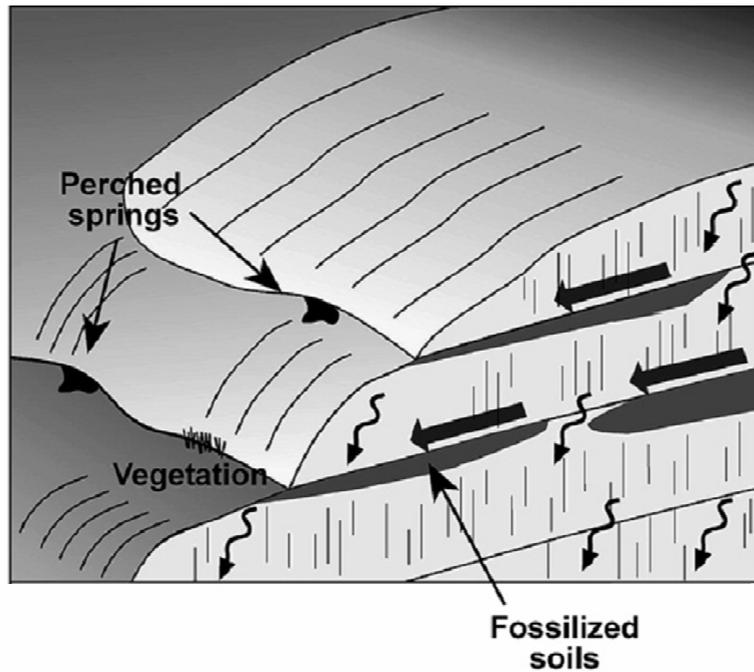


Figure III-3 : Schéma conceptuel des circulations souterraines dans les coulées basaltiques (d'après Dafny *et al.*, 2006).

Le forage privé localisé à quelques dizaines de mètres de la galerie des Grosliers ($45^{\circ}49'26''N$; $3^{\circ}03'52''E$; figure III-2) présente le log suivant (figure III-4). Il indique la présence d'une couche scoriacée sur la coulée pahoehoe provenant vraisemblablement de projections à partir de volcans voisins, ayant eut une activité postérieure à la mise en place de la coulée (ceci serait cohérent avec la présence de bombes volcaniques disséminées sur la coulée). Il est donc probable que les circulations alimentant la ZNS des Grosliers dans la partie avale du bassin se produisent au niveau de cette couche scoriacée.

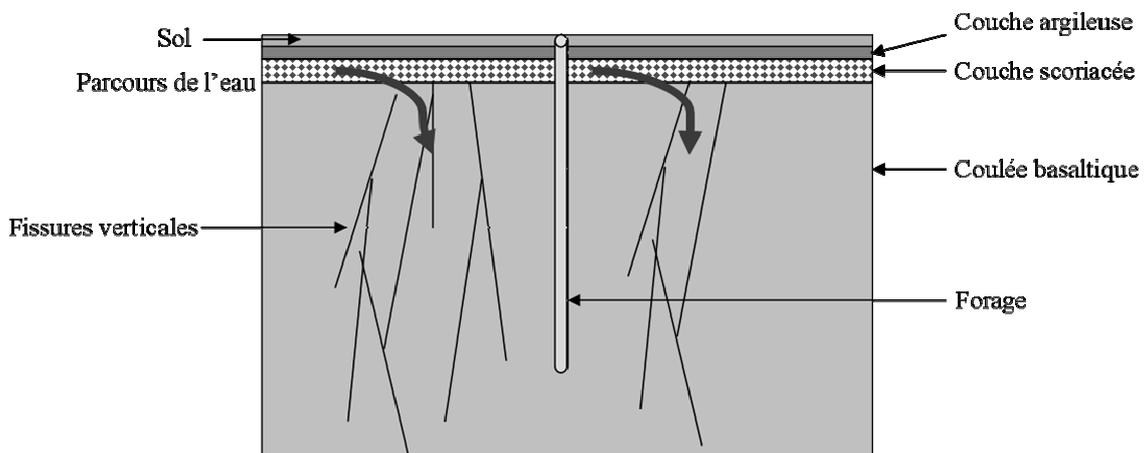


Figure III-4 : Log du forage privé localisé sur la coulées des Grosliers ($45^{\circ}49'26''N$; $3^{\circ}03'52''E$) et parcours de l'eau supposé de l'eau de la ZNS.

Ces premières observations sont donc contradictoires avec l'hypothèse de Barbaud (1983) selon laquelle les circulations dans la ZNS, en bout de coulée, sont essentiellement verticales et proviennent d'infiltrations rapides à l'aplomb de la coulée.

III.2. Relation Infiltration efficace / ZNS / ZS

Le comportement hydrodynamique de la ZS et de la ZNS a été analysé à partir des chroniques de débits et de l'infiltration efficace déterminée au paragraphe II.3.3.

III.2.1. Evolution des débits au cours de la période de mesures

La figure III-5 montre l'évolution de l'infiltration efficace mensuelle et les hydrogrammes de la ZS et la ZNS de la galerie des Grosliers, tracés à partir de données hebdomadaires pour la période Décembre 2005-Juin 2007. La figure III-6 montre l'évolution des débits de la ZS et de la ZNS de la galerie d'Argnat pour la période Octobre 2006-Juin 2007.

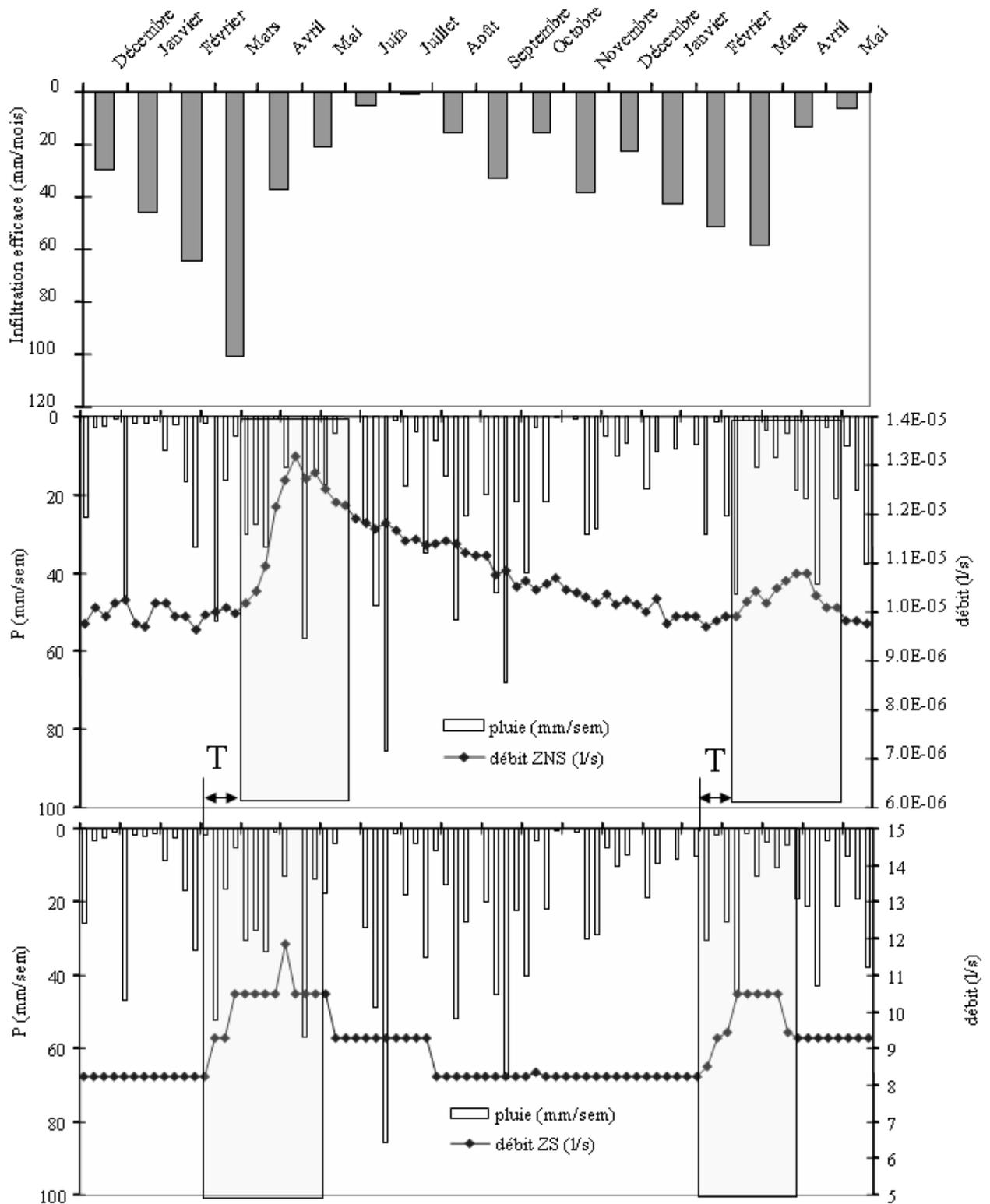


Figure III-5 : Hyétogramme des pluies à Sayat et hydrogrammes de la ZNS et de la ZS des Grosliers (Decembre 2005- Juin 2007).

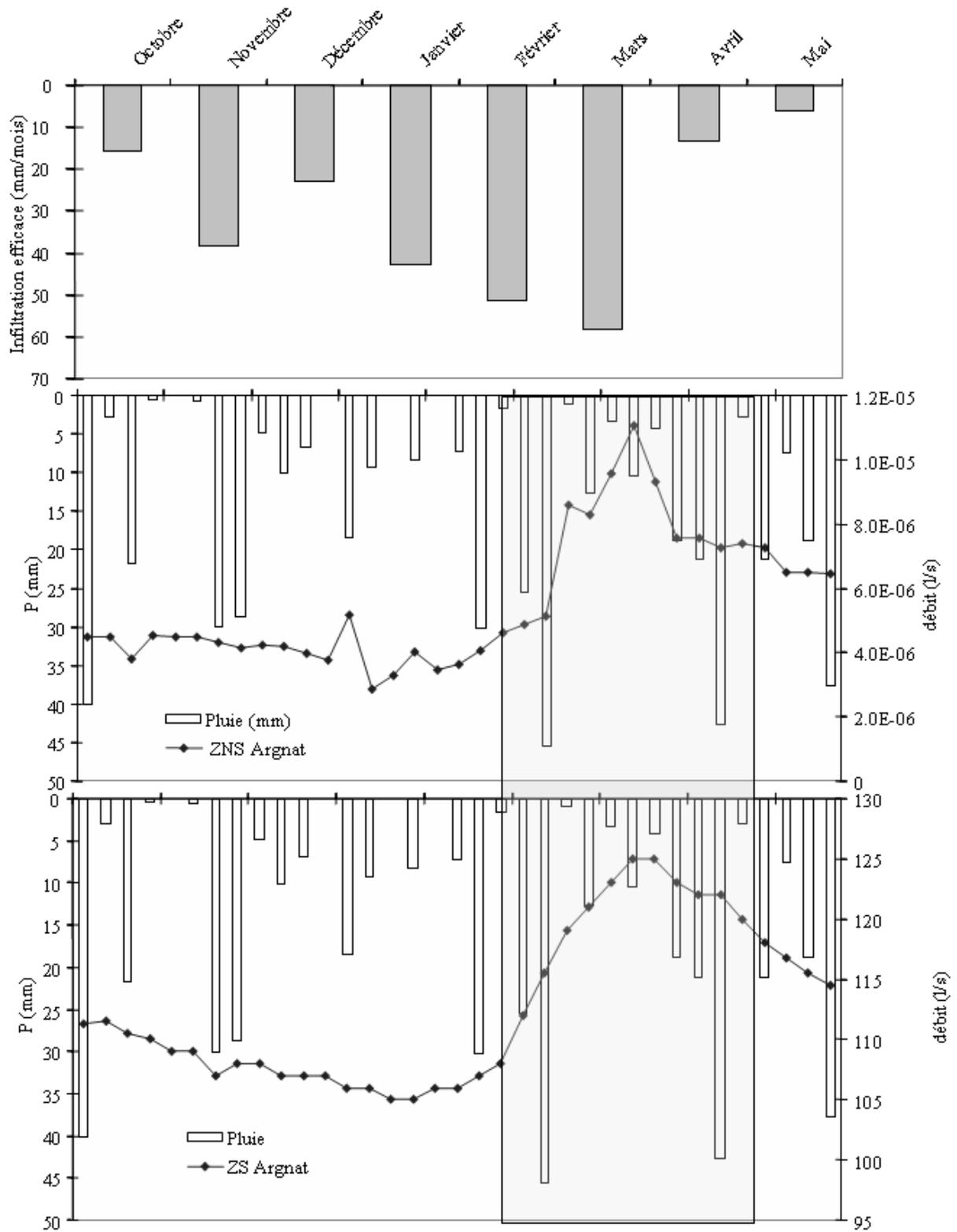


Figure III-6 : Hyétogramme des pluies à Sayat et hydrogrammes de la ZNS et de la ZS dela galerie d'Argnat (Octobre 2006-Juin 2007).

Les 2 hydrogrammes de la ZNS et la ZS sont lissés ; le signal pluie est donc atténué par la coulée basaltique. Il n'y a pas de relation directe entre un événement de précipitation et les variations de débits.

Les deux courbes montrent une réponse hydrologique similaire, il apparaît deux périodes de hautes eaux : fin hiver-printemps 2006 et fin hiver-printemps 2007 (zones grisées sur les hydrogrammes) avec une période de décroissance régulière du débit entre les deux. Ces pics correspondent aux mois caractérisés par une infiltration efficace importante. Les réponses hydrologiques de la ZS et de la ZNS sont donc liées à l'infiltration efficace et ce, à l'échelle mensuelle. Pour les Grosliers, on observe par ailleurs un décalage (T sur la figure) d'environ 3 semaines entre les pics de la ZS et de la ZNS. Pour Argnat, les évolutions des débits de la ZNS et la ZS sont concomitantes. Ceci nous indique que la relation directe ZNS/ ZS n'est pas vérifiée et témoigne d'un phénomène de régulation du signal d'entrée dans les coulées. Afin de définir plus précisément ce processus, nous avons appliqué une analyse corrélatoire aux chroniques de débits.

III.2.2. Etude des débits à partir des analyses corrélatoires

Les analyses corrélatoires consistent à assimiler le système étudié à une "boîte noire" et à en étudier le contenu (analyse systémique). Ce type d'étude correspond donc à une approche phénoménologique basée sur l'observation et l'expérience, dont la finalité réside dans la caractérisation du système par sa fonction de transfert (mécanisme qui modifie l'entrée et la sortie par une relation de cause à effet). Cette fonction est la réponse impulsionnelle du système.

L'analyse corrélatoire simple étudie la pondération relative des événements dans le temps et correspond au traitement d'une chronique d'entrée ou de sortie. Dans le contexte d'une étude hydrodynamique, le signal d'entrée correspond à la pluie et le signal de sortie au débit. Le système hydrogéologique joue alors le rôle d'un filtre, sa mémoire des entrées antérieures étant plus ou moins longue. Deux paramètres influencent ce pouvoir filtrant : l'importance des réserves et le réseau de drainage ; le pouvoir de filtre du système est d'autant plus grand que le système possède des réserves et que le drainage est médiocre. Le comportement du système est donc plus ou moins inertiel. Ainsi un système bien drainé et possédant peu de réserves déformera peu le signal pluie avec pour conséquence des crues et peu de stockage. L'application des analyses corrélatoires à l'étude des systèmes fissurés et karstiques s'est

avérée efficace pour identifier l'organisation et la dynamique de ce type de système hydrogéologique (Riad, 2003 ; Amraoui *et al.*, 2004 ; Carasco *et al.*, 2006).

L'analyse simple, via le corrélogramme simple, met en évidence la dépendance des événements entre eux pour des intervalles de temps de plus en plus grands. Par conséquent, elle traduit la mémoire du système étudié (Mangin, 1984) : plus un événement, pris à un instant donné, aura une influence à long terme, plus lente sera la décroissance du corrélogramme. Le corrélogramme simple correspond à la représentation graphique de l'évolution du coefficient rk d'autocorrélation (Jenkins et Watts, 1968). Il correspond donc à la mesure de la corrélation d'une chronique avec elle-même décalée d'un pas de temps variant de 0 à m (troncature) selon un pas d'échantillonnage k . Les événements peuvent être considérés comme indépendants quand $r_k < 0,2$ (Amraoui *et al.*, 2004). Il est alors possible de mettre en évidence toutes les structures qui, dans les données, rendent compte des mécanismes (structurés ou aléatoires) intervenant dans la dynamique du système étudié fini.

L'analyse du débit de la ZNS a été réalisée à un pas de temps hebdomadaire et une troncature de 79 semaines qui correspond à la totalité de l'échantillonnage (Décembre 2005-Juin 2007).

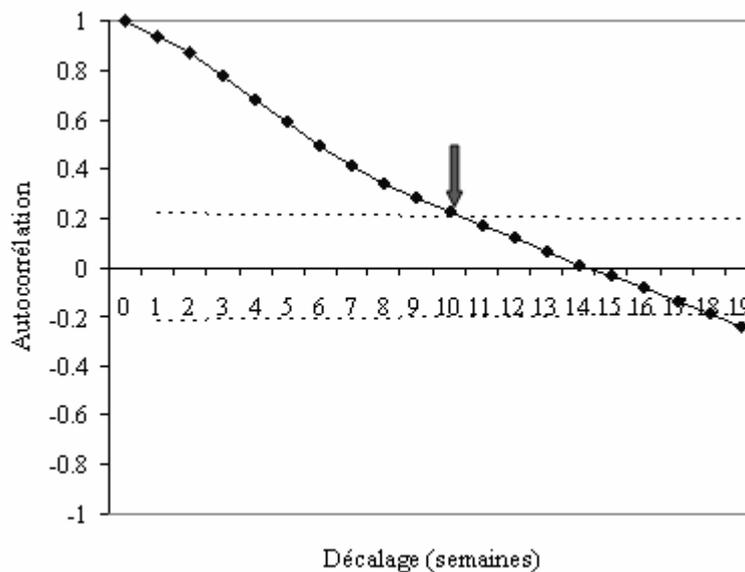


Figure III-7 : Corrélogramme simple des débits de la ZNS des Grosliers.

La figure III-7 montre le corrélogramme simple des débits de la ZNS. On note une décroissance assez lente, témoignant d'un effet mémoire important. On atteint une

autocorrélation de 0,2 pour un décalage $k = 10$ semaines, indiqué par la flèche. Le système module le signal d'entrée et a donc un comportement régulateur et inertiel. La ZNS des Grosliers lisse donc les extrêmes pluviométriques. Dans le cas de la coulée basaltique des Grosliers, la couche scoriacée pourrait également jouer le rôle de réserve alimentant des fissures dans la coulée massive. Cette hypothèse serait cohérente avec une circulation à la surface de la coulée, composée de matériaux pyroclastiques (cf. figure III-4).

Le corrélogramme obtenu à partir des données de débit de la ZS (figure III-8) met en évidence une décroissance lente ; r_k atteint la valeur seuil de 0,2 à la 7^{ème} semaine (indiqué par la flèche). Ceci traduit une dépendance des évènements entre eux et un effet mémoire important du système. Josnin *et al.* (2007) attribuent cet effet mémoire à la multiplicité des parcours de l'eau dans la ZNS avant d'atteindre une nappe à la base des cônes stromboliens, la percolation d'une goutte de pluie tombant au sommet du cône étant plus lente que celle d'une goutte pénétrant le système à proximité de la base.

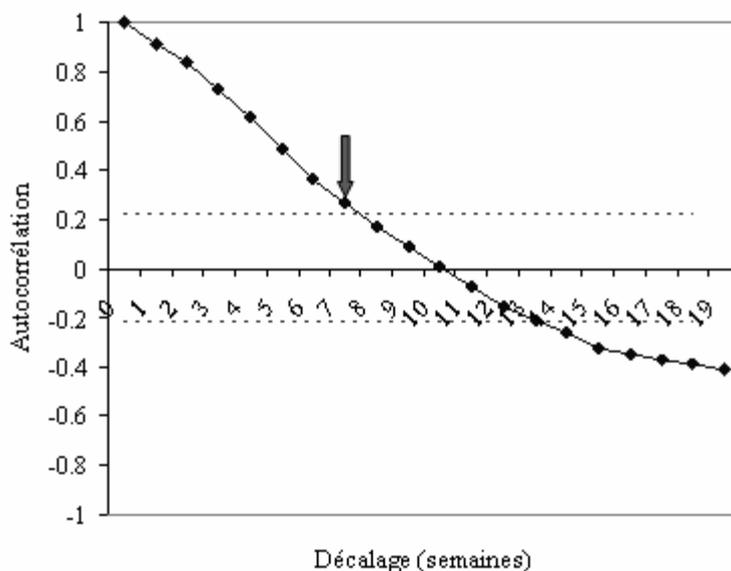


Figure III-8 : Corrélogramme simple des débits de la ZS des Grosliers.

La ZS, vraisemblablement alimentée par ce biais (cf. paragraphe III.1), montre cependant un effet mémoire inférieur à celui de la ZNS. Josnin *et al.* (2007) ont mis en évidence une diminution de l'effet mémoire des sources à l'aval des bassins volcaniques de la Chaîne des Puys et l'influence des infiltrations latérales rapides au contact socle/coulée (cf. figure I-8) pour expliquer ce phénomène. La ZNS, alimentée par des zones de plus basses altitudes (*i.e.* par l'eau s'infiltrant directement sur la coulée), doit probablement son plus grand effet

mémoire au contexte géologique des circulations qui l'alimentent. La porosité et la granulométrie des matériaux pyroclastiques diminuant à l'aval des bassins (lorsqu'on s'éloigne des cônes stromboliens, cf. figure I-5) pourraient induire des circulations plus lentes que celles observées dans la ZS.

Ce fait est par ailleurs cohérent avec le décalage temporel T observé sur la figure III-5.

III.3. Paramètres physico-chimiques et chimiques du signal d'entrée, de la ZNS et la ZS : Rôle du contexte géologique et environnemental dans l'acquisition de la chimie

Le tableau III-4 donne les caractéristiques chimiques des eaux de pluies collectées à Sayat (1/12/05-7/6/07), de la ZS et de la ZNS prélevées aux Grosliers et à Argnat (1/12/05-7/6/07 ; 5/10/06-7/6/07 pour la ZNS d'Argnat.

					Anions					Cations				
	n	C.E.	pH	SiO ₂	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Pluie Sayat	71	14,7	5,5	n.d.	3,1	1,0	1,6	1,0	0,0	0,5	0,7	0,5	0,3	2,3
ZNS Grosliers	79	204,6	7,4	46,0	112,1	4,1	3,7	4,9	2,2	15,3	0,1	6,9	9,0	13,4
ZS Grosliers	79	257,9	7,2	35,9	83,6	21,4	12,5	12,0	0,1	14,5	0,1	8,0	11,1	16,3
ZNS Argnat	35	123,6	6,8	24,4	45,4	5,8	1,8	13,0	0,0	9,5	0,0	6,2	5,4	8,4
ZS Argnat	46	210,8	6,6	33,1	83,8	14,6	7,5	8,5	0,2	13,4	0,1	7,7	10,8	16,5

Tableau III-4 : Caractéristiques physico-chimiques et chimiques des pluies à Sayat et des eaux souterraines des Grosliers et d'Argnat (la conductivité est en $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, les concentrations en $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$, les moyennes sont pondérées par les hauteurs d'eau et les débits).

III.3.1. Paramètres physico-chimiques et origine des éléments

Le pH de l'eau souterraine est proche de la neutralité, de 7,2 à 7,4 pour les Grosliers et de 6,6 à 6,8 pour Argnat. L'eau des Grosliers est légèrement plus basique que l'eau circulant à Argnat (ZS et ZNS). Ceci peut témoigner d'une interaction plus grande avec l'encaissant lié à un transit plus long.

La moyenne pondérée de la conductivité électrique des précipitations est faible (C.E.= 14,9 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) par rapport à celles des eaux souterraines. Les ZS d'Argnat et des Grosliers présentent une conductivité électrique plus élevée (ZS Argnat = 210,8 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, ZS Grosliers

= 257,9 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) que les ZNS (ZNS Argnat = 123,6 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, ZNS Grosliers = 204,6 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$).

Le faciès chimique des eaux des ZNS et des ZS des Grosliers et d'Argnat est bicarbonaté calcique et magnésien (figure III-9). L'analyse du triangle des anions montre que les eaux souterraines sont largement influencées par les bicarbonates. Cependant, on constate des disparités : alors que la ZNS des Grosliers est clairement bicarbonatée, les ZS sont davantage sous l'influence du couple nitrates/ chlorures. La ZNS d'Argnat montre quant à elle une forte participation des sulfates. Le triangle des cations ne présente pas d'élément dominant dans le faciès des eaux souterraines.

Ces observations indiquent que la chimie de la pluie subit des modifications importantes lors de son parcours dans le milieu souterrain.

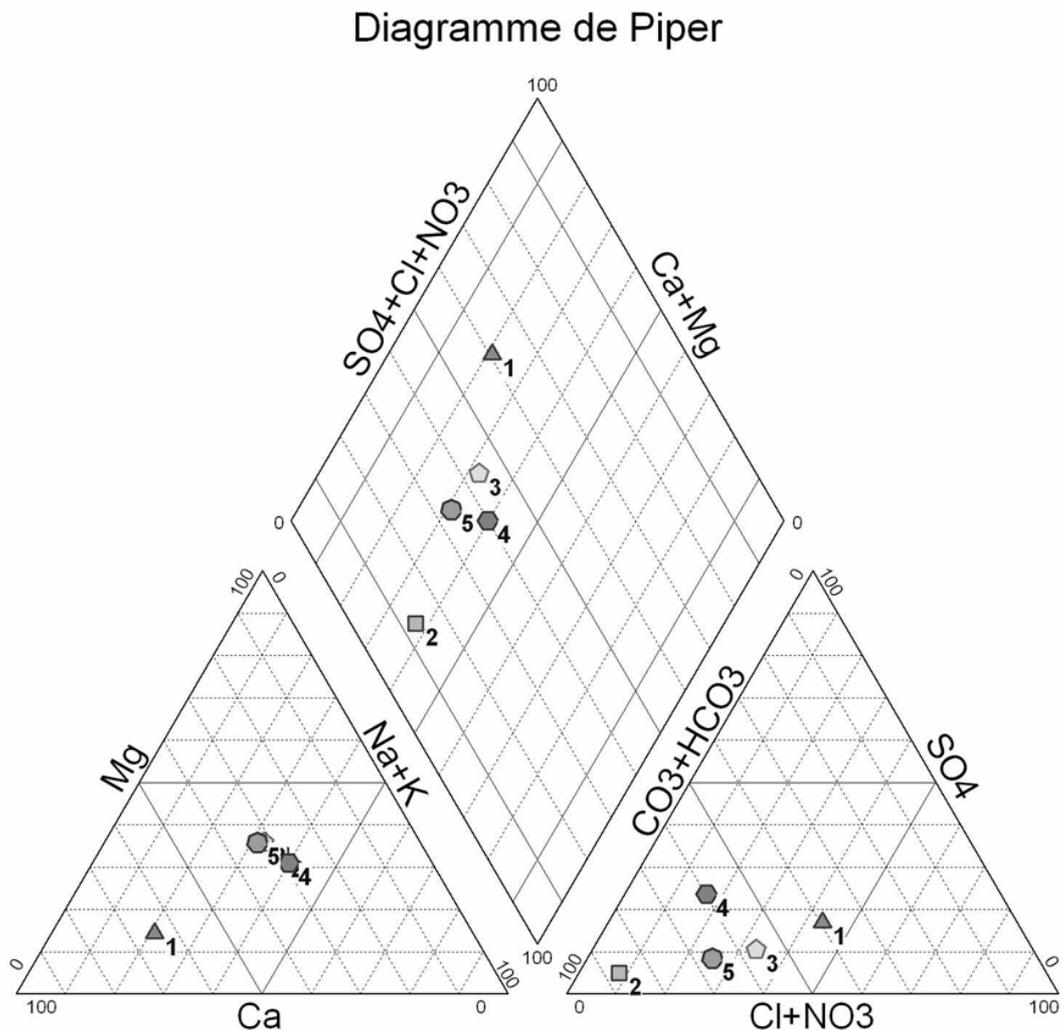


Figure III-9 : Diagramme de Piper de la pluie échantillonnée à Sayat (1), la ZNS et la ZS des Grosliers (2 et 3), la ZNS et la ZS de la galerie d'Argnat (4 et 5).

L'apport d'éléments chimiques par les précipitations peut être évalué à partir des concentrations relevées dans la pluie et d'un facteur de concentration tenant compte des phénomènes d'évapotranspiration (Appelo et Postma, 1994). Si l'on tient compte d'un facteur de concentration proche de 2,64 correspondant au rapport pluie/ pluie efficace dans notre zone d'étude, nous obtenons alors les concentrations suivantes (tableau III-5).

	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Pluie Sayat	3,08	1,03	1,57	1,02	0,04	0,54	0,70	0,51	0,30	2,27
Apports par la pluie	8,14	2,72	4,14	2,70	0,10	1,43	n.d.	1,35	0,79	5,98

Tableau III-5 : Calcul des apports météoriques en éléments chimiques dans les eaux souterraines (mg.l⁻¹).

La comparaison des apports météoriques et des concentrations moyennes en éléments dissous dans les différents compartiments étudiés (figure III-10) nous permet alors de constater que les apports atmosphériques contribuent très majoritairement à la minéralisation en chlorures, nitrates et sulfates de la ZNS des Grosliers et en chlorures et nitrates pour la ZNS d'Argnat. En revanche, les concentrations en K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, HCO₃⁻ et SiO₂ ne dépendent pas ou peu de ces apports, témoignant d'une mise en solution postérieure à l'entrée de l'eau dans le système. C'est également le cas pour NO₃⁻, Cl⁻ et SO₄²⁻ retrouvés dans les ZS.

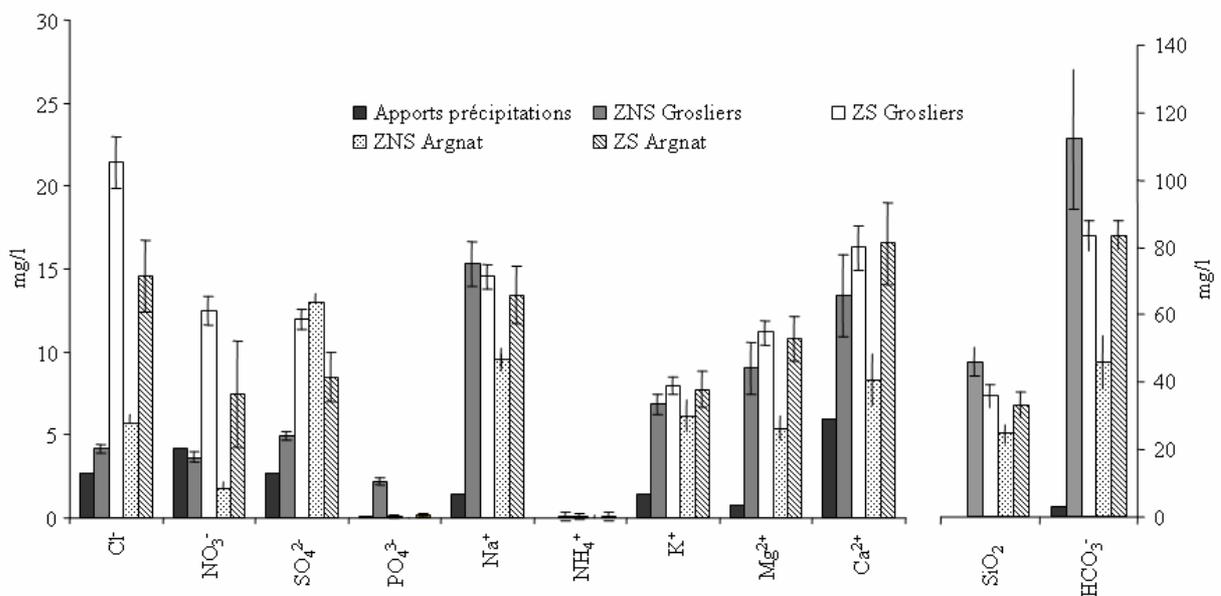
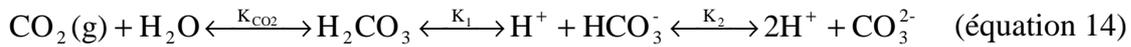
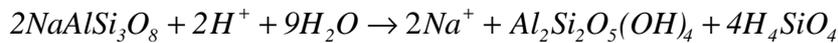


Figure III-10 : Concentrations chimiques moyennes dans la pluie efficace et dans la ZS et la ZNS de la galerie des Grosliers et de la galerie d'Argnat.

HCO_3^- , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ et SiO_2 sont associés à l'altération des minéraux silicatés par l'eau (Berner et Berner, 1987 ; Appelo et Postma, 1994). Ce mécanisme implique des réactions acide-base. Au cours de ces réactions, les minéraux se comportent comme des bases et le CO_2 dissous dans l'eau comme un acide. La réaction de dissolution peut s'écrire :

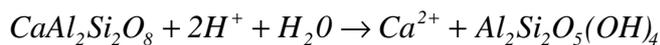


Une fois chargées en CO_2 , les eaux acides sont capables de dissoudre les roches carbonatées ou silicatées suivant une réaction triphasique (roches, eau et CO_2), chacune de ces phases étant le siège d'une chaîne d'équilibres. Dans le cas des minéraux silicatés, la dissolution congruente est rare et conduit généralement à la formation de minéraux secondaires tels que la kaolinite, la montmorillonite ou la gibbsite. L'altération des silicates peut avoir un effet sur la minéralisation carbonatée des eaux. La consommation de CO_2 entraîne une remobilisation dans la distribution des espèces carbonées du Carbone Inorganique Total Dissous (CITD), par la formation de bicarbonates associés. Dans le contexte des formations volcaniques ou cristallines, nous pouvons citer l'altération des plagioclases tels que l'albite [$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$], l'anorthite [$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$], les feldspaths potassiques [KAlSi_3O_8] et l'olivine [Mg_2SiO_4].

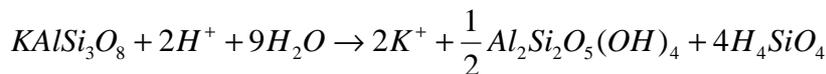


Albite

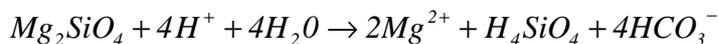
Kaolinite



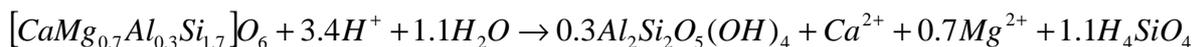
Anorthite



FeldspathK



Olivine



Pyroxène

Les analyses chimiques des laves du bassin d'Argnat disponibles au Laboratoire Magmas et Volcans (de Goër et Claval, non publiées) ont permis d'établir leurs compositions normatives, indiquant ainsi l'abondance fictive de ces minéraux (tableau III-6).

Nom IUGS	Basalte subalcalin	Trachybasalte potassique
Coulée	Grosliers	Féligonde
	% poids	
Orthose	9,1	10,64
Albite	20,38	17,53
Anorthite	22,7	21,86
Forstérite	8,63	6,68
Diopside	19,66	21,69

Tableau III-6 : Composition minéralogique normative de la coulée des Grosliers et de la coulée de Féligonde (analyses réalisées par de Goer et Claval, non publiées).

Ces derniers sont par ailleurs parmi les minéraux les plus altérables contenus dans les roches silicatés (figure III-11).

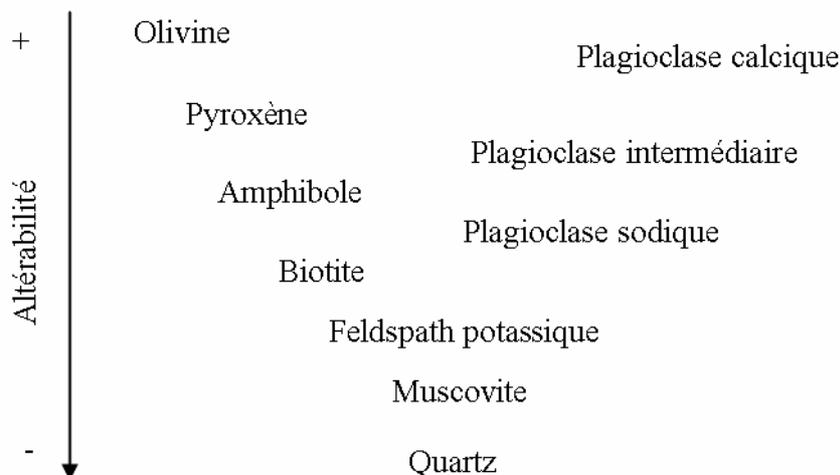


Figure III-11 : Série d'altérabilité des minéraux silicatés de Goldich (d'après Appelo et Postma, 1994).

La présence fictive de ces minéraux contenant K, Na, Mg, Ca et leur forte réactivité aux attaques par l'eau peut expliquer l'absence de cations dominants dans les eaux.

Les concentrations en chlorures, nitrates et sulfates dans les ZS ($[Cl^-] = 14,6 \text{ mg.l}^{-1}$ et $21,4 \text{ mg.l}^{-1}$, $[NO_3^-] = 7,5 \text{ mg.l}^{-1}$ et $12,5 \text{ mg.l}^{-1}$, $[SO_4^{2-}] = 8,5 \text{ mg.l}^{-1}$ et $12,0 \text{ mg.l}^{-1}$ respectivement pour Argnat et les Grosliers), n'étant pas dues à la dissolution de l'encaissant, et étant peu tributaires des apports atmosphériques, leur origine tient donc à des apports exogènes.

Les chlorures présents dans l'eau peuvent avoir une origine anthropique : apport par le salage des routes en hiver, par les eaux usées, ou l'agriculture (Freeze and Cherry, 1979 ; Joux, 2002 ; Aiupia *et al.*, 2003).

Les nitrates et les sulfates retrouvés dans l'eau peuvent avoir plusieurs origines. A la source météorique s'ajoute une origine liée à l'activité bactérienne : les microorganismes peuvent transformer la matière organique naturelle ou liée aux activités anthropiques, par diverses réactions aérobies aboutissant à la formation de sulfates et de nitrates (Pellet et Mercier, 2004). Ces éléments peuvent également provenir des eaux usées : eaux d'égouts, lessivage de terrains agricoles (Freeze et Cherry, 1979 ; Aiupia *et al.*, 2003). Le diagramme de Piper montre que la chimie de la ZNS d'Argnat est marquée par les sulfates ($[\text{SO}_4^{2-}] = 13,0 \text{ mg.l}^{-1}$). A l'aplomb de la galerie d'Argnat, l'entretien de la ligne de chemin de fer se situant quelques centaines de mètres en amont, peut faire intervenir des produits sulfatés solubles dans l'eau (produits phytosanitaires).

Enfin, il faut souligner que les phosphates sont uniquement présents dans la ZNS des Grosliers ($[\text{PO}_4^{3-}] = 2,2 \text{ mg.l}^{-1}$). Ils peuvent provenir de l'utilisation d'engrais, de détergents, de la production de déchets industriels ou du rejet d'eaux usées (Aiupia *et al.*, 2003). Dans le contexte de notre étude, ils peuvent être associés à une surface agricole ou à une pollution localisée. Les phosphates étant rapidement piégés par les argiles du sol (Berner et Berner, 1987), sa présence dans la ZNS pourrait être le fait d'une contamination juste avant l'infiltration de l'eau via les fissures verticales de la coulée.

Afin de comprendre la variabilité des compositions chimiques entre la ZNS et la ZS, nous avons procédé à une analyse en composante principale (figure III-12). Cette approche permet de prendre en compte un grand nombre de variables - ici les concentrations en éléments majeurs - afin de les discriminer en fonction de leurs variations relatives. Pour cela nous avons utilisé les données acquises aux Grosliers ; ce captage fait l'objet de la plus longue période de mesures (79 semaines).

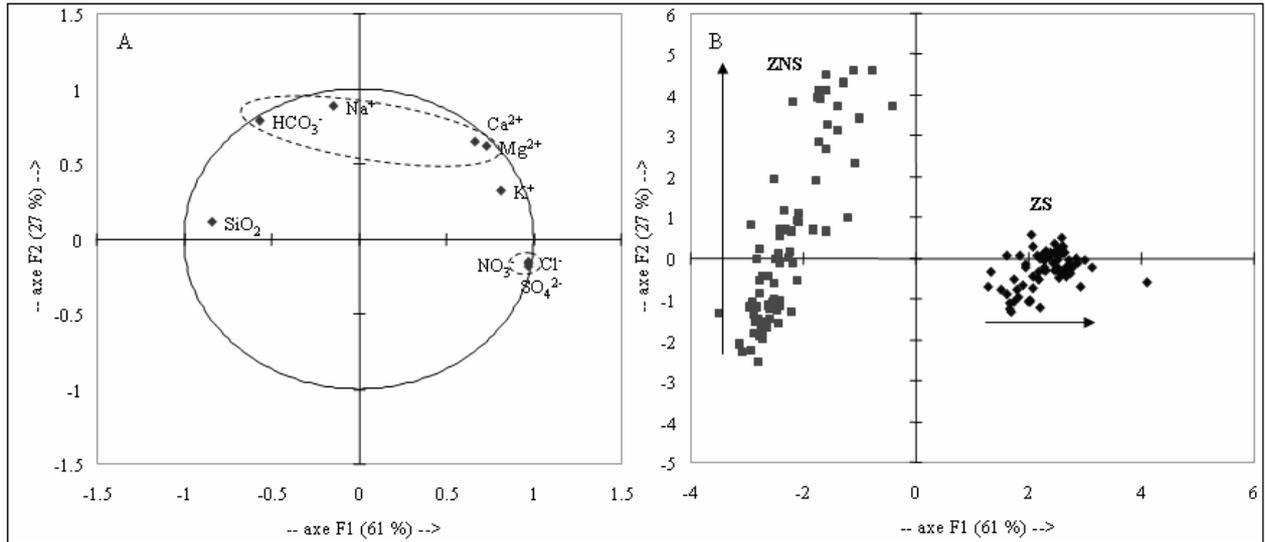


Figure III-12 : Analyse en composante principale des paramètres chimiques de la ZS et de la ZNS des Grosliers, diagrammes des variables (A) et des individus (B).

Les deux premiers axes définis par l'analyse expliquent 88% de la variance totale. Le premier facteur (axe F1) exprime 61% de la variance et est principalement associé aux éléments exogènes (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}). Dans une moindre mesure Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ sont affiliés à cet axe, indiquant que ce dernier est également influencé par la minéralisation globale de l'eau. K^+ étant peu concentré dans les eaux circulant dans les milieux volcaniques - les feldspaths potassiques étant moins altérables que les autres minéraux identifiés dans la coulée - sa variabilité est sans doute influencée majoritairement par les apports anthropiques.

Le deuxième facteur associe les éléments liés à l'altération de l'encaissant : Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , HCO_3^- , exception faite de la silice. Ce résultat peut s'expliquer par : 1) l'absence de dissolution de H_4SiO_4 au moment de l'altération du pôle anorthite des plagioclases ; ce dernier constitue par ailleurs la phase la plus abondante dans la coulée des Grosliers (*cf.* tableau III-5) et 2) par la saturation en H_4SiO_4 limitant la dissolution (*cf.* paragraphe IV.3.4).

Le diagramme des individus montre bien le fonctionnement différent des deux compartiments ZNS et ZS. Alors que la variabilité chimique de la ZNS est fortement influencée par l'altération des silicates et que les individus se déplacent le long de l'axe F2, la ZS est plus proche du pôle anthropique et les échantillons se répartissent d'avantage selon l'axe F1. Les différences de concentrations et de faciès chimiques observés précédemment semblent donc être liés à une différence de contexte géologique et environnemental entre les deux types de circulations.

Le suivi temporel des ZS et des ZNS nous permettra d'évaluer le parcours de l'eau et de comprendre quel est le lien entre l'hydrodynamique et la signature chimique dans chaque compartiment.

III.3.2. Evolution temporelle des concentrations chimiques

Les figures III-13, III-14, III-15 et III-16 montrent l'évolution des ions majeurs et du $\delta^{18}\text{O}$ dans la ZNS et la ZS des Groliers. Les figures III-17 et III-18 présentent les évolutions chimiques de la ZNS et la ZS d'Argnat.

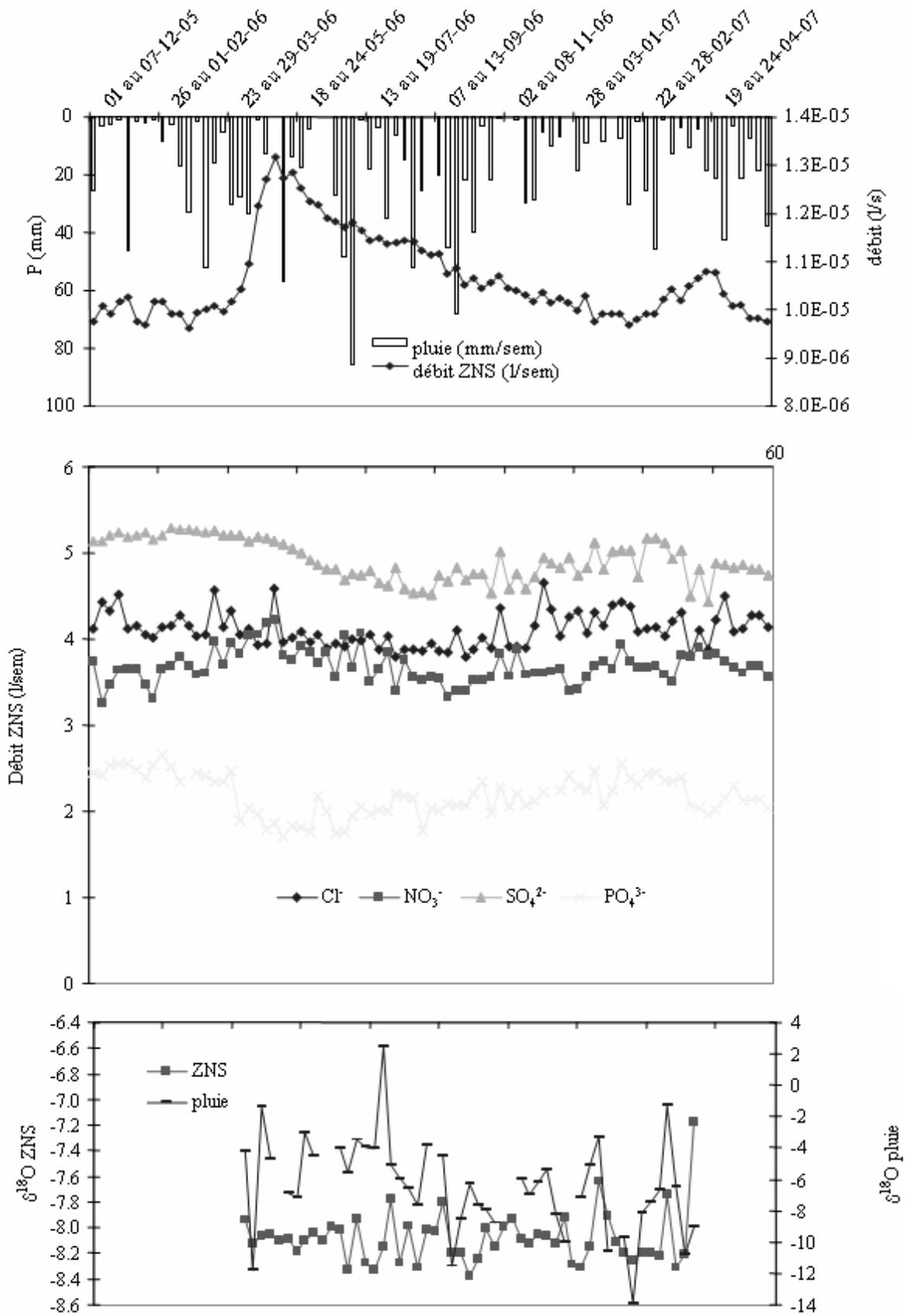


Figure III-13 : Evolution temporelle du NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄³⁻ et δ¹⁸O dans la ZNS des Grosliers.

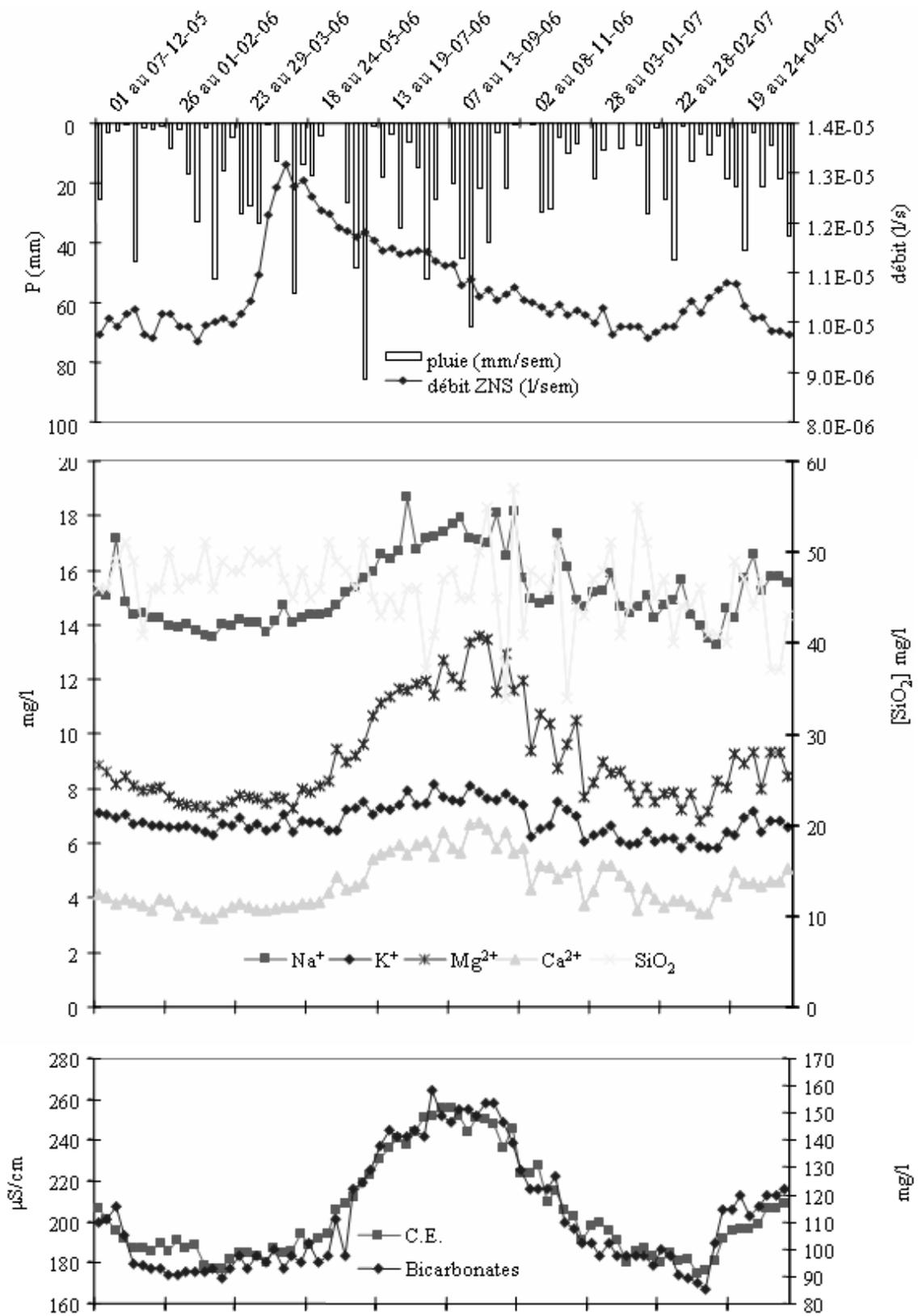


Figure III-14 : Evolution temporelle du Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ et de la conductivité électrique de la ZNS des Grosliers.

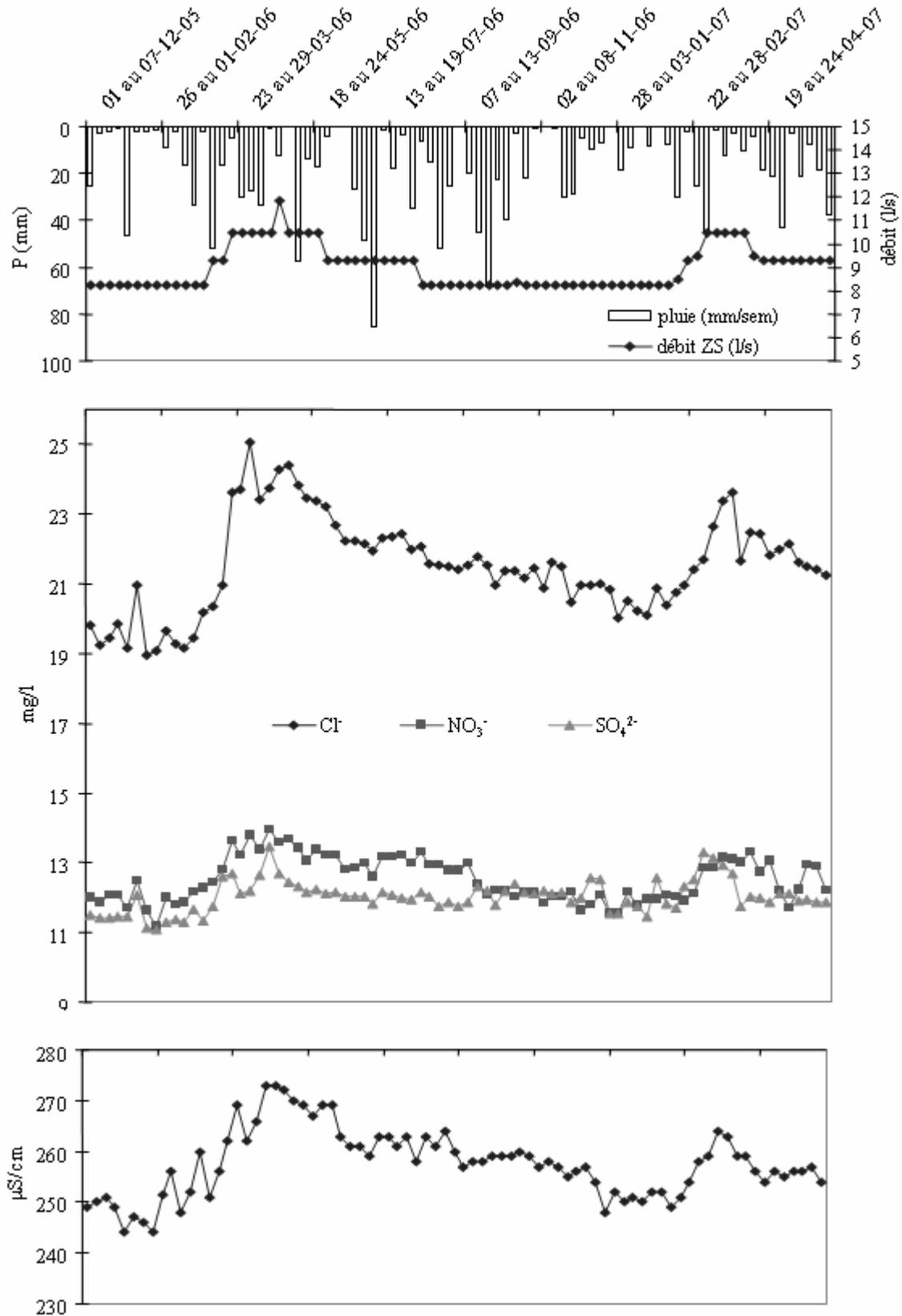


Figure III-15 : Evolution temporelle des NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} et conductivité électrique dans le ZS des Grosliers.

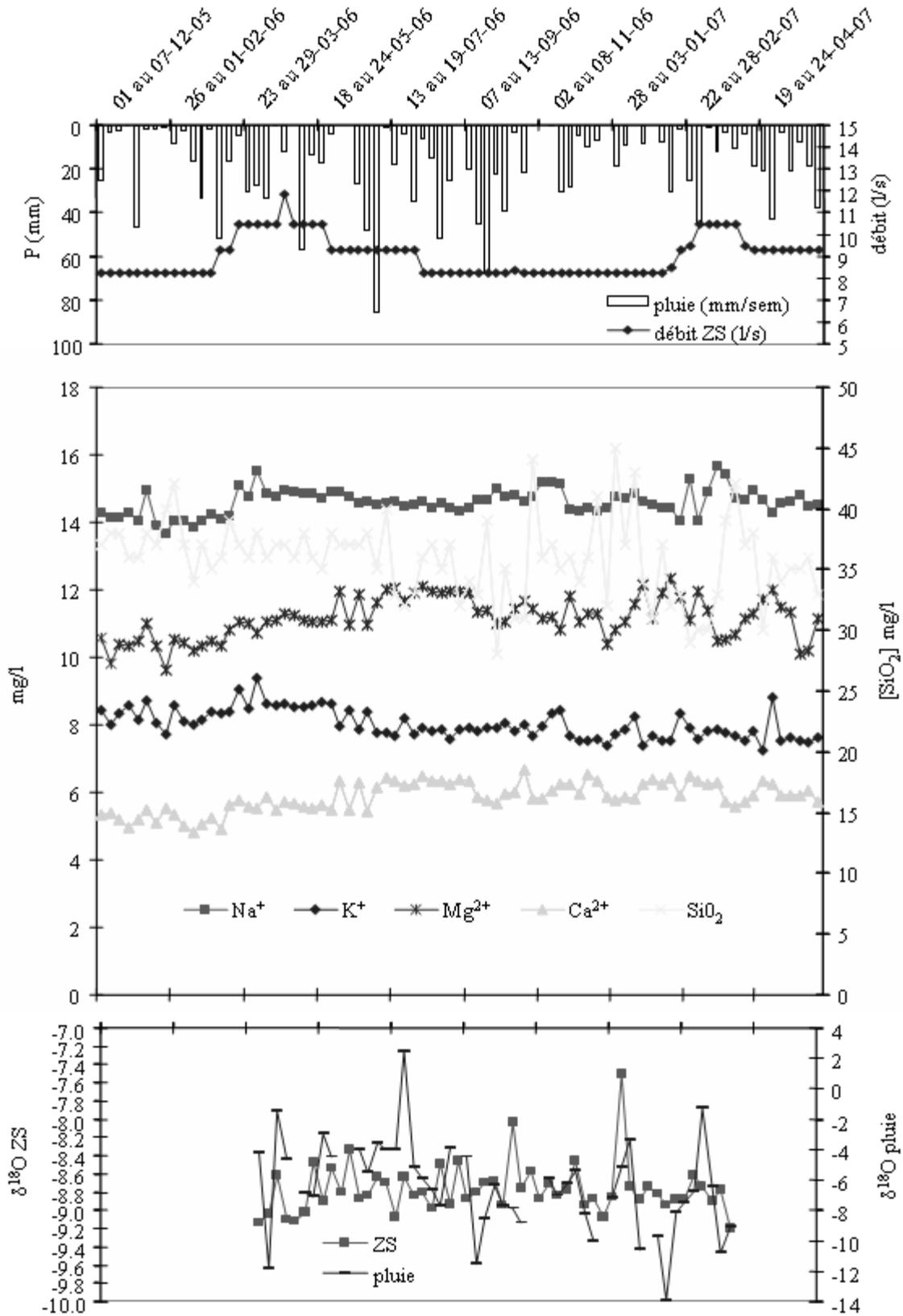


Figure III-16 : Evolution temporelle du Ca²⁺, du Mg²⁺, du Na⁺, K⁺, SiO₂ et du δ¹⁸O dans la ZS des Grosliers.

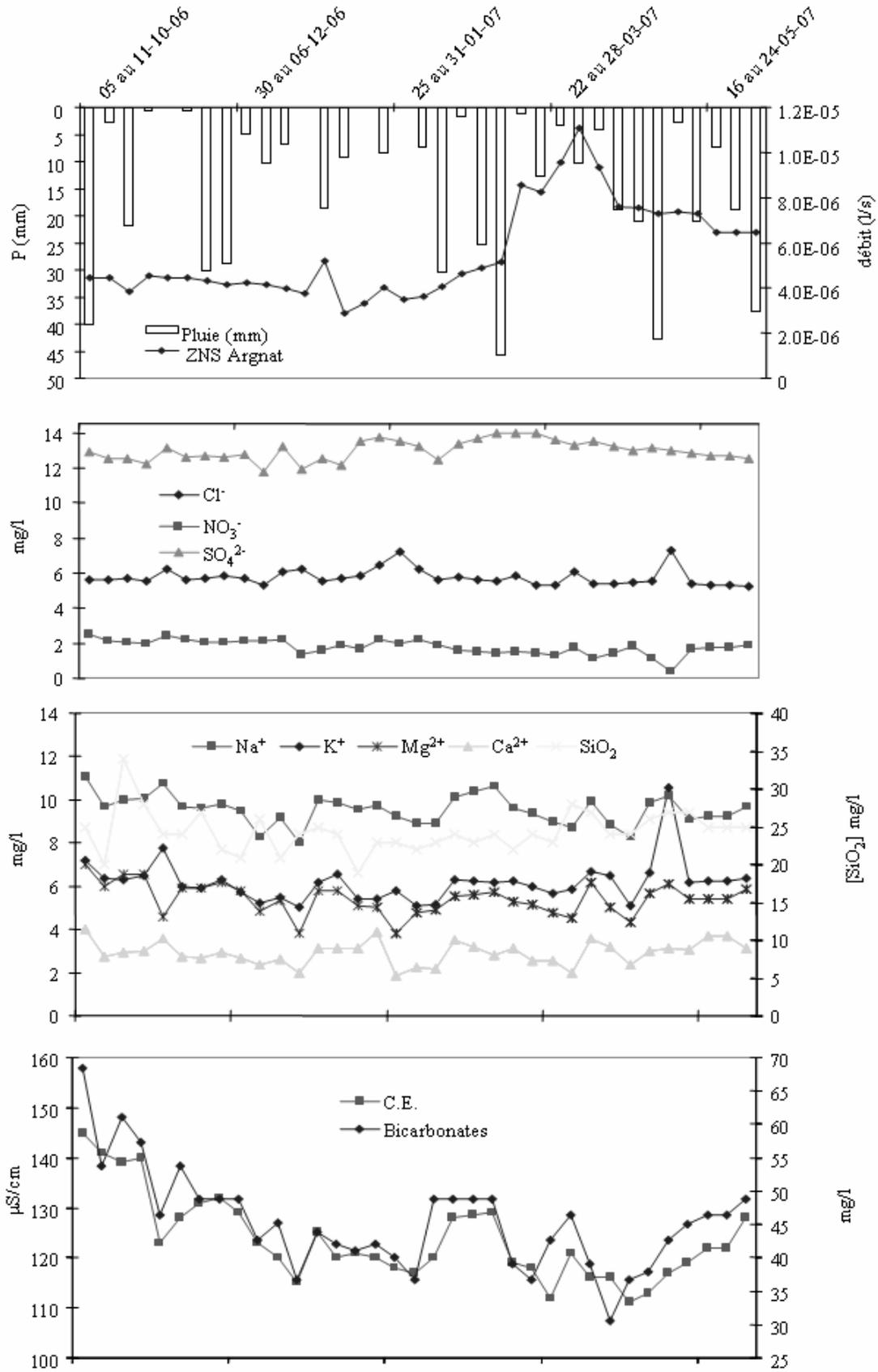


Figure III-17 : Evolution temporelle des concentrations et de la conductivité électrique dans la ZNS d'Argnat.

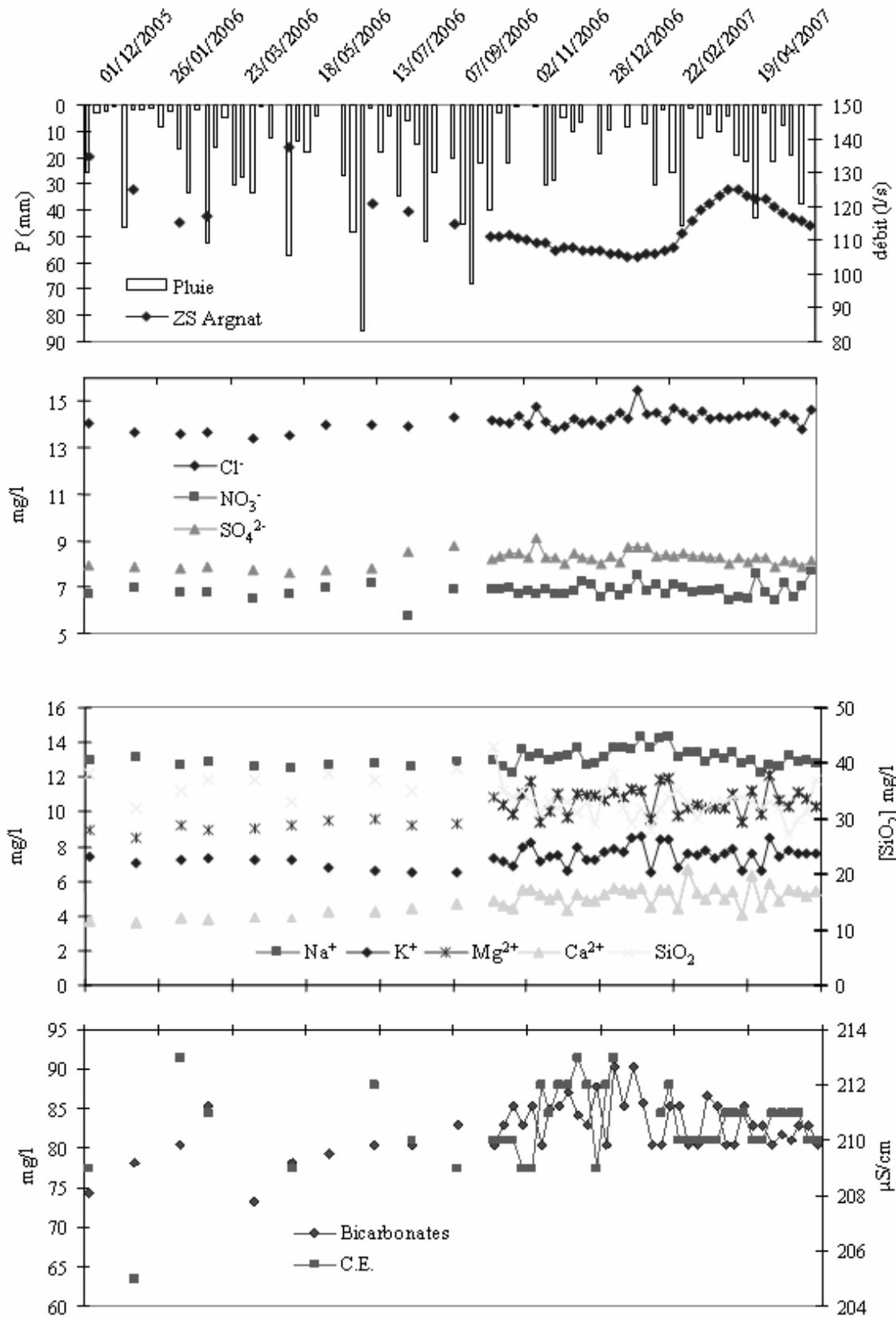


Figure III-18 : Evolution temporelle des NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , HCO_3^- et de la conductivité électrique dans la ZS d'Argnat.

Les courbes d'évolution des éléments chimiques sont globalement lissées. Ceci confirme le pouvoir régulateur des formations volcaniques déjà mis en évidence lors de l'étude de l'hydrodynamique. Ce fait est cohérent avec l'évolution isotopique de la ZS et de la ZNS des Grosliers. Les variations du $\delta^{18}\text{O}$ sont considérablement atténuées par rapport aux variations observées dans la pluie. On notera tout de même l'apparition de certains pics dans la ZS ou la ZNS des Grosliers. L'interprétation de ces derniers reste délicate car ils ne sont pas associés à des variations chimiques notables. Ils pourraient trouver leur origine dans l'activation temporaire de jeux de fissures alimentés par un événement pluvieux en particulier (Bouchet, 1987).

Malgré cette atténuation, la minéralisation montre des modifications cycliques. Ces dernières sont de nature différente selon le compartiment considéré.

Les ZNS des Grosliers et d'Argnat présentent des variations concomitantes de HCO_3^- , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} et conductivité électrique. Pour les Grosliers, la minéralisation maximale est observée pendant la période estivale (juillet, août, septembre 2006). A Argnat, compte tenu de la période d'échantillonnage (octobre 2006-juin 2007), les courbes tracées concernent uniquement l'hiver 2006 et le printemps 2007, et montrent une phase descendante puis ascendante, confirmant cette saisonnalité. NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- et PO_4^{3-} montrent de très faibles variations. Dans la ZNS des Grosliers, Cl^- et NO_3^- augmentent très légèrement avec le débit, ceci témoigne d'un mécanisme de lessivage en surface avant de circuler au toit de la coulée. Au contraire, les PO_4^{3-} sont dilués en période de hautes eaux. Ce comportement, différent de celui des autres éléments pourrait s'expliquer par le passage de l'eau au niveau d'une source ponctuelle. Lorsqu'une plus grande quantité d'eau parvient au niveau de cette source, l'interaction avec cet élément diminue. Enfin l'évolution temporelle des sulfates précède légèrement l'augmentation de débit. Cela pourrait signifier que l'eau nouvelle pousse une eau qui a stagné dans les pores ou les fissures de la roche (effet piston) au sein desquels une minéralisation de la matière organique par les populations microbiennes a pu se produire (Holm *et al.*, 1992 ; Van Schie and Fletcher, 1999). Un comportement similaire est observable pour les sulfates dans la ZNS d'Argnat. Compte tenu de la gamme des concentrations relevées dans ce compartiment, une double origine, à la fois anthropique et microbienne peut être envisagée. En revanche pour la ZNS d'Argnat, nitrates et chlorures restent stables, traduisant probablement, compte tenu des faibles teneurs mesurées, un apport exclusif des précipitations.

La ZS des Grosliers présente des co-variations en nitrates, sulfates, chlorures, et conductivité électrique avec le débit. La légère augmentation de Na^+ corrélée aux pics de Cl^- et de débit semble indiquer une origine anthropique des chlorures. Bien que le sel de deverglage soit utilisé principalement en hiver, le flux de NaCl augmente lorsque les pluies de printemps lessivent le sol et que l'infiltration efficace est maximale (Joux, 2002). L'évolution saisonnière de ces éléments permet de démontrer un apport de surface, caractérisé par un transit rapide (environ 1 mois). Ce comportement pourrait s'expliquer par les apports via le ruissellement sur socle, qui induisent une baisse de l'effet mémoire de l'aquifère (cf. paragraphe III.2.2).

La ZS d'Argnat montre une relative stabilité des concentrations chimiques et de la conductivité électrique. On notera cependant une légère augmentation du calcium à l'échelle de la période de mesure, ainsi qu'une très légère dilution de Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} lors du printemps 2007 qui correspond à l'augmentation la plus significative du débit.

Les différences de comportement existant entre les ZS d'Argnat et des Grosliers sont probablement dues d'une part à des zones d'alimentations différentes (1090 m pour Argnat contre 980 m pour les Grosliers) moins perturbées en amont qu'en aval. De plus, le débit de base important de la galerie d'Argnat (106 l.s^{-1} en période de basses eaux, soit près d'un tiers du débit total du bassin) peut tamponner les variations chimiques, alors que le captage des Grosliers (Débit $\sim 10 \text{ l.s}^{-1}$) est plus sensible à l'arrivée d'une eau chargée en éléments lessivés (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}). Au vu des faibles concentrations en éléments exogènes dans les ZNS, les infiltrations directes sur coulée ne peuvent pas expliquer les évolutions des ZS. L'alimentation de la zone saturée serait donc majoritairement liée à une autre composante horizontale. Cette dernière circulerait dans une zone caractérisée par une occupation des sols urbaine et/ou agricole, c'est-à-dire à basse altitude. Bouchet (1987) et Joux (2002) attribuent ces évolutions saisonnières à des apports en provenance du socle affleurant de part et d'autre des coulées volcaniques. Cette hypothèse serait cohérente avec les résultats obtenus à partir des analyses corrélatoires.

Le comportement des éléments liés à la dissolution des silicates n'étant pas expliqué par l'évolution du débit, que ce soit dans la ZS ou dans la ZNS, la connaissance de l'origine du CO_2 , à l'origine de l'altération, et de son comportement dans le milieu pourraient nous permettre d'explicitier le mécanisme de l'altération dans le milieu volcanique.

III.4. Evolution temporelle du marquage du $\delta^{13}\text{C}$ du carbone inorganique total dissous (CITD) de la ZNS et de la ZS

III.4.1. Principe de traçage isotopique du CITD par le carbone-13

III.4.1.1. Présentation des principaux réservoirs de CO_2 et leur marquage en carbone-13

Quatre origines principales sont distinguées pour le CITD (Amiotte-Suchet *et al.*, 1999 ; Allard *et al.*, 1997) : 1) la dissolution de CO_2 du sol lors de la percolation ; 2) la dissolution des minéraux carbonatés potentiellement présents dans le sol et l'aquifère ; 3) l'incorporation de CO_2 atmosphérique lors du trajet aérien antérieur à l'infiltration ou lors de l'écoulement en surface pour les rivières et ruisseaux ; 4) les venues de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ profond ou lié à des mécanismes de décarbonatation d'un matériel sédimentaire, ou émis directement par le manteau.

Les rapports isotopiques en ^{13}C résultant de ces processus sont suffisamment différents pour préciser l'origine du CITD dans l'eau. On considère la plupart des sols dans un état quasi-stable : la composition du $\text{CO}_{2(\text{g})}$ du sol est très proche de celle des contributeurs biologiques à ce même sol (Amundson *et al.*, 1998). La plupart des plantes des zones tempérées ont un cycle en C3 (production d'une molécule à trois atomes de carbone suivant le cycle de Calvin), excepté le maïs en C4 (cycle de Hatch-Slack). Les rapports isotopiques produits par cette matière organique sont proches de -27‰ pour les plantes C3 (Deines, 1980), -12‰ pour les plantes C4 (Vogel, 1993). Pour les sols influencés par l'activité respiratoire des plantes en C3, comme c'est le cas sur le bassin d'Argnat, la signature isotopique du $\text{CO}_{2(\text{g})}$ est dans une gamme de valeurs comprises entre -22 et -25‰ (Bakalowicz, 1979) par suite d'un enrichissement de $4,4\text{‰}$ entre gaz du sol et matière organique (Cerling, 1984). Des valeurs proches de -7‰ (Craig, 1953) sont enregistrées par le $\text{CO}_{2(\text{g})}$ atmosphérique en atmosphère non polluée. Cependant, compte tenu de la combustion de matières organiques fossiles appauvries depuis la Révolution Industrielle dans l'hémisphère Nord, la valeur s'est légèrement appauvrie et est égale à -8‰ (Cerling *et al.*, 1991 ; Levin *et al.*, 1995).

Les rapports isotopiques de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ produits par dégazage mantellique se situent entre -4 et -8‰ (Blavoux *et al.*, 1982 ; Potter et Longstaffe, 2007). Les émanations de gaz carbonique d'origine mantellique, associées ou non à des sources minérales sont connues en Auvergne

(Camus *et al.*, 1993 ; Batard *et al.*, 1978). Batard *et al.* (1982) ont déterminé la signature isotopique du flux de $\text{CO}_{2(g)}$ survenant sous la couverture volcanique de la Chaîne des Puys $\delta^{13}\text{C} = -6,6 \pm 0,8\text{‰}$. Ce flux permanent de gaz carbonique correspond à un dégazage du manteau lié à la faible épaisseur et à la fracturation de la croûte continentale sous le Massif Central Français (Camus *et al.*, 1993) (figure III-19).

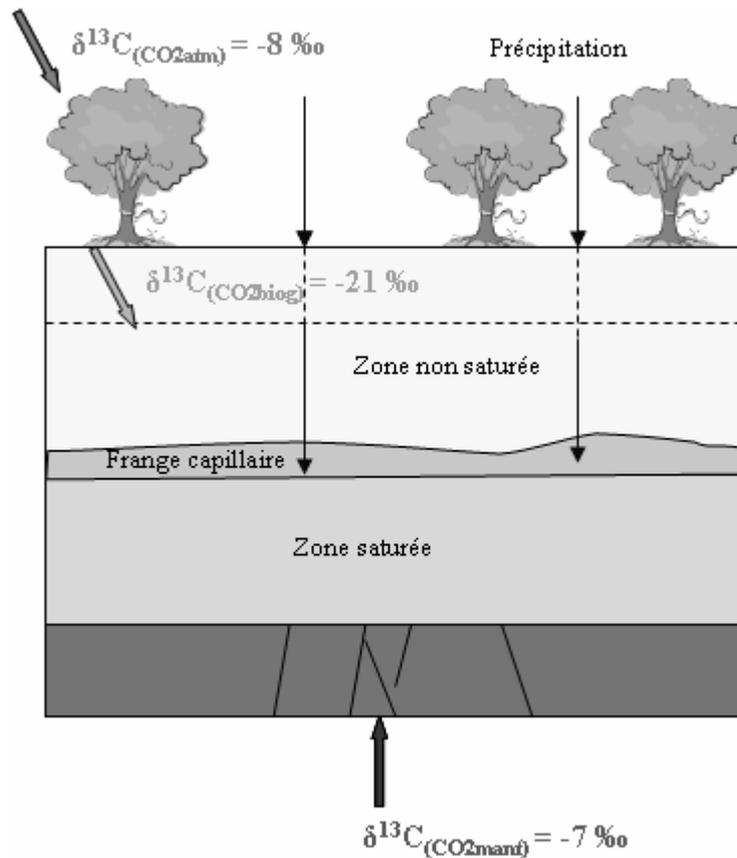


Figure III-19 : Signatures isotopiques en carbone-13 des différentes sources de CO_2 gazeux.

III.4.1.2. Fractionnement du carbone-13

La mise en solution du $\text{CO}_{2(g)}$ est régie par des équilibres chimiques réversibles et thermodépendants, qui conduisent à la formation de différentes espèces en solution : H_2CO_3 , HCO_3^- et CO_3^{2-} (équation 15). Leur répartition est fonction du pH et de la température.

Les constantes d'équilibre K_{CO_2} , K_1 , K_2 contrôlent l'enchaînement de ces réactions. A l'équilibre chimique, ces constantes sont définies par les relations suivantes :

$$K_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{p\text{CO}_2} \quad K_1 = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \quad (\text{équation 15})$$

Dans un système ouvert sur le $\text{CO}_{2(g)}$, c'est-à-dire mettant en présence une phase gazeuse (CO_2), une phase aqueuse et l'encaissant, la pression partielle équilibrante du $\text{CO}_{2(g)}$ dans la phase liquide ($p\text{CO}_{2\text{eq}}$) est égale à la pression partielle du CO_2 de la phase gazeuse, la loi de Henry fixant la valeur de l'équilibre (Clark et Fritz, 1997). La ZNS est considérée comme ouverte sur le $\text{CO}_{2(g)}$. A l'inverse, la ZS, constituant une nappe, est globalement considérée (excepté au niveau de la surface de la nappe où des échanges gazeux peuvent se produire) comme un système bi-phasique mettant uniquement en présence l'eau et l'encaissant (Emblanch, 1997). Dans ce cas, quelle que soit la valeur du pH de la solution, la teneur en CITD est constante ; seules les proportions entre les différentes espèces peuvent varier (figure III-20).

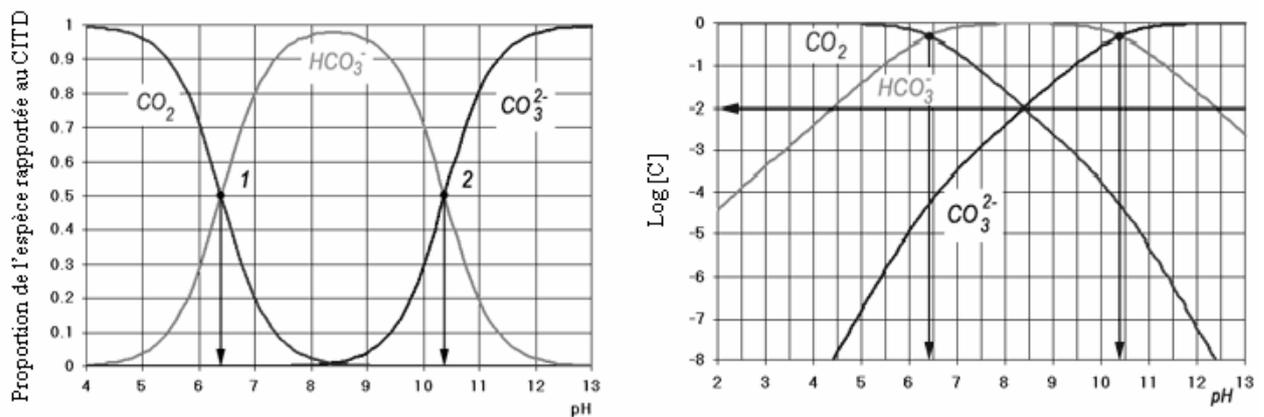
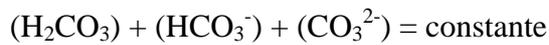


Figure III-20 : Répartition des espèces carbonées en système ouvert ou fermé (d'après Stumm et Morgan, 1981).

Lors de ces changements de phase, il y a fractionnement isotopique ; le plus significatif étant celui qui intervient lors de la dissociation du $\text{CO}_{2(aq)}$ en bicarbonates (tableau III-7).

Facteur de fractionnement	Équation	Référence
$\epsilon^{13}\text{C}_{\text{CO2(aq)}-\text{CO2(g)}}$	$10^3 \ln \alpha^{13}\text{C}_{\text{CO2(aq)}-\text{CO2(g)}} = -0,373 (10^3 \text{ T}^{-1}) + 0,19$	Vogel <i>et al.</i> , 1970
$\epsilon^{13}\text{C}_{\text{HCO3}^- - \text{CO2(g)}}$	$10^3 \ln \alpha^{13}\text{C}_{\text{HCO3}^- - \text{CO2(g)}} = 9,552 (10^3 \text{ T}^{-1}) - 24,10$	Mook <i>et al.</i> , 1974
$\epsilon^{13}\text{C}_{\text{CO3}^{2-} - \text{CO2(g)}}$	$10^3 \ln \alpha^{13}\text{C}_{\text{CO3}^{2-} - \text{CO2(g)}} = 0,87 (10^6 \text{ T}^{-2}) - 3,4$	Deines <i>et al.</i> , 1974
$\epsilon^{13}\text{C}_{\text{CO2(g)}-\text{CaCO3}}$	$10^3 \ln \alpha^{13}\text{C}_{\text{CO2(g)}-\text{CaCO3}} = -2,988 (10^6 \text{ T}^{-2}) + 7,6663 (10^3 \text{ T}^{-1}) - 2,4642$	Bottinga, 1968

Tableau III-7 : Calcul des facteurs de fractionnement du carbone minéral en fonction de la température (en °K).

Considérant que le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ provient de la dissolution de $\text{CO}_{2\text{g}}$ il est possible de calculer la pression de CO_2 avec laquelle l'eau est en équilibre. Le calcul de la pCO_2 équilibrante (équation 16) est effectué en considérant tous les équilibres sont atteints aux valeurs mesurées de pH et de HCO_3^- sur le terrain (Freeze et Cherry, 1979) :

$$\text{pCO}_2 = \frac{a_{\text{HCO}_3^-} \times a_{\text{H}^+}}{K_1(\text{T}) \cdot K_{\text{CO}_2}(\text{T})} \quad (\text{équation 16})$$

$a_{\text{HCO}_3^-}$; a_{H^+} : activité des ions

$K_1(\text{T})$: constante de dissociation de H_2CO_3

$K_{\text{CO}_2}(\text{T})$: constante de la loi de Henry.

III.4.2. Origine du CITD de la ZNS

III.4.2.1. Evolution $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ et de la $\text{pCO}_{2\text{eq}}$ de la ZNS

La figure III-21 montre l'évolution de Ca^{2+} , Mg^{2+} , HCO_3^- , du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ et de la $\text{pCO}_{2\text{eq}}$ calculée au cours de la période de mesure (avril 2006-avril 2007).

Les signatures en $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ de la ZNS des Grosliers varient de -17‰ à -9,7‰ avec une valeur moyenne de $-12,5 \pm 1,3\%$ et présentent une évolution concomitante avec la $\text{pCO}_{2\text{eq}}$. Cette co-variation peut être attribuée à l'effet du fractionnement isotopique, avec un signal plus pauvre lorsque la forme aqueuse du CO_2 est abondante par rapport aux bicarbonates.

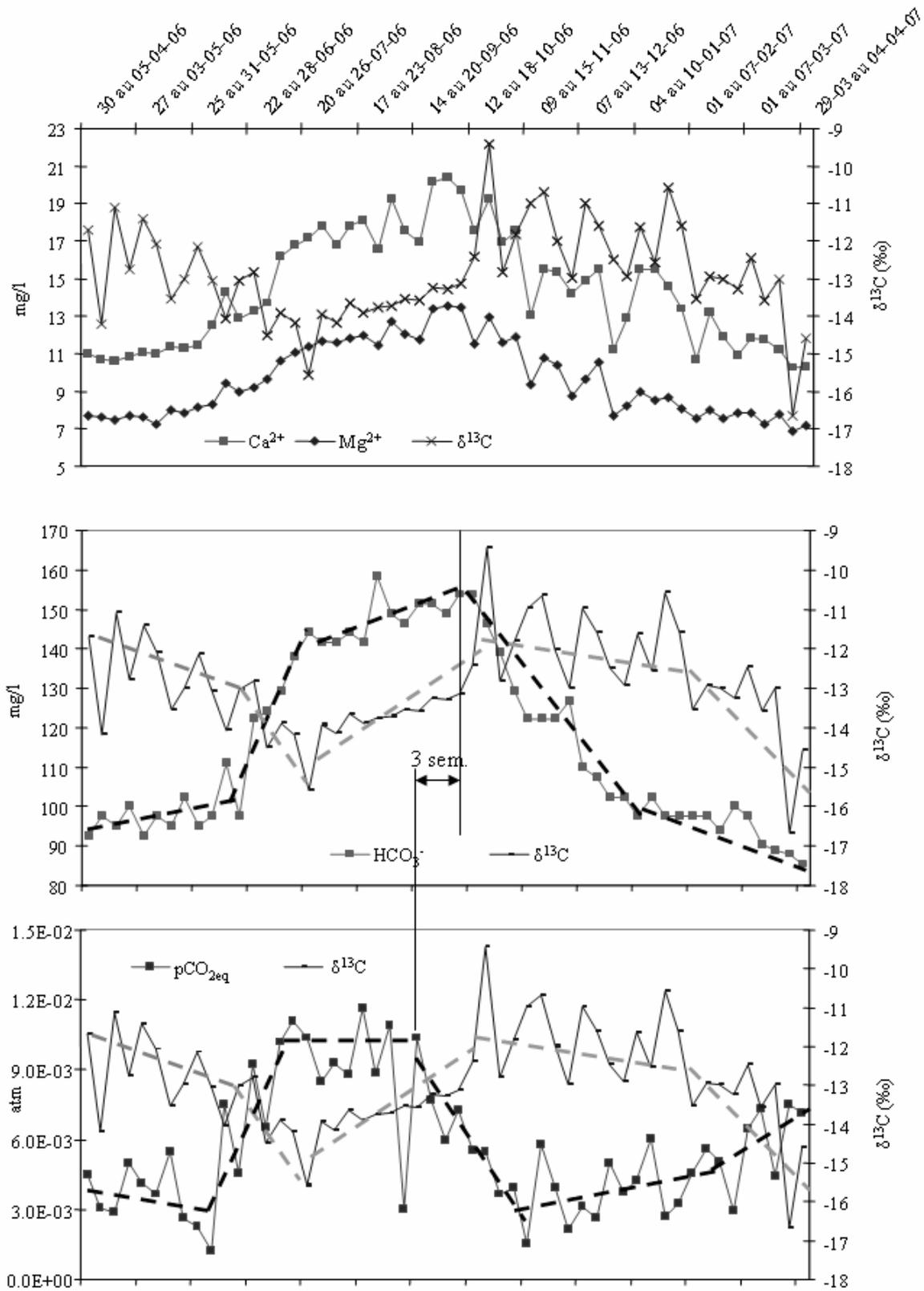


Figure III-21 : Evolution temporelle chimie, de la $\text{pCO}_{2\text{eq}}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{CTD}}$ dans la ZNS des Grosliers.

La figure III-22 montre qu'il existe effectivement une relation linéaire entre la signature du CITD et la $p\text{CO}_2$ équilibrante dans l'eau de la ZNS : le $\delta^{13}\text{C}$ diminue quand la $p\text{CO}_2$ augmente.

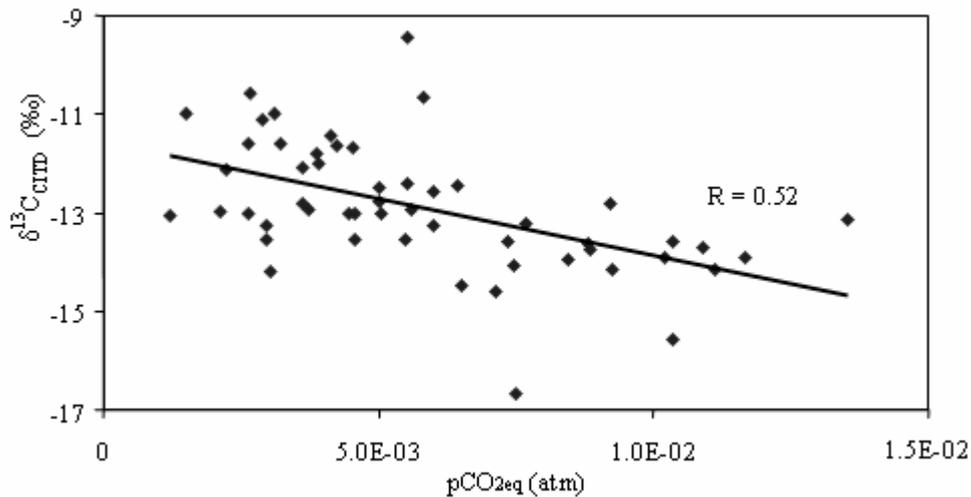


Figure III-22 : Relation entre la signature en carbone-13 et la $p\text{CO}_{2\text{eq}}$ dans la ZNS des Grosliers.

L'augmentation du $\delta^{13}\text{C}$ et la diminution de la $p\text{CO}_{2\text{eq}}$ se produisent respectivement à partir du 1/6/2006 et ce, jusqu'au 1/11/2006. Ces variations sont généralement associées à des augmentations de la température de l'eau (Matsuoka *et al.*, 2001, Kawai *et al.*, 2006 ; Hori *et al.*, 2008). Au cours de notre étude, compte tenu du prélèvement hebdomadaire, nous n'avons pas pu mesurer directement la température de l'eau de la ZNS. La figure III-23 présente les variations de la $p\text{CO}_{2\text{eq}}$ et de la température hebdomadaire de l'air relevée à la station météorologique de Sayat.

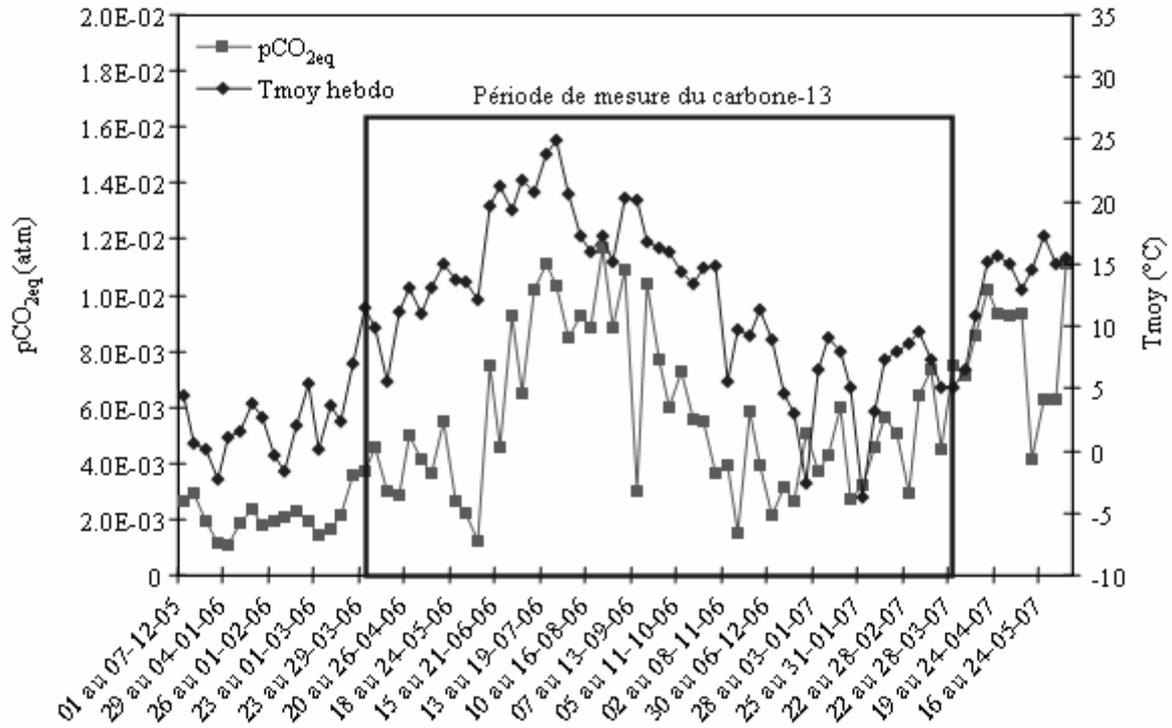


Figure III-23 : Variations temporelles de la température moyenne hebdomadaire de l'air et de la pCO₂ équilibrante dans la ZNS des Grosliers (Décembre 2005-Juin 2007).

La figure III-23 montre une co-variation entre la pCO_{2eq} et la température de l'air, et donc vraisemblablement la température du sol. La pCO₂ du sol augmente en été, consécutivement à une décomposition organique et une respiration racinaire accrue (Readon *et al.*, 1979 ; Hamada et Tanaka, 2001). Cette relation de dépendance a déjà été démontrée par Reich et Potter (1995), Rey *et al.* (2002), Reth *et al.* (2005), Lohila *et al.* (2007) et témoigne d'une circulation d'eau très superficielle.

Les courbes de variations des éléments liés à l'altération des silicates (Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻) présentent un décalage de l'ordre de 3 semaines avec la courbe de la pCO_{2eq}. Si on considère la ZNS ouverte sur une source de CO₂ gazeux, dont la dissolution est quasi-instantanée (Dreybrodt, 1998), le décalage observé peut être attribué au passage du CO₂ dissous sous la forme de bicarbonates et donc au mécanisme d'altération. Ce décalage de trois semaines correspond en effet aux cinétiques de dissolution des silicates retrouvées par Dafny *et al.* (2006).

La minéralisation de la ZNS est donc en étroite relation avec la température du sol et la source du CO₂ dans la ZNS semble donc être biogénique.

III.4.2.2. Mise en évidence de l'origine biogénique du CITD

Si la source du CITD est biogénique, la signature en carbone-13 de l'eau souterraine va dépendre de la signature du CO_{2(g)} produit dans le sol et des facteurs de fractionnement liés au passage du CO_{2(g)} sous les différentes formes d'espèces minérales carbonées.

Les données de δ¹³C du CO₂ du sol sont abondantes dans la littérature (tableau III-8). Compte tenu du contexte de notre étude, nous nous sommes intéressé aux sols recouverts par des plantes de type C₃.

δ ¹³ C _{CO2(g)} moyen du sol VPDB (‰)	Nombre d'observations	Références
-21,5	6	Rightmire, 1978
-21,0	38	Dever, 1985
-22,5	16	Merlot <i>et al.</i> , 1996
-21,2	3	Emblanch, 1997
-21,0	7	Batiot, 2002

Tableau III-8 : Valeurs en carbone-13 du CO_{2(g)} du sol, pour les plantes en C₃.

La grande variabilité des valeurs isotopiques mesurées pour un même sol (Batiot, 2002 ; Amiotte-Suchet *et al.*, 1999) nous a conduit à choisir la moyenne de -21‰ (Dever, 1985) calculée à partir du plus grand nombre (38 mesures) d'échantillons de CO_{2(g)}.

A partir de cette valeur et considérant qu'une partie de la variabilité des compositions isotopiques peut s'expliquer par des fractionnements isotopiques thermo-dépendants et pH-dépendants, nous pouvons calculer pour chaque échantillon la composition isotopique théorique du carbone inorganique total dissous dans l'eau (Deines *et al.*, 1974 ; Rose *et al.*, 1996 ; Brouste *et al.*, 1997 ; Federico *et al.*, 2002). Pour cela, il faut d'abord tenir compte de la répartition des espèces carbonées présentes en solution. Cette répartition est calculée en utilisant les concentrations en bicarbonates, les valeurs de pH mesurées sur le terrain et les constantes d'équilibres entre les différentes espèces carbonées pour une température équivalente à celle du milieu souterrain (10°C) (*cf* équation 15) :

$$[H_2CO_3] = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{K_1}$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_2[HCO_3^-]}{[H^+]}$$

Les fractionnements isotopiques sont par ailleurs calculés pour une température de 10°C (cf tableau III-7), ce qui permet de déterminer le $\delta^{13}C$ de chaque espèce à partir de la signature isotopique supposée du CO_2 source ($\delta^{13}C = -21 \text{ ‰}$). On peut alors obtenir le $\delta^{13}C_{CITD}$ en pondérant les signatures de H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} par leur concentrations respectives (équation 17).

$$\delta^{13}C_{CITD} = \frac{[H_2CO_3]\delta^{13}C_{H_2CO_3} + [HCO_3^-]\delta^{13}C_{HCO_3^-} + [CO_3^{2-}]\delta^{13}C_{CO_3}}{[CITD]} \quad (\text{équation 17})$$

La figure III-24 présente les variations de pCO_{2eq} et de $\delta^{13}C_{CITD}$ mesurés et calculés.

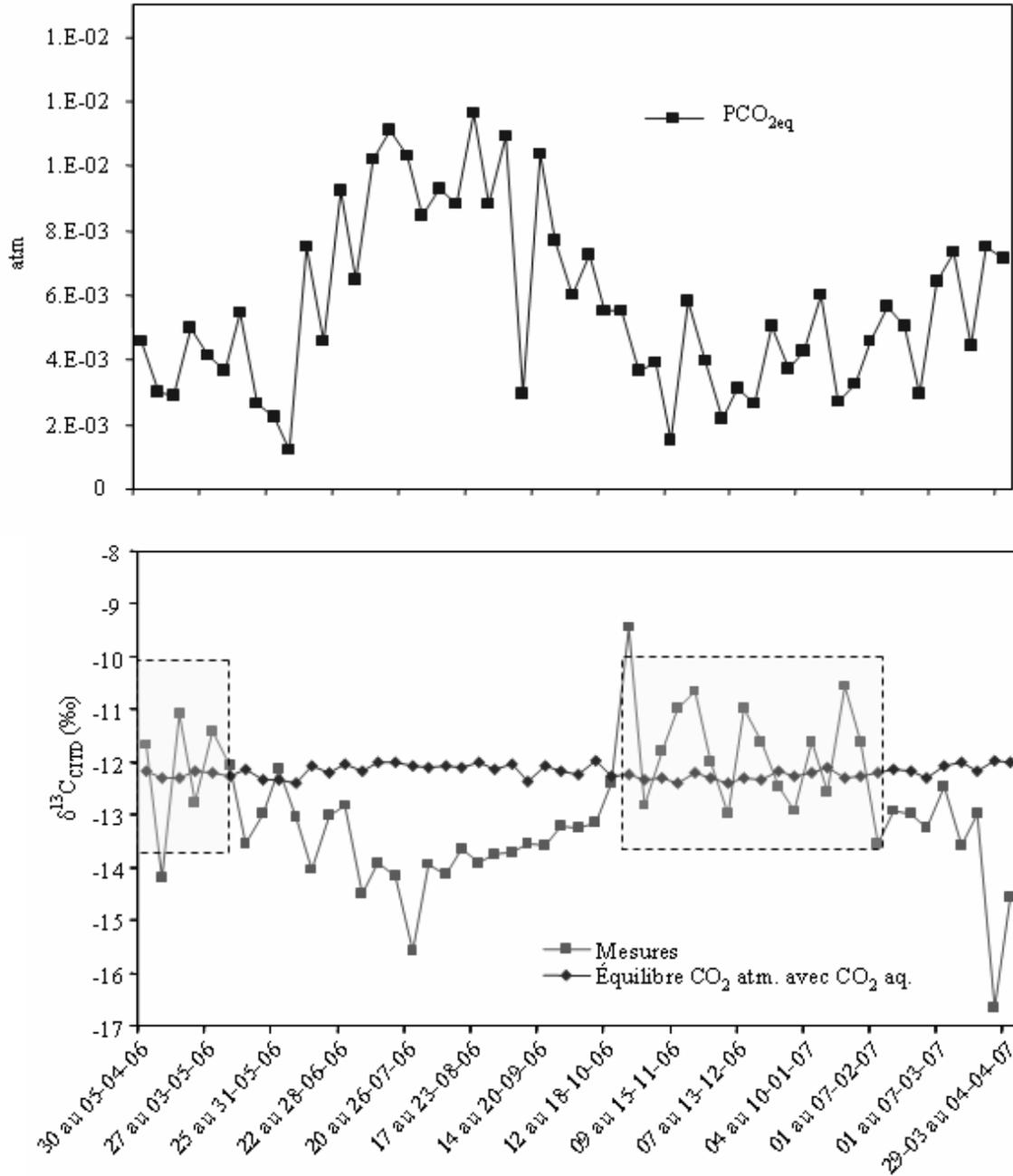


Figure III-24 : Evolution des $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ mesurés et calculés en système ouvert sur le CO_2 biogénique et de la $\text{pCO}_{2\text{eq}}$ dans la ZNS Grosliers.

L'hypothèse d'un milieu uniquement ouvert sur le CO_2 biogénique permet d'avoir une évolution des signatures théoriques comparable à celle des signatures mesurées pour la période du 11/5/06-18/10/06. L'hypothèse est donc validée pour cette période. En revanche pour les périodes plus froides (30/3/06-10/5/06 et 19/10/06-7/2/07), les valeurs en $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ mesuré sont enrichies par rapport aux valeurs calculées. Ces deux intervalles correspondent aux périodes où la $\text{pCO}_{2\text{eq}}$ est la plus faible dans le milieu.

Plusieurs mécanismes pourraient expliquer les valeurs moins négatives de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ mesuré par rapport au $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ calculé. Selon Matsuaoka *et al.* (2001), la ventilation naturelle causée par la différence de densité entre l'air souterrain et l'atmosphère entraîne des variations isotopiques du CO_2 du sol. La ventilation se produit normalement en hiver quand l'air souterrain, relativement chaud, est diffusé dans l'atmosphère (Quinn, 1988). La pression partielle souterraine de CO_2 diminue alors à cause du flux d'air atmosphérique pénétrant le sol (plus dense car plus froid), qui résulte de ce phénomène. Ce processus provoque un dégazage de CO_2 contenu dans l'eau. Dans le cas où le dégazage du CO_2 de l'eau serait l'unique facteur de variation $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$, la teneur en éléments majeurs dissous dans l'eau ne devrait pas être influencée par ce phénomène. Si le CO_2 peut dégazer, les bicarbonates, liés aux mécanismes d'altération, restent en solution pour respecter l'électro-neutralité de la solution. Le seul dégazage de l'eau provoquerait alors une augmentation du pH, mais pas une baisse de la minéralisation, comme on peut l'observer sur la figure III-21.

Le phénomène de précipitation de composés carbonatés tels que la calcite (CaCO_3) ou la dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) peut se traduire en revanche par une augmentation du pH couplée à une baisse de la minéralisation. Cette hypothèse se heurte cependant à deux constatations : 1) le calcul des indices de saturation pour ces deux espèces montre que, durant toute notre campagne de mesures, l'eau de la ZNS est sous-saturée (figure III-25), 2) la précipitation provoquerait un appauvrissement du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ de l'eau puisque le minéral néoformé est enrichi en carbone-13.

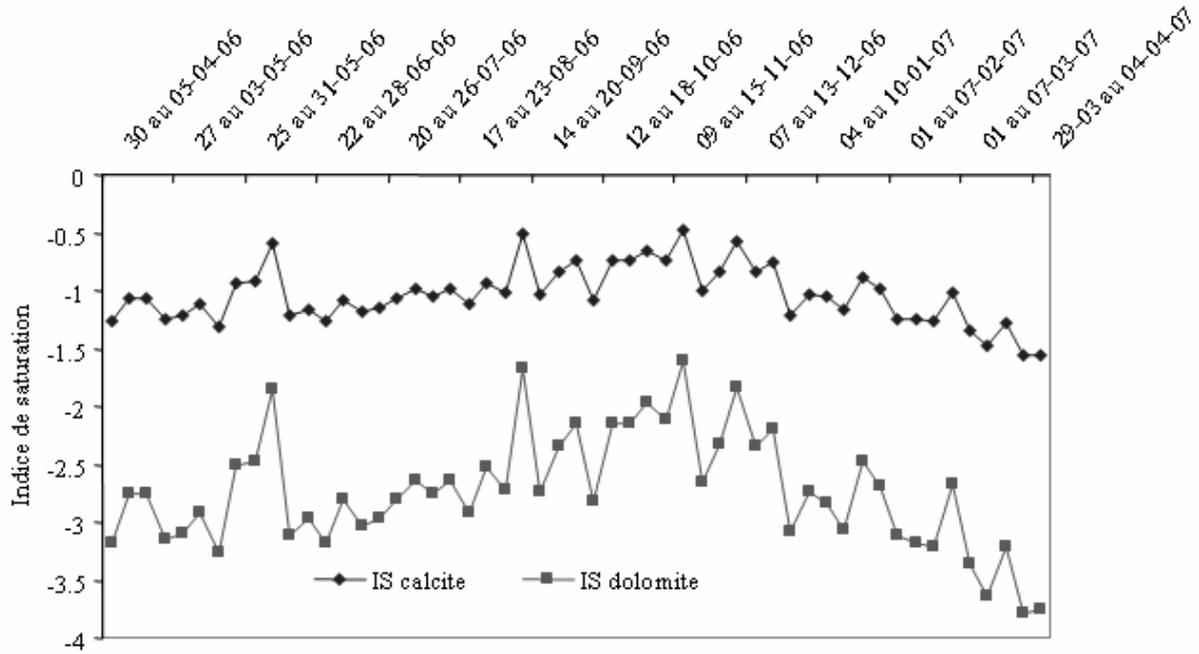


Figure III-25 : Calcul des indices de saturation pour la calcite et la dolomite dans la ZNS des Groliers.

Enfin, Amiotte-Suchet *et al.* (1999) indiquent qu'il peut y avoir une équilibration isotopique entre le CO₂ biogénique dissous dans l'eau et le CO₂ atmosphérique parvenant à pénétrer le sol, ce qui provoquerait un enrichissement du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$. La dissolution du CO₂ du sol, qui provient du carbone organique, a une signature plus négative en été que le CO₂ hivernal, ce qui induit une diminution estivale du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ dans l'eau en interaction avec le CO₂ du sol.

III.4.2.3. Vérification de l'hypothèse de l'influence secondaire d'une équilibration isotopique avec le CO₂ de l'atmosphère dans la ZNS

En utilisant l'équation 17, nous avons testé l'hypothèse d'une équilibration partielle du CO_{2aq} avec le CO₂ atmosphérique ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{atm}} = -8\text{‰}$; Levin *et al.*, 1995). Les résultats de la modélisation sont montrés sur la figure III-26.

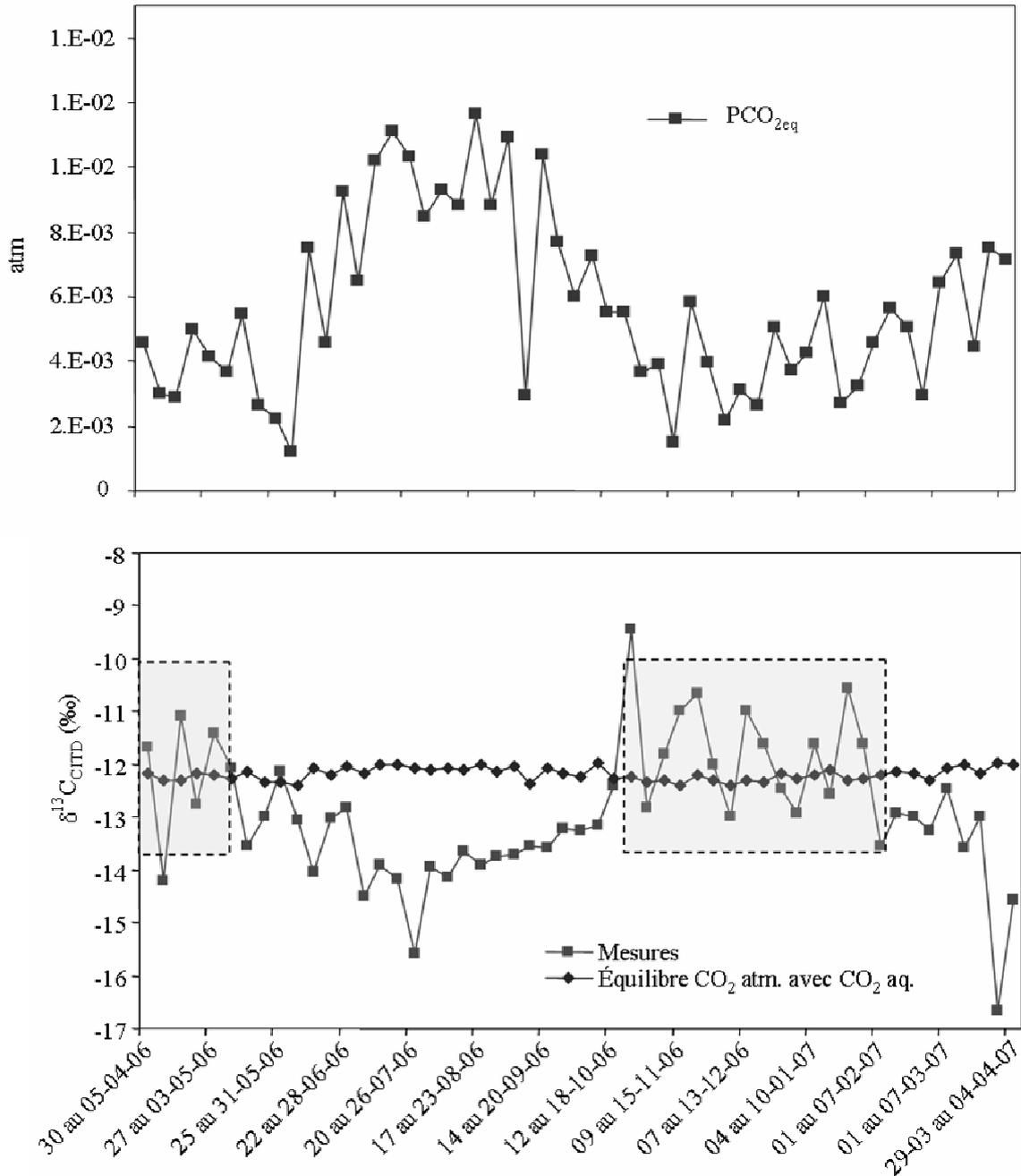


Figure III-26 : Evolution du $\delta^{13}C_{CITD}$ mesuré et calculé pour un équilibre du CO_{2aq} avec le CO_2 atmosphérique.

Nous obtenons une meilleure modélisation des données hivernales du $\delta^{13}C_{CITD}$ de la ZNS qu'avec une origine purement biogénique. Cette influence n'est en revanche pas observable durant les périodes chaudes. Matsuoka *et al.* (2001) et Quinn (1988) estiment que l'air atmosphérique pénètre plus facilement dans le milieu souterrain quand il est plus froid que ce dernier. Nous avons donc pris en compte l'échange isotopique atmosphérique uniquement quand la température moyenne hebdomadaire de l'air est inférieure à la température relevée

dans la galerie des Grosliers (10,3°C toute l'année). Le couplage des deux courbes théoriques est reporté sur la figure III-27.

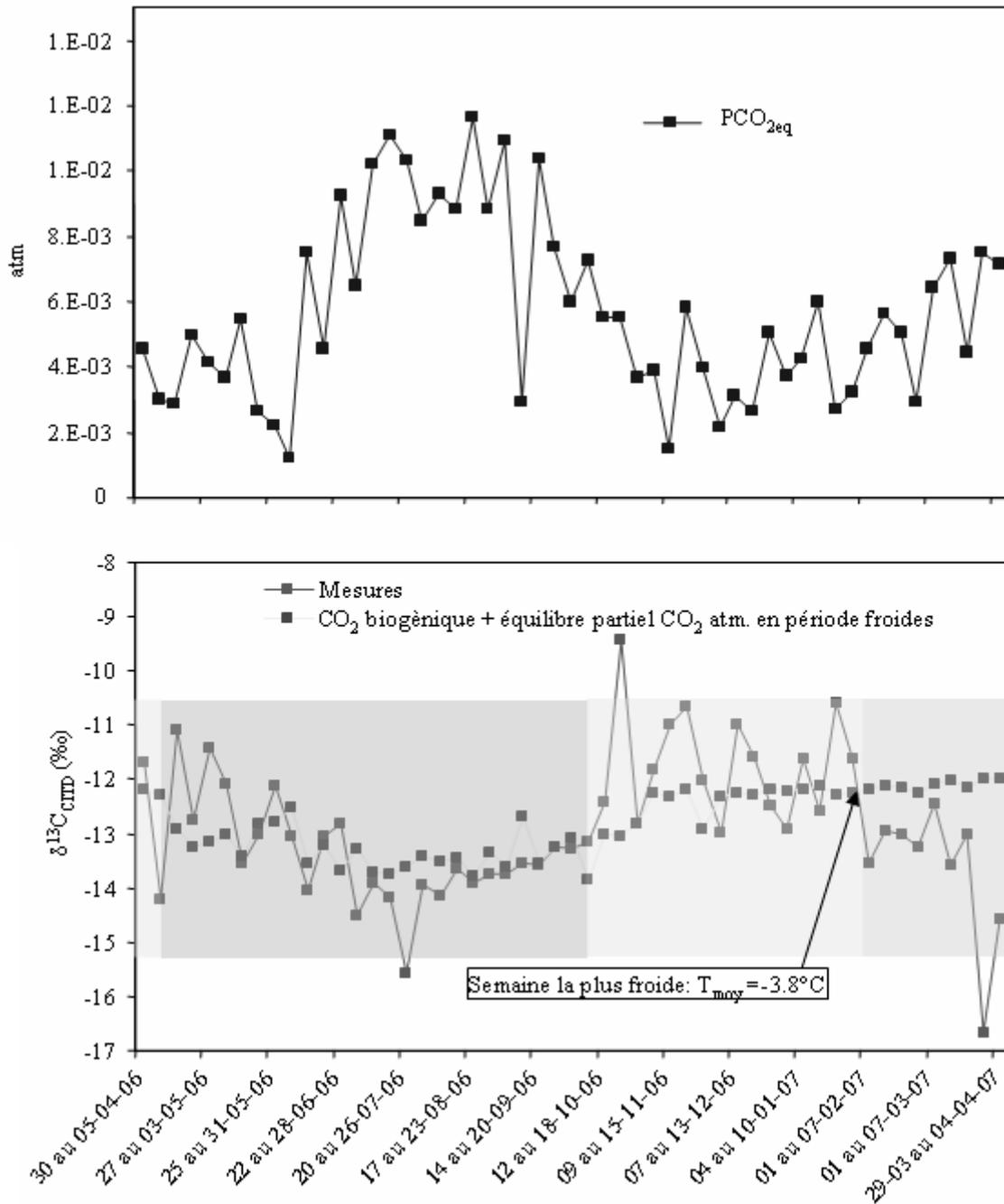


Figure III-27 : Evolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ mesuré et calculé à partir d'un couplage d'une origine biogénique et atmosphérique.

Nous obtenons alors un calage cohérent avec les mesures. La période 1/2/2007-4/4/07 reste toutefois inexpliquée par le modèle. Pour cette période, nous avons choisi la courbe d'équilibre avec le CO_2 atmosphérique au vu des températures de l'air plus froides (entre 3,1 et 9,6°C) que celle de la galerie des Grosliers. Cependant, cette période est précédée de la

semaine la plus froide de notre campagne de mesure (T_{moy} du 25 au 31/1/07 = $-3,8^{\circ}\text{C}$). Il est alors possible que le sol gelé (et recouvert par un manteau neigeux jusqu'à mi-février) ait constitué une barrière thermique aux échanges entre atmosphère et sous-sol et de ce fait, ait favorisé un marquage purement biogénique du CO_2 . Ce phénomène d'isolation s'accompagne d'une augmentation de la $p\text{CO}_2$ dans le sol (Dudziak et Halas, 1996). Ensuite, lors du dégel du sol et de la fonte de la neige, les pores du sol peuvent se remplir d'eau, ce qui peut provoquer une augmentation de la concentration de dioxyde de carbone accompagné d'un appauvrissement du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$. compte tenu de la stimulation l'activité respiratoire du sol par l'augmentation de la température (Bleak, 1970 ; Coxon et Parkinson, 1987).

Par conséquent, l'évolution de la signature en carbone-13 peut s'expliquer par une influence purement biogénique en période chaude lorsque l'activité du sol est importante ($p\text{CO}_{2\text{sol}} \gg p\text{CO}_{2\text{atm}}$) et une influence mixte en période froide, lorsque le CO_2 de l'air peut intervenir et modifier la signature du CO_2 du sol.

III.4.3. Originalité du marquage isotopique de la ZS : intervention d'une source enrichie en carbone-13

L'évolution temporelle des valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ mesuré dans la ZS et la ZNS de la galerie des Grosliers est reportée sur la figure III-28. Les $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ des deux compartiments varient de façon similaire et dans des gammes de valeurs proches ($-12,9 \pm 1,3\text{‰}$ pour la ZNS et $-12,5 \pm 1,2\text{‰}$ pour la ZS).

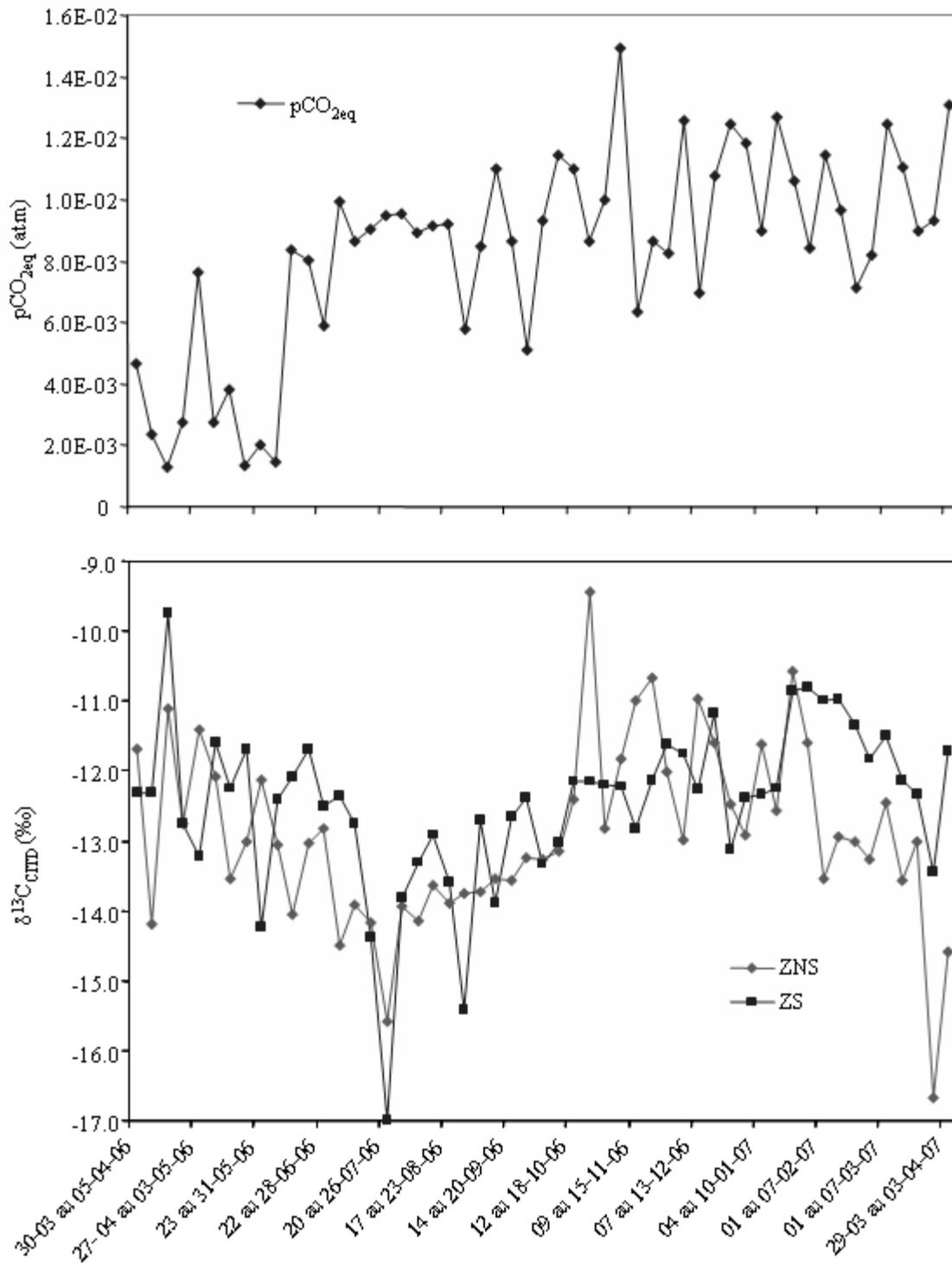


Figure III-28 : Evolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ de la ZS et de la ZNS de la galerie des Grosliers.

Cependant, contrairement à la ZNS, la signature en carbone-13 de la ZS ne varie pas avec la pression partielle équilibrante de CO_2 . La $\text{pCO}_{2\text{eq}}$ ne montre pas de variations saisonnières mais une augmentation régulière sur la période considérée (avril 2006-avril 2007) et se poursuit jusqu'à la fin des prélèvements (juin 2007).

La figure III-29 montre clairement deux périodes dans l'évolution de la $p\text{CO}_{2\text{eq}}$ de la ZS. Les $p\text{CO}_{2\text{eq}}$ calculées pour la ZS et la ZNS sont concomitantes pour la période avril 2006 - octobre 2006 durant laquelle les valeurs en carbone-13 sont appauvries par rapport à la moyenne. Ceci montre que la ZS est, pour cette période, alimentée par un réservoir essentiellement ouvert sur le CO_2 biogénique. La deuxième période (octobre 2006 - avril 2007) est caractérisée par une augmentation de la $p\text{CO}_{2\text{eq}}$ et un enrichissement isotopique de la source de CO_2 dans la ZS. Quoique cette dernière soit de manière générale légèrement enrichie par rapport à la valeur de -21‰, cet enrichissement est plus important à partir du 5/10/06 avec des valeurs calculées entre -19‰ et -17‰ pour le $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$. Le calcul de la part biogénique (équation 18) dans la minéralisation carbonée de la ZS montre qu'elle est de l'ordre de 95% en moyenne avant le 5/10/06 et qu'elle chute à 83% en moyenne après cette date. Ceci confirme ainsi l'intervention d'une source supplémentaire de CO_2 enrichie en carbone-13.

$$\begin{aligned} \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{source}} &= x\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{biog}} + y\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{mant}} \\ \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{source}} &= x\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{biog}} + (1-x)\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{mant}} \end{aligned} \quad (\text{équation 18})$$

$$x = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{source}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{mant}}}{\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{biog}} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2\text{mant}}}$$

Avec x la fraction biogénique et y la fraction mantellique participant à l'alimentation de la ZS en CO_2 .

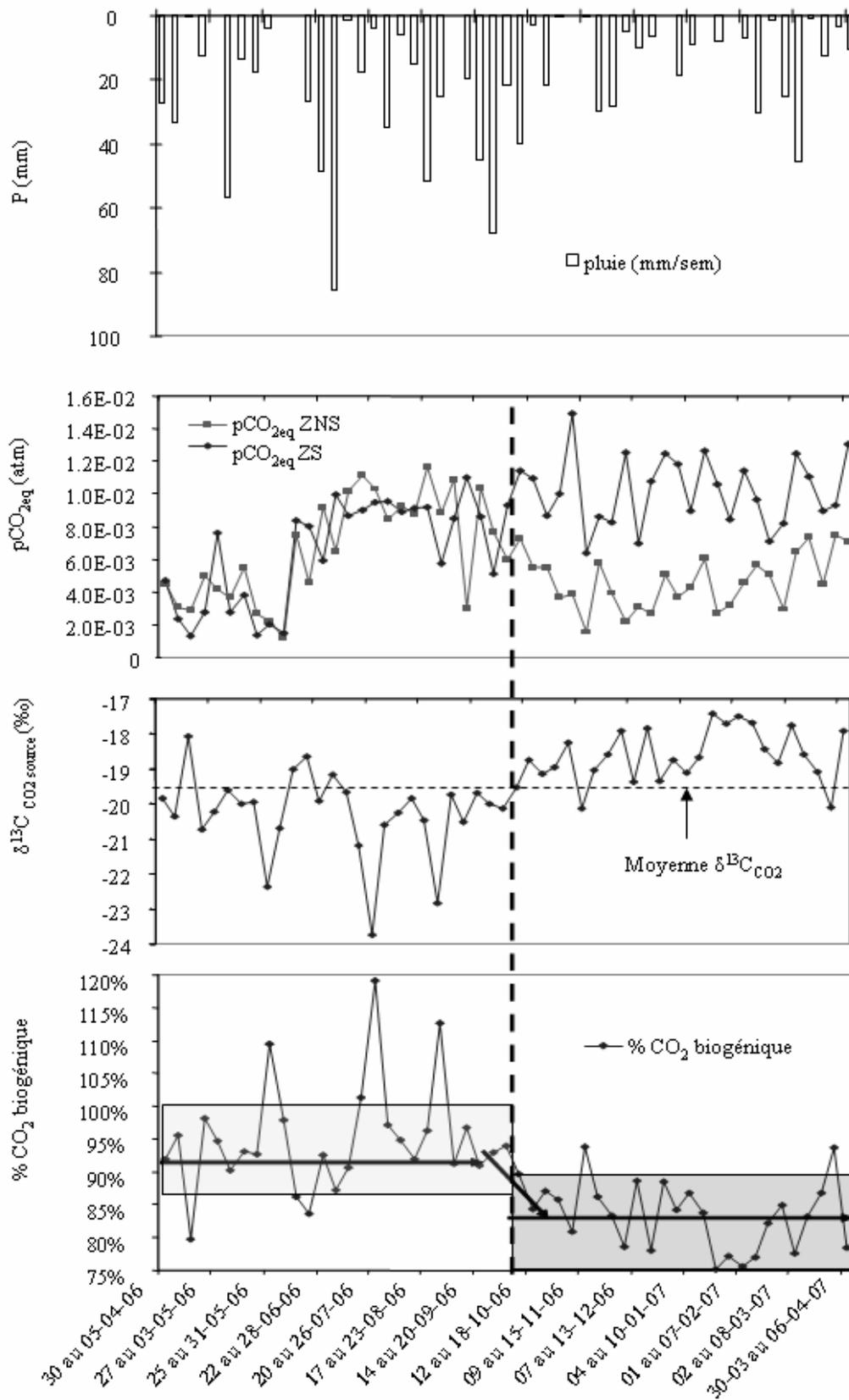


Figure III-29 : Evolution de la signature isotopique de la source de CO₂ et calcul de la part de CO₂ biogénique dans la ZS des Grosliers.

Compte tenu des pressions partielles mises en jeu (de l'ordre de $1,2 \cdot 10^{-2}$ atm), une origine atmosphérique semble peu probable ($p\text{CO}_2$ de l'atmosphère : $3,7 \cdot 10^{-4}$ atm). De plus, contrairement à la ZNS, l'enrichissement en carbone-13 ne se produit pas quand la $p\text{CO}_2$ diminue, mais quand elle augmente. Par ailleurs, l'augmentation de la $p\text{CO}_{2\text{eq}}$ au sein de la ZS correspond à l'augmentation de la concentration en certains éléments, le calcium en particulier (figure III-30). La source supplémentaire de CO_2 est donc responsable d'une intensification de l'altération dans la zone saturée.

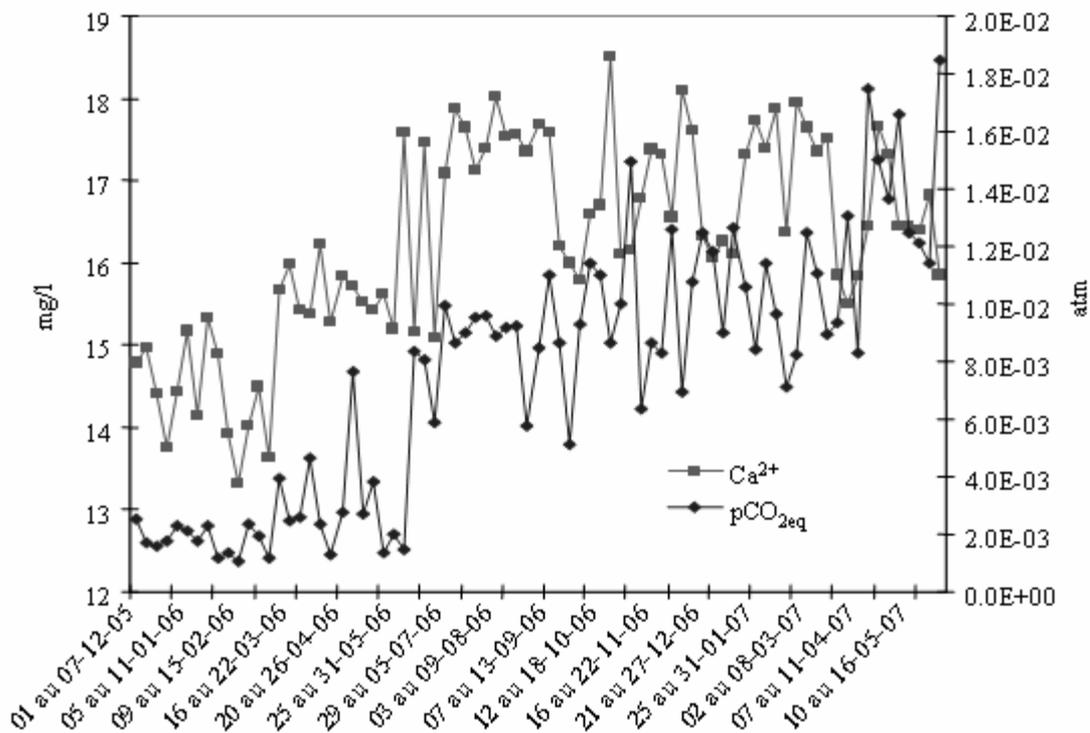


Figure III-30 : Evolution temporelle des teneurs en Ca^{2+} et de la $p\text{CO}_{2\text{eq}}$ dans la ZS des Grosliers.

L'augmentation de la $p\text{CO}_{2\text{eq}}$ et l'enrichissement du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ peuvent correspondre à venue profonde de CO_2 sous le Massif Central (Camus *et al.*, 1993) de signature enrichie $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} = -6,6 \pm 0,8\text{‰}$ (Batard *et al.*, 1982). Des apports en CO_2 mantellique ont déjà été observés dans le bassin d'Argnat (Joux, 2002).

III.5. Synthèse et discussion sur les transferts pluie/ ZNS/ ZS

L'étude de la pluie, des ZNS et des ZS d'Argnat et des Grosliers du point de vue hydrodynamique, chimique et isotopique nous permet de conclure qu'il n'y a pas de transfert direct du signal d'entrée dans les coulées volcaniques. La pluie alimente des réservoirs présents au sein des coulées qui sont ensuite drainés par des fissures verticales jusqu'à la ZS. L'étude de la ZNS des Grosliers du point de vue isotopique montre par ailleurs qu'il peut y avoir une forte composante horizontale dans la circulation de l'eau de la ZNS de la coulée des Grosliers.

La ZNS et la ZS ont des faciès et des évolutions temporelles chimiques distinctes. En particulier, les ZS montrent des teneurs plus élevées en chlorures et nitrates, qui proviennent vraisemblablement d'un lessivage en surface. Les ZNS présentent quant à elles des teneurs caractéristiques d'apports par le signal d'entrée. L'évolution temporelle des éléments liés à l'altération montre une saisonnalité dans la ZNS. Cette évolution vient de la mise en solution du CO₂ produit dans le sol dont la pression augmente avec l'activité métabolique des microorganismes en période estivale. Les ZS ne montrent pas d'évolution saisonnière mais une augmentation des teneurs en calcium est discernable sur l'ensemble de la période considérée. Cette augmentation pourrait être le fait d'un apport supplémentaire de CO₂, à partir d'octobre 2006, dont l'origine serait mantellique.

Ces résultats nous permettent donc de mettre en évidence la relative indépendance des ZS par rapport au ZNS des coulées volcaniques tant du point de vue hydrodynamique que du point de vue de l'acquisition de la minéralisation.

Chapitre IV

TRANSFERTS HORIZONTALS AU SEIN DU BASSIN D'ARGNAT

Le dernier volet de cette étude est consacré aux transferts d'eau et à l'acquisition de la chimie des eaux du bassin d'Argnat depuis l'amont vers l'aval. Dans le chapitre précédent, nous avons en effet démontré que le transfert vertical n'était probablement pas le mécanisme principal de l'alimentation de la zone saturée. Dans ce contexte, et en nous basant sur l'étude du point de vue spatial de diverses sources localisées sur les coulées composant le bassin d'Argnat, notre objectif est de comprendre quel est le parcours de l'eau depuis l'amont vers l'aval du bassin.

Pour caractériser ce transfert du point de vue de l'hydrodynamique, nous présenterons dans un premier temps les résultats d'un traçage artificiel effectué à partir du trop-plein de la galerie d'Argnat. Nous traiterons ensuite les données chimiques et isotopiques afin d'analyser l'évolution spatio-temporelle de la chimie des eaux. Ce dernier aspect nous permettra d'évaluer les interactions entre les écoulements souterrains, les coulées et l'environnement des sources.

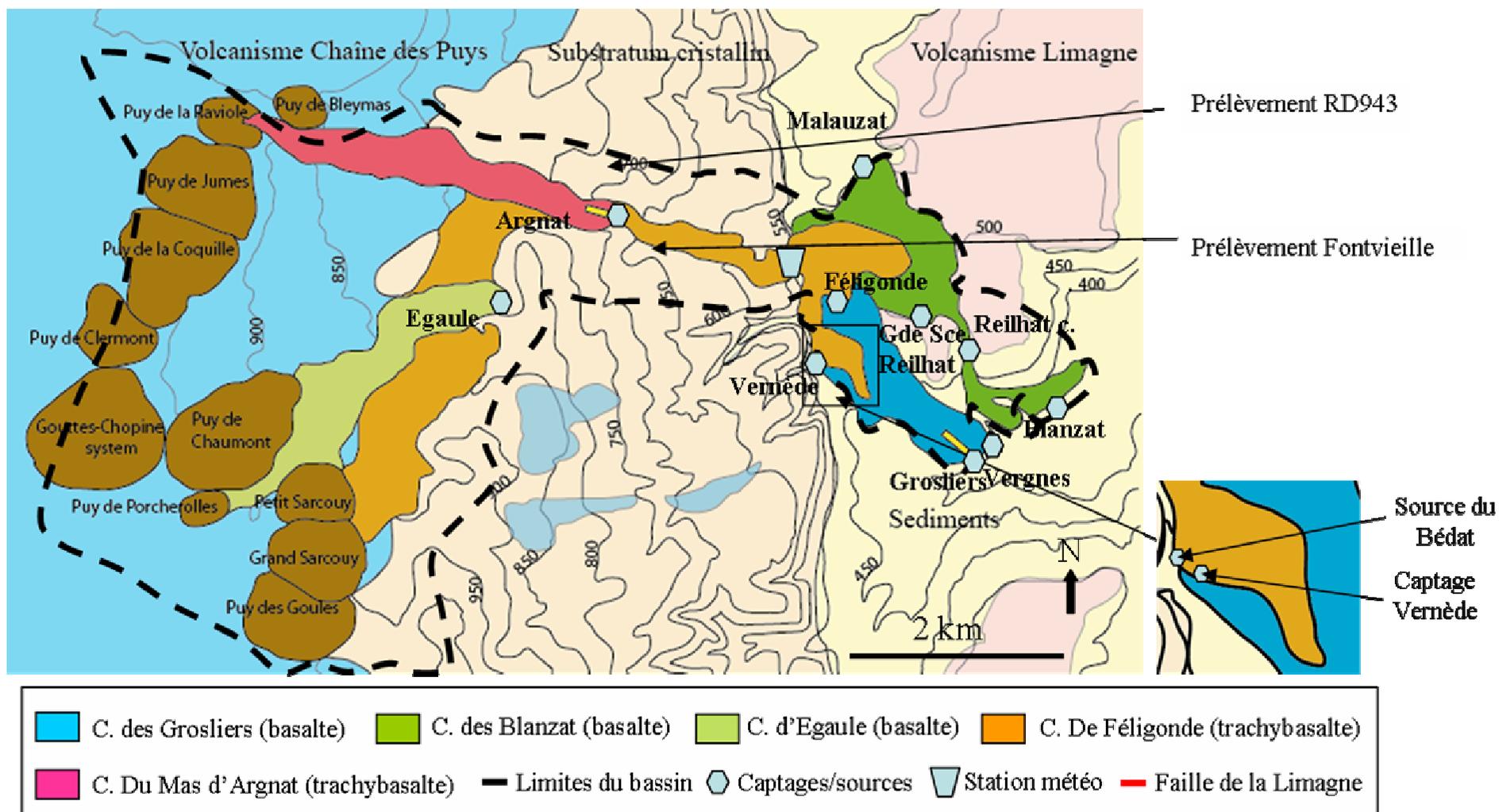


Figure IV-1 : Contexte géologique et localisation des points de prélèvements.

IV.1. Liaisons hydrauliques entre l'amont vers l'aval et caractérisation hydrodynamique des circulations : Résultats du traçage artificiel.

IV.1.1. Problématique : vérification de l'existence de liaison hydraulique entre le captage d'Argnat et la source du Bédât

Cette étude a été effectuée à la demande de la société ALTEAU, en charge de l'exploitation du captage d'Argnat. Son objectif est de vérifier l'existence d'une liaison hydraulique entre le débit réservé de la galerie d'Argnat et la source du Bédât (localisée 2,5 km en aval dans le village de Sayat, à proximité du captage de la Vernède, figure IV-1). Le problème posé tient au tarissement régulier de cette émergence naturelle depuis le début des années 1990. Ces résultats seront également utilisés pour caractériser les circulations amont-aval dans les coulées des Grosliers et de Blanzat.

Afin de résoudre cette problématique, nous avons réalisé un traçage à l'iodure de sodium, en avril 2007, entre la galerie d'Argnat et quatre exutoires du bassin versant : la source du Bédât, les Grosliers, la source de Féligonde et le lavoir de Blanzat. Les forages réalisés par le LRPC (Belin *et al.*, 1988 ; Gaubi, 1990) ont montré l'existence de deux niveaux aquifères, le premier au contact substratum/coulée des Grosliers, le second situé sous la coulée de Blanzat (*cf.* figure I.14). Ce dernier intéresserait à la fois les émergences de Blanzat, Reilhat, Malauzat mais aussi Féligonde et la source du Bédât. La position des sources de Féligonde et du Bédât, en limite de la coulée de Féligonde, peut lier ces sources à une éventuelle troisième circulation ; ces deux sources ayant par ailleurs enregistré de notables diminutions de débits depuis l'exploitation de la galerie d'Argnat contrairement au captage des Grosliers (Livet, 2001). Un premier traçage au dysprosium a été réalisé en septembre 1988 dans le cadre de l'avant-projet de l'autoroute Périgueux-Clermont-Ferrand (Belin *et al.*, 1988). Le traceur a été injecté dans le débit réservé de la galerie d'Argnat et a été retrouvé dans le captage de Reilhat (coulée de Blanzat) et la galerie des Grosliers (coulée des Grosliers), démontrant ainsi l'existence de liaisons hydrauliques entre les deux niveaux. Les vitesses maximales des circulations ont été déterminées : 600 m.j^{-1} (Grosliers) et 700 m.j^{-1} (Reilhat captée). Un autre traçage a été effectué en octobre 1988 entre le forage C2 (*cf.* figure I-14) et la galerie d'Argnat. Les 2,5 tonnes de sel qui ont été déversées au forage C2, n'ont jamais été retrouvées (Belin *et al.*, 1988).

IV.1.2. Réalisation du traçage

Le choix du traceur s'est porté sur l'iodure de sodium (NaI). Ce traceur montre une très bonne stabilité chimique, une tendance à l'adsorption faible, une bonne solubilité dans l'eau, une innocuité pour l'être humain, les animaux et les plantes, une limite de détection basse, une quantification aisée, pas ou peu de charge polluante pour les eaux (Molinari et Peaudecerf, 1977).

Les analyses portent sur la présence d'iode, cet ion étant absent de notre milieu. Des blancs concernant la teneur en traceur chimique avant traçage sont réalisés pour chaque source (Annexe J). Les échantillons sont analysés sur le terrain par dosage au moyen d'une sonde spécifique ISE25I (Radiometer Analytical), reliée à un multimètre portable Sension 2 (Hach), après ajout d'une petite quantité de solution de KNO_3 à 0,1 M. Ce dernier permet d'obtenir un niveau de force ionique suffisant pour assurer la qualité de la mesure. La limite de détection pour ce matériel est de $16 \mu\text{g.l}^{-1}$ d'iodure. Des tests en laboratoire et sur le terrain ayant montré que les concentrations inférieures à $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ étaient reproductibles, les concentrations inférieures à ce seuil sont prises en compte.

L'injection a lieu le 27/3/07 à 10h20 : 4,5 kg d'iodure de sodium, mis préalablement en solution, sont injectés dans la faille absorbant l'excédent de débit d'Argnat. L'échantillonnage se fait à un pas de temps constant de 4 h (figure IV-2) au moyen de préleveurs automatiques Sigma 900 installés au niveau des 4 exutoires sélectionnés selon leur contexte hydrogéologique (les sources du Bédât et de Féligonde situées entre la coulée des Grosliers et la coulée de Féligonde ; la galerie des Grosliers, le lavoir de Blanzat), leur facilité d'accès et la possibilité d'assurer la protection du matériel. Les prélèvements ont été stoppés au bout de 16 jours, le traceur n'étant plus détecté.

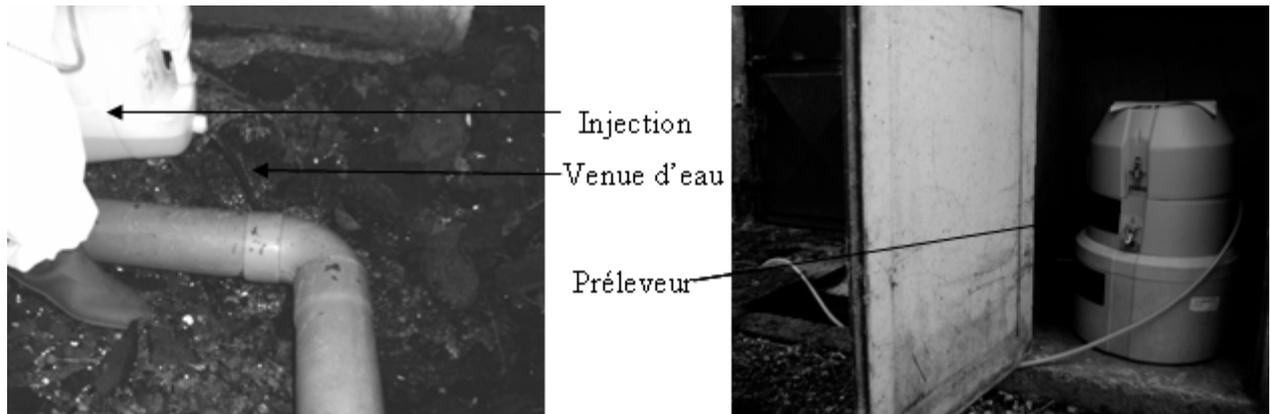


Figure IV-2 : Injection d'iodure de sodium dans le trop-plein de la galerie d'Argnat et préleveur installé à la source du Bédât.

IV.1.3. Mise en évidence de liaisons hydrauliques

Le traçage montre qu'il existe une liaison hydraulique entre le débit réservé de la galerie d'Argnat et les points d'eau échantillonnés (source du Bédât, source de Féligonde, les Grosliers et lavoir de Blanzat). Cette observation confirme par ailleurs l'existence de la relation entre les deux niveaux de circulations déterminée par Belin *et al.* (1988).

IV.1.4. Calcul des vitesses de transit

La figure IV-3 montre les courbes de restitution du traceur pour les 4 émergences suivies. Le traceur arrive simultanément à Féligonde, les Grosliers et Blanzat.

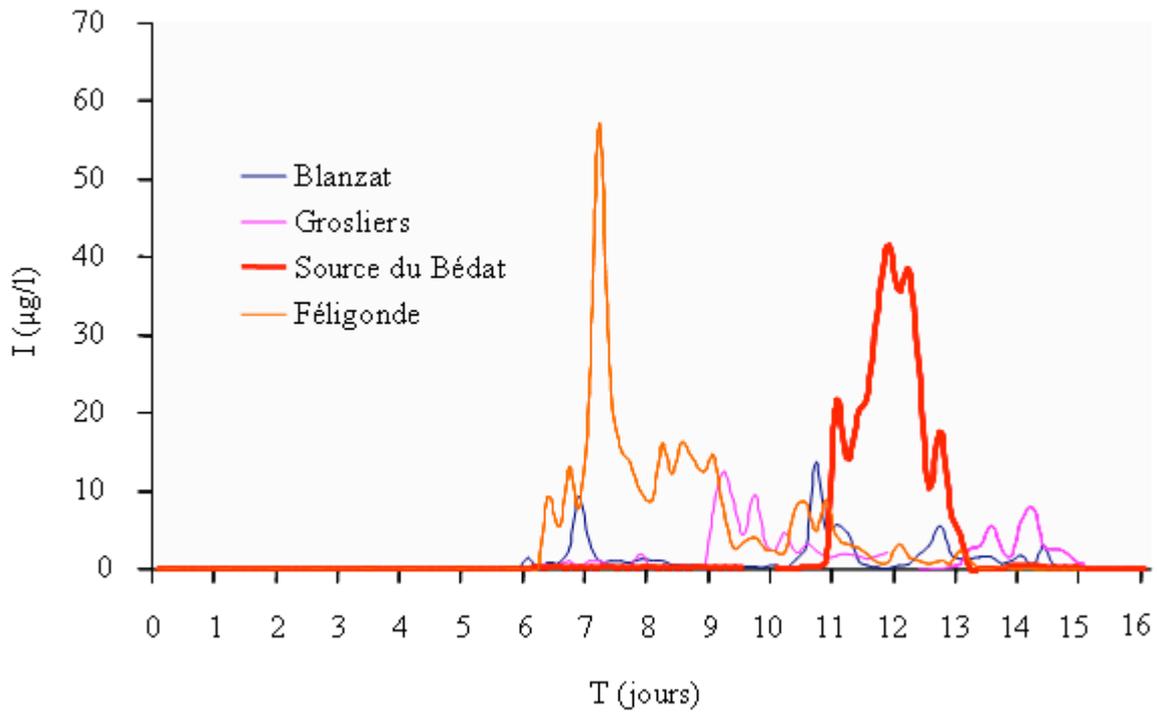


Figure IV-3 : Courbes de restitution du traceur pour le traçage de mars/avril 2007.

Le temps d'arrivée du traceur dépend donc non seulement de la distance à la source, mais également des propriétés hydrodynamiques des milieux dans lesquels le traceur circule. Le tableau IV-1 synthétise les vitesses maximales calculées pour chaque exutoire et les vitesses maximales évaluées par Belin *et al.* (1988).

	Vitesse max ($m.j^{-1}$)	Vitesse max ($m.j^{-1}$) (Belin <i>et al.</i> , 1988)
Source du Bédât	227	
Féligonde	400	
Grosliers	683	600
Blanzat	643	700

Tableau IV-1 : Vitesses maximales du traceur pour chaque source.

Les sources du Bédât et de Féligonde présentent des vitesses maximales 2 à 3 fois moins élevées que celles des sources de bouts de coulées présentant des valeurs comprises entre 600 et 700 $m.j^{-1}$. Ces résultats montrent l'hétérogénéité des propriétés hydrodynamiques des formations volcaniques du bassin versant d'Argnat.

IV.1.5. Hétérogénéité des circulations : analyse de la forme des courbes de restitution

La figure IV-3 montre deux formes de courbes de restitution du traceur. Les courbes des sources d'intercoulées (sources du Bédât et de Féligonde) présentent un faciès globalement unimodal, avec un pic, une phase ascendante et une phase descendante. Des pics de faibles amplitudes peuvent apparaître (en particulier pour Féligonde) indiquant que des circulations auxiliaires, de vitesses et/ou longueur différentes, peuvent se greffer sur un cheminement principal. Les sources de bout de coulées (Blanzat et Grosliers) présentent plusieurs pics bien distincts. Leur allure multimodale peut être attribuée à des circulations hétérogènes, animées par des vitesses différentes selon le cheminement emprunté par le traceur.

IV.1.6. Estimation des paramètres hydrodispersifs

IV.1.6.1. Méthode Single Fracture Dispersion Model (Maloszewski et Zuber, 1985)

L'estimation des paramètres hydrodispersifs est possible au moyen d'une modélisation analytique des courbes de restitutions du traceur.

Le transport en trois dimensions d'un traceur idéal (*i.e.* se comportant de la même façon que les molécules d'eau, comme l'ion iodure), lorsque la circulation d'eau se fait selon une direction préférentielle parallèle à l'axe des x (dépendante du gradient hydraulique), peut être décrit selon l'équation de convection-dispersion proposée par Bear (1972) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + D_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + D_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{équation 19})$$

où C est la concentration du traceur à l'exutoire, D_x est la dispersion longitudinale selon l'axe x , D_y , D_z sont les dispersions transversale et verticale, v la vitesse moyenne de l'eau, t représente le temps.

Les traçages sont fréquemment utilisés pour estimer la part de convection et de dispersion dans le transport de l'eau dans les aquifères (Bouchet, 1987 ; Thorbjarnarson et Mackay, 1997 ; Himmelsbach *et al.*, 1998 ; Reimus *et al.*, 2003).

Dans les milieux fracturés, le modèle Single Fracture Dispersion Model (SFDM) développé par Maloszewski et Zuber (1985) permet de décrire le comportement hydrodispersif d'une circulation avec une partie de l'eau considérée comme mobile (dans les fractures) et une partie immobile (dans la matrice). Dans ce modèle, plusieurs facteurs interviennent. Comme dans un canal ou dans une conduite, les vitesses dans un pore sont maximales vers le centre du pore et vont en diminuant vers les parois. A la surface des parois, les vitesses sont nulles. Cette couche limite correspond, dans le milieu poreux, à l'eau de rétention (Banton et Bangoy, 1999). Cette répartition à l'intérieur de la porosité engendre une dispersion longitudinale (allongement du flux de traceur). La dispersion peut être causée par l'hétérogénéité du milieu. A l'échelle des pores, la dispersion résulte de leur différence d'ouverture et de longueur. La tortuosité du milieu, c'est à dire la complexité de l'agencement des pores entre eux, engendre une dispersion transversale importante.

La description des terrains volcaniques de la Chaîne des Puys, constitués de coulées massives fracturées et de couches scoriacées, et l'observation des courbes de restitutions, impliquant des circulations préférentielles dans le système, sont autant d'arguments pour utiliser cette approche. Cette dernière permet de décrire le transport du traceur au moyen d'équations tenant compte du caractère transmissif des fissures et du rôle potentiel de stockage de la matrice :

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial x} - D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - \frac{D_p}{B} \frac{\partial C_{im}}{\partial y} \Big|_{y=B} = 0 \text{ pour } 0 \leq y \leq B \quad (\text{équation 20})$$

$$\frac{\partial C_{im}}{\partial t} - \frac{D_p}{R_{ap}} \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} = 0 \text{ pour } B \leq y \leq \infty \quad (\text{équation 21})$$

où C et C_{im} sont respectivement les concentrations en traceur dans la partie mobile et dans la partie stockée de l'eau, D est le coefficient de dispersion, y la distance perpendiculaire à l'axe de circulation x . B correspond à la demi-largeur de la zone concernée par l'eau mobile, et v est la vitesse de l'eau dans ce compartiment. D_p est le coefficient de diffusion efficace du traceur égal à D_m/τ_p avec D_m , le coefficient de diffusion moléculaire dans l'eau libre et τ_p la tortuosité du milieu matriciel. R_{ap} est le facteur de retard qui tient compte de l'adsorption du traceur dans la matrice ; $R_{ap}=1$ pour un traceur idéal.

Pour une injection instantanée, la solution analytique à ces équations est :

$$C(t) = \frac{aM\sqrt{Pe}t_0}{2\pi} \int_0^t \exp\left[-\frac{(t_0 - \xi)^2 Pe}{4\xi\xi_0} - \frac{a^2\xi^2}{t - \xi}\right] \frac{d\xi}{\sqrt{\xi(t - \xi)^2}} \quad (\text{équation 22})$$

où ξ est la variable d'intégration. Les paramètres qui servent à caler le modèle sont : t_0 (temps de transit moyen de l'eau), a (paramètre de diffusion) et Pe (nombre de Peclet) :

$$t_0 = X/v \quad (1) \quad (\text{équation 23})$$

$$Pe = vX/D = X/\alpha_L \quad (\text{équation 24})$$

$$a = n_p (D_p R_{ap})^{1/2} / (2b) \quad (\text{équation 25})$$

Pour une distance x entre le point d'injection et le point de sortie, la vitesse moyenne de l'eau et la dispersivité longitudinale α_L sont obtenues lorsque t_0 et Pe sont définis.

IV.1.6.2. Calage du modèle et détermination des paramètres hydrodispersifs

Compte tenu des faibles concentrations et de l'allure multimodale des courbes de restitutions à Blanzat et aux Grosliers, le modèle n'a été appliqué qu'aux résultats obtenus aux sources du Bédât et de Féligonde. Les courbes de calages du modèle SFDM sont reportées sur la figure IV-4.

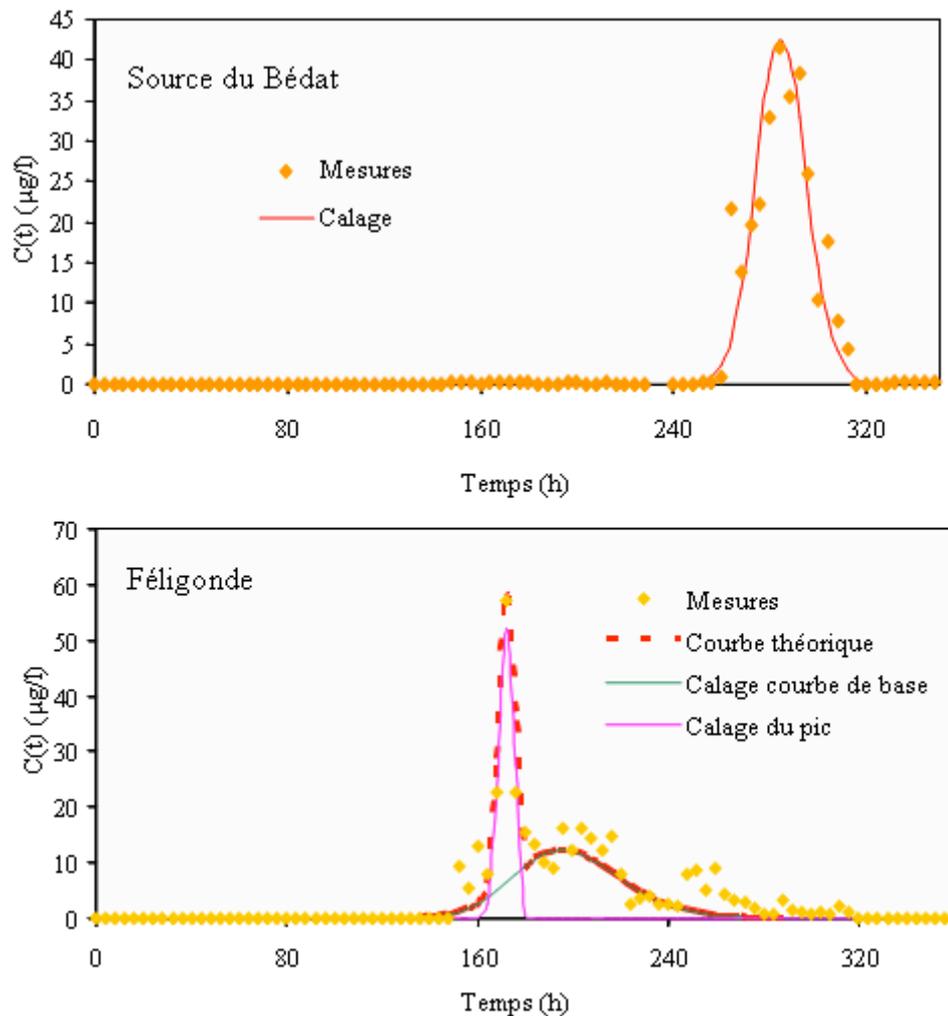


Figure IV-4 : Courbes théoriques de restitution du traceur calculées à partir du modèle SFDM.

Le calage s'est fait pas à pas, en jouant sur les paramètres a , Pe et t_0 . Pour la courbe de source du Bédât, ce calage est relativement aisé, compte tenu de la réponse globalement unimodale. Pour Féligonde, le calage s'est déroulé en deux étapes. La première consiste à caler une courbe théorique sur le signal de base, c'est-à-dire sur la partie étalée de la courbe. La seconde étape permet d'identifier les paramètres pouvant décrire le pic observé pendant la phase ascendante du pic de base. Le couplage des deux modèles permet de proposer une courbe théorique correspondant à la réponse globale.

Les valeurs numériques des paramètres sont reportées dans le tableau IV-2.

	Paramètres
Vernède	$T_0 = 11,83 \text{ j}$ $v = 211 \text{ m.j}^{-1}$ $\alpha = 1,78 \text{ m}$ $Pe = 1400$ $a = 0,0148 \text{ h}^{-1/2}$
Féligonde (Courbe de base)	$T_0 = 7,06 \text{ j}$ $v = 343 \text{ m.j}^{-1}$ $\alpha = 0,49 \text{ m}$ $Pe = 4900$ $a = 0,0365 \text{ h}^{-1/2}$
Féligonde (pic)	$T_0 = 10,83 \text{ j}$ $v = 221 \text{ m.j}^{-1}$ $\alpha = 26,66 \text{ m}$ $Pe = 90$ $a = 0,027 \text{ h}^{-1/2}$

Tableau IV-2 : Valeurs des paramètres hydrodispersifs. Les paramètres utilisés pour le calage des courbes théoriques sont en gras.

Le tableau IV-2 montre des nombres de Peclet élevés pour toutes les circulations considérées. Le nombre de Peclet représente le rapport de force entre la convection et la dispersion moléculaire dans le milieu (Banton et Bangoy, 1999). La dispersivité longitudinale calculée à partir de la courbe théorique de la source du Bédât est de 1,78 m pour 2500 m de trajet entre le trop-plein d'Argnat et l'exutoire.

La circulation 1 de Féligonde a une dispersivité longitudinale de 0,65 m tandis que la seconde est de 26,66 m, impliquant une diffusion dans la matrice et une tortuosité plus importante. Ce fait est à mettre en relation avec l'hétérogénéité de la géométrie et donc des paramètres hydrodynamiques au sein des structures volcaniques : degré d'ouverture des fissures ou des fractures dans la roche massive, masses scoriacées plus ou moins soudées, modifiant leur porosité efficace.

L'hétérogénéité verticale (dans un même forage) et horizontale (dans des forages distincts) des vitesses de circulation dans l'aquifère basaltique a été mise en évidence par Gaubi (1990). L'injection d'Indium 113 dans les forages W15 et W12 a permis de calculer des vitesses de Darcy variant de 50 cm.j^{-1} à 1500 m.j^{-1} . Les résultats de notre traçage ne sont probablement représentatifs que d'une partie du fonctionnement de l'aquifère correspondant à une composante rapide des circulations volcaniques.

IV.1.7. Taux de restitution

Le taux de restitution du traceur, estimé par intégration des courbes de restitution et prenant en compte le débit de chaque exutoire, sur l'ensemble des sources suivies, est de 2%. Cette valeur faible peut s'expliquer principalement par le fait que toutes les sources du bassin n'ont pas été suivies, une partie du traceur ayant pu atteindre d'autres exutoires. Par ailleurs, dans les milieux fracturés, il est fréquent que le taux de restitution n'excède pas quelques pourcents (Himmelsbach *et al.*, 1998). Une partie du traceur peut être piégée dans des zones de faible conductivité hydraulique (Neretnieks, 1993) ou des zones de nappes perchées. Une hypothèse similaire fut proposée par Belin *et al.* (1988) pour expliquer l'échec du traçage entre le forage C2 et la galerie d'Argnat.

IV.1.8. Conclusions sur le traçage artificiel effectué sur le bassin versant d'Argnat

Ce test de traçage a permis de mettre en évidence une liaison hydraulique entre le débit réservé de la galerie d'Argnat et les exutoires des coulées des Grosliers et de Blanzat. Ceci montre que les deux niveaux de circulations identifiés par les forages de Belin *et al.* (1988) ne sont pas complètement indépendants. Il existe vraisemblablement des phénomènes de drainance entre les deux niveaux de circulations se produisant dans les fissures verticales des coulées. Les vitesses de circulations et les paramètres hydrodynamiques calculés (nombre de Peclet, diffusivité longitudinale) montrent qu'il existe une composante rapide des circulations, via un réseau de fissures. Le faible taux de restitution observé peut s'expliquer par l'échantillonnage de seulement 4 émergences du bassin et par l'existence d'une composante plus lente (mais qui n'a pas été détectée) dans le transfert depuis le goulot d'Argnat vers l'aval du bassin. Celle-ci pourrait s'expliquer par des circulations dans des zones localisées de faible conductivité hydraulique (matériaux scoriacés).

IV.2. Identifications des mécanismes de recharges au moyen de $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$

Dans un deuxième temps, cette étude spatio-temporelle a été réalisée afin de préciser les modes d'alimentation et de circulation de l'eau. Cette approche se base sur les prélèvements des 10 sources reportées sur la figure IV-1. La mesure ponctuelle des débits nous a permis de constater que ces dix émergences correspondent à un débit total de l'ordre de 250 l.s^{-1} . Le débit du bassin étant de près de 330 l.s^{-1} en 2006 et 2007 (cf. paragraphe II.3.3), notre approche permet donc de caractériser près de 75% de la ressource.

IV.2.1. Une alimentation d'origine météorique

Pour connaître l'origine de l'eau de chaque émergence, nous avons reporté les moyennes pondérées en oxygène-18 et deutérium de chaque source (tableau IV-3) sur la figure IV-5 ainsi que la DMBA (Droite Météorique du Bassin versant d'Argnat) et la DMM (Droite Météorique Mondiale ; Craig, 1961).

	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H}$ (‰)
Blanzat	$-8,3 \pm 0,3$	-56 ± 2
Argnat	$-9,1 \pm 0,2$	-59 ± 2
Egaule	$-8,8 \pm 0,2$	-59 ± 5
Reilhat captée	$-8,7 \pm 0,2$	-59 ± 2
Vernède	$-8,9 \pm 0,1$	-60 ± 1
Féligonde	$-8,9 \pm 0,2$	-59 ± 2
Malauzat	$-8,2 \pm 0,1$	-56 ± 3
Vergnes	$-8,9 \pm 0,3$	-59 ± 2
Gde source Reilhat	$-8,8 \pm 0,2$	-59 ± 2
Grosliers (ZS)	$-8,8 \pm 0,2$	-58 ± 4

Tableau IV-3 : Signatures isotopiques des émergences du bassin d'Argnat.

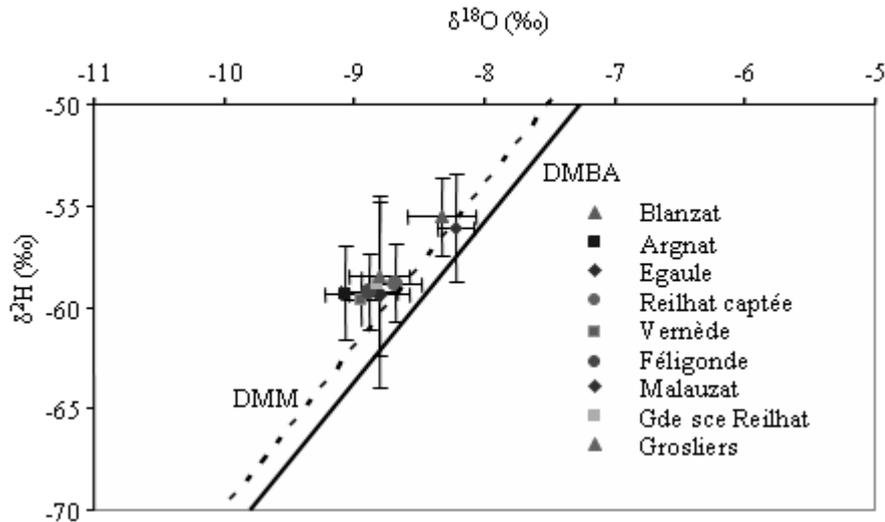


Figure IV-5 : $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ moyens annuels des sources du bassin d'Argnat. DMBA = Droite Météorique du Bassin d'Argnat, DMM : Droite Météorique Mondiale (Craig, 1961).

Les valeurs moyennes en isotopes stables des eaux sont comprises entre $-8,2$ et $-9,1$ $\delta^{18}\text{O}\text{‰}$ et -56 et -60 $\delta^2\text{H}\text{‰}$. Les eaux de sources se positionnent toutes à proximité de la DMM. Ceci témoigne d'une alimentation par les pluies actuelles (*cf.* paragraphe III.1). Elles se retrouvent en revanche légèrement au-dessus de la DMBA. Comme mentionné au Chapitre II, lors de l'établissement de la droite locale, l'évaporation de la chute des gouttes de pluie entraîne une diminution de la pente et de l'excès en deutérium. La station de prélèvement de la pluie étant située en aval du bassin ($z = 550$ m), ce phénomène peut prendre de l'ampleur à cause de l'effet de foehn.

Les sources présentent des valeurs regroupées, Blanzat et Malauzat exceptées, et dans une moindre mesure Reilhat captée, qui montrent des valeurs plus enrichies. Ces différences témoignent de l'existence de zones d'alimentation distinctes.

IV.2.2. Estimations de l'altitude moyenne des aires d'alimentation

A partir de la signature isotopique moyenne ($\delta^{18}\text{O} = -8,3\text{‰}$) de l'infiltration efficace pour l'ensemble du bassin ($z_{\text{moy}} = 811$ m) et du gradient altitudinal de $\delta^{18}\text{O}$ pour les précipitations ($-0,28$ $\delta^{18}\text{O}\text{‰}/100$ m ; Barbaud, 1983), nous avons calculé l'altitude moyenne d'alimentation pour chaque émergence (tableau IV-4).

	Altitude émergence	Altitude alimentation (m)
Egaule	800	990 ± 80
Argnat	700	1090 ± 60
Féligonde	510	1020 ± 80
Vernede	480	1040 ± 50
Vergnes	410	1020 ± 100
Grosliers	420	980 ± 100
Reilhat Gde Sce	510	1000 ± 60
Reilhat captée	490	950 ± 70
Blanzat	385	820 ± 100
Malauzat	497	780 ± 50

Tableau IV-4 : Altitude moyenne d'alimentation pour les sources du bassin d'Argnat.

La signature isotopique moyenne en oxygène-18 du captage d'Egaule est de $-8,8 \delta^{18}\text{O}\text{‰}$; le calcul de l'altitude moyenne d'alimentation donne une valeur de 990 m. Compte tenu de sa position (figure IV-1), cette source drainerait donc les coulées situées à l'Est du Puy de Chaumont et au Sud de l'îlot granitique localisé au Nord-Ouest du captage. Le captage d'Egaule peut donc être considéré comme l'émergence d'un sous bassin du système d'Argnat. Les altitudes moyennes d'alimentation des autres points échantillonnés sont généralement situées 300 à 500 m au-dessus du point de prélèvement. Compte tenu de la morphologie du bassin, des résultats du traçage artificiel et du suivi chimique hebdomadaire de la galerie des Grosliers (*cf.* chapitre III), nous pouvons conclure qu'une part de l'alimentation passe par le goulot d'Argnat et provient donc des zones hautes du bassin (*i.e.* les cônes stromboliens), l'autre partie de l'alimentation étant fournie par les précipitations de basse altitude.

IV.2.3. Gradients altitudinaux en $\delta^{18}\text{O}$ des sources du bassin d'Argnat et influence du contexte géologique sur les alimentations de basse altitude

Les signatures isotopiques des sources ($\delta^{18}\text{O}$) sont reportées en fonction de l'altitude des émergences (figure IV-6).

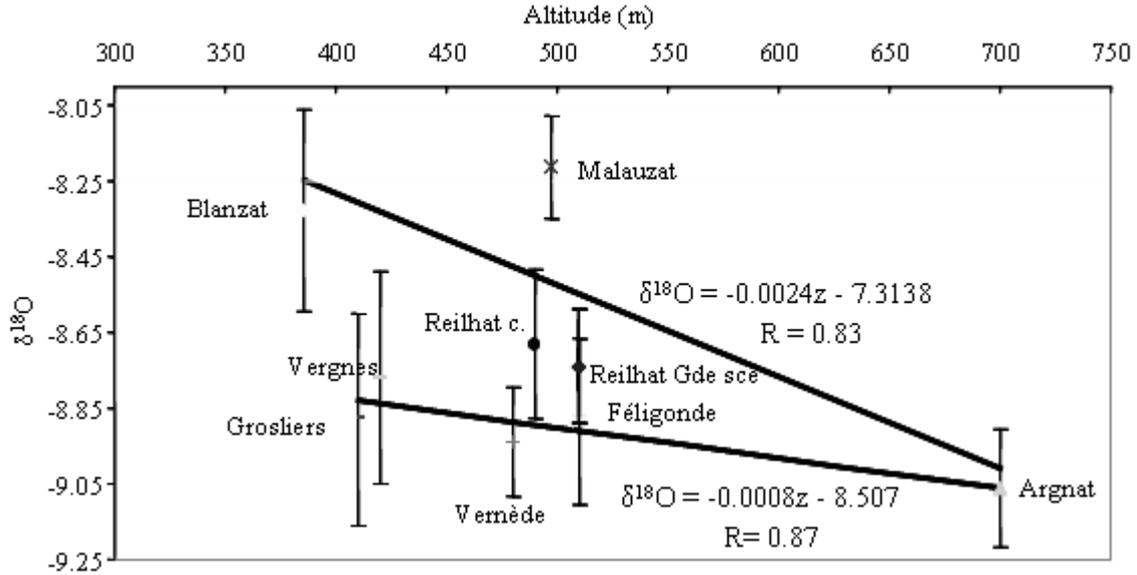


Figure IV-6 : Evolutions amont-aval des $\delta^{18}\text{O}$ des sources du bassin d'Argnat.

Nous pouvons ainsi dégager deux tendances distinctes dans l'évolution isotopique depuis l'amont vers l'aval.

A partir des sources de la coulée des Grosliers (la Vernède, Féligonde, les Vergnes, les Grosliers), nous pouvons calculer un gradient altitudinal de l'ordre de $-0,01 \delta^{18}\text{O}\text{‰}/100 \text{ m}$; Les sources de la coulée de Blanzat (Grande source de Reilhac, Reilhac captée, Blanzat et Malauzat) présentent un gradient plus élevé de $-0,24 \delta^{18}\text{O}\text{‰}/100 \text{ m}$, indiquant une influence plus marquée des pluies de basses altitudes dans cette zone du bassin d'Argnat. Malauzat et Blanzat présentent les valeurs les plus enrichies ($-8,2$ et $-8,3 \delta^{18}\text{O}\text{‰}$ respectivement) indiquant une influence encore plus nette des infiltrations de basse altitude. Cet impact a déjà été observé par Gaubi (1990) dans le forage W17 (figure I-14) dont l'alimentation est presque exclusivement locale ($\delta^{18}\text{O} = -7,21 \delta^{18}\text{O}\text{‰}$). Les teneurs isotopiques des deux émergences de Reilhac ($-8,7 \delta^{18}\text{O}\text{‰}$ pour le captage et $-8,8 \delta^{18}\text{O}\text{‰}$ pour la Grande source) sont conformes à celles du forage W16 ($-8,64 \delta^{18}\text{O}\text{‰}$).

Le faible gradient $-0,08 \delta^{18}\text{O}\text{‰}/100 \text{ m}$ associé à la coulée des Grosliers montre que les émergences présentent peu de variabilité du point de vue isotopique. Cette absence de variabilité s'explique à la fois par la structure interne de la coulée, liée à son mode de mise en place et par la géologie du bassin versant d'Argnat. En effet, la coulée basaltique des Grosliers est de type pahoehoe (figure IV-7) ; sa mise en place dans un milieu humide (thalweg de rivière) a permis la formation d'une couche basale scoriacée (Loock, 2008)

d'origine phréatomagmatique, comme en témoignent la présence d'alluvions à la base de la coulée (*cf.* figure I-17) et les figures de cisaillement en pelure d'oignons révélées au microscope électronique à balayage. Si cette semelle scoriacée favorise l'écoulement de l'eau souterraine, le caractère massif et peu fissuré du basalte limite en revanche les infiltrations sur coulée. Par ailleurs, la coulée des Grosliers est en inversion de relief après la faille de la Limagne, les infiltrations latérales ne participent pas à l'alimentation des circulations d'eau souterraine.

La coulée basaltique de Blanzat présente un gradient plus élevé $-0,24 \delta^{18}\text{O}\text{‰}/ 100 \text{ m}$ qui intègre les variations isotopiques des précipitations en fonction de l'altitude. Elle semble donc fonctionner typiquement comme un aquifère sous-volcanique de la Chaîne des Puys : elle présente une circulation principale en provenance des cônes stromboliens et est ensuite alimentée par des apports de basse altitude via les infiltrations latérales ou les infiltrations directes sur la coulée. La coulée de Blanzat est de type aa (figure IV-7) ; elle est donc très fissurée et constituée d'un mélange de scories et de roche massive.



Coulée des Grosliers : fissuration



Coulée de Blanzat : fissuration et porosité

Figure IV-7 : Affleurements des coulées des Grosliers et de Blanzat montrant la différence de porosité.

IV.2.4. Evaluation de la participation des infiltrations de basse altitude

La figure IV-8 montre la distribution spatiale des teneurs en oxygène-18 sur le bassin d'Argnat.

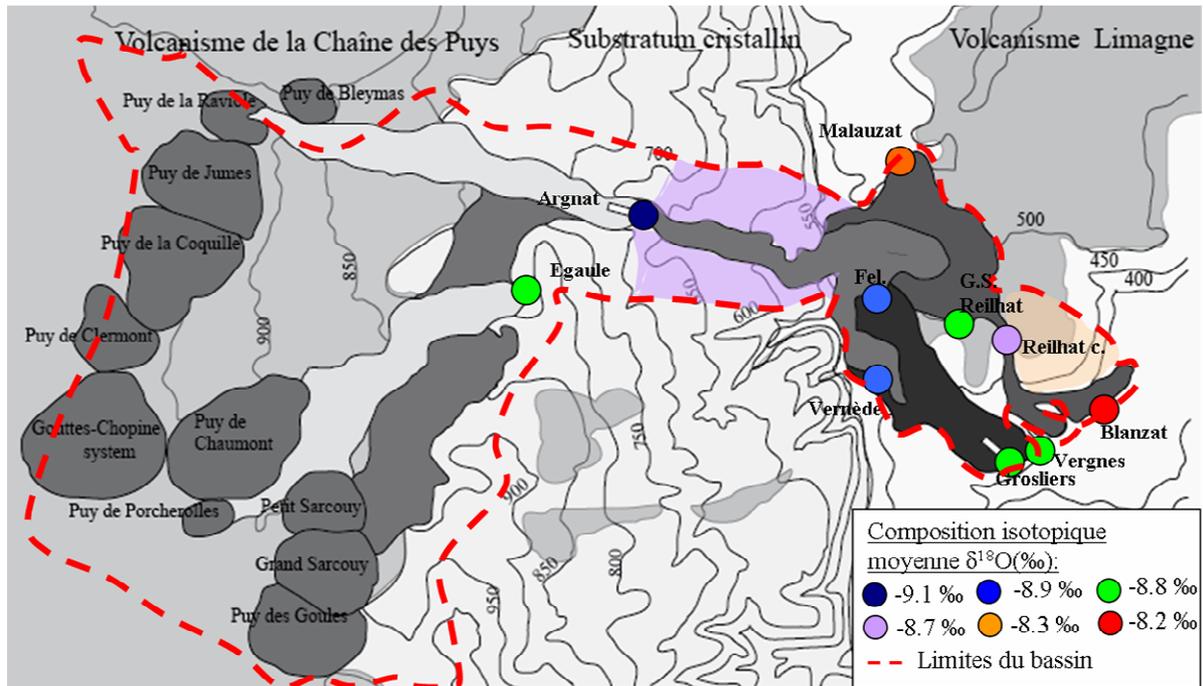


Figure IV-8 : Distribution spatiale des teneurs en oxygène-18 sur le bassin d'Argnat (avril 2006-avril 2007).

Le schéma d'alimentation des circulations dans les coulées des Grosliers et de Blanzat étant ébauché, nous avons tenté d'estimer la part des infiltrations de basse altitude pour chaque émergence. A partir de l'altitude de recharge calculée pour Argnat (1090 m), nous avons estimé la teneur en oxygène-18 de l'eau provenant des cônes stromboliens : $\delta^{18}\text{O}\text{‰} = -9,1\text{‰}$. Les infiltrations latérales sont liées au ruissellement sur les parties imperméables du bassin (*i.e.* le substratum cristallin, en violet sur la figure IV-8) ou sédimentaire (en rose pâle sur la figure IV-8). L'altitude moyenne des zones de socle à partir desquelles peuvent se produire ces infiltrations latérales est de 625 m. Les infiltrations sur la coulée des Grosliers sont négligées compte tenu des résultats du chapitre III : les faibles venues d'eau en provenance de la ZNS et la signature chimique de celles-ci sont des arguments en faveur d'une alimentation beaucoup plus significative par les infiltrations au contact socle/ coulée. Nous considérerons donc que les infiltrations sur coulées n'intéressent que la coulée de Blanzat, dont l'altitude moyenne est de 500 m après la faille de Limagne. Le substratum sédimentaire, d'altitude

moyenne de 400 m, peut également intervenir dans l'alimentation de la coulée de Blanzat ; cette alimentation est ajoutée aux infiltrations directes sur la coulée de Blanzat.

A partir de ces altitudes moyennes, du gradient isotopique des précipitations et des valeurs de l'infiltration efficace, nous avons calculé la teneur isotopique de ces différents apports (tableau IV-5).

	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	Altitude
Goulot d'Argnat	-9,1	
Alimentations latérales	-7,7	625 m
Infiltrations sur la coulée de Blanzat	-7,4	500 m

Tableau IV-5 : Signatures isotopiques des différentes alimentations.

A partir du calcul suivant, nous pouvons donc estimer la participation des alimentations de basse altitude pour chaque émergence.

$$Q_s = Q_g + Q_{ba} \quad (\text{équation 25})$$

$$\delta^{18}\text{O}_s * Q_s = \delta^{18}\text{O}_g * Q_g + \delta^{18}\text{O}_{ba} * Q_{ba} \quad (\text{équation 26})$$

$$\text{d'où } Q_{ba} / Q_g = (\delta^{18}\text{O}_s - \delta^{18}\text{O}_g) / (\delta^{18}\text{O}_{ba} - \delta^{18}\text{O}_g) \quad (\text{équation 27})$$

Avec Q= débit ; g = goulot d'Argnat ; ba = alimentation de basse altitude ; s = source

Les résultats sont reportés dans le tableau IV-6.

	% Alimentations basse altitude (625 m)	% Alimentations basses altitudes (500 m)	% Alimentations goulot
Féligonde	12%		88%
Vernède	9%		91%
Vergnes	13%		87%
Grosliers	19%		81%
G.S. Reilhat		15%	85%
Reilhat captée		22%	78%
Blanzat		45%	55%
Malauzat		51%	49%

Tableau IV-6 : Participation des alimentations de basse et haute altitudes dans les sources du bassin d'Argnat.

L'alimentation des sources de la coulée des Grosliers est donc principalement due à l'eau circulant au niveau du goulot d'Argnat. Les eaux souterraines de la coulée de Blanzat sont d'avantage tributaires des infiltrations de basse altitude, en particulier Malauzat et Blanzat pour lesquelles près de la moitié de l'eau provient de cette composante de l'alimentation.

Ces différentes observations permettent de mettre en relief le rôle majeur du contexte géologique sur la signature isotopique des eaux du bassin d'Argnat. Le degré d'ouverture des matériaux volcaniques peut tamponner ou accentuer le rôle des infiltrations sur coulée. Par conséquent, l'étude des caractéristiques physico-chimiques et de la signature chimique des eaux souterraines du bassin devrait nous permettre d'évaluer l'impact de ces infiltrations et de préciser le fonctionnement hydrodynamique des deux axes de circulations.

IV.3. Influence des alimentations de basse altitude sur la géochimie des eaux

IV.3.1. Caractérisation physico-chimique des eaux souterraines

La détermination de la typologie chimique des eaux du système d'Argnat a été réalisée à partir d'une campagne de mesures mensuelles de décembre 2005 à juin 2007. Les statistiques calculées pour chaque source sont reportées dans le tableau IV-7.

		T°C	C.E.	pH	SiO₂	HCO₃⁻	Cl⁻	NO₃⁻	SO₄²⁻	Na⁺	K⁺	Mg²⁺	Ca²⁺
Egaule	Moyenne	8,7	134,84	6,92	22,05	50,15	8,52	4,48	8,22	6,02	2,22	4,94	12,85
	Ecart-type	0,3	11,18	0,27	2,99	6,83	1,31	1,01	0,88	0,42	0,31	0,58	1,97
Argnat	Moyenne	8,6	210,32	6,73	35,84	80,58	14,08	6,76	8,19	13,02	6,94	9,25	13,17
	Ecart-type	0,1	1,86	0,20	2,36	3,67	0,37	0,31	0,42	0,44	0,33	0,36	1,26
Féligonde	Moyenne	9,8	238,28	7,25	33,53	78,63	20,72	11,05	9,99	14,93	7,31	9,75	14,98
	Ecart-type	0,53	11,42	0,26	3,89	6,68	2,91	1,54	0,34	0,90	0,31	0,76	1,78
Malauzat	Moyenne	10,20	420,89	7,21	44,74	101,52	49,09	31,68	16,79	21,98	13,02	17,15	29,06
	Ecart-type	0,30	13,74	0,40	4,53	9,35	3,93	3,41	0,78	1,65	1,88	1,37	2,85
Reilhac c.	Moyenne	10,63	307,87	7,27	35,69	90,05	21,92	31,07	13,32	15,80	8,34	13,69	20,74
	Ecart-type	0,58	18,75	0,39	2,12	10,46	1,79	5,70	0,92	0,77	0,38	1,49	3,05
Vernède	Moyenne	9,59	232,37	6,86	35,74	75,83	20,86	9,51	9,61	15,00	7,10	9,59	14,51
	Ecart-type	0,25	8,31	0,24	3,98	4,73	2,70	0,86	0,31	0,69	0,45	0,55	1,45
Vergnes	Moyenne	9,98	244,42	7,28	35,32	85,46	19,75	10,26	10,28	14,08	7,50	10,77	15,61
	Ecart-type	0,20	4,87	0,30	2,69	5,43	1,03	0,40	0,39	0,45	0,38	0,75	1,71
Blanzat	Moyenne	11,68	404,32	7,06	36,68	150,83	25,75	28,24	19,66	20,06	8,65	18,56	32,62
	Ecart-type	0,63	19,55	0,17	3,23	7,56	1,81	3,04	1,20	1,46	0,51	1,39	2,64
G.S. Reilhac	Moyenne	10,11	263,80	6,95	33,20	82,47	21,67	18,33	11,18	14,12	8,03	11,06	16,94
	Ecart-type	0,04	6,05	0,25	5,02	7,67	2,01	1,21	0,46	3,82	1,47	1,08	2,03
Grosliers	Moyenne	10,3	257,90	7,16	35,87	83,61	21,45	12,47	12,00	14,55	8,01	11,14	16,30
	Ecart-type	0,00	6,95	0,35	3,28	4,47	1,55	0,89	0,60	0,72	0,52	0,71	1,34

Tableau IV-7 : Statistiques des paramètres physico-chimiques et chimiques des eaux du bassin d'Argnat (n=18).

Les températures mesurées (Annexes I) sont comprises entre 7,9°C (Egaule, janvier 2006) et 12,5°C (Blanzat, septembre 2006). Les valeurs moyennes se répartissent entre $8,6 \pm 0,1^\circ\text{C}$ (Argnat) et $11,68 \pm 0,63^\circ\text{C}$ (Blanzat). Il y a donc une faible variabilité spatiale de la température au cours de la période de mesure à l'échelle du bassin.

La figure IV-9 montre les gradients altitudinaux pour les coulées de Blanzat et des Grosliers.

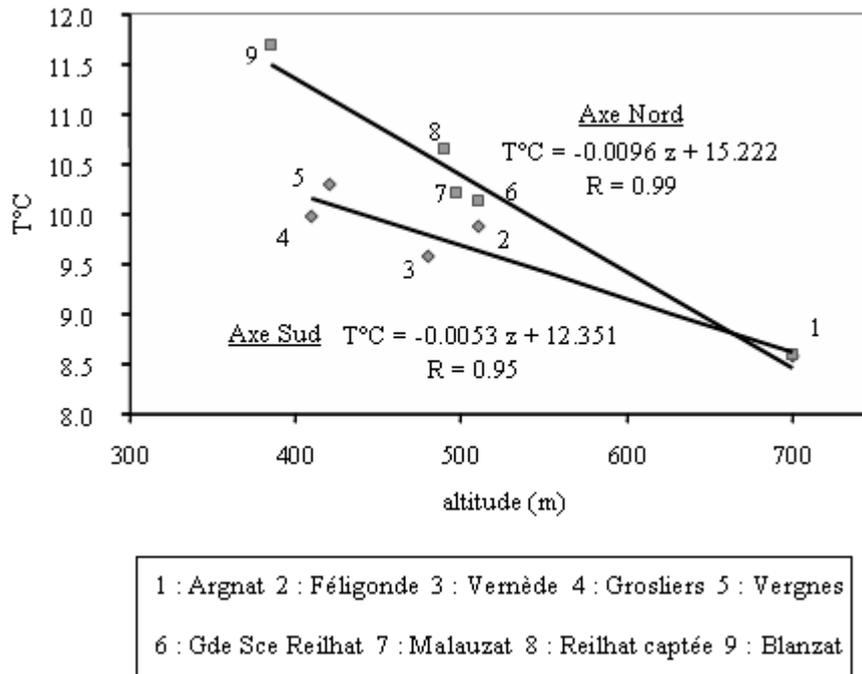


Figure IV-9 : Gradients altitudinaux de la température moyenne des sources du bassin d'Argnat.

La droite de régression pour la coulée des Grosliers donne un gradient de $-0,53^\circ\text{C}/100\text{ m}$ ($R = 0,95$), celle de la coulée de Blanzat un gradient de $-0,96^\circ\text{C}/100\text{ m}$ ($R = 0,99$). Cette atténuation des variations de température pour la coulée des Grosliers par rapport à celle de Blanzat peut être liée à plusieurs facteurs qui interagissent : 1) la profondeur plus importante de l'aquifère des Grosliers (*cf.* figure I-15), 2) une circulation plus rapide entre le goulot et la coulée des Grosliers (Gaubl, 1990 ; Blavoux, 1990), une participation moins importante des alimentations de basse altitude (*cf.* Paragraphe IV.2.4).

Les eaux du bassin d'Argnat sont globalement peu minéralisées comme le montrent les moyennes des conductivités électriques. Celles-ci sont généralement comprises entre 134 et $307\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ pour la majorité des sources, exceptées les émergences de Blanzat et Malauzat qui présentent des conductivités plus élevées : $EC_{\text{Blanzat}} = 404\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$; $EC_{\text{Malauzat}} = 420\ \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Le pH des eaux du bassin est compris entre 6,3 et 8,3, avec une moyenne de $7,1 \pm 0,2$.

Ces valeurs sont comparables aux données de la littérature sur les eaux drainant les roches volcaniques de la Chaîne des Puys ou d'autres aquifères basaltiques dans le monde (tableau IV-8).

	Conductivité électrique ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	pH	Référence
Galerie de Louchadière	102	7,3	Barbaud, 1983
Moyennes bassin de Volvic	225	7,1	Joux, 2002
Moyenne archipel des Açores	188,9	7,01	Cruz et Amaral, 2004
Moyenne basaltes du bassin d'Akaki (Ethiopie)	569,2	8	Demlie <i>et al.</i> , 2007
Gamme de valeurs basalte de Skamania County (U.S.A.)	121-207	6,2-8,8	Hinkle, 1996

Tableau IV-8 : Données de pH et de conductivité électrique des eaux de la Chaîne des Puys et d'autres aquifères basaltiques dans le monde.

La relative stabilité des paramètres physico-chimiques des eaux souterraines circulant dans les milieux silicatés s'explique principalement par l'altération des plagioclases, qui tamponne le pH, par consommation des protons fournis par dissolution du CO_2 . Compte tenu de la mise en solution plus facile du pôle calcique des plagioclases (*cf.* figure III-10) la dissolution de l'encaissant est limitée lorsque l'eau atteint la saturation pour la calcite ; la précipitation de la calcite induit une libération de protons dans le milieu. Ces différents mécanismes tamponnent le pH et limitent la gamme d'évolution de la minéralisation (Frengstad et Banks, 2007).

La figure IV-10 présente le diagramme Piper établi, pour les eaux du bassin versant d'Argnat, à partir des données moyennes sur la période d'étude.

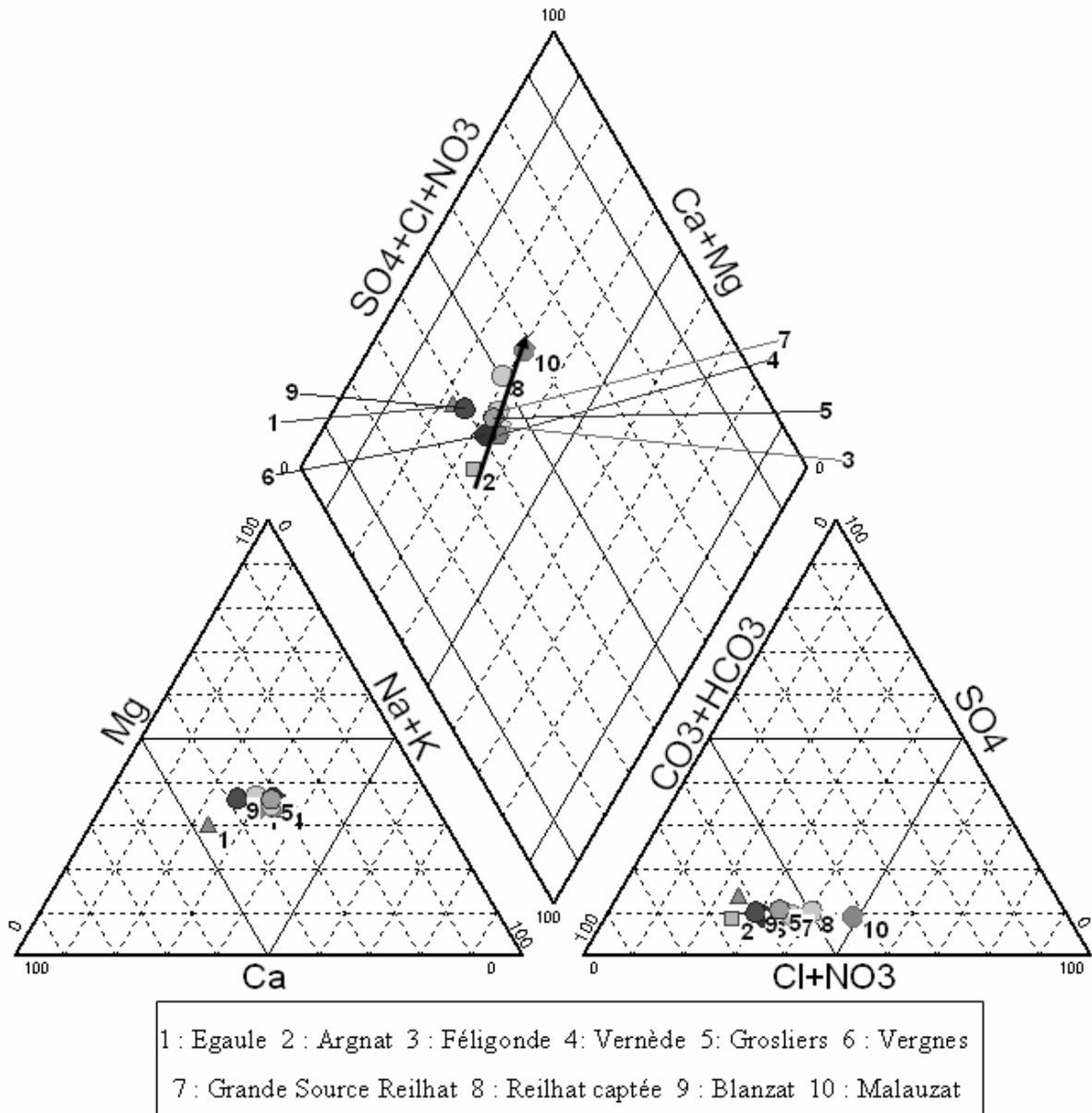


Figure IV-10 : Diagramme Piper pour les eaux du bassin d'Argnat.

Le diagramme Piper montre une évolution du faciès chimique des eaux du bassin de l'amont vers l'aval : les eaux passent d'un faciès bicarbonaté calcique à un faciès chloruré-nitraté calcique. Une évolution similaire a été mise en évidence par Barbaud (1983) pour les eaux du bassin d'Argnat et Joux (2002) pour les eaux du bassin de Volvic.

Si on n'observe généralement pas de cations dominants, les eaux de Blanzat et Egaule sont cependant très légèrement décalées vers le pôle calcique. Chatonier (1957), lors d'une étude comparative entre la chimie des eaux et celle des roches dans la Chaîne des Puys, a mis en évidence les critères hydrochimiques propres à chaque type de formation géologique. Ainsi, dans les formations basaltiques, les proportions en Ca^{2+} , Mg^{2+} et Na^+ sont très voisines (K^+

restant minoritaire). Ceci est dû à la co-existence de phases porteuses de ces éléments, mais également au fait que le basalte se présente essentiellement sous forme vitreuse, forme plus facilement altérable qu'une roche de même composition mais dont les minéraux ont eut le temps de cristalliser (Gislason et Eugster, 1987 ; White et Hochella, 1992). Les eaux de socle sont quant à elles dominées par le calcium, qui est plus facilement mis en solution que le magnésium ou le sodium ; le potassium est presque inexistant. Dans ce contexte, l'influence plus marquée du pôle calcique pour Egaule est cohérente avec une aire d'alimentation comprenant le promontoire granitique au Nord-Ouest du captage (*cf.* Paragraphe IV.2.2).

IV.3.2. Identification des mécanismes contrôlant la chimie des eaux du bassin d'Argnat

Afin d'identifier les paramètres contrôlant la chimie des eaux du bassin d'Argnat, une analyse en composante principale (figure IV-11) a été réalisée à partir de l'ensemble des mesures mensuelles réalisées sur le bassin d'Argnat (160 analyses).

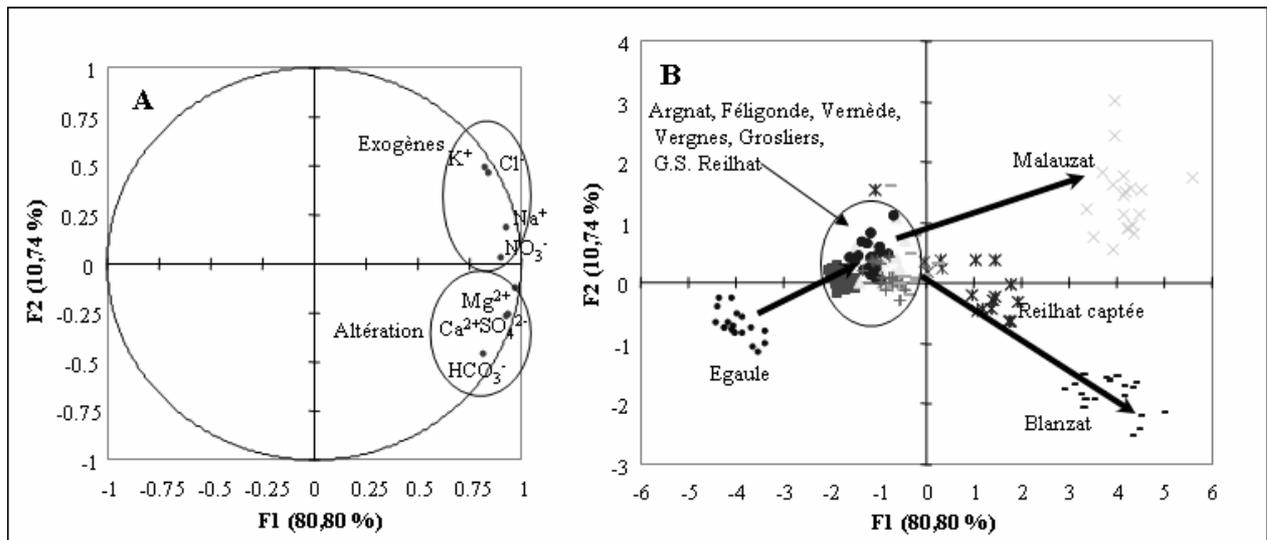


Figure IV-11 : Analyse en composante principale ; A) diagramme des paramètres contrôlant la minéralisation ; B) diagramme des individus.

Les deux premiers axes explicitent 91% de la variance totale et permettent de dégager deux tendances assez nettes.

Le premier axe F1 (80,8% de la variance) est significativement lié à la minéralisation globale de l'eau ; tous les éléments se placent dans la même partie du cercle de corrélation. Cela témoigne d'une augmentation concomitante des apports liés à la dissolution de l'encaissant et des apports exogènes. Ces deux pôles sont faiblement discriminés par l'axe F2 qui explique seulement 10,7% de la variance. Le diagramme A de la figure IV-11 montre que Na^+ est associé aux exogènes, alors que les sulfates semblent davantage liés aux éléments issus de l'altération. Ceci démontre que le contexte géologique et environnemental du bassin n'est pas homogène et que certaines sources voient leur chimie évoluer différemment selon le parcours de l'eau qui les alimente. Le diagramme des individus permet de discriminer 4 groupes : 1) Egaule est la source la moins influencée par les axes F1 et F2, ce qui est cohérent avec son positionnement en amont du bassin, impliquant un contexte environnemental préservé et une proximité avec l'aire de recharge de la circulation ; 2) les émergences de Reilhat captée et Blanzat sont d'avantage influencées par l'axe F1 ; 3) le captage de Malauzat est positionné le long de l'axe F2 ; 4) Argnat, les émergences de la coulée des Grosliers et la Grande Source de Reilhat constituent une évolution intermédiaire de la chimie des eaux.

Ces deux derniers groupes montrent, comme les signatures en oxygène-18 (*cf.* paragraphe IV.2.3), qu'il y a une divergence au sein de la coulée de Blanzat : le lavoir de Blanzat est marqué par une minéralisation carbonatée cohérente avec le décalage vers le pôle calcique (figure IV-10), Malauzat est influencé par les chlorures, le sodium et le potassium.

La dichotomie entre les apports exogènes et la minéralisation due à la dissolution a déjà été mise en évidence lors de la caractérisation des trajets ZNS/ ZS. Nous pouvons ici constater qu'elle est discernable du point de vue spatial, depuis l'amont vers l'aval.

IV.3.3. Evolution des apports exogènes le long d'une ligne de courant

L'évolution de la composition chimique en éléments exogènes de l'amont vers l'aval du bassin est présentée sur la figure IV-12.

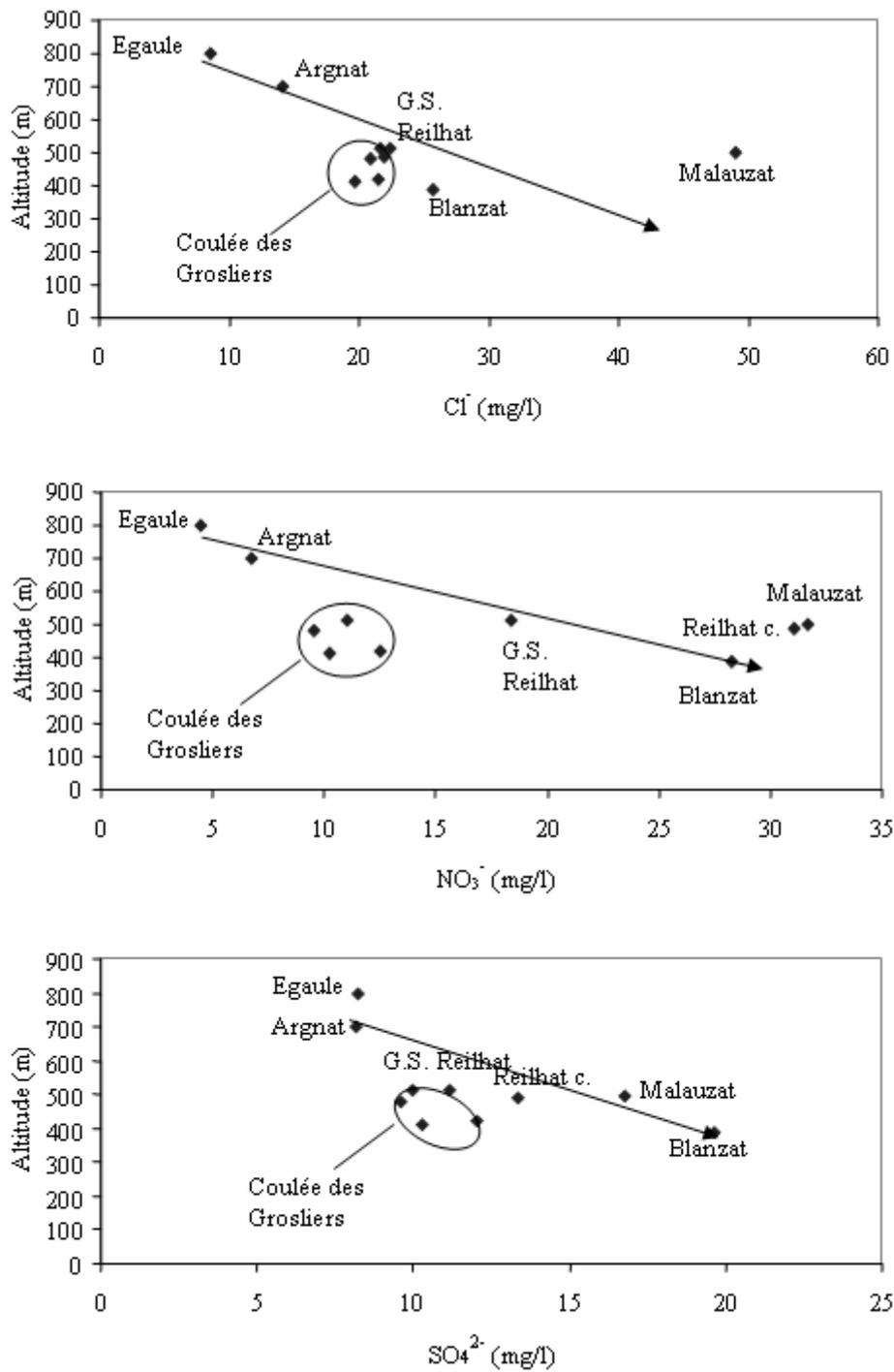


Figure IV-12 : Evolution amont-aval des teneurs moyennes en Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻.

Les eaux de la coulée des Grosliers montrent une augmentation des éléments exogènes depuis le goulot d'Argnat ; elle s'atténue après la faille de la Limagne, indiquant la faible influence des alimentations latérales après celle-ci.

L'évolution des concentrations en éléments exogènes est plus clairement marquée pour la coulée de Blanzat. On observe ainsi une nette augmentation des chlorures au lavoir de Blanzat et au captage de Malauzat qui pourrait être le fait du contexte urbanisé et de la proximité des axes routiers. L'augmentation des nitrates affecte la Grande Source de Reilhat, Reilhat captée, Blanzat et Malauzat ; les teneurs très hétérogènes montrent une influence locale à l'échelle de la source. Pour les deux émergences de Reilhat, la proximité de champs cultivés et de vergers privés implique l'utilisation d'engrais qui sont lessivés localement et qui sont susceptibles d'être acheminés par le transit en zone non saturée. L'augmentation des sulfates à Reilhat captée, Malauzat et Blanzat peut provenir des produits phytosanitaires utilisés dans l'agriculture, mais pourrait également être due à la dissolution de gypse potentiellement présent dans le substratum sédimentaire sous-jacent (*cf.* paragraphe I.3.1).

L'analyse de la corrélation entre calcium et sulfates nous indique que cet élément ne peut provenir significativement de la dissolution de gypse que pour le lavoir de Blanzat (figure IV-13). Dans ce cas, les sulfates n'ont plus une origine exogène mais sont liés à la géologie locale ; cette observation est cohérente avec les résultats de l'ACP qui montre une association SO_4^{2-} / éléments issus de l'altération (figure IV-11).

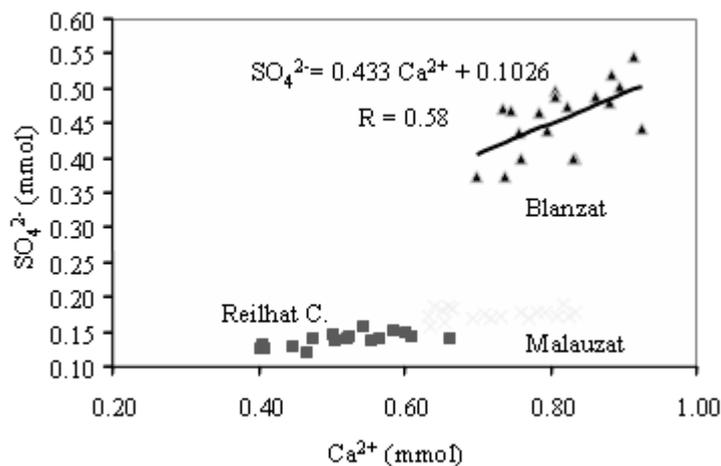


Figure IV-13 : Ca^{2+} vs SO_4^{2-} à Blanzat, Malauzat et Reilhat captée.

Les augmentations de concentrations peuvent être liées aux infiltrations directement sur la coulée, dans sa partie avale ou aux infiltrations latérales au contact socle/coulée.

Afin de connaître l'importance de l'alimentation latérale, nous avons réalisé deux prélèvements ponctuels de ruissellement sur le socle : le premier à Fontvieille localisé en aval de la galerie d'Argnat et le second le long de la D943 (figure IV-1). Le prélèvement de Fontvieille, a été effectué le 23/8/07. Le deuxième prélèvement a été réalisé le 8/2/07 et fait suite à une période marquée par de nombreux épisodes de précipitations (53,6 mm sont tombés entre le 1/1/07 et le 8/2/07, majoritairement sous forme de neige). Les analyses en majeurs de ces deux échantillons sont reportées dans le tableau IV-9.

	CE ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	pH	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
Fontvieille 23/8/07	261	6,5	79,3	25,52	5,92	9,70	18,03	0,00	3,96	10,14	21,67
RD 943 8/2/07	131	6,8	31,7	22,93	1,40	4,40	16,20	2,05	0,93	2,27	8,67

Tableau IV-9 : Concentrations (en mg.l⁻¹) et paramètres physico-chimiques des eaux de ruissellement prélevées sur le bassin d'Argnat.

On note que les concentrations en chlorures des eaux de ruissellement sont élevées (respectivement 25,5 mg.l⁻¹ et 22,9 mg.l⁻¹ pour Fontvieille et la RD 943) par rapport aux concentrations de la galerie d'Argnat (14,1 ± 0,4 mg/l). Cette observation permet de confirmer l'influence des apports latéraux en éléments exogènes. En revanche, les concentrations en nitrates et sulfates des eaux de ruissellement sont inférieures à celles des eaux souterraines. Une minéralisation des espèces organiques par la population microbienne de l'eau et du sol, conduisant à une augmentation des concentrations en nitrates et sulfates, peut cependant intervenir pendant le cheminement de l'eau jusqu'au fond des thalwegs (*cf.* chapitre III).

IV.3.4. Evolution des éléments liés à la dissolution de l'encaissant

Les évolutions amont-aval pour les éléments liés à l'altération sont reportées sur les figures IV-14 et IV-17.

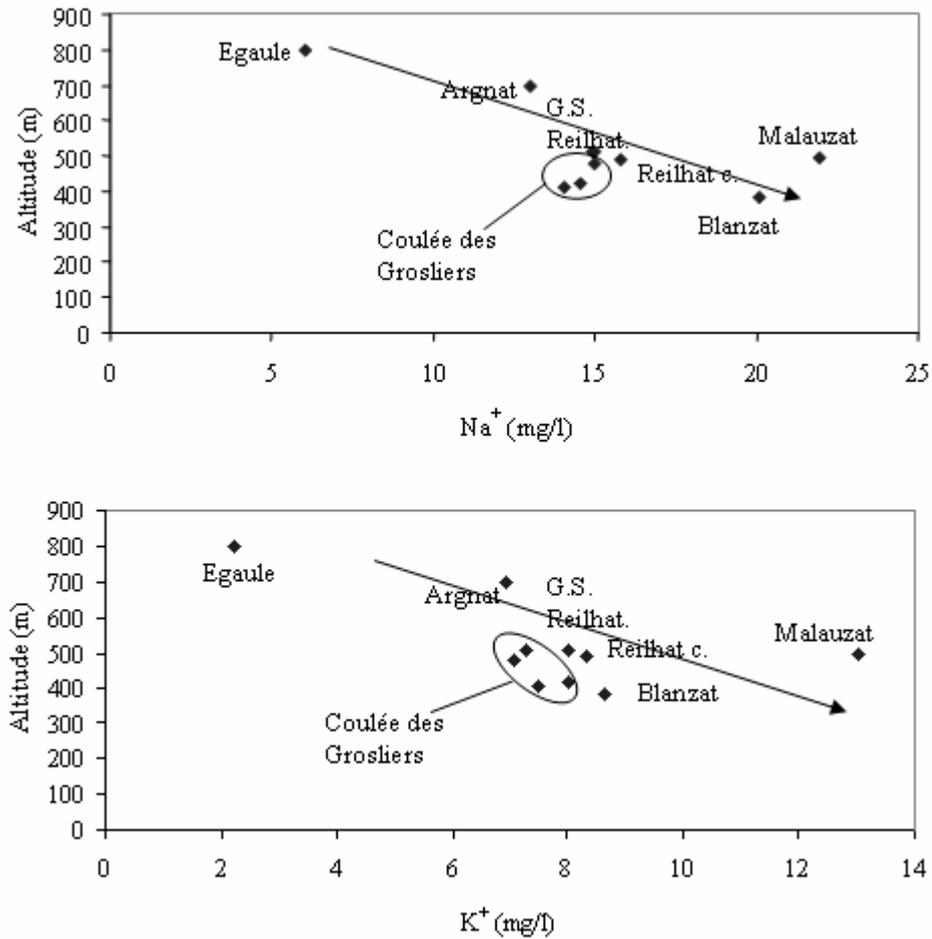


Figure IV-14 : Evolution amont-aval des teneurs moyennes en Na⁺ et K⁺.

La figure IV-14 montre une évolution amont-aval, les teneurs les plus élevées en sodium étant observées à Blanzat et Malauzat. Ce dernier captage est également caractérisé par une plus forte influence du potassium. Na⁺ et K⁺ peuvent à la fois provenir de l'hydrolyse des minéraux de la roche encaissante et du lessivage des sols agricoles et des axes routiers, ce qui peut également expliquer les plus fortes concentrations en chlorures pour ces émergences.

La figure IV-15 montre la relations Na^+/Cl^- dans les sources et la pluie du bassin d'Argnat. Ce rapport est de 0,59 dans les eaux de pluies, proche de celui l'eau de mer, confirmant ainsi l'origine marine des apports météoriques de sodium et de chlorure (Taylor et McLennan, 1985).

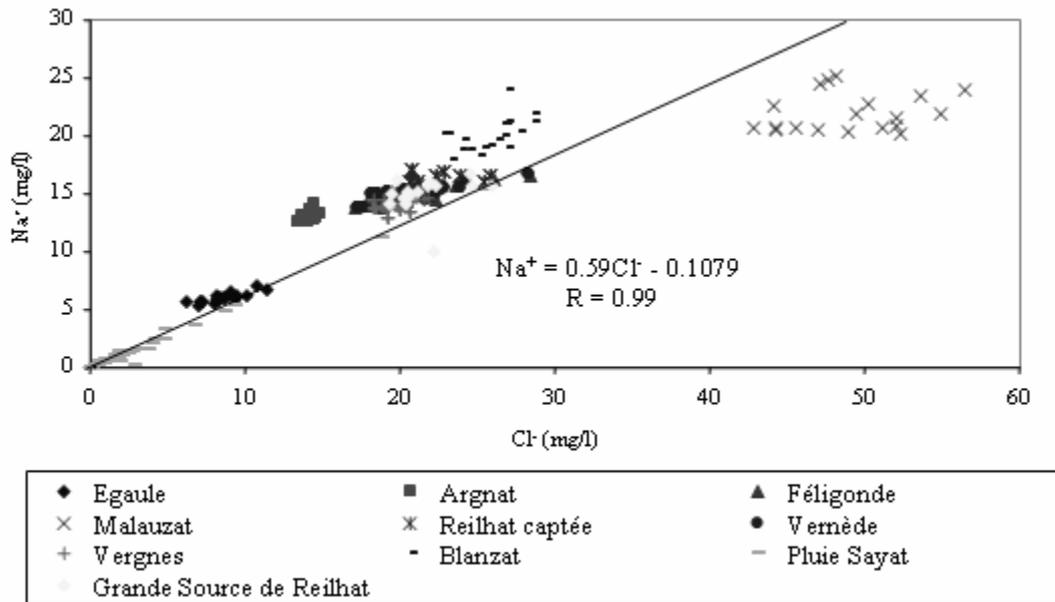


Figure IV-15 : Relation Na^+/Cl^- dans les eaux du bassin d'Argnat ; le rapport de l'eau de pluie se base sur les analyses chimiques des précipitations échantillonnées à Sayat.

Les concentrations en Na^+ et Cl^- des eaux souterraines sont plus élevées que celles de la pluie. Les sources placées au-dessus de la droite (toutes sauf Malauzat) sont donc influencées par des apports de chlorures anthropiques qui sont compensés par la dissolution des plagioclases de l'encaissant (Cruz et Amaral, 2004). Malauzat montre en revanche un enrichissement plus important en Cl^- . La présence de zones de cultures et d'élevage et la proximité du village de Malauzat peuvent impliquer la dissolution de KCl , ce qui serait cohérent avec les fortes concentrations en potassium. La corrélation médiocre entre Cl^- et K^+ (figure IV-16) pourrait être due à une origine multiple des chlorures.

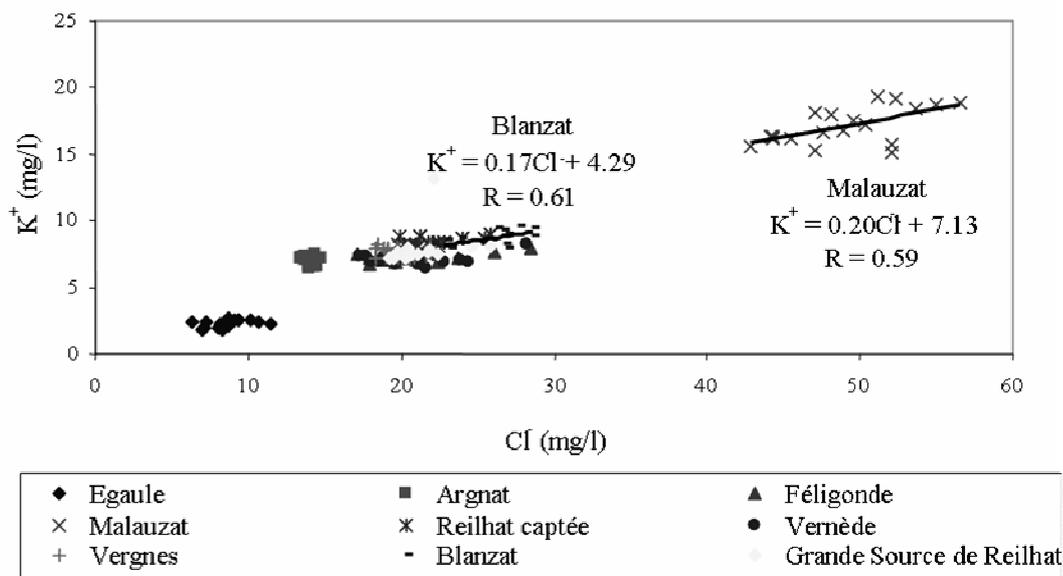


Figure IV-16 : Relation K^+/Cl^- dans les eaux du bassin d'Argnat.

L'évolution amont-aval des teneurs en Ca^{2+} , Mg^{2+} et HCO_3^- (figure IV-17) montre que les eaux de la coulée des Grosliers sont très proches de celles retrouvées à Argnat, contrairement aux eaux de la coulée de Blanzat qui continuent à évoluer. La coulée des Grosliers est caractérisée par des alimentations de basse altitude qui apportent essentiellement des éléments exogènes ; leurs influences diminuent après la faille de limagne. Les alimentations de basse altitude alimentant en partie la coulée de Blanzat apportent à la fois des éléments exogènes et des éléments liés à l'altération.

Dans la coulée des Grosliers, les mécanismes d'altération semblent donc ne plus entrer en jeu après le passage de l'eau dans le goulot d'Argnat. Ceci pourrait s'expliquer soit

- par un transit plus rapide entre le goulot d'Argnat et les émergences de la coulée des Grosliers, qu'entre Argnat et la coulée de Blanzat ; plus la vitesse de l'eau est importante, moins l'altération est rapide (Freeze et Cherry, 1979) ;
- par la sursaturation de l'eau en minéraux tel que la calcite, la dolomite, ou des minéraux silicatés de l'encaissant (Appelo et Postma, 1994).

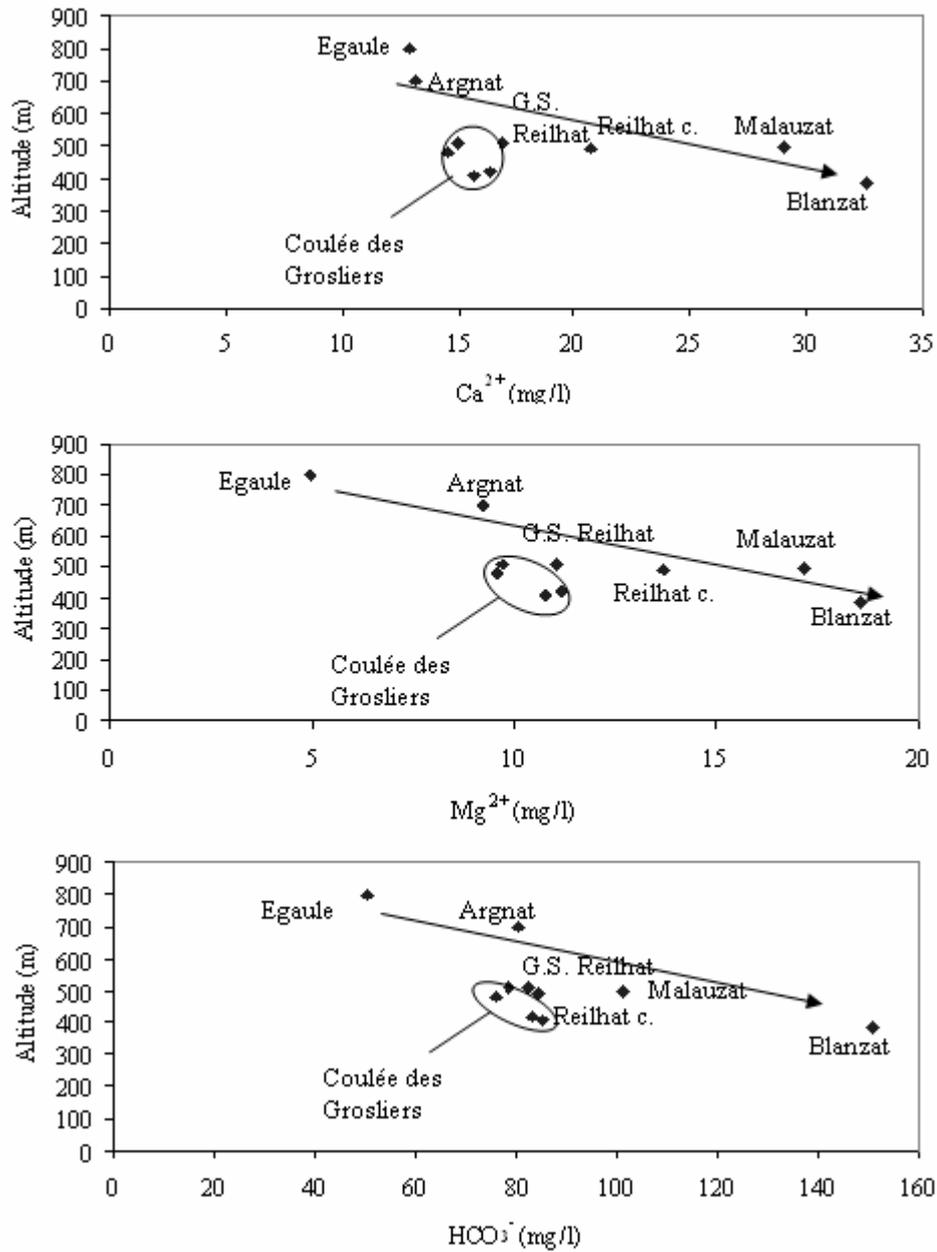


Figure IV-17 : Evolution amont-aval des teneurs moyennes en Ca²⁺, Mg²⁺ et HCO₃⁻.

Les indices de saturation (figure IV-18), calculés sans restriction sur la nature des roches encaissantes, montrent que toutes les eaux sont sous-saturées en minéraux carbonatés. La précipitation de ces éléments ne peut donc pas être évoquée pour expliquer la stabilité des concentrations entre le goulot d'Argnat et ces émergences.

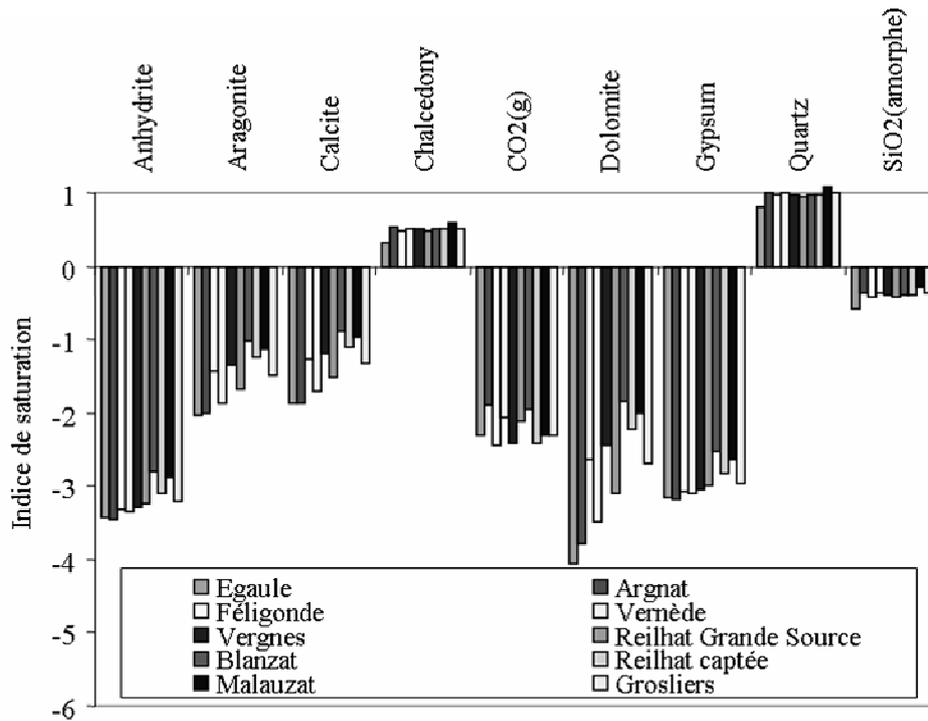


Figure IV-18 : Indices de saturation des polymorphes de la silice, des minéraux carbonatés, du gypse et du $\text{CO}_{2(g)}$.

Nous pouvons noter cependant une légère sur-saturation des eaux en quartz et calcédoine. Ce fait est couramment observé dans les eaux au contact des roches cristallines (Bourrié, 1978 ; Gal, 2005 ; Karakaya *et al.*, 2007). Selon Henin *et al.* (1968), cette sursaturation est due à des facteurs cinétiques, la précipitation de la silice étant trop lente par rapport à l'hydrolyse des silicates, ce qui autorise son maintien en solution.

Pour les aluminosilicates, en l'absence de dosage de l'aluminium, il est possible d'utiliser des diagrammes d'équilibres avec les phases reconnues dans le milieu dans lequel circule l'eau (figure IV-19). Les minéraux qui ont été choisis pour identifier les phases à l'équilibre sont classiquement reportés dans la littérature comme étant potentiellement présents après altération des silicates : albite, anorthite, feldspath potassique et pyroxènes (Bourrié, 1978 ; Appelo et Postma, 1993 ; Joux, 2002 ; Guler et Thyne, 2004 ; Gal, 2005).

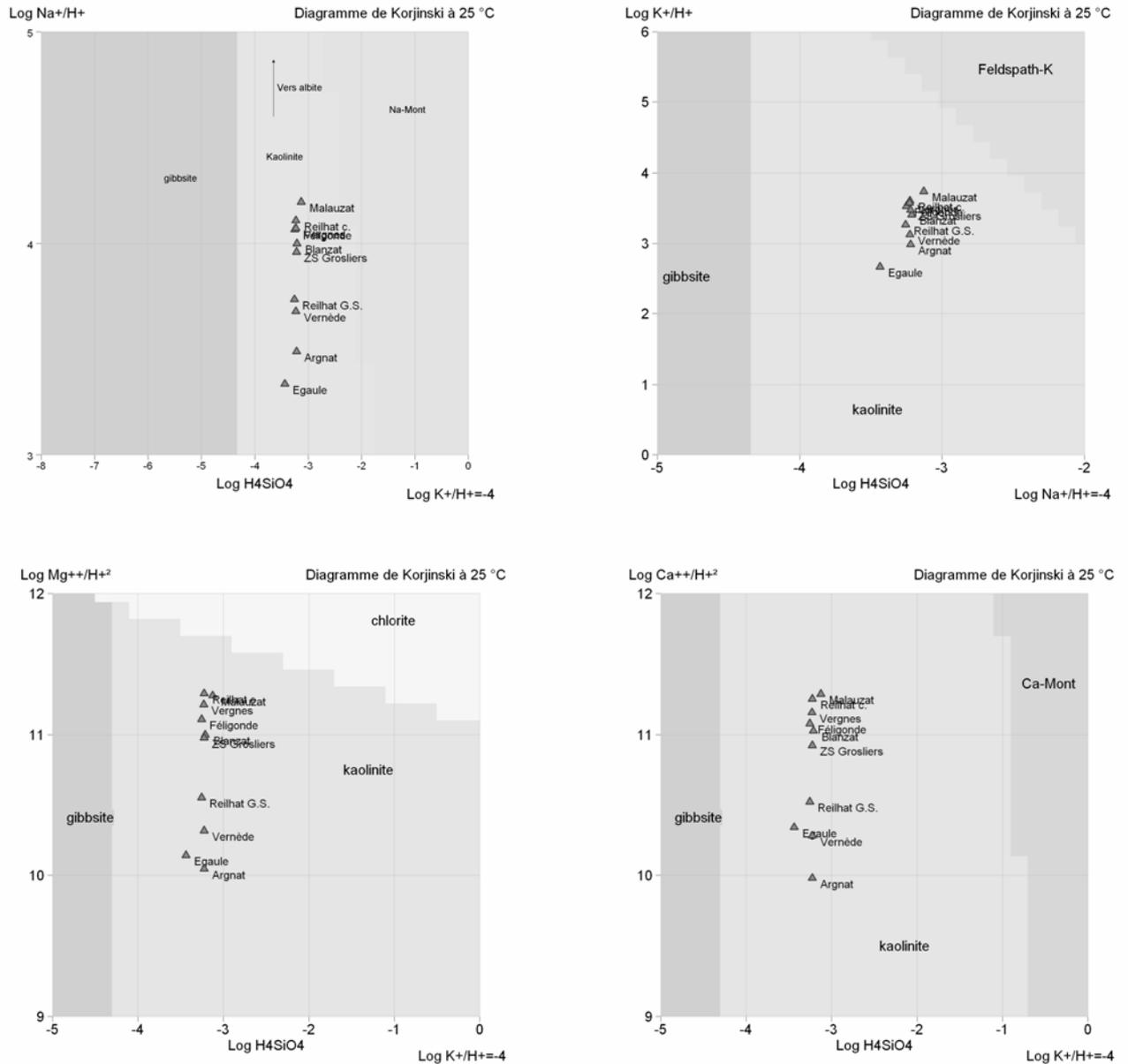


Figure IV-19 : Diagrammes de stabilité des minéraux silicatés des eaux du bassin d'Argnat.

Ces diagrammes indiquent un équilibre des eaux du bassin d'Argnat avec la kaolinite, minéral secondaire de l'altération des silicates (*cf.* paragraphe III.3.1).

Par conséquent, la sur-saturation en minéraux de l'encaissant n'étant pas démontrée, le transit rapide de l'eau est l'hypothèse la plus probable pour expliquer l'évolution négligeable des concentrations en éléments de l'encaissant, entre le goulot et les émergences de la coulée des Grosliers.

Dans la coulée de Blanzat, l'augmentation de la minéralisation en exogènes et en éléments liés à la dissolution de l'encaissant peut être liée à :

- un temps de séjour de l'eau plus long dans l'aquifère ;
- des infiltrations sur coulées riches en éléments d'altération et en éléments exogènes.

Les résultats du traçage artificiel tendent à montrer un fonctionnement hydrodynamique similaire des zones saturées des coulées de Blanzat et des Grosliers, les vitesses de circulations étant du même ordre de grandeur (*cf.* paragraphe IV.1). L'évolution significative des concentrations en éléments de l'encaissant, de l'amont vers l'aval serait donc essentiellement le fait d'apports via la ZNS.

Comme mentionné au paragraphe IV.2.4, les mesures isotopiques réalisées par Gaubi (1990) montrent une alimentation presque exclusivement locale pour certains forages de la coulée de Blanzat. C'est le cas du forage W17, localisé non loin de Malauzat (*cf.* figure I-14), pour lequel Gaubi (1990) mesure des concentrations plus élevées que celles des eaux de sources avoisnantes ($[\text{HCO}_3^-] = 261,7 \text{ mg.l}^{-1}$, $[\text{Ca}^{2+}] = 32 \text{ mg.l}^{-1}$, $[\text{Mg}^{2+}] = 30,3 \text{ mg.l}^{-1}$, $[\text{Na}^+] = 17,2 \text{ mg.l}^{-1}$, $[\text{K}^+] = 2,7 \text{ mg.l}^{-1}$, $[\text{Cl}^-] = 9,9 \text{ mg.l}^{-1}$, $[\text{NO}_3^-] = 11,8 \text{ mg.l}^{-1}$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 8,2 \text{ mg.l}^{-1}$). Ces zones localisées dans l'aquifère peuvent donc intervenir très significativement dans l'alimentation des eaux de la coulée de Blanzat.

L'analyse détaillée de la figure IV-19 permet par ailleurs de retrouver une évolution globale de l'amont vers l'aval. Egaule, Argnat et la Vernède sont proches de l'équilibre avec la gibbsite caractéristique d'une faible interaction eau-roche (Berner et Berner, 1987). Les points les plus évolués, *i.e.* les plus proches d'un équilibre avec la roche encaissante, sont Malauzat et Reilhat captée. Leurs concentrations élevées en Ca^{2+} et Mg^{2+} peuvent s'expliquer par une interaction plus grande avec les silicates en cohérence avec un apport d'eau via la ZNS de la coulée volcanique. Blanzat présente en revanche une signature intermédiaire, indiquant une interaction moins marquée avec les silicates. Pour cette émergence, les fortes concentrations en Mg^{2+} et Ca^{2+} et bicarbonates peuvent donc provenir d'une interaction plus grande avec le milieu sédimentaire carbonatée de la Limagne. Ceci serait cohérent avec l'hypothèse d'une origine sédimentaire des sulfates. La campagne de mesure de janvier 2008 destinée à mesurer les rapports en strontium ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$) des eaux du bassin d'Argnat a permis d'obtenir les résultats suivants (tableau IV-10).

	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
Egaule	0,70708
Argnat	0,70762
Vernède	0,70729
Féligonde	0,70719
Vergnes	0,70752
Grosliers (ZS)	0,70737
G.S. Reilhat	0,70738
Malauzat	0,70725
Blanzat	0,70955

Tableau IV-10 : Rapports isotopiques $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ dans les eaux du bassin d'Argnat.

La composition isotopique de strontium des roches volcaniques de la Chaîne des Puys varie de 0,703 à 0,704 (Chauvel et Jahn, 1984). Classiquement, les eaux circulant dans ces matériaux acquièrent une signature proche de cette valeur (Steinmann et Stille, 2006). Cependant, plusieurs apports peuvent considérablement modifier la signature de l'eau volcanique souterraine :

- les apports atmosphériques (Petelet-Giraud *et al.*, 2003). Localement les précipitations présentent une signature comprise entre 0,709 et 0,711 (Negrel et Roy, 1998) reflétant l'influence du spray océanique plus ou moins modifié par des apports terrigènes ;
- les apports par les fertilisants liés à l'activité agricole (Negrel, 1999 ; Petelet-Giraud *et al.*, 2003). Le rapport isotopique caractéristique de ces derniers est de l'ordre de 0,7087 (Negrel *et al.*, 2001) ;
- Les apports d'eau ayant circulé au contact du socle hercynien, dont le rapport varie de 0,718 à 0,732 (Pin, 1989). La concentration en strontium dans ces roches est proche des concentrations retrouvées dans les basaltes ;
- Les apports d'eau ayant circulé au contact de matériaux sédimentaires. Briot et Poidevin (1998) indiquent que les sédiments oligocènes de Limagne présentent des rapports de strontium compris entre 0,713 et 0,715.

Les rapports isotopiques des points de prélèvements sont très homogènes et relèvent probablement d'un mélange entre des eaux ayant circulé dans les basaltes et des eaux ayant

circulé au contact du substratum cristallin. Le lavoir de Blanzat présente un rapport de strontium plus élevé : $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 0,70954$. Ce rapport serait en accord avec un mode d'alimentation incluant des apports d'eau en provenance du promontoire sédimentaire surplombant le village et confirme ainsi les hypothèses émises à partir de la chimie des majeurs.

IV.4. Variabilité de l'origine du CO_2 sur le bassin d'Argnat

IV.4.1. Hétérogénéité des signatures en carbone-13 à l'échelle du bassin

Dans le tableau IV-11 sont reportées les signatures isotopiques en carbone-13, les valeurs de pH et la répartition moyenne des espèces carbonées des émergences du bassin d'Argnat. La galerie d'Argnat présente les valeurs les plus élevées avec un $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ moyen de -9,4‰, Egaule est caractérisé par les valeurs les plus négatives avec un $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ moyen de -17,5‰. Les points de prélèvements localisés à l'aval du bassin (Féligonde, Malauzat, Grande Source de Reilhat, Reilhat captée, la Vernède, les Vergnes et lavoir de Blanzat) ont des valeurs intermédiaires.

	$\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$	pH	p CO_2 (atm)	H_2CO_3	CO_3^{2-}	HCO_3^-
Egaule	-17,5	6,89	6,4E-03	0,34	0,01	0,86
Argnat	-9,4	6,64	1,6E-02	0,89	0,01	1,33
Féligonde	-14,5	7,15	5,0E-03	0,27	0,03	1,32
Malauzat	-16,0	7,06	8,4E-03	0,45	0,04	1,67
G.S. Reilhat	-14,3	6,95	8,6E-03	0,47	0,03	1,35
Reilhat	-15,1	7,07	6,9E-03	0,36	0,04	1,30
Vernède	-11,5	6,81	1,1E-02	0,58	0,02	1,25
Vergnes	-11,4	7,14	5,6E-03	0,30	0,04	1,43
Blanzat	-14,7	7,00	1,3E-02	0,68	0,05	2,47
Grosliers	-12,5	7,07	8,3E-03	0,28	0,00	1,39

Tableau IV-11 : Valeurs moyennes (avril 2006-avril 2007) du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ et de la minéralisation carbonée pour les émergences du bassin d'Argnat.

Compte tenu de cette variabilité, il est important de prendre en compte le fractionnement isotopique pour discriminer les différentes sources de $\text{CO}_2(\text{g})$. Nous pouvons, à l'aide de simples calculs thermodynamiques de fractionnement isotopique (équation 17, chapitre III), évaluer quel est le signal isotopique de la source de CO_2 intervenant pour chaque exutoire.

IV.4.2. Hétérogénéité des signatures du $\text{CO}_{2(g)}$ à l'échelle du bassin

Les graphiques de la figure IV-20 montrent l'évolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ pour chaque source du bassin d'Argnat. Les points compris dans la zone en gris clair sont caractéristiques d'une signature biogénique (entre -23 et -19 $\delta^{13}\text{C}\text{‰}$). Au-delà de cette zone, l'hypothèse d'une source supplémentaire de $\text{CO}_{2(g)}$ pourra être évoquée.

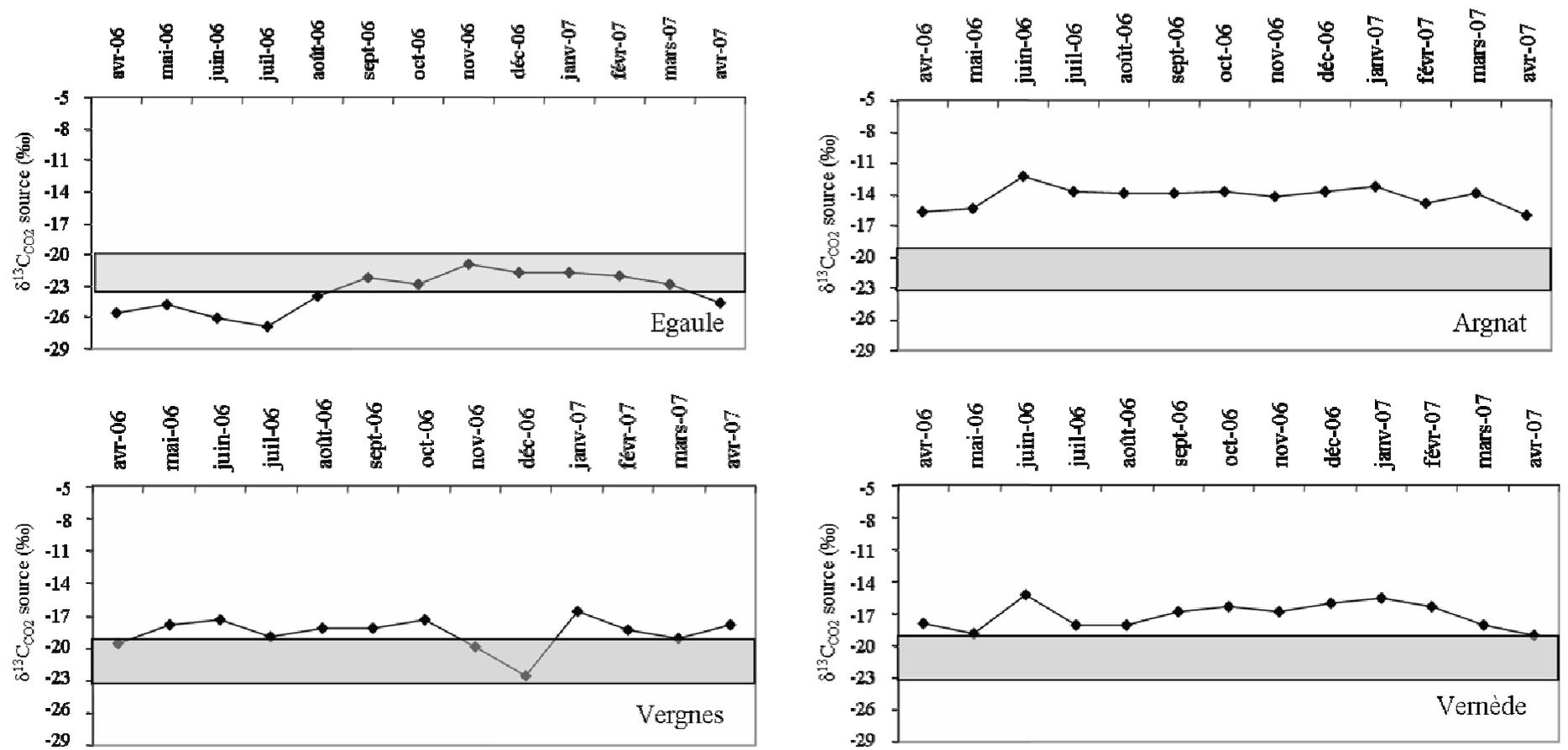


Figure IV-20 : Evolution temporelle du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ des émergences du bassin d'Argnat.

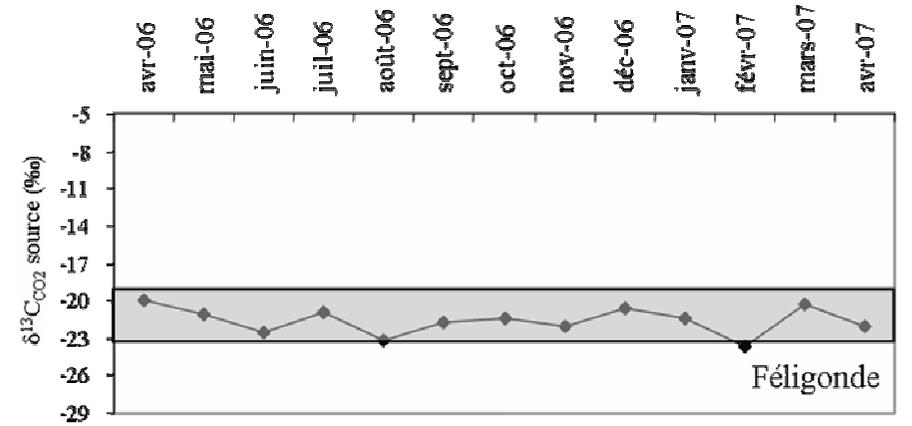
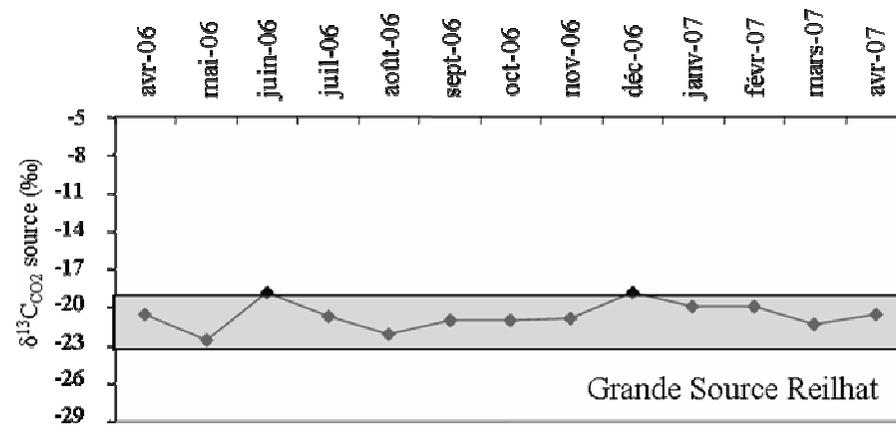
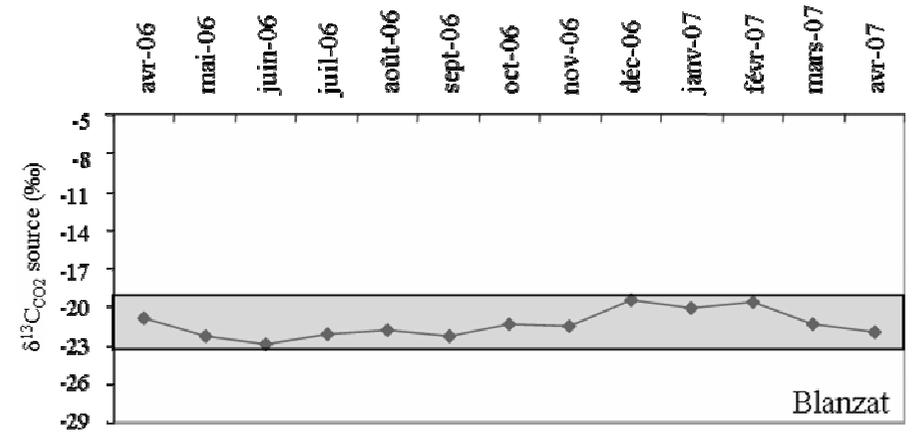
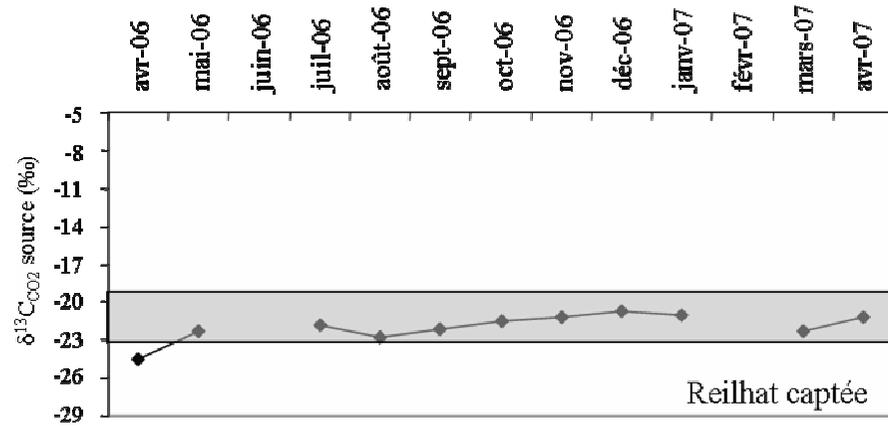


Figure IV-20 (suite).

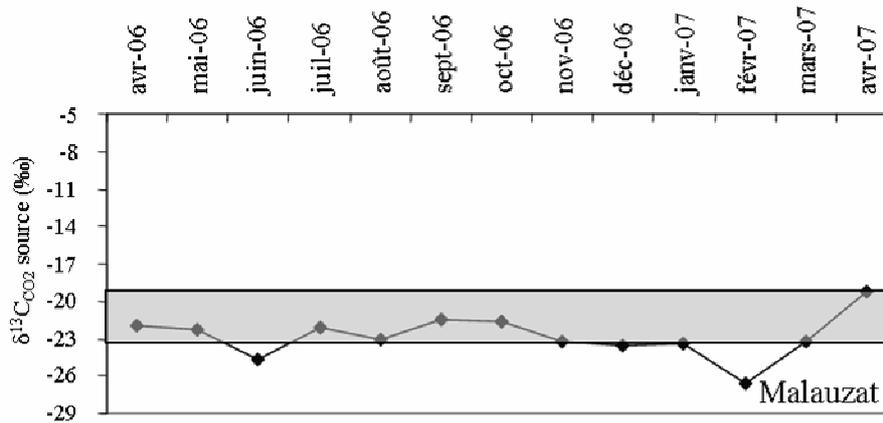


Figure IV-20 (suite).

A partir de la figure IV-20, les émergences peuvent être classées en trois groupes. Le premier groupe concerne des émergences influencées par une source biogénique : Egaule, Malauzat, Blanzat, Reilhat captée, Grand Source Reilhat, Féligonde. Les captages d'Egaule, Malauzat et Reilhat captée montrent quelques valeurs de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ calculées inférieures à la gamme de $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ pour une source biogénique. Cet écart peut s'expliquer par une signature du $\text{CO}_{2(\text{g})}$ biogénique variable dans le temps et fonction du couvert végétal (Joux, 2002). Batiot (2002) évoque en effet l'influence de la densité de végétation et de l'épaisseur du sol sur le signal isotopique du $\text{CO}_{2(\text{g})}$. Nous pouvons noter que le ruissellement sur le substratum carbonaté ($\delta^{13}\text{C}$ des carbonates du bassin oligocène de Limagne compris entre -1,5 et -4‰, Bréhéret *et al.*, 2007) n'affecte pas la signature isotopique de l'eau de Blanzat. Le ruissellement se produit donc dans un milieu ouvert sur le $\text{CO}_{2(\text{g})}$ biogénique (Wigley, 1975 ; Fontes, 1976). La galerie d'Argnat présente des valeurs clairement enrichies par rapport à la source de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ biogénique. Enfin, un troisième groupe présente une signature en carbone-13 intermédiaire ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ Vernède = $-17,2 \pm 1,2\text{‰}$; $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ Vergnes = $-18,6 \pm 1,5\text{‰}$; $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ Grosliers = $-19,4 \pm 1,5\text{‰}$) entre le pôle enrichi ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ Argnat = $-14,2 \pm 1,0\text{‰}$) et les sources localisées en aval ($\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ Reilhat = $-22 \pm 1,1\text{‰}$).

Les valeurs moins négatives peuvent s'expliquer par les deux hypothèses décrites au paragraphe III.4.

IV.4.3. Les sources de CO₂ sur le bassin d'Argnat

Pour identifier les sources de CO₂ dans les eaux du bassin d'Argnat, nous avons reporté sur la figure IV-21 les couples $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ source / $\text{pCO}_{2\text{eq}}$ pour chaque source.

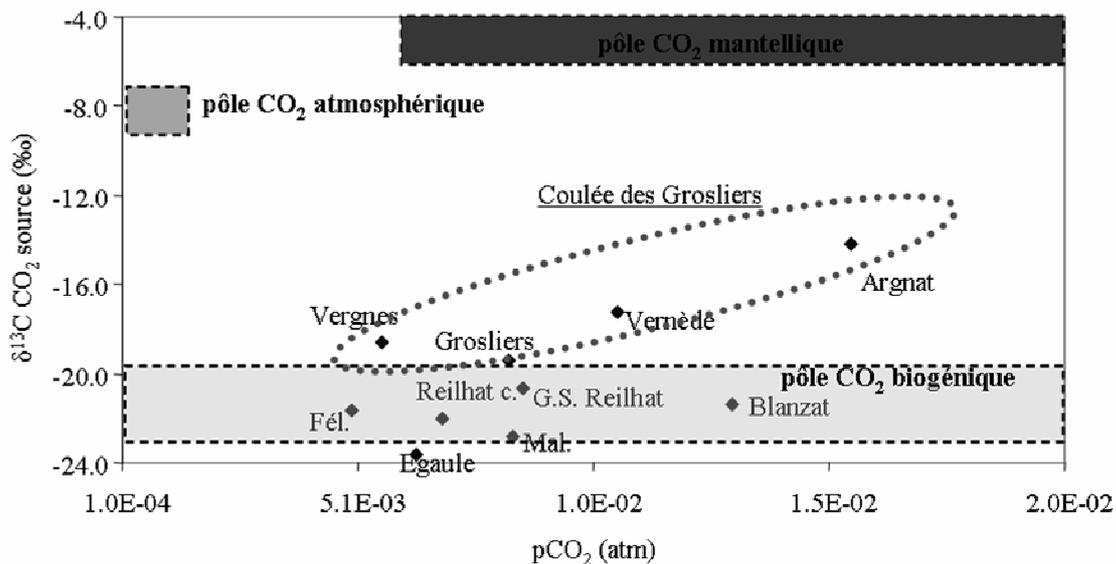


Figure IV-21 : Evolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ et de la pression partielle de CO₂ équilibrante des eaux du système d'Argnat (moyennes avril 2006-avril 2007).

La figure IV-21 montre une relation nette $\text{pCO}_2 / \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ entre Argnat et les émergences de la coulée des Grosliers. Les sources de la coulée de Blanzat se répartissent toutes dans le domaine du CO₂ biogénique. Compte tenu des pressions mises en jeu pour les eaux des Grosliers et d'Argnat ($1,56 \cdot 10^{-2}$ atm), l'influence atmosphérique peut être exclue. Le CO₂ enrichi est donc d'origine mantellique.

Sur la figure IV-22 sont indiquées les gammes de valeur en carbone-13 calculées pour la source de CO₂ pour chaque point de prélèvement analysé. Nous avons par ailleurs reporté les principaux accidents du substratum du secteur (Boivin *et al.*, 2004).

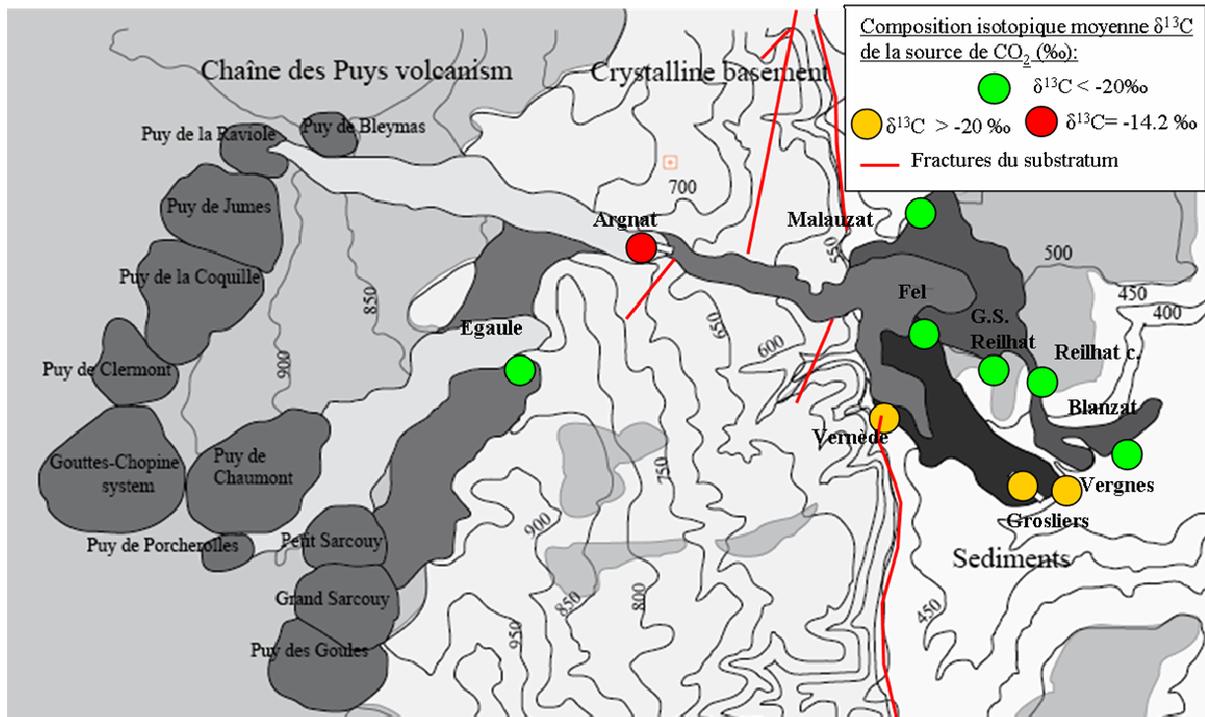


Figure IV-22 : Distribution spatiale du $\delta^{13}C_{CO_2}$ source sur le bassin d'Argnat (avril 2006-avril 2007).

Les valeurs enrichies observées à Argnat ($\delta^{13}C_{CO_2\text{moy}} = -14,2\text{‰}$) peuvent provenir d'un mélange local avec du CO_2 profond compatible avec la proximité d'une zone de faille dans le substratum. Cet enrichissement ne s'accompagne pas d'anomalies de température et de minéralisation ($T_{\text{moy}} = 8,6 \pm 0,07^\circ C$ et $EC_{\text{moy}} = 210 \pm 2 \mu S.cm^{-1}$ durant toute la période décembre 2005-juin 2007). Ceci exclut l'hypothèse d'un mélange avec des venues d'eaux carbo-gazeuses mais souligne l'impact local d'un flux permanent de gaz carbonique correspondant à un dégazage de $CO_{2(g)}$ du manteau supérieur lié à la fracturation du Massif Central.

L'appauvrissement du signal isotopique à l'aval et la signature plus biogénique sont dus aux apports de basse altitude plus marqués pour la coulée de Blanzat que pour la coulée des Grosliers. Féligonde, appartenant à la coulée des Grosliers au regard des données chimiques, montre des valeurs en $\delta^{13}C_{CO_2}$ proches de celles des eaux circulant dans la coulée de Blanzat ; cela est probablement dû à la faiblesse du débit de cette source, favorisant une rééquilibration totale avec le $CO_{2(g)}$ du sol.

Ces données spatiales, et en particulier la mise en évidence d'une liaison hydraulique entre la galerie d'Argnat et la galerie des Grosliers, nous permettent de mieux expliquer l'évolution de la signature isotopique de l'eau des Grosliers observée au chapitre III. La figure IV-23 montre

l'évolution du débit, de la $p\text{CO}_{2\text{eq}}$ et de la part de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ biogénique de l'eau de la ZS d'Argnat et de la part de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ biogénique de l'eau de la ZS des Grosliers, pour la période avril 2006-avril 2007.

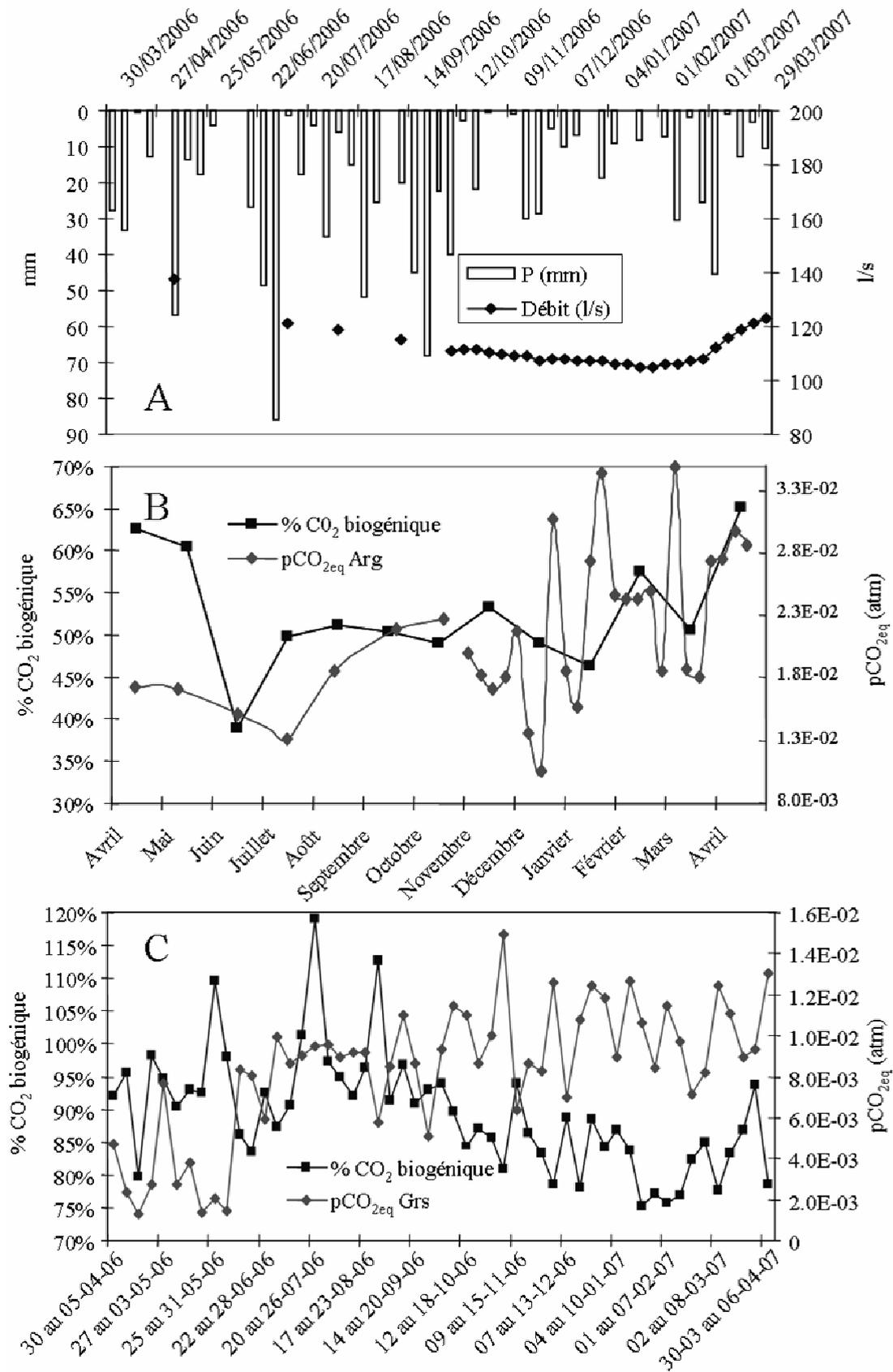


Figure IV-23: Evolution du débit, de la pCO_{2,eq} et de la part de CO₂ biogénique dans la ZS d'Argnat (A et B) et de la part de CO₂ biogénique dans la ZS des Grosliers (C).

Il apparaît que globalement la $p\text{CO}_{2\text{eq}}$ augmente à Argnat et aux Grosliers durant les 13 mois considérés. Ces observations impliquent que le flux de CO_2 mantellique s'est intensifié durant notre période d'étude. Une telle augmentation a été récemment mise en évidence au Sud de la Chaîne des Puys, au niveau du système Montchal–Moncynère-Pavin par Lavina et del Rosso d'Hers (2008). Par ailleurs des extensomètres, placés à proximité de notre site d'étude, auraient enregistré une déformation des accidents du substratum ces derniers mois (del Rosso d'Hers, communication personnelle). Dans ce contexte, l'augmentation des pressions partielles équilibrantes dans la ZS de l'aquifère, associée à un signal isotopique caractéristique, pourrait trouver son explication dans une réactivation de l'activité profonde, sous la Chaîne des Puys.

La participation du $\text{CO}_{2(\text{g})}$ biogénique aux Grosliers est systématiquement plus élevée qu'à la galerie d'Argnat, pour laquelle la part de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ biogénique est plus grande en période de hautes eaux. Cette tendance est moins nette dans la ZS des Grosliers, quoique la part biogénique semble remonter légèrement en fin de période d'échantillonnage.

L'ensemble de ces observations montre ainsi que les signatures isotopiques des eaux à l'aval d'Argnat sont influencées par :

- des venues de $\text{CO}_{2(\text{g})}$ mantellique, au niveau des failles du substratum, près d'Argnat, qui se seraient intensifiées à partir d'octobre 2006 ;
- des conditions hydroclimatiques qui influencent le ruissellement, modifiant de façon saisonnière le rapport biogénique/mantellique dans la coulée des Grosliers ;
- les infiltrations sur la coulée de Blanzat et le ruissellement sur le substratum de la Limagne, marquées exclusivement par le $\text{CO}_{2(\text{g})}$ du sol, qui masquent complètement l'impact du $\text{CO}_{2(\text{g})}$ mantellique.

L'absence d'accidents tectoniques en amont d'Argnat explique par ailleurs la signature purement biogénique à Egaule.

IV.5. Synthèse et discussion sur les transferts horizontaux

L'approche spatiale du comportement hydrodynamique du bassin d'Argnat a permis de mettre en relief la continuité hydraulique existant entre l'amont (représentée par la galerie d'Argnat) et les sources à l'aval. Le faible taux de restitution est probablement lié à l'absence de prélèvement dans de nombreuses émergences du bassin et à la forte hétérogénéité verticale et horizontale des paramètres hydrauliques, induisant un piégeage temporaire du traceur.

Les signatures isotopiques de l'oxygène, de l'hydrogène et du carbone dissous et l'évolution chimique entre Argnat et les sources à l'aval témoignent d'une double alimentation par les cônes de scories et par des apports de basse altitude, variables selon les émergences. Deux groupes de sources sont déterminés en relation avec l'existence avérée de deux niveaux aquifères, le premier associé à la coulée des Grosliers, le second associé à la coulée de Blanzat. La coulée des Grosliers préserve davantage le marquage chimique et isotopique des eaux amont tandis que la seconde est plus fortement influencée par les infiltrations de basse altitude, notamment par les infiltrations sur coulée, marquées par les nitrates et les chlorures. Cette différence est due aux spécificités lithologiques et environnementales des deux axes de circulations. On notera cependant des différences au sein même de la coulée de Blanzat entre le lavoir de Blanzat marqué par le substratum sédimentaire et le captage de Malauzat sensiblement influencé par l'interaction avec le milieu volcanique dans un contexte environnemental plus dégradé.

CONCLUSIONS GENERALES

Ce travail de thèse avait pour but d'étudier le fonctionnement hydrogéologique des aquifères volcaniques de la Chaîne des Puys à l'aide de la quantification des transferts chimiques depuis les eaux atmosphériques vers les eaux souterraines du bassin versant d'Argnat et de comprendre les mécanismes qui conduisent à la minéralisation des eaux. Dans ce cadre, notre étude s'est articulée autour de deux thèmes, dont voici les principaux résultats :

Thème 1 : Mécanismes d'acquisition de la chimie de la pluie. Influence du transfert longue distance et du lessivage local.

L'étude statistique des analyses chimiques des précipitations journalières prélevées à Opme pendant deux ans a montré que la variabilité de la minéralisation des eaux atmosphériques est liée à : 1) la neutralisation des acides par le calcium et l'ammonium, 2) la source terrigène, 3) la source marine.

Couplées à la connaissance des retro-trajectoires, ces données nous ont permis d'établir une typologie de la minéralisation des précipitations en fonction de l'origine et du trajet des masses d'air. Dans ce cadre, et en accord avec les caractéristiques météorologiques locales, quatre secteurs de provenance ont été définis : 1) Ouest, 2) Nord et Est de l'Europe, 3) Bassin méditerranéen, 4) local. Les résultats obtenus montrent que les caractéristiques physico-chimiques et chimiques des précipitations varient d'un secteur à l'autre en fonction des sources d'aérosols. Vingt-neuf événements prélevés grâce à un pluviocollecteur fractionné ont permis par ailleurs d'étudier la variabilité chimique à l'échelle infra-événementielle. Nos observations montrent que le lessivage sous le nuage influence largement la composition finale de la pluie puisque les trois premières fractions participent en moyenne à 53% du flux de minéralisation. Le rainout se caractérise essentiellement par le mécanisme de neutralisation, dû à la mobilisation des terrains oligocènes de la Limagne. Il apparaît que des recharges en éléments anthropiques peuvent intervenir en cours d'événement, traduisant l'influence des paramètres météorologiques (direction et vitesse du vent, humidité du sol).

Les résultats sont résumés dans le tableau C1 :

	Secteur 1 : Ouest	Secteur 2 : Nord et Est Europe	Secteur 3 : Bassin méditerranéen	Secteur 4 : Local
% de la quantité d'eau précipitée	30%	17%	29%	24%
Source des éléments dans la pluie	Influence terrigène : Ca^{2+} , HCO_3^-			
	Influence marine : Na^+ , Cl^- , Mg^{2+}			
	Neutralisation : NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Neutralisation : NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ Influence acide HNO_3	Neutralisation : NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Neutralisation : NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, CaSO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
Transfert longue distance (Rainout)	NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ : façade atlantique	NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ : Grande Bretagne, Belgique, Pays Bas, Bassin Parisien	NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ : local	NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ : Agglomération clermontoise
	Ca^{2+} , HCO_3^- : Bassin aquitain	Ca^{2+} , HCO_3^- : terrains agricoles Nord de la France	Ca^{2+} , HCO_3^- : local	Ca^{2+} , HCO_3^- : terrains carbonatés de la Limagne
	Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} : Océan atlantique	Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} : Mer du Nord, Mer Baltique	Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} : Mer Méditerranée	Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} : origine multiple
Influence locale (Whashout)	Ca^{2+} , HCO_3^- : terrains carbonatés de la Limagne => Neutralisation de l'acidité en début d'événement NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ : Agglomération clermontoise : apport en début d'événement / en cours d'événement si vent favorable.			

Tableau C 1: Typologie de la chimie des précipitations.

Thème 2 : Transferts chimiques au sein du bassin d'Argnat.

L'étude du signal d'entrée du point de vue quantitatif, isotopique et chimique nous a permis :

- d'établir un bilan du bassin hydrogéologique d'Argnat et de définir comment et quand se produit la recharge sur ce bassin. Ainsi la recharge se produit essentiellement entre novembre et avril, les plus fortes quantités de pluies tombant en altitude, notamment au niveau des cônes

stromboliens, compte tenu des gradients de précipitations, de température et de l'effet de foehn important à l'est de la Chaîne des Puys ;

- de définir la droite météorique locale à la station de Sayat ($z = 550$ m) :

$$\delta^2\text{H} = 7,9 \delta^{18}\text{O} + 7,3 \text{ (d = 8,1‰)}.$$

La pente et l'excès en deutérium témoignent probablement de l'effet de foehn caractérisant ce secteur de la Chaîne des Puys;

- de connaître la signature chimique de la recharge, préalable indispensable à l'étude des transferts verticaux et horizontaux dans les coulées volcaniques du bassin d'Argnat.

L'étude hydrodynamique chimique et isotopique du continuum pluie/ zone non saturée/ zone saturée au travers de prélèvements hebdomadaires dans les galeries d'Argnat et des Grosliers montre :

- une alimentation préférentielle des ZS par les précipitations d'altitude (cône de scories) ; l'eau de la ZNS des Grosliers provient d'une aire de recharge localisée dans la partie médiane du bassin ;

- une évolution lissée des débits de l'ensemble des compartiments, traduisant le pouvoir régulateur des matériaux volcaniques, assertion confirmée par la stabilité temporelle du $\delta^{18}\text{O}$ dans la ZNS et la ZS des Grosliers. Dans les ZS, l'alimentation via les réservoirs des cônes stromboliens tamponne les variations hydroclimatiques. Dans les ZNS d'Argnat et des Grosliers, l'effet tampon est lié à l'empilement de plusieurs coulées et de couches de matériaux pyroclastiques dans la partie amont du bassin d'Argnat, l'aire d'alimentation de la ZNS des Grosliers étant localisée au niveau du goulot d'Argnat. La structure pahoehoe de la coulée des Grosliers la rend relativement imperméable et accentue cet effet tampon, l'eau circulant au toit de la coulée avant de s'infiltrer à la faveur de fissures verticales.

- des caractéristiques chimiques des ZNS marquées par l'altération des silicates, après dissolution de CO_2 biogénique dont la production varie selon l'activité métabolique dans le sol. Les ZS d'Argnat et des Grosliers montrent des teneurs plus élevées en éléments exogènes que les ZNS. Le suivi temporel de la ZS d'Argnat ne permet pas de déceler de variations chimiques importantes, confirmant ainsi une alimentation par un réservoir bien mélangé. La

ZS des Grosliers montre en revanche des co-variations marquées entre le débit et les éléments exogènes (nitrates, chlorures et sulfates). Ce comportement est attribué à l'infiltration d'eau infiltrée à basse altitude dans des zones plus soumises à la pression anthropique. La variabilité des éléments exogènes doit son ampleur à la relative faiblesse du débit de la galerie.

L'étude spatiale du transfert amont-aval des eaux volcaniques s'est appuyée sur les résultats d'un traçage artificiel et sur une campagne de mesures isotopiques et chimiques mensuelles réalisée au niveau de 10 émergences sur un cycle hydrologique (avril 2006 – avril 2007). Nous avons démontré :

- que l'eau circulant au niveau du goulot d'Argnat participe à l'alimentation des eaux souterraines de la coulée de Blanzat au Nord et de la coulée des Grosliers au Sud. Le traçage artificiel a montré que le transit pouvait être rapide (vitesse maximale = 683 m.j^{-1}) mais hétérogène, du fait de la variabilité des paramètres hydrodynamiques des coulées ;

- une alimentation supplémentaire de basse altitude pour les points de prélèvements localisés à l'aval du bassin versant d'Argnat, provenant soit de l'infiltration directe sur les coulées volcaniques, soit de l'infiltration d'eau de ruissellement au contact socle / coulée. Cette alimentation est cependant moins importante dans la coulée des Grosliers que dans la coulée de Blanzat. La topographie (la coulée des Grosliers est en inversion de relief), la structure et la lithologie des coulées (la coulée des Grosliers est une coulée pahoehoe moins perméable que la coulée aa de Blanzat) expliquent ces différences ;

- que l'acquisition de la minéralisation des eaux du système est favorisée par l'ouverture du système sur le $\text{CO}_{2(g)}$ profond, au niveau d'Argnat. A l'aval, les apports par ruissellement sur socle (coulée de Blanzat et coulée des Grosliers) et par la ZNS (Coulée de Blanzat) vont modifier les signatures chimiques et isotopiques des eaux du goulot d'Argnat. Si les eaux de la coulée des Grosliers montrent une évolution modérée, la chimie des eaux de la coulée de Blanzat évolue beaucoup plus significativement, que ce soit en éléments d'altération, qu'en éléments exogènes, témoignant ainsi du rôle de la ZNS dans les coulées de type aa et de l'influence anthropique à l'aval du système.

Les résultats sont résumés sur le schéma conceptuel de la figure C1 :

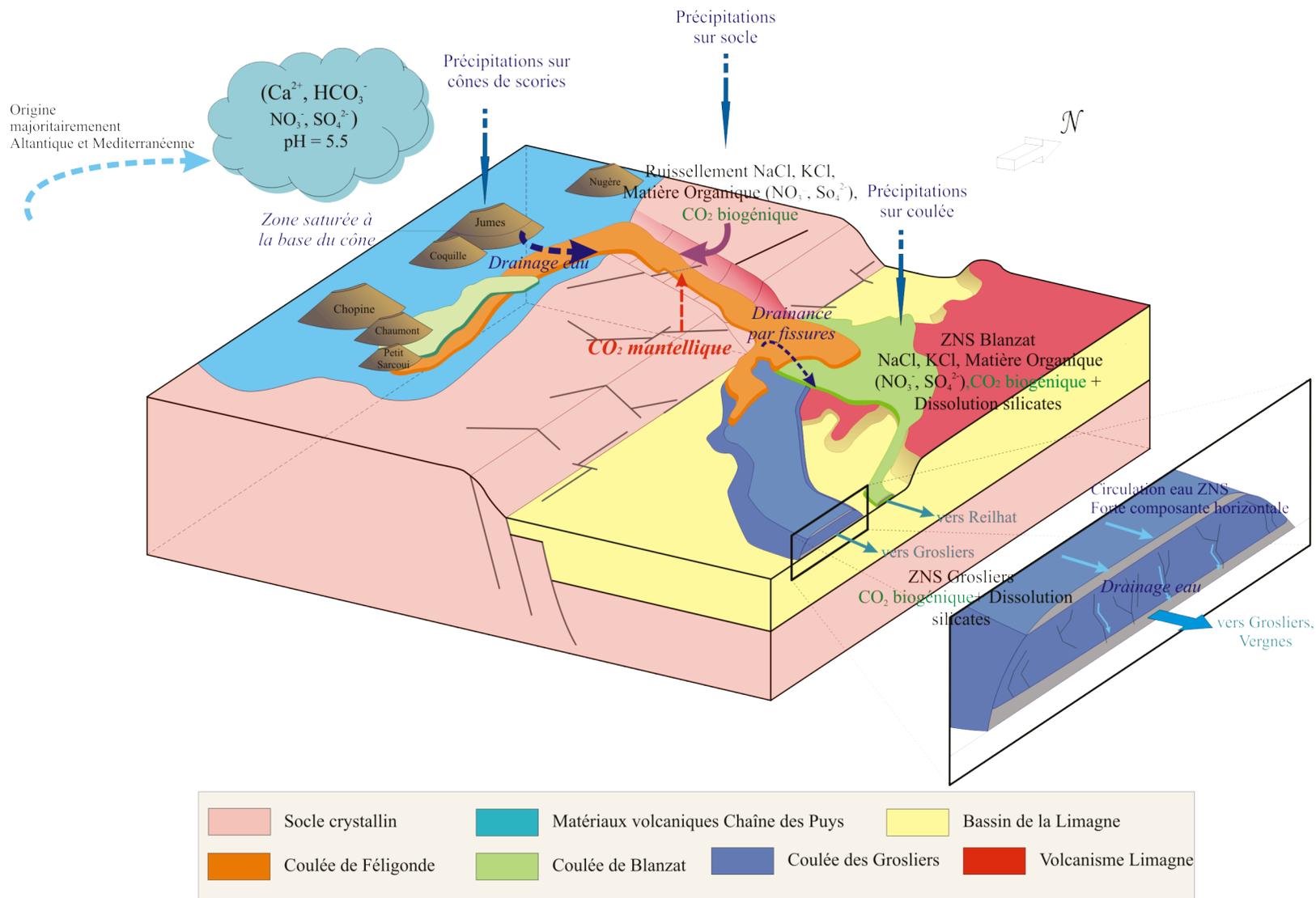


Figure C 1: Schéma conceptuel du fonctionnement hydrogéologique et des transferts chimiques au sein du bassin d'Argnat.

Le traçage artificiel a permis de mettre en relief la fragilité des systèmes volcaniques vis-à-vis des pollutions chimiques ponctuelles. Cette sensibilité s'exprime également vis-à-vis des pollutions rémanentes. En effet, une comparaison des concentrations en chlorures et nitrates mesurées par Barbaud (1983), Gaubi (1990) et les valeurs obtenues lors de cette étude nous permettent d'évaluer l'évolution de la qualité des eaux du bassin d'Argnat depuis 25 ans (figures C2 et C3).

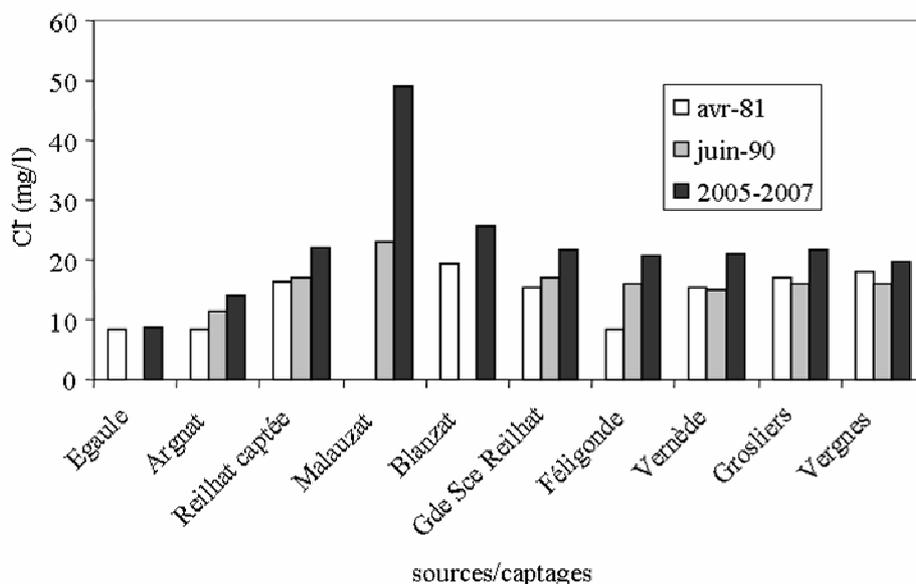


Figure C 2 : Evolution des [Cl⁻] pour la période 1981-2007.

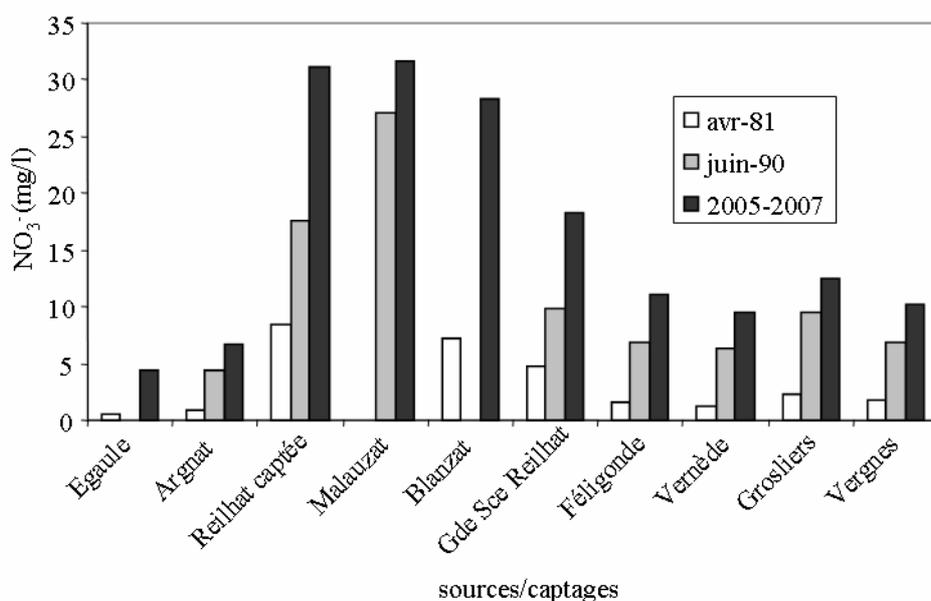


Figure C 3: Evolution des [NO₃⁻] pour la période 1981-2007.

La diminution du débit du bassin (appréhendé par la décroissance du débit dans la galerie d'Argnat- *cf.* paragraphe II.3.3) peut atténuer l'effet de dilution des polluants par l'eau en provenance des zones de recharges préservées, *i.e.* les cônes de scories.

Ces observations mettent ainsi en évidence l'importance de nos résultats pour aider à la délimitation des périmètres de protection, celle-ci devant tenir compte de la triple alimentation des coulées par : 1) les cônes de scories en altitude, 2) l'infiltration des eaux ayant ruisselé sur le socle, au contact socle/coulée, 3) l'infiltration directe sur la coulée tenant compte de l'alimentation de la ZNS par des zones souvent très en amont des points de captage. Notre étude montre par ailleurs l'importance des éléments exogènes dans la chimie des eaux souterraines, la pression anthropique s'exerçant majoritairement en bout de coulée. L'évolution des débits, chlorures et nitrates au cours des 25 dernières années montre une dégradation constante de la ressource du bassin d'Argnat, en terme de qualité et de quantité, qu'il conviendrait éventuellement de préciser à l'échelle de la Chaîne des Puys.

La directive-cadre sur l'eau (2000/60/CE) et la directive-fille sur les eaux souterraines (2006/C126E/01) du Parlement Européen donnent un cadre réglementaire à l'évaluation et la prévention de la dégradation de la qualité des masses d'eau. En particulier, elle préconise de prendre des mesures pour inverser les tendances concernant les pollutions chimiques chroniques dans les eaux souterraines. D'autre part, l'exploitation des ressources en eau ne doit pas nuire au bon état écologique en aval, ce qui implique également de réserver des débits suffisants pour assurer le bon fonctionnement des écosystèmes aquatiques à l'horizon 2015. Cette étude illustre ainsi les enjeux concernant l'exploitation des ressources de la Chaîne des Puys. Si ces ressources sont aujourd'hui de bonne qualité, les exploitants devront à l'avenir faire face à l'accentuation des contraintes réglementaires, écologiques et économiques, tout en répondant à une demande croissante, et gérer de façon durable les aquifères volcaniques pour pérenniser leur utilisation. A la lumière de nos résultats, la prise en compte du faciès des matériaux volcaniques, de la topographie anté-volcanique et de l'occupation des sols sur les zones de socles en particulier, pourrait aider à répondre à ces objectifs.

Depuis septembre 2008, la préservation et la mise en valeur de cet environnement a incité le conseil général du Puy-de-Dôme à proposer le classement de la Chaîne des Puys au patrimoine mondial de l'UNESCO.

Bibliographie

Aiuppa A., Bellomo S., Brusca L., D'Alessandro W., Federico C. (2003) : Natural and anthropogenic factors affecting groundwater quality of an active volcano (Mt. Etna, Italy). *Applied Geochemistry* 18 : 863–882.

Allard P., Jean-Baptiste P., D'Allessandro W., Parello F., Parisi B., Flehoc C. (1997) : Mantle-derived helium and carbon in groundwaters and gases of Mount Etna, Italy. *Earth and Planetary Science Letters* 148 : 501-516.

Al-Momani I.F., Ataman O.Y., Anwar M.A., Tuncel S., Kös C., Tuncel G. (1995) : Chemical composition of precipitation near an industrial area at Izmir, Turkey. *Atmospheric Environment* 29 : 1131-1143.

Amiotte-Suchet P., Aubert D., Probst J.L., Gauthier-Lafaye F., Probst A., Andreux F., Viville D. (1999) : $\delta^{13}\text{C}$ pattern of dissolved inorganic carbon in a small granitic catchment : the Strengbach case study Vosges mountains, France, *Chemical Geology* 159: 129–145.

Amraoui F., Razack M., Bouchaou L. (2004) : Comportement d'une source karstique soumise à une sécheresse prolongée : la source Bittit (Maroc). *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Geoscience* 336 : 1099-1109.

Amundson R., Stern L., Baisden T., Wang Y. (1998) : The isotopic composition of soil and soil-respired CO_2 , *Geoderma* 82 : 83-114.

Appelo C.A.J., Postma D. (1994) : *Geochemistry, groundwater and pollution*. A.A.Balkema Ed., Rotterdam, 536 p.

Arléry R. (1970) : *Climates of northern and western Europe*. Carl Chr Wallen editor, 253 p.

Aubele J.C., Crumpler, L.S., Elston, W.E. (1988) : Vesicle zonation and vertical structure of basalt flows. *J. Volcanol. Geotherm. Res.* 35 : 349-374.

Aubert M., N'Dana I.N., Livet M. (1990) : Vérification de limites de nappes aquifères en terrain volcanique par la méthode de polarisation spontanée. *C.R.Acad.Sci.Paris* 311 : 999-1004.

Aubignat A. (1973) : Le gisement hydrominéral de Volvic. *Revue Scientifique et Naturelle d'Auvergne* 39 : 29-32.

Avila A., Alarcon M. (1999): Relationship between precipitation chemistry and meteorological situations at a rural site in N.E. Spain. *Atmospheric Environment* 33 : 1663-1677.

Avila A., Alarcon M., Queralt-Mitjans I. (1998) : The chemical composition of dust transported in red rains and its contribution to the biogeochemical cycle of a holm oak forest in Catalonia (Spain). *Atmospheric Environment* 32 : 179-191.

Avila A., Queralt-Mitjans I., Alarcon M. (1997) : Mineralogical composition of African dust delivered by red rains over northeastern Spain. *Journal of Geophysical Research* 102, (D18), 21: 977-996.

Bakalowicz M. (1979) : Contribution de la géochimie des eaux à la connaissance de l'aquifère karstique et de la karstification, Th. Doct. Etat Sc. Nat., Univ. Paris VI, 269 p.

Banton O., Bangoy (1999) : Hydrogéologie: multiscience environnementale des eaux souterraines, Presse de l'Université de Québec Ed., 460 p.

Barbaud J.Y. (1983) : Etude chimique et isotopique des aquifères du Nord de la Chaîne des Puys. Temps de transit et vulnérabilité des systèmes de Volvic et d'Argnat. Thèse de 3^{ème} cycle, Université d'Avignon, 209 p.

Batard F., Baudron J.C., Bosh B., Marce A., Risler J.J. (1982) : Isotopic identification of gases of a deep origin in French thermomineral waters. *Journal of Hydrology* 56 : 1-21.

Batard F., Maisonneuve J., Risler J.J. (1978) : La province hydrominérale des eaux carbogazeuses d'Auvergne. *Revue des Sciences Naturelles d'Auvergne* 44 : 7-32.

Batiot C. (2002) : Etude expérimentale du cycle du carbone en région karstiques. Apport du carbone organique et du carbone minéral à la connaissance hydrogéologique des systèmes. Site expérimental de Vaucluse, Jura, Larzac, région nord-montpelliéraine, Nerja (Espagne). Thèse de doctorat, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse : 247 p.

Baudry D., et Camus G. (1972) : Les faciès des projections basiques stromboliennes de la Chaîne des Puys. *Revue des Sciences naturelles d'Auvergne* 44 : 39-43.

Bear J. (1972) : Dynamics of fluids in porous media.: American Elsevier Publishing Comp. Ed., New York-London-Amsterdam, 764 p.

Belin J.M., Livet M., Heraud H. (1988) : Autoroute Périgueux Clermont-Ferrand. Dossier d'étude préliminaire de la Chaîne des Puys. Ministère de l'équipement et du Logement, CETE Lyon, laboratoire régional de Clermont-Ferrand.

Belkessa R. (1977) : Hydrogéologie de la Chaîne des Puys. D.E.S. Université de Clermont-Ferrand, 130 p.

Berner-Kay E., Berner R. A. (1987) : The global water cycle. *Geochemistry and Environment*, Prentice-Hall Ed., Englewood Cliffs 394 p.

Beverland I.J., Crowther J.M., Srinivas M.S.N., Heal M.R. (1998): The influence of meteorology and atmospheric transport patterns on the chemical composition of rainfall in south-east England. *Atmospheric Environment* 32 :1039-1048.

Beysens D., Ohayon C., Muselli M., Clus O. (2006) : Chemical and biological characteristics of dew and rain water in an urban coastal area (Bordeaux, France). *Atmospheric Environment* 40 : 3710–3723.

Blavoux B. (1990) : Marquage isotopique et chimique des eaux de la terminaison de la coulée d'Argnat. Rapport interne, Université d'Avignon.

Blavoux B., Mudry J., Puig J.M. (1982) : Bilan, fonctionnement et protection du système karstique de la Fontaine du Vaucluse (sud-est de la France). *Geodinamica Acta* 5 (3) : 153-172.

Bleak, A.T. (1970) : Disappearance of plant material under a winter snow cover. *Ecology* 51: 915-917.

Boivin P., Besson J.C., Briot D., Camus G., De Goër D., Herve A., Gourgaud A., Labazuy P., De Larouzière F.D., Livet M., Mergoïl J., Miallier D., Morel J.M., Vernet G., Vincent P.M. (2004) : *Volcanologie de la Chaîne des Puys, Massif Central Français*, 4^{ème} édition, Editions du parc naturel régional des volcans d'Auvergne.

Bolin B. (1958) : On the use of tritium as a tracer for water in nature. In "Proceedings of the Second International Conference on Peaceful Use of Atomic Energy, Genève.

Bottinga Y. (1968) : Calculation of fractionation factors for carbon and oxygen isotopic exchange in the system calcite-carbon dioxide-water. *J. Phys Chem* 72 : 800-818.

Bouchet C. (1987) : *Hydrogéologie du milieu volcanique, le bassin de la Veyre, analyse et modélisation du bassin versant du lac d'Aydat, étude d'un aquifère fissuré basaltique*. Thèse de doctorat, Université d'Avignon et des Pays du Vaucluse, Avignon, 319 p.

Bourrié G. (1978) : *Acquisition de la composition chimique des eaux en climat tempéré. Application aux granites des Vosges et de la Margeride*. Thèse ing. Université L. Pasteur, Strasbourg, 174 p.

Bow, C.S. (1979) : *Geology and Petrogenesis of Lavas from Floreana and Santa Cruz Islands, Galapagos Archipelago*. Ph.D. thesis Univ. Oregon.

Bréhérét J-G., Fourmont A., Macaire J-J., Negrel P. (2007) : Microbially mediated carbonates in the Holocene deposits from Sarliève, a small ancient lake of the French Massif Central, testify to the evolution of a restricted environment. *Sedimentology*, sous presse.

Brewer, P.G. (1975): *Chemical Oceanography Vol.1*. Academic Press, New-York.

Briot D., Poidevin J.L. (1998) : Stratigraphie ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr de quelques laminites carbonatées du Rupélien supérieur du fossé de Limagne: Incursions marines dans le rift du Massif central français. *C.R. Acad. Sci. Paris, Série II* 326 : 479-483.

Brouste L., Marlin C., Dever L. (1997) : Geochemistry and residence time estimation of groundwater from the upper aquifer of the Chihuahua desert (Comarca Lagunera, Northern Mexico). *Applied Geochemistry* 12 : 775-786.

Burg A., Heaton T.H.E. (1998) : The relationship between the nitrate concentration and hydrology of a small chalk spring; Israel. *Journal of Hydrology* 204 : 68-82.

Calvert J.G., Stockwell W.R. (1984) : The mechanisms and rates of the gas phase oxidations of sulphur dioxide and the nitrogen oxides in the atmosphere. in "SO₂, NO₂, oxidations mechanisms – Atmospheric considerations", Calvert J.G editors, Butterworth, Boston: 1-62.

Camus G. (1975) : La Chaîne des Puys (Massif Central Français), étude structurale et volcanologique. Thèse d'Etat, UER Sciences exactes et naturelles, Université de Clermont-Ferrand, in Annales Scientifiques de l'Université de Clermont 56, 322 p.

Camus G., Michard G.P.O., Boivin P. (1993) : Risque d'éruption gazeuse carbonique en Auvergne. Bulletin de la société géologique de France 164 (6) : 767-781.

Carrasco F., Andreo B., Linan C., Mudry J. (2006) : Contribution of stable isotopes to the understanding of the unsaturated zone of a carbonate aquifer (Nerja Cave, southern Spain). Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Geoscience 338 : 1203-1212.

Celle H. (2000) : Caractérisation des précipitations sur le pourtour de la Méditerranée occidentale, approche isotopique et chimique. Thèse de Doctorat, Université d'Avignon et des Pays de Vaucluse, France, 222 p.

Celle-Jeanton H., Gonfiantini R., Travi Y., Sol B. (2004) : Oxygen-18 variations of rainwater during precipitation : application of the Rayleigh model to selected rainfalls in Southern France. Journal of Hydrology 289 : 165-177.

Celle-Jeanton H., Travi Y., Loye-Pilot M.D., Huneau F., Bertrand G. (2009) : Rainwater chemistry at a Mediterranean inland station (Avignon, France): local contribution versus long range supply. Atmospheric Research 91: 118-126.

Cerling T.E. (1984) : The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate, EPSL, 71 : 229-240.

Cerling T.E., Solomon D.K., Quade J., Borman J.R. (1991) : On the isotopic composition of carbon in soil carbon dioxide. Geochim. Cosmochim. Acta 55 : 3403-3405.

Chate D.M., Kamra A.K. (1997) : Collection efficiencies of large water drops collecting aerosol particles of various densities. Atmospheric Environment 31 : 1631-1635.

Chate D.M., Rao P.S.P., Naik M.S., Momin G.A., Safai P.D., Ali K. (2003) : Scavenging of aerosols and their chemical species by rain. Atmospheric Environment 37 : 2477-2484.

Chatonier D. (1957) : Contribution à l'étude de la minéralisation des eaux en rapport avec la composition chimique du sous-sol. Thèse d'Etat, Faculté de médecine et de pharmacie de Clermont-Ferrand, 172 p.

Chauvel C., Jahn B.M. (1984) : Nd-Sr isotope and REE geochemistry of alkali basalts from the Massif Central, France. Geochim et Cosmochim Acta 48 : 93-110.

CITEPA (2008) : Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique. Emissions dans l'air en France.
<http://www.citepa.org/emissions/nationale/index.htm>

Clark I.D., Fritz P. (1997) : Environmental isotopes in hydrogeology. New York, USA, Lewis Publishers, 328 p.

Coxon D.S., Parkinson D. (1987) : Winter respiratory activity in aspen woodland forest floor litter and soils. Soil Biol. Biochem. 19 : 49-59.

Craig H. (1953) : The geochemistry of the stable carbon isotopes, *Geochimica Cosmochimica Acta* 3 : 53-92.

Craig H. (1961) : Isotopic variations in meteoric waters, *Science* 133 : 1702-1703.

Cruz J.V., Amaral C.S. (2004) : Major ion chemistry of groundwater from perched-water bodies of the Azores (Portugal) volcanic archipelago. *Applied Geochemistry* 19 : 445-459

Custodio E. (1985) : Low permeability volcanics in the Canary Islands (Spain). In hydrogeology of rocks of low permeability. *Mem. IAH XVIII* : 533-544.

Cyrus J., Gutschmidt K., Brauer M., Dumyahn, T., Heinrich J., Spengler J.D., Wichmann H.E. (1995) : Determination of acidic sulfate aerosols in urban atmospheres in Erfurt (F.R.G.) and Sokolov (Former C.S.S.R). *Atmospheric Environment* 29 : 3545-3557 .

Dafny E., Burg A., Gvirtzman H. (2006) : Dedudction of groundwater flow regime in a basaltic aquifer using geochemical and isotopic data: The Golan Heights, Israel case study. *Journal of Hydrology* 330 : 506-524.

Dansgaard W. (1964) : Stable isotopes in precipitation, *Tellus* 16 : 436-468.

Davis S.N. (1974) : Change in porosity and permeability with geologic time. *Int. Sym. Hydrol. Volcanic Rocks, Lanzarote, Canary* : 96-97.

Deines P. (1980) : The isotopic composition of reduced organic carbon. in:., "Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol.1", Fritz P. and Fontes J.C._Eds, Elsevier, New York, USA, 329-406.

Deines P., Langmuir D., Harmon R.S. (1974) : Stable isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate groundwaters. *Geochim. Cosmochim. Acta* 38 : 1147-1154.

Demlie M., Wohnlich S., Ayenew T. (2008) : Major ion hydrochemistry and environmental isotope signatures as a tool in assessing groundwater occurrence and its dynamics in a fractured volcanic aquifer system located within a heavily urbanized catchment, central Ethiopia. *Journal of Hydrology* 353 : 175– 188

Dever M.L. (1985) : *Approches chimiques et isotopiques des interactions fluide-matrice en zone non saturée carbonatée. Thèse d'Etat, Université Paris XI*, 196 p.

Diaz-Caneja N., Bonet A., Gutierrez I., Martinez A., Villar E. (1989) : The chemical composition of rainfall in a city of northern Spain. *Water, Air, and Soil Pollution* 43 : 277-291.

D'Ozouville N., Auken E., Sorensen K., Violette S., De Marsily G., Deffontaines B., Merlen G. (2008) : Extensive perched aquifer and structural implications revealed by 3D resistivity mapping in a Galapagos volcano. *Earth and Planetary Science Letters*, sous presse.

Draxler R.R., Rolph G.D. (2003) : HYSPLIT (HYbrid Single-Particle Lagrangian Integrated Trajectory) Model access via NOAA ARL READY Website

(<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.

Dreybrodt W. (1998) : Limestone dissolution rates in karst environments. *Bulletin d'Hydrogéologie* 16 : 167-183.

Dudziak A., Halas S. (1996) : Influence of freezing and thawing on the carbon isotope composition in soil CO₂. *Geoderma* 69 : 209-216.

Durana N., Casado H., Ezcurra A., Garcia C., Lacaux J.P., Pham Van Dinh (1992) Experimental study of the scavenging process by means of a sequential precipitation collector, preliminary results. *Atmospheric Environment* 26A, 13 : 2437-2443.

Emblanch C. (1997) : Les équilibres chimiques et isotopiques du carbone dans les aquifers karstiques: étude en region méditerranéenne de montagne. Thèse de doctorat, Université d'Avignon et des Pays du Vaucluse, 184 p.

Ezcurra A., Casado H., Lacaux J.P., Garcia C. (1988) : Relationship between meteorological situations and acid rain in Spanish Basque country. *Atmospheric Environment* 22 : 2779-2786.

Federico C., Aiuppa A., Allard P., Bellomo S., Jean-Baptiste P., Parello F., Valenza M. (2002) : Magma-derived gas influx and water-rock interactions in the volcanic aquifer of Mt Vesuvius, Italy. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66 (6) : 963–981.

Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N. (1986) : *Atmospheric chemistry-Fundamentals and experimental techniques*. Wiley Ed., New-York, USA, 1098 p.

Flament P. (1985) : Les métaux traces associés aux aérosols atmosphériques : apports au milieu marin du littoral Nord-Pas de Calais. Thèse de doctorat, Université de Lille, France, 189 p.

Fontes J.C. (1976) : Isotopes du milieu et cycles des eaux naturelles : quelques aspects. Thèse de doctorat d'état, Univ. Paris VI, 208 p.

Fournier C. (1983): Méthodes géoélectriques appliquées à l'hydrogéologie en région volcanique (Chaîne des Puys, Massif Central Français). Développement de la méthode des potentiels spontanés en hydrogéologie. Thèse de 3^{ème} cycle, Université des Sciences et Techniques du Languedoc, Montpellier, 157 p.

Fowler D., R.I. Smith R.I., Muller J.B.A., Hayman G., Vincent K.J. (2005) : Changes in the atmospheric deposition of acidifying compounds in the UK between 1986 and 2001. *Environmental Pollution* 137 : 15-25.

Freeze A.R., Cherry J.A. (1979) : *Groundwater*. Prentice-Hall ed., Englewood Cliffs, New Jersey, USA, 604 p.

Frengstad B., D. Banks (2007): Universal controls on the evolution of groundwater chemistry in shallow crystalline rock aquifers: the evidence from the empirical and theoretical studies, in "Groundwater in fractured rocks", Krasny J. and Sharp J.M. editors, Taylor and Francis, London, England, 646 p.

Friedman I. (1953): Deuterium content of natural waters and other substances, GCA 4 : 89-103.

Gal F. (2005) : Etude géochimique et isotopique des eaux superficielles du bassin versant du Furan et des eaux minérales du graben du forez, est du massif central français, Thèse de 3^{ème} cycle, Université Jean Monnet, Saint-Etienne, 300 p.

Garnaud S. (1999) : Transfert et évolution géochimique de la pollution métallique en bassin versant urbain. Thèse, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées, 396 p.

Gat J.R., Gonfiantini R. (1981) : The isotopes of hydrogen and oxygen in precipitation, in:., "Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol.1", Fritz P. and Fontes J.C._Eds, Elsevier, New York, USA, 21-47.

Gat J.R., Carmi I. (1970) : Evolution of the isotopic composition of the atmospheric waters in the Mediterranean Sea area. Journal of Geophysical Research 75 : 3039-3048

Gaubi E.B. (1990) : Etude hydrogéologique de l'extrémité aval du bassin d'Argnat (Chaîne des Puys, Massif Central Français). Projet de l'autoroute Périgueux-Clermont-Ferrand. Mémoire de DEA national d'hydrogéologie, Sciences de l'eau et Aménagement, Université de Franche-Comté, 88 p.

Germer S., Neill C., Krusche A.V., Gouveia Neto S.C., Elsenbeer H. (2007) : Seasonal and within-event dynamics of rainfall and throughfall chemistry in an open tropical rainforest in Rondonia, Brazil. Biogeochemistry 86 : 155-174.

Gislason S.R., and Eugster, H.P. (1987) : Meteoric water-basalt interactions, IA laboratory study: Geochimicaet Cosmochimica Acta 51 : 2827-2840.

Glangeaud, P. (1913) : La Chaîne des Puys. Bull. Serv. Carte géol. France XXII (135), 256 p.

Gonçalves F.L.T, Ramos A.M., Freitas S., Silva Dias M.A., Massambani O. (2002) : In-cloud and below-cloud numerical simulation of scavenging processes at Serra do Mar Region, SE Brazil, Atmospheric Environment 36 : 5245-5255.

Gonfiantini R (1998) : On the isotopic composition of precipitation, in Hydrologie et géochimie isotopique, Orstom éditions, collection colloques et séminaire : 3-22.

Google Earth : <http://earth.google.fr/>, [date de consultation 1/10/08].

Güler C., Thyne G.D. (2004) : Hydrologic and geologic factors controlling surface and groundwater chemistry in Indian Wells-Owens Valley area, southeastern California, USA. Journal of Hydrology 285 : 177-198.

Hales J.M. (1995) : Acidic precipitation. In "Composition, chemistry and climate of the Atmosphere". H.B. Singh (ed.), 527 p.

Hamada Y., Tanaka T. (2001) : Dynamics of carbon dioxide in soil profiles based on long-term field observation. Hydrol. Process. 15 : 1829-1845.

Henin S., Pedro G., Robert M. (1968) : Considérations sur les notions de stabilités et d'instabilités des minéraux en fonction des conditions du milieu ; essai de classification des « systèmes d'agression ». 9th Int. Cong. Soil. Sci. Trans., Adelaide, vol. III : 79-90.

Hicks B. B., Shannon J. D. (1979) : A method for modelling the deposition of sulphur by precipitation over regional scales. *Journal of Applied Meteorology* 18 : 1415-1420.

Himmelsbach T., Hötzl H., Maloszewski P. (1998) : Solute transport process in a highly permeable fault zone of Lindau fractured rock test site (Germany), *Groundwater* 36, Vol. 5 : 792-800.

Hinkle S.R. (1996) : Age of ground water in basalt aquifers near Spring Creek National Fish Hatchery, Skamania County, Washington. U.S. Geological Survey, Water-Resources Investigations Report 95-4272, Portland, Oregon, 28 p.

Holm P. E., Nielsen P., H. Albrechtsen H.J., T.H. Christensen (1992) : Importance of unattached bacteria and bacteria attached to sediment in determining potentials for degradation of xenobiotic organic contaminants in an aerobic aquifer. *Appl. Environ. Microbiol.* 58 : 3020-3026.

Hon K., Kauahikaua J., Denlinger R., Mackay K. (1994) : Emplacement and inflation of pahoehoe sheet flows : Observations and measurements of active lava flows on Kilauea Volcano, Hawaii. *Geol. Soc. Am. Bull.* 106 : 351-370.

Hori M., Hoshino K., Okumura K. (2008) : Seasonal patterns of carbon chemistry and isotopes in tufa depositing groundwaters of southwestern Japan. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72 : 480-492.

Hottin A.M., Camus G., Michaeli B., Marchand J., Perichaud J., D'Arcy D. (1989) : Notice explicative, carte geol. France (1/50000), feuille Pontgibaud (692), Orléans, BRGM, 103 p.

Hov O., Hjollo B.A. (1994) : Transport distance of ammonia and ammonium in northern Europe. 2. Its relation to emissions of SO₂, and NO_x. *J. Geophys. Res.* 99 : 749-755.

Huang K., Zhuang G., Xu C., Wang Y., Tang A. (2008) : The chemistry of the severe acidic precipitation in Shanghai, China. *Atmospheric Research* 89 : 149-160.

HYSPLIT transport and dispersion model and/or READY website: <http://www.arl.noaa.gov/ready.html>

INSEE (1999) : Recensement de mar 1999 de l'Institut National de la Statistique et des Etudes Economiques. <http://www.recensement.insee.fr>

International Atomic Energy Agency (2000) : Environmental isotopes in the hydrological cycle, Principles and applications. Technical Documents in Hydrology, Mook W.G. editors, 39, vol I-VI, 942 p.

Jenkins G.M., Watts D.G. (1968) : Spectral analysis and its applications. Holden-Day editors, San Francisco, USA, 525 p.

Join J.L., Coudray J. (1993) : Caractérisation géostructurale des émergences et typologie des nappes d'altitude en milieu volcanique insulaire (île de la Réunion). *Geodinamica Acta* 6 (4) : 243-254.

Josnin J.Y., Livet M., Besson J.C. (2007) : Characterizing unsaturated flow from packed scoriated lapilli: Application to Strombolian cone hydrodynamic behaviour. *Journal of Hydrology* 335 : 225– 239.

Joux M. (2002) : Structure et fonctionnement hydrogéologique du système aquifère volcanique des eaux minérales de Volvic (Chaîne des Puys, Massif Central Français). Thèse de doctorat, Université d'Avignon et des Pays du Vaucluse, 227 p.

Jouzel J. (1986) : Isotopes in cloud physics : multiphase and multistage condensation processes. In « Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, Vol 2, The Terrestrial Environment, B », Fritz P., Fontes J.C. Eds., Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 545 p.

Junge C.E. (1963) : *Air Chemistry and Radioactivity*, Academic Press, 1963.

Kale V.S., Kulkarni H. (1992) : IRS-1A and landsat data in mapping Deccan trap flows around Pune, India: Implications on hydrogeological modelling. *ISPRS* 29 (B7) : 429-435.

Karakaya N., Karakaya M.C., Nalbantçılar M.T., Yavuz F. (2007) : Relation between spring-water chemistry and hydrothermal alteration in the Şaplıca volcanic rocks, Şebinkarahisar (Giresun, Turkey). *Journal of Geochemical Exploration* 93 : 35-46.

Kawai T., Kano A., Matsuoka J. and Ihara T. (2006) : Seasonal variation in water chemistry and depositional processes in a tufa-bearing stream in SW-Japan, based on 5 years of monthly observations. *Chem. Geol.* 232 : 33-53.

Khwaja H.A., Husain L. (1990) : Chemical characterization of acid precipitation in Albany, New York. *Atmospheric Environment* 24A : 1869-1882.

Kiernan K., Wood C., Middleton G. (2003) : Aquifer structure and contamination risk in lava flows : insights from Iceland and Australia. *Environmental Geology* 43 : 852-865.

Klein C. (1998) : Apports atmosphériques en azote inorganique dissous en Méditerranée N-O : dépôt sec par les aérosols et effet des précipitations sur le réseau microbien. Thèse de doctorat, Université Paris VI, 95 p.

Kulkarni H., Deolankar S.B. (1997) : Dugwell inflows from shallow Deccan basalt aquifers. *Journal of geological society of India* 4 : 705-714.

Kulkarni H., Deolankar S.B., Lalwani A. (2000) : Hydrogeological framework of the Deccan basalt groundwater systems, west-central India. *Hydrogeological Journal* 8 : 368-378.

Lavina P., Del Rosso d'Hers T. (2008) : Le complexe volcanique Montchal-Pavin-Montcynère : nouvelles stratigraphie, tephrochronologie et datations, vers une nouvelles réévaluation de l'aléa volcano-tectonique en Auvergne. XXII^{ème} Réunion des Sciences de la Terre, Nancy.

Leonardi V., Arthaud F., Grillot J.C., Avetissian V., Bochnaghian P. (1996): Modelling of a fractured basaltic aquifer with respect to geological setting, and climatic and hydraulic conditions : the case of perched basalts at Garni (Armenia). *Journal of Hydrology* 179 : 87-109.

Levin I., Graul R., Trivett N.B.A. (1995) : Long-term observations of atmospheric CO₂ and carbon isotopes at continental sites in Germany. *Tellus* 47B : 23-34.

Lim B., Jickells T.D., Davies T.D. (1991) : Sequential sampling of particles, major ions and total trace metals in wet deposition. *Atmospheric Environment* 25A, 3-4 : 745-762.

Livet M. (2001) : Captages d'Argnat et des Grosliers. Avis sur les mesures de protection. Rapport technique.

Livet M., D'Arcy A., Dupuy C. (2006) : Synthèse hydrogéologique de l'Auvergne. In "Aquifères et eaux souterraines en France", (Ed. BRGM), 956 p.

Lohila A., Aurela M., Regina K., Tuovinen J.P., Laurila T. (2007) : Wintertime CO₂ exchange in a boreal agricultural peat soil. *Tellus* 59B : 860-873.

Loock S. (2008) : Cinématique, déformation et mise en place des laves. Thèse de doctorat de l'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand, 220 p.

Loye-Pillot M.D. (1995)^o: Impact géologique, géochimique et écologique des apports atmosphériques. *Bulletin pédagogique trimestriel*, n°1, fasc. 295.

MacDonald G.A. (1953) : Pahoehoe, aa and block lava. *Am. J. Sci.* 251: 169-191.

Maloszewski P., Zuber A. (1985) : On the theory of tracer experiments in fissured rocks with a porous matrix. *Journal of Hydrology* 79 : 333-358.

Mangin A. (1984) : Pour une meilleure connaissance des systèmes hydrologiques à partir des analyses corrélatoires et spectrales. *Journal of hydrology*, 67 : 25-43.

Matsuoka J., Kano A., Oba T., Watanabe T., Sakai S. and Seto K. (2001): Seasonal variation of stable isotopic compositions recorded in a laminated tufa, SW Japan. *Earth Planet. Sci. Lett.* 192 : 31-44.

Merlot S., Jusserand C., Olive Ph., Zuppi G.M. (1996) : pCO₂ et minéralisation du carbone dans la zone non saturée du site des eaux minérales de Thonon les bains. Résumé étendu, communication au 21^e journées du GFHN, Avignon.

Meszaros E. (1981) : Atmospheric chemistry. Fundamental aspects. *Studies in Environmental Science* 1, 201 p.

Météo-France : <http://www.meteofrance.com>

Michard G. (1989) : Equilibres chimiques dans les eaux naturelles. In *Collection Sciences et Techniques*, J.J. Bonnet editors, Paris.

Molinari J., Peudecerf P. : (1977) : Essais conjoints au laboratoire et sur le terrain en vue d'une approche simplifiée de la prévision des propagations de substances nuisibles dans

les aquifères réels. Symposium on Hydrodynamic diffusion and dispersion in porous media. Pavie, Avril 1977, A.I.R.H. Comité milieux poreux : 89-102.

Mook W.G., Groeneweld D.J., Brouwn A.E., van Ganwijk A.J. (1974) : Analysis of a run-off hydrograph by means of natural ^{18}O , Proc. Conf. Isotope Techniques in Ground-Water Hydrology, IAEA, Vienna: 145-155.

Musy A., Higy C. (2004) : Hydrologie: 1: Une science de la nature. Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 314 p.

Nascimento Prada S., Olivera da Silva M., Cruz V.J. (2006) : Groundwater behaviour in Madeira, volcanic island (Portugal). Hydrogeol. J. 13 : 800-812.

Negrel P., Roy S., (1998) : Chemistry of rainwater in the Massif Central (France) : a strontium isotope and major element study. Applied Geochemistry, 13, 8, 941-952.

Negrel P. (1999) : Geochemical study of a granitic area- the Margeride Mountains, France : chemical elements behaviour and $^{87}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ constraints. Aquatic Geochem 5 : 125-165.

Negrel P., Casanova J., Arantossy J.F. (2001) : Strontium isotopes systematics used to decipher the origin of groundwaters sampled from granitoids : the Vienne case (France). Chem. Geol 177 : 287-308.

Neretnieks I. (1993) : Solute transport in fractured rock-Applications to radionuclide waste repositories. In "Flow and Contaminant Transport in Fractured Rock", Bear J., Tsang C.F., De Marsily G. editors, San Diego, California, USA, Academic Press, 560 p.

Pelicho A.F., Martins L.D., Nomi S.N., Solci M.C. (2006) : Integrated and sequential bulk and wet-only samplings of atmospheric precipitation in Londrina, South Brazil (1998–2002). Atmospheric Environment 40 : 6827–6835.

Pellet D., Mercier E. (2004) : La fumure soufrée du colza d'automne en Suisse. Bulletin GCIRC 21 : 21-22.

Peteled-Giraud E., Negrel P., Casanova J. (2003) : Variability in water draining granite revealed after a double correction for atmospheric and anthropogenic inputs. Hydrological Journal 48 : 729-742.

Plaisance H., Coddeville P., Guillermo R., Roussel I. (1996) : Spatial variability and source identification of rural precipitation chemistry in France. The Science of the Total Environment 180 : 257-270.

Plaisance H., Galloo J.C. Guillermo R. (1997) : Source identification and variation in the chemical composition of precipitation at two rural sites in France. The Science of the Total Environment 206 : 79-93.

Pin C. (1989) : Essai sur la chronologie et l'évolution géodynamique de la chaîne hercynienne d'Europe. Thèse d'état, Univ. Clermont-Ferrand, 470 p.

Pin C., Bassin C. (1992) : Evaluation of a strontium specific extraction chromatographic method for isotopic analysis in geochemical materials. *Anal. Chim. Acta* 269 : 249-255.

Pin C., Briot D., Bassin C., Poitrasson F. (1994) : Concomittant separation of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on a specific extraction chromatography. *Anal Chim. Acta* 298 : 209-217.

Potter J, Longstaffe F.J. (2007) : A gas-chromatograph, continuous flow-isotope ratio mass-spectrometry method for $\delta^{13}\text{C}$ and δD measurement of complex fluid inclusion volatiles: Examples from the Khibina alkaline igneous complex, northwest Russia and the south Wales coalfields. *Chemical Geology* 244 : 186–201.

Quinn J. A. (1988) : Relationship between temperature and radon levels in Lehman Caves, Nevada. *US Natl. Speleol. Soc. Bull.* 50 : 9–63.

Rahn K.A., Brosset C., Ottar B., Patterson E.M. (1982) : Black and White episodes, chemical evolution of Eurasian air masses and long range transport of carbon into the Arctic. In “Particulate Carbon: Atmospheric Life Cycle”, Wolff T. and Klimmish R.L. editors, Plenum, New York, USA : 339-340.

Rangognio J. (2006) : Apport des mesures chimiques infra-evenementielles dans la compréhension des mécanismes d’acquisition de la chimie des précipitations. Master research report, Université Clermont-Ferrand, 50 p.

Reade L., Jennings S.G., McSweeney G. (2006) : Cloud condensation nuclei measurements at Mace Head, Ireland, over the period 1994–2002. *Atmospheric Research* 82, 610–621.

Readon E.J., Allison G.B. and Fritz P. (1979) : Seasonal chemical and isotopic variations of soil CO_2 at Trout Creeg, Ontario. *J. Hydrol.*, 43 : 355–371.

Reich J.W., Potter C.S. (1995) : Global patterns of carbon dioxide emission from soils. *Global Biogeochemistry* 48 : 71-90.

Reimus P.W., Haga M.J., Adams A.I., Callahan T.J., Turin H.J., Counce D.A. (2003) : Testing and parameterizing a conceptual solute transport model in saturated fractured tuff using sorbing and nonsorbing tracers in cross-hole tracer tests. *Journal of Contaminant Hydrology* 62–63 : 613– 636.

Réménérias G. (1986) : L’hydrologie de l’ingénieur. Collection de la Direction des Etudes et Recherches d’Electricité de France, 451 p.

Reth S., Reichstein M., Falge E. (2005) : The effect of soil water content, soil temperature, soil pH value and the root mass on soil CO_2 efflux-a modified model. *Plant Soil* 268 : 21-33.

Rey A., Pegoraro E., Tedeschi V., De Parri I., Jarvis P.G. (2002) : Annual variations in soil respiration and its components in a coppice oak forest in Central Italy. *Global Change Biology* 8 : 851-866.

Riad S. (2003) : Typologie et analyse hydrologique des eaux superficielles à partir de quelques bassins versants représentatifs du Maroc. Thèse de doctorat Université des sciences et technologies de Lille, 154 p.

Rightmire C.T. (1978) : Seasonal variation in $p\text{CO}_2$ and ^{13}C content of soil atmosphere. *Water Res.* 14 : 691–692.

Rolph G.D. (2003) : Real-time Environmental Applications and Display sYstem (READY) Website (<http://www.arl.noaa.gov/ready/hysplit4.html>). NOAA Air Resources Laboratory, Silver Spring, MD.

Rose T.P., Davisson M.L., Criss R.E. (1996) : Isotope hydrology of voluminous cold springs in fractured rock from an active volcanic region, northeastern California. *Journal of Hydrology* 179 : 207-236.

Rozanski K., Araguas-Araguas L., Gonfiantini R. (1993) : Isotopic patterns in modern global precipitation. in “Climate Change in Continental Isotopic Records”, Swart P.K., Lohman K.C., McKenzie J. and Savin S. editors, *Geophysical Monograph* 78, American Geophysical Union, Washington D.C., USA : 1-36.

Rozanski K., Sonntag C., Münnich K.O. (1982) : Factors controlling stable isotope composition of European precipitations, *Tellus* 34 : 142-150.

Saha A., Moorthy K.K. (2004) : Impact of precipitation on aerosol spectral optical depth and retrieved size distributions : a case study. *J Appl Meteorol* 43 : 902–914.

Sanusi A., Wortham H., Millet M., Mirabel P. (1996)^o: Chemical composition of rainwater in eastern France. *Atmospheric Environment*, Vol 30, n°1 : 59-71.

Sasseville J.L., Lachance M. (1981) : Description de la qualité des eaux atmosphériques. *Eau de Québec*, Vol. 14, n°1 : 27-34.

Schoeller H. (1962) : *Les eaux souterraines*, Editions Masson, Paris, France, 642 p.

Seinfeld J.H., Pandis S.N. (1998) : *Atmospheric chemistry and physics : from air pollution to climate change*. Wiley Eds., New York, USA, 1326 p.

Self S., Keszthelyi L., Thordarson Th. (1998) : The importance of pāhoehoe. *Annu. Rev. Planet. Sci.* 26 : 81-110.

Seymour M.D., Stout T. (1983) : Observations of the chemical composition of rain using a short sampling times during a single event. *Atmospheric Environment* 17, 8 : 1483-1487.

Sicard P. (2006) : Caractérisation des retombées atmosphériques en France en zone rurale sous forme de précipitations, gaz et aérosols. Analyses des tendances spatio-temporelles et des séries chronologiques. Thèse de doctorat Université de Lille, 332 p.

Simeonov V, Kalina M., Tsakovski S., Puxbaum H. (2003) : Multivariate statistical study of simultaneously monitored cloud water, aerosol and rainwater data from different elevation levels in an alpine valley (Achenkirch, Tyrol, Austria). *Talanta* 61 : 519-528.

Sisterson D.L., Shannon J.D. (1990) : A comparison of urban and suburban precipitation chemistry. *Atmospheric Environment*, 24 : 389-394.

Sisterson D.L. (1989) : A method for evaluation of acidic sulphate and nitrate in precipitation. *Water Air Soil Pollut.* 43 : 61-72.

Smyth R.C., Sharp J.M. (2006) : Hydrologic properties of tuff. In “Tuffs-their properties, uses, hydrology, and resources”, Heiken G. editor, Geol. Soc. America, Special paper 408.

Steinmann M., Stille P. (2006): Rare earth element transport and fractionation in small streams of a mixed basaltic-granitic catchment basin (Massif Central, France). *J. of Geochem. Explor.* 88 : 336-340.

Stieljes L. (1988) : Hydrogéologie de l'île volcanique océanique de Mayotte (archipel des Comores, océan indien occidental). *Hydrogeol.* 2 : 135–152.

Stumm W., Morgan J.J. (1981) : *Aquatic chemistry*. Wiley Eds., 780 p.

Taylor S.R., McLennan S.M. (1985) : *The Continental Crust; Its composition and evolution; an examination of the geochemical record preserved in sedimentary rocks*. Blackwell editors, Oxford, England, 312 p.

Thorbjarnarson K.W., Mackay D.M. (1997) : A field test of tracer transport and organic contaminant elution in a stratified aquifer at the Rocky Mountain Arsenal (Denver, Colorado, U.S.A.). *Journal of Contaminant Hydrology* 24 : 287-312.

Thornthwaite C.W. (1954) : The measurement of potential evapotranspiration. J.M. Mather, Seabrook, New Jersey, 255 p.

Tost H., Jöckel P., Kerkweg A., Pozzer A., Sander R., Lelieveld J. (2007) : Global cloud and precipitation chemistry and wet deposition: tropospheric model simulations with ECHAM5/MESy1. *Atmos. Chem. Phys.* 7 : 2733–2757.

Triplet J.P., Roche G. (1986) : *Météorologie générale*. Troisième édition, Météo France, Ecole Nationale de Météorologie, 317 p.

Twomey S. (1971): The composition of cloud nuclei. *J. Atmosph. Sci.* 28, 377-381.

Twomey S. (1972): Measurements of the size of natural cloud nuclei by means of nuclepore filters. *J. Atmosph. Sci.* 29, 318-321.

Van der Min J. (1945) : *Etude hydrogéologique des grands captages d'eau potable dans les coulées de lave des environs de Clermont-Ferrand*. Thèse de docteur-ingénieur, Université de Clermont-Ferrand, 107 p.

Van Schie, P. M., and M. Fletcher. (1999) : Adhesion of biodegradative anaerobic bacteria to solid surfaces. *Appl. Environ. Microbiol.* 65 : 5082–5088.

Violette S., Ledoux E., Goblet P., Carbonnel J.P. (1997) : Hydrologic and thermalmodelling of an active volcano: the Piton de la Fournaise, La Réunion Island. *J. Hydrol.* 191 : 37–63.

Vogel J.C. (1993) : Variability of carbon isotope fractionation during photosynthesis. In *Stables isotopes and plant carbon-water relations*, Ehleringer J.R., Hall A.E. and Farquhar G.D. editors., Academic press, San Diego, USA : 29-38.

Vogel J.C., Grootes P.M., Mook W.G. (1970) : Isotope fractionation between gaseous and dissolved carbon dioxide. *Z. Phys.*, 230 : 255-258.

White A.F., and Hochella M.F. (1992) : Surface chemistry associated with the cooling and subaerial weathering of recent basalt flows: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 56 : 3711–3721.

Wigley T.M.L. (1975) : Carbon 14 dating of groundwater from closed and open systems. *Water Resources Research* 11 (2) : 324-328.

Zunckel M., Saizar C., Zarauz J. (2003) : Rainwater composition in northeast Uruguay. *Atmospheric Environment* 37 : 1601–1611.

Liste des Figures

Figure I-1 : Carte schématique du relief du département du Puy-de-Dôme.	13
Figure I-2 : Plan d'occupation des sols de la région clermontoise.....	14
Figure I-3 : Pluviométries moyennes mensuelles (1971-2000 ; données MétéoFrance).	16
Figure I-4 : Description morpho-structurale de la Chaîne des Puys (Boivin <i>et al.</i> , 2004).....	18
Figure I-5 : Structure et fonctionnement d'un cône strombolien (d'après Camus, 1975).	20
Figure I-6 : Structure et fonctionnement d'un dôme trachytique (d'après Camus, 1975).	21
Figure I-7 : Schéma structural d'une coulée aa et pahoehoe (Loock, 2008).....	26
Figure I-8 : Schéma conceptuel des circulations dans les coulées volcaniques.....	30
Figure I-9 : Dispositif de captage de l'eau par galerie sous-volcanique.	31
Figure I-10 : Limites schématiques des bassins versants de la Chaîne Puys (d'après Livet <i>et al.</i> , 2006).	32
Figure I-11 : Site de Opme et appareils de mesure utilisés.....	34
Figure I-12 : Pluviomètre journalier et capteur d'humidité permettant l'ouverture automatique.	35
Figure I-13 : Pluviocollecteur séquentiel.	35
Figure I-14 : Carte géologique simplifiée du bassin d'Argnat et localisation des forages effectués par le LRPC (Belin <i>et al.</i> , 1988).	36
Figure I-15 : Coupes transversale et longitudinale du bassin d'Argnat (d'après Belin <i>et al.</i> , 1988 ; Gaubi, 1990, modifié).	38
Figure I-16 : Limite du bassin d'Argnat (d'après Fournier, 1983, Belin <i>et al.</i> , 1988 et Aubert <i>et al.</i> , 1990) et localisation des points de prélèvements.	40
Figure I-17 : Schéma conceptuel de la disposition des coulées du bassin d'Argnat et localisation des principales émergences étudiées.....	41
Figure I-18 : Griffon de la galerie des Grosliers.	42
Figure I-19 : Coupe technique de la galerie d'Argnat (d'après Van der Min, 1945).....	43
Figure I-20 : Dispositif d'échantillonnage des précipitations à la station météorologique de Sayat.	44
Figure I-21 : Dispositif de prélèvement dans la galerie des Grosliers.	45
Figure I-22 : Protocole de séparation du strontium.....	50
Figure II-1 : Processus se déroulant lors du rainout des aérosols particuliers (d'après Hales, 1995).....	58
Figure II-2 : Processus se déroulant lors du washout des aérosols particuliers (d'après Hales, 1995).....	60
Figure II-3 : Principales sources de composés chimiques dans l'atmosphère (d'après Celle, 2000).....	61
Figure II-4 : Secteurs de provenance des masses d'air.	64
Figure II-5 : Exemple de calcul de trajectoire de masse d'air pour la journée du 3/5/06.	65
Figure II-6: Location and geological settings of the studied area.	68
Figure II-7: Relationship between precipitation heigh and conductivity of rainwater.	70
Figure II-8: Main identified sectors for air masses trajectories arriving at Opme: (1) West, (2) North and East, (3) South including Iberian and Italian Peninsula and (4) Local.	74
Figure II-9: pH distribution for the four meteorological sectors.....	76
Figure II-10: $nssCa^{2+}$ versus $(NO_3^- + nssSO_4^{2-})$ and NH_4^+ versus $(NO_3^- + nssSO_4^{2-})$ for the four meteorological sectors.	79
Figure II-11: Mean chemical content evolution for the 29 fractionated sampled events.....	81
Figure II-12: Evolution of the chemical content and rainfall height for the 23-24/03/2006 event coming from sector 1.	83

Figure II-13: Evolution of the chemical content and rainfall height for the 11/04/2006 event coming from sector 2.....	84
Figure II-14: Evolution of the chemical content and rainfall height for the 06/05/2006 event coming from sector 3.....	85
Figure II-15: Evolution of the chemical content and rainfall height for the 07/05/2006 event coming from sector 4.....	86
Figure II-16 : Hauteurs mensuelles de précipitations (mm) pour les stations d'Opme et Sayat pour la période commune de prélèvement.	91
Figure II-17 : Processus d'évaporation – transport – condensation des masses nuageuses et rapports isotopiques (d'après Gal, 2005).	94
Figure II-18 : Droite Météorique du Bassin d'Argnat (DMBA), la DMM est la Droite Météorique Mondiale d'équation $\delta^2\text{H} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$	95
Figure II-19 : Variations saisonnières de la DMBA.	97
Figure II-20 : Carte hypsométrique du bassin d'Argnat.	99
Figure II-21 : Détermination du gradient altitudinal pour le bassin d'Argnat.	101
Figure II-22 : Evolution annuelle du volume d'eau précipitée sur le bassin d'Argnat entre 1994 et 2007.....	103
Figure II-23: Evolution annuelle de l'ETP pour la tranche d'altitude 500-600 m estimée sur les bassins d'Argnat et de Volvic (Joux,2002).....	105
Figure II-24 : Evolution de l'ETP du bassin d'Argnat de 1994 à 2007.	107
Figure II-25 : Comparaison de l'ETR pour différentes valeurs de RFU choisies pour le bassin d'Argnat	108
Figure II-26: Evolution de l'ETP et l'ETR du bassin versant d'Argnat de 1994 à 2007.....	110
Figure II-27 : Infiltration efficace sur le bassin d'Argnat pour la période d'étude. Comparaison avec les valeurs moyennes pour la période 1994-2007.	111
Figure II-28 : Comparaison des estimations de l'infiltration efficace en 2006 pour les tranches d'altitude de 400-500 m et 1000-1100 m.	112
Figure II-29 : Variation annuelle du débit du bassin d'Argnat.	113
Figure III-1 : Droite météorique locale et signatures moyennes de la ZS des Grosliers et d'Argnat.	118
Figure III-2 : Localisation des galeries des Grosliers, d'Argnat et de la station météorologique de Sayat.	123
Figure III-3 : Schéma conceptuel des circulations souterraines dans les coulées basaltiques (d'après Dafny <i>et al.</i> , 2006).	124
Figure III-4 : Log du forage privé localisé sur la coulées des Grosliers (45°49'26'' N ; 3°03'52'' E) et parcours de l'eau supposé de l'eau de la ZNS.	124
Figure III-5 : Hyétogramme des pluies à Sayat et hydrogrammes de la ZNS et de la ZS des Grosliers (Decembre 2005- Juin 2007).	126
Figure III-6 : Hyétogramme des pluies à Sayat et hydrogrammes de la ZNS et de la ZS de la galerie d'Argnat (Octobre 2006-Juin 2007).	127
Figure III-7 : Corrélogramme simple des débits de la ZNS des Grosliers.	129
Figure III-8 : Corrélogramme simple des débits de la ZS des Grosliers.....	130
Figure III-9 : Diagramme de Piper de la pluie échantillonnée à Sayat (1), la ZNS et la ZS des Grosliers (2 et 3), la ZNS et la ZS de la galerie d'Argnat (4 et 5).	132
Figure III-10 : Concentrations chimiques moyennes dans la pluie efficace et dans la ZS et la ZNS de la galerie des Grosliers et de la galerie d'Argnat.	133
Figure III-11 : Série d'altérabilité des minéraux silicatés de Goldich (d'après Appelo et Postma, 1994).....	135
Figure III-12 : Analyse en composante principale des paramètres chimiques de la ZS et de la ZNS des Grosliers, diagrammes des variables (A) et des individus (B).....	137

Figure III-13 : Evolution temporelle du NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} et $\delta^{18}\text{O}$ dans la ZNS des Grosliers.	139
Figure III-14 : Evolution temporelle du Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} et de la conductivité électrique de la ZNS des Grosliers.	140
Figure III-15 : Evolution temporelle des NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} et conductivité électrique dans le ZS des Grosliers.	141
Figure III-16 : Evolution temporelle du Ca^{2+} , du Mg^{2+} , du Na^+ , K^+ , SiO_2 et du $\delta^{18}\text{O}$ dans la ZS des Grosliers.	142
Figure III-17 : Evolution temporelle des concentrations et de la conductivité électrique dans la ZNS d'Argnat.	143
Figure III-18 : Evolution temporelle des NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} , HCO_3^- et de la conductivité électrique dans la ZS d'Argnat.	144
Figure III-19 : Signatures isotopiques en carbone-13 des différentes sources de CO_2 gazeux.	148
Figure III-20 : Répartition des espèces carbonées en système ouvert ou fermé (d'après Stumm et Morgan, 1981).	149
Figure III-21 : Evolution temporelle chimie, de la $\text{pCO}_{2\text{eq}}$ et $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ dans la ZNS des Grosliers.	151
Figure III-22 : Relation entre la signature en carbone-13 et la $\text{pCO}_{2\text{eq}}$ dans la ZNS des Grosliers.	152
Figure III-23 : Variations temporelles de la température moyenne hebdomadaire de l'air et de la pCO_2 équilibrante dans la ZNS des Grosliers (Décembre 2005-Juin 2007).	153
Figure III-24 : Evolution des $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ mesurés et calculés en système ouvert sur le CO_2 biogénique et de la $\text{pCO}_{2\text{eq}}$ dans la ZNS Grosliers.	156
Figure III-25 : Calcul des indices de saturation pour la calcite et la dolomie dans la ZNS des Grosliers.	158
Figure III-26 : Evolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ mesuré et calculé pour un équilibre du $\text{CO}_{2\text{aq}}$ avec le CO_2 atmosphérique.	159
Figure III-27 : Evolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ mesuré et calculé à partir d'un couplage d'une origine biogénique et atmosphérique.	160
Figure III-28 : Evolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CITD}}$ de la ZS et de la ZNS de la galerie des Grosliers.	162
Figure III-29 : Evolution de la signature isotopique de la source de CO_2 et calcul de la part de CO_2 biogénique dans la ZS des Grosliers.	164
Figure III-30 : Evolution temporelle des teneurs en Ca^{2+} et de la $\text{pCO}_{2\text{eq}}$ dans la ZS des Grosliers.	165
Figure IV-1 : Contexte géologique et localisation des points de prélèvements.	172
Figure IV-2 : Injection d'iodure de sodium dans le trop-plein de la galerie d'Argnat et préleveur installé à la source du Bédât.	175
Figure IV-3 : Courbes de restitution du traceur pour le traçage de mars/avril 2007.	176
Figure IV-4 : Courbes théoriques de restitution du traceur calculées à partir du modèle SFDM.	180
Figure IV-5 : $\delta^{18}\text{O}$ et $\delta^2\text{H}$ moyens annuels des sources du bassin d'Argnat. DMBA = Droite Météorique du Bassin d'Argnat, DMM : Droite Météorique Mondiale (Craig, 1961).	184
Figure IV-6 : Evolutions amont-aval des $\delta^{18}\text{O}$ des sources du bassin d'Argnat.	186
Figure IV-7 : Affleurements des coulées des Grosliers et de Blanzat montrant la différence de porosité.	188
Figure IV-8 : Distribution spatiale des teneurs en oxygène-18 sur le bassin d'Argnat (avril 2006-avril 2007).	189
Figure IV-9 : Gradients altitudinaux de la température moyenne des sources du bassin d'Argnat.	193

Figure IV-10 : Diagramme Piper pour les eaux du bassin d'Argnat.....	195
Figure IV-11 : Analyse en composante principale ; A) diagramme des paramètres contrôlant la minéralisation ; B) diagramme des individus.....	196
Figure IV-12 : Evolution amont-aval des teneurs moyennes en Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}	198
Figure IV-13 : Ca^{2+} vs SO_4^{2-} à Blanzat, Malauzat et Reilhat captée.....	199
Figure IV-14 : Evolution amont-aval des teneurs moyennes en Na^+ et K^+	201
Figure IV-15 : Relation Na^+/Cl^- dans les eaux du bassin d'Argnat ; le rapport de l'eau de pluie se base sur les analyses chimiques des précipitations échantillonnées à Sayat.	202
Figure IV-16 : Relation K^+/Cl^- dans les eaux du bassin d'Argnat.	203
Figure IV-17 : Evolution amont-aval des teneurs moyennes en Ca^{2+} , Mg^{2+} et HCO_3^-	204
Figure IV-18 : Indices de saturation des polymorphes de la silice, des minéraux carbonatés, du gypse et du $\text{CO}_{2(g)}$	205
Figure IV-19 : Diagrammes de stabilité des minéraux silicatés des eaux du bassin d'Argnat.	206
Figure IV-20 : Evolution temporelle du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ des émergences du bassin d'Argnat.	211
Figure IV-21 : Evolution du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ et de la pression partielle de CO_2 équilibrante des eaux du système d'Argnat (moyennes avril 2006-avril 2007).....	214
Figure IV-22 : Distribution spatiale du $\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2}$ source sur le bassin d'Argnat (avril 2006-avril 2007).....	215
Figure IV-23: Evolution du débit, de la $\text{pCO}_{2\text{eq}}$ et de la part de CO_2 biogénique dans la ZS d'Argnat (A et B) et de la part de CO_2 biogénique dans la ZS des Grosliers (C).....	217
Figure C 1: Schéma conceptuel du fonctionnement hydrogéologique et des transferts chimiques au sein du bassin d'Argnat.....	227
Figure C 2 : Evolution des $[\text{Cl}^-]$ pour la période 1981-2007.....	228
Figure C 3: Evolution des $[\text{NO}_3^-]$ pour la période 1981-2007.	228

Liste des Tableaux

Tableau I-1 : Analyses chimiques (en % de poids) des roches du socle (d'après Barbaud, 1983).....	22
Tableau I-2 : Valeurs de porosité et transmissivité des formations volcaniques de type pyroclastique.	24
Tableau I-3 : Analyses chimiques (en % de poids) de scories stromboliennes (d'après Camus, 1975).....	25
Tableau I-4 : Résultats de pompages d'essai dans la Chaîne des Puys (Belkessa, 1977).....	27
Tableau I-5 : Valeurs de porosité, perméabilité et transmissivités des formations volcaniques de type basaltique.	28
Tableau I-6 : Composition chimique en % des laves du bassin d'Argnat (d'après Camus, 1975).....	29
Tableau I-7 : Evaluations de la superficie du bassin d'Argnat.	39
Tableau II-1 : Composition chimique moyenne des précipitations à Argnat ($\mu\text{eq.l}^{-1}$).....	91
Tableau II-2 : Répartition hypsométrique du bassin d'Argnat.....	100
Tableau II-3 : Estimation de la lame d'eau précipitée annuelle en mm par tranche d'altitude.	102
Tableau II-4 : Gradients altitudinaux pour la température sur divers bassins de la Chaîne des Puys et standard national.....	104
Tableau II-5 : Valeurs du coefficient de correction f pour le 45 ^{ème} parallèle.....	104
Tableau II-6: Estimation des ETP annuelles en mm par tranche d'altitude.....	106
Tableau II-7 : Estimation de l'ETR pour chaque tranche d'altitude.	109
Tableau III-1 : Pas de temps adoptés pour les mesures en oxygène-18 et deutérium dans la pluie, les ZS et la ZNS.	118
Tableau III-2 : Calcul du signal moyen du signal d'entrée pour le bassin d'Argnat ($z_{\text{moy}}= 811$ m).	120
Tableau III-3 : Détermination de l'aire de recharge à partir du signal moyen de l'infiltration efficace (avril 2006-mars 2007).	121
Tableau III-4 : Caractéristiques physico-chimiques et chimiques des pluies à Sayat et des eaux souterraines des Grosliers et d'Argnat (la conductivité est en $\mu\text{S.cm}^{-1}$, les concentrations en mg.l^{-1} , les moyennes sont pondérées par les hauteurs d'eau et les débits).....	131
Tableau III-5 : Calcul des apports météoriques en éléments chimiques dans les eaux souterraines (mg.l^{-1}).	133
Tableau III-6 : Composition minéralogique normative de la coulée des Grosliers et de la coulée de Féligonde (analyses réalisées par de Goer et Claval, non publiées).....	135
Tableau III-7 : Calcul des facteurs de fractionnement du carbone minéral en fonction de la température (en °K).....	150
Tableau III-8 : Valeurs en carbone-13 du $\text{CO}_{2(\text{g})}$ du sol, pour les plantes en C3.	154
Tableau IV-1 : Vitesses maximales du traceur pour chaque source.	176
Tableau IV-2 : Valeurs des paramètres hydrodispersifs. Les paramètres utilisés pour le calage des courbes théoriques sont en gras.	181
Tableau IV-3 : Signatures isotopiques des émergences du bassin d'Argnat.....	183
Tableau IV-4 : Altitude moyenne d'alimentation pour les sources du bassin d'Argnat.....	185
Tableau IV-5 : Signatures isotopiques des différentes alimentations.	190
Tableau IV-6 : Participation des alimentations de basse et haute altitudes dans les sources du bassin d'Argnat.	190
Tableau IV-7 : Statistiques des paramètres physico-chimiques et chimiques des eaux du bassin d'Argnat (n=18).....	192

Tableau IV-8 : Données de pH et de conductivité électrique des eaux de la Chaîne des Puys et d'autres aquifères basaltiques dans le monde.	194
Tableau IV-9 : Concentrations (en mg.l ⁻¹) et paramètres physico-chimiques des eaux de ruissellement prélevées sur le bassin d'Argnat.	200
Tableau IV-10 : Rapports isotopiques ⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr dans les eaux du bassin d'Argnat.	208
Tableau IV-11 : Valeurs moyennes (avril 2006-avril 2007) du δ ¹³ C _{CITD} et de la minéralisation carbonée pour les émergences du bassin d'Argnat.	209
Tableau C 1: Typologie de la chimie des précipitations.	224
Table 1 : Major ionic constituents (μeq.l ⁻¹) of the 217 sampled rains during the study period (Nov 2005- Nov 2007)	70
Table 2: Varimax rotated factor loadings, total variance and the determination of the main different sources.	72
Table 3: Weighted mean value (μeq.l ⁻¹) of major ionic rain components for the four meteorological sectors.....	75
Table 4: Mean characteristics of the four fractionated events.	87

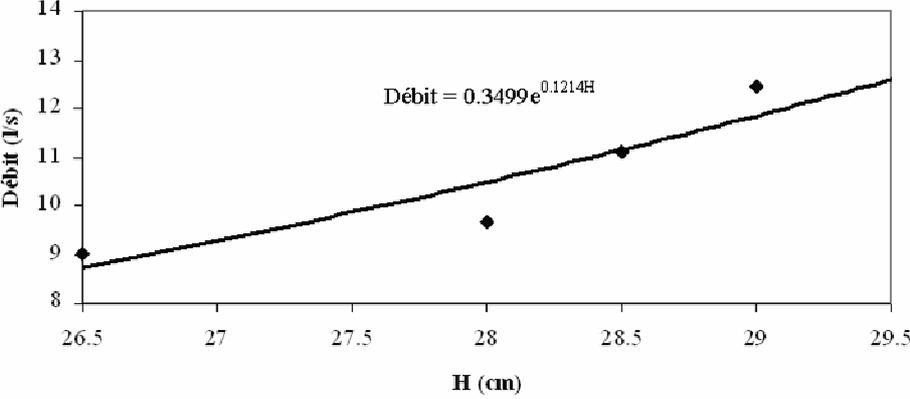
Annexes

Annexe A : Estimation des effets de mélange du pluviomètre séquentiel

Cinq tests de mélange ont été réalisés pour évaluer au mieux les effets de mélange. Les 6 premiers flacons sont remplis avec de l'eau de robinet dont nous connaissons la conductivité (cf. tableau tests). Nous versons ensuite de l'eau distillée (conductivité connue) dans des conditions de débit les plus réalistes possibles. Nous relevons enfin la conductivité des 6 flacons et estimons les pourcentages de mélange. La moyenne générale des effets de mélange des cinq tests réalisés est de 2,7%, valeur suffisamment faible pour valider les analyses.

	Test 1		Test 2		Test 3	
C.E. de l'eau du robinet (µS/cm)	302		310		319	
C.E. de l'eau distillée (µS/cm)	2		2		2	
	C. E. mesurée	% mélange	C.E. mesurée	% mélange	C.E. mesurée	% mélange
Flacon 1	279	7,7	298	3,9	297	7
Flacon 2	291	3,7	303	2,3	306	4,1
Flacon 3	294	2,7	307	1	313	2
Flacon 4	295	2,4	306	1,3	312	2,2
Flacon 5	296	2	306	1,3	314	1,6
Flacon 6	297	1,7	303	2,3	310	2,8
Moyenne test	3,40%		2%		3,30%	
	Test 4		Test 5			
C.E. de l'eau du robinet (µS/cm)	308		302			
C.E. de l'eau distillée (µS/cm)	2		2			
	C. E. mesurée	% mélange	C.E. mesurée	% mélange		
Flacon 1	298	3,3	292	3,3		
Flacon 2	305	1	295	2,3		
Flacon 3	306	0,7	297	1,7		
Flacon 4	306	0,7	294	2,7		
Flacon 5	307	0,3	290	4		
Flacon 6	305	1	283	6,3		
Moyenne test	1,4%		3,38%			

Annexe B : Relation hauteur d'eau-débit dans la galerie des Grosliers



Annexe C : Analyses physico-chimique et chimiques ($\mu\text{eq.l}^{-1}$) des précipitations à Opme

Date	H (mm)	E.C.	pH	HC0 ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Secteur
09/11/05	6,0	14	4,38	0	15,7	27,7	30,4	0,0	18,9	18,0	4,0	2,8	9,9	3
12/11/05	2,8	11	4,8	80	18,3	35,7	22,8	0,0	24,8	24,2	8,0	7,4	31,0	4
13/11/05	3,4	9	4,77	40	2,9	6,4	1,5	0,0	3,4	6,3	0,4	0,9	6,3	3
16/11/05	1,2	14	4,63	20	32,0	33,0	22,0	0,0	39,8	20,0	9,3	4,3	18,7	2
25/11/05	4,5	5	5,59	20	4,2	12,1	0,0	0,0	5,0	6,9	1,3	1,3	5,1	2
28/11/05	0,4	14	5,52	25	41,2	34,9	19,2	0,0	34,9	20,2	18,7	8,0	23,7	1
29/11/05	1,0	9	5,03	0	11,2	14,3	2,1	0,0	12,7	12,0	2,3	1,3	5,7	1
30/11/05	2,7	12	3,76	0	11,3	29,8	5,8	0,0	10,5	16,1	4,9	1,6	6,6	2
04/12/05	4,4	5	4,32	0	16,9	7,6	1,8	0,0	18,2	7,6	7,3	1,2	8,2	1
05/12/05	0,4	9	4,19	40	19,4	18,2	5,7	0,0	22,5	23,0	4,9	2,0	6,6	1
06/12/05	0,7	5	3,88	0	13,0	9,2	0,5	0,0	15,4	13,0	3,6	1,7	4,4	1
07/12/05	2,4	7	5,01	40	12,8	13,0	2,2	0,0	14,7	7,0	3,0	1,9	3,2	1
08/12/05	2,0	23	4,61	20	94,9	30,2	19,9	0,0	116,4	19,8	5,0	17,0	8,1	1
09/12/05	0,5	24	3,82	0	28,4	56,3	19,3	0,0	32,4	19,2	3,3	5,7	8,4	4
13/12/05	0,4	96	3,43	0	32,7	324,9	123,4	0,0	64,6	78,0	5,8	11,6	37,2	2
17/12/05	1,3	25	5,12	50	26,8	104,7	36,7	0,0	56,1	36,8	4,2	9,5	33,6	1
30/12/05	2,6	8	4,67	0	18,2	29,3	7,7	0,0	28,3	19,0	3,2	2,4	9,4	2
31/12/05	4,1	4	4,95	0	8,6	9,0	0,0	0,0	10,4	8,6	3,3	0,7	3,3	1
01/01/06	5,1	3	5,15	0	11,6	6,1	0,0	0,0	12,3	6,0	5,0	0,6	4,7	1
02/01/06	0,7	29	4,08	0	13,9	59,3	22,5	0,0	15,0	18,4	2,3	2,5	7,3	2
06/01/06	2,3	69	4,36	0	147,4	257,4	103,3	0,0	250,5	63,1	18,1	16,1	78,1	2
07/01/06	1,2	28	4,19	0	17,2	47,7	33,3	0,0	17,1	22,9	0,7	1,4	6,2	2
19/01/06	1,7	46	3,91	0	17,1	95,8	68,6	0,0	23,5	35,0	5,0	3,2	8,7	2
21/01/06	1,1	27	4,51	0	91,6	47,2	27,2	0,0	122,8	23,4	7,8	16,9	11,8	1
01/02/06	2,3	4	5,78	50	9,9	1,2	0,0	0,0	9,6	2,0	5,8	0,9	2,7	4
08/02/06	1,0	11,83	5,8	70	57,5	21,4	6,3	4,0	40,1	21,3	37,9	3,4	18,2	2
15/02/06	1,0	13	5,63	70	23,0	28,1	22,0	0,0	33,1	21,9	5,7	4,4	12,5	4
16/02/06	9,1	4	5,17	14	5,9	2,6	0,0	0,0	8,5	3,7	0,4	1,0	2,6	3
17/02/06	3,1	8	5,37	8	30,5	6,9	2,0	0,0	38,4	9,1	2,0	5,4	3,6	1

Date	H	C.E.	pH	HC0 ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Secteur
18/02/06	3,2	5	5,42	4	11,3	6,1	0,6	0,0	15,0	10,7	0,3	2,2	2,0	3
19/02/06	0,8	17	4,83	0	33,4	18,3	33,7	0,0	46,4	23,0	5,4	6,4	6,1	3
28/02/06	0,6	21	4,6	4	36,0	51,3	25,6	0,0	38,8	31,0	4,1	5,3	16,0	2
02/03/06	0,7	9	5,13	50	16,7	12,8	7,8	0,0	22,0	11,3	6,6	2,9	11,0	1
03/03/06	2,7	17	4,85	2	39,5	11,6	14,9	0,0	49,8	11,7	0,9	7,3	4,2	3
04/03/06	10,5	5	5,24	20	2,5	5,6	0,2	0,0	3,2	7,5	0,5	0,5	4,0	3
05/03/06	0,1	12	4,56	0	3,3	16,8	1,2	0,0	5,1	6,0	1,2	0,4	2,6	4
07/03/06	1,9	7	5,19	10	9,4	14,9	4,5	0,0	13,3	15,5	0,4	1,7	4,2	2
08/03/06	0,5	11	5,39	50	21,1	22,3	10,2	0,0	27,9	22,3	6,2	4,0	11,6	1
09/03/06	0,9	23	5,35	40	150,7	10,1	16,4	0,0	194,5	15,6	4,2	27,4	14,5	1
10/03/06	3,2	24	5,43	50	52,5	7,2	5,5	0,0	68,1	12,3	1,1	10,4	4,9	1
11/03/06	0,4	28	4,47	0	75,1	40,8	26,7	0,0	91,9	28,1	9,2	13,9	9,8	1
18/03/06	0,3	34	4,28	0	38,4	115,3	38,6	0,0	35,9	39,1	13,0	9,7	42,5	2
19/03/06	1,3	25	4,69	10	16,9	93,0	46,9	0,1	17,8	36,9	2,3	9,0	62,5	4
21/03/06	1,8	16	5,99	70	12,8	42,8	27,2	0,2	18,8	43,1	3,8	5,9	32,3	3
22/03/06	2,8	8	5,39	6	5,6	15,0	14,6	0,0	21,1	17,9	2,2	1,6	6,5	3
24/03/06	9,6	4	5,65	9	1,5	4,7	0,0	0,0	2,0	10,1	0,2	0,6	3,8	3
28/03/06	0,7	14	5,32	8	57,5	18,7	16,8	0,0	74,1	24,3	2,6	11,2	12,0	3
29/03/06	2,4	4	5,57	28	11,2	4,7	0,0	0,0	15,2	7,6	0,5	2,8	4,0	1
30/03/06	4,7	5	5,18	4	2,6	4,5	0,0	0,0	2,3	6,3	1,0	0,6	3,4	3
31/03/06	0,7	2	5,42	4	1,3	2,9	0,0	0,0	1,3	6,2	0,8	0,3	2,7	1
01/04/06	1,6	18	4,83	0	14,9	50,5	36,1	0,0	23,4	35,5	1,8	5,2	29,2	3
04/04/06	0,6	59	6,22	80	79,1	170,4	134,8	0,8	85,3	66,8	15,7	35,1	229,0	4
05/04/06	8,6	15,65	5,8	22	10,0	43,3	32,4	0,0	10,9	31,2	1,8	4,3	34,2	4
11/04/06	14,5	8,43	5,26	4	1,9	23,6	10,6	0,0	2,4	23,6	0,4	0,6	5,3	2
15/04/06	1,1	11	6,32	56	14,9	14,6	9,5	2,1	17,8	25,9	8,7	4,7	23,4	3
24/04/06	21,8	12,32	6,04	30	3,6	23,3	19,6	0,0	5,0	29,6	2,1	3,2	21,9	4
26/04/06	0,4	32,3	6,54	100	12,1	104,9	50,5	0,0	21,3	66,0	7,0	6,0	35,2	4
27/04/06	0,6	24,5	5,45	32	48,9	76,3	27,2	0,0	62,8	49,2	20,0	3,9	24,8	2
06/05/06	15,1	15,2	5,38	12	4,6	30,7	29,9	0,0	7,1	29,7	1,8	2,3	13,8	4
07/05/06	16,7	6,57	5,16	8	0,8	10,3	7,8	0,0	0,6	19,3	0,4	0,4	4,1	4
08/05/06	13,2	7,08	4,7	4	2,2	9,3	8,8	0,0	2,1	11,1	0,6	0,7	4,2	3
10/05/06	2,6	28	6,77	123	18,0	53,8	30,4	0,0	12,5	50,1	20,2	8,5	105,4	1

Date	H	C.E.	pH	HC0 ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Secteur
12/05/06	1,9	44	4,59	0	19,3	120,2	108,6	0,4	18,1	70,5	16,6	11,3	67,3	4
13/05/06	5,5	12	4,63	20	4,9	27,2	14,8	0,0	2,7	16,1	2,0	1,9	9,3	3
18/05/06	26,1	13	6,4	56	11,0	17,0	34,5	0,0	9,2	25,3	5,5	7,3	64,4	4
22/05/06	1,8	24	5,93	50	19,6	45,0	66,4	0,0	19,3	43,3	4,1	12,0	86,7	3
23/05/06	2,3	25	5,33	20	101,9	23,7	34,5	0,0	83,8	26,7	6,9	21,8	30,2	1
29/05/06	2,6	10	6,35	24	15,6	11,3	10,2	0,0	14,8	22,7	4,4	3,4	16,7	1
31/05/06	0,6	32	4,41	0	34,0	79,7	47,9	0,0	30,3	35,8	3,3	10,8	31,8	2
01/06/06	1,3	29	4,39	0	25,3	83,1	62,9	0,0	26,2	47,9	7,5	12,0	30,3	3
17/06/06	17,8	16	6,29	80	16,9	19,1	28,4	0,0	12,4	25,4	6,9	8,7	85,0	3
18/06/06	2,2	24	6,51	80	20,3	48,9	49,5	0,1	18,3	38,7	4,1	11,2	101,1	3
19/06/06	0,7	36	6,45	84	22,6	60,3	67,9	0,2	24,5	48,7	5,4	22,2	168,7	4
20/06/06	5,5	41	6,81	180	17,4	37,4	85,4	0,0	18,4	34,9	5,5	20,8	296,9	1
21/06/06	0,6	43	6,88	180	28,5	48,5	86,3	0,1	25,9	47,6	10,4	17,4	272,8	1
24/06/06	8,8	14	5,07	34	10,9	34,6	29,8	0,0	9,7	35,5	9,3	8,0	40,7	4
26/06/06	4,7	13	5,86	35	4,5	23,9	36,3	0,1	5,0	36,7	1,9	5,4	28,8	1
27/06/06	4,6	15	5,52	28	5,1	29,3	48,7	0,1	6,0	41,3	2,0	4,3	26,5	4
28/06/06	1,2	22	5,27	15	21,7	53,8	49,0	0,3	21,6	45,9	11,2	9,1	56,1	4
04/07/06	18,8	21	4,92	20	8,8	31,1	52,8	0,0	10,0	45,0	2,6	7,4	52,5	4
05/07/06	9,6	22	4,76	12	6,0	40,5	53,0	0,0	6,6	44,9	1,7	6,3	52,3	4
06/07/06	37,2	10	4,86	16	3,7	17,1	23,0	0,0	4,9	20,7	1,1	2,9	23,5	1
07/07/06	0,2	14	5,91	50	25,2	26,2	22,6	0,0	12,5	38,5	17,9	4,8	23,1	1
08/07/06	0,6	11	6,57	46	8,3	24,6	23,6	0,0	6,8	35,7	4,5	4,4	17,3	1
14/07/06	3,5	15	5,16	36	11,6	37,4	26,6	0,0	16,1	28,0	2,4	6,3	44,3	2
22/07/06	0,7	44	6,44	106	32,8	107,0	79,1	0,1	33,6	80,1	15,2	16,8	109,6	4
27/07/06	17,2	14	5,45	44	6,0	22,4	24,3	0,0	7,8	33,2	2,8	3,9	32,9	4
30/07/06	16,8	10	4,74	18	2,6	13,3	16,0	0,0	2,6	27,7	1,2	1,0	5,5	1
02/08/06	3,7	3	6,37	20	3,9	4,4	3,6	0,0	4,6	12,6	1,1	1,5	6,3	1
03/08/06	1,3	5	5,4	13	4,1	7,6	4,7	0,0	2,6	22,4	1,8	1,7	6,5	1
08/08/06	8,0	18	4,94	20	4,6	42,8	46,5	0,0	5,2	48,1	2,4	1,6	13,8	2
12/08/06	3,2	13	5,54	38	16,1	31,4	21,6	0,0	17,5	41,0	1,5	4,0	14,0	2
15/08/06	7,6	10	5,51	32	7,7	17,3	21,9	0,0	9,6	36,6	1,7	2,7	8,8	4
16/08/06	0,3	11	5,33	20	21,8	17,5	19,3	0,0	14,8	21,5	15,0	6,3	25,0	3
17/08/06	30,4	9	5,24	26	11,7	18,2	22,5	0,0	13,2	20,2	1,6	5,0	32,7	3

Date	H	C.E.	pH	HC0 ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Secteur
19/08/06	10,2	14	4,6	6	10,4	27,9	24,5	0,0	11,5	27,1	0,5	3,4	12,7	3
20/08/06	0,7	9	4,81	10	9,2	10,7	2,6	3,9	7,9	12,2	1,6	3,0	7,6	3
28/08/06	0,3	38	6,7	130	43,0	31,7	15,0	3,7	57,2	72,8	20,7	15,1	67,2	1
29/08/06	5,1	4	6,87	80	4,4	5,2	3,4	0,0	4,3	12,5	1,0	1,8	4,1	1
04/09/06	0,9	37	6,4	100	67,4	50,2	37,6	0,0	68,3	79,4	13,6	15,6	38,0	1
07/09/06	3,7	17	5,42	40	7,3	24,1	11,2	0,0	10,4	33,6	3,7	3,4	23,7	4
14/09/06	8,6	16	4,76	4	15,2	29,5	32,7	0,0	20,0	27,0	3,8	5,7	24,6	3
15/09/06	38,1	3	4,98	0	1,2	3,7	1,9	0,0	1,3	3,6	0,7	0,3	2,1	3
25/09/06	1,5	8	5,95	30	11,9	20,6	11,6	0,0	8,7	26,0	3,8	3,0	7,1	3
26/09/06	0,6	14	5,56	28	19,3	31,9	14,7	0,0	16,4	32,4	5,6	5,3	13,0	1
30/09/06	2,8	8	5,25	14	4,8	25,2	12,4	0,0	4,8	24,8	1,1	2,5	9,9	3
03/10/06	4,6	4	6,6	20	2,8	8,3	6,2	0,0	2,7	21,0	1,4	1,6	7,8	1
04/10/06	6,2	8	5,44	11	28,1	13,6	11,2	0,0	24,0	19,7	1,8	6,2	8,1	1
05/10/06	1,4	9	5,18	8	14,6	22,1	14,9	0,0	12,9	25,9	1,7	3,9	9,7	1
07/10/06	3,1	3	5,42	16	2,2	3,2	1,8	0,0	2,3	9,4	0,3	0,7	3,5	1
11/10/06	3,6	13	5,97	30	12,4	26,7	31,1	0,0	16,1	28,0	2,4	6,3	44,3	4
12/10/06	6,8	4	5,35	10	1,9	11,3	6,3	0,0	3,3	14,9	0,5	0,8	5,2	4
18/10/06	0,4	24	6,74	70	51,6	39,0	34,1	0,0	54,7	27,2	14,7	14,2	91,6	3
19/10/06	4,3	7	5,63	20	11,8	9,8	12,0	0,0	11,3	16,0	1,2	2,5	10,3	3
20/10/06	6,5	3	6,2	34	5,5	3,1	2,6	0,0	8,1	8,1	1,5	0,9	3,9	3
21/10/06	1,3	13	4,83	8	17,3	24,2	21,5	0,0	21,8	17,1	2,4	2,8	10,0	3
27/10/06	0,3	28	6,74	120	53,8	33,1	29,5	0,0	42,5	21,1	10,0	18,9	132,2	3
11/11/06	0,4	26	5,58	20	44,6	72,4	51,2	0,0	56,9	72,3	9,2	16,7	93,2	4
16/11/06	4,0	21	5,18	16	40,5	51,3	43,7	0,0	38,8	32,3	4,5	16,2	58,6	2
17/11/06	6,4	11	5,6	20	13,6	25,8	28,6	0,0	12,9	23,2	1,7	5,8	22,9	2
19/11/06	3,5	3	5,5	20	2,7	4,7	6,1	2,1	2,1	11,7	0,9	1,5	9,4	4
21/11/06	4,0	4	5,49	20	10,1	4,8	5,4	1,2	8,0	12,0	0,4	2,3	22,5	1
22/11/06	1,5	9	5,32	20	28,3	13,3	12,3	0,0	24,4	18,2	1,8	7,4	18,0	1
23/11/06	0,9	9	5,37	20	8,9	17,3	20,2	0,0	6,7	24,5	2,2	4,5	12,3	1
26/11/06	2,1	37	6,64	80	99,9	70,8	65,5	0,0	100,7	34,1	6,9	34,5	122,6	3
28/11/06	0,5	18	5,58	20	44,9	38,5	32,1	0,0	39,3	8,2	6,5	18,6	61,3	3
06/12/06	1,4	15	5,4	44	56,3	34,2	25,3	0,0	39,1	27,2	24,2	11,5	27,7	1
08/12/06	4,4	4	5,31	34	11,6	4,7	3,7	0,0	9,5	9,5	1,2	3,2	11,4	1

Date	H	C.E.	pH	HC0 ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Secteur
17/12/06	4,7	21	4,2	0	10,7	38,2	37,1	0,0	8,7	26,9	2,4	4,4	13,4	2
18/12/06	1,4	21	4,3	0	26,3	41,5	38,6	0,0	20,5	38,6	1,7	6,7	9,5	2
01/01/07	8,0	5	5,08	5	15,1	3,6	4,8	0,0	11,8	9,0	1,3	3,7	9,3	1
02/01/07	1,9	33	4,81	10	196,3	7,2	28,2	0,0	164,2	22,7	4,6	42,6	21,2	1
06/01/07	0,1	35	5,48	6	68,3	16,6	21,0	0,0	75,0	16,4	14,5	12,5	31,9	3
07/01/07	2,4	4	5,03	3	8,1	5,4	5,1	0,0	8,3	10,1	2,2	3,2	10,2	3
08/01/07	1,5	5	5	2	7,3	7,5	6,6	0,0	5,9	18,3	0,5	1,9	7,4	3
22/01/07	0,7	22	4,38	0	102,1	85,5	81,3	0,0	94,8	55,2	5,9	28,5	40,9	2
23/01/07	5,2	10	4,88	0	6,4	23,8	14,2	0,0	5,4	16,8	1,0	2,0	5,5	2
24/01/07	4,1	13	4,33	0	14,6	21,9	14,5	0,0	12,1	13,6	0,7	3,7	5,4	2
25/01/07	1,6	13	4,29	0	11,9	22,9	12,5	1,1	9,5	11,4	0,9	4,0	7,9	2
07/02/07	0,9	19	5,12	20	33,4	56,1	35,9	0,0	31,6	44,8	6,7	9,6	19,1	1
11/02/07	3,5	4	5,24	40	8,9	3,5	5,1	0,6	7,5	7,5	1,0	3,4	7,0	1
12/02/07	4,3	9	4,97	18	43,8	5,0	8,7	0,0	38,1	10,6	1,3	10,7	10,9	1
14/02/07	6,4	7	4,64	8	27,7	7,2	5,7	0,0	23,8	6,9	0,9	8,0	14,1	1
17/02/07	0,6	27	7,07	154	33,3	7,0	9,9	0,0	5,9	0,0	28,4	13,7	157,3	2
18/02/07	0,4	59	6,65	200	59,2	112,6	63,0	0,0	44,4	0,0	26,3	35,1	404,1	3
25/02/07	10,3	5	5,84	30	15,2	4,8	4,2	0,0	11,9	7,9	1,9	4,7	21,0	1
26/02/07	2,0	8	5,34	30	27,7	7,9	6,4	0,0	24,0	20,2	2,1	7,1	16,7	1
01/03/07	7,6	2	5,34	0	2,4	2,0	4,0	0,0	1,8	5,9	0,3	1,7	8,0	3
02/03/07	10,4	2	5,24	14	1,4	3,7	2,2	0,0	1,2	3,6	0,3	1,8	8,6	1
03/03/07	1,4	5	6,27	50	5,4	6,3	2,2	0,0	2,8	10,9	3,1	3,4	33,7	3
07/03/07	0,5	23	4,95	20	65,1	42,9	31,6	0,0	42,6	56,2	3,1	19,2	140,7	1
08/03/07	6,0	17	4,56	10	39,8	37,2	26,1	0,0	39,0	30,6	1,6	11,9	11,2	1
09/03/07	0,8	10	6,13	60	29,6	15,9	8,6	0,0	27,5	19,2	6,5	7,1	20,3	1
22/03/07	0,3	50	4,81	0	211,4	109,7	87,6	0,0	188,9	66,4	7,7	54,0	36,3	2
24/03/07	1,0	32	4,37	0	22,3	107,2	51,7	0,0	30,7	45,3	6,2	15,9	24,0	2
25/03/07	0,6	79	3,85	0	17,0	273,6	88,7	0,0	22,1	79,2	8,0	24,7	53,4	2
02/04/07	2,8	38	6,25	110	18,0	184,5	97,1	37,4	20,4	88,3	16,8	16,6	110,5	2
03/04/07	4,4	21	6,27	50	30,2	58,6	39,4	19,3	27,0	83,0	26,2	8,5	50,8	2
04/04/07	2,8	39	6,35	80	16,6	248,3	60,0	11,7	13,9	90,5	11,1	9,9	86,3	2
09/04/07	3,2	21	6,29	20	6,4	57,6	37,5	0,7	4,8	47,6	4,3	4,6	22,5	4
12/04/07	3,2	62	6,5	140	25,8	163,4	125,0	5,4	26,3	13,8	10,5	39,2	413,3	3

Date	H	C.E.	pH	HC0 ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Secteur
13/04/07	3,0	44	6,75	130	13,1	191,4	79,8	0,0	10,6	39,6	5,5	19,2	250,7	2
28/04/07	8,0	16	5,56	40	5,4	42,7	37,1	0,0	3,7	36,9	3,8	6,9	52,3	2
29/04/07	1,3	33	4,9	0	13,3	99,4	100,7	0,0	11,1	58,5	4,3	15,7	79,0	2
11/11/06	0,4	26	5,58	20	44,6	72,4	51,2	0,0	56,9	72,3	9,2	16,7	93,2	4
19/11/06	3,5	3	5,5	20	2,7	4,7	6,1	2,1	2,1	11,7	0,9	1,5	9,4	4
09/04/07	3,2	21	6,29	20	6,4	57,6	37,5	0,7	4,8	47,6	4,3	4,6	22,5	4
03/05/07	9,2	6	5,32	20	3,6	15,5	14,8	0,0	3,4	17,6	3,0	2,0	10,2	3
13/05/07	6,1	22	6,25	26	10,0	115,1	71,5	0,0	10,8	38,1	4,3	7,6	39,0	4
14/05/07	6,8	20	5,12	16	15,6	36,2	79,6	0,0	16,6	38,3	2,7	9,2	64,6	1
15/05/07	0,6	7	5,31	20	14,8	0,0	3,4	0,0	15,4	2,0	3,2	3,8	17,8	4
17/05/07	0,7	15	5,3	6	40,9	22,4	19,1	0,0	12,6	5,7	37,0	3,8	23,9	3
24/05/07	15,2	19	6,93	150	8,2	29,0	28,0	0,0	6,6	17,8	4,9	13,3	148,1	3
30/05/07	1,9	12	6,51	44	13,1	24,6	23,1	0,9	13,9	32,7	6,2	6,4	32,9	1
31/05/07	4,1	12	5,1	20	6,7	25,0	36,7	0,1	6,5	29,2	2,1	6,1	27,4	1
01/06/07	3,2	5	5,4	10	3,5	1,9	1,5	0,0	1,8	5,6	0,1	1,2	9,7	1
03/06/07	0,7	27	6,43	56	15,4	71,5	70,6	0,0	14,9	62,6	9,8	10,4	34,2	2
04/06/07	1,9	19	5,3	18	39,9	42,6	46,6	0,0	4,5	46,0	41,2	5,9	25,0	2
06/06/07	5,2	15	4,84	0	2,5	9,3	5,8	0,1	0,6	15,0	0,8	1,1	10,2	2
08/06/07	0,9	23	6,92	110	10,9	63,6	39,4	0,6	6,6	52,5	7,8	9,6	55,6	2
10/06/07	0,9	43	6,47	160	25,3	57,8	60,3	36,1	18,7	92,5	28,1	21,1	97,7	4
13/06/07	1,3	34	5,89	70	19,5	90,5	86,4	3,1	22,6	45,6	9,8	20,9	155,8	4
14/06/07	14,0	12	5,18	20	5,9	30,2	30,5	0,5	8,2	30,1	2,2	6,0	48,2	3
25/06/07	11,8	11	6,43	30	5,9	15,2	17,2	0,0	6,1	21,8	2,3	2,6	14,8	1
01/07/07	5,7	17	5,52	36	8,7	43,1	51,2	0,0	9,1	41,6	2,6	6,8	48,5	4
03/07/07	0,4	9	5,16	10	21,0	13,6	17,4	0,0	18,5	15,6	9,6	5,0	15,9	1
04/07/07	1,3	7	4,89	6	26,6	7,6	11,0	0,0	23,4	13,2	2,3	5,3	20,6	1
20/07/07	10,8	12	6,41	60	5,9	28,2	34,3	0,0	6,3	34,0	2,4	4,3	34,1	4
21/07/07	3,2	9	5,54	30	5,9	24,2	23,7	0,0	6,1	22,5	1,6	3,4	29,7	1
23/07/07	3,0	11	5,66	36	9,1	20,6	23,9	0,0	7,6	26,7	5,2	5,8	39,0	3
24/07/07	2,6	3	5,59	16	8,1	3,1	4,2	0,0	8,0	9,5	1,2	2,1	11,6	1
26/07/07	1,5	47	6,26	100	20,6	124,3	104,5	0,0	21,1	71,4	4,9	21,0	204,0	1
27/07/07	9,6	17	5,57	26	7,5	46,5	41,0	0,0	7,4	37,6	1,9	7,9	67,5	1
30/07/07	2,8	5	6,39	34	4,7	7,3	6,9	0,0	3,9	16,5	3,1	2,6	14,3	1

Date	H	C.E.	pH	HC0 ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Secteur
01/08/07	0,8	28	6,16	100	31,0	48,3	61,9	0,2	29,8	29,2	7,4	22,5	159,0	4
02/08/07	3,2	26	6,03	86	17,9	34,0	60,9	1,0	17,2	52,0	5,1	14,8	132,6	4
06/08/07	12,4	10	5,98	40	7,9	19,9	33,1	0,0	6,9	22,1	2,2	5,6	47,8	4
07/08/07	7,7	12	5,44	14	11,3	32,5	27,7	0,0	10,9	37,3	1,4	4,2	34,3	4
09/08/07	1,5	37	4,22	0	19,2	105,9	54,5	0,0	20,6	38,3	2,3	11,7	60,2	2
10/08/07	1,6	13	6,11	42	10,3	38,9	30,7	2,6	9,5	34,1	3,9	6,7	26,9	2
15/08/07	12,0	12	5,41	10	5,8	23,7	40,0	0,0	8,5	34,8	1,6	4,8	26,9	3
16/08/07	0,6	12	5,54	24	22,0	19,0	27,0	0,0	22,0	29,9	2,2	5,6	22,4	1
19/08/07	1,2	11	6,65	84	30,4	8,5	8,5	0,4	34,9	18,2	8,3	13,1	27,8	1
20/08/07	11,6	2	5,51	10	2,7	2,0	0,8	0,0	2,1	5,8	1,0	0,9	10,2	1
21/08/07	0,4	8	5,42	20	16,2	17,5	5,1	0,0	15,2	20,6	2,9	5,0	18,3	1
22/08/07	0,7	7	5,29	20	11,4	20,0	4,4	0,0	10,3	18,9	7,2	3,0	24,2	4
23/08/07	0,8	3	4,85	10	2,7	8,3	1,8	0,0	2,8	7,4	1,3	2,1	5,9	4
29/08/07	45,6	18	5,76	40	9,6	34,6	46,6	0,0	10,0	33,5	4,5	9,8	91,9	2
30/08/07	3,3	27	5,14	4	4,1	95,0	40,3	0,0	12,9	42,8	1,6	6,8	31,8	2
17/09/07	7,4	7	6,95	34	4,3	16,4	17,4	0,0	5,1	21,0	2,7	2,8	16,6	3
18/09/07	7,2	4	5,28	10	2,9	8,1	7,0	0,0	2,9	15,0	1,9	1,4	12,7	4
22/09/07	34,3	8	5,12	12	2,9	14,0	25,3	0,0	4,4	24,0	1,5	1,4	9,8	1
25/09/07	1,2	39	6,45	70	108,8	49,3	67,7	0,0	99,3	37,7	15,8	32,0	165,2	1
26/09/07	8,3	9	5,51	6	22,5	13,9	10,5	0,0	18,4	19,6	6,6	9,2	18,4	1
27/09/07	6,3	12	4,54	0	2,7	26,5	9,8	0,0	2,1	11,1	0,8	2,0	4,4	2
29/09/07	4,0	6	5,81	13	9,3	11,6	13,3	0,0	9,4	12,4	4,0	2,8	16,5	2
17/10/07	0,9	21	5,72	36	21,0	50,3	54,8	0,0	25,0	56,5	9,4	4,7	12,2	3
18/10/07	1,5	28	4,85	0	23,1	100,4	50,9	0,0	27,6	61,4	8,3	9,3	23,1	2

Annexe D : Analyses physico-chimique, chimiques ($\mu\text{eq.l}^{-1}$) et isotopiques des précipitations à Sayat

Date	H (mm)	C.E.	pH	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	$\delta^2\text{H V}$ - (‰)	T _{moy} semaine
01 au 07-12-05	26	7	4,05	40	32,68	10,26	12,18	0,00	26,71	91,95	5,32	40,00	172,90			4,4
08 au 14-12-05	3	30	5,35	60	82,57	82,09	35,69	0,10	68,22	43,03	16,46	23,46	70,04			0,6
15 au 21-12-05	3	28	5,81	80	56,94	74,26	32,25	0,00	47,15	35,44	20,52	13,13	64,39			0,1
22 au 28-12-05	0															-2,3
29 au 04-01-06	47	10	5,82	40	27,68	13,69	6,02	0,00	22,66	11,77	11,90	3,27	16,82			1,1
05 au 11-01-06	2	65	4,46	0	245,51	127,07	69,59	0,00	209,45	58,42	28,97	12,34	65,97			1,5
12 au 18-01-06	2	84	5,92	80	532,27	62,30	43,92	0,10	488,09	51,40	31,64	10,88	53,46			3,7
19 au 25-01-06	1	49	5,5	50	117,08	117,87	71,87	0,00	104,39	69,14	33,50	16,06	81,86			2,7
26 au 01-02-06	9	30	4,79	0	30,13	83,38	32,71	0,00	25,33	33,38	5,32	6,44	34,45			-0,4
02 au 08-02-06	2	53	4,93	50	134,61	150,43	59,25	0,00	141,82	60,65	17,22	10,37	54,16			-1,7
09 au 15-02-06	17	14	5,98	48	51,91	23,47	12,38	0,37	47,92	10,65	19,02	8,23	18,47			1,9
16 au 22-02-06	33	7	5,87	23	27,13	6,75	8,11	0,00	21,86	6,99	5,09	5,08	8,85			5,4
23 au 01-03-06	2	35	5,12	60	104,88	84,51	59,61	0,83	67,80	52,50	45,41	16,30	47,76			0,1
02 au 08-03-06	52	7	5,56	18	23,83	10,64	9,15	0,00	18,13	7,18	5,48	4,10	8,39			3,5
09 au 15-03-06	16	12	5,81	20	51,00	13,43	15,30	0,00	40,41	12,01	3,59	10,13	9,92			2,4
16 au 22-03-06	5	29	6,23	60	30,18	98,03	60,07	0,00	23,35	53,08	8,07	15,04	71,44			7,0
23 au 29-03-06	30	5	5,82	20	40,94	13,64	12,47	0,00	19,04	92,85	10,35	33,45	162,68			11,5
30 au 05-04-06	28	9	5,44	40	19,76	21,52	23,48	0,00	17,35	64,80	8,64	33,65	192,76	-4,2	-28	9,8
06 au 12-04-06	33	7	5,96	19	3,66	21,38	14,31	0,00	2,01	23,94	1,85	1,76	7,77	-11,8	-90	5,5
13 au 19-04-06	1	33	5,6	30	81,05	0,62	0,83	0,00	11,27	0,04	81,38	1,79	14,31			11,1
20 au 26-04-06	13	15	6,15	50	12,43	39,48	31,89	0,00	6,67	138,54	14,85	27,35	115,62	-4,7	-30	13,0
27 au 03-05-06	0															11,0
04 au 10-05-06	57	12	6,41	50	13,68	25,46	21,30	0,00	9,98	31,89	9,92	23,79	153,19	-6,9	-45	13,0
11 au 17-05-06	14	20	6,28	80	33,52	33,66	30,30	5,83	24,26	35,44	53,68	10,39	45,46	-7,2	-51	15,0
18 au 24-05-06	18	19	6,45	86	31,55	22,03	34,96	0,00	25,44	20,01	20,99	11,72	71,42	-3,0	-17	13,8
25 au 31-05-06	4	25	5,5	50	45,62	38,85	27,97	7,11	33,29	41,18	40,91	22,86	96,74	-4,5	-31	13,5

Date	H (mm)	C.E.	pH	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	δ ¹⁸ O (‰)	δ ² H V- (‰)	T _{moy} semaine
28 au 03-01-07	19	17	5,78	100	125,70	10,59	10,73	0,00	106,04	0,00	28,13	40,43	248,15	-7,2	-46	6,5
04 au 10-01-07	9	13	5,86	50	46,43	11,17	14,79	0,00	37,23	9,27	17,70	44,87	169,66	-5,1	-36	9,0
11 au 17-01-07	0													-3,3	-19	8,0
18 au 24-01-07	8	19	5,57	60	28,76	32,48	22,49	13,18	25,59	32,52	24,62	31,01	31,17	-10,6	-74	5,1
25 au 31-01-07	0															-3,8
01 au 07-02-07	7	61	6,17	166	17,15	4,79	7,07	0,00	15,53	0,00	6,13	39,29	174,00	-9,7	-73	3,1
08 au 14-02-07	30	12	5,59	60	51,02	5,76	6,00	0,00	34,01	0,00	2,55	33,45	70,42	-13,9	-107	7,3
15 au 21-02-07	2													-8,1	-52	8,0
22 au 28-02-07	25	17	5,7		59,53	9,28	10,59	0,00	46,90	0,00	12,18	44,95	173,65	-7,5	-56	8,5
01 au 07-03-07	46	7	6,07	44	17,15	4,79	7,07	0,00	15,53	0,00	6,13	39,29	174,00	-6,7	-48	9,6
08 au 14-03-07	1	44	6,17	120	134,90	56,30	17,72	0,00	101,67	77,83	90,09	53,66	213,21			7,4
15 au 21-03-07	13	22	5,83	40	76,90	31,32	25,95	0,00	59,83	73,97	17,83	39,38	253,53	-6,5	-43	5,1
22 au 28-03-07	3	59	6,4	116	115,09	279,18	50,13	0,00	89,99	73,49	81,09	58,68	234,60	-10,8	-81	5,1
29 au 04-04-07	10	25	5,94	90	30,47	71,52	35,85	0,00	25,74	99,13	13,49	46,91	250,15	-9,1	-65	6,5
05 au 11-04-07	4	41	6,12	110	42,41	113,05	58,40	0,00	22,36	173,00	21,59	42,57	223,87			10,8
12 au 18-04-07	19	34	6,3	84	49,69	84,24	53,88	0,00	44,05	108,85	34,76	33,78	487,69			15,1
19 au 25-04-07	21	24	5,73	64	12,43	39,48	31,89	0,00	6,67	138,54	14,85	27,35	115,62			15,7
26 au 02-05-07	43	16	6,41	60	20,22	26,97	38,53	0,00	7,41	73,42	13,98	46,31	172,50			15,0
03 au 09-05-07	3	114	7,25	36	82,57	587,38	137,36	197,90	33,26	313,35	332,60	70,55	228,62			12,8
10 au 16-05-07	21	69	6,51	34	118,98	93,50	85,06	2,18	138,24	0,00	71,38	212,56	584,34			14,5
17 au 23-05-07	7	32	6,41	100	64,93	29,61	20,14	0,00	21,92	92,30	45,62	22,00	130,58			17,2
24 au 31-05-07	19	29	6,56	120	44,64	24,77	28,90	0,00	18,74	40,38	30,96	50,63	545,49			15,0
01 au 07-06-07	38	12	5,63	32	18,68	7,20	0,78	17,29	20,98	10,18	4,24	37,25	37,25			15,4

Annexe E : Analyses physico-chimiques, chimiques (mg.l⁻¹) et isotopiques de la ZNS des Grosliers

Date	Débit (l/s)	C.E.	pH	SiO ₂	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	δ ¹³ C (‰)	δ ¹⁸ O (‰)
01 au 07-12-05	9,8E-06	207	7,63	46	109,8	4,1	3,7	5,1	2,4	15,1	0,0	7,1	8,9	12,5		
08 au 14-12-05	1,0E-05	201	7,59	46	111,0	4,4	3,3	5,1	2,4	15,0	0,0	7,1	8,6	12,1		
15 au 21-12-05	9,9E-06	196	7,79	49	115,9	4,3	3,5	5,2	2,5	17,1	0,2	6,9	8,2	11,4		
22 au 28-12-05	1,0E-05	192	7,87	51	105,2	4,5	3,6	5,2	2,5	14,8	0,3	7,0	8,4	12,0		
29 au 04-01-06	1,0E-05	187	7,97	49	94,4	4,1	3,6	5,2	2,6	14,3	0,0	6,7	8,1	11,6		
05 au 11-01-06	9,8E-06	187	7,72	41	93,9	4,2	3,7	5,2	2,5	14,4	0,0	6,8	7,9	11,3		
12 au 18-01-06	9,7E-06	186	7,61	46	92,7	4,0	3,5	5,2	2,4	14,2	0,0	6,7	8,0	10,6		
19 au 25-01-06	1,0E-05	190	7,72	46	92,7	4,0	3,3	5,2	2,5	14,2	0,0	6,7	8,0	11,9		
26 au 01-02-06	1,0E-05	186	7,69	50	90,3	4,1	3,7	5,2	2,6	13,9	0,0	6,6	7,7	11,7		
02 au 08-02-06	9,9E-06	191	7,65	46	90,3	4,2	3,7	5,3	2,5	13,9	0,0	6,6	7,4	10,1		
09 au 15-02-06	9,9E-06	187	7,62	47	91,5	4,3	3,8	5,3	2,3	14,0	0,0	6,6	7,4	11,1		
16 au 22-02-06	9,6E-06	189	7,7	47	91,7	4,2	3,7	5,3	2,4	13,8	0,0	6,5	7,4	10,5		
23 au 01-03-06	9,9E-06	179	7,82	51	92,0	4,0	3,6	5,3	2,4	13,6	0,0	6,4	7,3	9,8		
02 au 08-03-06	1,0E-05	177	7,76	46	92,7	4,1	3,6	5,2	2,4	13,5	0,0	6,3	7,1	9,9		
09 au 15-03-06	1,0E-05	177	7,63	49	89,1	4,6	4,0	5,3	2,3	14,0	0,0	6,7	7,4	10,5		
16 au 22-03-06	1,0E-05	182	7,43	48	92,7	4,1	3,7	5,2	2,3	14,0	0,0	6,6	7,5	10,9		
23 au 29-03-06	1,0E-05	185	7,43	48	97,6	4,3	3,9	5,2	2,5	14,2	0,0	6,9	7,7	11,3		
30 au 05-04-06	1,0E-05	185	7,32	50	92,7	4,0	3,8	5,2	1,9	14,1	0,0	6,6	7,7	11,0	-11,7	-7,9
06 au 12-04-06	1,1E-05	183	7,52	49	97,6	4,1	4,0	5,1	2,0	14,1	0,0	6,7	7,6	10,7	-14,2	-8,1
13 au 19-04-06	1,2E-05	180	7,53	49	95,2	3,9	4,1	5,2	2,0	13,7	0,0	6,5	7,4	10,6	-11,1	-8,1
20 au 26-04-06	1,3E-05	187	7,31	50	100,0	3,9	4,2	5,2	1,8	14,1	0,0	6,6	7,7	10,9	-12,8	-8,1
27 au 03-05-06	1,3E-05	185	7,36	47	92,7	4,6	4,2	5,1	1,9	14,7	0,0	7,1	7,6	11,1	-11,4	-8,1
04 au 10-05-06	1,3E-05	186	7,44	45	97,6	4,0	3,8	5,1	1,7	14,1	0,0	6,4	7,3	11,0	-12,1	-8,1
11 au 17-05-06	1,3E-05	194	7,25	48	95,2	4,0	3,8	5,0	1,8	14,2	0,0	6,8	8,0	11,4	-13,5	-8,2
18 au 24-05-06	1,3E-05	189	7,6	45	102,5	4,1	3,9	5,0	1,8	14,3	0,0	6,8	7,9	11,3	-13,0	-8,1
25 au 31-05-06	1,2E-05	192	7,64	46	95,2	4,0	3,8	4,9	1,8	14,4	0,0	6,8	8,1	11,5	-12,1	-8,0
01 au 07-06-05	1,2E-05	194	7,92	51	97,6	4,0	3,7	4,9	2,2	14,4	0,0	6,5	8,3	12,5	-13,1	-8,1

Date	Débit (l/s)	C.E.	pH	SiO ₂	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	δ ¹³ C (‰)	δ ¹⁸ O (‰)
08 au 14-06-06	1,2E-05	206	7,18	49	111,0	3,9	3,8	4,8	2,0	14,7	0,0	6,5	9,4	14,3	-14,1	-8,0
15 au 21-06-06	1,2E-05	209	7,34	48	97,6	3,9	3,6	4,8	1,7	15,2	0,0	7,2	9,0	12,9	-13,0	-8,0
22 au 28-06-06	1,2E-05	212	7,13	46	122,0	3,9	4,0	4,7	1,8	15,3	0,0	7,3	9,2	13,2	-12,8	-8,3
29 au 05-07-06	1,2E-05	219	7,29	51	124,4	4,0	3,7	4,8	1,9	15,7	0,0	7,5	9,6	13,7	-14,5	-7,9
06 au 12-07-06	1,2E-05	223	7,11	45	129,3	4,0	4,1	4,7	2,1	15,9	0,0	7,1	10,6	16,2	-13,9	-8,3
13 au 19-07-06	1,1E-05	231	7,1	43	137,9	4,1	3,5	4,8	2,0	16,6	0,0	7,3	11,1	16,8	-14,2	-8,3
20 au 26-07-06	1,1E-05	236	7,15	45	144,0	3,9	3,6	4,7	2,0	16,4	0,0	7,2	11,4	17,2	-15,6	-8,1
27 au 02-08-06	1,1E-05	241	7,23	43	141,5	4,0	3,8	4,6	2,0	16,7	0,1	7,4	11,6	17,8	-13,9	-7,8
03 au 09-08-06	1,1E-05	238	7,19	46	141,5	3,8	3,4	4,8	2,2	18,7	0,0	7,9	11,6	16,8	-14,2	-8,3
10 au 16-08-06	1,1E-05	244	7,22	46	144,0	3,9	3,8	4,6	2,2	16,7	0,0	7,4	11,9	17,9	-13,6	-8,0
17 au 23-08-06	1,1E-05	251	7,09	37	141,5	3,9	3,6	4,5	2,1	17,1	0,0	7,4	12,0	18,1	-13,9	-8,3
24 au 30-08-06	1,1E-05	252	7,26	41	158,6	3,9	3,5	4,5	1,8	17,2	0,0	8,1	11,4	16,6	-13,8	-8,0
31 au 06-09-06	1,1E-05	256	7,14	47	148,8	4,0	3,6	4,5	2,0	17,4	0,0	7,7	12,7	19,2	-13,7	-8,0
07 au 13-09-06	1,1E-05	256	7,7	48	146,4	3,9	3,5	4,7	2,0	17,7	0,0	7,6	12,1	17,5	-13,6	-7,8
14 au 20-09-06	1,1E-05	252	7,17	45	151,3	3,8	3,3	4,7	2,1	17,9	0,0	7,5	11,8	16,9	-13,6	-8,2
21 au 27-09-06	1,1E-05	244	7,3	45	151,3	4,1	3,4	4,8	2,1	17,1	0,0	8,1	13,4	20,1	-13,2	-8,2
28 au 04-10-06	1,1E-05	251	7,4	50	148,8	3,8	3,4	4,7	2,1	17,1	0,0	7,9	13,6	20,4	-13,3	-8,4
05 au 11-10-06	1,1E-05	250	7,06	55	153,7	3,9	3,5	4,8	2,2	16,9	0,0	7,7	13,5	19,7	-13,1	-8,2
12 au 18-10-06	1,0E-05	248	7,45	45	153,7	4,0	3,5	4,8	2,4	18,1	0,9	7,6	11,5	17,5	-12,4	-8,0
19 au 25-10-06	1,1E-05	236	7,43	34	146,4	3,9	3,5	4,5	2,0	16,5	0,0	7,8	12,9	19,3	-9,4	-8,2
26 au 01-11-06	1,1E-05	246	7,59	57	139,1	4,4	3,8	5,0	2,3	18,1	1,9	7,6	11,6	16,9	-12,8	-8,0
02 au 08-11-06	1,0E-05	224	7,53	41	129,3	3,9	3,6	4,6	2,1	15,7	0,0	7,4	11,9	17,5	-11,8	-7,9
09 au 15-11-06	1,0E-05	224	7,92	48	122,0	3,9	3,9	4,8	2,2	14,9	0,5	6,2	9,4	13,0	-11,0	-8,1
16 au 22-11-06	1,0E-05	228	7,33	47	122,0	3,9	3,6	4,6	2,1	14,7	0,2	6,5	10,7	15,5	-10,7	-8,1
23 au 29-11-06	1,0E-05	210	7,5	46	122,0	4,1	3,6	4,7	2,1	14,9	0,0	6,6	10,4	15,3	-12,0	-8,1
30 au 06-12-06	1,0E-05	215	7,78	51	126,9	4,7	3,6	4,9	2,2	17,3	0,2	7,5	8,7	14,2	-13,0	-8,1
07 au 13-12-06	1,0E-05	206	7,56	34	109,8	4,3	3,6	4,9	2,2	16,1	0,1	7,3	9,6	15,5	-11,0	-8,1
14 au 20-12-06	1,0E-05	203	7,62	44	107,4	4,0	3,7	4,8	2,2	14,9	0,0	7,0	10,5	15,5	-11,6	-7,9
21 au 27-12-06	1,0E-05	191	7,32	43	102,5	4,3	3,4	4,9	2,4	14,6	0,0	6,1	7,7	11,2	-12,5	-8,3
28 au 03-01-07	1,0E-05	198	7,45	47	102,5	4,3	3,4	4,7	2,3	15,1	0,0	6,3	8,2	12,9	-12,9	-8,3
04 au 10-01-07	1,0E-05	200	7,37	48	97,6	4,1	3,5	4,8	2,2	15,2	0,0	6,4	9,0	15,5	-11,6	-8,1

Date	Débit (l/s)	C.E.	pH	SiO ₂	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	δ ¹³ C (‰)	δ ¹⁸ O (‰)
11 au 17-01-07	9,8E-06	196	7,24	51	102,5	4,3	3,7	5,1	2,5	15,9	0,5	6,6	8,6	15,5	-12,6	-7,6
18 au 24-01-07	9,9E-06	191	7,57	41	97,6	4,2	3,7	4,8	2,1	14,6	0,0	6,1	8,7	14,6	-10,6	-7,9
25 au 31-01-07	9,9E-06	180	7,49	44	97,6	4,4	3,7	5,0	2,2	14,4	0,0	6,0	8,1	13,4	-11,6	-8,1
01 au 07-02-07	9,9E-06	186	7,34	55	97,6	4,4	3,9	5,0	2,6	14,6	0,0	6,0	7,5	10,7	-13,5	-8,2
08 au 14-02-07	9,7E-06	187	7,25	51	97,6	4,4	3,7	5,0	2,4	15,0	0,0	6,4	8,0	13,2	-12,9	-8,2
15 au 21-02-07	9,8E-06	183	7,28	45	93,9	4,1	3,7	4,7	2,3	14,2	0,0	6,1	7,5	11,9	-13,0	-8,2
22 au 28-02-07	9,9E-06	180	7,54	47	100,0	4,1	3,7	5,2	2,4	14,7	0,0	6,2	7,8	11,0	-13,3	-8,2
01 au 07-03-07	9,9E-06	185	7,19	40	97,6	4,1	3,7	5,2	2,5	14,9	1,3	6,2	7,9	11,8	-12,5	-8,2
08 au 14-03-07	1,0E-05	181	7,1	44	90,3	4,0	3,6	5,1	2,4	15,6	0,0	5,8	7,2	11,7	-13,6	-7,7
15 au 21-03-07	1,0E-05	182	7,31	44	89,1	4,2	3,5	4,9	2,3	14,4	0,0	6,2	7,8	11,3	-13,0	-8,3
22 au 28-03-07	1,0E-05	175	7,08	46	87,8	4,3	3,8	5,0	2,4	14,0	0,0	5,9	6,8	10,3	-16,7	-8,2
29-03 au 04-04-07	1,0E-05	176	7,09	41	85,4	3,8	3,8	4,5	2,1	13,4	0,0	5,8	7,2	10,3	-14,584	-7,2
05 au 11-04-07	1,1E-05	181	7,09	41	102,5	4,1	3,9	4,8	2,0	13,3	0,2	5,8	8,3	12,7		
12 au 18-04-07	1,1E-05	192	7,06	40	114,7	3,9	3,8	4,4	2,0	14,6	0,0	6,4	8,0	12,2		
19 au 24-04-07	1,1E-05	196	7,1	49	114,7	4,2	3,8	4,9	2,0	14,3	0,2	6,3	9,2	14,8		
25 au 02-05-07	1,0E-05	197	7,12	47	119,6	4,5	3,8	4,9	2,1	15,7	0,1	6,9	8,9	13,7		
03 au 09-05-07	1,0E-05	197	7,09	44	112,2	4,1	3,7	4,8	2,3	16,6	0,0	7,1	9,3	13,7		
10 au 16-05-07	1,0E-05	199	7,46	47	115,9	4,1	3,6	4,9	2,1	15,2	0,1	6,4	8,0	13,2		
16 au 24-05-07	9,8E-06	207	7,29	37	119,6	4,3	3,7	4,8	2,1	15,7	0,0	6,8	9,3	13,8		
25 au 31-05-07	9,8E-06	207	7,29	37	119,6	4,3	3,7	4,8	2,1	15,7	0,0	6,8	9,3	13,8		
01 au 07-06-07	9,8E-06	209	7,05	43	122,0	4,1	3,6	4,7	2,0	15,5	0,0	6,6	8,5	15,3		

Annexe F : Analyses physico-chimiques, chimiques (mg.l⁻¹) et isotopiques de la ZS des Grosliers

Date	Débit (l/s)	T°C	C.E.	pH	SiO ₂	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	δ ¹³ C (‰)	δ ¹⁸ O (‰)	δ ² H (‰)
01 au 07-12-05	8,22	10,3	249	7,49	37	76,86	19,8	12,0	11,5	14,3	8,4	10,6	14,8			
08 au 14-12-05	8,22	10,3	250	7,67	38	78,08	19,2	11,9	11,4	14,2	8,0	9,8	15,0			
15 au 21-12-05	8,22	10,3	251	7,71	38	80,52	19,4	12,1	11,4	14,1	8,3	10,4	14,4			
22 au 28-12-05	8,22	10,3	249	7,65	36	78,08	19,8	12,1	11,5	14,3	8,6	10,4	13,8			
29 au 04-01-06	8,22	10,3	244	7,54	36	78,08	19,1	11,7	11,5	14,0	8,1	10,5	14,4			
05 au 11-01-06	8,22	10,3	247	7,64	38	90,28	21,0	12,5	12,1	15,0	8,7	11,0	15,2			
12 au 18-01-06	8,22	10,3	246	7,64	37	76,86	19,0	11,6	11,1	13,9	8,0	10,4	14,1			
19 au 25-01-06	8,22	10,3	244	7,55	40	80,52	19,1	11,2	11,1	13,7	7,7	9,6	15,3			
26 au 01-02-06	8,22	10,3	251	7,85	42	80,52	19,7	12,0	11,3	14,1	8,6	10,5	14,9			
02 au 08-02-06	8,22	10,3	256	7,78	37	80,52	19,3	11,8	11,4	14,0	8,1	10,4	13,9			
09 au 15-02-06	8,22	10,3	248	7,91	34	82,96	19,1	11,9	11,3	13,9	8,0	10,2	13,3			
16 au 22-02-06	8,22	10,3	252	7,53	37	79,3	19,5	12,2	11,7	14,0	8,2	10,4	14,0			
23 au 01-03-06	8,22	10,3	260	7,64	35	82,96	20,2	12,3	11,3	14,2	8,4	10,5	14,5			
02 au 08-03-06	9,28	10,3	251	7,86	36	84,18	20,4	12,4	11,7	14,1	8,3	10,3	13,6			
09 au 15-03-06	9,28	10,3	256	7,31	39	79,3	21,0	12,8	12,6	14,2	8,4	10,8	15,7			
16 au 22-03-06	10,49	10,3	262	7,53	37	82,96	23,6	13,6	12,7	15,1	9,1	11,0	16,0			
23 au 29-03-06	10,49	10,3	269	7,53	36	85,4	23,7	13,2	12,1	14,8	8,5	11,0	15,4			
30 au 05-04-06	10,49	10,3	262	7,23	38	78,08	25,1	13,8	12,2	15,5	9,4	10,7	15,4	-12,3	-9,1	-60
06 au 12-04-06	10,49	10,3	266	7,55	36	81,74	23,4	13,4	12,6	14,9	8,6	11,0	16,2	-12,3	-9,0	
13 au 19-04-06	10,49	10,3	273	7,83	37	85,4	23,7	13,9	13,5	14,8	8,6	11,1	15,3	-9,7	-8,6	
20 au 26-04-06	11,85	10,3	273	7,46	37	78,08	24,3	13,6	12,7	15,0	8,6	11,3	15,8	-12,8	-9,1	
27 au 03-05-06	10,49	10,3	272	7,03	36	80,52	24,4	13,7	12,5	14,9	8,5	11,2	15,7	-13,2	-9,1	-58
04 au 10-05-06	10,49	10,3	270	7,49	38	82,96	23,8	13,4	12,3	14,9	8,5	11,1	15,5	-11,6	-9,0	
11 au 17-05-06	10,49	10,3	269	7,34	36	81,74	23,5	13,1	12,1	14,9	8,6	11,0	15,4	-12,3	-8,5	
18 au 24-05-06	10,49	10,3	267	7,77	35	78,08	23,4	13,4	12,3	14,7	8,7	11,0	15,6	-11,7	-8,9	
25 au 31-05-06	9,28	10,3	269	7,61	38	80,52	23,2	13,2	12,1	14,9	8,6	11,1	15,2	-14,3	-8,5	
01 au 07-06-05	9,28	10,3	269	7,79	37	89,06	22,7	13,2	12,1	14,9	8,0	11,9	17,6	-12,4	-8,8	-62

Date	Débit (l/s)	T°C	C.E.	pH	SiO ₂	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	δ ¹³ C (‰)	δ ¹⁸ O (‰)	δ ² H (‰)
08 au 14-06-06	9,28	10,3	263	7,01	37	84,18	22,2	12,8	12,0	14,8	8,4	11,0	15,2	-12,1	-8,3	
15 au 21-06-06	9,28	10,3	261	7,02	37	82,96	22,3	12,8	12,0	14,6	7,8	11,9	17,5	-11,7	-8,9	
22 au 28-06-06	9,28	10,3	261	7,18	38	87,84	22,1	13,0	12,0	14,6	8,4	11,0	15,1	-12,5	-8,8	
29 au 05-07-06	9,28	10,3	259	6,97	35	91,5	22,0	12,6	11,8	14,5	7,8	11,6	17,1	-12,4	-8,6	-63
06 au 12-07-06	9,28	10,3	263	7	40	85,4	22,3	13,2	12,2	14,6	7,7	12,0	17,9	-12,8	-8,7	
13 au 19-07-06	9,28	10,3	263	6,97	33	82,96	22,4	13,2	12,1	14,6	7,7	12,0	17,6	-14,4	-9,1	
20 au 26-07-06	9,28	10,3	261	6,96	32	85,4	22,4	13,2	12,0	14,5	8,2	11,7	17,1	-17,0	-8,6	
27 au 02-08-06	9,28	10,3	263	6,96	33	86,01	22,0	13,0	11,9	14,5	7,7	11,9	17,4	-13,8	-8,8	-47
03 au 09-08-06	8,22	10,3	258	7	36	87,84	22,1	13,3	12,2	14,6	7,9	12,1	18,0	-13,3	-8,8	
10 au 16-08-06	8,22	10,3	263	7	37	90,28	21,6	12,9	12,0	14,4	7,8	11,9	17,5	-12,9	-9,0	
17 au 23-08-06	8,22	10,3	261	6,98	35	86,62	21,5	12,9	11,8	14,6	7,9	11,9	17,6	-13,6	-8,5	
24 au 30-08-06	8,22	10,3	264	7,18	37	86,01	21,5	12,8	11,9	14,4	7,6	11,9	17,3	-15,4	-8,9	
31 au 06-09-06	8,22	10,3	260	7,04	32	91,5	21,4	12,8	11,7	14,3	7,8	11,9	17,7	-12,7	-8,5	-60
07 au 13-09-06	8,22	10,3	257	6,92	34	90,28	21,6	13,0	11,9	14,4	7,9	11,9	17,6	-13,9	-8,9	
14 au 20-09-06	8,22	10,3	258	7,07	33	93,94	21,8	12,4	12,3	14,7	7,8	11,3	16,2	-12,7	-8,8	
21 au 27-09-06	8,22	10,3	258	7,26	39	91,5	21,5	12,1	12,2	14,7	7,9	11,4	16,0	-12,4	-8,7	
28 au 04-10-06	8,22	10,3	259	6,97	28	85,4	21,0	12,2	11,8	15,0	7,9	11,0	15,8	-13,3	-8,7	-60
05 au 11-10-06	8,22	10,3	259	6,88	35	85,4	21,4	12,2	12,2	14,8	8,1	11,1	16,6	-13,0	-9,0	
12 au 18-10-06	8,36	10,3	259	6,91	31	87,84	21,4	12,1	12,4	14,8	7,8	11,4	16,7	-12,2	-8,0	
19 au 25-10-06	8,22	10,3	260	7,03	31	91,5	21,2	12,2	12,2	14,6	8,0	11,7	18,5	-12,2	-8,8	
26 au 01-11-06	8,22	10,3	259	6,95	44	87,84	21,5	12,2	12,1	14,8	7,7	11,4	16,1	-12,2	-8,6	
02 au 08-11-06	8,22	10,3	257	6,77	36	86,62	20,9	11,8	12,2	15,2	7,9	11,1	16,2	-12,2	-8,9	-59
09 au 15-11-06	8,22	10,3	258	7,14	37	86,62	21,6	12,1	12,1	15,2	8,3	11,2	16,8	-12,8	-8,7	
16 au 22-11-06	8,22	10,3	257	7	35	85,4	21,5	12,0	12,2	15,1	8,4	10,8	17,4	-12,1	-8,8	
23 au 29-11-06	8,22	10,3	255	7,02	36	85,4	20,5	12,1	11,9	14,4	7,7	11,8	17,3	-11,6	-8,8	
30 au 06-12-06	8,22	10,3	256	6,8	34	78,08	21,0	11,6	12,0	14,3	7,5	11,0	16,5	-11,7	-8,5	-62
07 au 13-12-06	8,22	10,3	257	7,07	36	80,52	21,0	11,8	12,6	14,5	7,5	11,3	18,1	-12,3	-9,0	
14 au 20-12-06	8,22	10,3	254	6,93	41	90,28	21,0	12,1	12,5	14,3	7,6	11,3	17,6	-11,2	-8,9	
21 au 27-12-06	8,22	10,3	248	6,82	32	80,52	20,8	11,5	11,5	14,5	7,4	10,4	16,3	-13,1	-9,1	
28 au 03-01-07	8,22	10,3	252	6,84	45	80,52	20,0	11,5	11,6	14,8	7,7	10,8	16,0	-12,4	-8,9	-58
04 au 10-01-07	8,22	10,3	250	6,96	37	80,52	20,5	12,2	11,9	14,7	7,8	11,0	16,3	-12,3	-7,5	

Date	Débit (l/s)	T°C	C.E.	pH	SiO ₂	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	δ ¹³ C (‰)	δ ¹⁸ O (‰)	δ ² H (‰)
11 au 17-01-07	8,22	10,3	251	6,86	43	90,28	20,2	11,8	11,7	14,8	8,2	11,6	16,1	-12,2	-8,7	
18 au 24-01-07	8,22	10,3	250	6,9	34	82,96	20,1	11,9	11,5	14,6	7,4	12,2	17,3	-10,9	-8,9	
25 au 31-01-07	8,22	10,3	252	7	31	82,96	20,9	12,0	12,6	14,5	7,7	11,2	17,7	-10,8	-8,7	
01 au 07-02-07	8,22	10,3	252	6,88	37	85,4	20,4	12,1	11,8	14,5	7,5	11,9	17,4	-11,0	-8,8	-58
08 au 15-02-07	8,51	10,3	249	6,94	32	82,96	20,7	12,0	11,7	14,4	7,5	12,3	17,9	-11,0	-8,9	
16 au 22-02-07	9,28	10,3	251	7,06	33	80,52	21,0	11,9	12,3	14,0	8,3	11,8	16,4	-11,3	-8,9	
23 au 01-03-07	9,45	10,3	254	7,03	29	86,62	21,4	12,1	12,5	15,3	7,9	11,1	18,0	-11,8	-8,9	
02 au 08-03-07	10,49	10,3	258	6,83	30	82,96	21,7	12,8	13,3	14,1	7,6	11,9	17,6	-11,5	-8,6	-56
09 au 15-03-07	10,49	10,3	259	6,87	30	80,52	22,6	12,9	13,1	14,9	7,8	11,4	17,3	-12,1	-8,8	
16 au 22-03-07	10,49	10,3	264	6,96	33	80,52	23,4	13,1	12,9	15,7	7,9	10,5	17,5	-12,3	-8,9	
23 au 29-03-07	10,49	10,3	263	6,93	39	78,08	23,6	13,1	12,7	15,4	7,8	10,5	15,9	-13,441	-8,8	
30- au 06-04-07	10,49	10,3	259	6,81	42	82,96	21,7	13,0	11,7	14,7	7,7	10,7	15,5	-11,7	-9,2	-57
07 au 11-04-07	9,45	10,3	259	6,58	37	75,64	22,5	13,3	12,0	14,7	7,5	11,1	15,8			
12 au 18-04-07	9,28	10,3	256	6,67	38	80,52	22,4	12,7	12,0	15,0	7,8	11,3	16,5			
19 au 25-04-07	9,28	10,3	254	6,73	30	79,3	21,8	13,0	11,9	14,7	7,3	11,7	17,7			
25 au 02-05-07	9,28	10,3	256	6,79	36	82,96	22,0	12,2	12,1	14,3	8,8	12,0	17,3			
03 au 09-05-07	9,28	10,3	255	6,68	34	78,08	22,1	11,7	12,1	14,6	7,5	11,5	16,4			
10 au 16-05-07	9,28	10,3	256	6,83	35	82,96	21,6	12,2	11,9	14,6	7,6	11,3	16,5			
16 au 24-05-07	9,28	10,3	256	6,85	35	84,18	21,5	12,9	12,0	14,8	7,5	10,1	16,4			
25 au 31-05-07	9,28	10,3	257	6,88	36	85,4	21,4	12,9	11,9	14,5	7,5	10,2	16,8			
01 au 07-06-07	9,28	10,3	254	6,66	33	82,96	21,3	12,2	11,9	14,5	7,6	11,2	15,8			

Annexe G : Analyses physico-chimiques, chimiques (mg.l⁻¹) et isotopiques de la ZS d'Argnat (analyses hebdomadaires)

Nom	Débit (l/s)	C.E.	pH	SiO ₂	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
05/10/2006	111	210	6,57	43	80,5	14,2	6,9	8,2	12,9	7,3	10,8	15,1
12/10/2006	111,25	210	7	35	83,0	14,1	6,9	8,3	12,5	7,1	10,4	14,5
19/10/2006	111,5	210	6,65	34	85,4	14,0	6,9	8,4	12,2	6,9	9,9	13,8
26/10/2006	110,5	209	6,68	35	83,0	14,3	6,7	8,4	13,5	7,9	11,0	17,2
02/11/2006	110	209	6,72	33	85,4	14,0	6,8	8,2	14,6	8,2	11,8	17,2
09/11/2006	109	212	6,67	31	80,5	14,8	6,7	9,1	13,3	7,1	9,4	16,3
16/11/2006	109	211	6,65	33	92,7	14,1	6,9	8,2	12,9	7,4	10,0	15,7
23/11/2006	107	212	6,82	32	85,4	13,8	6,7	8,3	13,1	7,5	11,0	16,3
30/11/2006	108	212	6,98	33	96,2	13,9	6,7	8,0	11,9	6,6	9,7	13,6
07/12/2006	108	213	6,46	31	84,2	14,2	6,8	8,5	13,6	8,0	11,0	16,5
14/12/2006	107	212	6,67	33	83,0	14,1	7,2	8,3	12,7	7,2	10,9	15,2
21/12/2006	107	209	6,77	29	87,8	14,2	7,1	8,2	12,7	7,2	10,9	15,1
28/12/2006	107	212	6,49	35	80,5	14,0	6,5	8,0	13,1	7,7	10,7	16,4
04/01/2007	106	213	6,44	38	90,3	14,2	7,0	8,3	13,6	7,8	11,1	17,6
11/01/2007	106			32	85,4	14,5	6,6	8,1	13,6	7,7	10,9	17,3
18/01/2007	105			29	90,3	14,3	6,9	8,7	13,6	8,5	11,3	16,8
25/01/2007	105			32	73,2	27,1	24,9	16,9	22,9	11,8	17,3	27,2
01/02/2007	106			28	80,5	14,4	6,8	8,7	12,8	6,5	9,5	14,3
08/02/2007	106	211	6,66	32	80,5	14,5	7,1	8,3	14,2	8,4	11,8	17,2
15/02/2007	107	212	6,41	34	85,4	14,2	6,7	8,4	14,2	8,4	11,9	17,3
22/02/2007	108	210	6,68	35	85,4	14,7	7,1	8,3	13,1	6,8	9,8	13,9
01/03/2007	112	210	6,67	33	80,5	14,5	7,0	8,4	13,4	7,6	10,2	20,8
08/03/2007	115,5	210	6,49	30	80,5	14,3	6,8	8,3	13,4	7,5	10,4	16,7
15/03/2007	119	210	6,52	32	86,6	14,6	6,8	8,3	12,9	7,7	10,2	15,5
22/03/2007	121	210	6,48	33	85,4	14,2	6,8	8,2	13,3	7,3	10,2	17,5
29/03/2007	123	211	6,47	33	80,5	14,3	6,9	8,3	13,1	7,6	10,2	15,5
07/04/2007	125	211	6,65	34	80,5	14,2	6,4	8,0	13,4	7,9	11,1	17,0
13/04/2007	125	211	6,51	34	85,4	14,4	6,6	8,2	12,7	6,6	9,4	12,8
19/04/2007	123	210	6,38	33	83,0	14,4	5,5	8,1	13,0	7,6	11,2	19,8
25/04/2007	122	210	6,66	32	83,0	14,5	7,6	8,2	12,2	6,6	9,8	14,3
03/05/2007	122	211	6,64	33	80,5	14,4	6,8	8,3	14,2	8,5	12,1	18,4
08/05/2007	120	211	6,57	32	81,7	12,0	5,3	7,0	12,6	7,4	10,6	15,3
15/05/2007	118	211	6,8	27	80,5	14,4	12,9	8,1	13,2	11,6	10,3	17,1
21/05/2007	116,75	211	6,8	30	83,0	14,2	6,6	8,0	12,8	7,6	11,1	16,8
31/05/2007	115,5	210	6,81	31	83,0	13,8	7,0	7,9	12,9	7,6	10,7	16,1
07/06/2007	114,5	210	6,79	37	80,5	14,6	7,7	8,1	12,8	7,6	10,3	16,8

Annexe H : Analyses physico-chimiques, chimiques (mg.l⁻¹) et isotopiques de la ZNS d'Argnat (analyses hebdomadaires)

Date	Débit	C.E.	pH	SiO ₂	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
05 au 11-10-06	4,5E-06	145	6,8	25	68,3	5,6	2,5	12,9	11,1	7,2	7,0	11,5
12 au 18-10-06	4,5E-06	141	6,75	20	53,7	5,6	2,1	12,6	9,7	6,4	6,0	7,9
19 au 25-10-06	3,8E-06	139	6,77	34	61,0	5,7	2,1	12,5	10,0	6,3	6,6	8,5
26 au 01-11-06	4,5E-06	140	6,9	28	57,3	5,6	2,0	12,2	10,1	6,5	6,5	8,6
02 au 08-11-06	4,5E-06	123	6,82	24	46,4	6,2	2,4	13,2	10,7	7,7	4,6	10,2
09 au 15-11-06	4,5E-06	128	6,89	24	53,7	5,7	2,2	12,6	9,6	6,0	5,9	7,9
16 au 22-11-06	4,3E-06	131	6,71	27	48,8	5,7	2,1	12,7	9,6	5,9	5,9	7,6
23 au 29-11-06	4,1E-06	132	6,91	22	48,8	5,8	2,1	12,6	9,8	6,3	6,1	8,4
30 au 06-12-06	4,2E-06	129	6,88	21	48,8	5,7	2,1	12,7	9,5	5,7	5,8	7,6
07 au 13-12-06	4,2E-06	123	6,72	26	42,7	5,3	2,1	11,8	8,3	5,2	4,8	6,7
14 au 20-12-06	4,0E-06	120	7,06	21	45,1	6,1	2,2	13,2	9,2	5,5	5,4	7,5
21 au 27-12-06	3,8E-06	115	6,47	24	36,6	6,2	1,3	11,9	8,0	5,0	3,8	5,6
28 au 03-01-07	5,2E-06	125	6,57	25	43,9	5,6	1,6	12,5	10,0	6,2	5,8	8,8
04 au 10-01-07	2,9E-06	120	6,6	24	42,0	5,7	1,9	12,1	9,8	6,6	5,8	8,9
11 au 17-01-07	3,3E-06	121	6,7	19	41,0	5,8	1,6	13,5	9,6	5,4	5,1	8,8
18 au 24-01-07	4,0E-06	120	6,7	23	42,0	6,5	2,2	13,7	9,7	5,4	5,0	11,2
25 au 31-01-07	3,5E-06	118	6,8	23	40,0	7,2	2,0	13,5	9,2	5,8	3,8	5,3
01 au 07-02-07	3,6E-06	117	6,74	22	36,6	6,2	2,2	13,2	8,9	5,1	4,7	6,3
08 au 14-02-07	4,1E-06	120	6,74	23	48,8	5,6	1,9	12,5	8,9	5,1	4,9	6,2
15 au 21-02-07	4,6E-06	128	7,23	24	48,8	5,7	1,6	13,4	10,1	6,3	5,5	10,1
22 au 28-02-07	4,9E-06	128,5	7,14	23	48,8	5,7	1,5	13,7	10,4	6,2	5,6	9,0
01 au 07-03-07	5,1E-06	129	7,05	24	48,8	5,6	1,5	13,9	10,6	6,2	5,7	8,0
08 au 14-03-07	8,6E-06	119	6,52	22	39,0	5,8	1,5	14,0	9,6	6,2	5,3	8,9
15 au 21-03-07	8,3E-06	118	6,8	24	36,6	5,3	1,4	14,0	9,3	6,0	5,2	7,4
22 au 28-03-07	9,6E-06	112	6,61	23	42,7	5,3	1,3	13,6	9,0	5,7	4,8	7,3
29 au 07-04-07	1,1E-05	121	6,57	28	46,4	6,1	1,8	13,3	8,7	5,8	4,5	5,7
07 au 11-04-07	9,3E-06	116	6,51	27	39,0	5,4	1,1	13,5	9,9	6,7	6,1	10,1
12 au 18-04-07	7,6E-06	116	6,48	24	30,5	5,4	1,5	13,2	8,8	6,5	5,1	9,1
19 au 25-04-07	7,5E-06	111	7,12	24	36,6	5,5	1,8	13,0	8,3	5,1	4,3	6,8
25 au 02-05-07	7,3E-06	113	6,61	26	37,8	5,5	1,2	13,1	9,9	6,6	5,7	8,6
03 au 09-05-07	7,4E-06	117	6,76	27	42,7	7,3	0,4	13,0	10,2	10,5	6,1	8,9
10 au 16-05-07	7,3E-06	119	6,98	27	45,0	5,4	1,7	12,9	9,1	6,2	5,4	8,8
16 au 24-05-07	6,5E-06	122	6,97	25	46,4	5,3	1,7	12,7	9,2	6,3	5,4	10,6
25 au 31-05-07	6,5E-06	122	6,97	25	46,4	5,3	1,7	12,7	9,2	6,3	5,4	10,6
01 au 07-06-07	6,4E-06	128	6,79	25	48,8	5,3	1,9	12,5	9,7	6,4	5,8	8,8

Annexe I : Analyses physico-chimiques, chimiques (mg.l⁻¹) et isotopiques mensuelles

Nom	T°C	C.E.	pH	SiO ₂	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	δ ¹³ C (‰)	δ ¹⁸ O (‰)	δ ² H (‰)
Egale 2005-12	8,1	131	6,48	23	41,5	6,3	3,2	9,7	5,7	2,4	4,5	11,3			
Egale 2006-01	7,9	132	7,19	22	41,5	9,3	4,1	9,5	5,8	2,6	4,8	11,7			
Egale 2006-02	8,2	135	7,2	23	48,8	9,4	5,1	9,4	6,2	2,6	4,6	11,4			
Egale 2006-03	8,4	130	7,57	24	42,7	10,1	7,1	7,5	6,3	2,6	4,4	10,6			
Egale 2006-04	N,D	119	7,19	22	42,7	8,7	4,4	6,7	6,0	2,7	4,2	10,3	-18,7	-8,8	-57
Egale 2006-05	8,7	126	6,71	22	41,5	7,3	4,5	7,0	5,7	2,5	4,4	10,7	-19,6	-9,0	-58
Egale 2006-06	8,7	123	7,14	19	48,8	7,2	3,8	7,6	5,7	1,9	4,7	12,1	-18,5	-9,0	-72
Egale 2006-07	9	138	7,01	22	52,5	8,4	4,6	8,1	6,0	2,1	5,4	13,9	-20,3	-9,0	-64
Egale 2006-08	8,8	147	6,96	16	61,0	8,8	3,8	9,1	6,1	2,1	5,5	16,9	-17,6	-8,8	-60
Egale 2006-09	8,9	149	7,07	24	61,0	8,2	3,6	8,7	6,2	2,2	5,6	14,8	-15,4	-8,8	-57
Egale 2006-10	8,8	147	6,69	23	56,1	11,4	3,6	8,5	6,7	2,2	5,3	13,9	-17,3	-8,6	-56
Egale 2006-11	8,9	149	6,87	20	61,0	9,1	4,7	8,7	6,6	2,6	6,2	16,4	-15,0	-8,6	-59
Egale 2006-12	8,8	159	6,79	25	58,6	10,7	6,5	8,4	7,1	2,5	5,9	15,7	-16,1	-8,9	-56
Egale 2007-01	8,7	138	6,56	23	53,7	8,3	3,9	8,5	6,1	1,9	4,5	11,8	-17,4	-9,0	-60
Egale 2007-02	8,7	129	6,93	20	48,8	8,0	4,3	8,6	5,5	1,9	5,1	13,4	-15,9	-8,9	-55
Egale 2007-03	8,9	133	6,78	23	48,8	8,1	5,7	7,6	5,9	1,9	4,8	12,9	-17,3	-8,8	-60
Egale 2007-04	8,9	117	6,81	29	46,4	7,0	4,6	7,1	5,3	1,7	4,3	11,4	-19,0	-8,2	-57
Egale 2007-05	8,8	126	6,68	16	48,8	7,1	3,8	7,4	5,8	1,9	4,6	12,4			
Egale 2007-06	9	134	6,8	23	48,8	8,3	3,8	8,2	5,9	1,9	5,0	12,6			
Argnat 2005-12	8,5	209	7,33	38	74,4	14,1	6,7	7,9	12,9	7,4	9,0	11,5			
Argnat 2006-01	8,3	205	7,05	32	78,1	13,7	7,0	7,9	13,1	7,0	8,5	11,4			
Argnat 2006-02	8,6	213	6,85	35	80,5	13,6	6,8	7,8	12,6	7,2	9,2	12,1			
Argnat 2006-03	8,6	211	6,94	37	85,4	13,7	6,8	7,9	12,8	7,3	8,9	12,0			
Argnat 2006-04	8,6	209	6,65	37	73,2	13,4	6,5	7,8	12,6	7,3	9,1	12,1	-10,8	-9,1	-60
Argnat 2006-05	8,6	212	6,68	33	78,1	13,5	6,7	7,6	12,5	7,2	9,2	11,9	-10,3	-8,9	-58
Argnat 2006-06	8,6	210	6,77	38	79,3	14,0	7,0	7,7	12,6	6,8	9,5	13,2	-6,8	-9,5	-67

Nom	T°C	C.E.	pH	SiO ₂	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	δ ¹³ C (‰)	δ ¹⁸ O (‰)	δ ² H (‰)
Argnat 2006-07	8,6	209	6,81	37	80,5	14,0	7,1	7,8	12,7	6,6	9,6	13,3	-8,1	-9,1	-58
Argnat 2006-08	8,6	209	6,66	35	80,5	13,9	5,7	8,5	12,6	6,5	9,2	13,9	-9,1	-8,8	-59
Argnat 2006-09	8,6	209	6,6	39	83,0	14,3	6,9	8,8	12,8	6,5	9,3	14,8	-9,3	-9,1	-59
Argnat 2006-10	8,6	210	6,57	35	80,5	14,4	6,9	8,2	13,1	6,8	9,5	13,5	-9,3	-9,0	-58
Argnat 2006-11	8,6	212	6,67	36	80,5	14,8	6,7	9,1	13,3	7,1	9,4	16,3	-9,3	-9,0	-59
Argnat 2006-12	8,6	213	6,46	31	84,2	14,2	6,8	8,5	13,6	7,1	9,2	12,5	-9,9	-9,1	-58
Argnat 2007-01	8,6	212	6,49	38	90,3	14,2	7,0	8,3	13,6	6,9	9,2	13,4	-9,3	-9,2	-59
Argnat 2007-02	8,6	211	6,66	39	80,5	14,4	6,8	8,7	12,8	6,5	9,5	14,3	-10,0	-9,1	-58
Argnat 2007-03	8,6	210	6,67	37	80,5	14,3	6,8	8,3	13,3	6,6	8,6	12,7	-8,9	-9,1	-60
Argnat 2007-04	8,6	211	6,65	34	80,5	14,2	6,4	8,0	13,3	7,0	9,2	13,0	-11,1	-9,0	-58
Argnat 2007-05	8,6	211	6,64	33	80,5	14,4	6,8	8,3	14,2	7,5	10,1	14,1			
Argnat 2007-06	8,6	210	6,79	37	80,5	14,5	7,2	8,7	13,0	6,6	9,5	14,4			
Féligonde 2005-12	9,8	222	7,32	41	68,3	17,2	9,6	9,8	13,7	7,5	9,1	13,6			
Féligonde 2006-01	9	221	7,73	34	68,8	19,0	9,6	9,5	14,0	7,5	8,9	12,5			
Féligonde 2006-02	8,9	225	7,74	37	70,8	18,0	9,2	9,7	14,4	7,2	8,6	12,8			
Féligonde 2006-03	9,5	238	7,82	36	72,2	21,7	9,9	9,6	14,8	7,6	9,3	13,2			
Féligonde 2006-04	9,7	N,D	7,4	36	73,2	28,5	12,5	9,9	16,5	8,0	9,9	13,4	-11,9	-8,8	-62
Féligonde 2006-05	9,9	263	7,16	35	73,2	26,2	13,0	10,1	16,2	7,6	10,8	16,7	-13,9	-9,2	-60
Féligonde 2006-06	9,9	254	7,36	34	86,6	22,4	11,7	9,9	15,4	7,4	10,8	16,7	-14,6	-8,7	-61
Féligonde 2006-07	10,1	250	6,99	30	83,0	19,6	13,6	10,1	14,4	7,6	10,6	17,1	-14,4	-8,5	-61
Féligonde 2006-08	10,3	248	7,14	31	85,4	20,3	10,5	10,4	14,8	7,2	9,1	13,6	-16,1	-9,1	-60
Féligonde 2006-09	11,5	237	6,92	34	81,7	18,8	9,9	10,1	13,9	7,3	10,8	16,6	-15,4	-8,7	-59
Féligonde 2006-10	10,2	239	7,13	28	80,5	19,2	10,1	10,0	14,9	7,4	9,5	16,1	-14,3	-8,9	-57
Féligonde 2006-11	10	237	7,22	37	85,4	18,6	9,7	10,2	14,9	7,2	9,8	14,7	-14,6	-8,8	-60
Féligonde 2006-12	9,9	234	7,05	35	79,3	18,9	10,2	10,2	15,0	7,0	9,6	14,1	-13,9	-9,3	-58
Féligonde 2007-01	9,7	227	7,15	37	92,7	17,9	8,8	9,2	14,0	6,7	8,7	12,7	-14,2	-8,9	-61
Féligonde 2007-02	9,7	227	7,09	36	78,1	20,8	13,2	10,1	16,9	7,5	10,0	16,3	-16,8	-9,0	-60
Féligonde 2007-03	9,7	247	7,14	29	78,1	23,7	12,6	10,1	15,7	7,2	8,9	13,7	-13,1	-8,9	-55
Féligonde 2007-04	9,8	242	7,16	26	73,2	22,4	13,0	9,9	14,5	6,9	10,3	16,3	-14,8	-8,7	-57
Féligonde 2007-05	10	242	7,02	33	80,5	21,0	11,8	10,5	15,1	7,0	10,6	17,0			

Nom	T°C	C.E.	pH	SiO ₂	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	δ ¹³ C (‰)	δ ¹⁸ O (‰)	δ ² H (‰)
Féligonde 2007-06	10,2	236	7,25	28	83,0	19,7	11,0	10,5	14,6	6,9	10,1	17,7			
Malauzat 2005-12	9,9	420	7,95	42	104,9	44,4	35,9	17,8	20,6	14,9	16,3	26,4			
Malauzat 2006-01	9,7	419	8,02	40	97,6	45,6	36,3	17,8	20,7	15,1	16,2	25,6			
Malauzat 2006-02	9,9	420	8	43	93,9	44,3	34,2	17,5	20,6	14,4	16,2	26,7			
Malauzat 2006-03	10	405	7,41	47	101,3	42,8	29,5	16,5	20,7	12,7	15,6	25,4			
Malauzat 2006-04	10,2	417	7,17	39	86,6	52,1	35,5	15,6	20,9	15,1	15,8	26,3	-14,7	-8,2	-59
Malauzat 2006-05	10,3	401	7,04	46	83,0	52,1	31,9	15,1	21,6	17,2	15,1	25,5	-15,5	-8,3	-57
Malauzat 2006-06	10,2	414	7,43	44	80,5	48,9	32,5	16,2	20,3	13,2	16,8	28,7	-16,6	-8,3	-56
Malauzat 2006-07	10,4	459	6,97	44	109,8	56,5	39,4	18,1	24,0	14,8	18,9	32,7	-15,6	-8,1	-59
Malauzat 2006-08	9,8	416	6,8	41	108,6	51,2	30,1	16,5	20,7	11,5	19,4	33,1	-17,3	-8,1	-61
Malauzat 2006-09	10,1	425	6,71	51	100,0	52,4	30,1	17,1	20,2	11,1	19,2	33,4	-16,1	-8,3	-55
Malauzat 2006-10	10,1	447	6,84	35	102,5	55,0	32,7	17,1	21,9	11,2	18,8	31,8	-15,7	-8,3	-54
Malauzat 2006-11	10,1	424	7,43	45	109,8	49,5	30,5	17,2	21,9	11,6	17,6	30,5	-15,1	-8,1	-50
Malauzat 2006-12	10,1	414	7,3	52	109,8	47,0	28,4	17,0	20,5	10,9	18,1	31,3	-15,9	-8,0	-55
Malauzat 2007-01	10,1	408	6,99	46	109,8	44,2	25,7	16,3	22,5	10,9	16,4	27,8	-16,8	-8,2	-57
Malauzat 2007-02	10,3	433	7,09	43	108,6	53,6	26,8	16,6	23,4	10,7	18,4	32,4	-19,5	-8,0	-58
Malauzat 2007-03	10,5	425	7,12	54	109,8	47,1	31,4	17,3	24,5	13,2	15,3	26,1	-16,0	-8,1	-55
Malauzat 2007-04	10,8	410	6,83	46	102,5	47,6	30,6	16,7	24,8	13,4	16,7	28,4	-13,4	-8,5	-55
Malauzat 2007-05	10,7	420	6,96	46	102,5	48,2	29,9	16,1	25,1	13,6	18,0	30,8			
Malauzat 2007-06	10,6	420	7	46	107,4	50,3	30,6	16,5	22,7	11,7	17,3	29,4			
Reilhac 2005-12	9,3	284	8,28	39	80,5	19,9	26,0	12,5	15,1	8,8	12,3	18,0			
Reilhac 2006-01	9,9	272	7,72	37	73,2	20,2	24,7	12,1	14,7	8,2	11,8	16,4			
Reilhac 2006-02	10,1	278	7,74	36	83,0	19,8	23,9	12,1	14,7	8,3	11,6	16,2			
Reilhac 2006-03	10,4	291	7,57	34	75,6	21,8	29,1	12,7	14,8	8,4	12,1	16,3			
Reilhac 2006-04	10,4	311	7,14	36	80,5	25,5	33,3	13,4	16,0	8,6	13,3	19,0	-17,3	-8,4	-59
Reilhac 2006-05	10,7	326	7,2	36	80,5	25,9	37,2	14,0	16,5	9,0	13,9	20,1	-14,9	-8,7	-56
Reilhac 2006-06															
Reilhac 2006-07	11	319	7,07	38	91,5	22,4	34,3	13,6	15,7	8,1	15,0	22,7	-14,9	-9,0	-62
Reilhac 2006-08	11,1	326	7,02	31	102,5	22,1	34,3	14,2	15,5	8,2	16,1	24,2	-16,1	-8,4	-59
Reilhac 2006-09	11,6	316	6,9	37	108,6	21,2	32,0	13,7	15,6	8,9	16,4	24,5	-15,8	-8,5	-60

Nom	T°C	C.E.	pH	SiO ₂	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	δ ¹³ C (‰)	δ ¹⁸ O (‰)	δ ² H (‰)
Reilhac 2006-10	10,8	310	6,98	36	98,8	20,6	30,2	13,3	16,1	8,2	13,9	22,3	-14,9	-8,6	-59
Reilhac 2006-11	11,1	305	7,2	37	100,0	21,0	30,5	13,4	15,4	7,9	14,1	21,0	-13,8	-8,7	-60
Reilhac 2006-12	10,5	305	7,1	33	92,7	20,7	29,7	13,4	17,2	8,1	13,4	26,6	-13,7	-9,0	-57
Reilhac 2007-01	N,D	N,D	N,D	35	92,7	21,1	29,6	13,3	16,1	8,2	13,7	20,3	-15,2	-8,9	-59
Reilhac 2007-02															
Reilhac 2007-03	10,4	333	7,21	35	97,6	22,8	42,4	15,2	16,9	8,3	14,1	21,8	-14,8	-8,7	-56
Reilhac 2007-04	11	325	6,9	38	85,4	24,0	37,9	14,5	16,6	8,8	15,1	23,5	-15,0	-8,7	-59
Reilhac 2007-05	11	320	7	38	85,4	21,2	19,1	11,6	15,2	7,4	11,4	18,7			
Reilhac 2007-06	11,2	317	7,03	33	97,6	22,4	34,0	13,6	16,5	8,4	14,5	21,0			
Vernède 2005-12	9,3	221	6,41	39	73,2	17,3	8,4	9,2	13,9	7,3	9,0	12,1			
Vernède 2006-01	9,1	228	7,25	35	68,3	20,2	8,8	9,4	14,8	7,5	9,3	13,3			
Vernède 2006-02	9,2	227	7,27	37	73,2	17,6	8,3	9,2	13,7	7,4	9,1	14,4			
Vernède 2006-03	9,4	237	7,22	34	73,2	22,3	9,7	9,4	15,1	8,1	9,1	12,6			
Vernède 2006-04	9,5	255	6,9	37	73,2	28,3	11,1	9,3	16,7	8,2	9,6	14,7	-11,7	-8,8	-58
Vernède 2006-05	9,7	243	6,91	35	73,2	23,9	10,5	9,3	15,5	7,0	9,9	15,3	-12,6	-8,8	-58
Vernède 2006-06	9,9	239	6,32	35	73,2	21,5	9,9	9,4	15,0	7,4	9,2	13,2	-12,1	-9,1	-60
Vernède 2006-07	9,9	240	6,95	36	73,2	22,8	10,6	9,5	15,5	6,9	10,0	15,6	-11,7	-9,0	-60
Vernède 2006-08	9,9	229	6,89	37	86,6	19,4	8,6	9,5	14,4	7,2	10,8	16,7	-12,0	-9,0	-60
Vernède 2006-09	9,9	226	6,84	36	80,5	18,7	9,0	9,7	14,3	7,0	10,9	16,3	-10,9	-8,9	-61
Vernède 2006-10	9,8	229	6,72	30	73,2	20,3	9,4	10,0	15,4	7,1	9,7	14,5	-11,1	-8,9	-61
Vernède 2006-11	9,6	225	6,95	35	79,3	18,1	8,8	9,8	14,9	6,8	9,4	13,4	-10,4	-8,9	-58
Vernède 2006-12	9,5	227	6,83	48	80,5	18,6	9,0	9,9	15,0	6,9	9,4	13,5	-10,2	-9,3	-60
Vernède 2007-01	9,5	225	6,73	30	73,2	19,2	9,1	9,7	15,2	6,9	8,7	12,7	-10,3	-9,0	-60
Vernède 2007-02	9,4	233	6,79	39	73,2	21,3	9,2	9,6	15,3	6,8	9,7	15,2	-10,8	-8,9	-61
Vernède 2007-03	9,5	241	6,88	34	73,2	24,3	10,5	10,3	16,0	6,9	9,8	17,2	-12,0	-8,8	-57
Vernède 2007-04	9,5	233	6,79	35	76,9	21,7	10,8	9,4	14,5	6,4	9,7	15,2	-13,5	-8,8	-60
Vernède 2007-05	9,8	231	6,91	37	78,1	21,2	9,7	10,2	15,2	6,7	9,5	15,8			
Vernède 2007-06	9,8	226	6,82	30	85,4	19,7	9,1	9,7	14,7	6,8	9,5	14,0			
Vergnes 2005-12	9,7	241	8,12	37	80,5	18,5	10,4	10,4	13,9	8,2	10,3	14,2			
Vergnes 2006-01	9,6	239	7,56	37	79,3	19,2	10,1	10,1	14,1	7,9	10,2	13,8			

Nom	T°C	C.E.	pH	SiO ₂	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	δ ¹³ C (‰)	δ ¹⁸ O (‰)	δ ² H (‰)
Vergnes 2006-02	9,7	240	7,52	36	78,1	18,4	9,8	10,0	13,9	7,9	10,0	13,5			
Vergnes 2006-03	10,1	244	7,54	34	80,5	18,8	10,1	10,1	13,9	7,9	10,1	13,0			
Vergnes 2006-04	9,8	253	7,42	36	81,7	21,9	10,3	10,2	14,6	8,0	10,5	14,5	-11,5	-9,2	-60
Vergnes 2006-05	10,1	253	7,19	35	83,0	19,3	9,5	9,3	12,9	7,2	9,7	13,5	-10,5	-9,1	-60
Vergnes 2006-06	10,1	251	7,1	37	85,4	20,8	10,6	10,3	14,3	7,4	11,2	16,4	-10,3	-8,8	-58
Vergnes 2006-07	10,3	252	7,15	34	86,6	21,6	10,8	10,3	14,5	7,3	11,5	18,6	-11,6	-8,8	-58
Vergnes 2006-08	10,1	246	7,05	33	92,7	19,8	10,2	10,3	13,9	7,9	12,3	18,0	-11,3	-8,5	-58
Vergnes 2006-09	10,1	245	7,08	29	97,6	19,0	10,4	9,9	14,4	7,2	10,3	14,5	-11,1	-8,8	-59
Vergnes 2006-10	9,9	241	7,1	35	85,4	19,8	10,4	10,4	14,2	7,1	10,5	14,7	-10,4	-9,0	-63
Vergnes 2006-11	9,9	240	7,15	42	83,0	19,1	10,3	10,4	13,8	7,9	12,2	17,6	-12,6	-8,9	-60
Vergnes 2006-12	9,7	240	7,53	33	84,2	19,7	10,1	10,4	14,7	7,4	10,5	16,7	-14,2	-8,9	-59
Vergnes 2007-01	10	240	6,81	36	87,8	18,4	9,5	10,0	14,5	7,2	10,3	15,1	-10,8	-8,2	-60
Vergnes 2007-02	10	240	7,03	38	85,4	19,4	9,9	10,3	14,2	7,4	10,5	15,0	-11,5	-9,0	-60
Vergnes 2007-03	10	241	7,16	32	97,6	20,1	10,7	10,2	13,6	7,2	11,9	17,1	-11,9	-9,1	-56
Vergnes 2007-04	10	247	7,09	35	83,0	20,6	10,9	10,5	13,5	7,0	11,1	16,3	-10,9	-9,2	-57
Vergnes 2007-05	10,2	247	7,53	35	85,4	20,8	10,7	11,2	14,4	7,2	10,9	17,4			
Vergnes 2007-06	10,3	244	7,26	37	86,6	20,2	10,6	11,0	14,2	7,2	10,7	16,7			
Blanzat 2005-12	10	384	7,08	39	159,8	24,4	27,1	18,0	18,8	8,4	17,1	30,4			
Blanzat 2006-01	10,9	391	7,26	38	134,2	25,4	29,2	19,4	19,0	8,3	17,7	29,5			
Blanzat 2006-02	10,9	420	7,26	36	146,4	25,7	30,7	19,1	19,1	8,5	18,3	32,3			
Blanzat 2006-03	N,D	418	7,43	36	146,4	26,7	30,2	21,9	20,0	8,8	18,7	32,3			
Blanzat 2006-04	N,D	410	7,06	40	144,0	26,3	27,2	20,4	19,7	9,5	17,7	31,8	-14,5	-8,3	-57
Blanzat 2006-05	11,6	424	7,2	36	150,1	27,7	28,8	20,2	20,3	9,5	18,0	31,4	-14,8	-8,3	-55
Blanzat 2006-06	11,8	423	7,26	35	146,4	28,6	29,7	19,8	21,2	8,9	19,7	35,3	-15,2	-8,6	-55
Blanzat 2006-07	12,2	420	7,13	36	156,2	28,6	30,3	19,0	22,0	9,5	19,0	34,5	-14,9	-8,2	-58
Blanzat 2006-08	12,4	407	7,04	42	150,1	26,6	29,3	20,4	21,1	9,3	18,2	32,9	-14,9	-8,1	-55
Blanzat 2006-09	12,5	415	7	33	163,5	23,9	27,4	20,3	18,7	8,7	20,8	37,1	-15,6	-8,1	-58
Blanzat 2006-10	12,3	398	6,95	35	146,4	23,0	23,2	18,2	20,1	8,6	17,0	29,6	-14,8	-8,6	-57
Blanzat 2006-11	12,1	369	7,03	41	150,1	24,0	24,7	18,7	19,7	8,2	16,9	30,5	-14,7	-7,9	-57
Blanzat 2006-12	11,9	381	6,82	36	146,4	23,2	24,8	18,2	17,9	8,0	19,0	33,4	-13,5	-8,8	-56

Nom	T°C	C.E.	pH	SiO ₂	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	δ ¹³ C (‰)	δ ¹⁸ O (‰)	δ ² H (‰)
Blanzat 2007-01	11,5	365	6,72	39	153,7	22,8	23,1	17,7	20,1	8,1	16,0	28,0	-14,7	-8,7	-54
Blanzat 2007-02	11,4	384	6,89	37	144,0	25,0	24,7	19,1	18,3	8,3	19,4	33,3	-13,4	-8,3	-56
Blanzat 2007-03	11,6	408	6,95	38	151,3	26,9	29,1	19,9	21,2	8,9	17,6	29,9	-14,8	-8,2	-52
Blanzat 2007-04	11,8	419	7	28	157,4	26,9	33,9	21,1	18,9	8,0	20,4	36,5	-15,2	-8,1	-53
Blanzat 2007-05	11,8	422	7,04	33	165,9	26,9	31,2	20,7	24,0	8,9	20,8	35,8			
Blanzat 2007-06	11,8	424	6,98	39	153,7	26,7	32,2	21,3	21,1	8,2	20,1	35,4			
G.S.Reilhat 2006-04	10,1	267	7,14	38	73,2	25,9	19,1	10,5	15,8	8,2	10,7	15,5	-13,5	-9,0	-58
G.S.Reilhat 2006-05	10,1	276	7,74	35	70,8	24,7	20,4	10,9	15,7	8,2	11,0	15,6	-13,6	-8,5	-60
G.S.Reilhat 2006-06	10,1	269	6,72	36	73,2	22,2	18,4	10,7	10,0	13,2	7,8	11,2	-13,6	-8,6	-60
G.S.Reilhat 2006-07	10,1	261	7,02	36	83,0	20,6	18,4	10,8	14,8	7,5	11,8	18,2	-13,9	-8,7	-62
G.S.Reilhat 2006-08	10,1	269	6,91	31	85,4	24,6	19,2	12,2	16,7	8,1	11,2	18,4	-15,9	-8,8	-63
G.S.Reilhat 2006-09	10,1	266	6,85	34	90,3	21,9	17,9	11,6	16,1	7,8	11,2	16,9	-15,0	-8,7	-58
G.S.Reilhat 2006-10	10,1	263	6,87	32	80,5	20,4	17,7	11,4	14,1	8,0	12,5	19,2	-15,0	-8,9	-56
G.S.Reilhat 2006-11	10,1	263	6,96	38	85,4	19,8	16,8	11,7	16,3	7,7	11,6	18,7	-14,4	-8,9	-58
G.S.Reilhat 2006-12	10,1	260	6,77	40	87,8	19,3	16,8	11,0	14,1	7,2	11,9	18,2	-13,2	-8,9	-57
G.S.Reilhat 2007-01	10,1	251	6,76	21	92,7	19,5	16,1	10,9	15,0	7,3	9,9	15,2	-14,4	-9,0	-62
G.S.Reilhat 2007-02	10,1	256	6,8	31	78,1	20,3	18,2	11,0	14,7	7,1	11,2	17,4	-14,3	-9,0	-57
G.S.Reilhat 2007-03	10,1	266	7,02	27	95,2	22,4	19,8	11,4	15,8	7,6	11,4	16,7	-14,7	-8,7	-59
G.S.Reilhat 2007-04	10,1	268	6,83	32	73,2	21,8	19,5	11,0	15,7	7,7	10,8	16,4	-14,8	-8,7	-56
G.S.Reilhat 2007-05	10,2	263	6,95	38	80,5	21,2	19,1	11,6	15,2	7,4	11,4	18,7			
G.S.Reilhat 2007-06	10,2	259	6,87	29	87,8	20,5	17,6	10,9	15,1	7,5	11,4	17,9			

Annexe J : Mesure des blancs pour le traçage artificiel au NaI

Avant de procéder au traçage artificiel, un blanc a été prélevé dans chaque source suivie. Les résultats des mesures sont reportés dans le tableau suivant. Il apparaît que les ions iodure ne sont pas présents naturellement dans les eaux du bassin d'Argnat.

Provenance échantillon	Vernède	Féligonde	Blanzat	Les Grosliers
[I] ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	0,0004	0,0007	0,0010	0,0001

Annexe K : Mesure des blancs pour les analyses chimiques des eaux de pluie et des eaux souterraines

Tout matériel entrant en contact avec un échantillon peut le contaminer par un apport, même faible, d'éléments chimiques. Le but des blancs est de vérifier que le matériel utilisé (pluviocollecteurs, préleveur automatique, flaconnage) est neutre.

Blanc Pluviocollecteur intégré ($\mu\text{eq.l}^{-1}$)

Composé	C ($\mu\text{eq.l}^{-1}$)
Cl^-	0,0
NO_3^-	0,0
SO_4^{2-}	0,0
PO_4^{3-}	0,0
Na^+	1,2
NH_4^+	0,0
K^+	0,8
Mg^{2+}	0,6
Ca^{2+}	5,7

Blanc Pluviocollecteur séquentiel ($\mu\text{eq.l}^{-1}$)

	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	PO_4^{3-}	Na^+	NH_4^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Flacon 1	5,3	0,6	0,0	0,0	4,0	0,7	2,1	4,3	11,2
Flacon 2	2,4	0,3	0,0	0,1	3,2	0,1	1,8	1,5	4,3
Flacon 3	2,8	0,3	0,0	0,1	3,4	0,0	2,4	2,1	8,4
Flacon 4	1,4	0,3	0,0	0,0	2,1	0,0	0,5	0,8	2,9
Flacon 5	2,5	0,4	0,0	0,4	4,1	0,3	3,0	1,7	13,5
Flacon 6	1,8	0,3	0,0	0,3	2,8	0,5	3,1	0,9	2,7

Blanc préleveur automatique d'eau souterraine ($\mu\text{eq.l}^{-1}$)

Composé	C ($\mu\text{eq.l}^{-1}$)
Cl⁻	0,1
NO₃⁻	0,0
SO₄²⁻	0,0
PO₄³⁻	0,0
Na⁺	1,0
NH₄⁺	0,0
K⁺	0,5
Mg²⁺	0,7
Ca²⁺	5,4

From rain to groundwater. Contribution of natural tracer tests (major ions, isotopes) for the study of volcanic aquifers (Bassin d'Argnat, Chaîne des Puys, France).

Abstract: Hydrogeological characteristics of the Chaîne des Puys are linked with its climatic, geological, morphological and environmental characteristics. These specificities constrain origin, quantity quality and flow of water in volcanic aquifers. As the chemical and isotopic signatures of water reflect processes occurring during the water cycle, their variations into and between the various compartments specifies the role of these factors. The subject of this thesis deals with the chemical (major ions) and isotopic ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$) characterization of different stages of the water cycle to define the operation of sub-volcanic aquifers of the Chaîne des Puys. In this perspective, this work focused on two themes: 1) the definition of the input signal of regional aquifers, a prerequisite to any hydrogeological study, and 2) studying the functioning of the Argnat catchment, located in the North of the Chaîne des Puys.

The study of the mechanisms of acquisition of the rain chemistry (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , NH_4^+ , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HCO_3^-) based on its long-distance travel (rainout) and the influence of meteorological parameters on the local chemical input during rain (washout), shows that the majority of rain comes from the Atlantic and the Mediterranean Basin and is predominately influenced by terrigenous (Ca^{2+} , HCO_3^-) and anthropogenic (NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-}) elements, often associated (neutralization process). The local influence on the chemistry is largely due to the terrigenous sediments from the basin of the Limagne, but soil moisture, wind direction and speed can promote recharge of cloud by anthropogenic aerosols from Clermont-Ferrand.

The evolution of chemical (major ions) and isotopic ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$) parameters between the different compartments of the Argnat basin emphasizes the role of the unsaturated zone in the supply of the saturated zone in volcanic aquifers. Thusm it appears that the scheme of a vertical circulation is not simple and that the behavior of the unsaturated zone is close to that of a perched aquifer. In this case, the existence of a perched aquifer can only be explained by superimposed circulations within the basalt flow which is heterogeneous in terms of physical characteristics and therefore the hydrodynamic. From 10 sampling points, the study of the transfer into the saturated zone from upstream to downstream, given the geological context and topography, allows estimate the relative contribution of supply from high and low altitudes. Those from low altitude significantly modify the water chemistry, particularly through chlorides and nitrates contributions. The interpretation of $\delta^{13}\text{C}$ measurements associated with calculations of pCO_2 confirms the presence of deep origin CO_2 and precises its geographic distribution within the basin Argnat.

Keywords: *Volcanic aquifers, Major ions, Oxygen-18, Carbon-13, Rain, Unsaturated zone, Saturated zone, Chaîne des Puys.*

De la pluie à l'eau souterraine. Apport du traçage naturel (ions majeurs, isotopes) à l'étude du fonctionnement des aquifères volcaniques (Bassin d'Argnat, Chaîne des Puys, France).

Résumé : Les caractéristiques hydrogéologiques de la Chaîne des Puys sont liées à ses particularités climatiques, géologiques, morphologiques et environnementales qui vont contraindre l'eau souterraine en terme d'origine, quantité, qualité et parcours dans les aquifères volcaniques. La composition chimique et isotopique de l'eau reflétant l'ensemble des processus intervenant lors du cycle de l'eau, ses variations au sein et entre les différents compartiments permettent donc de préciser le rôle de ces différents facteurs. C'est l'objet de cette thèse qui porte sur la caractérisation chimique (ions majeurs) et isotopique ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$) des différentes étapes du cycle de l'eau afin de définir le fonctionnement des aquifères sous-volcaniques de la Chaîne des Puys. Dans cette perspective, notre travail s'est articulé autour de deux thèmes : 1) la définition du signal d'entrée des aquifères régionaux, préalable indispensable à toute étude hydrogéologique, 2) l'étude du fonctionnement du bassin versant d'Argnat localisé au Nord de la Chaîne des Puys.

L'étude des mécanismes d'acquisition de la chimie de la pluie (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , NH_4^+ , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , HCO_3^-) en fonction de son trajet longue distance (rainout), et de l'influence des paramètres météorologiques, environnementaux locaux sur le lessivage pendant la pluie (washout), montre que la majorité des pluies proviennent de l'Atlantique et du Bassin Méditerranéen et est essentiellement influencée par les éléments terrigènes (Ca^{2+} , HCO_3^-) et anthropiques (NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-}), souvent associés (processus de neutralisation). L'influence locale sur la chimie est surtout liée aux éléments terrigènes provenant du bassin sédimentaire de la Limagne, mais l'humidité du sol, la direction et la vitesse du vent peuvent favoriser une recharge du nuage en éléments anthropiques originaires de l'agglomération de Clermont-Ferrand.

L'évolution des paramètres chimiques (ions majeurs) et isotopiques ($\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$) entre les différents compartiments du bassin d'Argnat met en évidence le rôle de la zone non saturée dans l'alimentation de la zone saturée des aquifères volcaniques. Il apparaît ainsi que le schéma d'une alimentation verticale n'est pas simple et que le comportement de la zone non saturée se rapproche de celui d'un aquifère perché. Dans ce cas, l'existence d'un aquifère perché ne peut s'expliquer que par des circulations superposées à l'intérieur même de la coulée basaltique qui s'avère ainsi hétérogène du point de vue des caractéristiques physiques et donc de l'hydrodynamique. L'étude du transfert en zone saturée depuis l'amont vers l'aval, à partir de 10 points de prélèvements permet d'estimer, compte tenu du contexte géologique et de la topographie, la contribution relative des alimentations de haute et basse altitude. Ces venues de basse altitude modifient significativement la chimie de l'eau, notamment via des apports en éléments anthropiques tels que les chlorures et les nitrates. L'interprétation des mesures de $\delta^{13}\text{C}$ associées aux calculs de pCO_2 confirme la présence de CO_2 d'origine profonde et précise sa répartition géographique dans le bassin d'Argnat.

Mots-clés: *Aquifères volcaniques, Ions majeurs, Oxygène-18, Carbone-13, Pluie, Zone non saturée, Zone saturée, Chaîne des Puys.*